Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

VICTOR FERREIRA GOMES DA SILVA

Estudo da ação de íons cloreto no processo de corrosão por pite utilizando microscopia eletroquímica de varredura

Versão Original da Dissertação Defendida

São Paulo

2015

Data de depósito no SPG:

21/10/2015

VICTOR FERREIRA GOMES DA SILVA

Estudo da ação de íons cloreto no processo de corrosão por pite utilizando microscopia eletroquímica de varredura

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti

São Paulo

2015

Agradecimentos

Aos meus pais por me ajudarem e apoiarem em toda essa aventura acadêmica.

À minha namorada Ana por me apoiar e aturar todas as conversas insuportáveis sobre química.

Ao professor Mauro Bertotti por toda orientação e por ter aceitado enfrentar esse projeto comigo.

Aos professores Paulo Teng (in memorian) e Roberto Torresi pela paciência e aprendizado passado durante a qualificação que muito contribuiu neste trabalho.

Aos professores Thiago Paixão, Ivano Gutz, Silvia Agostinho, Silvia Serrano, Lucio Angnes, Claudimir Lago e Paulo Celso pelas excelentes aulas que aumentaram meu interesse pela química.

Aos professores Idalina Aoki e Hercilio de Melo por todo auxilio durante a construção deste trabalho.

Aos amigos de LSEME por terem contribuído em animar todo meu processo de aprendizado. Principalmente ao Dr. Alex Lima, Carla Santana e Gabriel Meloni por todo companheirismo.

Aos amigos Maiara Salles, Thiago Ferreira, Helena Junqueira, Juliana Naozuka, André Oliveira e membros do L₂ESQ e do LAIA por todas as conversas tanto acadêmicas quanto informais e momentos de descontração.

Ao amigo Ciro Quintans por partilhar a experiência de fazer o mestrado longe da nossa zona de conforto e pela paciência de ler este trabalho, apesar de estar do outro lado do mundo.

Ao amigo Rafael Milléo por estar sempre presente e ter ajudado a melhorar o alcance do trabalho feito no LSEME.

Ao CNPq (novamente) e a CAPES pelo auxílio financeiro. E ao instituto de Química pela oportunidade.

E a todos que tiveram papel tanto direto quanto indireto neste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

Resumo

Silva, V. F. G. Estudo da ação de íons cloreto e do pH no processo de corrosão por pite utilizando microscopia eletroquímica de varredura. 2014. 64 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

No presente trabalho foi utilizada a microscopia eletroquímica de varredura (SECM) com o objetivo de adquirir informações sobre o processo de corrosão do aço inoxidável 304 em diferentes condições experimentais. Inicialmente, foram realizados ensaios de corrosão com a técnica de voltametria cíclica e acompanhamento do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, obtendose informações sobre o potencial de circuito aberto e o potencial de pite. Nestes ensaios foram utilizadas soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de O₂. Os experimentos com a microscopia eletroquímica de varredura (SECM) foram realizados nas mesmas condições experimentais, em um primeiro momento polarizando o substrato no potencial de circuito aberto específico obtido em cada solução e, em seguida, polarizando-o em 0,5 V (vs Ag/AgCl_(KCl sat.)). Trabalhou-se em regiões nas quais havia indícios da formação de pites metaestáveis, monitorando-se o aparecimento de íons Fe(II). Para a realização destes experimentos, o microeletrodo foi polarizado em 0,6V, potencial onde a oxidação de Fe(II) a Fe(III) ocorre em larga extensão. A formação e o rompimento da camada de proteção foram observados de modo generalizado e local. A formação de pite metaestáveis para a solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ também foi notada, sendo esse fato confirmado pela presença de tais pites numa imagem e subsequente desaparecimento na imagem seguinte.

Palavras-chave: Microeletrodo, SECM, Corrosão, Aço inoxidável 304

Abstract

Silva, V. F. G. Study of the effect of chloride ions and pH in the pitting process using scanning electrochemical microscopy (SECM). 2014. 64 p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Scanning electrochemical microscopy (SECM) was used in order to acquire information on the corrosion process of stainless steel 304 at different experimental conditions. Corrosion tests were initially carried out with cyclic voltammetry technique and by monitoring the open circuit potential over time to obtain information about the corrosion potential and the pitting potential. Experiments were performed in 0.1 mol L⁻¹ and 0.5 mol L⁻¹ NaCl solutions, in the absence and presence of O₂. Scanning electrochemical microscopy (SECM) experiments were performed under the same experimental conditions, by polarizing the substrate at specific open circuit potential of each solution and then polarizing it at 0.5V (vs. Ag / AgCl (KCl sat.)). Experiments were carried out at regions where there were indications of the formation of metastable pits, by monitoring the appearance of Fe(II) ions. The microelectrode was polarized at 0.6V, a potential value where the oxidation of Fe (II) to Fe (III) occurs to a large extent. The formation and the disruption of the protective layer were noticed widely and locally. The formation of metastable pits in 0.5 mol L⁻¹ NaCl solutions was also noted by analysing such pits in an image and their further disappearance in the following image.

Keywords: microelectrode, SECM, corrosion, stainless steel 304

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de diferentes geometrias de microeletrodos. (a) microdisco; (b) cônico; (c) cilíndrico; (d) arranjo de microeletrodos; (e) hemisférico e (f) banda.

Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes processos de difusão para: A – macroeletrodos e B – microeletrodos.

Figura 3 - Representação esquemática do microscópio eletroquímico de varredura.

Figura 4 - Representação esquemática dos processos envolvidos na aproximação de um microeletrodo a um substrato (A) condutor e (B) isolante.

Figura 5 - Número de artigos publicados desde 1993 até 2014 encontrado no banco de dados do portal *ISI Web of Science* com as palavras chave *SECM* e *corrosion*.

Figura 6 – Corpo de prova após dois ensaios de corrosão.

Figura 7 – Medidas de OCP para a solução de NaCI em diferentes condições experimentais.

Figura 8 - Voltamogramas obtidos para a solução de NaCI em diferentes condições experimentais. v= 10 mV s⁻¹.

Figura 9 - Representação esquemática do processo de construção do microeletrodo. Etapa 1: selamento da fibra dentro do capilar; etapa 2: afinamento do capilar; etapa 3: rompimento do capilar formando 2 faces com platina; etapa 4: realização de contato elétrico utilizando um fio de cobre e um fio de índio.

Figura 10 – Voltamograma obtido para solução de K₃[Fe(CN₆)] 15 mmol L⁻¹ com KCl 50 mmol L⁻¹ utilizando microeletrodo construído com uma fibra de platina de raio 10 μ m. v= 20 mV s⁻¹.

Figura 11 – Curva de aproximação com *feedback* negativo para microeletrodo de platina em solução de ferricianeto de potássio 15 mmol L⁻¹ para o aço 304.

Figura 12 – Imagem do branco topográfico para o substrato, obtida utilizando K₃[Fe(CN₆)] como mediador. v = 25 μ m s⁻¹, experimento realizado com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 13 – Voltamograma obtido para solução de: A – FeCl₃ 15 mmol L⁻¹ com KCl 50 mmol L⁻¹ e B – FeSO₄ 15 mmol L⁻¹ com KCl 50 mmol L⁻¹. v= 20 mV s⁻¹.

Figura 14 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -311 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 15 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 16 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -60 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 17 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV , v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 18 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para t = 40 min: A – ausência de O₂ e B – contendo O₂. E = (A) -311mV ; (B) -60mV, $v = 25 \ \mu m \ s^{-1}$, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μm .

Figura 19 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para t = 40 min: A – ausência de O₂ e B – contendo O₂ . E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 20 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -72 mV , v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 21 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 22 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl na ausência de O_2 em diferentes concentrações para t = 40 min: A – 0,1 mol L⁻¹ e B – 0,5 mol L⁻¹. E = (A) -311mV; (B) -72mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Figura 23 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl na ausência de O_2 em diferente concentrações para t = 40 min: A – 0,1 mol L⁻¹ e B – 0,5 mol L⁻¹. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição química do aço 304 segundo a NBR-5601/81(PANOSSIAN, 1993a).

Sumário

1. Introdução	14					
1.1. Corrosão	14					
1.1.1. Tipos de corrosão	14					
1.1.2. Eletroquímica da Corrosão	15					
1.1.3. Corrosão em aço inoxidável 304						
1.2. Microeletrodos						
1.3. Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)						
1.3.1. Modos de Operação da Microscopia Eletroquímica o Varredura	^{de} 23					
1.3.1.1. "Feedback Mode"	23					
1.3.1.2. "Generation/collection" e "collection/generation"						
1.3.1.3. Obtenção de imagens utilizando SECM	26					
1.3.1.4. SECM na corrosão						
2.Objetivos	30					
3. Materiais e Métodos	31					
3.1. Reagentes e Soluções	31					
3.2. Instrumentação	31					
3.2.1. Potenciostatos	31					
3.2.2. Microscópio Eletroquímica de Varredura (SECM)	31					
3.3. Construção dos eletrodos e preparo do corpo de prova	32					

3.3.1. Microeletrodos	32
3.3.2. Eletrodo de referência	32
3.3.3. Corpo de Prova	33
4. Resultados e Discussão	34
4.1. Ensaios de corrosão	34
4.2. Construção de microeletrodos para aplicação em SECM	37
4.3. Caracterização da resposta do microeletrodo	38
4.4. Imagens de Microscopia Eletroquímica de Varredura (SEC Topografia	M) – 39
4.5. Imagens de Microscopia Eletroquímica de Varredura (SEC Corrosão	M) – 42
4.5.1. Imagem SECM para solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na aus de O ₂ .	ência 44
4.5.2. Imagem SECM para solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na pres de O ₂ .	ença 47
4.5.3. Análise da influência do O ₂ em experimentos SECM solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ .	1 em 50
4.5.4. Imagem SECM para solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ na aus de O ₂ .	ência 52
4.5.5. Análise da influência da concentração de cloreto experimentos SECM.	em 54
5. Conclusões	57
6. Referências Bibliográficas	59

1. Introdução

1.1. Corrosão

1.1.1. Tipos de corrosão

A corrosão pode ser definida como o processo onde ocorre a "transformação de um metal em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra" (PANOSSIAN, 1993b). Diversos tipos de corrosão podem ser observados em uma superfície metálica, tais como:

- Corrosão generalizada;
- Corrosão por concentração diferencial;
- Corrosão por pite;
- Corrosão em frestas;
- Outros tipos.

No presente trabalho serão abordadas apenas a corrosão generalizada e a corrosão por pite.

A corrosão generalizada ocorre em toda a superfície do metal exposto a um meio, levando a uma diminuição da espessura do metal. Este fenômeno se desenvolve devido ao estabelecimento de diversas células de ação local distribuídas aleatoriamente pela superfície. Na região anódica ocorre a oxidação do material, enquanto na região catódica não há alteração. O aparecimento natural destas regiões se deve à heterogeneidades na superfície do metal, seja por impurezas, fases distintas ou razões estruturais (PANOSSIAN, 1993b). Por sua vez, a corrosão por pite, uma forma de corrosão localizada, se caracteriza pelo ataque a pequenas regiões em uma superfície que se mantém intacta em sua maior parte.

A corrosão por pite ocorre principalmente em materiais que têm como característica a formação de camadas protetoras passiváveis. A região anódica deste tipo de corrosão é muito pequena, enquanto a catódica é muito grande. Esta corrosão também é caracterizada pela formação de cavidades que podem ter sua profundidade maior ou igual ao seu diâmetro (PANOSSIAN, 1993b).

A corrosão por pite também é influenciada pela presença de materiais agressivos no meio, como íons Cl⁻, Br⁻, entre outros.

1.1.2. Eletroquímica da Corrosão

No processo de corrosão sempre será observado a presença de um processo de oxirredução, onde no ramo anódico tem-se a seguinte reação:

$$M \to M^+ + ne^- \tag{1}$$

A reação catódica pode ser diferente, dependendo do meio em que a corrosão ocorre. Em um ambiente neutro ou alcalino, tem-se:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 (2)

Observa-se que nestas condições de pH a reação catódica característica é a redução do oxigênio. Para ambientes ácidos, a reação catódica predominante é a evolução de gás hidrogênio.

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{3}$$

Desta forma, para um processo de corrosão que ocorrem em um ambiente alcalino, a reação global apresenta a seguinte forma:

$$M(s) + O_2(g) + H_2O(l) \to M(OH)_n$$
⁽⁴⁾

Já para processos que ocorrem em ambiente ácido, o metal é oxidado e forma-se gás H₂:

(5)

121

$$M(s) + H^+(aq) \rightarrow M^+(l) + H_2(g)$$

Durante o processo de corrosão, as reações catódica e anódica ocorrem simultaneamente. A tendência do metal ser corroído é definida pelo potencial padrão de eletrodo: quanto mais negativo for esse potencial, maior será a tendência do material sofrer corrosão (ATKINS, 2004; PANOSSIAN, 1993b; TICIANELLI; GONZALEZ, 2006).

1.1.3. Corrosão em aço inoxidável 304

O material que se estudará neste trabalho é o aço inoxidável 304. Este tipo de aço, que tem em sua composição carbono, manganês, silício, fósforo, enxofre, cromo, níquel e ferro, apresenta uma elevada resistência à corrosão atmosférica, devido à presença de elementos como o cromo, que permite a formação de uma camada de óxido protetora.

Tabela 2- Composição química do aço 304 segundo a NBR-5601/81(PANOSSIAN, 1993a).

Aço inoxidável 304	С	Mn	Si	Ρ	S	Cr	Ni
Composição química, %	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	18,00 - 20,00	8,00 - 10,50

Devido à formação desta camada protetora, aços inoxidáveis apresentam um comportamento diferenciado ao de outros tipos de aço quanto à corrosão. Esta camada de proteção é formada por óxidos de cromo hidratados, formando assim uma barreira continua, insolúvel e não-porosa sobre a superfície do material. Se esta camada for danificada, a mesma se reestabelecerá rapidamente, permitindo uma repassivação do metal. Aços inoxidáveis são muito suscetíveis à corrosão por pite, que é um processo associado a uma quebra local na camada de proteção e, entre outros motivos, pela presença de íons agressivos como o íon cloreto (PANOSSIAN, 1993a).

1.2. Microeletrodos

Microeletrodos são eletrodos que apresentam dimensões micrométricas ou sub-micrométricas, porém a dimensão e a forma da superfície não são as únicas características que controlam a definição destes dispositivos.

Desta forma, os parâmetros temporais da técnica empregada, os quais governam a espessura da camada de difusão, também devem ser considerados em dada definição. Assim, eletrodos convencionais podem responder como microeletrodos em determinada condição experimental e microeletrodos também podem responder como eletrodos convencionais.

Nesse sentido, microeletrodos podem ser definidos de maneira mais abrangente como qualquer eletrodo cuja dimensão, dentro de uma dada condição experimental, seja comparável ou menor que a da camada de difusão (CHING; DUDEK; TABET, 1994; PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

A utilização de microeletrodos ante aos eletrodos convencionais é interessante devido ao comportamento eletroquímico diferenciado por eles apresentado, proporcionando voltamogramas com perfil sigmoidal devido ao transporte de massa mais efetivo em direção à superfície eletroativa. Tal eficiência no transporte de massa permite que o perfil do estado estacionário seja atingido muito rapidamente. (BARD; FAULKNER, 2001; CHING; DUDEK; TABET, 1994)

A fig. 1 apresenta geometrias de microeletrodos comumente utilizadas.



Figura 1 - Representação esquemática de diferentes geometrias de microeletrodos. A - microdisco; B – cônico; C – cilíndrico; D – arranjo de microeletrodos; E – hemisférico e F – banda.

Dentre todas as geometrias citadas, somente a de microdisco será abordada neste trabalho, por ser a forma mais explorada em estudos de microscopia eletroquímica de varredura (SECM). O trabalho com esse tipo de microeletrodo possui vantagens, como a maior facilidade de fabricação e tratamento matemático mais acessível.

A camada de difusão para microeletrodos de disco apresenta um formato hemisférico, o qual permite que o transporte de massa seja governado por processo de difusão radial (fig. 2).



Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes processos de difusão para: A – macroeletrodos e B – microeletrodos.

Desta forma, a resposta de corrente decorrente da alteração do potencial para valor em que o processo de eletrodo é governado por difusão é determinada pela seguinte equação:

$$j_L = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}t^{\frac{1}{2}}}} + \frac{4nFDc}{\pi r}$$
(6)

onde, j_{L} é a densidade de corrente no estado estacionário, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, c é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução, t é o tempo após a alteração para o potencial onde o processo é governado por difusão e r é o raio do microeletrodo. O primeiro termo da equação 6 é idêntico à Equação de Cottrell e é dominante para tempos curtos. O segundo termo é

mais representativo para tempos longos, definindo a condição de estado estacionário.

Se *r* for muito pequeno, como no caso dos microeletrodos, o segundo termo se torna dominante para a determinação da corrente, portanto, para microeletrodos a Eq. (6) pode ser rescrita:

$$j_L = \frac{4nFDc}{\pi r} \tag{7}$$

e a corrente como:

$$I_L = 4nFDrc \tag{8}$$

Onde I_L é a corrente no estado estacionário, também conhecida como corrente limite.

Os microeletrodos apresentam algumas propriedades diferentes com relação aos eletrodos convencionais como:

- Elevada razão entre corrente faradaica/corrente capacitiva;
- A queda ôhmica é desprezível (IR);
- Rápida obtenção do estado estacionário;
- Transporte de massa efetivo.

Tais características permitem a utilização dos microeletrodos em ambientes experimentais onde os eletrodos convencionais não podem ser utilizados, como em soluções com elevada resistência e, também, como sonda em microscopia eletroquímica. Devido ao transporte de massa efetivo, o sistema passa a sofrer pouca influência de efeitos hidrodinâmicos e o rápido alcance da corrente limite permite que as medidas sejam obtidas em estado estacionário.

1.3. Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

O desenvolvimento da microscopia eletroquímica de varredura pode ser atribuído a uma sequência de experimentos realizados pelos pesquisadores Royce C. Engstrom e Allen J. Bard, quase que simultaneamente na metade final da década de 1980 (WITTSTOCK et al., 2007). Engstrom e colaboradores executaram o que pode ser considerado como o primeiro experimento de SECM, no qual microletrodos foram utilizados para obter o perfil de concentração referente à camada de difusão formada sobre a interface de um eletrodo (ENGSTROM et al., 1986). Anos depois, Bard e colaboradores reportaram o termo "Scanning Electrochemical Microscopy" em um artigo que apresentava a descrição matemática da corrente limite de um microeletrodo em função da separação que este apresenta de um substrato (KWAK; BARD, 1989). Na última década, tem-se observado um aumento expressivo no número de artigos publicados sobre a técnica, onde se apresentam novas descrições matemáticas e aplicações da mesma (DAVOODI et al., 2005; GABRIELLI et al., 2008; NIU et al., 2009; PUST; MAIER; WITTSTOCK, 2008; WITTSTOCK et al., 2007).

De maneira geral, a técnica é baseada no monitoramento de corrente ou potencial com um microeletrodo posicionado próximo a um substrato submerso em solução. Por meio da movimentação deste microeletrodo, pode-se realizar o monitoramento para uma determinada área de interesse, obtendo-se informações localizadas sobre propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas do substrato. Esta técnica pode ser aplicada em diversos materiais, como metais, polímeros ou membranas biológicas, e alguns líquidos e óleos que levam à formação de duas fases (BARD; MIRKIN, 2001).

Os fundamentos e as aplicações da SECM no estudo de processos químicos e bioquímicos são amplamente abordados em trabalhos encontrados na literatura (BARD; FAULKNER, 2001; BARD et al., 1990; BARKER et al., 1999; CASILLAS, 1993; MIRKIN, 1996). Devido às características da microscopia eletroquímica, principalmente na obtenção de imagens em escala micrométrica, a técnica vem sendo utilizada para estudos sobre interface líquido/líquido, corrosão, bioeletroquímica, dissolução de sólidos, membranas,

modificação de superfícies eletródicas e litografia, podendo também ser utilizada como ferramenta de apoio para investigações de caráter fundamental ou aplicada.

O diferencial do microscópio eletroquímico é o deslocamento controlado do sensor nas direções *x*, *y* e *z*, com velocidade na ordem de μ m s⁻¹. O microeletrodo é imerso em uma solução de eletrólito suporte e seu deslocamento é realizado com relação a uma superfície, que pode ser condutora ou isolante. Quando em potencial constante, a corrente monitorada pela *tip* ocorre devido a processos faradaicos que ocorrem com espécies eletroativas adicionadas à solução ou provenientes do substrato, e depende da distância entre o substrato e a *tip* (BARD; MIRKIN, 2001; BARKER et al., 1999; MIRKIN, 1996).

A instrumentação utilizada para estes estudos é de certa forma simples e consiste em (fig. 3):

- Uma célula eletroquímica;
- Um potenciostato ou bipotenciostato para realizar as medidas eletroquímicas;
- Um sistema de posicionamento de alta precisão e
- Um computador.



Figura 3 - Representação esquemática do microscópio eletroquímico de varredura.

As partes que distinguem a SECM de outras técnicas eletroquímicas são o sistema de posicionamento e o microeletrodo. O sistema de posicionamento é utilizado para executar a movimentação do microeletrodo e apresenta um motor de passo e uma cerâmica piezoelétrica, enquanto o microeletrodo tem como papel obter informações em escala microscópica.

Por ser uma técnica muito versátil, a SECM pode ser utilizada em diferentes modos de operação, além de permitir a obtenção de imagens relacionadas com a reatividade e/ou a topografia da superfície. Dentre estes modos pode-se destacar o "feedback mode", "generation/collection" e "collection/generation" (LIMA, 2011; WITTSTOCK et al., 2007).

1.3.1. Modos de Operação da Microscopia Eletroquímica de Varredura

1.3.1.1. "Feedback Mode"

No "feedback mode" utiliza-se um microeletrodo polarizado em determinado potencial no qual ocorre uma reação eletroquímica e esse sensor é posicionado próximo a um substrato (KWAK; BARD, 1989). Tanto o processo de aproximação do microeletrodo quanto a obtenção da imagem são realizados utilizando um mediador redox, o qual deve ser escolhido considerando-se as características da superfície a ser estudada, como também o tipo de informação que se busca adquirir.

Exemplificando com um mediador que passa por uma transformação reversível de sua forma oxidada (O) para sua forma reduzida (R), a corrente medida durante a aproximação do microeletrodo em direção a um substrato depende das características desse material, quer o substrato seja condutor ou isolante.

No momento inicial, quando o microeletrodo está a uma distância infinita do substrato, a corrente limite medida depende da concentração da espécie eletroativa presente no meio e é independente da natureza do substrato. Ao aproximar-se o microeletrodo de um substrato condutor, o produto (R) que será formado na superfície do microeletrodo difunde para a superfície do substrato onde ocorrerá a reação reversa, regenerando o reagente (O). Este fenômeno proporciona uma retroalimentação de material na superfície do microeletrodo, devido à grande quantidade de ciclos redox e, desta forma, ocorrerá um aumento da corrente monitorada no microeletrodo. Este fenômeno é denominado positive feedback (fig. 4A). A corrente pode ser medida em função da posição do microeletrodo no eixo z com relação ao substrato (/ x d). Essa relação é denominada "curva de aproximação" e permite a obtenção de informações sobre o perfil de concentração e/ou reatividade da superfície, assim como sobre a distância entre o microeletrodo e o substrato (PELLISIER 2008; YOGERSWARAN; THIAGARAJAN; CHEN, 2007). et al., Em contrapartida, aproximando-se o sensor de um substrato isolante, observa-se a ocorrência de um decréscimo nos valores de corrente, devido à limitação de chegada de espécies eletroativas na superfície do microeletrodo. Este fenômeno é denominado "*negative feedback*" (fig. 4B) (WIPF; BARD, 1991)



Figura 4 - Representação esquemática dos processos envolvidos na aproximação de um microeletrodo a um substrato: A – condutor e B – isolante

1.3.1.2 "Generation/collection" e "collection/generation"

Nestes modos, a solução utilizada como eletrólito não contém mediador redox. A espécie de interesse será gerada no decorrer dos experimentos pelo substrato ou pelo microeletrodo (WITTSTOCK et al., 2007). Quando o microeletrodo gera a espécie, o substrato irá atuar como coletor e, nesse caso, a eficiência de coleta pelo substrato será total devido à grande diferença de área, desde que a espécie gerada seja estável.

Também podem ser obtidas informações sobre processos acoplados a reações eletródicas, já que o fator de coleta vai depender da distância entre o sensor e o substrato, além da cinética da reação (DEMAILLE; UNWIN; BARD, 1996).

Na situação inversa, ou seja, quando o microeletrodo coleta a espécie gerada pelo substrato, obtêm-se dados sobre o perfil de concentração de espécies geradas, consumidas ou que atravessam o substrato, através de canais ou membranas, assim como informações sobre zonas reativas na superfície do substrato (BALTES; HEINZE, 2009).

1.3.1.3. Obtenção de imagens utilizando SECM

A SECM também pode ser utilizada para a obtenção de imagens relacionadas com a perturbação provocada pelo substrato no microeletrodo, as quais podem fornecer informações sobre a natureza e propriedades do substrato. O mapeamento da superfície é realizado mantendo-se fixa a posição do microeletrodo na direção *z* em região muito próxima à superfície do substrato, o qual deve estar imerso em um eletrólito contendo um mediador redox ou que seja liberado pela superfície em estudo. Alterando-se a posição do microeletrodo nas direções *x* e *y* e monitorando-se a corrente obtida, podem ser obtidas informações sobre o fluxo ou liberação de material através do substrato, sobre a topografia do substrato como consequência da variação da distância entre o substrato e o microeletrodo, ou ainda construir um mapa da reatividade da superfície (BALTES; HEINZE, 2009; BARD; MIRKIN, 2001; DONG et al., 2011; IZQUIERDO et al., 2012, 2014).

1.3.1.4. SECM na corrosão

Os primeiros estudos de corrosão utilizando a SECM datam do início dos anos 1990 e, desde então, observa-se crescente uso de aplicação da técnica nessa área com correspondente aumento no número de publicações (fig. 5).



Figura 5 – Número de artigos publicados desde 1993 até 2014 encontrado no banco de dados do portal *ISI Web of Science* com as palavras chave *SECM* e *corrosion*.

Casillas et al. estudaram o uso da microscopia eletroquímica de varredura como meio para identificar as regiões precursoras da formação de pite em titânio (CASILLAS, 1993; CASILLAS et al., 1994).

Wipf também estudou a corrosão por pite em substratos de aço inoxidável e alumínio (WIPF, 1994). Aços Inoxidáveis austeníticos também foram estudados por Misawa et al. na presença de íons cloreto em solução, provenientes de NaCI e HCI (TANABE; MISAWA, 1996; TANABE; YAMAMURA; MISAWA, 1995).

Davoodi et al. estudaram a corrosão localizada de ligas de alumínio em solução de cloreto utilizando um sistema integrado de microscopia de força atômica com SECM (DAVOODI et al., 2005). Völker et al. estudaram o processo de corrosão por meio do fluxo de íons Fe(II) liberados durante o processo de corrosão em solução de H₂SO₄ (VÖLKER; INCHAUSPE; CALVO, 2006).

Eckhard et al. utilizaram a SECM à distância constante para obter informações sobre a presença de pites antes e depois do processo de corrosão, utilizando as imagens obtidas para determinar a ocorrência da quebra do filme protetor (ECKHARD et al., 2007). Gabrielli et al. utilizaram a SECM para gerar íons cloreto com a *tip* e assim estudar a formação de um único pite utilizando uma balança de cristal de quartzo. Esses autores observaram que a frequência de resposta do quartzo está correlacionada ao crescimento do pite (GABRIELLI et al., 2007).

Souto et al. estudaram a evolução do processo de corrosão em aços protegidos por um revestimento de zinco e observaram que para soluções contendo íons cloreto em concentração igual ou maior do que 0,1 mol L⁻¹ existe um desgaste da proteção, enquanto para menores concentrações de íons cloreto ou na presença de íons sulfato não ocorre desgaste da proteção metálica (SOUTO; GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ, 2008).

González et al. utilizaram a SECM para estudar o efeito do oxigênio no processo de corrosão de metais protegidos por uma camada de polímeros e observaram a formação de íons Fe(II) liberados pelo substrato (GONZÁLEZ et al., 2011). González-Garcia et al. realizaram um estudo de proteções que se restabelecem sozinhas, utilizando SECM com uma combinação dos modos *redox-competition* e *negative feedback*. Os autores observaram a corrosão no seu estado inicial, assim como o mecanismo de restabelecimento da camada protetora (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2011).

Senöz et al. realizaram estudos do mecanismo de corrosão local em ligas de alumínio utilizando SECM e *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* e tentaram realizar uma integração das duas técnicas (SENOZ et al., 2012).

Abodi et al. simularam e mediram o impacto da medida de gás oxigênio durante a ocorrência de corrosão em um substrato de alumínio. Os autores concluíram que as medidas amperométricas locais de O₂ levam a um aumento local do pH da solução e a uma queda da densidade de corrente para redução de O₂ no metal (ABODI et al., 2014).

Marques et al. obtiveram imagens por SECM da corrosão de aço galvanizado em função do pH local, identificando a reatividade local e as regiões anódicas e catódicas. Utilizando a SECM nos modos *amperometric feedback* e *redox competition*, foram obtidas informações sobre a

condutividade do metal, porém as áreas anódicas só puderam ser confirmadas utilizando SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) (MARQUES et al., 2015).

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Realizar ensaios de corrosão para o aço inoxidável 304 a fim de se obter informações sobre o potencial de pite e o potencial de circuito aberto em diferentes condições experimentais;
- Obter imagens de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) para o aço inoxidável 304 nas condições experimentais propostas, utilizando potenciais determinados nos ensaios de corrosão para estudar a ocorrência da corrosão.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas para a realização dos experimentos foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza analítico e utilizando água deionizada (processada em sistema Nanopure Infinity, Barnstead).

3.2. Instrumentação

3.2.1. Potenciostatos

Foram utilizados dois potenciostatos diferentes para a realização dos ensaios de corrosão e para os experimentos de microscopia eletroquímica, respectivamente:

-bipotenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Holanda);- bipotenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128 (Ecochemie, Holanda);

3.2.2. Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

Os experimentos SECM foram realizando com um microscópio eletroquímico da marca Sensolytics GmbH Bochum, Alemanha.

3.3. Construção dos eletrodos e preparo do corpo de prova

3.3.1. Microeletrodos

Microeletrodos foram construídos aplicando-se uma estratégia comumente utilizada pelo grupo (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009), a qual consiste no selamento de uma microfibra de platina (*Alfa Aesar*[®]) em um capilar de vidro de borossilicato (*Sutter Instrument Company*[®]). Esse processo foi realizado com uma seladora térmica *Flaming/Brown Micropipette* modelo P-97 (*Sutter Instrument Company*[®]) acoplada a uma bomba de vácuo modelo NOF-650 (*New Pump*). O polimento foi feito utilizando-se inicialmente uma lixa d'água com granulação 600 e sequencialmente um feltro contendo suspensão de alumina 1 μm.

3.3.2. Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCI, o qual foi fabricado utilizando uma ponteira de pipeta automática. Esse sistema foi montando utilizando-se um fio de prata no qual foi depositado AgCI. Este fio foi adicionado à ponteira contendo uma solução saturada de KCI. O contato elétrico foi feito utilizando-se um pedaço de separador de bateria (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Para evitar a contaminação do meio por íons cloreto provenientes do eletrodo de referência, uma ponteira de pipeta automática contendo solução saturada de KNO₃ contendo um pedaço de separador de bateria (de bateria contato elétrico foi utilizada como capilar de Luggin.

O eletrodo auxiliar consistiu em um fio de platina.

3.3.3. Corpo de Prova

O corpo de prova utilizado foi o aço 304 cortado em pequenas chapas com área em torno de 1 cm², as quais foram lixadas utilizando uma sequência de lixas d'água com granulações diferentes, inicialmente 120 e, em seguida, 320, 400 e 600 (fig. 6).



Figura 6 – Corpo de prova após dois ensaios de corrosão.

O corpo de prova foi utilizado em uma célula eletroquímica composta por duas placas de acrílico e posicionado sobre a placa inferior, completamente maciça. Em seguida, o corpo de prova foi prensado pela placa superior, que apresenta um orifício redondo. Com base na espessura da placa superior e no raio do orifício, calculou-se que o volume de solução contida na região delimitada é de 5 mL de solução e que a área eletroativa do corpo de prova em contato com a solução é de aproximadamente 83 mm². Para impedir o vazamento de solução, foi feita vedação com um anel de silicone (O-Ring). As placas foram presas entre si utilizando-se um sistema composto por 4 parafusos em conjunto com 4 porcas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios de corrosão

Os estudos de corrosão foram inicialmente executados em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, na presença e na ausência de O₂, com o objetivo de identificar o potencial de circuito aberto (OCP). Um terceiro experimento foi executado com solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂. Para o ensaio realizado na ausência de O₂, manteve-se um fluxo de argônio constante na célula eletroquímica.

O potencial de circuito aberto (fig. 7) leva a informações sobre o potencial de circuito aberto do substrato e é esperado que em soluções mais agressivas ao substrato o potencial de corrosão seja mais positivo. Uma solução pode ser considerada mais agressiva, entre outros motivos, pela maior concentração de íons Cl⁻ presentes no meio. Essa expectativa é confirmada comparando-se os resultados obtidos em soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂ depois do substrato ficar imerso em solução por 3 horas: o potencial de circuito aberto varia de -311 mV para -50 mV ao se trocar a solução mais diluída em cloreto pela mais concentrada. Todavia, resultado diferente foi observado ao se trabalhar com a solução de NaCl 0,1 mol L-1 na presença de O₂, onde o potencial de circuito aberto foi de -60 mV. Nesse caso, existe uma maior tendência à formação de uma camada de óxido de cromo sobre a superfície do corpo de prova, a qual confere uma característica mais resistiva à superfície, levando o potencial a valores mais positivos ao se comparar com o experimento realizado em solução de NaCl 0,1 mol L-1 na ausência de oxigênio.



Figura 7 – Medidas de OCP para a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes condições experimentais.

Na sequência, foram obtidos voltamogramas cíclicos para todas as três condições experimentais (fig. 8).



Figura 8 - Voltamogramas obtidos para a solução de NaCI em diferentes condições experimentais. v= 10 mV s⁻¹.

A análise do voltamograma cíclico pode conduzir a informações sobre o potencial de pite. Este tem relação com o potencial no qual existe uma inflexão na curva, levando a um crescimento exponencial da corrente.

Comparando-se os voltamogramas apresentados (fig. 8), obtidos na ausência de O₂, observa-se que o potencial de pite é de 310 mV em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e de 397mV em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹, ou seja, há um deslocamento para valores mais positivos à medida em que a concentração de cloreto aumenta. Esse comportamento condiz com a maior facilidade em romper a camada protetora e iniciar o processo de formação de um pite ao se realizar o experimento com a solução contendo mais cloreto.

No caso dos experimentos realizados com a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e na ausência de O₂, pode-se observar o efeito da formação da camada passivadora. O crescimento da camada de óxido depende da concentração de O₂, de tal forma que na sua ausência a formação da camada protetora é dificultada (PANOSSIAN, 1993b).

Finalmente, é relevante notar que no ambiente de argônio ocorreu a repassivação da superfície, em processo caracterizado pelo cruzamento da curva na varredura reversa. No meio contendo O₂ o processo corrosivo foi mais agressivo, com potencial de pite de 406 mV. Observa-se visualmente a formação de óxido de ferro ao final do experimento, indicando que a repassivação da superfície não ocorreu.

4.2. Construção de microeletrodos para aplicação em SECM

Existem na literatura diversas técnicas para a construção de microeletrodos das mais variadas geometrias (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009), porém microeletrodos a serem utilizados na SECM devem apresentar não apenas a resposta característica de um microeletrodo, assim como também dimensões estruturalmente geométricas para melhoria na resolução das imagens obtidas.

Com esse intuito, os microeletrodos utilizados no presente trabalho foram fabricados a partir do encapsulamento de fibras micrométricas de platina em capilares de vidro, utilizando-se do equipamento *Flaming/Brown Micropipette* modelo P-97. Este equipamento permite que seja elaborado um programa de aquecimento para afinamento e selamento do capilar, assim como para definir a tração envolvida no processo de estiramento do capilar.

O contato elétrico entre as microfibras e um fio de cobre foi realizado com fio de índio. A (fig. 9) exibe esquematicamente o processo de construção:



Figura 9 - Representação esquemática do processo de construção do microeletrodo. Etapa 1: selamento da fibra dentro do capilar; etapa 2: afinamento do capilar; etapa 3: rompimento do capilar formando 2 faces com platina; etapa 4: realização de contato elétrico utilizando um fio de cobre e um fio de índio.

4.3. Caracterização da resposta do microeletrodo

Foi construído um microeletrodo utilizando fibra de platina com raio de 10 μ m e, posteriormente, registrou-se voltamograma em solução de K₃[Fe(CN₆)] 15 mmol L⁻¹ com KCl 50 mmol L⁻¹ a fim de verificar o funcionamento e determinar o raio efetivo.



Figura 10 – Voltamograma obtido para solução de K₃[Fe(CN₆)] 15 mmol L⁻¹ com KCl 50 mmol L⁻¹ utilizando microeletrodo construído com uma fibra de platina de raio 10 μ m. v= 20 mV s⁻¹.

O raio do microeletrodo pode ser determinado utilizando-se a equação (8), onde i_L é a corrente limite do voltamograma, F é a constante de Faraday (96485 A s mol⁻¹), r é o raio (em cm), D é a coeficiente de difusão do ferricianeto (em cm² s⁻¹) e C é a concentração do ferricianeto (em mol cm⁻³).

O raio calculado foi r = 9,5 μ m. Essa diferença do raio pode ser explicada pelo aquecimento utilizado no processo de selagem, de tal forma que a elevada temperatura aplicada durante este processo pode gerar alterações na fibra. Irregularidades decorrentes do processo de polimento também podem justificar a pequena diferença observada entre o raio teórico e o experimental.

4.4. Imagens de Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) – Topografia

Para obter as curvas de aproximação, foi utilizado K₃[Fe(CN₆)] como mediador redox em solução de KNO₃ 50 mmol L⁻¹. Durante o experimento, o

microeletrodo foi mantido polarizado em um potencial de -200 mV, valor no qual o processo de redução do Fe(CN₆)³⁻ ocorre por controle de transporte de massa (difusão) e com obtenção de corrente limite.

Inicialmente, o microeletrodo foi posicionado a uma distância relativamente grande do substrato, a qual pode ser considerada como uma distância infinita, pois não houve mudança na corrente ao se aumentar ainda mais a separação entre substrato e microeletrodo. Após a manutenção do substrato na solução de ferricianeto por uma hora, com o objetivo de obter-se uma superfície recoberta mais homogeneamente com camada de óxido, foi registrada uma curva de aproximação (fig. 11) e obteve-se um perfil de *feedback* negativo. Embora o aço seja um substrato condutor, esse perfil pode ter sido obtido devido à formação de uma camada de óxido sobre o substrato, o qual passa a apresentar um comportamento isolante.

Curvas de aproximação são comumente apresentadas normalizando-se os valores de corrente e de distância. Dado procedimento é executado para permitir a melhor análise comparativa entre curvas de aproximação, independentemente das condições experimentais, excluindo-se assim a influência da concentração e coeficiente de difusão do mediador. Para realizar a normalização, segue-se a seguinte equação (WIPF; BARD, 1991):

$$I_t = \frac{I_{micro}}{I_{limite}} vs L = \frac{d}{r}$$

Onde,

Imicro é a corrente monitorada pelo microeletrodo;

limite é a corrente monitorada no seio da solução;

d é a distância entre o microeletrodo e o substrato

r é o raio do microeletrodo.

A análise da curva mostrada na fig. 11 indica queda na corrente a partir de d/r igual a aproximadamente 7, distância a partir da qual passa a existir restrição de transporte da sonda à superfície do microeletrodo pela presença do substrato. Após a obtenção da curva de aproximação, optou-se por realizar novos experimentos com a sonda a uma distância de 10 µm do substrato, região em que as variações observadas na corrente são bastante significativas, e também para evitar qualquer possibilidade de quebra da mesma.



Figura 11 – Curva de aproximação para *feedback* negativo obtida com microeletrodo de platina em solução de ferricianeto de potássio 15 mmol L⁻¹ para o aço 304.

A fig. 12 mostra uma imagem SECM obtida em região de dimensão 240 x 240 μ m com velocidade de 25 μ m s⁻¹. Nessas condições, uma imagem é obtida em 12 minutos. Observam-se regiões com variações de corrente, representando pequenas irregularidades do corpo de prova, já que a corrente não é uniforme com o movimento do microeletrodo. Isso pode ser causado por irregularidades geradas pelo processo de lixamento ou crescimento irregular da camada de óxido, visto que esta imagem foi obtida após o substrato permanecer em solução de ferricianeto por mais de uma hora. Entretanto, para

todos os fins, observa-se que a topografia do substrato é relativamente homogênea levando-se em consideração a escala de corrente usada na fig. 12.



Figura 12 – Imagem do branco topográfico para o substrato, obtida utilizando K_3 [Fe(CN₆)] como mediador. v = 25 μ m s⁻¹, experimento realizado com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

4.5. Imagens de Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) – Corrosão

Como os experimentos com a SECM para o estudo de processos de corrosão são realizados no modo gerador-coletor, não se utiliza um mediador redox. No caso estudado, ocorre a liberação de Fe²⁺ devido ao processo de corrosão. Portanto, foram executados experimentos prévios para avaliar o potencial adequado no qual o microeletrodo deve ser polarizado, sem interferência de eventual formação de íons Fe³⁺. A sonda foi posicionada a 10 µm da superfície do substrato, com base em informações obtidas da curva de aproximação (fig. 11).

Na fig. 13 são apresentados voltamogramas correspondentes a íons Fe³⁺ e Fe²⁺, obtidos com microeletrodo de platina. Em ambos os casos observa-se voltamograma sigmoidal característico de processo eletródico em que prevalece a difusão radial. O monitoramento de Fe²⁺ pode ser feito em potenciais mais positivos do que 600 mV, região na qual esse íon é oxidado em processo governado por difusão e na qual Fe³⁺ não é reduzido eletroquimicamente. Com base nestes resultados, nos estudos posteriores trabalhou-se com microeletrodo polarizado em 600 mV, região de potencial na qual o Fe²⁺ é detectado sem interferência de Fe³⁺.



Figura 13 – Voltamogramas obtidos com microeletrodo de platina para solução de: A – FeCl₃ 15 mmol L⁻¹ em KCl 50 mmol L⁻¹ e B – FeSO₄ 15 mmol L⁻¹ em KCl 50 mmol L⁻¹. $v= 20 \text{ mV s}^{-1}$.

4.5.1 . Imagem SECM para solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na ausência de O₂.

Experimentos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram inicialmente realizados em condição de ausência de O₂ e, para tanto, a solução foi saturada com argônio. Inicialmente o substrato foi polarizado no OCP, -311 mV, com imagens obtidas em 40 e 75 minutos e apresentadas na fig. 14. O experimento realizado em t = 40 minutos (A) indica diminuição da corrente, fato provavelmente relacionado com a repassivação da superfície durante a obtenção da imagem. Para t = 75 minutos (B) observa-se uma corrente muito baixa, pois a camada protetora já está estabelecida e a corrosão é bem menos intensa, portanto a formação de íons Fe²⁺ ocorre em pequena extensão.



Figura 14 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -311 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Em seguida, experimentos foram repetidos com a mesma solução e novamente na ausência de O₂, mas nesse caso polarizou-se o substrato em potencial no qual ocorre a produção de pites metaestáveis. O potencial de 50 mV foi utilizado por ser menos positivo que o potencial de pite e por estar situado em uma região onde a corrente varia pouco (fig. 8). Foram obtidas duas imagens nas mesmas condições das correspondentes aos experimentos cujos resultados são mostrados na fig. 14.

As imagens mostradas na fig. 15 para o potencial de 50 mV sugerem que para t = 40 minutos o processo de corrosão está ocorrendo em larga escala e de maneira uniforme, ou seja, a taxa de formação de íons Fe²⁺ é a mesma durante a realização do experimento. Porém, a corrosão observada é generalizada, não sendo observada a formação de nenhum pite, caracterizado por região com aumento muito expressivo da corrente local.

Para o experimento realizado em t = 75 minutos (B) nota-se diminuição da corrente, indicativo de que o processo ocorre com menor intensidade eventualmente como resultado do início do processo de formação do filme de proteção.



Figura 15 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ saturada de argônio para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

4.5.2 . Imagem SECM para solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de O₂.

Em seguida, foram obtidas imagens utilizando a solução em meio contendo O₂. As primeiras imagens foram obtidas polarizando-se o substrato no OCP, -60 mV, novamente em dois tempos diferentes, 40 e 75 minutos.

Primeiramente, cumpre destacar que as correntes medidas no sistema aerado (ordem de μ A) são significativamente maiores do que as obtidas em sistema sem O₂ (ordem de nA). Além disso, diferentemente do que foi observado na fig . 14, na fig. 16 observa-se um aumento de corrente de t = 40 minutos (A) para t = 75 minutos (B). Constatou-se que neste intervalo de tempo existe um aumento na liberação de íons Fe²⁺ provenientes do substrato, como consequência da maior taxa de corrosão nessa condição experimental.



Figura 16 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -60 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Experimentos foram então repetidos no potencial de 50 mV (fig. 17), região na qual ocorre a produção de pites metaestáveis devido ao início do processo de nucleação. Observa-se uma região de baixa corrente para t = 75 minutos (B), a qual corresponde a uma região com menor liberação de Fe²⁺. Isso sugere que nesta região não ocorreu o completo rompimento da camada de proteção. Todavia, para t = 40 minutos (A) a corrente de mantém constante e baixa, indicando que a camada de proteção não sofreu danos.

Assim como nos experimentos em meio de argônio, observou-se o processo de corrosão, porém apenas corrosão generalizada, não sendo observado nenhum pite ao longo da área estudada.



Figura 17 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ contendo O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV , v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

4.5.3 . Análise da influência do O₂ em experimentos SECM em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Com o objetivo de analisar a influência do O_2 no processo de corrosão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, foram comparadas as imagens SECM obtidas na presença e na ausência de O_2 . A fig. 18 mostra imagens de experimentos feitos no OCP para t = 40 minutos e observa-se menor corrente no caso da solução borbulhada com argônio, confirmando a importância do O_2 no processo de oxidação do substrato.



Figura 18 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para t = 40 min: A – ausência de O₂ e B – contendo O₂. E = (A) -311mV ; (B) -60mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Quando comparadas soluções estudadas nas mesmas condições de potencial (E = 50 mV) e tempo (t = 40 minutos), observa-se que a corrosão é mais expressiva na solução saturada de argônio (fig. 19A), pois nesta condição a formação da camada de óxido protetora é dificultada pelo fato de o meio não possuir agente oxidante (O_2).



Figura 19 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para t = 40 min: A – ausência de O₂ e B – contendo O₂ . E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

4.5.4 . Imagem SECM para solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂.

Também foram realizados experimentos em solução contendo mais cloreto (0,5 mol L⁻¹), na ausência de O₂. As primeiras imagens foram obtidas polarizando-se o substrato em -72 mV, potencial que corresponde ao OCP. As imagens foram obtidas em 40 e 75 minutos (fig. 20).

De maneira similar ao que ocorreu nos experimentos com a solução menos concentrada em cloreto (0,1 mol L⁻¹), observou-se queda na corrente comparando-se os dados obtidos em t = 40 minutos com os referentes a t = 75 minutos. Caracteriza-se, dessa forma, uma menor dissolução da amostra para tempos maiores, como consequência do estabelecimento da camada de óxido.



Figura 20 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = -72 mV , v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Experimentos com solução mais concentrada em cloreto (0,5 mol L⁻¹) e na ausência de O₂ foram executados aplicando 50 mV ao substrato. Nessa situação experimental observou-se a formação de pites (figura 20), caracterizados pelo elevado pico de corrente em regiões bem localizadas em decorrência do rompimento local da camada de óxido e subsequente liberação de íons Fe²⁺. O caráter metaestável dos pites observados é confirmado ao se analisar os resultados do experimento em t = 75 minutos, no qual não se observou a continuidade da ocorrência do referido fenômeno.



Figura 21 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂ para: A – t = 40 min e B – t = 75 min. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

4.5.5 . Análise da influência da concentração de cloreto em experimentos SECM

Comparando-se as imagens obtidas no OCP em t = 40 minutos em experimentos realizados com as soluções contendo cloreto 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂, nota-se que a corrente é muito maior ao se trabalhar com a solução mais concentrada (fig. 22). Assim, depreende-se que em meio contendo mais cloreto a oxidação da amostra é mais expressiva e ocorre maior formação de íons Fe²⁺, concluindo-se que o processo de corrosão é favorecido nessa condição experimental.



Figura 22 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCl na ausência de O_2 em diferentes concentrações para t = 40 min: A – 0,1 mol L⁻¹ e B – 0,5 mol L⁻¹. E = (A) -311 mV; (B) -72 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

A influência da concentração de cloreto no processo de corrosão da amostra foi também estudada aplicando-se o potencial de 50 mV ao substrato. Os experimentos foram realizados com as soluções contendo cloreto 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂. Conforme observa-se na fig. 23, há maior liberação de íons Fe²⁺ para o meio ao se trabalhar com a solução menos concentrada em cloreto, já que a camada de óxido obtida nesta situação não está ainda totalmente constituída devido à menor taxa de corrosão.



Figura 23 – Imagens do substrato obtidas em solução de NaCI na ausência de O₂ em diferente concentrações para t = 40 min: A – 0,1 mol L⁻¹ e B – 0,5 mol L⁻¹. E = 50 mV, v = 25 μ m s⁻¹, experimentos realizados com microeletrodo de Pt, r = 9,5 μ m.

Porém, conforme é observado na fig. 20A, para a solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ existe a ocorrência de pites metaestáveis, indicando a ocorrência de um processo de corrosão localizada. De outro lado, para a solução menos concentrada observa-se somente um processo de corrosão generalizada.

5. Conclusões

Os estudos de corrosão realizados no presente trabalho com amostra de aço 304 corroboram informações da literatura sobre o processo. Ao se trabalhar com solução de cloreto contendo O₂, meio mais agressivo do que na ausência de O₂, observou-se que o OCP é mais positivo devido à maior facilidade de formação de uma camada protetora de óxido. O mesmo comportamento foi observado para solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂, que é mais agressiva do que a solução de NaCl 0,1mol L⁻¹ nas mesmas condições experimentais. Em função da maior facilidade de formação da camada protetora é maior e, como resultado, obtém-se OCP mais positivo na solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Ao se polarizar o substrato em potencial mais positivo que o OCP, notou-se um aumento na taxa de corrosão.

Com base nos resultados obtidos com a microscopia eletroquímica de varredura, pode-se observar que para a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na ausência de O₂ ocorre a formação da camada protetora para t = 40 minutos ao se trabalhar no OCP (-311 mV). Dados obtidos em 50 mV, para o mesmo tempo, mostram rompimento generalizado da camada de proteção, enquanto que para t = 75 minutos foi observado processo de reestruturação. Para a solução de mesma concentração, mas na presença de O₂, observou-se o rompimento da camada de proteção para t = 75 minutos quando o substrato encontrava-se polarizado no OCP (-60 mV), enquanto que, em 50 mV, foi observado para o mesmo tempo que não ocorreu o rompimento da camada de proteção em uma determinada região da superfície analisada. O processo de formação de pite foi observado na solução NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de O₂, mesmo com o estudo ocorrendo em um potencial (50 mV) relativamente mais próximo do OCP (-72 mV) do que do potencial de pite (397 mV), chamado potencial de pite metaestável. O não aparecimento deste fenômeno de corrosão na imagem obtida depois de 75 minutos apenas reforça a existência do fenômeno transiente (pite metaestável).

Em resumo, os resultados obtidos com a SECM demonstram que a técnica é uma poderosa ferramenta para análise de reatividade em microambientes. Essa característica da técnica é especialmente vantajosa para investigações envolvendo processos de corrosão, porque a caracterização in-situ da topografia e da dinâmica do processo de dissolução do metal pode ser feita em escala micrométrica. A possibilidade de uso da SECM em vários modos de operação e com diferentes mediadores redox permite a obtenção de informações sobre o processo de corrosão local em tempo real, com aplicações envolvendo a formação de defeitos microscópicos e de filmes passivantes, eficiência de filmes protetores, inibidores de corrosão, eletrodissolução, entre outros.

6. Referências Bibliográficas

ABODI, L. C. et al. Simulated and measured response of oxygen SECMmeasurements in presence of a corrosion process. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 556–563, nov. 2014.

ATKINS, P. W. Físico-Química Vol.3. 7. ed. São Paulo: LTC - Livros técnicos e Científicos, 2004.

BALTES, N.; HEINZE, J. Imaging local proton fluxes through a polycarbonate membrane by using scanning electrochemical microscopy and functionalized alkanethiols. **Chemphyschem**, v. 10, n. 1, p. 174–179, 2009.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Application. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARD, A. J.; MIRKIN, M. V. **Scanning Electrochemical Microscopy**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARD, J. et al. Scanning Electrochemical Microscopy: A new technique for the characterization and modification of surfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, p. 357–363, 1990.

BARKER, A. L. et al. Scanning electrochemical microscopy: beyond the solid/liquid interface. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1-3, p. 223–240, abr. 1999.

CASILLAS, N. Scanning Electrochemical Microscopy of Precursor Sites for Pitting Corrosion on Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 9, p. L142, 1993.

CASILLAS, N. et al. Pitting Corrosion of Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 3, p. 636–642, 1994.

CHING, S.; DUDEK, R.; TABET, E. Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 602–605, 1994.

DAVOODI, A. et al. In Situ Investigation of Localized Corrosion of Aluminum Alloys in Chloride Solution Using Integrated EC-AFM/SECM Techniques. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 6, p. B21, 2005.

DEMAILLE, C.; UNWIN, P. R.; BARD, A. J. Electrochemical Microscopy. 33. Application to the Study of ECE/DISP Reactions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 33, p. 14137–14143, 1996. DONG, C. F. et al. In Situ Characterization of Pitting Corrosion of Stainless Steel by a Scanning Electrochemical Microscopy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 3, p. 406–410, 29 mar. 2011.

ECKHARD, K. et al. Constant-distance mode AC-SECM for the visualisation of corrosion pits. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1793–1797, jul. 2007.

ENGSTROM, R. C. et al. Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 844–848, 1986.

GABRIELLI, C. et al. A SECM assisted EQCM study of iron pitting. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7706–7714, 2007.

GABRIELLI, C. et al. Single pit on iron generated by SECM. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 25, p. 7539–7548, out. 2008.

GONZÁLEZ, S. et al. Scanning electrochemical microscopy for the investigation of localized degradation processes in coated metals: Effect of oxygen. **Corrosion Science**, v. 53, n. 5, p. 1910–1915, maio 2011.

GONZÁLEZ-GARCÍA, Y. et al. Electrochemistry Communications A combined redox-competition and negative-feedback SECM study of self-healing anticorrosive coatings. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 10, p. 1094–1097, 2011.

IZQUIERDO, J. et al. Scanning electrochemical microscopy for the investigation of corrosion processes: Measurement of Zn2+ spatial distribution with ion selective microelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 398–403, jan. 2012.

IZQUIERDO, J. et al. Imaging Local Surface Reactivity on Stainless Steels 304 and 316 in Acid Chloride Solution using Scanning Electrochemical Microscopy and the Scanning Vibrating Electrode Technique. **Electrochimica Acta**, v. 134, p. 167–175, jul. 2014.

KWAK, J.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy - Theory of the feedback mode. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 1221–1227, 1989.

LIMA, A. S. Uso da microscopia eletroquímica no estudo da dinÇamica de processos eletródicos em superfícies funcionalizadas. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.

MARQUES, A. G. et al. Electrochimica Acta SECM imaging of the cut edge corrosion of galvanized steel as a function of pH. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 238–245, 2015.

MIRKIN, M. V. Recent advances in scanning electrochemical microscopy. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 5, p. A177–A182, 1996.

NIU, L. et al. Application of scanning electrochemical microscope in the study of corrosion of metals. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 17, p. 4511–4521, 14 jun. 2009.

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Métodos para Fabricação de Microeletrodos Visando a Detecção em Microambientes. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1306–1314, 2009.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estrutura Metálicas, v.2. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológcas, 1993a.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estrutura Metálicas, v.1**. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológcas, 1993b.

PEDROTTI, J. J.; ANGES, L.; GUTZ, I. G. R. Minituarizared Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

PELLISIER, M. et al. No TitleOptimized Preparation and Scanning Electrochemical Microscopy Analysis in Feedback Mode of Glucose Oxidase Layers Grafted onto Conducting Carbon Surfaces. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 9086–9095, 2008.

PUST, S. E.; MAIER, W.; WITTSTOCK, G. Investigation of Localized Catalytic and Electrocatalytic Processes and Corrosion Reactions with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). **Z. Phys. Chem.**, v. 222, p. 1463–1517, 2008.

SENOZ, C. et al. SECM and SKPFM Studies of the Local Corrosion Mechanism of Al Alloys - A Pathway to an integrated SKP-SECM System. **Electroanalysis**, v. 24, n. 2, p. 239–245, 2012.

SOUTO, R. M.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S. Evaluation of the corrosion performance of coil-coated steel sheet as studied by scanning electrochemical microscopy. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1637–1643, jun. 2008.

TANABE, H.; MISAWA, T. Observation of Dynamic Reacting Species at Pit Precursors of Nitrogen-bearing Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 36, n. 7, p. 787–792, 1996.

TANABE, H.; YAMAMURA, Y.; MISAWA, T. In situ ionic imaging for pitting corrosion sites on austenitic stainless steels with scanning electrochemical microscopy. **Materials Science Forum**, v. 188, p. 991–1000, 1995.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006. VÖLKER, E.; INCHAUSPE, C. G.; CALVO, E. J. Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 179–183, jan. 2006.

WIPF, D. Initiation and study of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. **Colloids and Surfaces**, v. 93, p. 251–261, 1994.

WIPF, D.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy .10. high resolution imaging of active sites on an electrode surfaceitle. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, n. 5, p. L4–L6, 1991.

WITTSTOCK, G. et al. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 10, p. 1584–617, jan. 2007.

YOGERSWARAN, U.; THIAGARAJAN, S.; CHEN, S.-M. Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid. **Analytical Chemistry**, v. 365, n. 1, p. 122–131, 2007.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Victor Ferreira Gomes da Silva

Local e data de nascimento: São Paulo, 22 de agosto de 1989

EDUCAÇÃO

Ensino Fundamental e Médio: Colégio Jardim São Paulo Unidade I, São Paulo, 2006

Graduação: Universidade Federa de São Paulo – Departamento de Química, São Carlos – SP, 2012 (Bacharel em Química)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2010: Sistemas Nanometricos auto organizados (carga horária: 12h). XXX Escola de Verão em Química Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira – UFSCar, São Carlos, SP.

OCUPAÇÃO

Bolsista PIBIC CNPq – 09/2009 – 07/2010

Bolsista Mestrado CNPq – 08/2012 – 07/2014

PUBLICAÇÕES

Resumos Publicados em anais de Congressos

SANTOS, C. S. ; LIMA, A. S. ; SILVA, V. F. G. ; BERTOTTI, M. . Construção de microeletrodo sensor de pH para aplicação em Microscopía Eletroquímica de Varredura. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013,

Campos do Jordão. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013.

SILVA, V. F. G. ; Siqueira, J. L. P. ; Carlos, Ivani A. . Estudo de um banho para eletrodeposição de Cobalto.. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica-UFSCar, 2010, São Carlos. XVIII Congresso de Iniciação Científica-UFSCar, 2010.

SILVA, V. F. G. ; Siqueira, J. L. P. ; Carlos, Ivani A. . Estudo Voltamétrico da eletrodeposição de Cobalto. In: XVIII SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2010, São Paulo. XVIII SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2010.