

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA APLICADA À AVALIAÇÃO DE LATAS ENVERNIZADAS

O crescente desenvolvimento das técnicas de impedância, também conhecidas como espectroscopia de impedância eletroquímica, tem permitido identificar os diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo-meio corrosivo, abrindo novas possibilidades aos estudos de corrosão.

Essas técnicas, que se utilizam de corrente alternada, permitem aplicar sinais muito pequenos que não alteram as propriedades dos sistemas em estudo, além de possibilitarem a medida de correntes mínimas, a determinação da resistência à transferência de cargas, da capacidade da dupla camada eletrônica e dos fenômenos de transferência de massa diretamente relacionados com a característica protetora dos revestimentos orgânicos utilizados em embalagens metálicas.

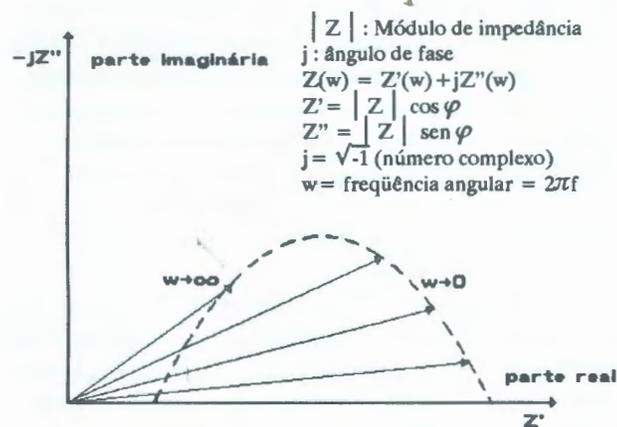


Figura 1. Resposta do sistema a um sinal senoidal para uma determinada faixa de frequência.

O método de impedância faradaica consiste na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (~ 10 mV) em um amplo intervalo de frequência, analisando-se a resposta do sistema a esta perturbação. Esta resposta vem caracterizada não só por sua amplitude mas também por sua fase (orientação).

A aplicação do sinal senoidal se efetua a partir do sistema constituído pelo eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta de frequências acoplado a um potenciostato.

Como resposta se define a impedância (Z) que, por ser um vetor, possui um módulo $|Z|$ e um ângulo de fase φ . Este vetor pode ser representado em um plano

complexo em função de sua componente real (Z') e de sua componente imaginária (Z'') como:

$$Z(w) = Z'(w) + jZ''(w), \text{ onde}$$

$$j = \sqrt{-1} \text{ e}$$

$w = \omega$ é a frequência angular.

A representação gráfica de Z em função de w em um plano complexo é conhecida como Diagrama de Impedância ou Diagrama de Nyquist, conforme ilustração da Figura 1.

Nos diagramas de impedância correspondentes a metais recobertos por vernizes, distinguem-se, em geral, duas partes freqüentemente bastante diferenciadas, quais sejam: arco de altas frequências e arco e/ou linha de baixas frequências.

O arco de alta frequência se relaciona com as propriedades do revestimento orgânico em si, enquanto o arco de difusão de baixa frequência está associado à

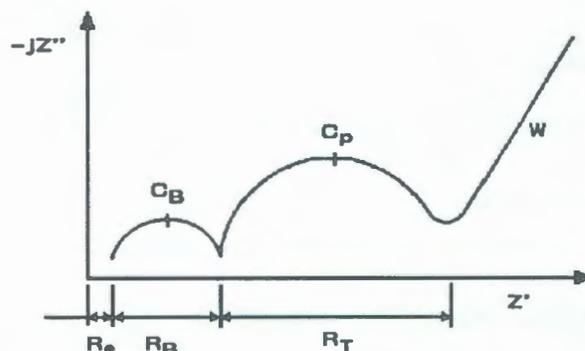


Figura 2. Diagrama de impedância de um sistema metal/verniz/eletrolito em processo avançado de corrosão.

reação faradaica nas áreas de metal em contato direto com o eletrólito e à possível sobreposição do efeito da impedância de Warburg, a qual pode, inclusive, ser a dominante, mascarando o segundo semi-círculo. A forma do diagrama de impedância na zona de baixas frequências também poderá diferir do semi-círculo ideal como esquematizado na Figura 2

Juan Manuel Cabañes Gosálvez

Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos - IATA, Valencia, Espanha.

Tradução: Eliete Vaz de Faria.