

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Desenvolvimento de sensor para determinação de pH interfacial durante a corrosão puntiforme observada *in situ* por serie temporal de imagens**

Alexsandro M. Zimer<sup>a</sup>, Marina M. da Silva<sup>b</sup>, Lucia H. Mascaro<sup>c</sup>, Ernesto C. Pereira<sup>d</sup>.

### ***Abstract***

This work presents the development and characterization of a ring-shaped sensor built around a steel sample to determine the interfacial pH changes during the pitting corrosion. The AISI 1020 steel is the constituent material of the disc, in the center of the electrode, surrounded by a ring of IrO<sub>2</sub>, a sensitive material to pH variations. The Pechini method was employed to generate the ring on a glass tube (the phase separator between the ring and the disc). A disc area of 680 μm x 544 μm (steel sample) was observed *in situ* by temporal series of micrographs (TSM) with an optical microscope (OM). At the same time, the sensor detected the interfacial pH changes during the initiation of pitting corrosion, its evolution and during the pit passivation.

**Keywords:** pitting corrosion, interfacial pH sensor, *in-situ* optical microscopy, temporal series of micrographs, digital image processing.

### **Resumo**

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização de um sensor em forma de anel construído ao redor de uma amostra de aço para determinação do pH interfacial durante a corrosão puntiforme. O material metálico em estudo, aço AISI 1020, é constituinte de um disco no centro do eletrodo circundado por um anel de IrO<sub>2</sub>, um material sensível a variações de pH. O método Pechini foi empregado para gerar o anel sobre um tubo de vidro (o separador entre anel e disco). Uma área de 680 μm x 544 μm do disco (aço) foi observada *in situ* por meio de aquisição temporal de imagens (ATI) com um microscópio óptico (MO). Ao mesmo tempo em que o sensor detectava mudanças locais de pH durante a iniciação do pite, sua evolução e passivação.

**Palavras-chave:** corrosão por pites, sensor de pH interfacial, microscopia óptica *in situ*, serie temporal de micrografias, processamento digital de imagens.

<sup>a</sup> Doutor, Físico Química - Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: [amzimer@gmail.com](mailto:amzimer@gmail.com)).

<sup>b</sup> Iniciação Científica, Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (email: [marimedina01@hotmail.com](mailto:marimedina01@hotmail.com))

<sup>c</sup> Professora Doutora em Química – Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: [lmascaro@dq.ufscar.br](mailto:lmascaro@dq.ufscar.br)).

<sup>d</sup> Professor Doutor em Química – Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: [ernesto@ufscar.br](mailto:ernesto@ufscar.br)).

---

## Introdução

---

A corrosão por pites é umas das formas mais agressivas à superfície metálica e seu mecanismo ainda não é inteiramente compreendido. Durante a corrosão por pites, sabe-se da existência de pites metaestáveis e estáveis que crescem na superfície metálica, isto é, há pites que param de crescer, repassivam, e outros crescem indefinidamente [1,2,3,4,5]. Na literatura são propostos alguns critérios para a estabilização do pite, os quais devem ser alcançados para evitar a repassivação [6,7]. A existência de pites estáveis, quando a corrosão puntiforme ocorre em meio com CO<sub>2</sub> dissolvido, pode ser atribuída a precipitação de FeCO<sub>3</sub>, o qual precipita dentro dos pites e induz a acidificação do eletrólito em seu interior [6]. Conseqüentemente, há um incremento da concentração de íons cloreto dentro do pite devido ao contrabalanço dos íons H<sup>+</sup> que foram produzidos durante a formação do filme de Siderita. Portanto, variações de pH interfacial estão diretamente ligadas aos processos de nucleação, crescimento, passivação e estabilização do pite.

Neste contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização de um ultramicroeletrodo (UME) de anel, sensor de pH, construído ao redor da amostra de aço para determinação do pH interfacial durante a corrosão puntiforme. O material metálico em estudo, o aço AISI 1020, é constituinte de um disco no centro do eletrodo circundado por um anel de IrO<sub>2</sub>, um óxido condutor metálico sensível a variações de pH [8,9], devido a sua variedade de estados de oxidação [10]. O método Pechini foi empregado para gerar o anel de IrO<sub>2</sub> sobre um tubo de vidro (o separador entre anel e disco). Uma área de 680 μm x 544 μm do disco (aço) foi observada *in situ* por meio de aquisição temporal de imagens (ATI) com um microscópio óptico (MO), ao mesmo tempo em que o sensor detectava mudanças locais de pH durante a iniciação do pite, evolução e passivação de forma sincronizada com medidas de potencial de circuito aberto (PCA), curvas de polarização (CP) ou medidas cronoamperométricas (CA).

O estudo da corrosão por pites do aço carbono foi realizado em 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> (pH= 8,7) contendo 3,0 % (m/m) de NaCl. A série temporal de imagens obtida foi quantificada por programas de tratamento de imagens específicos (*imageJ*) seguindo procedimento previamente descrito na literatura [11,12,13]. Finalmente, cruzando-se estes dados foi possível observar variações de até duas ordens de grandeza no pH interfacial durante as medidas do PCA, indicando alterações nas possíveis reações de formação do filme de Siderita, além de variações de até de quatro ordens de grandeza no pH durante a polarização anódica quando o potencial ( $E_{pite}$ ) é atingido.

---

## Metodologia

---

Para a construção do UME sensor de pH a camada de IrO<sub>2</sub> do anel, sensível a variações de pH da solução, foi formada pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) [8,9] sobre um substrato de vidro. Este substrato consiste de um tubo de vidro com diâmetro externo e interno de 7 mm e 5 mm, respectivamente, e com parede de 1 mm. O precursor polimérico foi gerado pela dissociação do ácido cítrico (AC) em etileno glicol (EG) a 65 °C sob agitação por 1800 s (30 min). Em seguida, IrCl<sub>3</sub> (Ir) foi adicionado a mistura na razão molar de 0,5:3:12 (Ir:AC:EG). Alíquotas de 25 μL desta solução foram espalhadas na parte externa do tubo de vidro com ajuda de um pincel em uma extensão de 2 cm. Em seguida foi feita a queima sequencial nas temperaturas de 130 °C, 250 °C e 400 °C em tempos de 1800 s, 1200 s e 600 s (30 min, 20 min e 10 min), respectivamente. Esta etapa promoveu a eliminação da matéria orgânica da resina e o ancoramento do Ir como óxido sobre o substrato de vidro. Tal

procedimento foi utilizado por Zimer *et al.* [8] para gerar uma fina camada de IrO<sub>2</sub> sobre um fio de Pt de 25 µm na construção de UME de pH dentro de uma agulha de aço inox. As etapas de pincelamento e queima em mufla foram repetidas por 4 vezes a fim de se aumentar a espessura do anel sensor de pH, melhorando assim sua resposta uma vez que este se encontra ancorado somente sobre vidro. Após estas etapas, um cilindro de 0,48 cm de diâmetro e 11 cm de comprimento constituído de aço carbono foi inserido dentro do tubo de vidro. A face exposta do cilindro metálico dentro do tubo de vidro corresponde ao disco de aço com área geométrica de 0,181 cm<sup>2</sup>. O contato elétrico do anel foi realizado com tinta de Ag a um fio de cobre. Por fim, o sistema foi selado com Araldite® e depois com resina de poliéster para constituir a parte externa do sensor de pH.

A amostra de aço AISI 1020, utilizado no disco, teve sua composição química determinada por Absorção Atômica em: 0,186 % de C, 0,509 % de Mn, 0,030 % de S, 0,003 % de P, 0,022 % de Cr, 0,013 % de Ni, 0,017 % de Cu e balanço de Ferro. Esta amostra de aço carbono foi utilizada como recebido, ou seja, sem nenhum tratamento térmico adicional.

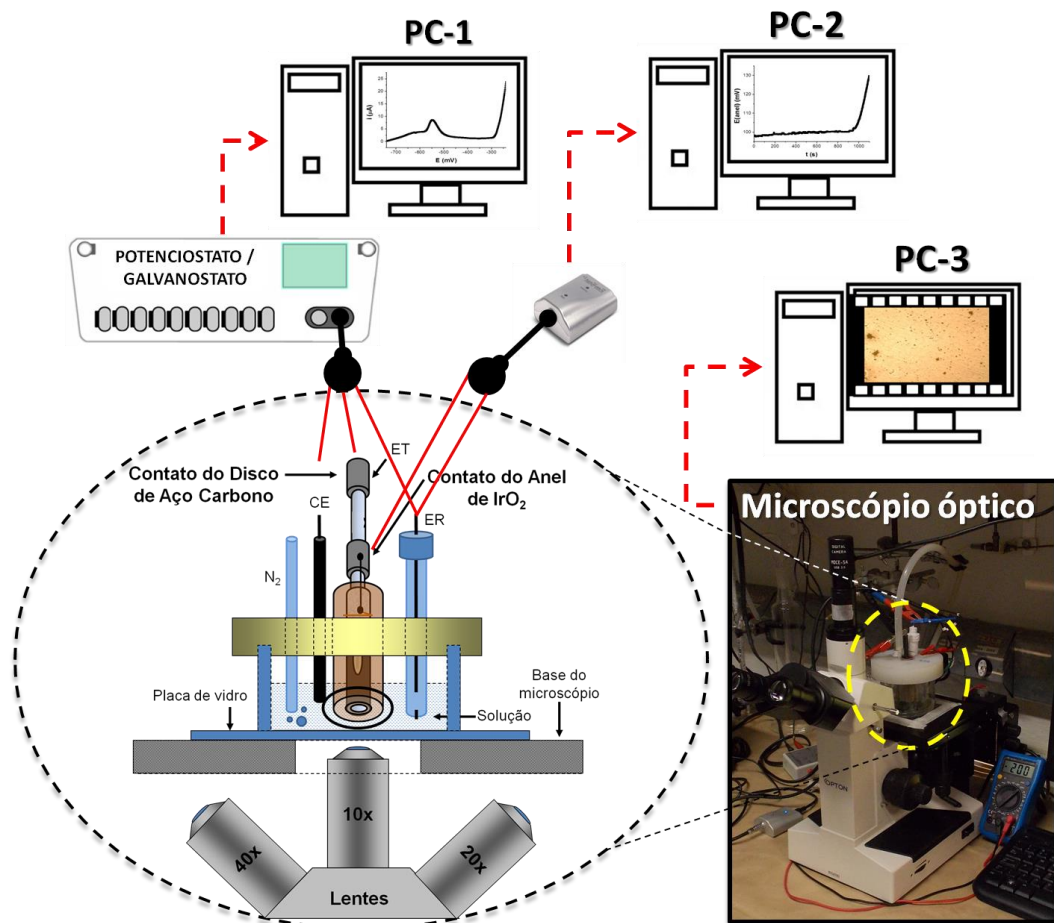
Um pH-metro marca Denver (Ultrabasic) — mod. UB-10, e um multímetro digital Fluka 8085A foram utilizados na caracterização inicial do anel de IrO<sub>2</sub>. Estes experimentos foram realizados simultaneamente com um eletrodo combinado de vidro mod. CW711X/Qualxtrom. Titulações ácido-base em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Quimis) tituladas com HPO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Mallinckrodt) foram utilizadas para caracterizar a resposta do anel de IrO<sub>2</sub> frente variações expressivas de pH, de 12,5 a 1,5. A resposta analisada foi o potencial do anel de IrO<sub>2</sub> ( $E_{IrO_2, anel}$ ), onde por meio da adequada calibração, este potencial pode ser atribuído a variações de pH.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando-se um potenciostato/galvanostato AutoLab mod. PGSTAT 30, conectado a um microcomputador com o programa GPES 4.9.006, para realizar os ensaios de corrosão com o disco de aço carbono. O  $E_{IrO_2, anel}$  foi medido com a ajuda de um potenciostato portátil da Palm-Sens mod. Em-Stat, conectado a um laptop com o programa PTrace 4.1. Todos os potenciais foram medidos com relação ao eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl(KCl Sat.) sendo o contra eletrodo (CE) uma placa circular de Pt posicionado ao redor do sensor de pH. Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 1 descrevendo as conexões entre os equipamentos utilizados: potenciostato/galvanostato, Em-Stat e microscópio óptico, junto com a descrição detalhada dos componentes da célula eletroquímica de fundo plano.

Para a realização da filmagem *in situ* do aço carbono exposto ao meio corrosivo foi utilizado um microscópio óptico (MO) invertido da marca Opton - mod. TNM-07T-PL e uma célula especial de fundo plano [11]. O eletrólito usado foi uma solução de Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 8,7), na presença de 3,0 % (m/m) de NaCl. O conjunto final, eletrodo de aço carbono circundado pelo anel sensor de pH, foi preparado com lixas de granulometria de 320 até 1200 e polimento final em alumina 0,5 µm. Antes das medidas eletroquímicas acopladas a ATI, o eletrodo foi limpo em água destilada por 60 s em banho ultrassônico. A área filmada durante a ATI corresponde a 8,2 % da superfície do aço. A taxa de aquisição usada nas imagens foi de (0,5 e 1) frames s<sup>-1</sup> para o PCA e para os ensaios eletroquímicos (CP ou CA), respectivamente.

Durante os ensaios de corrosão foi empregado o seguinte procedimento:

- i) o estado estacionário foi monitorado através de uma medida de PCA realizada por 6000 s ao mesmo tempo em que a ATI e o monitoramento do  $E_{IrO_2, anel}$  eram realizados. Este ensaio teve como objetivo verificar o comportamento do aço carbono durante a passivação da superfície metálica onde ocorre formação do filme de  $FeCO_3$ ;
- ii) uma CA em diferentes sobrepotenciais ( $\eta$ ) foi realizada: 250, 300, 350, 400 e 450 mV. O objetivo deste experimento foi visualizar na imagem a melhor condição para a CP anódica;
- iii) uma CP anódica a  $dE/dt = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  com um  $\Delta E = 500 \text{ mV}$  ao mesmo tempo em que a ATI e o monitoramento do  $E_{IrO_2, anel}$  de  $IrO_2$  eram monitorados. Este ensaio teve como objetivo verificar se ocorreria mudanças de pH interfacial durante a passivação e transpassivação do aço carbono.



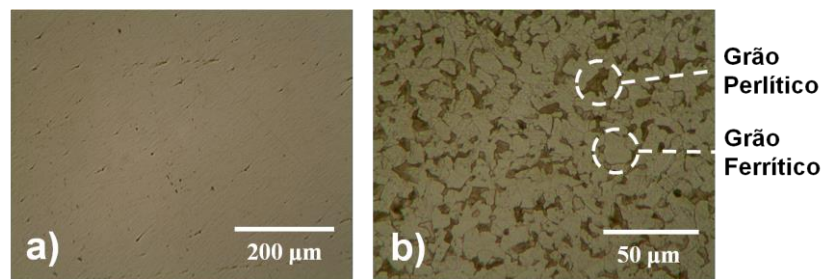
**Figura 1 – Diagrama esquemático descrevendo as conexões entre os equipamentos utilizados: potenciostato/ galvanostato, Em-Stat e microscópio óptico, junto com a descrição detalhada dos componentes da célula eletroquímica de fundo plano.**

Por fim, todas as filmagens *in situ* foram separadas em uma sequência de micrografias (frames) e foram tratadas utilizando-se o programa *ImageJ* seguindo procedimento previamente descrito na literatura [11,12,13]. Para o tratamento quantitativo, as imagens com uma resolução de 1280 pixels x 1024 pixels, foram inicialmente calibradas para o aumento de 100 x, utilizado na aquisição, resultando em uma imagem de 680,0  $\mu\text{m}$  x 544,0  $\mu\text{m}$  e em seguida convertidas para 8 bits (256 níveis de cinza). Nestas imagens os pites foram selecionados pelo ajuste do histograma da imagem (*Threshold*) e em seguida as imagens foram binarizadas para separar o fundo (superfície do aço) do objeto (os pites), o que tornará

possível a quantificação das regiões em preto (bit 0) e das regiões brancas (bit 1), para se determinar qual parte foi corroída devido à formação dos pites em termos de área e número de ataques pontuais. Como o programa utilizado permite o tratamento dos resultados em lote, os parâmetros selecionados para a primeira imagem foram estendidos para os demais frames do experimento permitindo que a área e o número dos pites fossem determinados durante cada experimento.

## Resultados e discussão

Para validar a análise da corrosão de aço carbono, em primeiro lugar, é apresentado, na Figura 2, um estudo metalográfico do aço AISI 1020 utilizado neste trabalho. A superfície recém polida é apresentada na Figura 2a. Sem o auxílio de lentes (a olho nu) ela se apresenta como um espelho, porém, observações ao MO mostram que alguns arranhões, defeitos e inclusões, permanecem após o polimento mecânico. Esta última, as inclusões de MnS, estão distribuídas em toda a microestrutura de liga e não podem ser removidas por polimento mecânico.



**Figura 2 - Superfície recém polida do aço AISI 1040 (a). Ensaio metalográfico em solução Nital 2 % por 10 s revelando a microestrutura composta por grão perlíticos e ferríticos (b).**

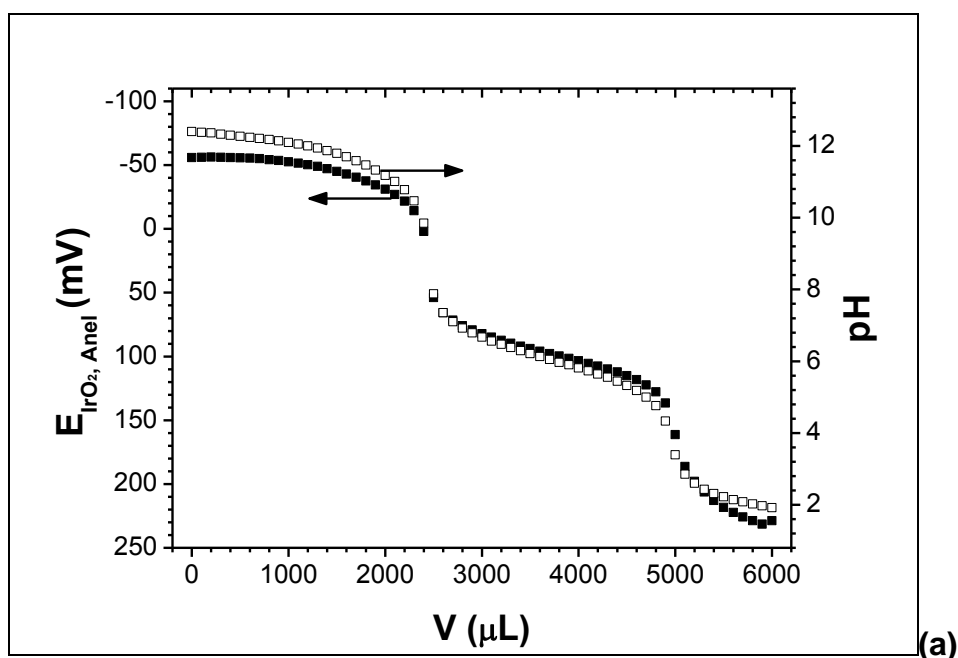
A mesma superfície é apresentada após o ensaio metalográfico na Figura 2b. A revelação metalográfica foi realizada em uma solução de Nital 2 % após 10 s de ataque [14]. Seguindo a norma ASTM E 1382-97 [15] a fase perlítica foi determinada em  $(29 \pm 4) \%$ , Figura 2b, e o tamanho médios dos grãos perlíticos foi determinado em  $(3,3 \pm 0,6) \mu\text{m}^2$ .

A superfície do anel sensor de pH, construído ao redor da amostra de aço carbono caracterizada na Figura 2, foi observada ao MO para se determinar a espessura do anel de  $\text{IrO}_2$  no eletrodo final construído. A distância entre o anel e o disco de aço carbono foi calculada em 1,25 mm. Com a ajuda do programa *ImageJ* e a partir de 10 campos de observação foi estimada a espessura média do anel em  $(9,9 \pm 3,7) \mu\text{m}$ . Esta dimensão reduzida, caracteriza o sensor com um UME de pH. UMEs são eletrodos que tem pelo menos uma dimensão que é função de seu tamanho. Isto na prática significa ter dimensões entre  $0,1 \mu\text{m}$  e  $50 \mu\text{m}$  dentro das possíveis geometrias para estes eletrodos, ou seja: esférica, hemisférica, disco, anel e fio [16]. Um UME de pH de  $\text{IrO}_2$ , montado sobre um fio de Pt de  $25 \mu\text{m}$ , foi construído e caracterizado em nosso grupo [8] mostrando seu uso em potenciometrias sem aplicação de corrente para determinações de pH.

Em seguida, curvas de titulação ácido-base foram realizadas para caracterizar o anel de  $\text{IrO}_2$  sensor de pH frente a variações expressiva de pH da solução. A Figura 3a mostra a titulação

de uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pelo  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  juntamente com a medida de pH obtida com um eletrodo combinado de vidro durante a mesma titulação. Pode ser observado na Figura 3a que a variação do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  do UME de pH apresentou-se muito próxima do pH determinado com o eletrodo de vidro combinado, mostrando assim o mesmo perfil para a primeira e segunda dissociações durante a titulação, as quais produziram os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  com suas respectivas constantes de dissociação ácida:  $\text{pK}_a = 7,5 \times 10^{-3}$  e  $\text{pK}_a = 6,2 \times 10^{-8}$  [17]. Nesse sentido, o óxido de irídio depositado sobre o tubo de vidro manteve-se sensível ao pH mesmo não suportado sobre um material condutor. Na literatura, são encontrados depósitos de  $\text{IrO}_x$  em diversos substratos, tais como Pt [8], Ti [10] e Au [18], ou mesmo gerado pela oxidação do próprio irídio [19]. O emprego de vidro comum como substrato foi necessário para se gerar o anel sensor de pH sem que a resposta do substrato interferisse nas medidas, uma vez que o anel seria exposto, em uma seção transversal do eletrodo, como pode ser visualizado anteriormente na Figura 1.

O gráfico do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  contra o pH é apresentado na Figura 3b. O  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  observado sobre a faixa de pH de 12,5 a 1,5 apresentou duas regiões lineares durante a titulação. A primeira se entende de  $1,5 < \text{pH} < 3,0$  e a segunda, mais significativa, se entende de  $3,0 < \text{pH} < 12$ . Estas duas faixas lineares de pH têm inclinações médias de  $(59,5 \pm 4,9) \text{ mV pH}^{-1}$  e  $(27,3 \pm 3,4) \text{ mV pH}^{-1}$ , respectivamente, calculadas a partir de triplicatas. Esta menor sensibilidade do potencial com a variação de pH é conhecida como comportamento sub-Nerstiano e pode ser devido à ausência de material condutor sob o óxido, uma vez que o mesmo material depositado sobre Pt [8] apresentou inclinação de  $(56,9 \pm 0,2) \text{ mV pH}^{-1}$ . Outra explicação pode estar associada a outros estados de oxidação deste material que podem produzir esta variação de inclinação [20]. Por fim, é importante observar que o  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  variou aproximadamente 300 mV entre os dois extremos da titulação, pH 12,5 a pH 1,5, o que ressalta sua sensibilidade a mudanças de pH da solução.



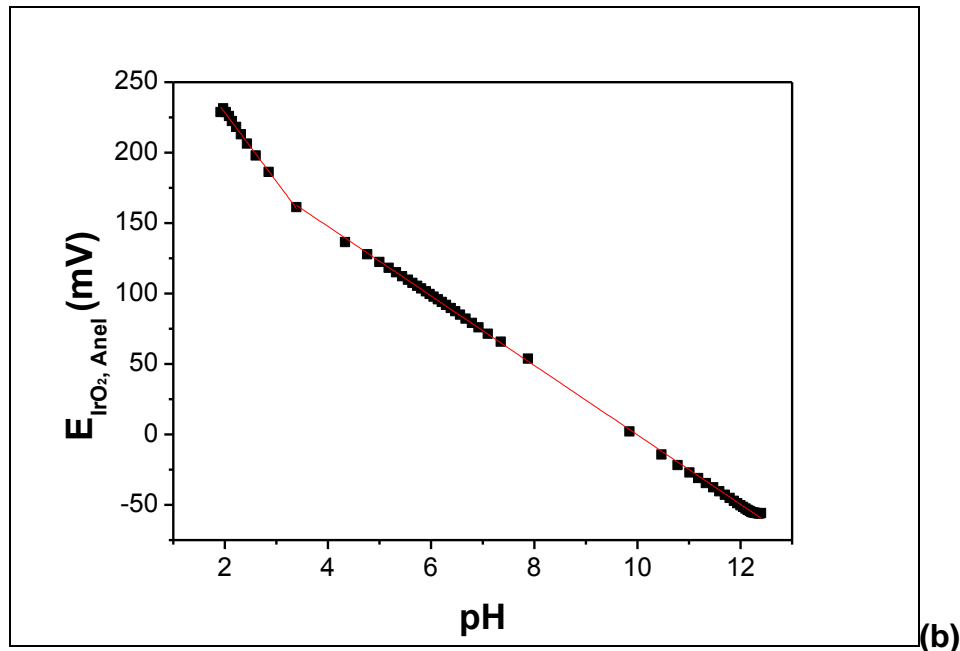


Figura 3 – Curva de titulação de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) titulado por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para o eletrodo Aço carbono/ $\text{IrO}_2$  (a) Gráfico de  $E_{IrO_2, anel}$  contra o pH (b). Potenciais obtidos versus Ag/AgCl (KCl Sat.)

Curvas de titulação ácido-base foram realizadas entre polimentos para se verificar a resistência do anel ao preparo da superfície metálica. Considerando as duas regiões lineares anteriormente observadas,  $1,5 < \text{pH} < 3,0$  e  $3,0 < \text{pH} < 12$ , após o polimento foram encontrados desvios positivos de 6,8 % e 3,1 %, respectivamente, para um mesmo eletrodo. O que indica que houve uma melhora na resposta do UME sensor de pH possivelmente devido a uma melhor exposição do anel sensor acoplado ao eletrodo de aço carbono.

Os ensaios de corrosão foram realizados para se verificar a resposta do UME de anel sensor de pH a alterações de pH na solução causadas pelo processo de oxidação da superfície metálica do disco de aço carbono. O eletrólito usado nestes ensaios foi uma solução de  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 8,7) na presença de íons cloreto. O preparo da superfície segue o procedimento descrito na parte experimental resultado em uma superfície polida semelhante a apresentada na Figura 2a. As CPs foram acopladas a ATI com o microscópio óptico com taxa de aquisição de (0,5 e 1) frames  $\text{s}^{-1}$  para o PCA e CP, respectivamente. A Figura 4 apresenta o PCA do aço AISI 1020 na presença de 3,0 % (m/m) de NaCl, junto com a análise do  $E_{IrO_2, anel}$  sensor de pH, durante 6000 s de acompanhamento do potencial. A região inicial de potencial constante observada na medida do PCA apresentado na Figura 4 é conhecida como período de indução [21], onde o estágio inicial e intermediário da corrosão por pites começa a ocorrer nos defeitos e/ou inclusões da amostra de aço carbono. Até 900 s não é possível observar qualquer novo ataque puntual, pois, o número de defeitos ou inclusões é constante. Após 900 s uma transição importante ocorre, o PCA apresenta uma queda acentuada para valores mais negativos de potencial. Davydov [21] classificou este comportamento como típico da corrosão por pites. Este fato foi confirmado neste experimento observando-se as micrografias *in situ* da superfície do aço carbono. Ao mesmo tempo em que a queda abrupta de potencial ocorre, foi observado a nucleação de alguns pites na superfície metálica. Além disso, a diminuição PCA indica que a oxidação do metal é mais favorável e, como consequência, o ferro oxidado para o seio da solução facilita o processo de passivação com a formação do

filme de  $\text{FeCO}_3$ . De acordo com o digrama de Pourbaix [20,22], para o valor de pH da solução utilizado neste experimento ( $\text{pH} = 8,7$ ), este seria o composto formado sobre a superfície durante a passivação e, a possível reação que ocorre na superfície do eletrodo é apresentada na Eq. 1 abaixo [22].



Os diagramas de potencial-pH são mapas que sumarizam a informação termodinâmica e descrevem as possíveis rotas para a corrosão do ferro em determinada solução [22]. No trabalho de Reffass *et al.* [22] são apresentados alguns diagramas de Pourbaix para o ferro em solução em solução aquosa de  $\text{NaHCO}_3$ . Segundo o autor, para esta faixa de pH a reação apresentada na Eq. 1 é favorecida.

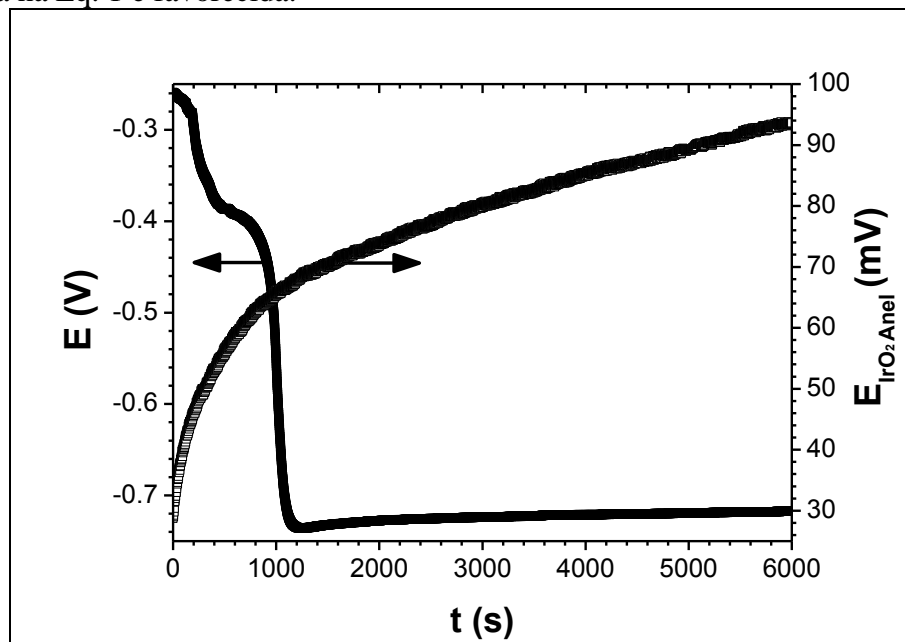


Figura 4 – PCA do aço AISI 1020 em solução de  $\text{NaHCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Potenciais do anel obtido versus  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl Sat.}$ )

Entretanto, a análise do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  do sensor de pH aponta outra possível reação. No início da medida PCA apresentado na Figura 4, o  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  sensor de pH registrou o valor de  $28,75 \text{ mV}$ . De acordo com a curva de calibração apresentada na Figura 3b, este valor corresponde ao pH da solução de  $8,8$  (Figura 3b). Valor este muito próximo aos  $8,7$  do *bulk* da solução  $\text{NaHCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  usada neste experimento. Com o avanço do tempo de exposição do aço carbono a solução vemos que o  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  vai de ( $28,75$  a  $93,63$ )  $\text{mV}$ . De acordo com a curva de calibração apresentada na Figura 3b, este último valor corresponde a um pH de  $6,2$  na interface aço carbono/solução. Isto sugere uma mudança na reação de passivação, pois, nesta faixa de pH não ocorre a dissociação do ácido carbônico, produto da hidratação do  $\text{CO}_{2(g)}$ , e a espécie  $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$  não é mais favorecida para formação do filme de Siderita, ver Eq. 2 abaixo [22].



Outro ponto importante a ressaltar é que a curva de  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  da Figura 4 passa por um ponto de inflexão na região de queda abrupta do PCA. Isto sugere uma redução na velocidade da

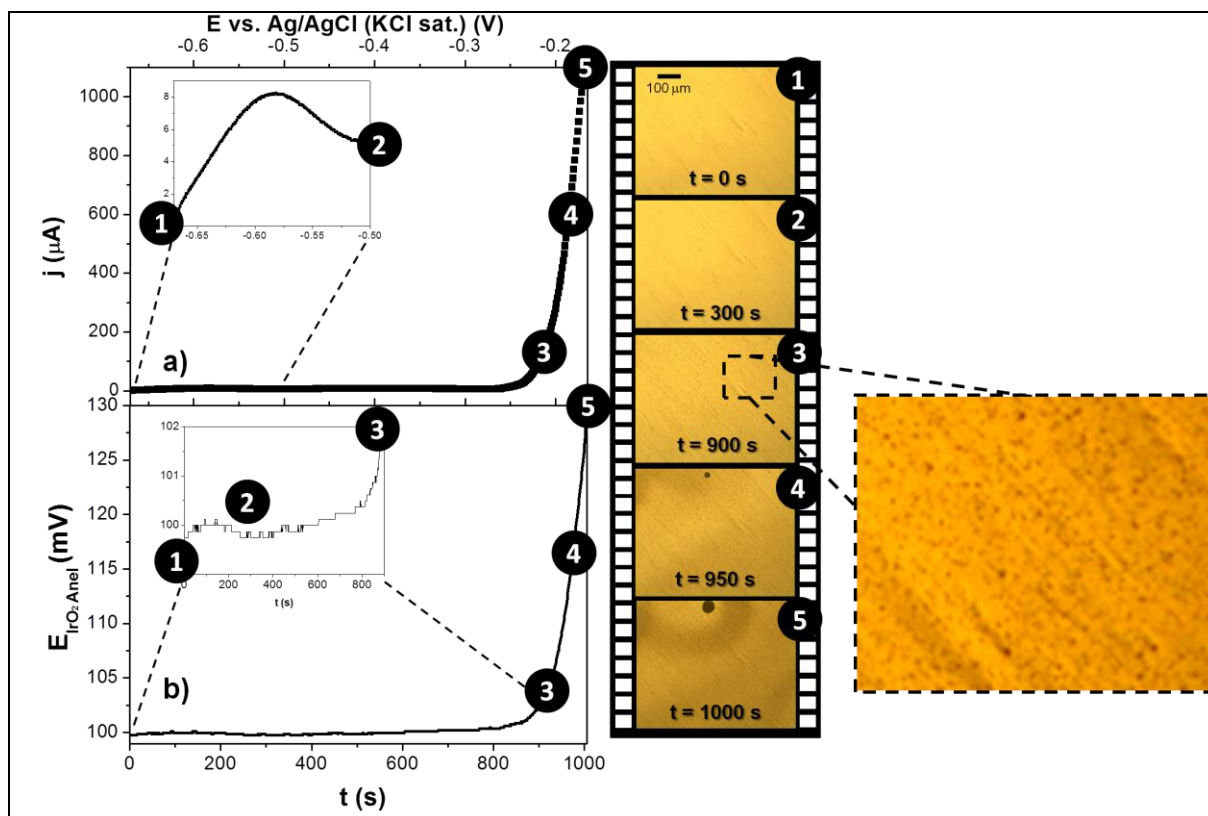


reação apresentada na Eq. 1, devido à presença do filme de passivação já em 1000 s de medida do PCA.

Após a análise da estabilização do PCA, a Figura 5a mostra uma CP realizada a  $dE/dt = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  com um  $\Delta E = 500 \text{ mV}$  (sobre o PCA encontrado na Figura 4) para monitorar a variação de pH interfacial durante a polarização anódica. A passivação da superfície é vista no início da CP (instantes “1” e “2”, Figura 5a). O início da quebra da passivação começou a ocorrer logo após 400 s pela nucleação de vários pites, ver zoom mostrado no *inset* aos 900s. Isto ocorre provavelmente devido ao mecanismo de quebra do filme passivo, do inglês *breakdown* [7,23,24]. Sharland [25] aponta que a iniciação da corrosão puntiforme requer dois eventos principais: i) deve existir pontos de colapso do filme passivo, seguido ii) da ativação de parte da superfície metálica. Este processo pode surgir ora por mecanismos de quebra do filme passivo propriamente dito ou pode ainda estar relacionado com propriedades da superfície metálica ou ainda do filme passivo. Segundo Marcus *et al.* [24], filmes geralmente são cristalinos ou ficam cristalinos com o tempo. Neste sentido, mecanismos de afinamento do filme passivo estão relacionados também a microestrutura do próprio filme, ou seja, nano grãos separados por contornos de grãos existentes também na camada passiva [24].

Prosseguindo a análise do experimento. Foi constatado também um ligeiro aumento seguido de queda de  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  durante a passivação. Isto indica que o pH teve o mesmo comportamento, ver instantes “1” e “2”, Figura 5b. Segundo a literatura Franck and Fritz Hugh [25] desenvolveram um modelo matemático para o ferro polarizado a potencial constante. Nos instantes iniciais da polarização a superfície metálica sofre ativação (início da oxidação) produzindo íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o que provoca a repulsão dos íons  $\text{H}^+$  da superfície ativa incrementando o valor do pH na região. Esta migração incrementa o  $\eta$  e assim reduz a densidade de corrente anódica, uma vez que foi assumido em seu modelo que o potencial de passivação ( $E_{\text{pass}}$ ) depende do pH. Após a passivação o fluxo de íons  $\text{H}^+$  reverte e conseqüentemente o valor do pH na superfície do eletrodo decresce mais uma vez.

Após a passivação, o  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  volta a aumentar, ver instantes “2” e “3” Figura 5b. A explicação desta tendência de aumento do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  pode estar relacionado ao início da quebra do filme passivo (*breakdown*) promovendo a corrosão puntiforme, como constado na imagem *in situ* do *inset* aos 900 s de polarização. Como no *breakdown* do filme passivo temos novamente a ativação de parte da superfície metálica [25], promovendo novamente a reação listada na Eq. 2. Sabe-se que durante a corrosão do aço carbono em meio de bicarbonato, siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) pode se precipitar dentro do pite tão logo a dissolução anódica no ferro se inicie [26] nos pontos de colapso do filme. Isto explicaria o leve aumento do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  observado nos instantes “2” e “3”, Figura 5b, o que indica um leve queda do pH na interface eletrodo/solução. Além do grande número de pites observado na imagem *in situ* entre os instantes “2” e “3”, *insets* da Figura 5.



**Figura 5 - CP (a), medida de  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  (b). ATI *in situ* com MO (*insets*) tiradas nos instantes marcados como: 1, 2, 3, 4 e 5. Potenciais do anel obtido versus Ag/AgCl (KCl Sat.)**

Por fim, durante a transpassivação, ocorreu um incremento abrupto da densidade de corrente (instantes “3”, “4” e “5”, Figura 5a) onde um novo pite começa a nuclear (ver *insets* “4” e “5”, Figura 5). Neste momento, a maior variação no  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  foi registrada devido ao anólito que é liberado pelo pite ativo observado, e por outros não observados na superfície do aço carbono nesta faixa de potencial aplicado, uma vez que estamos observando 8,2% da parte central do eletrodo. Um mapeamento da superfície realizado após o experimento registrou outros 32 pites de igual magnitude o que sugere sua nucleação em inclusões ou defeitos da superfície metálica, ou seja, regiões de alta energia [27].

Durante o acentuado incremento na densidade de corrente anódica, instantes “3” a “5”, Figura 5a, o  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  variou de 101,13 mV (instante “3”, Figura 5b) para 129,75 mV (instante “5”, Figura 5b). De acordo com a curva de calibração apresentada na Figura 3b este valor corresponde ao pH final na interface eletrodo/solução de 4,75 ao final da CP anódica, instante “5”, Figura 5b. Uma variação de quatro ordens de grandeza se comparada ao pH do *bulk* da solução no início da medida do PCA da Figura 4.

## Conclusões

Foi mostrado com sucesso a construção de um sensor de pH em forma de anel ao redor de um amostra de aço AISI 1020 fazendo-se uso de uma nova rota de síntese de óxidos, o método dos precursores poliméricos (Pechini). Nesse método, diversos tipos de substratos assim como diversas geometrias e tamanhos podem ser empregados. Conferindo assim a esta rota de

síntese uma grande versatilidade, além é claro de um custo de produção baixíssimo. As titulações ácido-base, para se analisar a resposta do anel de IrO<sub>2</sub>, mostraram duas regiões distintas nas faixas de  $1,5 < \text{pH} < 3,0$  e  $3,0 < \text{pH} < 12,5$ . A primeira região apresentou-se mais sensível a variações de pH da solução com inclinação de  $(52,1 \pm 0,7) \text{ mV pH}^{-1}$ . A segunda teve inclinação de  $(25,0 \pm 0,1) \text{ mV}$ . Foram ainda encontrados desvios positivos deste valor após polimento em ambas as regiões ou ainda entre eletrodos. A espessura do anel de IrO<sub>2</sub> foi de  $(9,9 \pm 3,7) \mu\text{m}$ , o que caracteriza o eletrodo como um UME sensor de pH. Com este eletrodo foi possível constatar mudanças de pH durante o PCA de duas ordens de grandeza durante os ensaios de corrosão do aço carbono em solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Isto sugeriu que outras reações podem ser acessadas para a formação do filme de FeCO<sub>3</sub> durante a estabilização do potencial. O acoplamento de técnicas permitiu ainda utilizar a ATI com o microscópio óptico ao mesmo tempo em que o sensor detectava mudanças locais de pH interfacial durante uma CP anódica. O *breakdown* do filme passivo de Siderita foi observado na imagem junto com leve aumento do  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$ , o que sugere uma leve queda no valor do pH durante esse processo. Mudanças acentuadas no  $E_{\text{IrO}_2, \text{anel}}$  durante polarização anódica do disco de aço carbono foram observadas quando o potencial de pite foi atingido constando assim uma variação de pH total de até quatro ordens de grandeza ao final do experimento. A separação de 1,25 mm entre o disco de aço carbono e o anel de IrO<sub>2</sub>, espessura do tubo de vidro utilizado somado a resina de selagem, não afetou a sensibilidade do eletrodo mesmo durante a passivação.

### Referências bibliográficas

- [1] G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2186-2198.
- [2] R.E. Melchers, Pitting corrosion of mild steel in marine immersion environment - Part 2: Variability of maximum pit depth, Corrosion. 60 (2004) 937-944.
- [3] R.E. Melchers, Pitting corrosion of mild steel in marine immersion environment - Part 1: Maximum pit depth, Corrosion. 60 (2004) 824-836.
- [4] R.E. Melchers, Statistical characterization of pitting corrosion - Part 1: Data analysis, Corrosion. 61 (2005) 655-664.
- [5] R.E. Melchers, Statistical characterization of pitting corrosion - Part 2: Probabilistic modeling for maximum pit depth, Corrosion. 61 (2005) 766-777.
- [6] Y.F. Cheng, J.L. Luo, Passivity and pitting of carbon steel in chromate solutions, Electrochim. Acta. 44 (1999) 4795-4804.
- [7] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of metals, Houston, Texas, NACE, 1986.
- [8] A. Zimer, S. Lemos, L. Pocrifka, L. Mascaro, E. Pereira, Needle-like IrO<sub>2</sub>/Ag combined pH microelectrode, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1703-1705.

- 
- [9] L.A. Pocrifka, C. Gonçalves, P. Grossi, P.C. Colpa, E.C. Pereira, Development of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (70–30) mol% for pH measurements, *Sensor. Actuat. B.* 113 (2006) 1012-1016.
- [10] S. Ardizzone, A. Carugati, S. Trasatti, Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 126 (1981) 287-292.
- [11] A.M. Zimer, E.C. Rios, P.D. Mendes, W.N. Gonçalves, O.M. Bruno, E.C. Pereira, et al., Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H<sub>2</sub>S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3193-3201.
- [12] A.M. Zimer, M.A. Carra, E.C. Rios, E.C. Pereira, L.H. Mascaro, Initial stages of corrosion pits on AISI 1040 steel in sulfide solution analyzed by temporal series micrographs coupled with electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 76 (2013) 27-34.
- [13] A.M. Zimer, M.A. Carra, L.H. Mascaro, E.C. Pereira, Temporal series of micrographs coupled with electrochemical techniques to analyze pitting corrosion of AISI 1040 steel in carbonate and chloride solutions, *Electrochem. Acta.* (2013) (accepted).
- [14] C.B. Frederick, E.S. Daniel, Improved metallographic etching techniques for stainless steel and for stainless steel to carbon steel weldments, *Metallography.* 9 (1976) 91-107.
- [15] Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis, in: *ASTM E 1382-97*, NTU, 1997pp. 855-878.
- [16] C.M. Brett, A.N. Maria, O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, 1st Editio, New York, Oxford, 1993.
- [17] P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry (Atkins) - 8th Ed*, 8th Editio, New York, Oxford, 2006.
- [18] X. Huang, Q. Ren, X. Yuan, W. Wen, W. Chen, D. Zhan, Iridium oxide based coaxial pH ultramicroelectrode, *Electrochem. Commun.* 40 (2014) 35-37.
- [19] M. Wang, S. Yao, M. Madou, A long-term stable iridium oxide pH electrode, *Sensor. Actuat. B.* 81 (2002) 313-315.
- [20] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, 2a Edition, Houston, NACE International, 1974.
- [21] A.D. Davydov, Analysis of pitting corrosion rate, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2007) 835-839.
- [22] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, P. Refait, Localised corrosion of carbon steel in NaHCO<sub>3</sub>/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds, *Corros. Sci.* 48 (2006) 709-726.

- [23] T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, *Corr. Sci.* 7 (1967) 341-355.
- [24] P. Marcus, V. Maurice, H.-. Strehblow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2698-2704.
- [25] S.M. Sharland, A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion, *Corr. Sci.* 27 (1987) 289-323.
- [26] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, P. Refait, Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO<sub>3</sub>+NaCl electrolytes, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 4389-4396.
- [27] C. Punckt, M. Bölscher, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, et al., Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, *Science.* 305 (2004) 1133-1136.