

TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS EM ESTUDOS DE CORROSÃO

Beatriz M. Curtio Soares

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico, pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia.

A corrosão por processos eletroquímicos apresenta mecanismos idênticos sempre constituídos por regiões nas quais há a formação de ânodos e cátodos, entre as quais há a circulação de elétrons e de íons. No entanto, a perda de massa do material e a maneira pela qual se dá seu ataque se processarão de diferentes maneiras e evoluções.

Existem diversos tipos de corrosão, tais como: a corrosão uniforme, por pites, por concentração diferencial, por aeração diferencial, por frestas, filiforme, galvânica, seletiva, gráfica e aquela associada ao escoamento de fluidos. As formas de corrosão são conhecidas quanto à geometria do ataque, aparência da superfície corroída e como o desgaste se processa no tempo, como ocorre com a corrosão por placas, corrosão alveolar, corrosão por pites, corrosão intergranular e corrosão transgranular.

Estudos de corrosão em materiais metálicos têm um grande interesse tecnológico devido ao elevado custo relacionado às perdas resultantes desse processo, como por exemplo, a perda de alimentos acondicionados em embalagens metálicas, justificando esforços pela busca do controle do seu desenvolvimento.

Diversas técnicas analíticas são empregadas para se avaliar o desenvolvimento dos processos corrosivos em materiais metálicos. A microscopia eletrônica de varredura é a técnica mais empregada para avaliação da topografia do material (CHARBONNEAU, 2001; CHARBONNEAU, 1997).

Técnicas de espectroscopia têm sido muito utilizadas para identificação e caracterização dos produtos de corrosão e para observação, por exemplo, da incorporação de íons oxidantes em filmes passivos. Pode-se citar o emprego das seguintes técnicas: espectroscopia de fotoelétrons de raio-X - XPS, espectroscopia de ressonância magnética nuclear - NMR, espectroscopia Raman, além da espectroscopia de impedância eletroquímica utilizada para avaliação de revestimentos orgânicos empregados em embalagens metálicas.

Quando se trata do acompanhamento do processo de corrosão na interação da embalagem com alimentos, é realizado um conjunto de avaliações periódicas envolvendo o alimento e a embalagem. Nesses estudos são adotados intervalos menores de avaliação no início da estocagem, quando as velocidades de reação são mais intensas, aumentando esse intervalo na fase seguinte em função do alimento, vida útil esperada e condição de estocagem. Os principais critérios para avaliação do processo corrosivo são: determinação da composição gasosa do espaço livre, alteração da pressão interna, avaliação visual da superfície e quantificação da dissolução de metais no alimento (DANTAS, GATTI e SARON, 1999).

A seguir são apresentadas algumas técnicas analíticas importantes para uso em estudos de corrosão.

Técnicas eletroquímicas

Uma vez que os processos de corrosão são de natureza eletroquímica, medidas eletroquímicas são extensivamente usadas nos estudos de mecanismo desses processos. As medidas eletroquímicas comumente usadas são o potencial de corrosão no estado estacionário (E_{corr}), a variação de E_{corr} com o tempo e a relação entre o potencial e a densidade de corrente (RAMANATHAN, 1992).

Ensaio eletroquímico consiste na obtenção de dados de polarização para extração de parâmetros eletroquímicos. Um exemplo são as curvas de polarização, que consistem em diagramas representando variações de potencial em função de variações na corrente (FARIA, 1990).

Medidas de polarização

Quando um metal ou liga entra em contato com um meio, ele assume um potencial dependente de sua natureza e do meio. Após esse sistema atingir um equilíbrio dinâmico, o potencial é chamado de potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente elétrica associada é chamada de corrente de corrosão (i_{corr}). No entanto, quando a reação sai do equilíbrio o eletrodo é definido como polarizado. O valor da diferença de potencial entre o E_{corr} e o novo valor é conhecido como sobrepotencial e definido como $\eta = E_{\text{corr}} - E_{\text{p}}$, onde E_{p} é o potencial polarizado, sendo que o sobrepotencial anódico (η_a) rege o processo de dissolução de metal.

O modelo de Tafel mostra que medidas de polarização anódicas e catódicas podem ser representadas como uma função linear da corrente:

$$E = a + b \log(i),$$

onde E é o potencial do eletrodo, i é a densidade de corrente e a e b são constantes. A constante b se refere à inclinação da curva, que é característica de um processo anódico (b_a) ou catódico (b_c).

Na construção das curvas de polarização, um metal é conectado a uma fonte de corrente ou potencial e é polarizado anodicamente ou catodicamente em relação ao seu potencial de corrosão gerando uma corrente, a qual permite a determinação eletroquímica da taxa de corrosão, por meio da representação gráfica do potencial do eletrodo versus densidade de corrente ($E \times \log i$), como ilustrado na Figura 1. Para materiais que não sofrem passivação com o aumento de potencial, obtém-se uma equação logarítmica representada pelo modelo de Tafel no seu trecho linear.

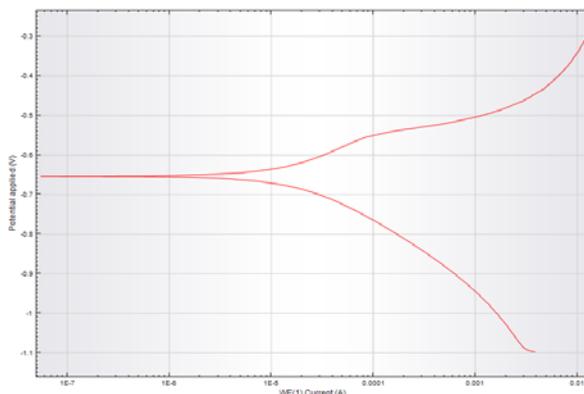


FIGURA 1. Exemplo de curva de polarização.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

As técnicas de polarização para a medida da resistência de polarização e corrente de corrosão não apresentam bons resultados quando aplicados para metais envernizados devido à alta resistividade apresentada pela camada de verniz.

Nesses casos, a espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser usada para fornecer mais rapidamente uma indicação da interação do material de embalagem com o produto acondicionado (HOLLAENDER, 1997). É uma ferramenta que pode prever a maneira como o revestimento de proteção do material metálico se comporta com o tempo, em relação ao processo corrosivo.

Esta técnica tem sido utilizada na investigação do comportamento de revestimentos metálicos poliméricos em contato com sistemas eletroquímicos diversos, mostrando-se capaz de prever importantes informações. Consiste na aplicação de uma voltagem senoidal com determinada frequência e medida da impedância. O sistema eletroquímico é modelado como um conjunto capacitor/indutor/resistor e a variação de comportamento em função da frequência revela os mecanismos eletroquímicos.

A impedância eletroquímica, com utilização de corrente alternada, permite a aplicação de sinais muito pequenos que não alteram as propriedades dos sistemas em estudo, além de possibilitar medidas de correntes mínimas, a determinação da resistência de transferência de carga, da capacitância da dupla camada elétrica e dos fenômenos de transferência de massa diretamente relacionados com a característica protetora dos revestimentos poliméricos utilizados em latas metálicas (FELIPE, 2008). A superfície envernizada comporta-se como um capacitor e um resistor, isolando o metal e apresentando certa resistência na transferência de carga.

Uma das vantagens desta técnica é que por ser baseada em perturbações de pequena amplitude, o sistema não é removido de seu equilíbrio, o que confere grande confiança entre os resultados obtidos e a situação real (DOMINGUES, 1994).

A partir da análise de experimentos que utilizam a corrente alternada aplicada ao corpo de prova contendo o revestimento em estudo, a técnica conduz à avaliação da impedância eletroquímica que está relacionada à qualidade protetora de revestimentos (FELIPE, 2008).

Altos valores no módulo de impedância ($|z| > 10^7$) e ângulo de fase ($\varphi > 45^\circ$) são encontrados em revestimentos que apresentam boas ou excelentes propriedades de proteção, quando aplicados em substratos metálicos. Quanto mais tempo esses valores forem observados durante o período avaliado no sistema em estudo, mais efetiva é a proteção do revestimento contra os processos corrosivos (FELIPE, 2008).

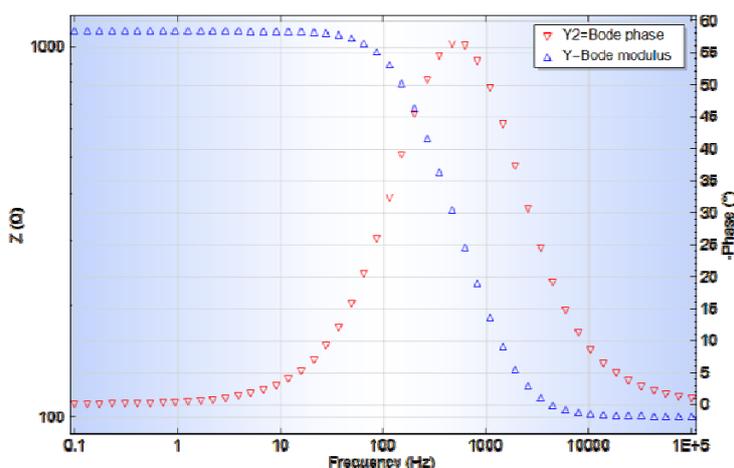


FIGURA 2. Exemplo de resposta obtida em EIS: gráfico de Bode.

Microscopia

A microscopia é uma ferramenta muito empregada na avaliação estrutural de materiais. Em geral, a avaliação de processos de corrosão se inicia com microscopia ótica e se estende a outras técnicas, como a microscopia eletrônica de varredura, para avaliação das características topográficas da superfície atacada.

A microscopia eletrônica de varredura, combinada com um sistema de microanálise, pode ser utilizada na investigação de diversos problemas que ocorrem em embalagens metálicas de alimentos, como os casos de corrosão por pites, intergranular e filiforme, sulfuração negra, fraturas, destacamento de vernizes e contaminação dos produtos acondicionados, dentre outros (CHARBONNEAU, 1997; CHARBONNEAU, 2001).

Um espectrômetro de energia dispersiva de raio-x (EDX) pode ser acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), possibilitando também uma microanálise química elementar da superfície avaliada (SOARES e SARON, 2010). Com a combinação dessas técnicas a caracterização microestrutural fornece informações de sítios de iniciação da corrosão e ajuda a compreender as causas para o desenvolvimento dos ataques corrosivos (AFSETH et al., 2002).

Referências

- AFSETH, A; NORDLIEN, J. H; SCAMANS, G. M; NISANCIOGLU, K. Filiform corrosion of AA3005 aluminium analogue model alloys. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2543 – 2559, 2002.
- CHARBONNEAU, J. E. Investigation of corrosion and container integrity in metal food containers using scanning electron microscopy – X-ray microanalysis. **Scanning**, v. 23, p. 198 – 203, 2001.
- CHARBONNEAU, J. E. Recent case histories of food product – metal container interactions using scanning electron microscopy – X-ray microanalysis. **Scanning**, v. 19, p. 512 – 518, 1997.
- DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S.; **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999.
- DOMINGUES, S. R. **Avaliação de revestimentos orgânicos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s. n.], 129 p., 1994.
- FARIA, E. V. **Contribuição ao estudo da corrosão de latas para conservas alimentícias por meio de técnicas eletroquímicas**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP: [s. n.], 201 p., 1990.
- FELIPE, A. M. P. F. **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflour*)**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s. n.], 74 p., 2008.
- HOLLAENDER, J. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6-7, p. 617 – 626, 1997.
- RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 1. ed., São Paulo: Editora Hemus, 1992, 344 p.
- SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 22, n. 1, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2010. 4p. Disponível em: <http://www.cetea.ital.sp.gov.br/cetea/informativo/v22n1/v22n1_artigo2.pdf>, acessado em 07 out. 2012.