A.4.1 - Química OU A.4.7 - Físico-Química

Desenvolvimento de sensor para medidas de pH interfacial durante a corrosão localizada observada *in situ* por séries temporais de micrografias.

Marina Medina da Silva[1*], Alexsandro Mendes Zimer[2], Lucia Helena Mascaro[3], Ernesto Chaves Pereira[4]

1. Estudante de iniciação científica do Departamento de Química da UFSCar; *marimedina01@hotmail.com.br
2. Bolsista de pós-doutorado FAPESP-DQ-UFSCar
3. Pesquisador do Departamento de Química, UFSCar, São Carlos/SP
4. Pesquisador do Departamento de Química, UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: *corrosão por pites, microscopia óptica, análise in situ.*

Introdução

A corrosão por pites é uma das formas mais agressivas à superfície metálica e seu mecanismo ainda não é totalmente compreendido. A existência de pites estáveis, quando a corrosão puntiforme ocorre em meio com CO_2 dissolvido, pode ser atribuída a precipitação de $FeCO_3$ (siderita), o qual precipita dentro dos pites e induz a acidificação do eletrólito em seu interior, desencadeando um incremento na concentração de íons Cl^- dentro do pite como contrabalanço dos íons H^+ produzidos durante a formação do filme de Siderita e, como consequência, pites crescem na superfície do metal [1]. Portanto, variações de pH estão diretamente relacionadas aos processos de nucleação, crescimento, passivação e estabilização dos pites. Um material promissor para se realizar medidas de pH são os óxidos metálicos em que os óxidos de irídio estão atualmente no centro das atenções devido a sua estabilidade e alta sensibilidade [2]. O IrO_x é um condutor metálico sensível à variações de pH pois pode existir em uma grande variedade de estados de oxidação [3]. Neste contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor de pH em forma de anel, construído ao redor de uma amostra de aço, para determinação do pH interfacial durante a corrosão puntiforme.

Resultados e Discussão

Uma haste de aço AISI 1020 foi utilizada como material constituinte do disco (centro do eletrodo) rodeado por um anel de IrO_x, material sensível a variações de pH, Fig. 1a. O método Pechini foi utilizado para gerar o anel de 10 µm de espessura em um tubo de vidro (separador entre o anel e disco). A calibração do anel foi realizada por meio de titulações ácido-base em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} com H_3PO_4 1,0 mol L^{-1} como titulante. Uma área do disco de 680 µm x 544 µm foi observada *in situ* por séries temporais de micrografias (STM) como descrito na Fig. 1b [4] com um microscópio óptico invertido. Ao mesmo tempo, o sensor detectou as alterações de pH interfacial durante a iniciação da corrosão puntiforme, evolução e passivação dos pites. O estudo de corrosão em aço carbono foi realizado utilizando-se $NaHCO_3$ 0,1 mol L^{-1} (pH 8,3) na presença de íons Cl^- durante medidas de potencial de circuito aberto (PCA), curvas de polarização (CP) e cronoamperometria (CA). A STM obtida foi quantificada utilizando o software *ImageJ* quanto ao número de pites e área dos ataques. A Fig. 2a mostra a CP realizada com uma velocidade de varredura de 0,5 mV s^{-1} e um ΔE de 0,5 V, de modo a demonstrar tais resultados. A passivação da superfície é vista no início da CP (ver "1" e "2", Fig. 2a). Foi constatado também uma pequena variação no E_{anel} durante a passivação Fig. 2b ("1" e "2"). Em seguida, o início da quebra de passivação ocorreu após 400 s pela nucleação de vários pites, como observado na micrografia *in situ* "3". Quando o potencial de pite é alcançado, um abrupto incremento na densidade de corrente foi observado ("3" para "5", Fig. 2a). Nesse ponto, um pite estável foi observado na superfície (ver micrografia *in situ* "5") e a maior variação no E_{anel} ("3" para "5", Fig. 2b) foi registrada devido ao anólito que é liberado a partir do pite observado e a partir de outros não observados na imagem *in situ* durante a polarização anódica.

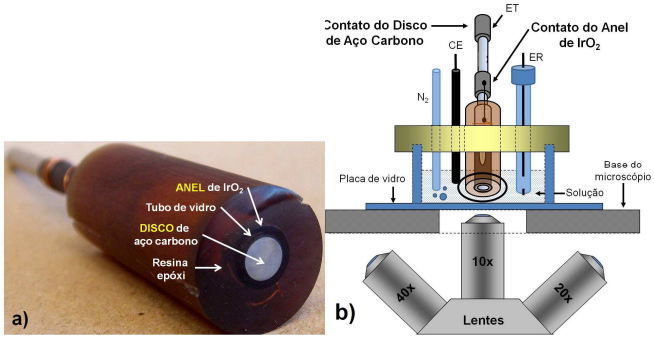

Figura 1. Eletrodo com disco de aço carbono e anel de IrO_x (a). Célula eletroquímica de fundo plano para permitir filmagem *in situ* e base do microscópio óptico invertido (b).

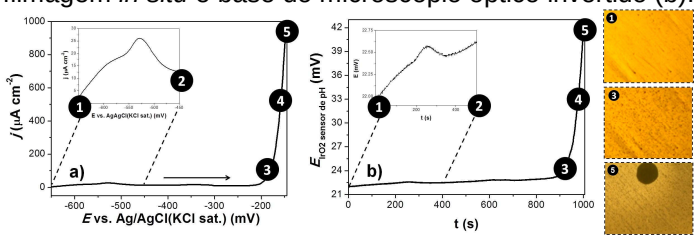

Figura 2. CP (a), medida do E_{anel} (b). Micrografias *in situ* tiradas nos instantes marcados como: 1, 3 e 5. Potenciais do anel obtido versus Ag/AgCl (KCl sat.).

Conclusões

O acoplamento de técnicas permitiu utilizar a STM com o microscópio óptico ao mesmo tempo em que o sensor detectava mudanças locais de pH interfacial durante uma CP anódica. Mudanças acentuadas no E_{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 duas ordens de grandeza ao final do experimento.

Agradecimentos

Agradecimentos a FAPESP (13503-0 e 19430-0), CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

[1] A.M. Zimer, M.A. Carra, L.H. Mascaro, E.C. Pereira, Electrochim. Acta 124 (2014) 143-149.
[2] I.A. Ges, B.L. Ivanov, D.K. Schaffer, E.A. Lima, A.A. Werdich, and F.J. Baudenbacher, Biosensors and Bioelectronics 21 (2005) 248-256.
[3] M. Wang, S. Yao, M. Madou, Sensor. Actuat. B 81 (2002) 313-315.
[4] A.M. Zimer, E.C. Rios, L.H. Mascaro, E.C. Pereira, Electrochem. Commum. 13 (2011) 1484-1487.