



## MAPEAMENTO DE CORROSÃO LOCALIZADA ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E DE IMAGEM

Gil Roberto Vieira Pinheiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientadores: Luiz Pereira Calôba  
José Antônio da Cunha  
Ponciano Gomes

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2018

MAPEAMENTO DE CORROSÃO LOCALIZADA ATRAVÉS DE TÉCNICAS  
ELETROQUÍMICAS E DE IMAGEM

Gil Roberto Vieira Pinheiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Examinada por:

---

Prof. Luiz Pereira Calôba, Dr.Ing.

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Marley Maria Bernardes Rebuzzi Vellasco, D.Sc.

---

Prof. Alysson Helton Santos Bueno, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Mariane Rembold Petraglia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO DE 2018

Pinheiro, Gil Roberto Vieira

Mapeamento de Corrosão Localizada Através de Técnicas Eletroquímicas e de Imagem/Gil Roberto Vieira Pinheiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 170 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Luiz Pereira Calôba

José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Elétrica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 124 – 129.

1. corrosão localizada.
  2. ruído eletroquímico.
  3. processamento de imagens.
  4. mapeamento de corrosão localizada.
  5. detecção de corrosão.
  6. indicador químico.
- I. Calôba, Luiz Pereira *et al.*  
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

*À Deus, criador da natureza e  
suas maravilhas.*

*À minha amada esposa, Ana  
Cristina, meus filhos, netos e  
familiares.*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer imensamente aos Professores José Antônio da Cunha Ponciano Gomes e Luiz Pereira Calôba, por toda a orientação e ajuda para a conclusão deste trabalho.

À minha esposa, Ana Cristina, cujo apoio em momentos importantes permitiu concluir este trabalho.

À Petrobras - Petróleo Brasileiro S.A., grandiosa empresa que apoia o desenvolvimento tecnológico brasileiro, o crescimento profissional e a capacitação de seus empregados.

Aos meus ex-gerentes e colegas da Petrobras, que me apoiaram e auxiliaram. Sem os quais, este trabalho não seria alcançado.

À toda a equipe de técnicos e engenheiros do LabCorr (Laboratório de Corrosão).

À todos os amigos do LabCorr.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## MAPEAMENTO DE CORROSÃO LOCALIZADA ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E DE IMAGEM

Gil Roberto Vieira Pinheiro

Fevereiro/2018

Orientadores: Luiz Pereira Calôba

José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Elétrica

Este trabalho propõe uma técnica singular para detectar a corrosão localizada em aços inoxidáveis, utilizando colorimetria e processamento de imagem. O método colorimétrico proposto, baseia-se num indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ . As técnicas eletroquímicas tradicionais conseguem detectar processos de corrosão localizada, mas não informam a localização dos mesmos em uma superfície metálica, nem identificam múltiplos processos de corrosão. A técnica apresentada será comparada com testes de medição de potencial em circuito aberto (OCP), polarização anódica e ruído eletroquímico, utilizando algumas amostras metálicas de aço inoxidável AISI 304L, imersas em soluções de NaCl em concentrações de 1M e 3M. A principal vantagem dos métodos colorimétricos é que fornecem um meio simples para determinar quantidades inferiores a partes por milhão de íons  $Fe^{2+}$ . Além disso, será apresentado um parâmetro de intensidade de corrosão, que contabiliza as áreas com formação de complexo químico, baseado no processamento de imagens, para avaliar a intensidade dos processos de corrosão localizada.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## MAPPING OF LOCALIZED CORROSION THROUGH ELECTROCHEMICAL AND IMAGING TECHNIQUES

Gil Roberto Vieira Pinheiro

February/2018

Advisors: Luiz Pereira Calôba

José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Electrical Engineering

This work proposes a unique technique to detect localized corrosion in stainless steels, using colourimetry and image processing. The proposed colourimetric method is based on a chemical indicator of  $Fe^{2+}$  ions. Traditional electrochemical techniques are able to detect localized corrosion processes, but do not report their location on a metal surface, nor do they identify multiple corrosion processes. The technique presented will be compared with open circuit potential measurement (OCP), anodic polarization and electrochemical noise tests, using some metal samples of stainless steel AISI 304L, immersed in NaCl solutions in concentrations of 1M and 3M. The chief advantage of colourimetric methods is that they provide a simple means for determining minute quantities of  $Fe^{2+}$  ions, less than parts per million. Furthermore, a corrosion intensity parameter is presented that uses the area of the coloured indicator to evaluate localized corrosion processes.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Organização do Trabalho . . . . .	4
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 A Corrosão em Materiais Metálicos . . . . .	5
2.1.1 A Corrosão Localizada . . . . .	6
2.2 A Interface Eletrodo-Eletrólito . . . . .	10
2.2.1 Interfaces Não-Faradáicas . . . . .	12
2.3 Técnicas de Monitoração de Corrosão . . . . .	13
2.4 O Potencial de Circuito Aberto (OCP) . . . . .	14
2.4.1 Análise do OCP como Ruído Eletroquímico . . . . .	16
2.5 O Ruído Eletroquímico . . . . .	17
2.5.1 Arranjos de Eletrodos para Medição de Ruído . . . . .	20
2.5.2 Análise de Sinais de Ruído Eletroquímico . . . . .	22
2.6 Técnicas de Imagem . . . . .	25
<b>3 Metodologias e Materiais Utilizados</b>	<b>28</b>
3.1 A Espectrometria e Colorimetria . . . . .	29
3.1.1 A Colorimetria . . . . .	32
3.2 O Indicador Químico . . . . .	36
3.2.1 Formação do Complexo Fe-BIPY . . . . .	36
3.2.2 Resposta Óptica do Complexo Fe-BIPY . . . . .	38
3.3 Os Espaços de Cor RGB e HSV . . . . .	39
3.4 O Colorímetro por Reflexão . . . . .	41

3.4.1	Lente Objetiva . . . . .	44
3.4.2	Câmera Digital . . . . .	50
3.4.3	Captura e Processamento de Imagem . . . . .	52
3.4.4	Aquisição e Processamento de Sinais . . . . .	53
3.4.5	Aplicando o Espaço HSV num Colorímetro . . . . .	54
3.4.6	Vantagens do Padrão HSV sobre o RGB . . . . .	56
3.4.7	Determinação do Parâmetro RA(Reddish Area) . . . . .	57
3.4.8	Verificação da Resposta do Colorímetro . . . . .	64
3.5	Localização da Corrosão Através de Ruído Eletroquímico . . . . .	67
3.6	A Medição do OCP e a Polarização Anódica . . . . .	71
3.6.1	A Polarização Anódica . . . . .	71
3.7	A Célula Eletroquímica . . . . .	74
3.7.1	Construção da Célula Eletroquímica . . . . .	74
3.7.2	Composição Química dos Eletrólitos . . . . .	76
3.7.3	Composição Química dos Eletrodos . . . . .	76
3.8	Procedimentos de Teste . . . . .	77
3.8.1	Procedimento de Teste de OCP e Polarização Anódica . . . . .	77
3.8.2	Procedimento de Teste de Ruído Eletroquímico . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Apresentação, Discussão e Análise de Resultados dos Testes</b>	<b>79</b>
4.1	Identificação dos Testes . . . . .	80
4.2	Testes de Medição de OCP e Polarização . . . . .	81
4.3	Etapa de Medição de OCP com 1M de NaCl . . . . .	86
4.4	Etapa de Polarização com 1M de NaCl . . . . .	91
4.5	Testes com 3M de NaCl . . . . .	93
4.6	Ruído Eletroquímico nas Medições de OCP . . . . .	98
4.7	Ruído Eletroquímico com 3M de NaCl . . . . .	100
4.7.1	Mapeamento Elétrico de Corrosão Localizada . . . . .	112
4.7.2	Análise da Sequência EN1-3M . . . . .	112
4.7.3	Análise da Sequência EN2-3M . . . . .	114
4.7.4	Análise da Sequência EN3-3M . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Conclusões, Contribuições e Trabalhos Futuros</b>	<b>120</b>
5.1	Conclusões . . . . .	120
5.2	Contribuições do Trabalho . . . . .	122
5.3	Trabalhos Futuros . . . . .	122
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>124</b>
<b>A</b>	<b>Artigos Completos Submetidos e Apresentados</b>	<b>130</b>

A.1	Artigo completo submetido em periódico . . . . .	130
A.2	Artigo completo apresentado em congresso . . . . .	153
<b>B</b>	<b>Testes com Cubetas</b>	<b>167</b>

# Lista de Figuras

2.1	Mecanismos de corrosão, ref.: [1]. . . . .	6
2.2	Início, crescimento e passivação de pite de corrosão. . . . .	8
2.3	Corrosão por pite, ref.: [2] . . . . .	9
2.4	Formatos de pites de corrosão, ref.: [3]. . . . .	9
2.5	Distribuição de cargas numa interface eletrodo-eletrólito não Faradáica - adaptação: [4]. . . . .	10
2.6	Interface eletrodo-eletrólito do tipo Faradáica - adaptação: [4] . . . .	11
2.7	Modelo de dupla camada iônica - adaptação: [5]. . . . .	13
2.8	Medição do potencial de circuito aberto (OCP). . . . .	15
2.9	Potencial de circuito aberto (OCP) num eletrodo de aço inoxidável 304L em solução de NaCl, ref.: [6]. . . . .	15
2.10	Corrente e potenciais de ruído eletroquímico gerados na corrosão localizada, adaptação: [7], [2]. . . . .	18
2.11	Medição do ruído eletroquímico, ref.: [7]. . . . .	19
2.12	Sinais de corrente e tensão obtidos num teste de ruído eletroquímico. . . . .	19
2.13	Medição de ruído eletroquímico, arranjos tipos 1 e 2 da tabela 2.2. . . . .	20
2.14	Remoção de tendência de um sinal de ruído eletroquímico, ref.: [8]. . . . .	23
3.1	Arranjo básico de espectrômetro, ref.: [9]. . . . .	29
3.2	A absorção de luz num espectrômetro (a concentração na cubeta é homogênea), ref.: [9]. . . . .	30
3.3	A absorção de luz num espectrômetro, com gradiente de concentração na cubeta. À direita, o coeficiente de absorção luminosa $\alpha(z)$ . . . . .	31
3.4	Arranjo básico de colorímetro. . . . .	32
3.5	Cores absorvidas e transmitidas num colorímetro sob luz branca. . . . .	33
3.6	A absorção de luz num colorímetro. . . . .	34
3.7	Distribuição espectral do feixe de saída ( $I_1$ ) do colorímetro. Absorção nas regiões do azul e verde, pico de resposta em $\lambda = 650\text{nm}$ (tom avermelhado) . . . . .	34

3.8	Distribuição espectral do feixe de saída ( $I_1$ ) do colorímetro. Absorção nas regiões do azul e vermelho, pico de resposta em $\lambda = 550\text{nm}$ (tom esverdeado). . . . .	35
3.9	Fórmula da 2-2'-bipiridina ( $C_5H_4N$ ) <sub>2</sub> . . . . .	36
3.10	Configuração eletrônica do íon $Fe^{2+}$ (estrutura octaédrica e número de coordenação 6) . . . . .	37
3.11	Reação de formação do íon complexo Fe-BIPY [10]. . . . .	37
3.12	Espectro de absorção de luz do complexo Fe-BIPY. . . . .	38
3.13	O modelo cúbico do espaço de cor RGB, ref.: [11]. . . . .	39
3.14	O modelo cônico do espaço de cor HSV, referência: [11]. . . . .	40
3.15	Conversão de RGB para HSV, referência: [11] . . . . .	41
3.16	Diagrama básico do colorímetro por reflexão, desenvolvido neste trabalho. . . . .	41
3.17	Ângulo relativo ( $\beta$ ) entre o eixo de lixamento e o eixo óptico (EO). . . . .	43
3.18	Arranjo óptico e geométrico do colorímetro por reflexão implementado. . . . .	45
3.19	Foto do colorímetro por reflexão construído. . . . .	45
3.20	Formação de imagem numa câmera digital, [12]. . . . .	46
3.21	Lente utilizada (Panasonic - 25mm, f/1.4, M4/3, C mount). . . . .	47
3.22	Fotografia de objetos submersos (ângulos de imagem: $\alpha_1 < \alpha_2$ ). . . . .	47
3.23	Ajuste correto de abertura - pontos A e B devem estar focalizados. . . . .	48
3.24	Profundidades de campo e de foco, ref.: [12]. . . . .	49
3.25	Rejeição de objetos fora da profundidade de campo. . . . .	50
3.26	Câmera MD500 e acessórios, ref.: [13]. . . . .	50
3.27	Sistema de coleta de dados - Testes de OCP e Polarização + Imagem. . . . .	53
3.28	Sistema de coleta de dados - Testes de Ruído Eletroquímico + Imagem. . . . .	54
3.29	O espectro de cores visíveis. . . . .	54
3.30	Os matizes do padrão HSV, corte em $H = 0^\circ$ . . . . .	55
3.31	Os matizes do padrão HSV, corte em $H = 315^\circ$ e apresentados em ordem decrescente. . . . .	55
3.32	Pontos limites de operação (A e B) do colorímetro HSV. . . . .	56
3.33	Representação de matizes nos padrões HSV e RGB. . . . .	57
3.34	Detecção de complexo químico. . . . .	58
3.35	Fina camada de complexo Fe-BIPY, logo acima de um eletrodo (após o término de um teste de polarização). . . . .	59
3.36	Concentração e difusão de complexo Fe-BIPY, próximo à região de pite num eletrodo, adaptação: [2]. . . . .	60
3.37	Formação de complexo químico junto à um pite - $c(z)$ é a concentração de complexo de Fe-BIPY no eixo z. . . . .	61
3.38	Matiz de cor (Hue-H) junto à um pite. . . . .	62

3.39	Cálculo de RA em duas regiões com gradiente radial de H. . . . .	63
3.40	Histogramas HSV - eletrodo em água pura, ausência de complexo Fe-BIPY. . . . .	65
3.41	Histogramas HSV - eletrodo ao final de teste, máxima concentração de complexo Fe-BIPY. . . . .	65
3.42	Histogramas HSV - teste de OCP, com 1M de NaCl. . . . .	65
3.43	Mapeamento 2D de H - teste de OCP, com 1M de NaCl. . . . .	66
3.44	<b>Caso 1</b> - eletrodos sem corrosão. . . . .	68
3.45	<b>Caso 2</b> - corrosão no eletrodo 1. . . . .	68
3.46	<b>Caso 3</b> - corrosão no eletrodo 2. . . . .	68
3.47	<b>Caso 4</b> - corrosão no eletrodo 3. . . . .	69
3.48	<b>Caso 5</b> - corrosão nos eletrodos 1 e 2. . . . .	69
3.49	<b>Caso 6</b> - corrosão nos eletrodos 1 e 3. . . . .	69
3.50	<b>Caso 7</b> - corrosão nos eletrodos 2 e 3. . . . .	70
3.51	<b>Caso 8</b> - corrosão nos 3 eletrodos. . . . .	70
3.52	O potenciostato. . . . .	71
3.53	Diagrama elétrico de um potenciostato, ref.: [14]. . . . .	72
3.54	Sinais do teste de polarização anódica. . . . .	73
3.55	Célula eletroquímica construída. . . . .	75
4.1	Imagens, histogramas HSV e mapeamento H - Estampas de tempo. . . . .	85
4.2	Gráficos de RA e OCP, Seq1-1M. . . . .	88
4.3	Gráficos de RA e POL, Seq1-1M. . . . .	88
4.4	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq1-1M. . . . .	88
4.5	Gráficos de RA e OCP, Seq2-1M. . . . .	89
4.6	Gráficos de RA e POL, Seq2-1M. . . . .	89
4.7	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq2-1M. . . . .	89
4.8	Gráficos de RA e OCP, 1M Seq3-1M. . . . .	90
4.9	Gráficos de RA e POL, Seq3-1M. . . . .	90
4.10	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq3-1M. . . . .	90
4.11	Gráficos de RA e OCP, Seq4-3M. . . . .	95
4.12	Gráficos de RA e POL, Seq4-3M. . . . .	95
4.13	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq4-3M. . . . .	95
4.14	Gráficos de RA e OCP, Seq5-3M. . . . .	96
4.15	Gráficos de RA e POL, Seq5-3M. . . . .	96
4.16	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq5-3M. . . . .	96
4.17	Gráficos de RA e OCP, Seq6-3M. . . . .	97
4.18	Gráficos de RA e POL, Seq6-3M. . . . .	97
4.19	Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq6-3M. . . . .	97

4.20	Comparação das PSD - 1M e 3M. . . . .	99
4.21	Gráficos de RA, $E_n$ e $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 1). . . . .	102
4.22	Gráficos de RA, $E_n$ e $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 2). . . . .	103
4.23	Gráficos de RA, $E_n$ e $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 3). . . . .	104
4.24	Gráficos de RA, $E_n$ e $I_n$ , sequência EN2-3M (eletrodo 1). . . . .	105
4.25	Gráficos de RA, $E_n$ e $I_n$ , sequência EN2-3M (eletrodo 2). . . . .	106
4.26	Gráficos de RA (eletrodo 3), $E_n$ e $I_n$ , sequência EN2-3M. . . . .	107
4.27	Gráficos de RA (eletrodo 1), $E_n$ e $I_n$ , sequência EN3-3M. . . . .	108
4.28	Gráficos de RA (eletrodo 2), $E_n$ e $I_n$ , sequência EN3-3M. . . . .	109
4.29	Gráficos de RA (eletrodo 3), $E_n$ e $I_n$ , sequência EN3-3M. . . . .	110
4.30	Objetos de imagem x transitórios em $E_n$ e $I_n$ . . . . .	113
4.31	Evento de imagem x transitórios $E_n \uparrow$ e $I_n \uparrow$ . . . . .	115
4.32	Eventos de imagem x transitórios $E_n \uparrow$ e $I_n \downarrow$ . . . . .	115
4.33	Eventos de imagem x transitórios $E_n \uparrow$ e $I_n \downarrow$ (de maior duração). . . . .	115
4.34	Detecção de objetos. . . . .	116
4.35	Eventos de imagem x transitórios $E_n \downarrow$ e $I_n < 2nA$ ( $\simeq 0$ ). . . . .	116
4.36	Acúmulo de complexo colorido no eletrodo 3, se dissipa no transitório negativo de $E_n$ . . . . .	117
4.37	Eventos de imagem x transitórios $E_n \uparrow$ e $I_n \downarrow$ . . . . .	117
4.38	Imagem em perspectiva dos 3 eletrodos, mostrando 4 regiões de concentração de complexo. . . . .	119
B.1	Teste com diversas concentrações de $Fe^{2+}$ . . . . .	168
B.2	Histogramas com 0 ppm de $Fe^{2+}$ . . . . .	169
B.3	Curva de resposta do colorímetro. . . . .	169
B.4	Pontos limites do teste com cubetas. . . . .	170

# Lista de Tabelas

2.1	Técnicas para Monitoração de Corrosão - referência: [15] . . . . .	14
2.2	Arranjos típicos de eletrodos para a medição de ruído eletroquímico, ref.: [7] . . . . .	20
3.1	Composição química dos eletrodos, aço inox AISI 304L. . . . .	76
4.1	Identificação dos testes. . . . .	80
4.2	Etapas e sub-etapas de teste. . . . .	81
4.3	Estampas de tempo e respectivos eventos no teste. . . . .	82
4.4	Resumo da medição de OCP nas sub-etapas de teste. . . . .	83
4.5	Sumário comparativo dos testes com 1M e 3M de NaCl. . . . .	84
4.6	Comparação dos testes de OCP e ruído eletroquímico. . . . .	100
4.7	Teste de ruído eletroquímico - estampas de tempo e eventos associados. . . . .	101
4.8	Intervalos de tempo x Processos eletroquímicos e objetos de imagem associados. . . . .	101
4.9	Informações relativas às sequências de teste EN1-3M, EN2-3M e EN3-3M. . . . .	111

# Lista de Abreviaturas

A/D	Analog to Digital
AISI	American Iron and Steel Institute
AMPOP	Amplificador Operacional
ASTM	American Society for Testing and Materials
BIPY	Bipiridina
CE	Counter Electrode
D/A	Digital to Analog
EN	Electrochemical Noise
EO	Eixo do sistema óptico
ER	Electrical Resistance
FFT	Fast Fourier Transform
Fe-BIPY	Complexo Fe-bipiridina
fps	Frames per Second
H	Hue - componente do padrão HSV
HIA	High Impedance Amplifier
HSV	Hue, Saturation and Value
IHP	Inner Helmholtz Plane
IPE	Ideal Polarized Electrode

IR	Infrared Radiation
MAR	Moving Average
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Open Circuit Potential
OHP	Outer Helmholtz Plane
PSD	Power Spectral Density
RA	Reddish Area
RE	Reference Electrode
RGB	Red, Green and Blue
S	Saturation - componente do padrão HSV
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
SRET	Scanning Reference Electrode Technique
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
S/N	Signal to Noise Ratio
UV	Ultraviolet Radiation
V	Value - componente do padrão HSV
VIS	Visible Radiation
WE	Working Electrode
ZRA	Zero Resistance Ammeter

# Lista de Símbolos

$\alpha$	Coefficiente de absorção luminosa	
$A$	Absorbância luminosa	
$\vec{A}$	Vetor potencial magnético	$T.m$
$\beta_a$	Inclinação da curva de Tafel, região anódica	$V^{-1}$
$\beta_c$	Inclinação da curva de Tafel, região catódica	$V^{-1}$
$\omega$	Frequência	$rad.s^{-1}$
$\Phi$	Potencial espacial	$Volts(V)$
$\kappa$	Condutividade	Siemens.cm (S.cm)
$\nabla$	Operador gradiente: $\nabla = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}$	
$c$	Concentração de íons numa solução	$mol.m^{-3}$
$c_0$	Concentração na superfície de um eletrodo	
$c_\infty$	Concentração na massa da solução	
$C$	Capacitância,	Farad ( $F$ )
$C_p$	Capacitância de polarização	
$D$	Coefficiente de Difusão	$m^2.s^{-1}$
$\epsilon$	Coefficiente de absorção molar ou extinção	$litro.mol^{-1}.cm^{-1}$
$\delta_0$	Espessura da dupla camada iônica	
$E$	Potencial ou tensão	Volts ( $V$ )

$E_{cor}$	Tensão de corrosão	
$E_n$	Tensão de ruído eletroquímico	
$f$	Frequência	Hertz (Hz)
$F$	Constante de Faraday	$9.6485 \times 10^4 C.mol^{-1}$
$I$	Corrente elétrica	Amperes (A)
$I_{cor}$	Corrente de corrosão	
$I_n$	Corrente de ruído eletroquímico	
$J$	Densidade de corrente	$A.cm^{-2}$
$\vec{J}$	Vetor densidade de fluxo molar	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
$k$	Constante de Boltzmann	$1.38064852 \times 10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
$\lambda$	Comprimento de onda	metros ( $m$ )
$M$	Molaridade, ou concentração molar	$mol.l^{-1}$
$q$	Carga elétrica	Coulomb ( $C$ )
$q$	Carga elétrica do elétron	$1.60217662 \times 10^{-19} C$
$r$	Raio	metros ( $m$ )
$R$	Resistência elétrica	Ohms ( $\Omega$ )
$t$	Tempo	segundos ( $s$ )
$k$	Constante de Boltzmann	
$T$	Temperatura absoluta	Kelvin (K)
$\vec{u}$	Vetor velocidade	$m.s^{-1}$
$z$	Valência de um íon, variável de domínio da transformada Z	
$Z$	Impedância	Ohms ( $\Omega$ )
$Z(\omega)$	Impedância na frequência $\omega$	

# Capítulo 1

## Introdução

A corrosão é a transformação de um material ou liga metálica, pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos dessa corrosão. Frequentemente, a corrosão eletroquímica está associada à exposição do metal num meio condutor, no qual existem moléculas de água, juntamente com o oxigênio ou íons de hidrogênio.

Nas indústrias de processo de modo geral e nas instalações de produção, transporte e processamento de petróleo, os principais equipamentos que formam a infraestrutura desses sistemas são denominados equipamentos estáticos. Podem ser citados como exemplo desses, tubulações, colunas de perfuração, oleodutos, gasodutos, vasos de pressão, reatores, torres de fracionamento, permutadores de calor, separadores de produção, dessalgadoras, tanques e vasos de pressão.

A corrosão afeta e pode comprometer a integridade de todos os equipamentos estáticos, bem como as estruturas metálicas construtivas e de suportaçãõ industrial.

O monitoramento de instalações industriais em tempo real vem ganhando importância, principalmente quando estão envolvidas a segurança, a rentabilidade e a redução de custos operacionais. Na gestão dos equipamentos estáticos, um dos aspectos críticos é a determinação do grau de deterioração e a antecipação às falhas, que poderiam acarretar paradas não programadas, perdas materiais, riscos pessoais e ao meio ambiente. A monitoração viabiliza a adoção de medidas preventivas, como a injeção de inibidores de corrosão, a mudança nas condições de operação ou a parada preventiva para manutenção. A principal causa da deterioração e falhas nessa classe de equipamentos são os processos de corrosão.

Tradicionalmente, a avaliação da taxa de corrosão de um material é feita através da

medição da perda de massa; este método consiste na determinação da massa perdida de um material quando imerso numa solução corrosiva, decorrido um certo tempo.

Por outro lado, devido à natureza eletroquímica, que os processos de corrosão possuem, especialmente quando a água se encontra em estado líquido, métodos eletroquímicos modernos têm sido desenvolvidos para investigar a corrosão metálica e avaliar a cinética da corrosão. Contudo, nessas circunstâncias é necessário ter contato físico direto com o material, ou conectar amostras metálicas no interior de equipamentos à circuitos de medição. Isto nem sempre é possível ou adequado.

Há alguns métodos eletroquímicos atualmente utilizados para o mapeamento de processos de corrosão localizada, entre elas as técnicas eletroquímicas de varredura empregando um eletrodo de referência, que se desloca bem próximo à superfície de um eletrodo de trabalho, como as técnicas *Scanning Reference Electrode Technique* (SRET) e *Scanning Electrochemical Microscopy* (SECM), apresentadas em [16], [17] e [18]. Nessas técnicas eletroquímicas, um microeletrodo varre a superfície de um eletrodo metálico em velocidades extremamente reduzidas, que resulta na varredura com horas de duração num eletrodo de 1x1 mm de dimensão.

Outra técnica eletroquímica de varredura é a *Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET), apresentada em [19] e [20], que utiliza dois microeletrodos vibratórios e permite obter um mapeamento das correntes iônicas oriundas de espécies químicas relevantes para o processo corrosivo.

As técnicas eletroquímicas de varredura SRET, SECM e SVET tem em comum a demora na varredura da superfície, além disso, devido a natureza não estacionária dos processos de corrosão, que limita a eficácia na aplicação dessas técnicas em eletrodos com processos de corrosão de ocorrência espontânea e aleatória. Além disso, requerem equipamentos muito dispendiosos, frágeis, que demandam muitos cuidados em sua utilização e capacitação do usuário em seu manuseio.

Além das técnicas eletroquímicas, a ocorrência de corrosão numa amostra metálica pode ser determinada através de características da imagem, que denotem alterações morfológicas associadas a processos de corrosão, tal como a formação de um pite de corrosão. Cabe mencionar que um pite de corrosão, quando se inicia, pode ter dimensões microscópicas, da ordem de nanômetros, não sendo detectáveis em sua morfologia com a instrumentação óptica convencional. Além disso, a morfologia de processos meta-estáveis pode ser de difícil detecção, mesmo utilizando técnicas como a interferometria a laser, que pode discernir objetos da ordem de  $\lambda/2$ , numa laser verde,  $\lambda/2 = 262 \text{ nm}$  aproximadamente. Cabe comentar que os equipamentos ópticos baseados em interferometria possuem custo elevada, requerem pessoal

capacitado, manuseio cuidadoso dos equipamentos e condições de instalação adequadas. Por outro lado, quaisquer processos de corrosão localizada, meta-estáveis ou estáveis, liberam íons  $Fe^{2+}$  no eletrólito. Tais íons, se detectados, podem indicar a presença de processos corrosivos em curso ou numa fase ainda incipiente. De fato, a detecção de íons  $Fe^{2+}$  se trata de um método percussor de processos corrosivos. Testes mostraram que o indicador óptico tornou possível inclusive a detecção dos processos de estabilização da camada de passivação, quando ainda não haviam processos meta-estáveis em curso.

Este trabalho apresenta uma nova técnica para avaliação da corrosão, que utiliza colorimetria e técnicas de processamento de imagens, aliadas a um indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ . O indicador químico utilizado é a 2-2'-bipiridina (BIPY), que muda de cor, de incolor para avermelhado, na presença de íons  $Fe^{2+}$  liberados em processos de corrosão localizada.

A técnica de imagem proposta pode ser usada isoladamente para detectar e analisar processos de corrosão localizados, ou como complemento de técnicas eletroquímicas. Além disso, a técnica proposta permite localizar os processos de corrosão localizada em curso a cada instante, a partir de imagens obtidas periodicamente dos eletrodos submetidos à corrosão, bem como monitorar detalhadamente processos simultâneos de corrosão localizada. Para o estudo dos processos de corrosão em tempo real, a técnica de imagem proposta neste trabalho é consideravelmente mais simples, rápida e de custo muito mais baixo, quando comparada às técnicas eletroquímicas de varredura espacial SRET, SECM e SVET. A instrumentação óptica necessária também é mais robusta e de operação muito mais simples que os sistemas de microscopia por interferometria a laser.

Outra contribuição deste trabalho foi a criação de um parâmetro quantitativo (*Reddish Area* - RA) de severidade dos processos de corrosão em curso, este parâmetro se baseia no processamento de imagens, na totalização das áreas que apresentam processos de corrosão meta-estáveis ou estáveis. Este parâmetro será comparado com medições eletroquímicas de potencial (OCP), corrente de polarização e sinais de ruído eletroquímico.

Uma das vantagens do método proposto é dispensar o contato elétrico com a amostra em avaliação. O eletrodo pode ser avaliado à certa distância, através de uma janela óptica que possibilite a visualização do eletrodo de trabalho.

## 1.1 Organização do Trabalho

Este trabalho foi subdividido e organizado conforme a seguir:

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica.

O Capítulo 3 apresenta as Metodologias e Materiais utilizados, incluindo as técnicas de espectrometria e colorimetria, o indicador químico utilizado, o espaço de cor HSV e o colorímetro por reflexão implementado, o qual possibilitou a execução dos testes. Também são apresentados detalhes das técnicas de medição de OCP, polarização anódica e de ruído eletroquímico.

No Capítulo ?? são apresentados os resultados dos testes realizados, visando comparar a técnica de imagem proposta às técnicas eletroquímicas de medição de potencial (OCP), polarização anódica e ruído eletroquímico.

No Capítulo 4 são analisados, comparados e comentados os resultados dos testes apresentados no Capítulo ??.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões, as contribuições deste trabalho e algumas indicações de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 A Corrosão em Materiais Metálicos

A corrosão é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão. A corrosão metálica por mecanismo eletroquímico está associada à exposição do metal num meio no qual existem moléculas de água, juntamente com oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor.

Há muitas aplicações onde os metais ferrosos (aço-carbono, ferro fundido, aço-liga) continuam sendo os materiais mais adequados para utilização em estruturas expostas a atmosferas e fluidos em geral, sendo necessária a interposição de uma barreira protetora entre este metal e o meio como uma forma de proteção contra a corrosão.

Quando a corrosão ocorre na parte externa de equipamentos e estruturas é de verificação e controle mais fáceis, em contraste com a corrosão interna, quando se apresenta em estruturas e equipamentos submersos, ou no interior destes, cuja a verificação e o controle são mais complexos.

A perda de massa e a maneira pela qual a corrosão promove seu ataque ao material se processa através de diferentes mecanismos, ilustrados na Figura 2.1.

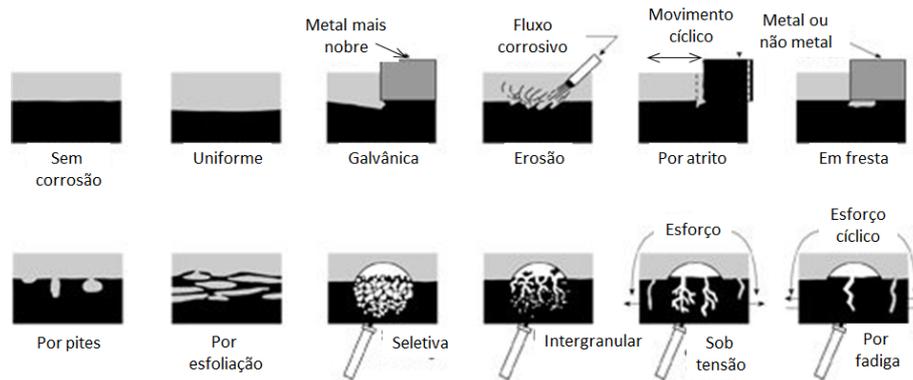


Figura 2.1: Mecanismos de corrosão, ref.: [1].

### 2.1.1 A Corrosão Localizada

Este trabalho se concentra no estudo da corrosão por pites (do inglês pit, "poço" ou "cova"), que é uma das formas da corrosão localizada, consistindo na formação de pequenas cavidades de profundidade significativa, quando comparada com a espessura do material. Ocorre de maneira extremamente localizada, sendo também chamada de puntiforme, por não apresentar ataque ao material circundante.

A corrosão por pites ocorre em materiais metálicos que apresentam formação de películas protetoras passiváveis, geralmente sendo resultado da perda ou do rompimento da película protetora, de maneira localizada numa pequena área, onde houve o rompimento da camada passivação. É um tipo de corrosão onde não se observa a redução homogênea da espessura, e, ocorrendo no interior de equipamentos, possui acompanhamento mais difícil. Na fabricação de equipamentos, o uso de ligas metálicas desempenha papel importante para a prevenção da corrosão localizada. Entre outras substâncias, o Cromo (Cr) tem sido muito utilizado na fabricação de ligas de ferro ou níquel como metal base. O Cromo forma uma película flexível, de espessura atômica, sobre a superfície do material. Cabe destacar que os aços passiváveis têm largo emprego na indústria do petróleo, sendo a corrosão localizada um problema típico nessa classe de materiais.

O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros componentes. Apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a principal característica a alta resistência à corrosão eletroquímica. Conforme a sua microestrutura, as principais famílias de aços inoxidáveis são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Entre os elementos de liga dos aços inoxidáveis, o Cromo confere uma excelente

resistência à corrosão, quando comparados com os aços carbono. Estes são, de fato, oxidáveis, pois o cromo presente na liga metálica oxida-se em contato com o oxigênio do meio corrosivo (ar ou eletrólito líquido), formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo,  $Cr_2O_3$ , que se forma na superfície exposta ao meio. A película, denominada camada de passivação, ou filme de passivação, tem como objetivo proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para a sua formação é necessária uma quantidade mínima de cromo na liga, de aproximadamente 11% em massa. Esta película é aderente ao material metálico, flexível e impermeável, protegendo o metal do meio agressivo. Por ser muito fina, da ordem de alguns diâmetros atômicos, com cerca de 100 Å, a película tem pouca interação com a luz, permitindo ao material metálico a manutenção de seu brilho característico.

Como exemplos de aços inoxidáveis com alto teor de cromo, com largo emprego na indústria e na fabricação de utensílios, estão os aços AISI 304 e AISI 316.

A corrosão por pites em materiais passiváveis é facilitada e pode se iniciar a partir de vários mecanismos que ocasionem a perda da passividade e a ruptura da película protetora, tais como [21]:

- Exposição do material a íons halógenos presentes no eletrólito, tais como:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ;
- Aumento da temperatura;
- Exposição do material a um potencial eletroquímico que o deixe desprotegido;
- Ocorrência de tensões mecânicas variáveis, que ocasionem a ruptura da película protetora.

A Figura 2.2 ilustra a exposição de um material passivável (a); a tensões mecânicas (b); a íons  $Cl^-$  (c); ocasionando dano à camada de passivação (d); o trecho danificado da camada de passivação pode dar origem a um pite progressivo (e); a interrupção do crescimento de um pite se dá com a re-passivação do material em seu interior (f), quando ocorre a reconstituição da película de passivação no interior do pite e a interrupção da corrosão no mesmo. O trecho repassivado também pode perder a passivação, portanto, a corrosão num pite pode evoluir ou se interromper ao longo do tempo.

Um fator importante no mecanismo da propagação de pites é a existência de pontos de maior fragilidade da película de passivação (defeitos em sua formação), fazendo com que o pH no interior do pite se altere substancialmente, resultando num meio ácido que dificulta a reconstituição da camada passiva inicial. Desse modo, a pe-

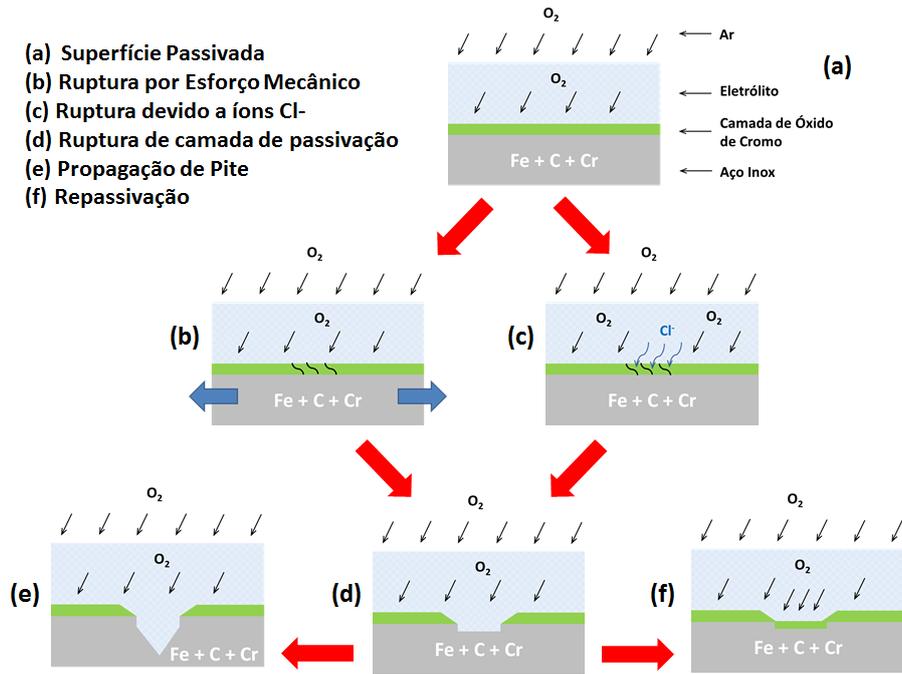
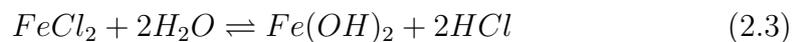


Figura 2.2: Início, crescimento e passivação de pite de corrosão.

quena área anódica formada, diante de uma grande área catódica, provoca a corrosão localizada e intensa.

Em [2] é apresentada a corrosão localizada num pite numa peça de aço inoxidável com alto teor de cromo, conforme a Figura 2.3. A equação (2.1) descreve a reação anódica que ocorre no interior do pite, com a dissolução de íons ferro no eletrólito. Os elétrons gerados nessa reação fluem para a região catódica da peça, uma área passivada circundante ao pite, onde são consumidos conforme a reação (2.2).

Como resultado da reação (2.1), e conforme a Figura 2.3, o eletrólito no interior do pite ganha carga positiva, em contraste como a vizinhança do pite, que se torna negativamente carregado. A região no interior do pite, com carga positiva, atrai íons Cl<sup>-</sup> de carga negativa, causando aumento na acidez do eletrólito no interior do pite, conforme a reação (2.3).



Conforme [2], o pH do eletrólito no interior do pite decresce, o que acelera o processo de corrosão. Uma grande relação de áreas entre as regiões catódica e anódica

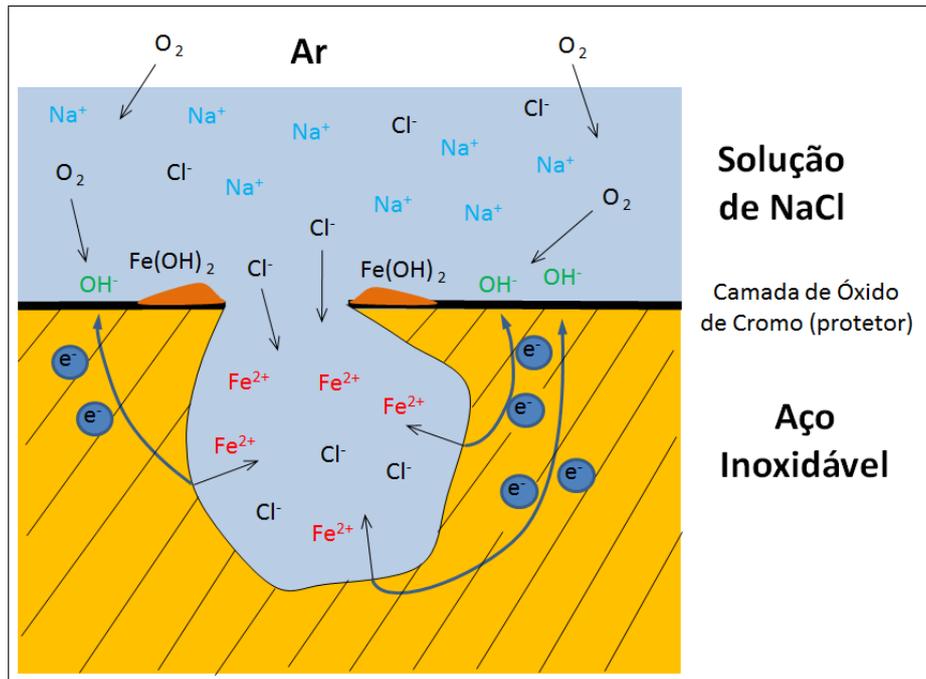
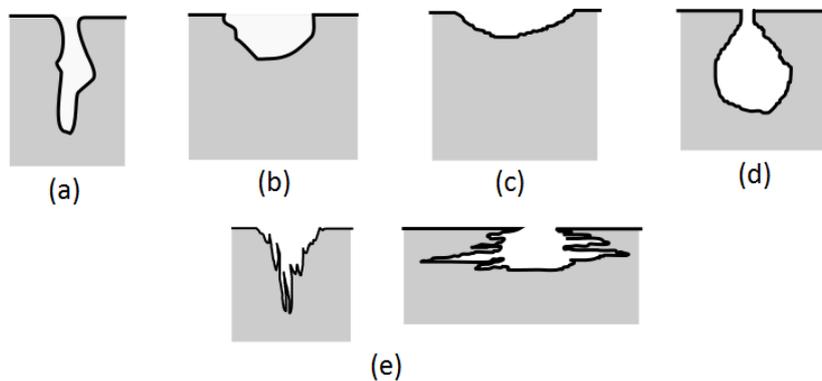


Figura 2.3: Corrosão por pite, ref.: [2]

aumenta a taxa de corrosão, favorecendo a formação de pites com a deposição de produtos de corrosão  $Fe(OH)_2$  nas bordas do pite.

O formato dos pites de corrosão depende da microestrutura do material e das condições favoráveis à estes, a Figura 2.4 apresenta os principais formatos.



**(a) Estreito e profundo, (b) Elíptico, (c) Largo e raso (d) Sub superfície, (e) Formas influenciadas pela orientação microestrutural.**

Figura 2.4: Formatos de pites de corrosão, ref.: [3].

Conforme a literatura [22], as películas de passivação são semicondutores altamente dopados, com densidades de defeitos da ordem de  $10^{20}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . O comportamento semicondutor depende dos dopantes, ou defeitos, predominantes na camada de passivação. Similarmente aos semicondutores de Silício, os dopantes em camadas iônicas podem originar camadas do tipo-p ou tipo-n. As películas de passivação

típicas dos aços inoxidáveis são estruturas de dupla camada. A região interna é formada por uma camada do tipo-p, composta de óxido de cromo. A região externa consiste numa camada, do tipo-n, de óxido de ferro e de hidróxido de ferro mais próximo à massa de solução. A composição da película de passivação, formada com a polarização potencioestática, varia com o pH da solução utilizada na polarização. Em aços inoxidáveis austeníticos, óxidos de ferro são mais facilmente formados em soluções alcalinas, enquanto os óxidos de cromo são favoravelmente formados com soluções ácidas.

## 2.2 A Interface Eletrodo-Eletrólito

Genericamente, dois tipos de processos podem ocorrer na interface eletrodo-eletrólito, sendo classificados como não-faradáicos e faradáicos.

O primeiro tipo de interface compreende as reações nas quais partículas carregadas, como elétrons, não conseguem atravessar a barreira da interface, conforme apresentado na Figura 2.5. Nessas interfaces, geralmente denominadas não-faradáicas, nenhuma transferência de carga ocorre, pois tais processos (oxidação ou redução) são termodinamicamente desfavoráveis. O eletrodo, no caso não-faradáico, é tipicamente denominado *eletrodo de polarização ideal* (IPE), que se comporta como um capacitor ideal. Apesar da interface ser inerte, processos de adsorção e dessorção podem ocorrer no eletrólito em decorrência de variações de potencial ou composição da solução. É necessário frisar que, mesmo não havendo transferência de cargas através da interface de um IPE, fluxos transitórios externos podem estar ocorrendo, acoplados ao eletrodo através da capacitância interfacial, em consequência de mudanças repentinas de potencial, da área do eletrodo ou da composição da solução. Nesta discussão, os eletrodos se encontram em equilíbrio termodinâmico.

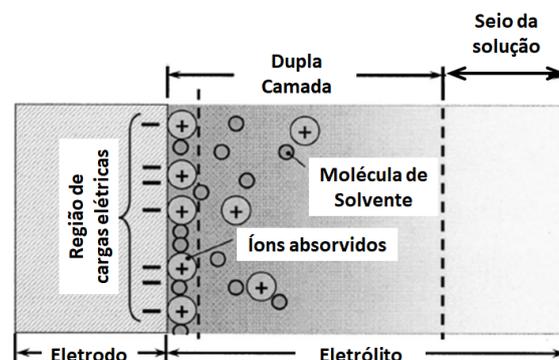


Figura 2.5: Distribuição de cargas numa interface eletrodo-eletrólito não Faradáica - adaptação: [4].

O segundo tipo de sistema de eletrodo é denominado faradáico. Em circunstâncias específicas, qualquer interface eletrodo-eletrólito, possui uma faixa de potenciais na qual partículas carregadas, tais como elétrons, conseguem circular na interface, conforme apresentado na Figura 2.6. Em interfaces faradáicas, as transferências de carga impõem a ocorrência de reações de oxidação (O) ou redução (R) específicas no eletrólito. Essas transferências indicam a passagem de cargas elétricas entre fases dissimilares, tais como íons no eletrólito e elétrons em condutores (exemplo: eletrodos metálicos), que interagem e resultam uma quantidade média de carga sendo transferida de uma espécie para outra e que está associada a uma corrente elétrica  $I$ , indicada na Figura 2.6.

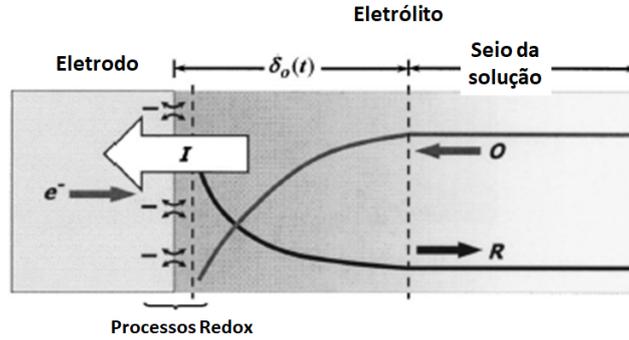


Figura 2.6: Interface eletrodo-eletrólito do tipo Faradáica - adaptação: [4]

Para ambos os tipos de interfaces, não-faradáicos e faradáicos, a determinação dos respectivos modelos de circuitos elétricos equivalentes requer o entendimento dos fluxos iônicos e seu perfil de concentração. Para sistemas em desequilíbrio, tais como as interfaces faradáicas, os fluxos espaciais são diferentes de zero, em pelo menos uma espécie iônica, em contraste com sistemas IPE em equilíbrio, onde a corrente média é nula.

A concentração de íons e seus respectivos fluxos, de modo geral, determinam o modelo elétrico do sistema. No caso de um eletrólito com  $m$  espécies iônicas distintas ( $m \geq 2$ ), o vetor densidade de fluxo molar  $\vec{J}_i$ , em  $mol/(s.m^2)$ , correspondente à  $i$ -ésima espécie iônica, pode ser calculada através da equação (2.4), de conservação de massa de Nernst-Planck [23], [24].

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i q}{kT} D_i c_i \left( \nabla \Phi + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) + c_i \vec{u}_i \quad (2.4)$$

Onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão,  $c_i$  é a concentração da espécie  $i$ ,  $z_i$  é a valência da espécie iônica  $i$ ,  $q$  é a carga do elétron,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a

temperatura absoluta,  $\Phi$  é o potencial elétrico,  $\vec{A}$  é o vetor potencial magnético,  $\vec{u}_i$  é o vetor velocidade (convecção) da espécie  $i$ . Os três termos à direita da equação (2.4) representam respectivamente as contribuições da difusão, da migração devido ao campo elétrico e da velocidade (convecção) da espécie iônica, sobre a densidade de fluxo molar  $\vec{J}_i$ . Sendo o campo elétrico, dado pela equação (2.5) [23].

$$\vec{E} = \nabla\Phi + \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (2.5)$$

A equação (2.4) complementa a equação de difusão de Fick [24], pois apresenta o segundo e o terceiro termos, que preveem respectivamente, a migração iônica, devido ao campo elétrico, e a convecção do eletrólito. Esta equação pode ser utilizada para descrever o fluxo de espécies iônicas num meio fluido, bem como no cálculo do balanço de massa, considerando a densidade de corrente elétrica num eletrodo e a densidade de fluxo  $\vec{J}_i$ , associado a uma ou mais espécies químicas  $i$  na solução.

### 2.2.1 Interfaces Não-Faradáticas

No caso dos IPE, já mostrado na Figura 2.5, a cargas não atravessam a interface, mas podem se acoplar a outra fase condutiva, à semelhança de um capacitor, conforme a Figura 2.5, que detalha o modelo de dupla camada iônica, de *Bockris, Devanathan e Muller* (1963) e apresentado por alguns autores [5], [4]. Para um eletrodo com carga positiva, há uma distribuição iônica no eletrólito conforme mostrado nesta figura. As moléculas de água possuem dipolos elétricos que são atraídos e orientados conforme o campo elétrico próximo ao eletrodo. Algumas moléculas se agregam em torno dos íons positivos, orientadas pelo campo elétrico. Para o eletrodo positivo serão atraídos os íons com carga negativa e as moléculas de água, formando uma camada de carga média negativa; na camada seguinte, serão atraídos os íons positivos. Mais distante da dupla camada iônica há a massa da solução, onde os íons positivos e negativos estão dispersos. Da concentração em camadas de cargas opostas, deriva o conceito de *Dupla Camada Iônica*, que é um modelo eletrostático para a distribuição de cargas junto ao eletrodo com interface não Faradática.

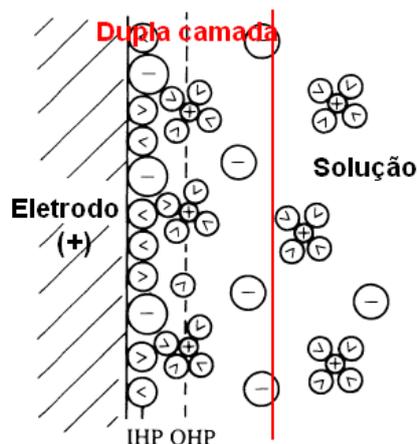


Figura 2.7: Modelo de dupla camada iônica - adaptação: [5].

## 2.3 Técnicas de Monitoração de Corrosão

Segundo [15], há várias técnicas utilizadas para a monitoração de corrosão, conforme a Tabela 2.1. De modo geral, os métodos eletroquímicos fornecem resultados imediatos e em tempo real, como a taxa de corrosão e outros parâmetros relacionados a deterioração. As demais técnicas requerem longos tempos de medição e equipamentos especiais. Há sensores, sondas e sistemas de processamento, aptos para aplicação de algumas técnicas eletroquímicas em instalações industriais.

O presente trabalho utiliza as técnicas de imagem em tempo real, medições de potencial de circuito aberto (OCP), polarização anódica e ruído eletroquímico.

Cabe ressaltar que a técnica de imagem proposta neste trabalho é incomum, pois, sendo auxiliada por um indicador químico, possibilita visualizar os processos de corrosão em curso, através da identificação de gradientes e locais de liberação de íons  $Fe^{2+}$  associados a processos de corrosão.

Utilizando uma técnica que permite detectar a presença de íons  $Fe^{2+}$  em tempo real, a técnica proposta pode se enquadrar como sendo também de monitoração do meio corrosivo, através de uma análise colorimétrica.

As técnicas eletroquímicas serão utilizadas para avaliar a técnica de imagem proposta, bem como corroborar a localização de processos de corrosão localizada através de sinais de ruído eletroquímico.

Tabela 2.1: Técnicas para Monitoração de Corrosão - referência: [15]

<b>Inspeção Visual</b>	Visual Radiográfico Acústico Eletromagnético Líquido Penetrante
<b>Amostras de Teste</b>	Coupons de Teste
<b>Métodos Eletroquímicos</b>	Medições de Potencial Medições de Corrente (ZRA) Técnicas de Polarização Espectroscopia de Impedância Análise Harmônica Ruído Eletroquímico
<b>Monitoração do Meio Corrosivo</b>	Análises físico-químicas diversas

## 2.4 O Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto, ou OCP (Open Circuit Potential), é o potencial medido entre um eletrodo de trabalho (WE) e um eletrodo de referência (RE), como um eletrodo de Ag/Ag-Cl (prata/cloreto de prata), imersos num eletrólito. O eletrodo de trabalho é fabricado com o material metálico cuja corrosão se quer estudar, geralmente, no formato de um disco.

Num teste de medição de OCP, os eletrodos são conectados a um voltímetro de alta impedância de entrada e o sinal de OCP é registrado, durante um certo tempo, para posterior análise, conforme ilustrado na Figura 2.8. Como o material do eletrodo de trabalho poderá apresentar espontaneamente processos de corrosão durante o teste, o OCP medido também é denominado potencial de corrosão.

O OCP de um material metálico é decorrente de processos de passivação e de corrosão que ocorrem na superfície metálica. Esses processos dão origem a potenciais gerados espontaneamente, devido a reações de oxidação e redução associadas à corrosão. O OCP pode explicar os processos de corrosão em curso, bem como os processos metaestáveis ou estáveis em andamento.

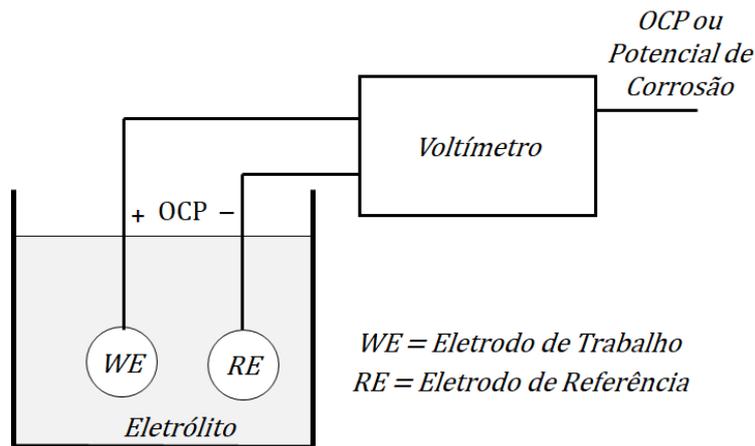


Figura 2.8: Medição do potencial de circuito aberto (OCP).

A análise no domínio do tempo do sinal de OCP tem sido utilizada por diversos autores. Em [25] é apresentada a análise de sinais temporais de testes com aço inox 316 e aço inox duplex 2205.

Conforme mostrado na Figura 2.9, no gráfico mais externo, são identificadas as seguintes etapas:

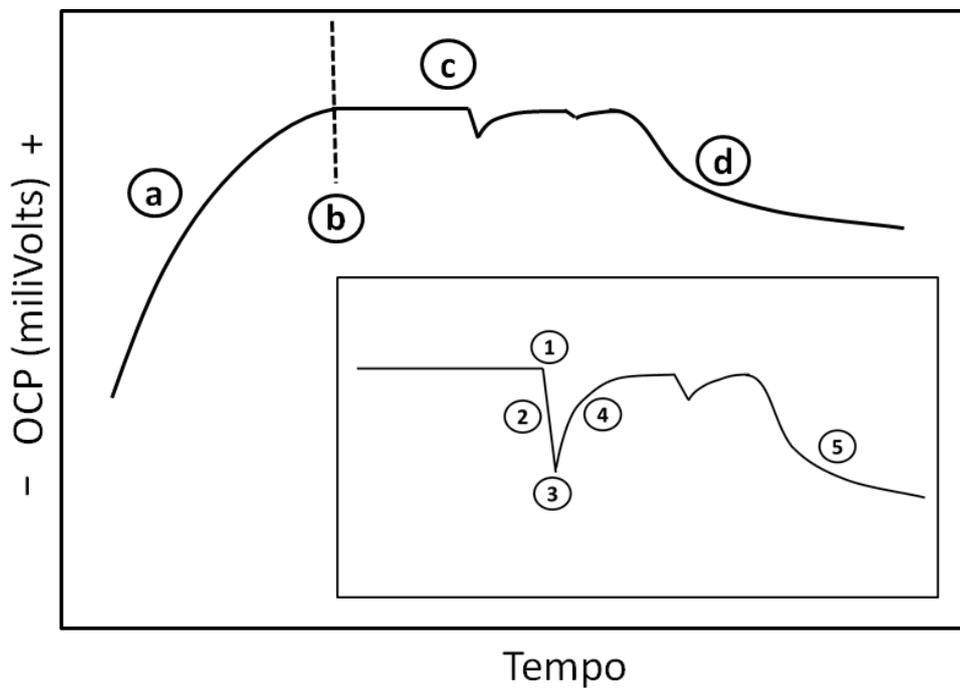


Figura 2.9: Potencial de circuito aberto (OCP) num eletrodo de aço inoxidável 304L em solução de NaCl, ref.: [6].

- (a) Formação da camada de passivação;
- (b) Final da formação da camada de passivação;

- (c) Pite metaestável;
- (d) Perda de passivação.

A seção (a) da curva, antes da linha tracejada (b), está associada à passivação da superfície metálica. A curva na seção (c) está associada a processos de corrosão metaestáveis, onde um ou mais processos de corrosão estão iniciando ou se passando. Na seção (d), um ou mais processos de corrosão estão tendo continuidade, quando não há repassivação, o potencial apresenta uma queda gradual numa taxa decrescente.

O gráfico interno da Figura 2.9 visa detalhar eventos no gráfico maior, cujas etapas são:

- (1) **Início de um pite** - quando um pite tem início, o OCP perde sua condição de estabilidade e apresenta uma transição brusca;
- (2) **Crescimento de um pite** - quando ocorre o crescimento de um pite, o OCP apresenta uma queda brusca, durante o crescimento do pite, devido à brusca ruptura do filme de passivação e descarga da capacitância de passivação. Quando um pite é meta-estável, ocorre o término do crescimento do pite, indicado por (3);
- (3) **Final do crescimento do pite** - o potencial atinge valor mínimo;
- (4) **Re-passivação do pite** - a repassivação é acompanhada de uma recuperação no potencial, para um valor de potencial próximo ao do evento inicial, ocorrendo a repassivação da superfície e recarga da capacitância da camada de passivação;
- (5) **Propagação do pite** - quando não há repassivação do pite, o potencial apresenta uma queda lenta e contínua numa taxa decrescente.

### 2.4.1 Análise do OCP como Ruído Eletroquímico

A técnica do Ruído Eletroquímico será detalhada logo em seguida, na Seção 2.5. Cabe destacar que a mesma será utilizada neste trabalho para a análise do OCP.

Devido à sua natureza aleatória, as medidas de OCP podem ser analisadas como um sinal de ruído eletroquímico, um processo estocástico e não estacionário. Para analisar esse tipo de sinal, tem sido utilizada a densidade espectral de potência

(PSD), no domínio da frequência. Desse modo, vários trabalhos têm utilizado o formato da curva de PSD, tal como a inclinação, e o valor de PSD em algumas frequências específicas, e como essas propriedades estão relacionadas aos processos de corrosão.

Contudo, muita informação útil é perdida quando a informação de tempo real é convertida para o domínio da frequência, tendo em vista que o cálculo da PSD envolve um cálculo de valores médios dos dados no domínio do tempo. Além disso, a PSD requer um sinal estacionário no domínio do tempo, o sinal de OCP mostrado na Figura 2.9 não é completamente estacionário, principalmente porque dois ou três estados (passivação, pites meta-estáveis e propagação de pites) durante um teste. Portanto, a análise no domínio do tempo dos dados de OCP é necessária, especialmente quando é necessário identificar associações entre flutuações aleatórias do sinal com a cinética das reações catódicas e anódicas. Uma vez que eventos peculiares em tempo real sejam identificados e analisados, pode-se converter os conjuntos de dados para o domínio da frequência e avaliar como as reações eletroquímicas afetam o formato das curvas de PSD.

## 2.5 O Ruído Eletroquímico

O ruído eletroquímico (EN) é a designação genérica de flutuações de corrente e tensão que podem ser medidas através de eletrodos inseridos num meio eletroquímico corrosivo. Essas correntes e tensões são resultantes de reações eletroquímicas que ocorrem aleatoriamente, tais como, a ruptura brusca de filmes de passivação e a dissolução iônica do metal. Essas reações eletroquímicas são detalhadas na Figura 2.3 e nas equações (2.1) a (2.3). Dependendo da área dos eletrodos, as flutuações de corrente e tensão de EN são de magnitude muito baixa, geralmente, consistindo em correntes elétricas da ordem de  $10^{-12}$  até  $10^{-6}$  Amperes e tensões da ordem de  $10^{-9}$  até  $10^{-3}$  Volts. Os espectros de frequência dos sinais de corrente e tensão de EN normalmente se concentram em frequências muito baixas, inferiores a 1Hz em meio líquido estático.

Na medição da corrente e da tensão de ruído eletroquímico, um arranjo típico consiste em três eletrodos metálicos idênticos imersos num eletrólito, conforme a Figura 2.10.

Apenas a superfície ativa de cada eletrodo *REF*, *WE<sub>1</sub>* e *WE<sub>2</sub>* fica exposta ao eletrólito e suscetível à corrosão. Externamente à célula eletroquímica, os três eletro-

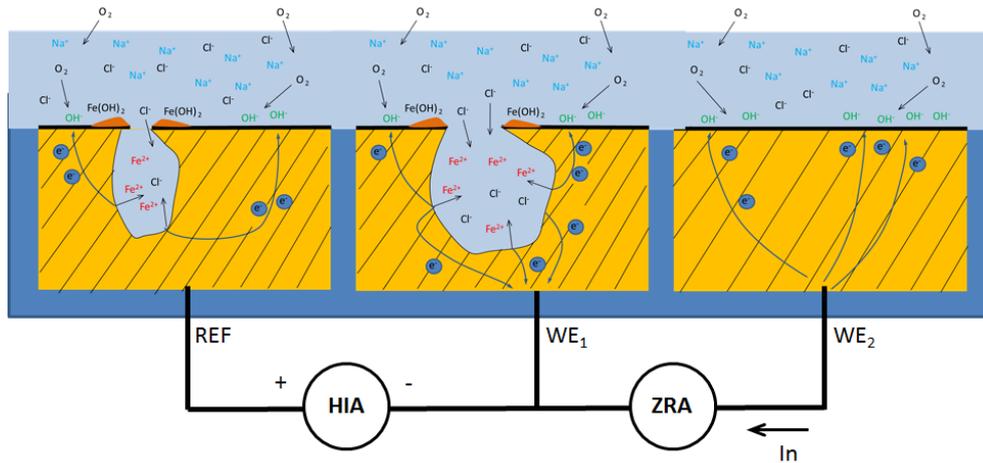


Figura 2.10: Corrente e potenciais de ruído eletroquímico gerados na corrosão localizada, adaptação: [7], [2].

dos estão conectados a um ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) e um HIA (*High Impedance Amplifier*). Devido ao balanço de cargas elétricas nas reações eletroquímicas, há uma circulação de corrente através do ZRA sempre que um dos eletrodos  $WE_1$  ou  $WE_2$  demandam ou geram elétrons associados a reações eletroquímicas. Igualmente, havendo algum desbalanceamento de potencial elétrico entre o eletrodo de referência  $REF$ , e os eletrodos de trabalho o HIA amplifica e registra esse desbalanceamento. Na Figura 2.10, a corrente elétrica  $I_n$  flui de  $WE_2$  para  $WE_1$  através do ZRA, em sentido contrário ao fluxo de elétrons gerados na reação de corrosão em  $WE_1$ . Do mesmo modo, o potencial no amplificador HIA aumenta, devido a maior concentração de elétrons em  $WE_1$ , que fica mais negativo, em relação a  $REF$ .

O circuito elétrico para a medição da corrente e potencial de ruído eletroquímico está mais detalhado na Figura 2.11, sendo formado por três eletrodos. O ZRA é *amperímetro de resistência nula*, normalmente implementado através de um amplificador de transcondutância [14], ou conversor de corrente para tensão, sendo capaz de medir a corrente entre os eletrodos  $WE_1$  e  $WE_2$ . O HIA, é um amplificador com altíssima impedância de entrada ou também denominado eletrômetro [14], que mede a diferença de potencial entre o eletrodo de referência ( $REF$ ) e o eletrodo de trabalho. Sendo interligados pelo ZRA, a tensão nos eletrodos  $WE_1$  e  $WE_2$  é praticamente a mesma.

Na Figura 2.12 são apresentados gráficos com sinais de corrente e tensão de ruído eletroquímico. Podendo-se perceber eventos temporais (pulsos) de corrente e tensão correlacionados, que são associados ao início de pites de corrosão, polarização e re-passivação de pites de corrosão. A frequência de ocorrência de eventos e a sua intensidade fornecem informações relativas à intensidade e ao tipo de processo cor-

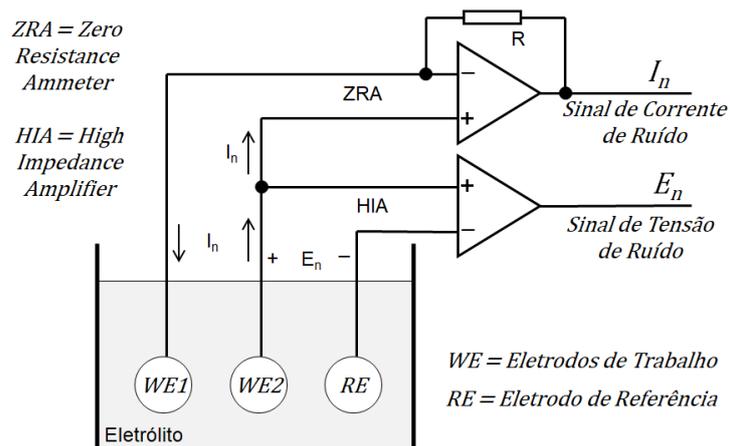


Figura 2.11: Medição do ruído eletroquímico, ref.: [7].

rosivo em curso. A polaridade relativa dos pulsos informa em qual eletrodo ( $WE_1$ ,  $WE_2$  ou  $WE_3$ ) os eventos ocorreram.

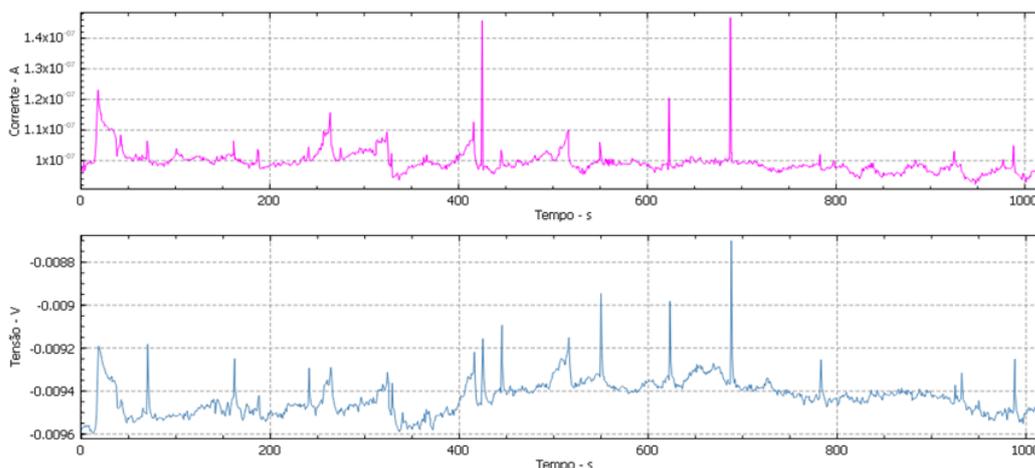


Figura 2.12: Sinais de corrente e tensão obtidos num teste de ruído eletroquímico.

Nos testes de medição de EN, antes de iniciar as medições nos eletrodos em corrosão, deve ser medido o ruído inerente da instrumentação utilizada, que inclui os cabos de sinal, amplificadores de baixo ruído e o módulo de aquisição de dados.

Conforme a literatura [26] [27] [28], sendo a corrosão um processo não estacionário, os sinais de ruído eletroquímico, tem sido avaliados através de parâmetros estatísticos (desvio padrão, curtose, valor médio, assimetria, resistência de ruído -  $R_n$ ) e da PSD dos sinais de corrente e tensão de EN.

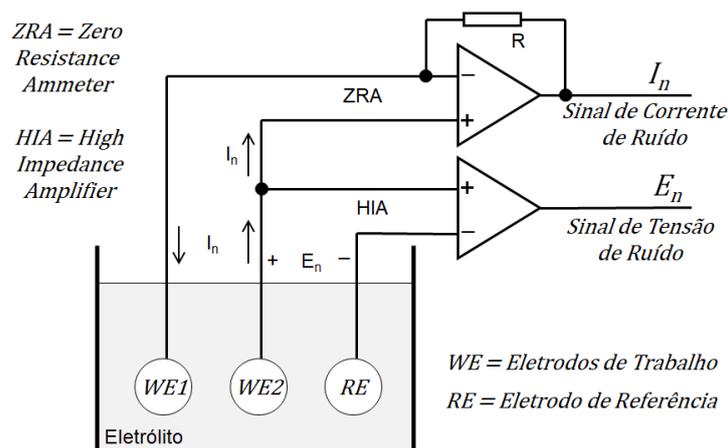


Figura 2.13: Medição de ruído eletroquímico, arranjos tipos 1 e 2 da tabela 2.2.

## 2.5.1 Arranjos de Eletrodos para Medição de Ruído

Conforme o circuito da Figura 2.11, são determinadas a tensão ( $E_n$ ) e a corrente de ruído ( $I_n$ ) eletroquímico, através de um eletrodo de referência ( $REF$ ) e dois eletrodos de trabalho ( $WE_1$  e  $WE_2$ ), respectivamente. Vários arranjos, tipos e materiais de eletrodos tem sido empregados para a medição do ruído eletroquímico. Os arranjos usuais estão sintetizados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Arranjos típicos de eletrodos para a medição de ruído eletroquímico, ref.: [7]

Tipo	Eletrodo de Referência ( $REF$ )	Eletrodo de Trabalho 1 ( $WE_1$ )	Eletrodo de Trabalho 2 ( $WE_2$ )	Contra Eletrodo ( $CE$ )	Eletrodos Sujeitos a Corrosão
1	Metal	Metal	Metal	—	$REF$ , $WE_1$ e $WE_2$
2	Padrão	Metal	—	—	$WE_1$
3	Padrão	Metal	Metal	—	$WE_1$ e $WE_2$
4	Padrão	Metal	—	Platina	$WE_1$
5	Padrão	Metal	Metal	Platina	$WE_1$ e $WE_2$

O arranjo 1 é o mais comum na literatura para a obtenção dos sinais de potencial e corrente de ruído eletroquímico [29] [30], consistindo de três eletrodos ( $REF$ ,  $WE_1$  e  $WE_2$ ) com áreas idênticas e do mesmo material metálico. Apesar de sua designação, o eletrodo  $REF$  é uma pseudo-referência. Nesse arranjo, mostrado na Figura 2.13, os três eletrodos podem se corroer e contribuir para a geração de sinais de ruído eletroquímico.

O arranjo 2 requer um eletrodo de referência ( $REF$ ) padrão, de Ag/Ag-Cl ou outro tipo e apenas um eletrodo de trabalho ( $WE$ ) do material metálico a ser testado. Nesse arranjo, apenas o eletrodo de trabalho pode se corroer gerando o sinal de potencial de ruído eletroquímico. Como o ruído interno de um eletrodo de referência

padrão é baixo, o potencial medido é basicamente devido ao ruído gerado no eletrodo de trabalho. Esse arranjo é um dos primeiros a ser utilizado em ruído eletroquímico [31] e foi empregado em [32] para a determinação de falhas em revestimentos protetores. Este arranjo será utilizado no teste de medição do OCP.

O arranjo 3 requer um eletrodo de referência (*REF*) padrão, de Ag/Ag-Cl ou outro tipo e dois eletrodos de trabalho ( $WE_1$  e  $WE_2$ ) de áreas idênticas e mesmo material metálico a ser testado. Nesse arranjo, apenas os eletrodos de trabalho podem se corroer gerando o sinal de corrente de ruído eletroquímico através do ZRA. Como o ruído interno de um eletrodo de referência padrão é baixo, o potencial medido é basicamente devido ao ruído gerado nos dois eletrodos de trabalho. Este arranjo foi utilizado na literatura [33] num sistema composto de eletrodos de trabalho múltiplos.

Os arranjos 4 e 5 visam medir respectivamente a corrente ou o potencial de ruído eletroquímico, durante a polarização do eletrodo de trabalho, através do contra eletrodo.

O arranjo 4 requer um eletrodo de referência (*REF*) padrão, de Ag/Ag-Cl ou outro tipo e um eletrodo de trabalho (*WE*) do material metálico a ser testado e o contra eletrodo (*CE*). Este arranjo requer um galvanostato, para realizar a polarização controlando a corrente no eletrodo de trabalho. Nesse arranjo, apenas o eletrodo de trabalho vai se corroer, gerando o sinal de potencial de ruído eletroquímico.

O arranjo 5 requer um eletrodo de referência (*REF*) padrão, de Ag/Ag-Cl ou outro tipo, dois eletrodos de trabalho ( $WE_1$  e  $WE_2$ ) de áreas idênticas e do mesmo material metálico a ser testado e o contra eletrodo (*CE*). Este arranjo requer um potenciostato, para realizar a polarização controlando o potencial nos eletrodos de trabalho. Nesse arranjo, apenas os eletrodos de trabalho vão se corroer, gerando o sinal de corrente de ruído eletroquímico através do ZRA.

A norma ASTM G199 [7] estabelece alguns procedimentos padronizados para a medição de ruído eletroquímico. Onde são apresentados três métodos, A, B e C de medição de EN.

- (a) Método A - realiza a medição de corrente e de potencial de ruído eletroquímico, utilizando os arranjos de eletrodos 1 ou 3 da Tabela 2.2. O método A é o representado na Figura 2.13;
- (b) Método B - realiza a medição de corrente de ruído eletroquímico num eletrodo de trabalho submetido à polarização de um potenciostato, conforme o arranjo 4 da Tabela 2.2;

- (c) Método C - realiza a medição de potencial de ruído eletroquímico num eletrodo de trabalho submetido à polarização de um galvanostato, conforme o arranjo 5 da Tabela 2.2.

## 2.5.2 Análise de Sinais de Ruído Eletroquímico

Conforme já foi comentado, o sinal de ruído eletroquímico pode ser analisado no domínio do tempo, avaliando-se cada transitório de potencial e corrente [6], bem como para avaliar e classificar as etapas e sub-etapas dos processos corrosivos em curso. Conforme mostrado na Figura 2.9, as sub-etapas de estabilização da camada de passivação, metaestável e de perda de passivação, podem ser identificadas através da análise no domínio do tempo [34]. De fato, essas sub-etapas devem ser identificadas antes de proceder à uma análise estatística em partes, tendo em vista que os processos de corrosão são processos estocásticos não estacionários [35].

Devido à sua natureza estocástica, os sinais de potencial e corrente de ruído eletroquímico tem sido analisados através de técnicas estatísticas, incluindo a assimetria, curtose e desvio padrão, conforme [29] e [26].

Devido a natureza do sinal ruído eletroquímico, conter informações associadas a padrões identificados simultaneamente nos domínios do tempo e da frequência, algumas outras técnicas tem sido utilizadas no processamento, tais como as redes neurais [36], [37] e as transformadas de Wavelet [38], [39], [40].

A análise dos sinais de ruído eletroquímico frequentemente tem sido feita no domínio da frequência, a partir da densidade espectral de potência (PSD), conforme [29] e [41]. Neste trabalho, a análise comparativa das sub-etapas do processos de corrosão em curso durante o teste de medição de OCP, será feita através da PSD conforme a literatura [41], onde a análise de sinais de ruído eletroquímico é feita comparando-se as curvas de PSD dos sinais, principalmente nas frequências de 0,01Hz e 0,1Hz [42].

Inspecionando a Figura 2.9, do teste de medição de OCP, nota-se que entre o início do teste e o ponto (b), na sub-etapa de estabilização da camada de passivação, o potencial OCP apresenta uma variação associada à estabilização da referida camada. Além disso, observa-se na prática, pequenas variações do potencial em torno do valor médio, o qual está se estabilizando até atingir o ponto (b). Essas variações estão associadas ao processo de estabilização e à reações de ruptura do filme de passivação em regiões onde o mesmo já se estabilizou. Nas sub-etapas meta-estável e de perda de passivação, do ponto ao final do teste de medição de OCP, abrangendo as regiões

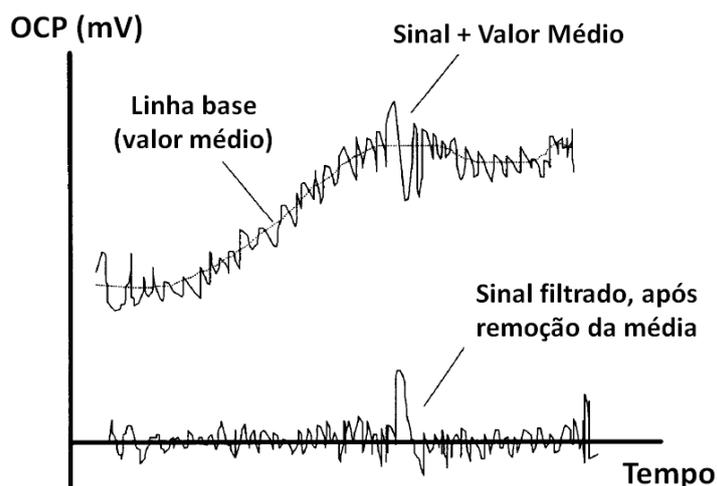


Figura 2.14: Remoção de tendência de um sinal de ruído eletroquímico, ref.: [8].

(c) e (d) do gráfico da Figura 2.9. Inspeccionando o comportamento do OCP, é perceptível a maior estabilidade do valor médio, que também é acompanhado de variações no valor médio do OCP em razão de ruptura do filme de passivação, repassivação e perda de passivação, quando o potencial cai continuamente com taxa decrescente [34] e [6].

Neste trabalho foram comparadas as duas sub-etapas de medição do potencial OCP, compreendendo a sub-etapa de estabilização da camada de passivação bem como as sub-etapas meta-estável e de perda de passivação, as duas últimas combinadas. Como base comparativa, será utilizada a potência do sinal de ruído superposto ao valor médio do OCP nessas sub-etapas, através das respectivas PSD. Para realizar o cálculo e a comparação das PSD dos sinais, é necessário efetuar previamente a remoção do valor médio e da tendência de primeira ordem dos sinais de ruído (OCP) a serem analisados, a literatura apresenta algumas técnicas para a remoção do valor médio e da tendência, entre elas, a utilização de filtro digital passa alto, a filtragem digital usando a média móvel (MAR), filtragem digital polinomial e o filtro analógico passa alto [43], em [8] foi utilizada a média móvel e em [44] foi utilizada uma função linear do tipo  $V = V_0 + at$  que remove o valor médio (off-set) e a tendência de primeira ordem dos dados de ruído. Neste trabalho foi utilizada a média móvel.

A operação de média móvel equivale a um filtro digital do tipo passa baixa, contudo, a remoção desta componente do sinal de ruído eletroquímico, resulta num sinal em frequência mais elevada, sem a componente contínua e a tendência, conforme mostrado na Figura 2.14 [8], que apresenta uma sequência fictícia de dados de OCP, que pode ser analisada como um sinal de ruído eletroquímico.

O registro de um sinal no domínio do tempo é  $x_n$ , digitalizado no tempo  $n.\Delta t =$

$n/f_s$ , onde:  $\Delta t$  é o intervalo de tempo entre amostras e  $f_s$  é a frequência de amostragem. A média móvel  $m_n$  entre os pontos  $n-p$  até  $n+p$  pode ser calculada através da equação (2.6) e o sinal filtrado  $y_n$ , sem a média móvel, é dado pela equação (2.7).

$$m_n = \frac{1}{2p+1} (x_{n-p} + \dots + x_{n-1} + x_n + x_{n+1} + \dots + x_{n+p}) \quad (2.6)$$

$$y_n = x_n - m_n \quad (2.7)$$

Onde  $2p+1$  é a largura da janela do filtro MAR. Calculando a transformada  $z$  da equação (2.7) e substituindo em (2.6) para obter  $Y(z)$  em função de  $X(z)$ , resulta a equação (2.8).

$$\begin{aligned} Y(z) &= X(z) - \frac{1}{2p+1} [z^p X(z) + \dots + zX(z) + X(z) + z^{-1}X(z) + \dots + z^{-p}X(z)] \\ &= X(z) \left[ 1 + \frac{z^p}{2p+1} \frac{1 - z^{2p+1}}{z - 1} \right] = X(z) \cdot H_{MAR}(z) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Sendo  $z = e^{j2\pi f/f_s}$ , pode-se calcular a função de transferência  $H_{MAR}(f)$  do filtro MAR, a partir da equação (2.8), resultando a equação (2.9).

$$\begin{aligned} H_{MAR}(f) &= \frac{Y(z)}{X(z)} \Big|_{z=e^{j2\pi f/f_s}} = \left[ 1 + \frac{z^p}{2p+1} \frac{1 - z^{2p+1}}{z - 1} \right] \Big|_{z=e^{j2\pi f/f_s}} \\ &= 1 - \frac{1}{2p+1} \frac{\text{sen}[(2p+1)\pi f/f_s]}{\text{sen}(\pi f/f_s)} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Como a média móvel é simétrica em torno do ponto  $x_n$ ,  $H_{MAR}(f)$  é real e positiva, logo, o filtro MAR não introduz nenhuma defasagem. A faixa de resposta do filtro  $H_{MAR}(f)$  se estende de  $f_{min}$  até  $f_{max}$ , conforme as equações (2.10) [43].

$$f_{min} = \frac{f_s}{2(2p+1)} \quad (2.10a)$$

$$f_{max} = \frac{f_s}{2} \quad (2.10b)$$

Além da remoção do valor médio, deve-se considerar que a PSD é uma operação matemática que se aplica a sinais no domínio do tempo, que atendam a condição  $t = [-\infty, +\infty]$ . Como os testes realizados possuem duração finita, o conjunto de dados de ruído eletroquímico é limitado no tempo, tornando-se necessário aplicar alguma função de janelamento ao conjunto de dados [43], a função mais empregada neste tipo de aplicação tem sido a janela de Hanning, representada pela equação (2.11).

$$W_n = \frac{1}{2} \left[ 1 - \cos \left( \frac{2\pi n}{N} \right) \right] \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots, N - 1 \quad (2.11)$$

Pelo exposto, as etapas para o cálculo e análise da PSD de sinais de ruído eletroquímico, no domínio da frequência, são as seguintes:

- (1) Aplicar o filtro MAR aos dados de ruído, através da função *movmean* do Matlab;
- (2) Aplicar a janela de Hanning aos dados filtrados, através da função *hann* do Matlab;
- (3) Calcular a PSD dos dados filtrados, através da função *pwelch* do Matlab;
- (4) Comparar as PSD dos sinais de ruído eletroquímico, tal como as sub-etapas do OCP.

## 2.6 Técnicas de Imagem

A imagem de materiais para o estudo da corrosão podem ser obtidas Ex Situ e In Situ. No primeiro caso, as imagens do objeto em análise são obtidas com o mesmo fora do meio corrosivo, antes ou após algum teste. A amostra é previamente limpa e preparada para a obtenção das imagens através de macrofotografia, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ou outras técnicas de imagem.

As imagens obtidas In Situ, permitem que o objeto seja analisado em seu meio corrosivo, durante o processo de corrosão. Cuidados devem ser tomados para melhorar a qualidade das imagens e minimizar eventuais elementos espúrios e artefatos de imagem associados ao processo de corrosão, que podem prejudicar as imagens. Tais como eliminar bolhas de gases, minimizar a perda de qualidade, através da utilização

de janelas ópticas para a obtenção das imagens, posicionar células eletroquímicas e os objetos em seu interior adequadamente, de modo a eliminar reflexos indesejáveis e privilegiar a imagem do objeto.

A ocorrência de corrosão numa amostra metálica pode ser determinada através de características da imagem, que denotem alterações morfológicas associadas a processos de corrosão, tal como a formação de um pite de corrosão. Cabe mencionar que um pite de corrosão, quando se inicia, pode ter dimensões microscópicas, da ordem de nanômetros, não sendo detectáveis em sua morfologia com a instrumentação óptica utilizada neste trabalho, sem auxílio do indicador químico. Além disso, a morfologia de processos meta-estáveis pode ser de difícil detecção. Por outro lado, quaisquer processos de corrosão localizada, meta-estáveis ou estáveis, liberam íons  $Fe^{2+}$  no eletrólito. Tais íons, se detectados, podem indicar a presença de processos corrosivos em curso ou numa fase ainda incipiente. De fato, a detecção de íons  $Fe^{2+}$  se trata de um método percussor de processos corrosivos. O indicador óptico tornou possível inclusive a detecção dos processos de estabilização da camada de passivação.

Em [15], é feita a captura de imagens através de uma câmera digital In Situ conjuntamente com o sinal de ruído eletroquímico durante um ensaio de corrosão. A corrosão é detectada através de mudanças morfológicas na imagem.

De acordo com Isaacs et al. [17], a localização óptica de pontos de ocorrência de corrosão localizada não é uma técnica nova, a microscopia óptica tem sido amplamente utilizada no estudo da corrosão e os indicadores químicos tem sido utilizados desde a década de 1920. No trabalho de Isaacs et al. [6], um indicador de pH foi usado para ajudar a localizar os pontos onde a corrosão estava ocorrendo e para evitar a convecção, camadas finas de gel de agar contendo cloretos e um indicador de pH foram utilizados como meio corrosivo. Conforme explicado anteriormente e de acordo com a equação (2.3), as regiões dentro e bem próximas de um pite de corrosão possuem pH baixo (ácido).

Em [45], Reider et Ponciano apresentaram a aplicação da BIPY na detecção de corrosão em aço inoxidável, sendo observada a formação de manchas avermelhadas durante a polarização anódica do eletrodo de aço inox AISI 304. Contudo, não foi apresentado nenhum tratamento de imagem ou a aplicação de princípios de espectrometria na determinação de concentração de complexo Fe-BIPY. O arranjo óptico também não considera o uso de fonte luminosa dedicada, buscando a determinação de concentração de complexo Fe-BIPY por reflexão no eletrodo.

Em [46], [47] e [48] foi apresentada a utilização da monitoração por imagem da superfície de um eletrodo em condições propícias à corrosão localizada. A imagem

foi obtida através de interferometria com laser, que permite discernir objetos de imagem da ordem da metade do comprimento de onda da luz [46] ( $\lambda/2$ ) na superfície do eletrodo submerso numa célula eletroquímica. A capacidade de detecção de um interferômetro com laser verde é da ordem de:  $\lambda/2 = 525/2 = 262 \text{ nm}$ ).

Em [49] foi apresentada a utilização da monitoração por imagem da superfície de um eletrodo utilizando espalhamento da luz quando a superfície tem a sua rugosidade alterada, a alteração na rugosidade está associada à formação de processos de corrosão localizada estáveis, com perda de massa do eletrodo.

Em [50] foi utilizada uma placa transparente sensível à íons  $Cl^{-1}$  e mudanças no pH contendo indicadores químicos (ácido dipicolínico-Térbio - Tb-DPA e sulfato de quinina), que em contato com um eletrodo de aço inox, possibilitou visualizar num microscópio o aumento da concentração de íons  $Cl^{-}$  e a diminuição do pH no interior de uma fresta de corrosão.

# Capítulo 3

## Metodologias e Materiais Utilizados

Este Capítulo apresenta as técnicas de medição que foram empregadas nos testes e validação da técnica de imagem proposta. Cabe destacar as contribuições deste trabalho, do ponto de vista do ineditismo na concepção das soluções utilizadas e dos resultados obtidos na pesquisa, realizados ao longo de alguns anos, os quais serão também detalhados neste Capítulo, entre eles:

- O uso do indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ , que foi usado em associação à técnicas de processamento de imagens, conforme será apresentado na Seção 3.2;
- O uso do indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ , que foi usado em associação à técnicas de processamento de imagens, conforme será apresentado na Seção 3.2;
- O desenvolvimento de um colorímetro, com desenho inédito, atuando por reflexão da luz no eletrodo em observação na célula eletroquímica, permitindo visualizar diminutas manchas e os gradientes de concentração do complexo Fe-BIPY, associados aos íons  $Fe^{2+}$  liberados em solução nos processos de corrosão. Além da parte óptica, o colorímetro demandou conceitos de espectrometria e colorimetria, bem como o desenvolvimento de dezenas de programas em Matlab para a captura e o processamento de imagens, conforme será apresentado na Seção 3.4;
- Um desenho inédito de célula eletroquímica, que possibilitou reduzir significativamente os fluxos por convecção do complexo Fe-BIPY formado junto às

regiões de pites e dotada de janela óptica, possibilitando obter imagens estáveis e de boa qualidade das manchas e regiões com gradientes de concentração de complexo Fe-BIPY, conforme será apresentado na Seção 3.7.

Cabe mencionar o trabalho anteriormente realizado [30], que ajudou a consolidar os conceitos de colorimetria por reflexão, o sistema óptico e o desenho otimizado para a célula eletroquímica.

### 3.1 A Espectrometria e Colorimetria

A espectrometria, ou espectrofotometria, é uma técnica espectroscópica que tem por objetivo efetuar análises quantitativas de uma substância de interesse, utilizando algum tipo de radiação eletromagnética, tais como as radiações em microondas, IR, VIS e UV.

No espectro UV-VIS ocorre a absorção de radiação luminosa associada às ligações entre moléculas, em decorrência de mudanças nos níveis de energia de vibração e rotação de alguns tipos de ligações químicas.

Para realizar a espectrometria nas faixas UV-VIS, é utilizada uma fonte de luz monocromática que se estende ao longo desses comprimentos de onda. Sendo o comprimento de onda previamente selecionado e com largura de banda em torno de 1 nanometro [9]. Este processo requer a utilização de um espectrômetro, equipamento complexo e custoso. No arranjo básico de espectrômetro representado na Figura 3.1, a luz de uma fonte monocromática atravessa uma cubeta, de material opticamente transparente, contendo uma solução da substância a ser determinada (solução do analito). Na cubeta, o analito se encontra numa concentração uniforme e estabilizada. Um detector mede a intensidade da luz emergente, cujo sinal é processado, dando origem à informação analítica de concentração da substância (analito). Como a luz é monocromática, o detector precisa responder numa ampla faixa de comprimentos de onda, contudo, não precisa discernir cores, apenas determinar a intensidade da luz transmitida.



Figura 3.1: Arranjo básico de espectrômetro, ref.: [9].

um feixe de raios paralelos sobre uma área (seção reta) da cubeta, onde é atenuada, ao longo do percurso  $l$ , conforme a equação de Beer-Lambert (3.1).

Num espectrômetro, um feixe de raios paralelos de luz monocromática incide sobre uma área (seção reta) da cubeta (espécie de tubo de material transparente) contendo o analito, conforme a Figura 3.2.

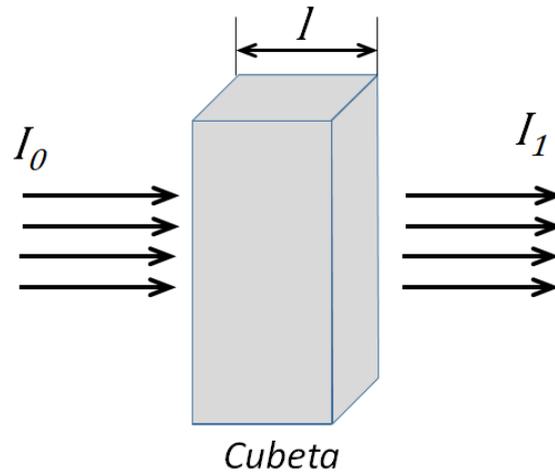


Figura 3.2: A absorção de luz num espectrômetro (a concentração na cubeta é homogênea), ref.: [9].

O feixe de luz incidente, com intensidade  $I_0$ , é atenuado em seu percurso na cubeta, emergindo com intensidade  $I_1$ . A luz é monocromática, a solução está em equilíbrio e em concentração uniforme na cubeta. Nessas condições, a lei de Beer-Lambert [9] pode ser utilizada no cálculo da absorvância da luz, conforme a equação (3.1).

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \epsilon l c \quad (3.1)$$

Onde:  $A$ : absorvância;  $\epsilon$ : coeficiente de absorção molar, ou extinção;  $l$ : comprimento do trajeto óptico na cubeta;  $c$ : concentração do analito. Caso haja um gradiente de concentração de substância na cubeta, conforme a Figura 3.3, pode ser empregada a forma mais genérica da equação de Beer-Lambert (3.2).

$$dI = -\alpha I dz \quad (3.2)$$

Considerando que o gradiente concentração de analito,  $c(z)$ , na cubeta, corresponde a um coeficiente de absorção luminosa  $\alpha(z)$  abrupto, conforme gráfico mostrado à direita da Figura 3.3, sendo  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  constantes. Integrando a equação (3.2) nos

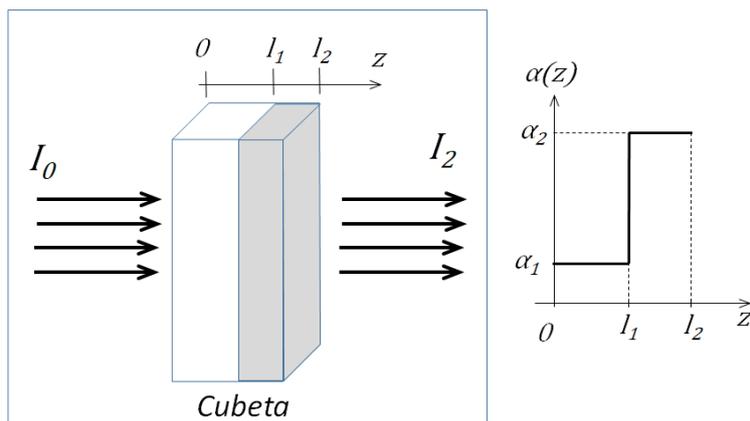


Figura 3.3: A absorção de luz num espectrômetro, com gradiente de concentração na cubeta. À direita, o coeficiente de absorção luminosa  $\alpha(z)$ .

intervalos  $z \in [0, l_1]$  e  $z \in [l_1, l_2]$ , obtêm-se as equações (3.3) e (3.4) respectivamente.

$$\ln \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \alpha_1 l_1 \quad (3.3)$$

$$\ln \left( \frac{I_1}{I_2} \right) = \alpha_2 (l_2 - l_1) \quad (3.4)$$

O feixe de luz com intensidade  $I_1$  emerge da primeira camada de analito ( $z \in [0, l_1]$ ) e logo incide na segunda camada de analito ( $z \in [l_1, l_2]$ ). Substituindo os coeficientes de extinção ( $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ ), as concentrações de analito ( $c_1$  e  $c_2$ ) nos respectivos intervalos e sendo  $\epsilon_i = \log(e)\alpha_i/c_i$ ,  $i = 1, 2$ , resultam as equações (3.5) e (3.6) respectivamente.

$$\log \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \epsilon_1 l_1 c_1 \quad (3.5)$$

$$\log \left( \frac{I_1}{I_2} \right) = \epsilon_2 (l_2 - l_1) c_2 \quad (3.6)$$

Cabe mencionar que a equação (3.1) é oriunda da integração de (3.2), quando a concentração de analito ( $c$ ) e o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) são uniformes na cubeta.

A equação de Beer-Lambert (3.1) fornece uma correlação direta entre a absorbância ( $A$ ), o coeficiente de absorção ( $\alpha = \epsilon c$ ) e o percurso da luz no analito ( $l$ ). Contudo, suas restrições, listadas a seguir, devem ser observadas.

- A concentração de analito deve ser baixa ( $c < 10mM$ ), para haver linearidade na correlação da absorbância ( $A$ ). Concentrações mais elevadas, podem levar à outras interações entre as moléculas do solvente e do analito, alterando a absorbância e afetando a resposta no espectro UV-VIS. Concentrações elevadas também podem alterar o índice de refração ( $n$ ) da solução;
- A radiação luminosa deve ser monocromática. A radiação policromática, eventualmente gerada na solução ou devido à deficiência na obtenção de luz monocromática no espectrômetro, pode gerar leituras errôneas no detector. Cabe registrar que num espectrômetro, o detector normalmente não é seletivo à cores;
- A escolha do comprimento de onda para análise deve se basear no espectro de absorção. Preferencialmente, correspondente ao valor de coeficiente de absorção máximo ( $\epsilon$  máximo). No caso do complexo Fe-BIPY, conforme a Figura 3.12, o máximo é  $\epsilon = 8650 \text{ litro.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  no comprimento de onda  $\lambda = 522nm$ . Desse modo, a influência de valores de picos de absorção luminosa menos relevantes, associados a outras ligações eletrônicas do analito, é minimizada.

### 3.1.1 A Colorimetria

A colorimetria se baseia na determinação de uma substância (analito) através da medição da absorção de luz branca, comparado à uma concentração conhecida da substância. Distintamente de um espectrômetro, o colorímetro mede simultaneamente a absorção em vários comprimentos de onda. O arranjo funcional de um colorímetro é similar ao da Figura 3.4, sendo a fonte de luz normalmente branca, abrangendo uma faixa de comprimentos de onda visíveis.



Figura 3.4: Arranjo básico de colorímetro.

A luz branca pode ser entendida como a composição de todos os comprimentos de onda na faixa visível ( $\lambda = 400$  a  $700$  nm). Uma substância colorida submetida à luz branca, apresentará uma curva espectral de absorção específica. Ao absorver alguns comprimentos de onda, outros comprimentos de onda são transmitidos devido a menor absorção. No colorímetro, a absorção e a transmissão de comprimentos de onda específicos é representada na Figura 3.5. Assim, um detector policromático é

necessário para analisar e discernir as cores que são transmitidas simultaneamente através da solução de analito. Como a luz branca pode ser decomposta em três cores básicas (RGB), é frequente o uso de sensores RGB como detectores colorimétricos.

$\lambda$ / nm	absorvida	transmitida
	cor	cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde

Figura 3.5: Cores absorvidas e transmitidas num colorímetro sob luz branca.

A Figura 3.6 apresenta um feixe de luz branca,  $I_0$ , incidindo sobre a cubeta de um colorímetro. O analito absorve luz numa faixa de comprimentos de onda abrangendo o azul e verde, o feixe de saída  $I_1$  apresenta um comprimento de onda centrado em  $\lambda = 650\text{nm}$  (vermelho), conforme a Figura 3.7. Essa é a resposta típica de uma solução de complexo de Fe-BIPY.

A Figura 3.8 apresenta a resposta a um analito que absorve nas regiões do azul e vermelho do espectro, o feixe de saída  $I_1$  apresenta um comprimento de onda centrado em  $\lambda = 600\text{nm}$  (verde-amarelado).

Em contraste com o espectrômetro, onde a resposta do detector é a absorção de luz monocromática prevista pela equação de Bee-Lambert (3.1), o colorímetro possui um padrão de resposta multiespectral, que deve ser previamente calibrado conforme as concentrações de analito a serem avaliadas.

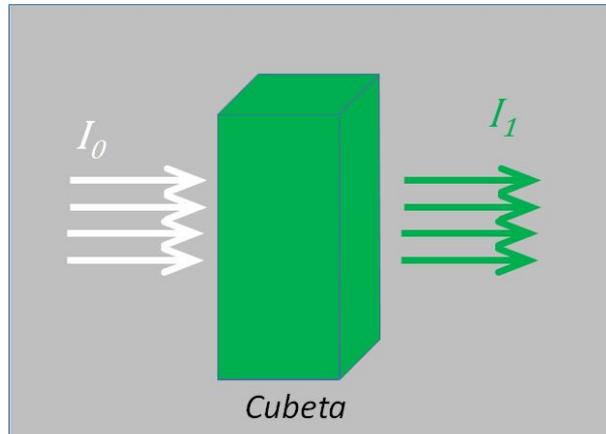


Figura 3.6: A absorção de luz num colorímetro.

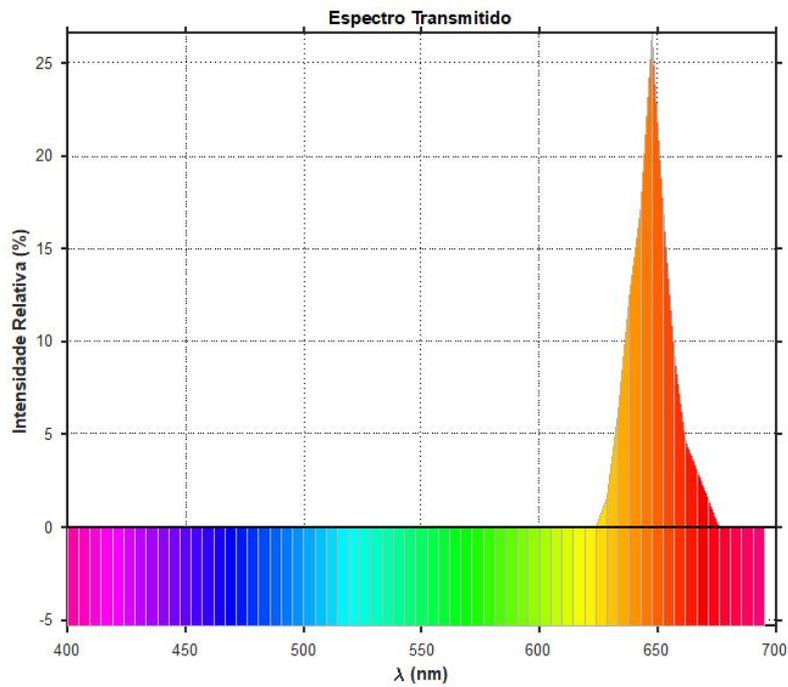


Figura 3.7: Distribuição espectral do feixe de saída ( $I_1$ ) do colorímetro. Absorção nas regiões do azul e verde, pico de resposta em  $\lambda = 650$ nm (tom avermelhado)

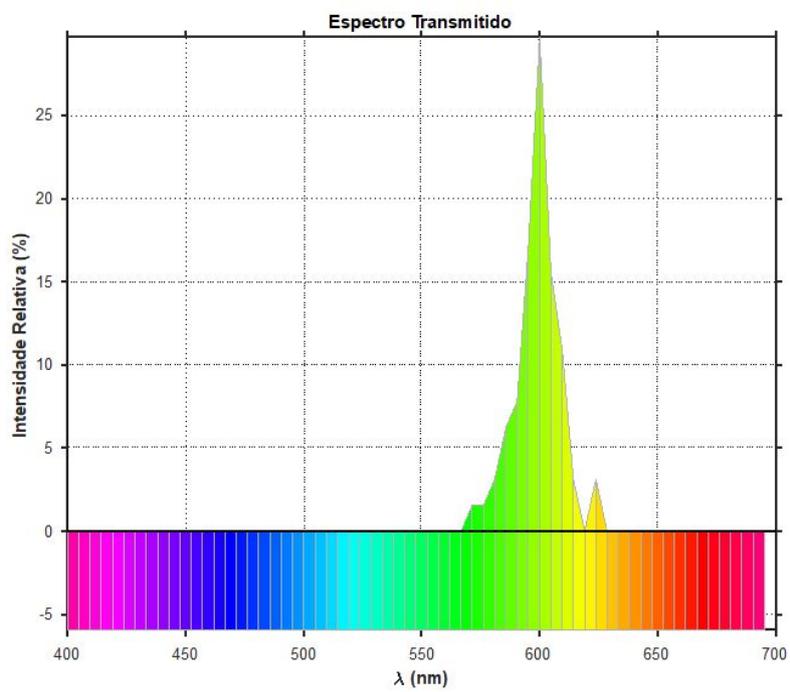


Figura 3.8: Distribuição espectral do feixe de saída ( $I_1$ ) do colorímetro. Absorção nas regiões do azul e vermelho, pico de resposta em  $\lambda = 550$ nm (tom esverdeado).

## 3.2 O Indicador Químico

Na análise química qualitativa inorgânica, é frequente a utilização de reações que se utilizam da formação de complexos. Um íon complexo (ou molécula), consiste num átomo central e vários ligantes (moléculas de um indicador químico) intimamente acoplados a este átomo (ou íon). A formação de íons complexos está associada à capacidade de alguns átomos do ligante (átomos doadores) cederem elétrons livres ao íon central. O átomo central se caracteriza por um *número de coordenação*, um número inteiro que indica a quantidade de ligantes monodentados ou bidentados, que podem formar um complexo estável com o átomo central.

Nos testes realizados ao longo deste trabalho, para a identificação de íons  $Fe^{2+}$  gerados em processos de corrosão, foi utilizada a 2,2'-bipiridina, que é um conhecido indicador, utilizado em química analítica para a determinação da concentração desses íons. Em [51] e [10] o indicador BIPY foi utilizado na determinação de íons  $Fe^{2+}$  em águas, para a monitoração do teor desse íon através de técnicas de espectrometria.

A 2,2'-bipiridina, ou simplesmente, bipiridina (BIPY), faz parte de uma família de compostos aromáticos, cuja estrutura básica é o anel piridínico, constituído de cinco átomos de carbono e um de nitrogênio, com ligações duplas conjugadas, conforme a Figura 3.9.

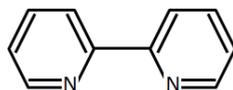


Figura 3.9: Fórmula da 2-2'-bipiridina ( $C_5H_4N$ )<sub>2</sub>.

### 3.2.1 Formação do Complexo Fe-BIPY

A BIPY é solúvel em etanol e água. Sua solução é incolor e a presença de íons  $Fe^{2+}$  leva a formação de um complexo de coloração avermelhada, cuja intensidade da coloração aumenta com a concentração desse íon. Na BIPY, os átomos de nitrogênio são doadores de elétrons livres. O íon  $Fe^{2+}$  possui estrutura octaédrica e seu *número de coordenação* é 6, conforme a Figura 3.10.

Devido à estrutura do íon central e aos dois átomos doadores de cada molécula de bipiridina (ligante bidentado), são necessárias três moléculas de bipiridina para a formação do íon complexo Fe-BIPY, conforme a reação mostrada na Figura 3.11

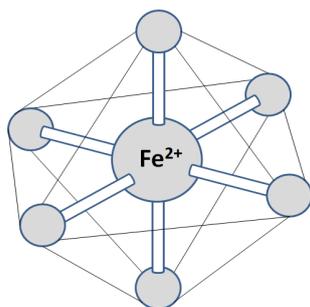


Figura 3.10: Configuração eletrônica do íon  $Fe^{2+}$  (estrutura octaédrica e número de coordenação 6)

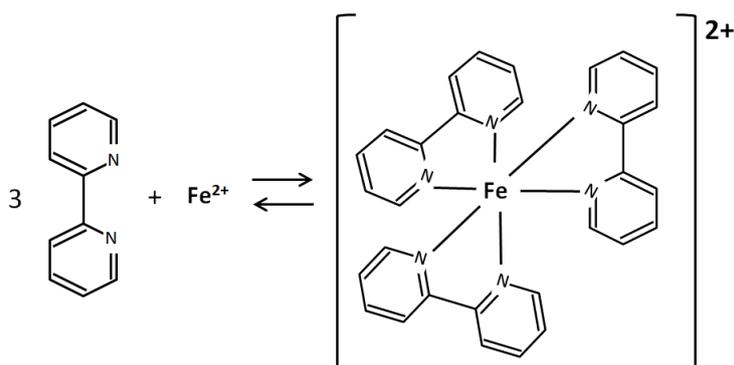
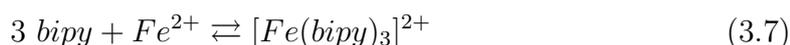


Figura 3.11: Reação de formação do íon complexo Fe-BIPY [10].

A formação do complexo também pode ser representada pela reação (3.7). Cabe destacar que o complexo possui carga positiva.



Apesar da reação de formação ser reversível, em condições controladas, o complexo formado é estável. Em todos os testes realizados, manteve-se o pH=4 com esta finalidade. Cabe ressaltar a larga utilização do complexo nesta aplicação.

No preparo da solução de BIPY, o pH deve ser previamente ajustado em torno 4,0, para garantir a estabilidade do complexo Fe-BIPY. Apenas o  $Fe^{2+}$  forma o complexo avermelhado intenso, o  $Fe^{3+}$  forma um complexo instável de coloração violeta claro. Dependendo da aplicação e da precisão requerida na determinação da concentração de íons  $Fe^{2+}$ , deve ser adicionado um agente redutor, para que todo o  $Fe^{3+}$  seja reduzido para  $Fe^{2+}$ . Um agente redutor é o Cloreto de Hidroxilamônio, de fórmula  $NH_2OH.HCl$ .

### 3.2.2 Resposta Óptica do Complexo Fe-BIPY

A Figura 3.12 apresenta o espectro de absorção luminosa da solução aquosa do complexo Fe-BIPY (gráfico  $\epsilon$  versus  $\lambda$ ). No gráfico, o espectro apresentado inclui a região da luz visível (400 a 700 nm), nota-se um pico de máxima absorção no comprimento de onda verde claro e outro pico de absorção entre o azul e UV. A extinção (parâmetro  $\epsilon$  da equação de Beer-Lambert (3.1)) máxima é de  $8650 \text{ litro.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  no comprimento de onda  $\lambda = 522\text{nm}$ . Os comprimentos de onda vermelho e IR não sofrem atenuação e atravessam a solução com pouca atenuação.

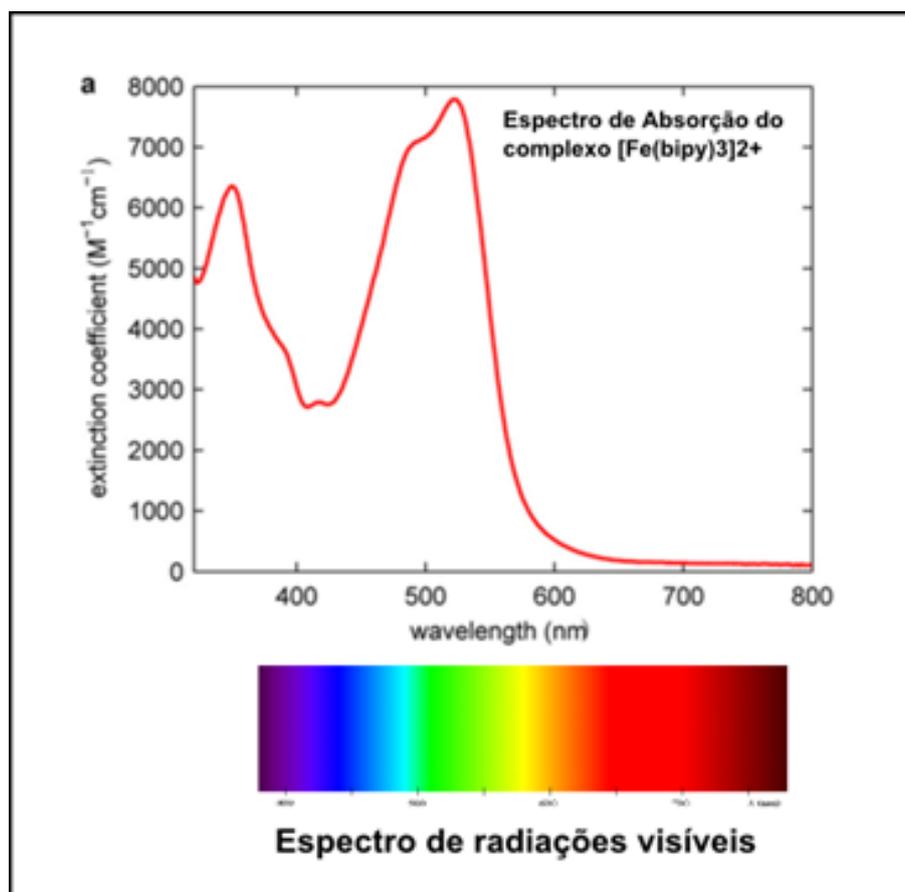


Figura 3.12: Espectro de absorção de luz do complexo Fe-BIPY.

Em [52] é apresentado um colorímetro para a determinação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  utilizando uma câmera digital e o indicador BIPY, que é imobilizada numa tira de papel que tem a função de indicador, quando recebe uma gota da solução a ser analisada.

A Figura 3.5, a relação entre as cores absorvidas e transmitidas numa solução, juntamente com a Figura 3.12, explicam a coloração púrpura-avermelhada transmitida pela solução do complexo Fe-BIPY, quando submetida à luz branca.

### 3.3 Os Espaços de Cor RGB e HSV

Visando a representação da informação de uma imagem digital, foram criados espaços de cor padronizados. Entre estes, podem ser citados os padrões RGB e HSV.

No padrão RGB aditivo, a informação de cada pixel é representada por uma terna de componentes, que são as três cores básicas, R (red), G (green) e B (Blue). A representação de cada pixel pode ser associada a um espaço tridimensional cúbico, conforme mostrado na Figura 3.13. O padrão sRGB (Standard RGB) foi definido pela norma IEC-61966 em 1999 e vem sendo utilizado como espaço padrão de cores para imagens digitais, onde cada componente é representado por inteiro de 8 bits.

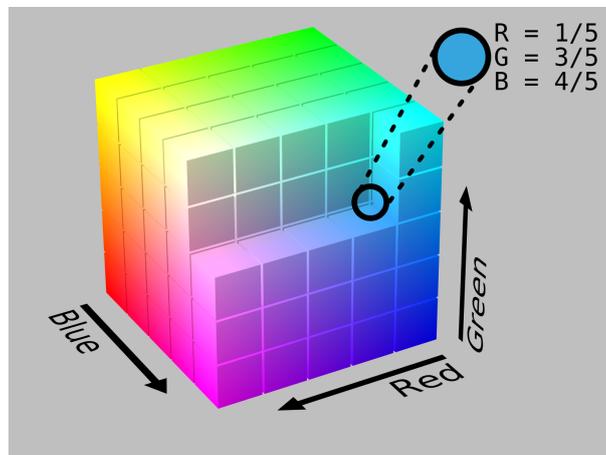


Figura 3.13: O modelo cúbico do espaço de cor RGB, ref.: [11].

No padrão HSV, cada pixel também é representado por uma terna, cujos componentes são denominados Matiz (H-Hue), Saturação (S-Saturation) e Valor (V-Value). Devido às características de seus componentes, o padrão HSV é melhor representado por um modelo cônico invertido, conforme a Figura 3.14.

No modelo cônico, as cores saturadas são distribuídas ao longo da base do cone, parte superior da Figura 3.14. Uma cor saturada é representada por seu matiz e numericamente por um ângulo associado, um número real de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . As três cores básicas são separadas por ângulos de  $120^\circ$ , Vermelho ( $H = 0^\circ$ ), Verde ( $H = 120^\circ$ ) e Azul ( $H = 240^\circ$ ). As cores intermediárias se localizam na base do cone, entre as cores básicas que compõem cada uma. A componente V é o comprimento da geratriz do cone, um número real entre 0 e 1, indicando quão escura ou clara é a cor. O vértice do cone ( $V = 0$ ) representa a cor preta. O raio do cone corresponde à componente S (Saturação), um número real entre 0 e 1. Qualquer cor saturada possui ( $S = 1$ ), a cor branca é representada por ( $V = 1$ ) e ( $S = 0$ ) (sem saturação

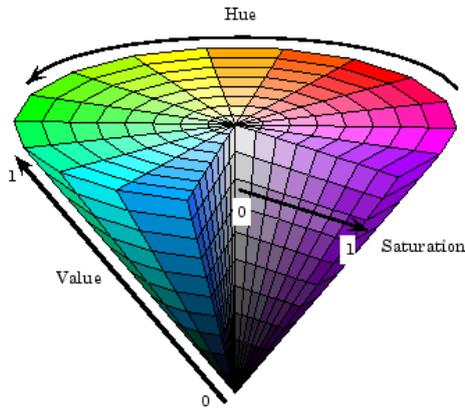


Figura 3.14: O modelo cônico do espaço de cor HSV, referência: [11].

de cor). Os tons de cinza são representados ao longo do eixo do cone, onde  $S = 0$ , com  $V$  variando de 0 (preto) a 1 (branco).

As principais propriedades do espaço de cores HSV são:

- Em comparação ao padrão RGB, onde qualquer matiz de cor é resultante da combinação aditiva de três componentes de cores básicas (Vermelho, Verde e Azul). O padrão HSV usa apenas a componente  $H$  para representar os matizes de cores, o que facilita a filtragem e análise de cores, por exemplo, quando é necessário selecionar apenas uma variedade de cores entre o púrpura e o vermelho (do complexo BIPY), ou uma outra faixa de cores compreendida entre o amarelo-esverdeado e vermelho escuro, por exemplo. Ao definir um intervalo de cores em HSV é necessário apenas escolher o setor angular correspondente;
- A componente Saturação ( $S$ ) define o quão saturada é uma cor, independente de seu matiz de cor (um determinado valor de  $H$ ). Qualquer cor de baixa saturação se apresenta como uma cor esbranquiçada;
- A componente Valor ( $V$ ) define a quantidade de luz contida numa cor. Onde  $V = 0$  corresponde ao preto (ausência de luz) e  $S = 1$  à máxima luminosidade.

As câmeras digitais fornecem informações no padrão RGB, sendo necessário fazer a conversão para HSV em cada pixel da imagem, na etapa de processamento da imagem, conforme ilustrado na Figura 3.15. O matiz  $H$  utilizado no trabalho foi obtido da função `rgb2hsv` do Matlab, que converte as cores RGB através de algoritmo similar ao da figura.

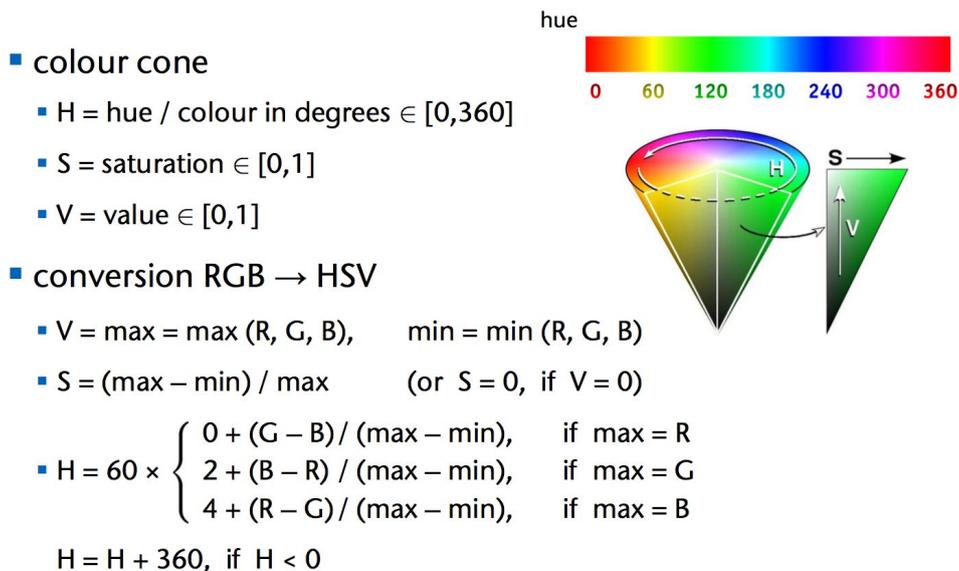


Figura 3.15: Conversão de RGB para HSV, referência: [11]

### 3.4 O Colorímetro por Reflexão

Nos espectrômetros e colorímetros representados nas Figuras 3.2 e 3.4, a luz atravessa a solução de analito uma única vez, sendo a radiação detectada e logo analisada.

Como contribuição deste trabalho, visando analisar mudanças de cor em regiões próximas à superfície de um eletrodo metálico refletivo (superfície especular), foi desenvolvido um arranjo distinto de colorímetro, que opera por reflexão nos eletrodos de trabalho, conforme o diagrama básico apresentado na Figura 3.16.

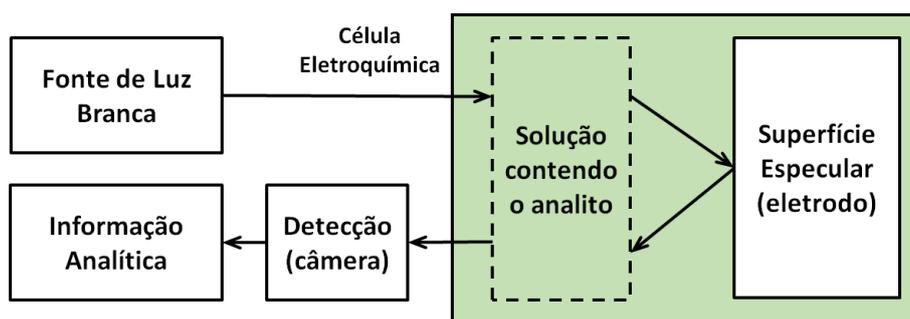


Figura 3.16: Diagrama básico do colorímetro por reflexão, desenvolvido neste trabalho.

No diagrama, a luz proveniente de uma fonte de luz branca penetra a célula eletroquímica e reflete na superfície especular do eletrodo, atravessando a solução logo acima do eletrodo (solução contendo o analito) duas vezes. A luz refletida que sai da célula é direcionada ao detector (câmera), onde se forma a imagem do eletrodo e eventuais manchas de complexo Fe-BIPY (analito a ser avaliado) formada na su-

perfície do eletrodo. O sinal da câmera é processado num programa em Matlab, que extrai a informação analítica, que são as posições das manchas e respectivos gradientes de concentração.

Neste arranjo, foi utilizada uma fonte de luz branca não polarizada, gerada numa luminária de LEDs. Como detector, foi empregada uma câmera digital policromática (RGB). Nesse arranjo foram identificados os seguintes problemas e limitações, que devem ser superados de algum modo:

- (P1) A fonte de luz não é exatamente branca, mas está compreendida num intervalo de comprimentos de onda, com uma intensidade não totalmente uniforme no espectro de luz visível;
- (P2) Há uma resposta cromática (cor) da parede da célula eletroquímica atravessada pela luz (janela óptica da célula) e da solução eletroquímica, que apesar de serem basicamente transparentes, apresentam uma predominância de cores;
- (P3) Um aspecto relevante é a ocorrência de pontos com gradientes de concentração do analito (complexo de BIPY) próximo ao eletrodo, quando ocorrem processos corrosivos;
- (P4) A concentração de analito varia espacialmente e ao longo do tempo, em decorrência dos processos de corrosão (formação do complexo de Fe-BIPY) e de difusão em curso;
- (P5) A câmera possui uma saída específica em seus sensores R, G e B, em da cada pixel, que varia com a intensidade da luz, o comprimento de onda e a abertura ajustada na lente. Há também os parâmetros da câmera tais como ganho, contraste e compensações automáticas, que podem afetar a resposta da câmera.
- (P6) A resposta do detector pode variar ao alterar o posicionamento relativo da luminária de LEDs, da câmera e da célula eletroquímica;
- (P7) Obter resultados consistentes, ao longo de dezenas de testes realizados;
- (P8) Iluminação com intensidade eventualmente desigual, com regiões mais claras (devido aos LEDs), na área a ser analisada;
- (P9) Eliminar a influência de outras fontes de luz do ambiente, além da luminária de LEDs;
- (P10) Um aspecto que se deve observar é o eixo de lixamento da superfície dos

eletrodos. O lixamento cria sulcos microscópicos no material, que influencia a quantidade de luz refletida em direção à câmera;

(P11) A reflexão da luz altera a orientação do plano de polarização da luz.

O influência no eixo de lixamento sobre a intensidade de luz refletida é ilustrado na Figura 3.17, onde são mostradas as micro-ranhuradas na superfície do eletrodo, decorrentes do processo de lixamento, EO é o eixo óptico. Quando o ângulo  $\beta = 0^\circ$  a luz refletida é mínima e máxima para  $\beta = 90^\circ$ . A explicação para a máxima intensidade refletida quando  $\beta = 90^\circ$  está associada à capacidade refletiva nas paredes das ranhuras formadas.

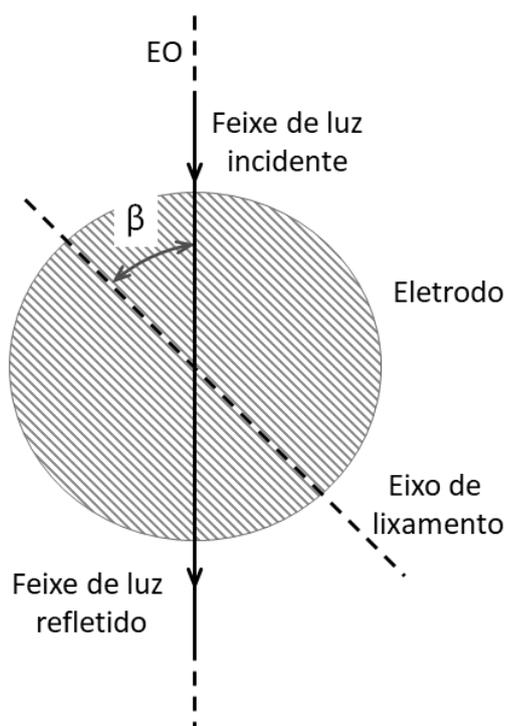


Figura 3.17: Ângulo relativo ( $\beta$ ) entre o eixo de lixamento e o eixo óptico (EO).

Para solucionar os problemas P1..P11 enumerados anteriormente, principalmente visando obter resultados consistentes e com boa repetibilidade ao longo de vários testes, foi utilizada a seguinte abordagem:

- (A1) Utilizar uma análise comparativa de cores - a partir de uma escala de concentração de íons  $Fe^{2+}$ , avaliar a resposta de cor correspondente a cada concentração iônica. Ajustar os parâmetros da câmera, desligando quaisquer ajustes automáticos, através do programa de captura de imagens - trata os problemas P1, P2 e P5;
- (A2) Fixar o posicionamento relativo de cada componente do sistema (célula eletroquímica, câmera, luminária), mantendo inalterados os comprimentos e

ângulos formados pelos feixes de luz e as superfícies, usando uma estrutura fisicamente estável. A célula eletroquímica possui geometria fixa (dimensões e distância entre eletrodos e janela óptica da célula) e é sempre posicionada no mesmo ponto - trata os problemas P6 e P7;

- (A3) Registrar as imagens capturadas pela câmera digital, para posterior análise das mudanças de imagem decorrentes das alterações na concentração do complexo colorido (BIPY) ao longo do tempo, além dos gradientes espaciais na célula eletroquímica. O comportamento das imagens será comparado com os sinais eletroquímicos, buscando encontrar correlações com os processos de corrosão - trata os problemas P3 e P4;
- (A4) Utilizar um difusor de luz que gere luz branca e uniforme - trata o problema P8;
- (A5) Utilizar uma janela ótica na célula eletroquímica, de acrílico fino, com pouca perda óptica e de influência irrelevante sobre a cor do feixe de luz - trata o problema P2;
- (A6) Proteger o colorímetro com uma câmara escura - trata o problema P9;
- (A7) Utilizar o mesmo eixo de lixamento dos eletrodos, manter o ângulo relativo entre o ângulo de lixamento e os ângulos ópticos da fonte de luz e da câmera ao posicionar os eletrodos e a célula eletroquímica - trata os problemas P10 e P11. Manter o mesmo ângulo  $\beta$  nos testes.

Um diagrama do sistema colorimétrico implementado está mostrado na Figura 3.18.

A luz gerada na luminária atravessa o difusor e incide sobre a janela óptica da célula eletroquímica. Atravessa em seguida a solução, reflete sobre a superfície dos eletrodos e retorna até a câmera digital. Os eixos ópticos  $EO_1$  e  $EO_2$  formam ângulos  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  com o eixo vertical respectivamente, sendo  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Os eletrodos são embutidos no suporte, que é fixado ao fundo da célula eletroquímica. A janela óptica é posicionada horizontalmente.

A Figura 3.19 apresenta uma foto do colorímetro por reflexão.

### 3.4.1 Lente Objetiva

A lente objetiva possibilita a formação da imagem corretamente no sensor de imagem da câmera, conforme a Figura 3.20, sendo as distâncias principais do sistema óptico

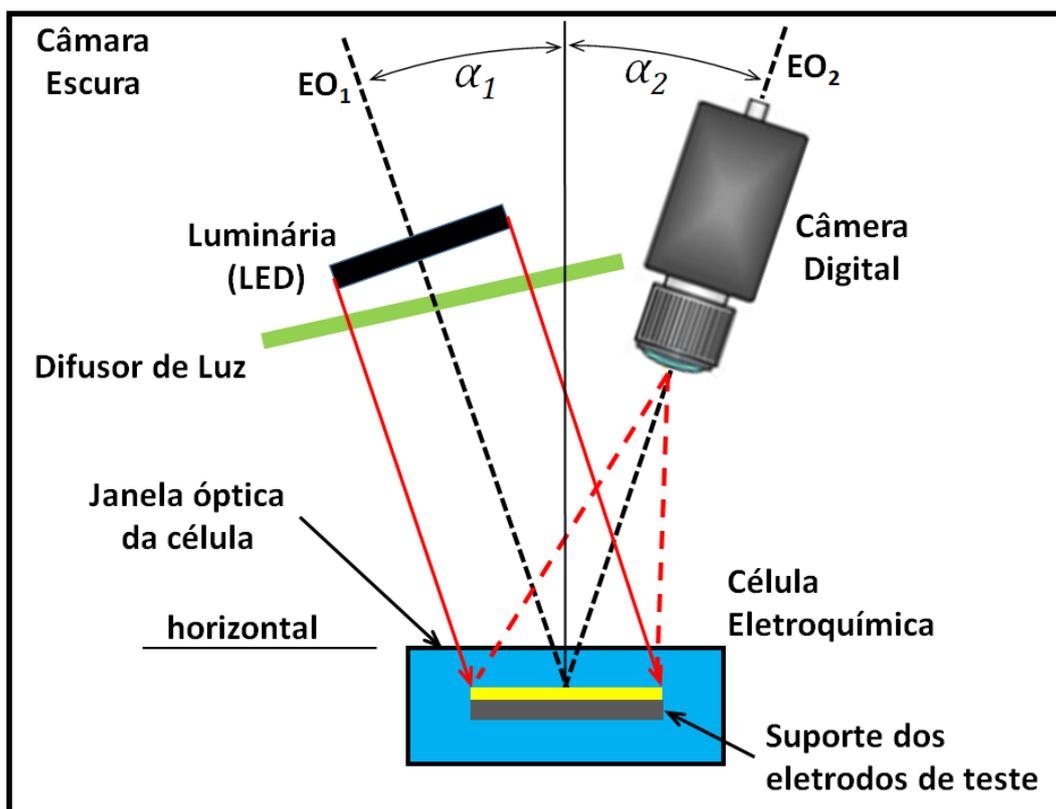


Figura 3.18: Arranjo óptico e geométrico do colorímetro por reflexão implementado.

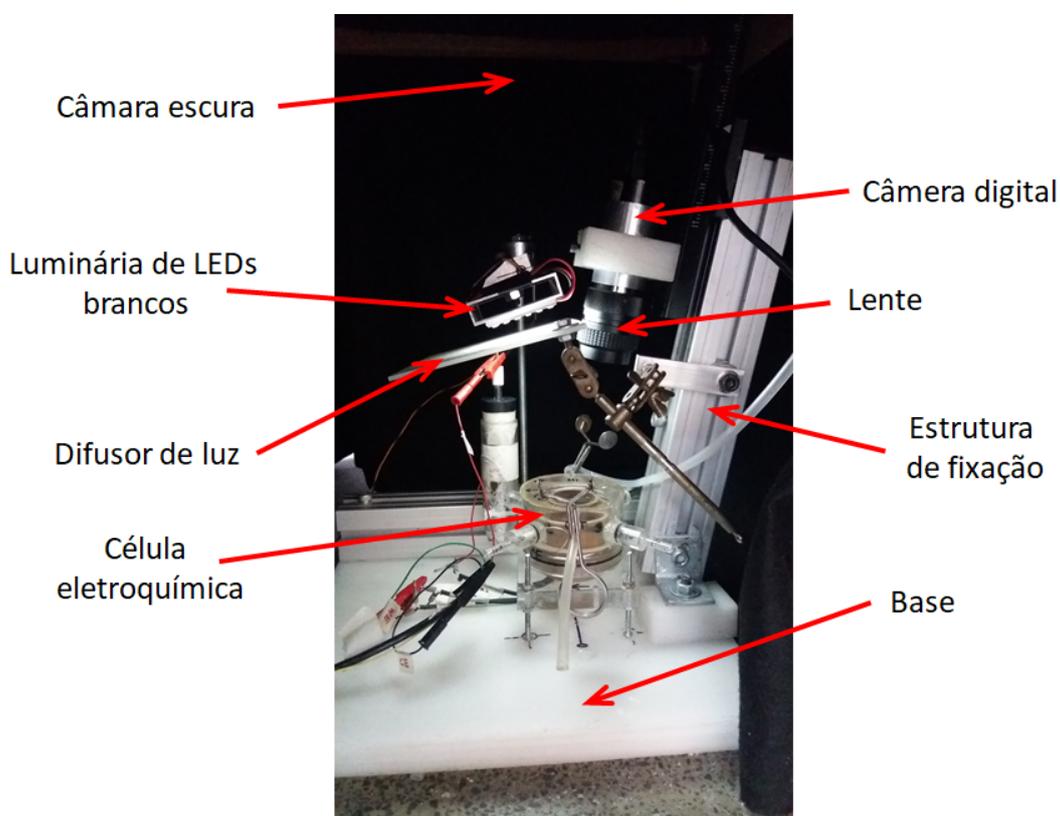


Figura 3.19: Foto do colorímetro por reflexão construído.

definidas a seguir.

Distância objeto-lente ( $d_1$ ) - essa distância permite definir a altura do objeto ( $h_o$ ) que será enquadrado no campo de visão (ângulo  $\alpha$ ) da câmera. Para enquadrar os tres eletrodos, a distância  $d_1$  deve ser aumentada e a resolução espacial da câmera será menor (a relação mm/pixel será maior).

Distância lente-sensor ( $d_2$  - ajuste de foco) - resulta da distância fixa entre a lente da câmera somada a um ajuste fino, através do anel de foco da lente. O anel de foco permite focalizar a imagem para uma faixa de distâncias  $d_1$ .

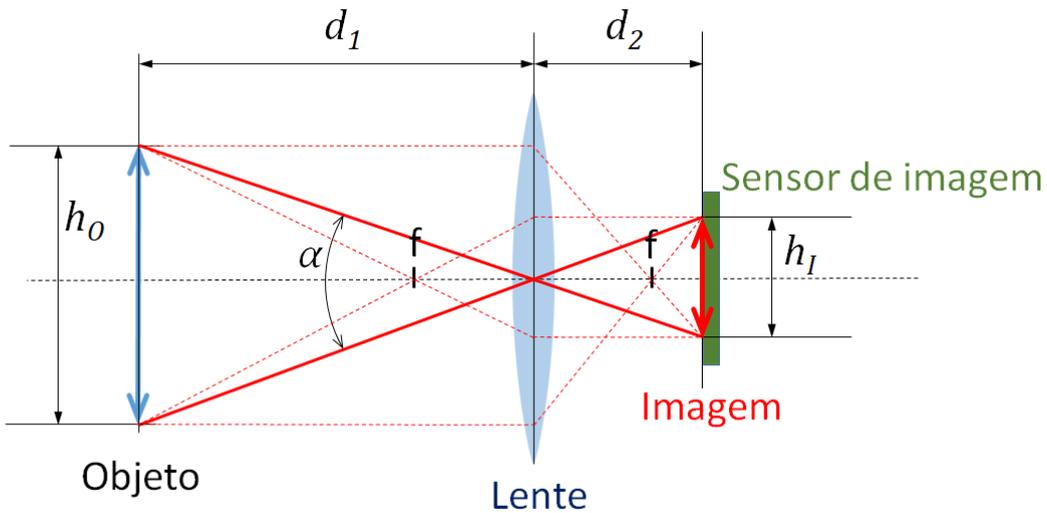


Figura 3.20: Formação de imagem numa câmera digital, [12].

Para a Figura 3.20, no caso de lentes finas, pode ser utilizada a equação (3.8) [12].

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} = \frac{1}{f} \quad (3.8)$$

Onde  $f$  é a distância focal da lente e o ângulo  $\alpha$  é o campo de visão do conjunto lente e sensor de imagem.

Foi selecionada uma lente com abertura elevada ( $f/1.4$ ), para possibilitar maior claridade nas imagens. A lente foi projetada para operar com sensores digitais de imagem no formato M4/3 (micro 4/3). O formato M4/3 possibilita um ângulo de visão equivalente ao padrão de 35mm, utilizando um sensor com a metade das dimensões de um sensor padrão *full frame* (35mmx24mm). A distância focal também é menor,  $F=25$  mm, resultando em imagens mais claras, com maior relação S/N. A lente possui ajustes independentes de foco e abertura.

A lente utilizada no colorímetro está mostrada na Figura 3.21. Trata-se de uma lente Panasonic, utilizada em câmeras de segurança, com distância focal  $F=25\text{mm}$ , abertura máxima  $f/1.4$ , formato do sensor M4/3, montagem com rosca tipo C (rosca triangular, com 32 fios por polegada).



Figura 3.21: Lente utilizada (Panasonic - 25mm,  $f/1.4$ , M4/3, C mount).

### Objetos Submersos

Os eletrodos a serem fotografados estão submersos no eletrólito, o que ocasiona o aumento da imagem aparente para a câmera, devido ao índice de refração da água ( $n=1,330$ ) ser maior que do ar ( $n=1,0003$ ). Conforme mostrado na Figura 3.22. O percurso óptico submerso é da ordem de 20 mm, para obter a mesma abertura  $\alpha_1$ , do objeto emerso, é necessário afastar um pouco a câmera do objeto e reajustar o anel de foco da lente.

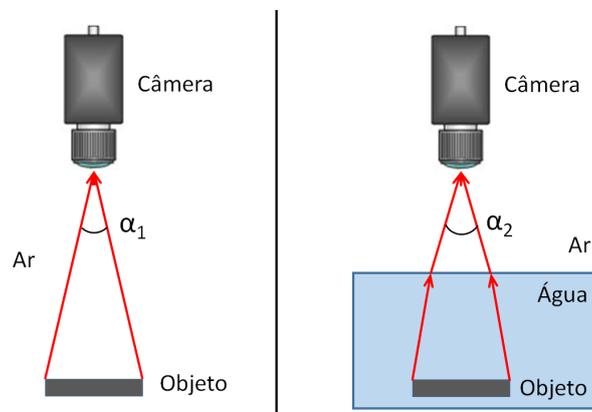


Figura 3.22: Fotografia de objetos submersos (ângulos de imagem:  $\alpha_1 < \alpha_2$ ).

## Abertura e Profundidade de Campo

Para obter uma imagem com resolução adequada, além do foco, é necessário ajustar a abertura da lente [12], para obter a profundidade de campo necessária para focalizar simultaneamente o ponto mais distante e mais próximo do objeto (eletrodos imersos) sem perda de qualidade de imagem. Como o eixo óptico da câmera ( $EO_2$ ) forma um ângulo quase normal em relação a superfície dos eletrodos, os pontos A e B, mostrados na Figura 3.23 estão à distâncias diferentes da câmera, mas devem estar focalizados.

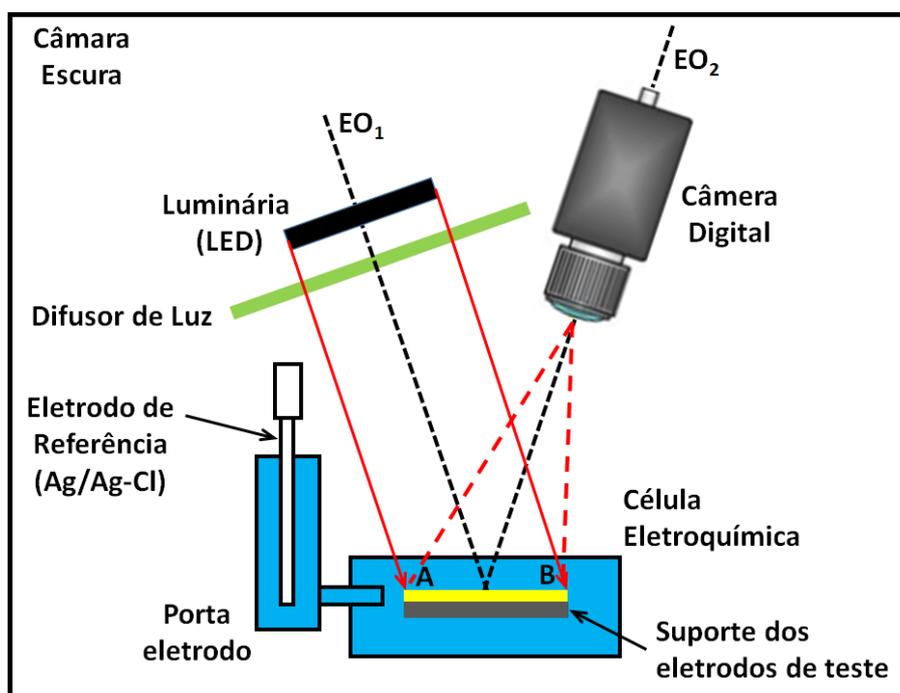


Figura 3.23: Ajuste correto de abertura - pontos A e B devem estar focalizados.

Cabe mencionar que a Figura 3.23 não apresenta o eletrodo de referência, que de fato, pode ser removido da célula quando desnecessário, nos testes de ruído eletroquímico, por exemplo.

Os conceitos de profundidade de campo e de foco estão apresentados na Figura 3.24. Quanto menor a abertura (diafragma mais fechado), menor o campo de visão ( $\alpha$ ), menos luz chega ao sensor de imagem, porém, menor a área de confusão na imagem (menos pixels de imagem desfocados) e maior a profundidade de campo e a profundidade de foco.

Adicionalmente, uma abertura pequena limita muito a quantidade de luz em cada pixel, o que reduz a relação S/N da imagem. A câmera e a lente, operam com uma profundidade de campo de poucos milímetros, portanto, apenas manchas muito

próximas da superfície do eletrodo são vistas em foco pela câmera. A abertura muito pequena também aumenta excessivamente a profundidade de campo, tornando visíveis imperfeições da janela óptica, por exemplo.

No espectrômetro da Figura 3.2, a luz monocromática incide como um feixe de raios paralelos sobre uma área (seção reta) da cubeta, onde é atenuada, ao longo do percurso  $l$ , conforme a equação de Beer-Lambert (3.1).

O arranjo colorimétrico proposto neste trabalho está baseado em câmera e sistema óptico que utiliza feixes de luz divergentes e convergentes. Onde, um ponto na superfície do eletrodo imerso (ponta da seta), reflete a luz incidente, gerando vários raios divergentes de luz refletida, que são refratados na lente e convergem para formar uma imagem pontual na superfície do sensor de imagem.

Conforme a Figura 3.25, um objeto bem próximo ao eletrodo (mancha colorida A) e dentro da profundidade de campo, exercerá alteração mais relevante na imagem do que um objeto de mesmos tamanho e matiz de cor (mancha colorida B), porém mais próximo da câmera e fora da profundidade de campo. Como a mancha A é atravessada por mais feixes de luz do que B, o desvio na cor de fundo é menor com B. Essa propriedade do sistema óptico é útil para tornar invisíveis ao sensor de imagem objetos indesejáveis, tais como: minúsculos riscos da janela óptica, uma pequena bolha de ar aderida à janela óptica, entre outros. Cabe comentar que a mancha B, estando mais afastada do eletrodo, deveria ter menor concentração do que A, devido à difusão.

Para objetos submersos, a distância da câmera ao objeto ( $d_1$ ) aumenta, para o mesmo ângulo de abertura da imagem ( $\alpha$ ). A profundidade de campo para objetos

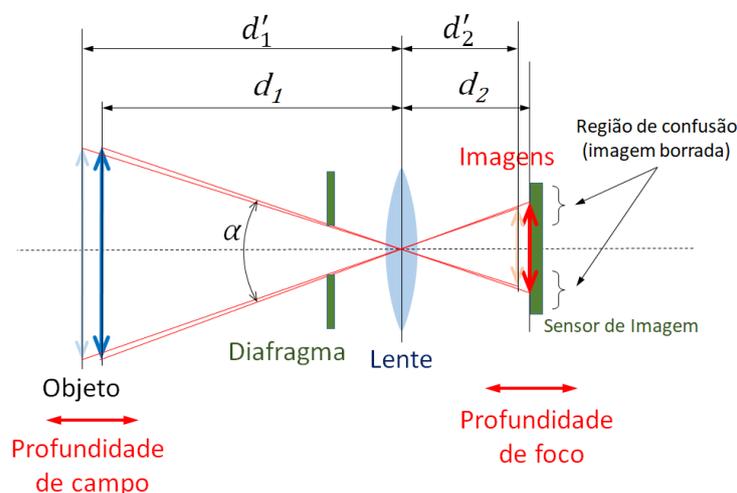


Figura 3.24: Profundidades de campo e de foco, ref.: [12].

submersos também é maior, para a mesma abertura e ângulo de abertura de imagem.

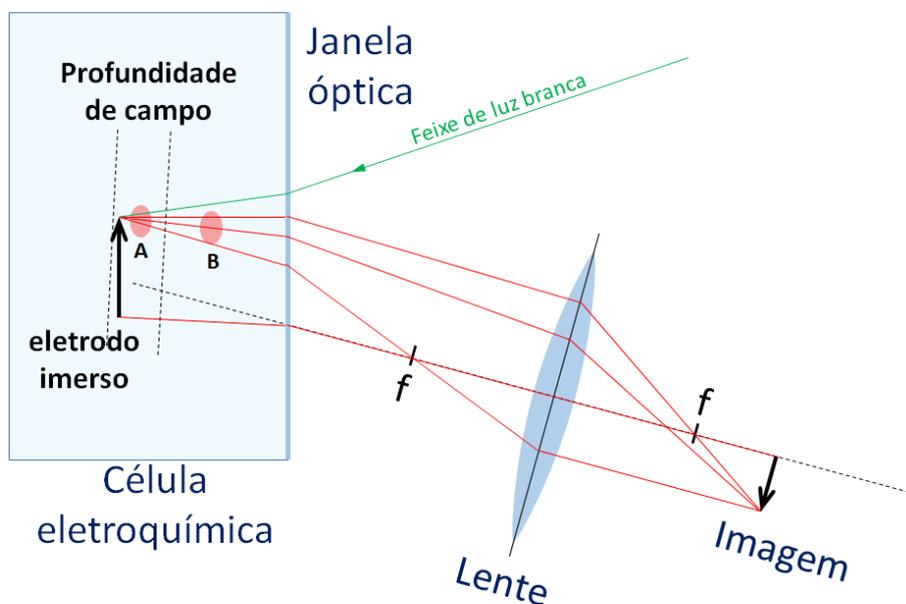


Figura 3.25: Rejeição de objetos fora da profundidade de campo.

### 3.4.2 Câmera Digital

A câmera utilizada foi projetada para ser instalada em microscópios, possuindo uma construção robusta, com corpo metálico cilíndrico. A câmera e acessórios estão mostrados na Figura 3.26.



Figura 3.26: Câmera MD500 e acessórios, ref.: [13].

Sendo uma câmera para microscopia, não possui partes móveis para o processo de captura de quadros de imagem (obturador, espelho e demais mecanismos), podendo também gravar vídeos. Sendo assim, possui maior confiabilidade e vida útil. A

grande quantidade de fotos necessárias, tiradas de maneira automática, justificou a escolha de uma câmera sem partes móveis.

Outra vantagem desta câmera é a possibilidade de ajustar programaticamente todos os parâmetros internos, tais como: brilho, contraste, velocidade (exposure time), ganho, correção gama, saturação, matiz, balanço de branco. Todos os ajustes automáticos são desligados, tais como: modo auto exposição e balanço de branco automático. Esses parâmetros são definidos previamente à captura de imagens, através do programa de captura em Matlab.

Características técnicas da câmera AmScope, modelo MD500, que podem ser obtidas em [13]:

- Resolução máxima: 5MP (2592x1944 pixels);
- Montagem do tipo rosca C (C mount), padrão em microscopia;
- Sensor de imagem: Aptina 1/2.5”;
- Dimensões do sensor: 5.76 mm x 4.29 mm = 25  $mm^2$ ;
- Sensor tipo CMOS colorido;
- Tamanho do pixel: 2.2  $\mu m$  x 2.2  $\mu m$ ;
- Taxas de captura (vídeo): 3fps em 2592x1944, 4fps em 2048x1536, 5fps em 1600x1200, 9.0fps em 1280x720, 9.0fps em 1280x1024, 20.0fps em 800x600, 30.0fps em 640x480;
- Formatação: YUY2;
- Interface: USB 2.0;
- Dimensões: Diâmetro 27.2mm x Comprimento 40mm;
- Temperatura de operação:  $-10^{\circ}C$  a  $+60^{\circ}C$ ;
- Alimentação: porta USB;
- Peso: 620 gramas.

### 3.4.3 Captura e Processamento de Imagem

A captura e processamento de imagens abrangeu as seguintes etapas:

1. Captura de imagens;
2. Aplicação de máscara digital à imagem - para eliminar elementos de imagem irrelevantes (exemplo: porta eletrodos), visando analisar apenas a imagem da área ativa dos eletrodos, sujeita aos processos de corrosão;
3. Conversão de padrão de cores, de RGB para HSV;
4. Aplicação de compensação na imagem, para melhorar a iluminação da imagem (parâmetros S e V do HSV) sem afetar o matiz (H);
5. Cálculo de histogramas para cada canal HSV;
6. Análise da imagem, usando a filtragem no canal H usando os CT (color thresholds);
7. Cálculo do parâmetro RA (Reddish Area);
8. Análise dos sinais eletroquímicos (OCP, tensão e corrente de polarização), cálculo de estatísticas e da PSD de ruído eletroquímico;
9. Geração de gráficos (RA, PSD de ruído eletroquímico, OCP, potencial e corrente de polarização).

O hardware para captura de imagens consistiu num computador rodando Matlab e conectado à câmera através da porta USB.

A captura de imagens foi feita através de um subprograma em Matlab que a cada 15 segundos tirava 10 fotos e logo em seguida calculava a média das 10 fotos, a imagem média era salva em seguida. A média das imagens foi feita visando a melhoria na qualidade das imagens, após a atenuação de eventuais ruídos. A captura de imagens foi executada simultaneamente aos testes eletroquímicos. O potenciostato estava conectado a outro computador. O ajuste prévio dos relógios dos computadores possibilitou a comparação e a análise dos testes de imagem e eletroquímicos.

A cada hora de teste, são salvos  $60.4 = 240$  arquivos de imagem. Cada teste pode durar de 10 a 72 horas, resultando em milhares de arquivos de imagem.

Programas de navegação e análise simultânea de informações de imagem e sinal,

usando programas e interface gráfica em Matlab especificamente desenvolvidos, possibilitaram identificar processos de corrosão e os objetos de imagem associados.

A grande quantidade de arquivos possibilitou a geração de animações, mostrando a evolução dos processos de corrosão em curso.

### 3.4.4 Aquisição e Processamento de Sinais

Todo o processamento de sinais foi feito através de programas inéditos e especificamente desenvolvidos em Matlab para atender aos objetivos da presente pesquisa.

Nos testes de medição de OCP e polarização anódica, o controle do teste (iniciar e parar coleta de dados, aplicar rampa de potencial de polarização anódica) e a coleta de dados de potenciais (RE e WE) e corrente (CE), foram realizados através de um potenciostato Autolab de bancada, modelo PGSTAT. A captura de imagem foi feita simultaneamente aos testes sob comando do potenciostato. Ao final de cada teste, os arquivos com os dados eletroquímicos, de potenciais, corrente e tempo, foram transferidos para posterior processamento conjuntamente com as imagens através de programas desenvolvidos em Matlab, conforme a Figura 3.27. Há outro computador, dedicado ao controle do potenciostato, não mostrado na figura.

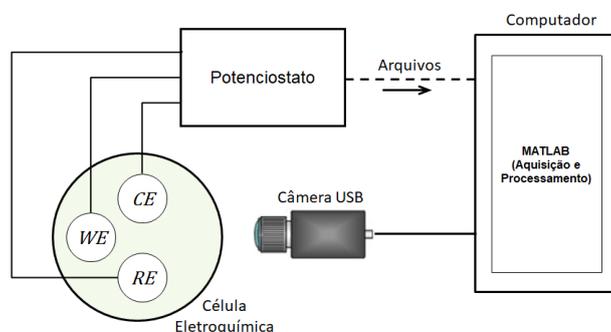


Figura 3.27: Sistema de coleta de dados - Testes de OCP e Polarização + Imagem.

Nos testes de medição de ruído eletroquímico, o controle do teste (iniciar e parar coleta de dados) e a coleta de dados de potenciais (RE e WE) e corrente (CE), foram realizados através de um computador dotado de um programa de captura inédito e especialmente desenvolvido em Matlab. A captura de imagem foi feita através de outro programa em Matlab no mesmo computador e rodando simultaneamente. Ao final do teste, o arquivo com os dados eletroquímicos, de potenciais, corrente e tempo, foram processados em programas em Matlab conjuntamente com as imagens, conforme a Figura 3.28.

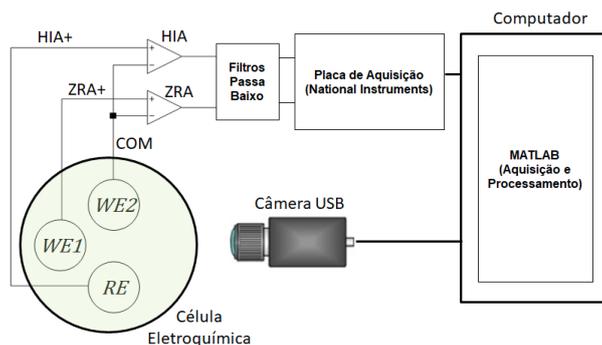


Figura 3.28: Sistema de coleta de dados - Testes de Ruído Eletroquímico + Imagem.

### 3.4.5 Aplicando o Espaço HSV num Colorímetro

Na seção 3.1 foi apresentado o funcionamento dos espectrômetros e colorímetros. Comparando a informação obtida num colorímetro de luz branca, onde a escala cromática é feita a partir informação espectral, cabem as seguintes ressalvas:

Num colorímetro de luz visível (VIS), para a avaliação das cores utiliza-se uma escala de comprimentos de onda crescente, de 400 a 700 nm. Do menor para o maior comprimento de onda, ou seja, do violeta, passando pelo azul, verde até o vermelho, conforme a Figura 3.29. Nos extremos do espectro se encontram as faixas de UV e IR, invisíveis ao olho humano, respectivamente à esquerda e à direita. Assim, nessa escala, as cores visíveis dos extremos gradualmente se tornam enegrecidas (ausência de percepção de luz).

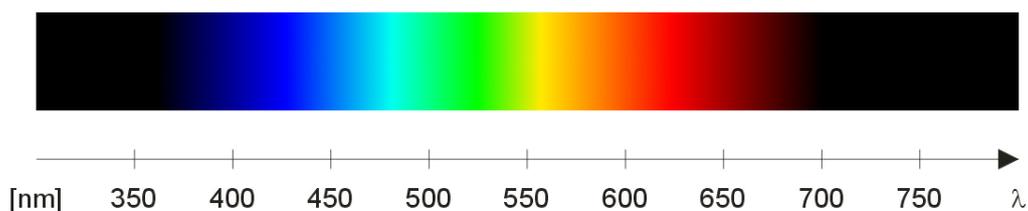


Figura 3.29: O espectro de cores visíveis.

No colorímetro HSV desenvolvido neste trabalho, para o matiz de cores utiliza-se uma escala angular (Saturação ou Hue) de 0 a 360 graus. Por convenção, cada cor básica corresponde aos respectivos ângulos, a saber: Vermelho ( $H = 0^\circ$ ), Verde ( $H = 120^\circ$ ) e Azul ( $H = 240^\circ$ ). A Figura 3.30 apresenta os matizes do padrão HSV numa escala angular aberta.

Como o vermelho corresponde a ( $H = 0^\circ$ ) e ( $H = 360^\circ$ ), esta escala apresenta-se truncada, com trechos de matizes de vermelho no início e no final da mesma. Escolhendo um valor de corte da escala circular de H em ( $H = 315^\circ$ ), e usando

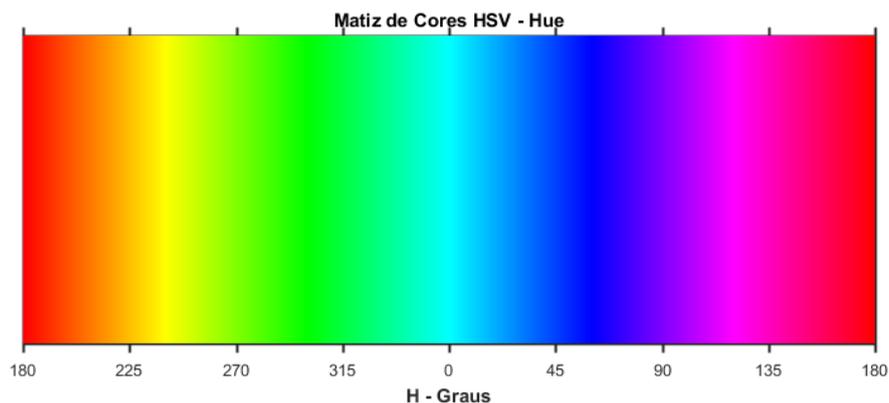


Figura 3.30: Os matizes do padrão HSV, corte em  $H = 0^\circ$ .

uma escala de ângulos decrescentes para H, resulta o gráfico da Figura 3.31, que apresenta a mesma ordem cromática da Figura 3.29. Cabe mencionar que traços do violeta aparecem no início e final da escala, por ser uma escala circular e sem o preto da escala de radiação visível.

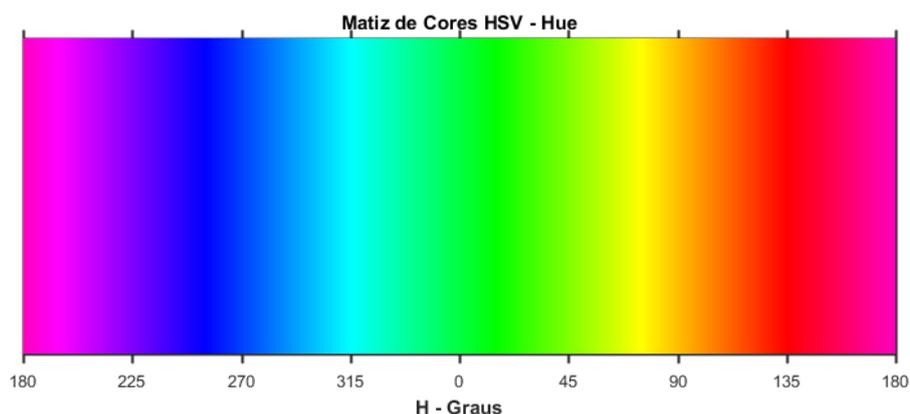


Figura 3.31: Os matizes do padrão HSV, corte em  $H = 315^\circ$  e apresentados em ordem decrescente.

Sendo uma escala cromática circular, o ponto de corte e a ordem de apresentação não comprometem a funcionalidade do conceito do colorímetro usando a escala H de matizes de cor para o objetivo de avaliar as mudanças de cor numa solução com a presença de complexos de Fe-BIPY em concentrações variáveis. A Figura 3.32 mostra os matizes HSV com corte em  $H = 180^\circ$  e a faixa de operação de um colorímetro, o ponto A está associado à ausência de complexo e o ponto B à concentração elevada de complexo.

As setas indicam as tendências do matiz H associadas à formação de pite ( $A \rightarrow B$ ) e à repassivação acompanhada de difusão do complexo ( $B \rightarrow A$ ). Os pontos A e B são os pontos de operação, nas condições extremas e os matizes intermediários (linha tracejada da Figura 3.32), estarão associados a concentrações intermediárias

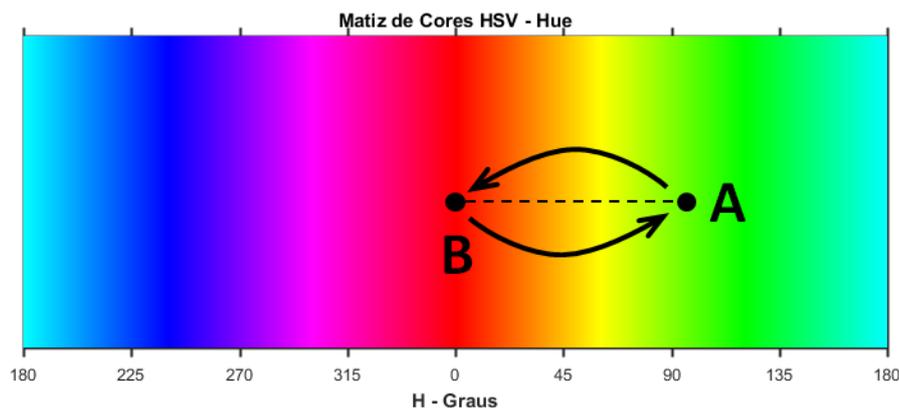


Figura 3.32: Pontos limites de operação (A e B) do colorímetro HSV.

de complexo de Fe-BIPY. Como o complexo Fe-BIPY possui um pico de máxima transmissão de luz entre o violeta escuro ( $H = 350^\circ$ ) e o vermelho ( $H = 5^\circ$ ), o corte em  $H = 180^\circ$  foi escolhido, inclusive por ser relativamente distante da região operacional do colorímetro. Cabe ressaltar que o ponto de corte possui finalidade de apresentação apenas, facilitando a análise gráfica e visual.

### 3.4.6 Vantagens do Padrão HSV sobre o RGB

Durante a operação do colorímetro por reflexão, foi observado que a faixa de matizes (canal H) está basicamente compreendida entre  $90^\circ$  (Ponto A - ausência de complexo Fe-BIPY) e  $11^\circ$  (Ponto B - elevada concentração de complexo Fe-BIPY). Com a liberação de íons  $Fe^{2+}$ , o matiz junto a um pite varia de A em direção a B e durante a repassivação do pite e com a difusão do complexo Fe-BIPY formado, o matiz varia em sentido oposto, de B para A, conforme mostrado na Figura 3.33.

Cabe destacar que, na faixa de variação de matizes entre A e B, o canal H do HSV não apresenta descontinuidades. Para comparar com o padrão RGB, pode-se utilizar o 2º e o 3º gráficos da Figura 3.33, onde se observam variações apenas nos canais R (linha vermelha) e G (linha verde), permanecendo o canal B (linha azul) em 0. Além disso, o canal R satura ( $R = 1$ ) para  $H < 60^\circ$  e o canal G satura ( $G = 1$ ) para  $H > 60^\circ$ . A figura permite observar como cada matiz HSV (de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ) pode ser gerado com componentes RGB. As três cores básicas R, G e B, estão centradas respectivamente em  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $240^\circ$ , no centro do patamar superior de cada componente. Quando um canal de cor satura, o mesmo não contribui mais para a alteração do matiz. Quando um canal de cor é zero, o mesmo não é requerido para gerar o matiz.

Para a análise de matizes no intervalo A-B com o padrão RGB, realizada automatica-

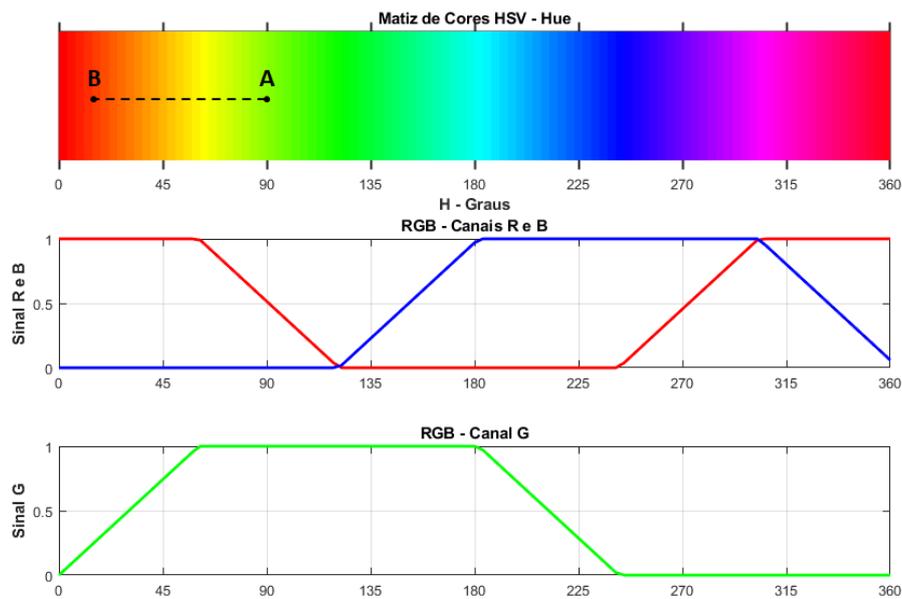


Figura 3.33: Representação de matizes nos padrões HSV e RGB.

mente pelo programa de processamento de imagens desenvolvido, seriam requeridos os canais R e G conjuntamente. De qualquer modo, a imagem gerada pela câmera é em RGB e posteriormente convertida para HSV. Desse modo, para avaliar a variação de matiz entre A e B programaticamente, basta usar o sinal do canal H de cada imagem.

É necessário registrar que o padrão HSV possui ainda os canais S e V, que não foram utilizados no processamento de imagens, devido à menor quantidade de informação relevante para a análise de matizes entre A e B. Num futuro trabalho, sendo necessário, pode-se explorar os canais S e V.

### 3.4.7 Determinação do Parâmetro RA (Reddish Area)

A Figura 3.34 apresenta uma vista lateral, em corte, da célula eletroquímica, sobre a qual incide um feixe de radiação luminosa de cor branca,  $I_0$ , atravessando a janela óptica, a massa líquida do eletrólito, refletindo sobre a superfície metálica do eletrodo, saindo da célula eletroquímica os feixes  $I_1$  e  $I_2$ , que retornam em direção à câmera digital, conforme o arranjo da Figura 3.18.

Na Figura 3.34,  $h_1$  é altura da solução, a distância entre os eletrodos e a janela óptica,  $h_2$  é a altura (a ser comentada mais adiante) da mancha avermelhada de complexo Fe-BIPY.

Em relação ao feixe entrante  $I_0$ , o feixe  $I_1$  tem sua cor influenciada apenas pelo

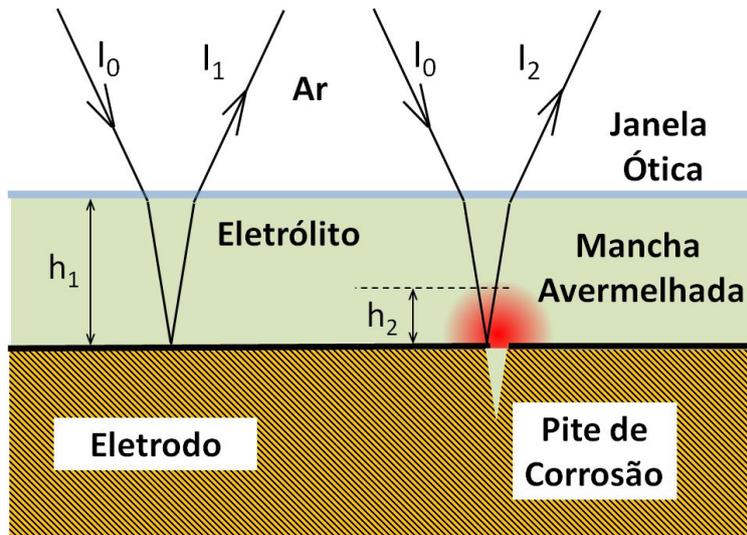


Figura 3.34: Detecção de complexo químico.

conjunto óptico e pela solução da célula eletroquímica. Em relação ao feixe  $I_1$ , o feixe  $I_2$  sofre uma influência adicional, ao atravessar uma região contendo o complexo Fe-BIPY (de tom avermelhado). Desse modo, avaliando as mudanças espectrais entre os feixes  $I_1$  e  $I_2$ , é possível detectar mudanças ocorridas na superfície da amostra metálica, decorrentes da formação e difusão do complexo Fe-BIPY. Essas mudanças espectrais podem ser avaliadas com base nas imagens obtidas na câmera digital.

Foi constatado que as manchas de complexo formam uma fina camada logo acima dos eletrodos. A concentração das manchas vermelhas próximas aos eletrodos e no entorno das regiões de pite pode ser explicada pela carga positiva do complexo Fe-BIPY, conforme a equação (3.7) e o entorno de uma região de pite apresentar carga negativa, conforme a equação (2.3) e a Figura 2.3.

A Figura 3.35 mostra a fina camada (em torno de 1mm) de complexo Fe-BIPY, logo acima de um eletrodo, após a conclusão de um teste de polarização. Conforme será mostrado, ao final desse teste, é gerada uma extensa mancha vermelha de complexo acima de um eletrodo.

Na Seção 3.2.1 foi apresentada a estrutura e a carga elétrica do complexo Fe-BIPY ( $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ ). A mobilidade do complexo iônico avermelhado pode ser explicada pelos três termos da equação (2.4) de balanço de massa de Nernst-Planck, cada termo está associado a um dos seguintes mecanismos de difusão, respectivamente listados a seguir:

- Gradiente de concentração espacial do complexo - difusão entre regiões de maior e menor concentração iônica. O complexo tende a migrar dos locais onde há maior presença de íons  $Fe^{2+}$  (onde o complexo se forma) para o seio

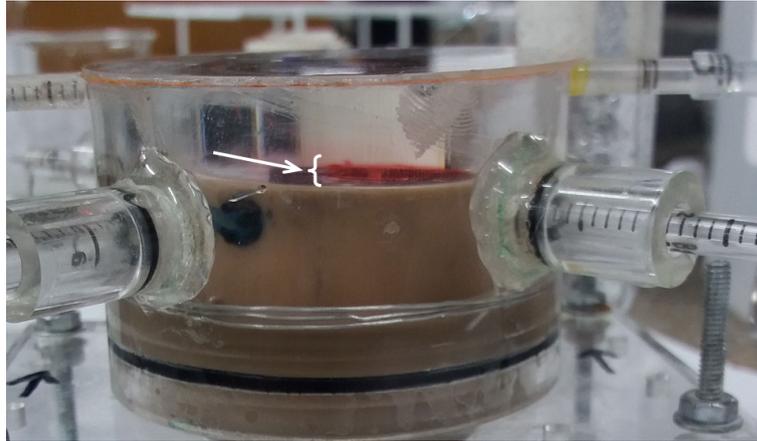


Figura 3.35: Fina camada de complexo Fe-BIPY, logo acima de um eletrodo (após o término de um teste de polarização).

da massa líquida, distante dos eletrodos, com menor concentração de complexo;

- Efeito do campo elétrico - o complexo possui carga elétrica positiva e tende a migrar para áreas com carga elétrica negativa, como as regiões catódicas no entorno de um pite ou um eletrodo, com carga negativa. Nesse aspecto, a carga elétrica tende a fixar, ou atrair, as manchas vermelhas junto aos locais com carga negativa;
- Fluxos convectivos no eletrólito.

A equação (2.4) de balanço de massa de Nernst-Planck apresenta apenas os mecanismos de difusão de uma espécie química já presente na solução, porém, não possui um termo associado às reações de geração da espécie química. No caso do complexo Fe-BIPY, as reações anódicas dão origem a íons  $Fe^{2+}$ , que por sua vez, vão gerar novos íons de complexo Fe-BIPY próximo ao pite.

A partir do mecanismo de formação de um pite de corrosão, mostrado na Figura 2.4 [2], a Figura 3.36 apresenta um esquema ilustrativo, onde o complexo Fe-BIPY é formado, por íons  $Fe^{2+}$ , liberados num pite de corrosão e a presença de moléculas de BIPY não complexadas. O complexo iônico é em seguida atraído para as regiões catódicas no entorno do pite, de carga negativa (difusão devido à migração, gradiente de potencial existente entre essas regiões, conforme previsto pelo termo central da equação (2.4)), a seguir, o complexo Fe-BIPY eventualmente se difunde, com a predominância dos outros mecanismos de difusão e devido à descarga das regiões catódicas, havendo a perda na coloração avermelhada na região de pite.

Cabe mencionar que, a depender do processo de corrosão em curso, algum dos mecanismos de difusão será mais relevante, o qual, associado aos processos de corrosão

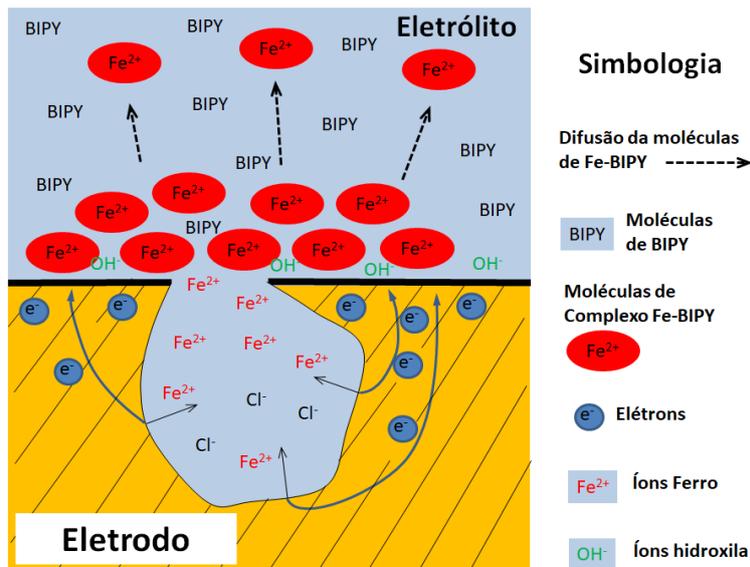


Figura 3.36: Concentração e difusão de complexo Fe-BIPY, próximo à região de pite num eletrodo, adaptação: [2].

metaestáveis ou estáveis, resultará na formação ou dissipação de manchas coloridas do complexo de Fe-BIPY acima dos eletrodos.

Os fluxos convectivos podem ocorrer devido aos gradientes de pressão, temperatura e evaporação do eletrólito. Cabe mencionar que o desenho da célula eletroquímica foi concebido para reduzir e controlar esses fluxos, com os seguintes cuidados:

1. Pequeno volume de líquido (100ml) e de altura hidrostática. A célula é mantida totalmente cheia de líquido eliminando-se eventuais bolhas de ar;
2. Distância reduzida entre a janela óptica e o eletrodo, ajustável e da ordem de 20mm. Com pouco volume de líquido logo acima de cada eletrodo;
3. Eletrodos rigidamente fixados ao corpo da célula através do suporte dos eletrodos;
4. Eletrodos montados horizontalmente, com a face voltada para cima, eliminando eventuais diferenças de pressão hidrostática na face dos eletrodos, bem como reduzindo eventuais fluxos devido ao termossifão;
5. Área de contato do fluido com a atmosfera é mínimo, para reduzir trocas térmicas e perdas por evaporação. A área é limitada à seção de um tubo plástico fino, que efetua a equalização de pressão com a atmosfera.

Cabe mencionar que a difusão do complexo para a massa do eletrólito não chega a alterar significativamente a cor da solução, ao longo de um teste, a ponto de

comprometer a análise de imagens.

A Figura 3.37 apresenta uma pequena região de complexo Fe-BIPY próximo a um pite ou um processo de corrosão metaestável. A curva de concentração, com um gradiente acentuado, ilustra o quão próximo do eletrodo estão as manchas avermelhadas de complexo.

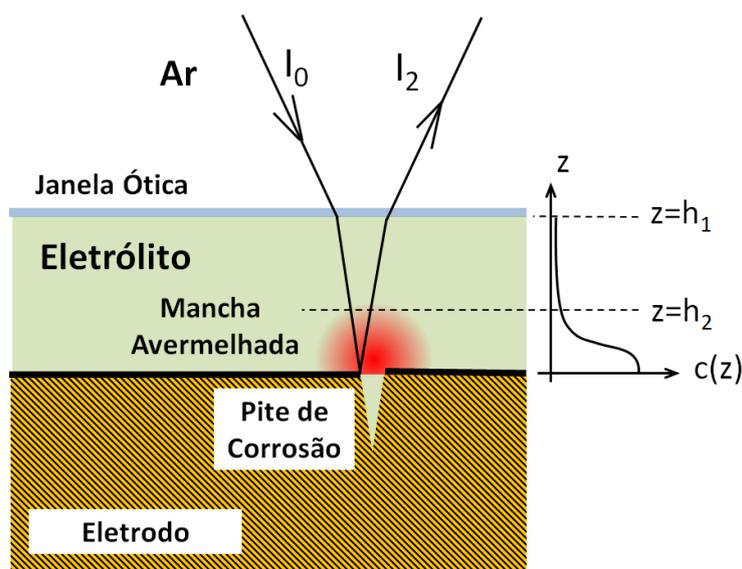


Figura 3.37: Formação de complexo químico junto a um pite -  $c(z)$  é a concentração de complexo de Fe-BIPY no eixo  $z$ .

Cada processo eletroquímico ativo no eletrodo dá origem à uma mancha avermelhada de complexo Fe-BIPY. A posição, a forma e a distribuição de cores em torno de uma região específica indicam a localização e a intensidade do processo em curso. Além disso, a aparência, a duração e a extensão da mancha avermelhada pode ajudar a identificar o tipo de processo eletroquímico. Por exemplo, quando ocorre a passivação da superfície do eletrodo (região(a) da Figura 2.9), uma extensa área de cor avermelhada uniforme aparece e se dissipa logo em seguida.

Quando um processo de corrosão ocorre, a quantidade de íons  $Fe^{2+}$  liberada está relacionada à intensidade do processo corrosivo.

Limitando o fluxo convectivo no interior da célula eletroquímica, o complexo colorido de Fe-BIPY surge e se difunde, principalmente devido ao gradiente de concentração. Nestas condições, as manchas avermelhadas aparecem e se dissipam, conforme a atividade dos processos eletroquímicos.

Além disso, a área e o gradiente de cor de cada mancha avermelhada podem ser utilizados para avaliar a atividade de um processo eletroquímico. Para definir a área avermelhada associada a um processo eletroquímico, foi definido um intervalo

de matiz de cores (H) de interesse, associado a uma faixa de concentração de íons  $Fe^{2+}$ .

Conforme mostrado no mapeamento da Figura 3.43, há um gradiente de concentração de complexo Fe-BIPY próximo à um processo de corrosão localizada. Esta condição é representada na Figura 3.38, onde, o matiz de cor próximo a um pite é  $H_{min}$  e distante do pite  $H_{max}$ .

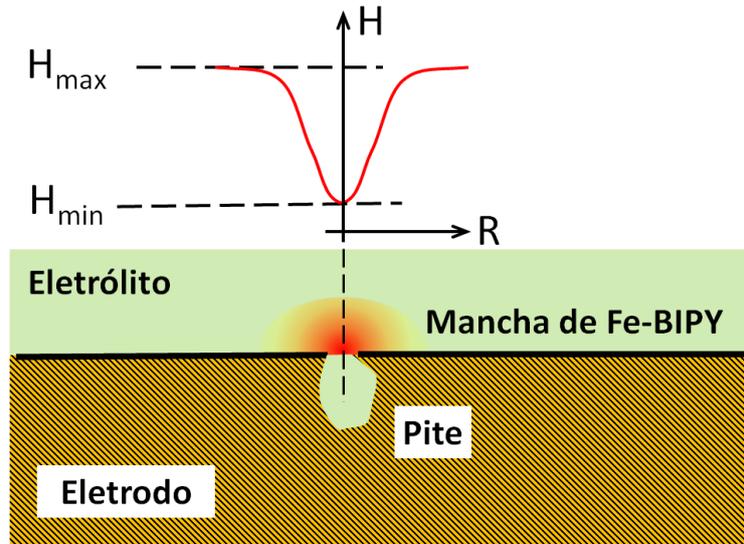


Figura 3.38: Matiz de cor (Hue-H) junto à um pite.

Testes mostraram que a tonalidade máxima corresponde a  $H_{max} = 90^\circ$  aproximadamente, um matiz verde-amarelado. A tonalidade mínima, corresponde a aproximadamente  $H_{min} = 5^\circ$ , um matiz avermelhado intenso. Para detectar a ocorrência de um processo de corrosão estável ou metaestável, é necessário definir os limites para o matiz (H), de modo que  $H \in [H_{min}, H_{max}]$ .

Definindo o limites (Color Threshold)  $CT_{min}$  e  $CT_{max}$ , de modo que:

$$CT_{min}, CT_{max} \in [H_{min}, H_{max}]$$

$$CT_{min} < CT_{max}$$

Considerando também que o canal H (matiz) de uma imagem pode ser descrito por histograma, representativo de todos os matizes contidos na imagem de um eletrodo. Considerando que a função de distribuição de matiz seja  $f(h)$ , é possível definir o parâmetro  $RA$ , a área de mancha avermelhada, que totaliza a área de todas as regiões sobre o eletrodo onde o matiz está contido no intervalo  $(H \in [CT_{min}, CT_{max}])$ .

Essas restrições definem o intervalo de matizes de interesse no canal H, quando a superfície do eletrodo está num processo de passivação ou quando de um pite de corrosão estiverem visíveis pela câmera. Resultam as equações (3.9) a (3.11).

$$\int_{0^{\circ}}^{360^{\circ}} f(h).dh = 1 \quad (3.9)$$

$$RA = \int_{CT_{min}}^{CT_{max}} f(h).dh \quad (3.10)$$

$$\frac{A_r}{A_e} = RA \quad (3.11)$$

O parâmetro RA também pode ser representado como um porcentual, onde:  $RA = 100.A_r/A_e$ .

RA (Reddish Area) define a área de complexo avermelhado cujos matizes estejam no intervalo  $[H_{min}, H_{max}]$ , a equação (3.10) integra os elementos de imagem como se houvesse uma concentração uniforme de íons  $Fe^{2+}$  associado aos intervalo de integração. A Figura 3.39, que foi gerada pelo programa de processamento de imagens desenvolvido, mostra como se dá o cálculo de RA, cada curva de nível preta num dos picos resulta da intersecção do mapeamento com um plano em  $H = 50^{\circ}$ . Neste caso,  $CT_{min} = 0^{\circ}$  e  $CT_{max} = 50^{\circ}$ , resultando  $RA = 2,81\%$ , que corresponde à soma das áreas de intersecção dos dois picos.

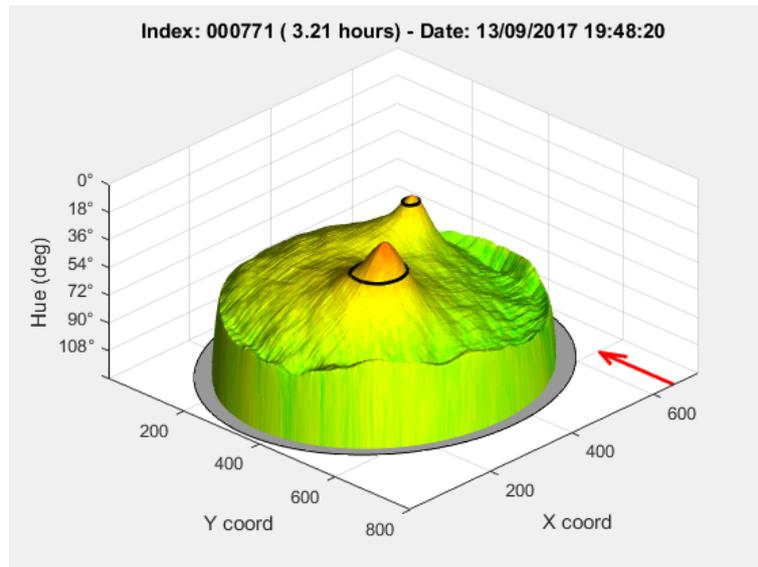


Figura 3.39: Cálculo de RA em duas regiões com gradiente radial de H.

## Gradiente de Concentração em $A_r$

Considerando que há um gradiente de concentração na área de mancha avermelhada ( $A_r$ ), para a determinação da quantidade total de complexo seria apropriada uma integração ponderada, onde, para cada  $f(h)$  seria associado um peso  $p(h)$ , conforme a equação (3.12).

$$RA_w = \int_{CT_{min}}^{CT_{max}} f(h) \cdot p(h) \cdot dh \quad (3.12)$$

Contudo, a determinação da ponderação  $p(h)$  requer a calibração do colorímetro, de modo que se conheça previamente a concentração de complexo Fe-BIPY em função de  $H$ , e por conseguinte, da concentração de íons  $Fe^{2+}$  presente. Como tal calibração não foi realizada, a ponderação não foi implementada.

### 3.4.8 Verificação da Resposta do Colorímetro

Para verificar os matizes extremos do colorímetro, as Figuras 3.40 e 3.41, que foram geradas por intermédio do programa de processamento de imagens desenvolvido, mostram imagens do eletrodo nas condições de ausência e concentração máxima de Fe-BIPY respectivamente.

Na Figura 3.40, à esquerda é apresentada a imagem do eletrodo imerso em água destilada (sem íons  $Fe^{2+}$  e nenhum complexo Fe-BIPY em solução). À esquerda se encontra a imagem do eletrodo, conforme foi capturada pela câmera digital e à direita da figura se encontram os histogramas de  $H$  (gráfico superior),  $S$  e  $V$  (gráfico inferior).

Na Figura 3.41, à esquerda é apresentada a imagem do eletrodo imerso ao final de um teste de polarização, após a formação de vários pites ativos (nessas condições, a concentração elevada de íons  $Fe^{2+}$  e complexo Fe-BIPY em solução). A imagem conforme foi capturada pela câmera digital se encontra à esquerda da figura, à direita se encontram os histogramas de  $H$  (gráfico superior),  $S$  e  $V$  (gráfico inferior).

Os histogramas de  $H$  das Figuras 3.40 e 3.41, apresentam valores de pico em  $H = 90^\circ$  e  $H = 5,6^\circ$ , que respectivamente correspondem aos pontos A e B da Figura 3.32.

Uma condição de operação intermediária ao longo da faixa de variação de  $H$  está

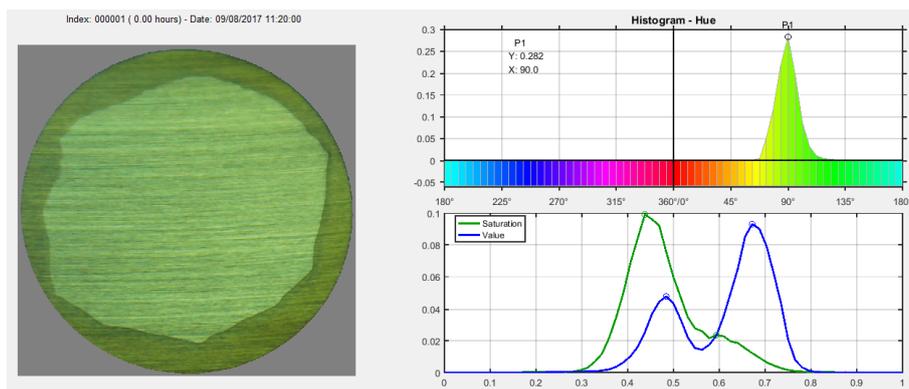


Figura 3.40: Histogramas HSV - eletrodo em água pura, ausência de complexo Fe-BIPY.

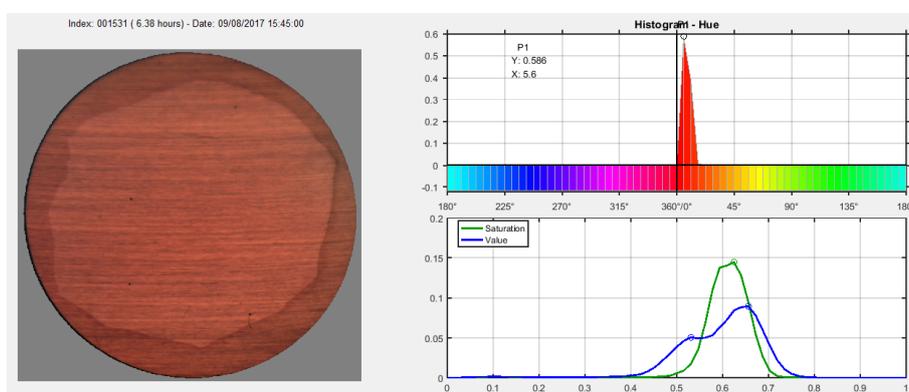


Figura 3.41: Histogramas HSV - eletrodo ao final de teste, máxima concentração de complexo Fe-BIPY.

mostrada na Figura 3.42. A imagem à esquerda mostra pequenos e tênues acúmulos de complexo Fe-BIPY, que são insuficientes para alterar perceptivelmente o valor de pico do histograma H, acima à direita da figura. Com um pico em  $90^\circ$  e um leve deslocamento na base do histograma para o amarelo e laranja, quando comparado com a Figura 3.40. A base desse histograma é mais larga, com maior dispersão cromática.

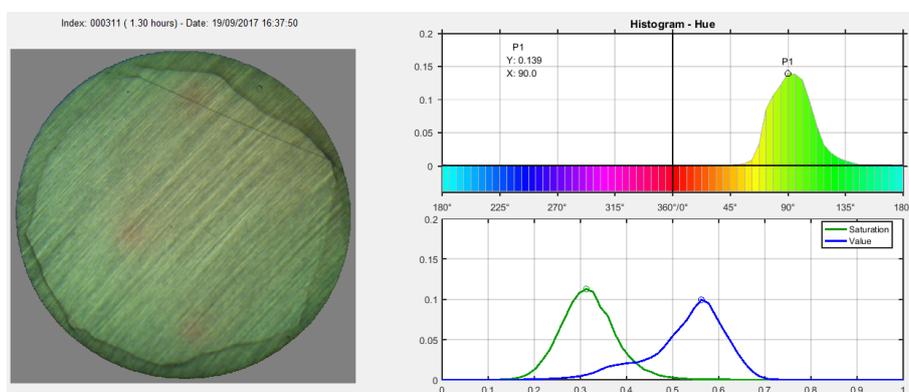


Figura 3.42: Histogramas HSV - teste de OCP, com 1M de NaCl.

Analisando o valor de H num mapeamento bidimensional, na Figura 3.43, notam-se três picos com gradiente acentuado em H, associados a pites de corrosão metaestáveis, ocorridos durante um teste de medição do OCP. As coordenadas (X,Y) do mapeamento estão em pixels, onde 100 pixels correspondem a 1,4 mm aproximadamente. O disco cinza corresponde à borda do topo do eletrodo, que está isolada com verniz e não está sujeita à processos de corrosão. Através das coordenadas dos picos é possível mapear a origem de cada processo de corrosão localizada.

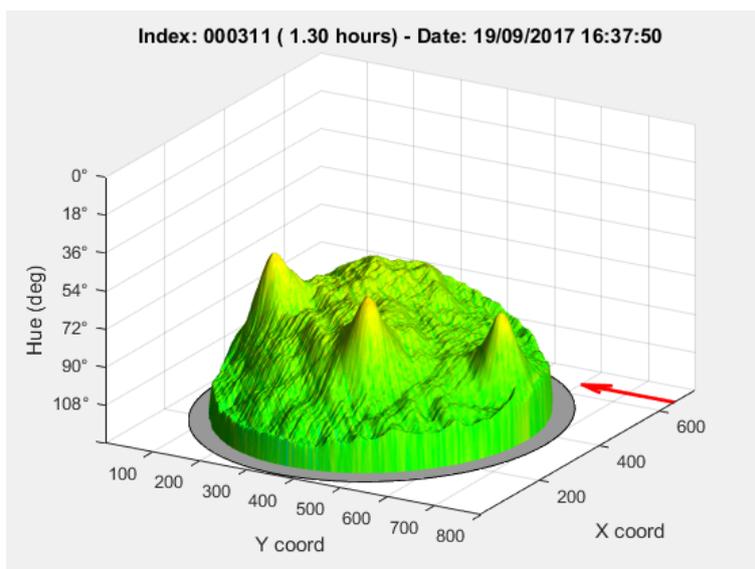


Figura 3.43: Mapeamento 2D de H - teste de OCP, com 1M de NaCl..

Desse modo, além do histograma H, o mapeamento bidimensional de H pode fornecer informações acerca de locais de maior gradiente de concentração do complexo Fe-BIPY, pontos de corrosão localizada, onde os íons de  $Fe^{2+}$  do eletrodo estão sendo injetados no eletrólito. Esse picos podem ser explicados pela existência de um equilíbrio dinâmico entre a produção de íons  $Fe^{2+}$  e os mecanismos de difusão, apresentados na seção 3.4.7.

## 3.5 Localização da Corrosão Através de Ruído Eletroquímico

Nos testes de ruído eletroquímico realizados neste trabalho, foi utilizado o arranjo de eletrodos triplos de mesmo material, já mostrado, que foram previamente preparados para o teste nas mesmas condições (polimento da superfície e passivação ao ar). Considerando que os três eletrodos se encontrarão no mesmo potencial em circuito aberto (OCP) ao longo do tempo, é plausível considerar a comparação entre esses eletrodos visando determinar qual deles está entrando numa condição mais propensa à corrosão.

Considerando que os processos de corrosão estão associados a potenciais anódicos e geram fluxos de elétrons, é possível determinar em qual eletrodo tais processos ocorrem, analisando a polaridade e a amplitude dos sinais de potencial ( $E_n$ ) e de corrente ( $I_n$ ) de ruído.

Nas Figuras 3.44 a 3.51 são apresentadas as combinações de locais de ocorrência de corrosão, no arranjo de 3 eletrodos para medição de ruído.

Na análise de processos múltiplos num mesmo eletrodo, as Figuras 3.45 a 3.47 podem ser utilizadas. A amplitude mais acentuada dos sinais de tensão e corrente está associada aos processos mais relevantes.

Quando há processos múltiplos em mais de um eletrodo, as Figuras 3.48 a 3.51 podem ser utilizadas. Um dos processos será dominante no equilíbrio de potenciais e no fluxo de elétrons entre eletrodos. A amplitude e a polaridade dos sinais auxilia a determinar quais processos são dominantes. Sendo processos não estacionários, as polaridades e amplitudes do potencial e corrente medidos são dinâmicos.

Considere-se que o fluxo convencional da corrente elétrica é oposto ao fluxo de elétrons. Também é importante observar as conexões entre eletrodos e amplificadores, principalmente a polaridade das entradas.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos sem Corrosão

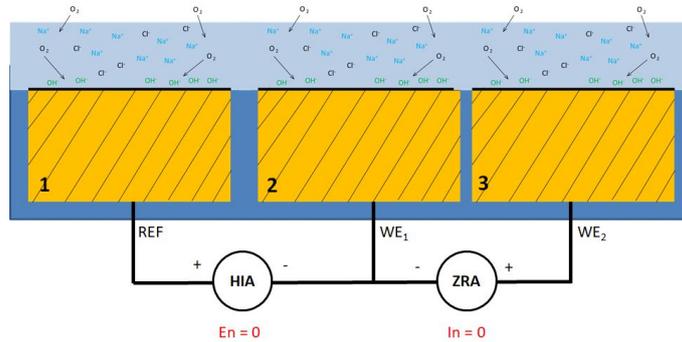


Figura 3.44: **Caso 1** - eletrodos sem corrosão.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 1)

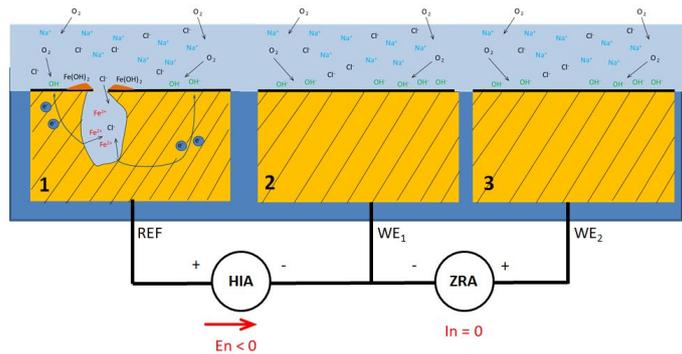


Figura 3.45: **Caso 2** - corrosão no eletrodo 1.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 2)

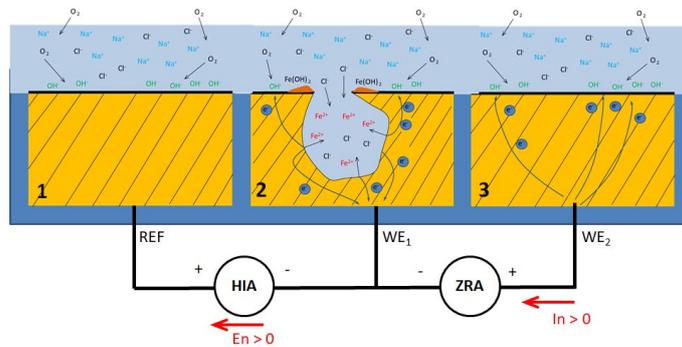


Figura 3.46: **Caso 3** - corrosão no eletrodo 2.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 3)

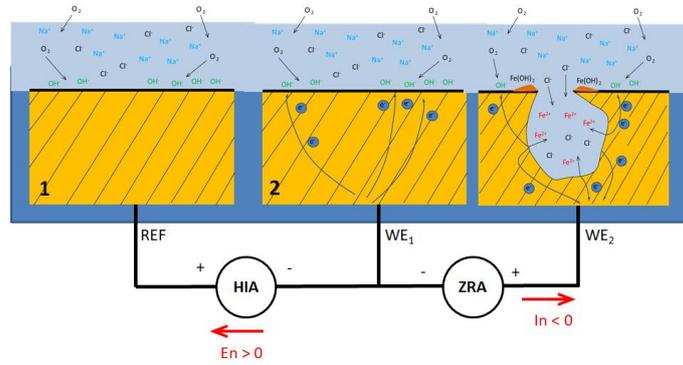


Figura 3.47: **Caso 4** - corrosão no eletrodo 3.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 1 e 2)

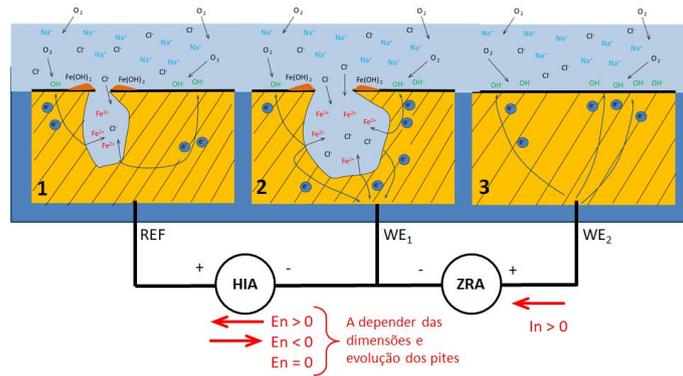


Figura 3.48: **Caso 5** - corrosão nos eletrodos 1 e 2.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 1 e 3)

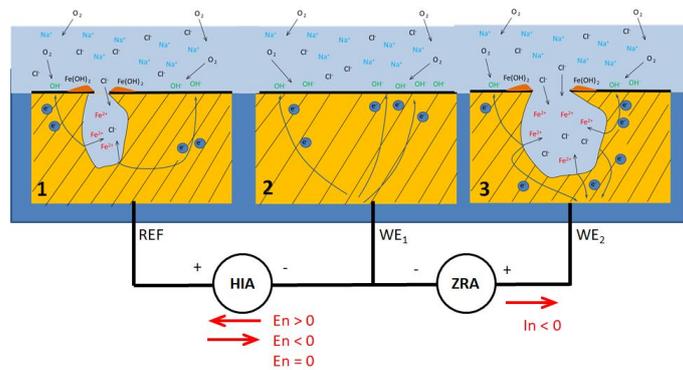


Figura 3.49: **Caso 6** - corrosão nos eletrodos 1 e 3.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 2 e 3)

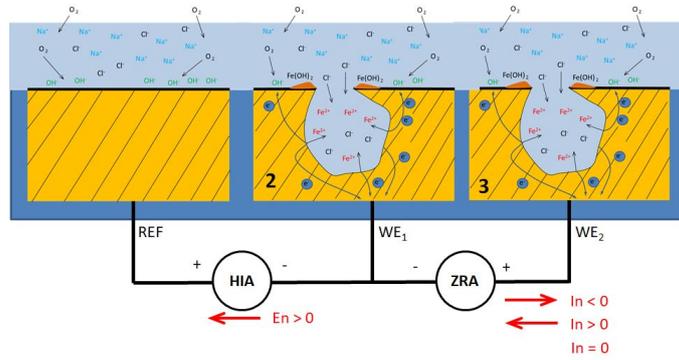


Figura 3.50: **Caso 7** - corrosão nos eletrodos 2 e 3.

### Correntes e Potenciais nos Eletrodos (corrosão em 1, 2 e 3)

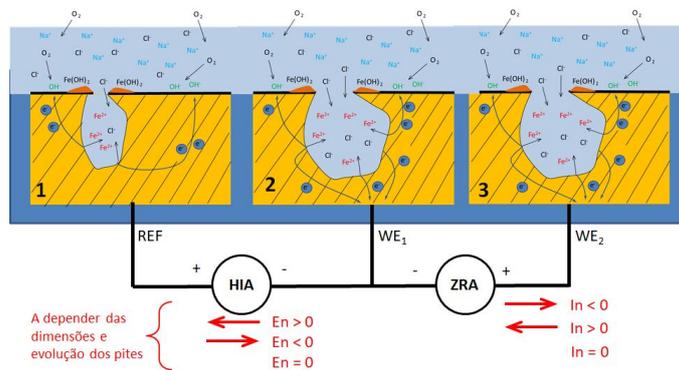


Figura 3.51: **Caso 8** - corrosão nos 3 eletrodos.

## 3.6 A Medição do OCP e a Polarização Anódica

999

### 3.6.1 A Polarização Anódica

A polarização anódica é uma das técnicas de polarização, que visa estudar o comportamento de um eletrodo quando submetido a outros potenciais distintos do potencial de corrosão (ou OCP), apresentado na Seção 2.4.

Normalmente, o teste de polarização busca determinar parâmetros para o estudo da corrosão, tal como a taxa de corrosão. No presente trabalho, a polarização anódica tem como propósito colocar o eletrodo numa condição de perda de passivação, para o surgimento de processos de corrosão localizada ativa. Nessas condições, é possível observar a evolução de alguns processos, anteriormente meta-estáveis, até se tornarem estáveis.

Para realizar a polarização adequadamente, deve haver um controle do potencial aplicado ao eletrodo, utilizando-se normalmente um potenciostato. O potenciostato, além de impor ao eletrodo o potencial desejado, mede a corrente de polarização, que circula no eletrodo, conforme mostrado na Figura 3.52.

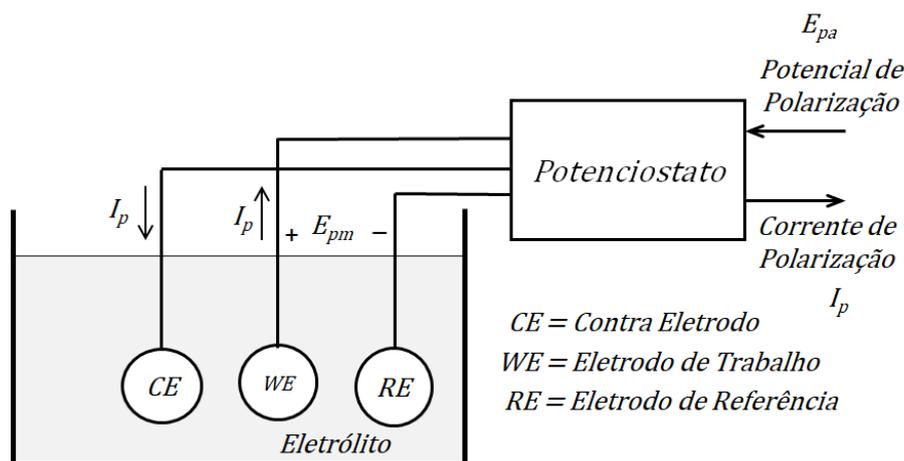


Figura 3.52: O potenciostato.

Para a medição do potencial de um eletrodo de trabalho se utiliza um eletrodo de referência, assim como é feito na medição do potencial de corrosão, na seção 2.4. Para realizar a polarização do eletrodo de trabalho, é necessário um contra eletrodo, geralmente feito de platina, material mais nobre e inerte ao meio corrosivo do eletrólito.

## O Potenciostato

A Figura 3.53 apresenta um diagrama simplificado de um potenciostato e a seguir, a explicação da função [14] de cada bloco da figura.

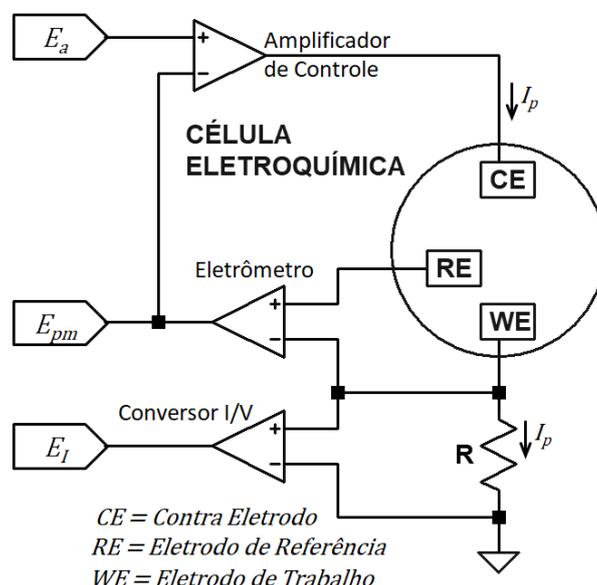


Figura 3.53: Diagrama elétrico de um potenciostato, ref.: [14].

### O Eletrômetro

O eletrômetro é um amplificador que mede a diferença de potencial entre os eletrodos de referência (RE) e de trabalho (WE). Sua saída possui duas funções principais: ser o sinal de realimentação para o circuito de controle do potenciostato e o sinal de tensão de polarização (o valor medido).

Um eletrômetro ideal possui corrente de entrada nula e impedância de entrada infinita, pois o fluxo de corrente através do eletrodo de referência (RE) poderia mudar seu potencial. Na prática, a corrente de entrada é próxima o suficiente de zero, de modo que esse erro é desprezível. Sendo, a saída do eletrômetro  $E_{pm} = E_{RE} - E_{WE}$ .

### O Conversor I/V

O conversor de corrente para tensão (I/V) no diagrama simplificado, mede a corrente de polarização ( $I_p$ ). Onde, a queda de tensão através do resistor R resulta da corrente da célula, sendo a saída do conversor  $E_I = I_p \cdot R$ , proporcional à  $I_p$ .

### O Amplificador de Controle

O amplificador de controle é um servo-amplificador, que compara a tensão de polarização medida na célula ( $E_{pm}$ ) com a tensão de ajuste ( $E_a$ ), gerando uma corrente de correção na célula para minimizar o desvio  $\varepsilon = E_a - E_{pm}$ , igualando esses potenciais.

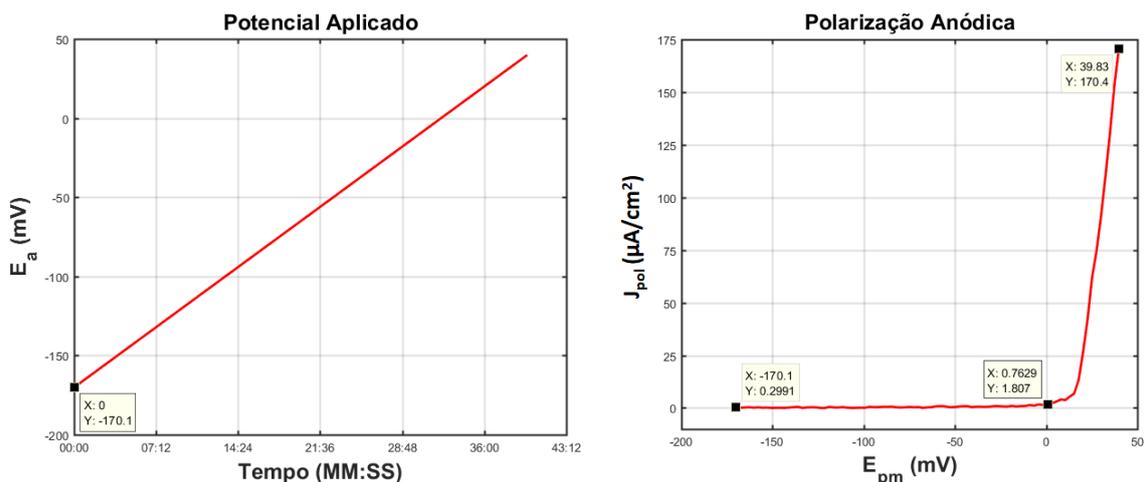
Como a tensão medida ( $E_{pm}$ ) é aplicada à entrada negativa deste amplificador, uma perturbação positiva nessa tensão medida resulta numa correção negativa na saída de amplificador, compensando a perturbação.

Em condições normais, a tensão de saída da célula  $E_{pm}$  é controlada de modo a ser idêntica à tensão de ajuste  $E_a$ . De modo similar, ao aplicar-se uma rampa de potencial à entrada positiva do amplificador de controle ( $E_a$ ), fará com que o potencial medido ( $E_{pm}$ ) acompanhe o potencial da rampa.

## O Teste de Polarização Anódica

Na análise potenciodinâmica de um eletrodo, a tensão de polarização anódica aplicada ( $E_a$ ) segue uma rampa de potencial, cuja taxa de aumento ( $dE_a/dt$ ) é definida. Os valores de tensão e corrente ao longo do teste são registrados no potenciostato para posterior análise.

Os gráficos de potencial aplicado e de polarização, obtidos num teste de polarização anódica típico, são apresentados na Figura 3.54. À esquerda, está mostrado o gráfico de potencial x tempo, onde o potencial inicial aplicado, corresponde ao potencial de corrosão do eletrodo de aço inox  $E_{corr} = -170mV$ , medido ao final do teste de OCP. A rampa de potencial (numa taxa de  $dE_a/dt = 0,088 \text{ mV/s}$ ) é aplicada a partir deste potencial. Os potenciais são referenciados a um eletrodo de referência de Ag/AgCl.



(a) Potencial aplicado.

(b) Curva de polarização.

Figura 3.54: Sinais do teste de polarização anódica.

À direita da Figura 3.54, o gráfico da curva de polarização mostra a densidade de corrente de polarização ( $J_p$ ) versus o potencial medido ( $E_{pm}$ ). Nesse teste em par-

ticular, quando o potencial começa a exceder aproximadamente 0 mV, a densidade de corrente de polarização apresenta um aumento brusco, variando de aproximadamente 1,8 a 170  $\mu A/cm^2$ .

Com o aumento do potencial anódico, a condição de passivação da superfície do eletrodo é perdida, havendo início da formação de um ou mais processos de corrosão ativos, ocasionando o aumento brusco na corrente de polarização. O processo de corrosão localizada se torna acentuado e começam a se formar um ou mais pites de corrosão estáveis e que se aprofundam no eletrodo de trabalho (WE), com perda de massa do eletrodo para a solução. A brusca dissolução de material libera uma grande quantidade de íons  $Fe^{2+}$  na solução.

Nos testes realizados, o potenciostato foi ajustado para encerrar a polarização ao ser atingido o limite de  $I_p = 100\mu A$ . Devido à demora na resposta no potenciostato, a polarização eventualmente continuou e a corrente superou o máximo esperado, conforme será visto nos testes.

## 3.7 A Célula Eletroquímica

O desenho da célula eletroquímica foi essencial para a obtenção de imagens adequadas de complexo colorido de Fe-BIBY. Os principais pontos de atenção foram a qualidade da imagem, redução da difusão interna do indicador colorido e não afetar as medições eletroquímicas a serem realizadas.

### 3.7.1 Construção da Célula Eletroquímica

O corpo da célula foi construído a partir de um tubo de acrílico com 90 mm de diâmetro, o topo da célula é a janela óptica e consiste numa placa acrílica de 1,5 mm de espessura. Um conjunto de amostras de aço inox AISI 304L foi construído, embutindo os discos metálicos em suportes feitos com resina de poliéster. O suporte dos eletrodos é cilíndrico e pode ser facilmente inserido pelo fundo da célula. O suporte dos eletrodos expõe a superfície dos eletrodos horizontalmente, dentro da célula, com a área ativa dos eletrodos voltada para cima, direcionada para a lente da câmera. A distância entre a parede superior da célula (janela óptica) e a superfície dos eletrodos, dentro da célula eletroquímica, é ajustável, sendo mantida próximo de 20 mm.

A Figura 3.55 apresenta uma foto da célula.

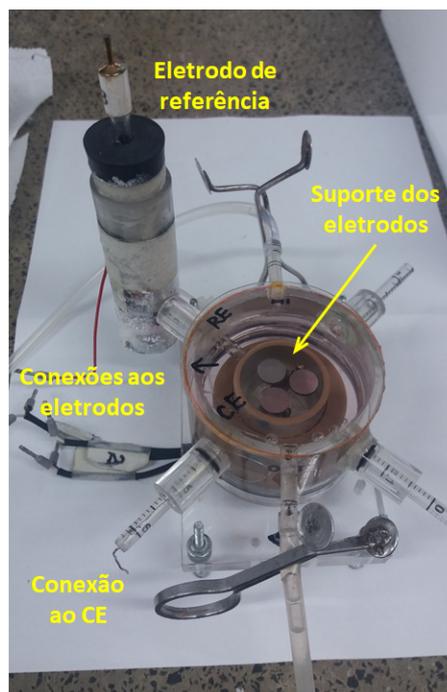


Figura 3.55: Célula eletroquímica construída.

Um eletrodo de referência (RE) de Ag/AgCl fino (diâmetro 5mm) é alojado no tubo superior na foto, que é encaixado no corpo da célula através de anel de borracha.

Um contra-eletrodo (CE) de platina, no formato de um fio enrolado, é alojado na base da célula, logo abaixo do topo do suporte dos eletrodos. A Figura 3.35 permite visualizar o contra-eletrodo de fio de platina.

A fiação de conexão aos eletrodos de aço inox sai por baixo do suporte de fixação dos mesmos, sem nenhum contato com o eletrólito.

Duas mangueiras de silicone possibilitam o enchimento pleno da célula, pelo topo, eliminando totalmente as bolhas de ar. A pressão na célula é mantida ligeiramente acima da atmosférica, devido à pequena coluna de eletrólito mantida no tubo que aloja o eletrodo de referência.

A superfície ativa de cada eletrodos é de aproximadamente 0,7 centímetros quadrados. A fiação para conexão elétrica aos eletrodos é feita pela parte inferior do suporte da amostra, para ser posteriormente conectada ao potenciostato ou aos amplificadores de ruído. Sendo feita pelo fundo, a fiação não tem contato com o eletrólito, evitando problemas de isolamento elétrico, num eventual vazamento de eletrólito para dentro da fiação.

Há orifícios laterais no corpo da célula, todos selados por anéis de borracha, um deles, servindo para conectar o contra eletrodo (fio de Platina). Outro orifício recebe

um tubo plástico rígido, atuando como um tubo de Luggin, para um eletrodo de referência de Ag / Ag-Cl. A capacidade líquida da célula é de cerca de 100 ml de solução.

### 3.7.2 Composição Química dos Eletrólitos

Os eletrólitos para testes com eletrodos tinham a mesma composição, tendo sido realizados testes com as concentrações de 1M ou 3M de NaCl. Foi utilizado o seguinte procedimento no preparo das soluções:

- (1) Preparar a solução aquosa (em água destilada) de NaCl, com concentração de 1M ou 3M;
- (2) Acrescentar 10 ppm de bipyridina (previamente dissolvida em etanol);
- (3) Ajustar o pH em 4;
- (4) Deixar a solução em repouso por algumas horas, para haver o desprendimento de bolhas, que poderiam se depositar na parede da célula eletroquímica prejudicando um pouco a qualidade da imagem.

A solução de 2,2'-Bipyridina em etanol deve ser previamente preparada.

### 3.7.3 Composição Química dos Eletrodos

Foram fabricados diversos conjuntos de eletrodos triplos em aço inox AISI 304L. A composição química dos eletrodos é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química dos eletrodos, aço inox AISI 304L.

Elementos	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Cu
% em peso	0,017	0,4	1,31	0,032	0,025	0,084	18,4	0,37	8,11	0,33

## 3.8 Procedimentos de Teste

Os testes eletroquímicos foram realizados simultaneamente com coletas de imagem, visando posterior análise e validação da técnica de imagem.

### 3.8.1 Procedimento de Teste de OCP e Polarização Anódica

O testes de OCP e polarização anódica, na verdade, são etapas num mesmo teste. Primeiramente, mede-se o OCP e logo em seguida é feita a polarização. Essas duas etapas são totalmente controladas pelo potenciostato.

Os eletrodos de aço inoxidável tipo AISI 304L, são construídos em forma de disco com 10 milímetros de diâmetro, sendo embutidos num cilindro de resina de poliéster, expondo apenas a superfície metálica.

Um computador conectado ao potenciostato Autolab efetua o controle do mesmo e a coleta de dados do teste. O teste é realizado com o seguinte procedimento:

- (1) Lixar em água a face do eletrodo de metal, com lixa d'água até o grão 600, proteger com esmalte as bordas do eletrodo (se houverem outros eletrodos no suporte, os mesmos devem ser totalmente protegidos por esmalte) e armazenar durante 24 horas num dessecador;
- (2) Encher totalmente a célula com eletrólito, removendo eventuais bolhas de ar, imergindo os eletrodo de metal em solução de NaCl dentro da célula eletroquímica, durante um tempo de estabilização de 3 horas. Durante o tempo de estabilização, o potencial OCP será medido usando um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Durante a medição do OCP nenhuma corrente flui através do eletrodo de trabalho;
- (3) Posicionar a célula na posição demarcada e ajustar o foco da câmera no eletrodo de teste;
- (4) Ajustar os relógios dos computadores;
- (5) Iniciar a coleta de imagens;
- (6) Iniciar o teste no potenciostato;
- (7) Passadas as 3 horas de medição do OCP, o potenciostato automaticamente inicia a polarização anódica do eletrodo, aplicando uma rampa de potencial

anódico (uma varredura positiva de potencial versus tempo,  $dE/dt > 0$ ) a partir do último valor de OCP medido. A rampa terá uma taxa de  $dE/dt$  de 5 mV por minuto. O teste de polarização cessará quando a corrente atingir o valor de corte, de  $100 \mu A$ ;

- (8) Desconectar e lavar os eletrodos e a célula após o final do teste;
- (9) Desligar o potenciostato, transferir os arquivos para processamento em outro computador.

### 3.8.2 Procedimento de Teste de Ruído Eletroquímico

Os eletrodos de aço inoxidável tipo AISI 304L, são construídos em forma de disco com 10 milímetros de diâmetro, sendo embutidos num cilindro de resina de poliéster, expondo apenas a superfície metálica.

A coleta de dados de ruído eletroquímico foi feita pelo mesmo computador de coleta de imagens, através de programas em Matlab que rodam simultaneamente. O teste é realizado com o seguinte procedimento;

- (1) Lixar em água as faces dos eletrodos de metal, com lixa d'água até o grão 600, proteger com esmalte as bordas dos eletrodos e armazenar durante 24 horas num dessecador;
- (2) Encher totalmente a célula com eletrólito, removendo eventuais bolhas de ar, imergindo os eletrodo de metal em solução de NaCl dentro da célula eletroquímica, com um tempo de teste de 5 horas ou mais;
- (3) Posicionar a célula na posição demarcada e ajustar o foco da câmera no eletrodo de teste;
- (4) Ajustar os relógios dos computadores;
- (5) Iniciar a coleta de imagens;
- (6) Iniciar a coleta de dados de ruído eletroquímico;
- (7) Passado o tempo definido, o teste se encerra;
- (8) Encerrado o teste, desconectar os eletrodos, lavar os eletrodos e a célula;
- (9) Transferir os arquivos para processamento em outro computador.

## Capítulo 4

# Apresentação, Discussão e Análise de Resultados dos Testes

Para avaliar a técnica de imagem proposta (baseada no colorímetro implementado), alguns eletrodos de aço inox AISI 304L foram submetidos a várias sequências de testes comparativos com as técnicas eletroquímicas de medição de potencial (OCP), polarização anódica e de ruído eletroquímico. Em cada sequência de teste foi aplicada uma técnica eletroquímica simultaneamente à captura de imagens. Os sinais eletroquímicos de cada teste e as respectivas imagens foram posteriormente processadas.

Os testes de medição de potencial (OCP) e de polarização anódica foram realizados numa única sequência de teste, dividida em duas etapas seguidas. Com o intuito de avaliar a influência da concentração de cloretos, foram replicadas 3 sequências de testes para cada concentração de 1M e 3M de NaCl. As duas etapas, de medição de potencial (OCP) e de polarização anódica, serão analisadas separadamente.

Também foram replicadas 3 sequências de testes com a técnica de ruído eletroquímico, consistindo na medição de tensão e corrente de ruído, utilizando o arranjo de 3 eletrodos de aço inox 304L, submetidos à soluções com 3M de NaCl. Cada sequência teve 8 horas de duração.

Um dos resultados do processamento das imagens foi o parâmetro RA (reddish area), cujos gráficos serão apresentados conjuntamente em cada sequência teste. Esse parâmetro possibilitou avaliar a atividade dos processos de corrosão nos eletrodos imersos.

Cabe registrar que foi observado um padrão típico de comportamento no parâmetro

RA, em todos os testes de OCP e polarização. Inicialmente, RA assume valores elevados, durante a estabilização da camada de passivação, se reduz muito em seguida (ao término da passivação) e apresentou variações na etapa meta-estável, entre de 0,01 a 1%. Quando a polarização tem início, RA volta a aumentar e assume valores elevados novamente, ao final da polarização. Para permitir a visualização de RA, foi utilizada a escala logarítmica na fase de OCP e a escala linear na fase de polarização. A escala linear para visualização da RA possibilitou perceber as transições bruscas na corrente de polarização e de RA conjuntamente.

Nos testes com ruído eletroquímico, quando não foi induzido nenhum potencial para a corrosão localizada ativa, o padrão observado do parâmetro RA é similar ao obtido nos testes de medição do OCP, adotando-se também a escala logarítmica para a visualização de RA.

## 4.1 Identificação dos Testes

Com o intuito de identificar cada teste e respectivas replicatas, foi utilizada a seguinte nomenclatura:

Tabela 4.1: Identificação dos testes.

Identificação do Teste	Sub-etapas do teste	Tipo de Teste	Réplica	Concentração NaCl	
Seq1-1M	Seq1-OCP-1M	Medição de OCP	1	1M	
	Seq1-POL-1M	Polarização anódica			
Seq2-1M	Seq2-OCP-1M	Medição de OCP	2		
	Seq2-POL-1M	Polarização anódica			
Seq3-1M	Seq3-OCP-1M	Medição de OCP	3		
	Seq3-POL-1M	Polarização anódica			
Seq4-3M	Seq4-OCP-3M	Medição de OCP	1		3M
	Seq4-POL-3M	Polarização anódica			
Seq5-3M	Seq5-OCP-3M	Medição de OCP	2		
	Seq5-POL-3M	Polarização anódica			
Seq6-3M	Seq6-OCP-3M	Medição de OCP	3		
	Seq6-POL-3M	Polarização anódica			
EN1-3M	---	Ruído eletroquímico	1		
EN2-3M	---		2		
EN3-3M	---		3		

Cada teste gerou um conjunto de dados incluindo sinais eletroquímicos e imagens

associadas, que foram processados, dando origem aos gráficos e imagens coloridas de gradiente de concentração.

## 4.2 Testes de Medição de OCP e Polarização

O comportamento do potencial e os respectivos processos de corrosão esperados durante o teste de medição de OCP de um eletrodo foram comentados anteriormente, sendo apresentado na Figura 2.9.

Durante os testes, o potencial do eletrodo de trabalho foi medido em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Durante a etapa de medição do OCP, o potencial do eletrodo de aço inox variou espontaneamente devido a reações anódicas e catódicas espontâneas na superfície metálica. O valor de OCP de um eletrodo metálico pode revelar os processos de corrosão em curso, tal como, se um processo de corrosão é metaestável ou estável [34], [41].

Os experimentos mostraram que os testes repetidos em triplicatas, com amostras distintas do mesmo aço inox AISI 304L, apresentaram o mesmo comportamento em termos de potencial de eletrodo e imagens típicas vistas pela câmera. Para facilitar a análise comparativa das imagens e das técnicas eletroquímicas, as principais características obtidas com cada técnica estão resumidas nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5. A Tabela 4.5 apresenta a comparação dos resultados para diferentes concentrações de NaCl.

Tabela 4.2: Etapas e sub-etapas de teste.

Etapas do Teste	Sub-etapas do teste	Processos eletroquímicos associados (objetos de imagem)	Intervalo de Tempo
Medição do OCP	OCP1	Passivação da superfície metálica (mancha vermelha extensa e uniforme)	T1-T2
	OCP2	Final da passivação (nenhuma mancha visível)	T2-T3
	OCP3	Processos de corrosão metaestáveis (surgimento e desvanecimento de pequenas manchas vermelhas)	T3-T4
Polarização Anódica	POL1	Transição de processos de corrosão, de metaestáveis para estáveis (objetos de imagem surgem e permanecem)	T4-T5

Para facilitar a comparação, cada etapa teste foi dividida em sub-etapas, conforme descrito na Tabela 4.2, onde a primeira e a segunda colunas definem as etapas e res-

pectivas sub-etapas. Os eventos eletroquímicos e os respectivos objetos de imagem associados são mostrados na terceira coluna. Os intervalos de tempo, apresentados na quarta coluna, são delimitados através das estampas de tempo  $T_1$  a  $T_5$ . Nesta seção, serão analisadas as sub-etapas  $OCP_1$ ,  $OCP_2$  e  $OCP_3$ , que são equivalentes às etapas mostradas na Figura 2.9, onde  $OCP_1$  e  $OCP_2$  correspondem às etapas (a) e (b) respectivamente e  $OCP_3$  corresponde às etapas (c) e (d).

As estampas de tempo e os respectivos eventos associados são mostrados na Tabela 4.3.  $T_1$  delimita o início do teste,  $T_2$  e  $T_3$  são definidos com base no comportamento do parâmetro RA (reddish area),  $T_4$  delimita o final da primeira etapa de teste (de medição do OCP) e o início da polarização anódica e  $T_5$  é quando a corrente de polarização atinge  $1 \mu A$ .

Tabela 4.3: Estampas de tempo e respectivos eventos no teste.

Tempo	Eventos Associados
T1	Início da medição do OCP
T2	RA decrescente, atinge limite de 0,1%
T3	RA ascendente, atinge limite de 0,1%
T4	- Final da medição do OCP - Igual a T1 + 3h - Início da polarização anódica
T5	Corrente atinge $1 \mu A$
T6	Corrente atinge $100 \mu A$ , término da polarização anódica

A última coluna da Tabela 4.4 apresenta uma descrição dos objetos de imagem específicos, associados a cada sub-etapa de teste. A localização, a cor e o formato do objeto de imagem são importantes, pois informam a posição, o tipo e a intensidade relativa de cada processo de corrosão.

Um sumário com os objetos de imagem típicos, associados a cada estampa de tempo, é mostrado na Figura 4.1. À esquerda são mostradas as imagens, conforme vistas pela câmera e os respectivos histogramas H, S e V, sendo o histograma de matiz (H), no topo, o mais relevante na determinação do RA. À direita de cada imagem, são apresentados gráficos em perspectiva (mapeamento 2D), que mostram o valor

Tabela 4.4: Resumo da medição de OCP nas sub-etapas de teste.

Sub-etapa de Teste	Intervalos de Tempo	OCP Medido	Área avermelhada (RA)	Objetos de Imagem Associados
OCP1	T1-T2	O OCP aumenta centenas de mV no sentido da estabilização	Quase 100%, seguida de uma queda brusca para menos do que 0,1%	Mancha avermelhada extensa e uniforme, cobrindo grande parte do eletrodo metálico. Logo antes de T2 a mancha extensa encolhe ou dissipa
OCP2	T2-T3	O OCP aumenta dezenas de mV no sentido da estabilização	Menor do que 0,1%	Nenhuma mancha vermelha perceptível
OCP3	T3-T4	O OCP apresenta flutuações compatíveis com processos de corrosão metaestáveis	Variável ou crescente, entre 0,1 e 5%	-1 a 3 pequenas manchas aparecem e desvanecem -1 ou mais manchas reaparecem -1 ou mais manchas continuam a crescer, se tornando estáveis depois de T4

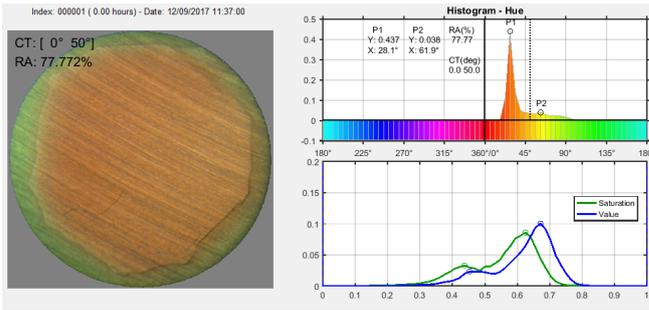
do matiz (H) em cada coordenada ( $X, Y$ ) sobre o eletrodo metálico imerso, similar à condição apresentada na Figura 3.38. A concentração máxima de indicador colorido está associado a baixos valores de matiz, mostrados na parte superior da escala onde  $H = 0^\circ$ , como na escala de matiz da Figura 3.38.

Cabe destacar a distinção dos formatos e cores dos objetos de imagem, que possibilitou estabelecer um padrão de identificação para as etapas e sub-etapas de cada teste. Essa distinção de padrões abrange as imagens fotográficas realçadas por processamento digital, os histogramas HSV e o mapeamento do canal H em perspectiva.

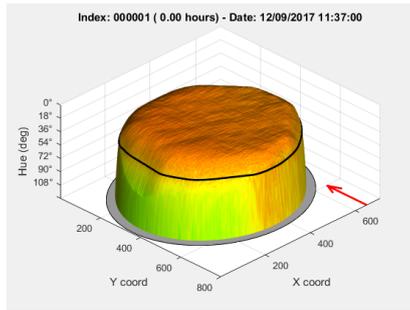
Vale a pena notar a possibilidade de determinar a localização de processos de corrosão metaestáveis e pites ativos de corrosão na superfície dos eletrodos. A técnica de imagem permitiu acompanhar a passivação da superfície, no início de cada teste, bem como o visualizar o desenvolvimento de cada processo de corrosão, desde sua fase metaestável até estável. E determinar quais processos foram passivados ou se tornaram ativos, ao longo dos testes de comparação com as técnicas eletroquímicas.

Tabela 4.5: Sumário comparativo dos testes com 1M e 3M de NaCl.

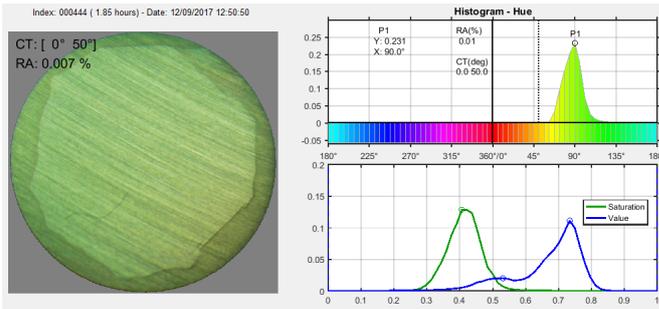
Item	Parâmetros	Tempo	1 M NaCl	3 M NaCl
1	OCP	T1	-300 mV	-320 mV
2	OCP	T4	-160 mV	-220 mV
3	RA	T1	70 a 95%	
4	RA	T4	1 a 2%	8 a 10%
5	Varição do OCP (processos metaestáveis)	T3-T4	20 mV	50 mV
6	Varição de RA (processos metaestáveis)	T3-T4	0,1 a 2%	0,1 a 10%
7	Queda lenta de OCP (perda de passivação)	T3-T4	5 mV	30 mV
8	Varição de RA (perda de passivação)	T3-T4	0,1 a 2%	0,1 a 10%
9	Ruído Electroquímico (Passivação versus Metaestável)	T1-T2 versus T3-T4	Imperceptível (*)	Ruído metastável > Ruído na passivação
10	Etapa de polarização – corrente e potencial	T4-T6	Similares	
11	Objetos de imagem durante a medição do OCP	T1-T4	Linha base de Fe-BIPY (íons Fe <sup>2+</sup> ) menor	Linha base de Fe-BIPY (íons Fe <sup>2+</sup> ) maior
12	Objetos de imagem durante a polarização anódica	T4-T6	Linha base de Fe-BIPY (íons Fe <sup>2+</sup> ) menor	Linha base de Fe-BIPY (íons Fe <sup>2+</sup> ) maior



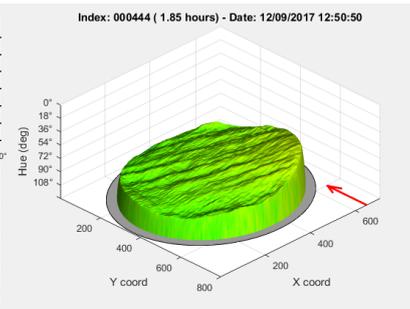
(a) Imagem e histogramas -  $T_1$ .



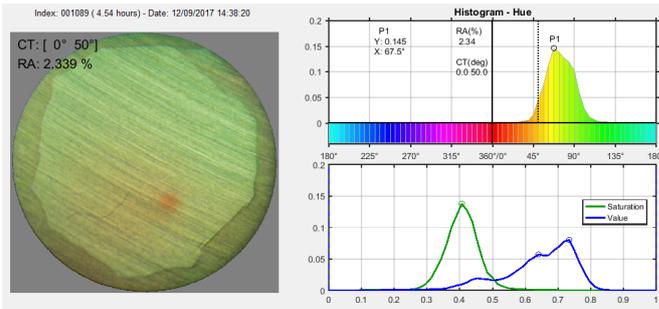
(b) Mapeamento H -  $T_1$ .



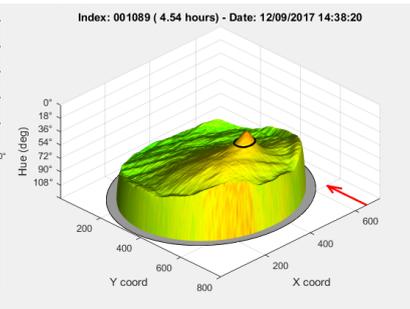
(c) Imagem e histogramas -  $T_{2a}$ .



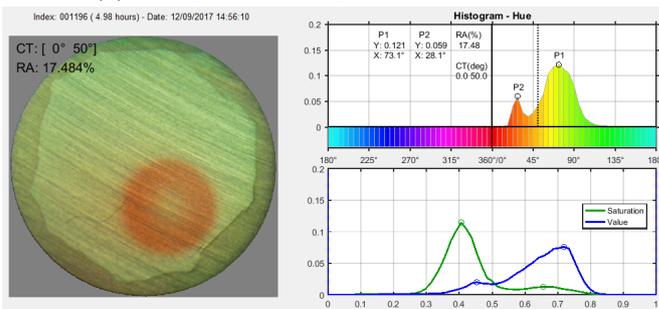
(d) Mapeamento H -  $T_{2a}$ .



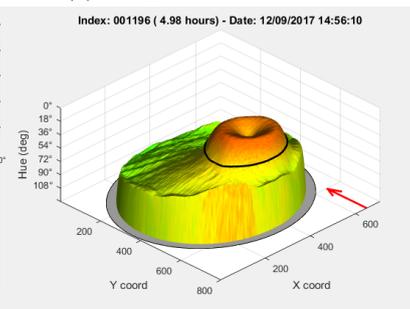
(e) Imagem e histogramas -  $T_4$ .



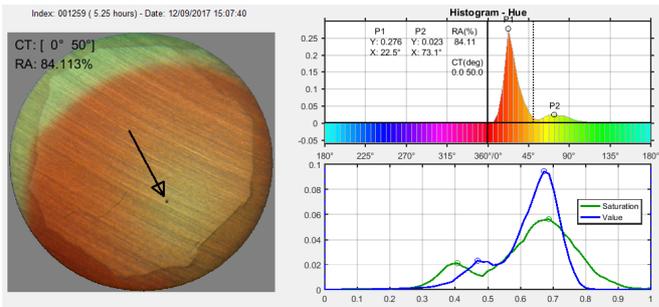
(f) Mapeamento H -  $T_4$ .



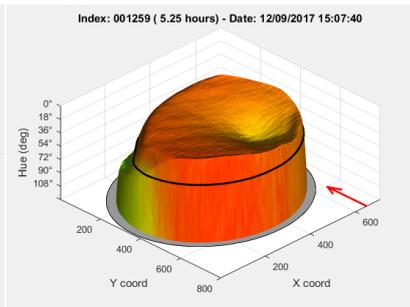
(g) Imagem e histogramas -  $T_5$ .



(h) Mapeamento H -  $T_5$ .



(i) Imagem e histogramas -  $T_6$ .



(j) Mapeamento H -  $T_6$ .

Figura 4.1: Imagens, histogramas HSV e mapeamento H - Estampas de tempo.

### 4.3 Etapa de Medição de OCP com 1M de NaCl

Estão listados a seguir os gráficos testes comparativos em triplicatas, com medição de OCP, utilizando eletrodo de aço inox AISI 304L imerso em solução de 1M de NaCl, pH=4 e 0,1% de BIPY.

- (1) Sequência 1 (Seq1-1M): Gráficos de RA e OCP - Figura 4.2;
- (2) Sequência 2 (Seq2-1M): Gráficos de RA e OCP - Figura 4.5;
- (3) Sequência 3 (Seq3-1M): Gráficos de RA e OCP - Figura 4.8.

Os gráficos de potencial medido são apresentados nos respectivos gráficos, na metade inferior das Figuras 4.2, 4.5 e 4.8. Os gráficos de RA (reddish area) são mostrados na metade superior dos respectivos gráficos. As estampas de tempo, indicadas na Tabela 4.2, estão identificadas nos gráficos.

A partir das informações apresentadas na Tabela 4.4, para cada intervalo de tempo  $[T_1, T_2]$ ,  $[T_2, T_3]$  e  $[T_3, T_4]$ , é possível verificar as similaridades entre os gráficos de RA e OCP medido, apresentados nas Figuras 4.2, 4.5 e 4.8.

Durante o intervalo de tempo  $[T_1, T_2]$ , a camada de passivação estava se estabilizando, levando ao aumento e à estabilização do OCP, como explicado anteriormente. Logo após a célula ter sido preenchida com a solução de NaCl, o eletrodo metálico liberou íons  $Fe^{2+}$  na solução, até que houvesse a estabilização da camada de passivação. Este processo levou à formação de uma mancha colorida de complexo Fe-BIPY, de aspecto avermelhado uniformemente distribuído, muito próxima e cobrindo toda a superfície do eletrodo. A imagem associada é mostrada na Figura 4.1 na estampa de tempo  $T_1$ .

Durante o intervalo de tempo  $[T_2, T_3]$ , se encerra a estabilização do filme de passivação e quase nenhum processo de corrosão estava ocorrendo. O OCP atingiu o estado estacionário, não aumentando significativamente. Durante este intervalo, o parâmetro RA, apresenta uma queda acentuada, em  $T_2$ , após a difusão e interrupção na formação do complexo Fe-BIPY. Esta condição intermediária, de ausência de processos de corrosão, está indicada na Figura 4.1 com a estampa de tempo  $T_{2a}$  (entre  $T_2$  e  $T_3$ ), pelas respectivas imagens.

Durante o intervalo de tempo  $[T_3, T_4]$ , o filme de passivação apresentou instabilidades, com processos metaestáveis de corrosão localizada surgindo e sendo re-passivados. De maneira correspondente, o parâmetro RA apresentou variações, con-

forme mostrado nas Figuras 4.2, 4.5 e 4.8, neste intervalo de tempo. O OCP se reduz lentamente com uma taxa decrescente, o que está associado a perda de passivação, conforme já comentado, quando seria esperado um aumento em RA, devido a maior quantidade de íons  $Fe^{2+}$  sendo liberado e a correspondente formação de complexo avermelhado (Fe-BIPY). Na Figura 4.2 é mostrada a queda no OCP entre  $T_3$  e logo antes de  $T = 14h24$ . Depois de  $T = 14h24$ , o OCP recuperou o mesmo valor que tinha antes, em  $T_3$ .

A recuperação do OCP estava associada à re-passivação da superfície do eletrodo. Simultaneamente, RA aumentou devido à formação de complexo avermelhado (Fe-BIPY), seguida de uma queda, associada à difusão do complexo já formado e nenhuma liberação adicional de complexo na solução.

A Figura 4.1 na estampa de tempo  $T_4$  apresenta os objetos de imagem associados ao final do teste de polarização. Onde é possível notar a presença de um pico de gradiente de concentração de complexo FE-BIPY, associado a um processo de corrosão meta-estável. Possivelmente, se refere ao processo que se re-passivou, comentado acima.

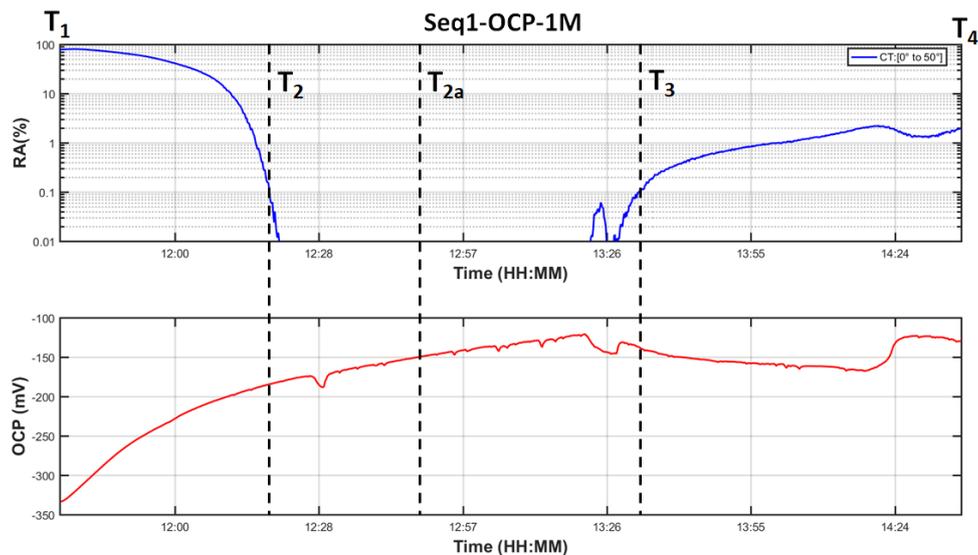


Figura 4.2: Gráficos de RA e OCP, Seq1-1M.

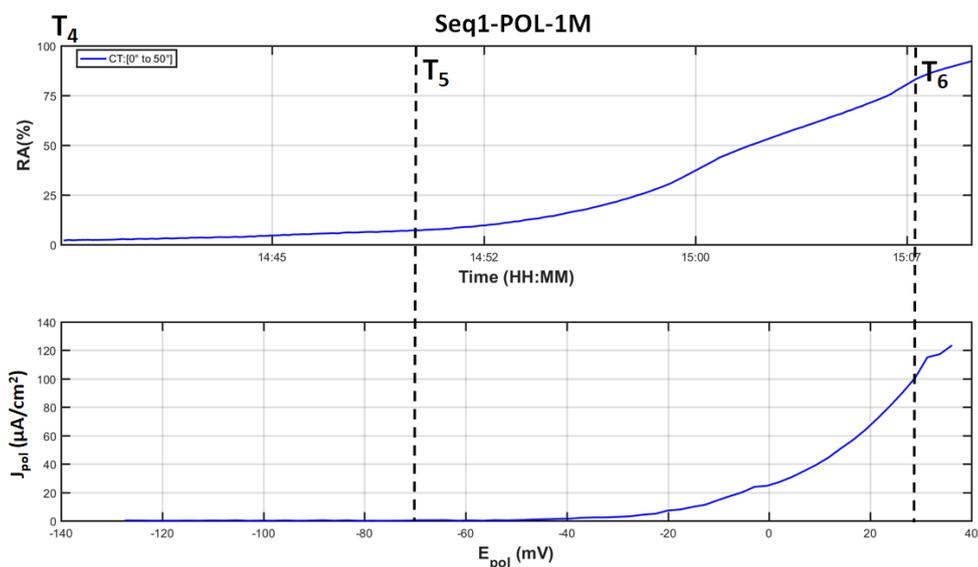


Figura 4.3: Gráficos de RA e POL, Seq1-1M.

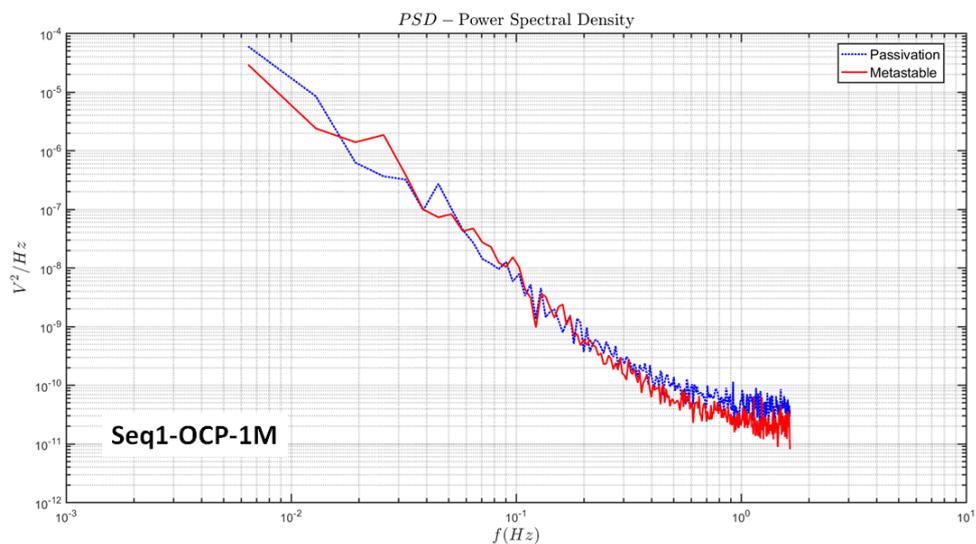


Figura 4.4: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq1-1M.

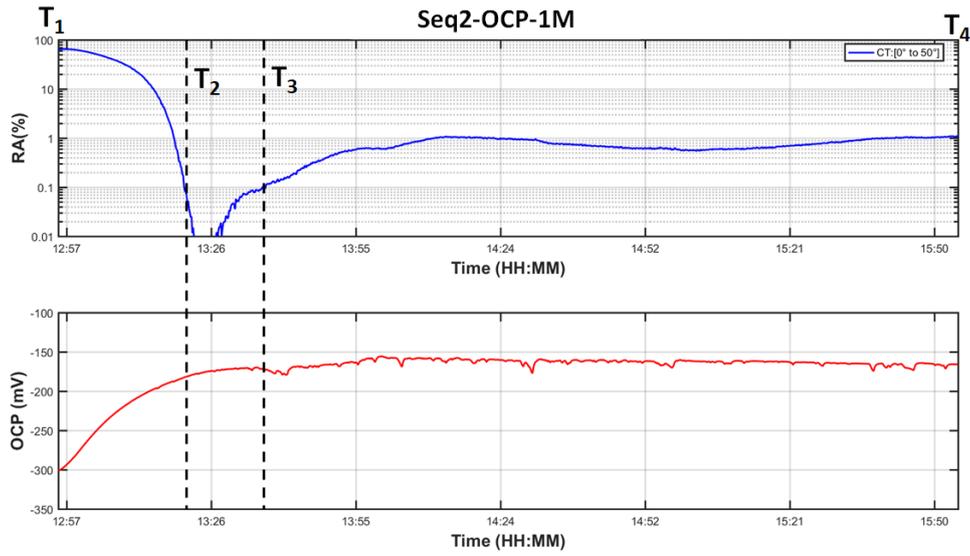


Figura 4.5: Gráficos de RA e OCP, Seq2-1M.

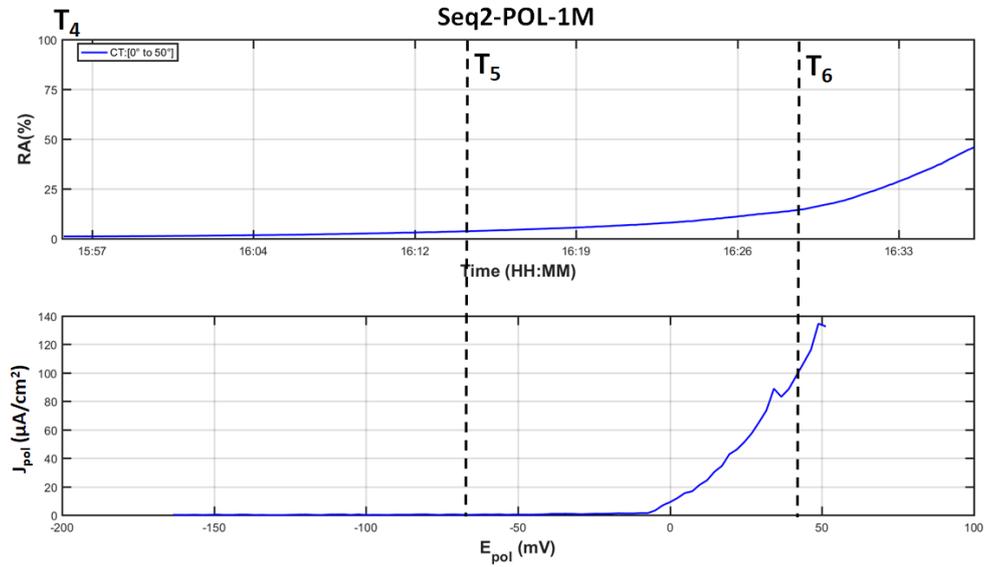


Figura 4.6: Gráficos de RA e POL, Seq2-1M.

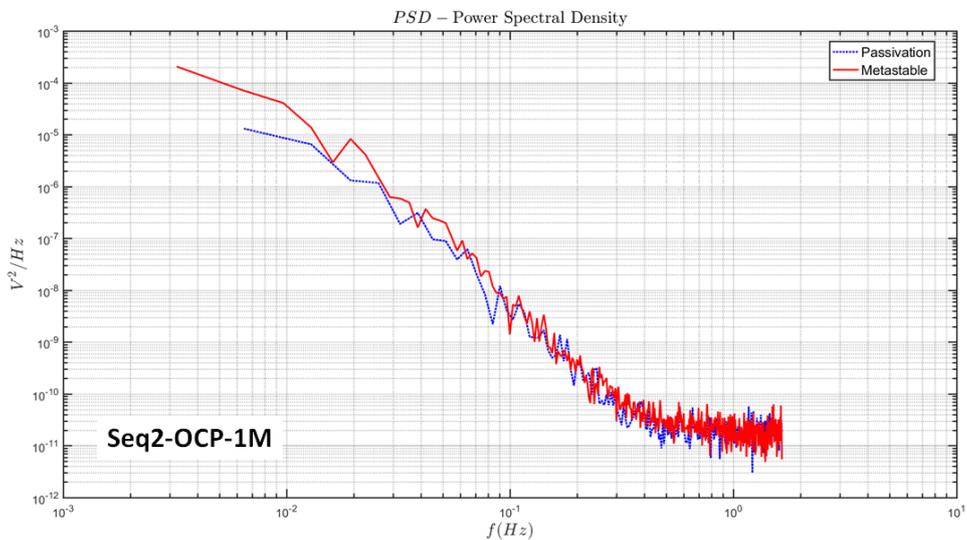


Figura 4.7: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq2-1M.

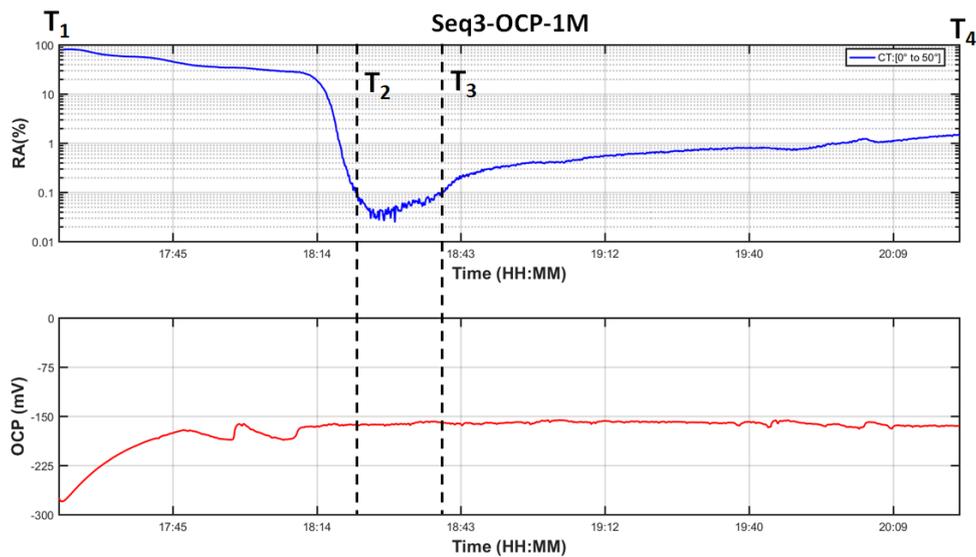


Figura 4.8: Gráficos de RA e OCP, 1M Seq3-1M.

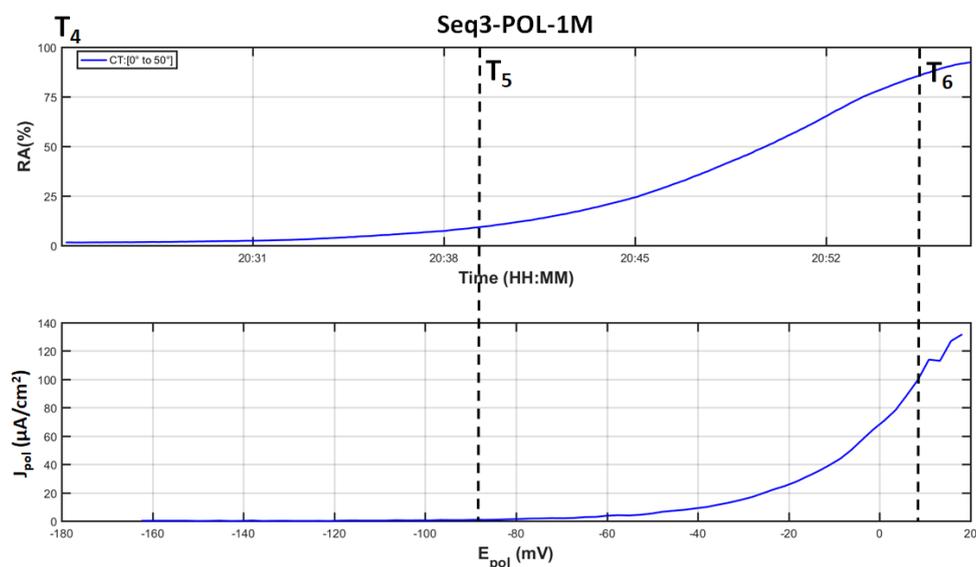


Figura 4.9: Gráficos de RA e POL, Seq3-1M.

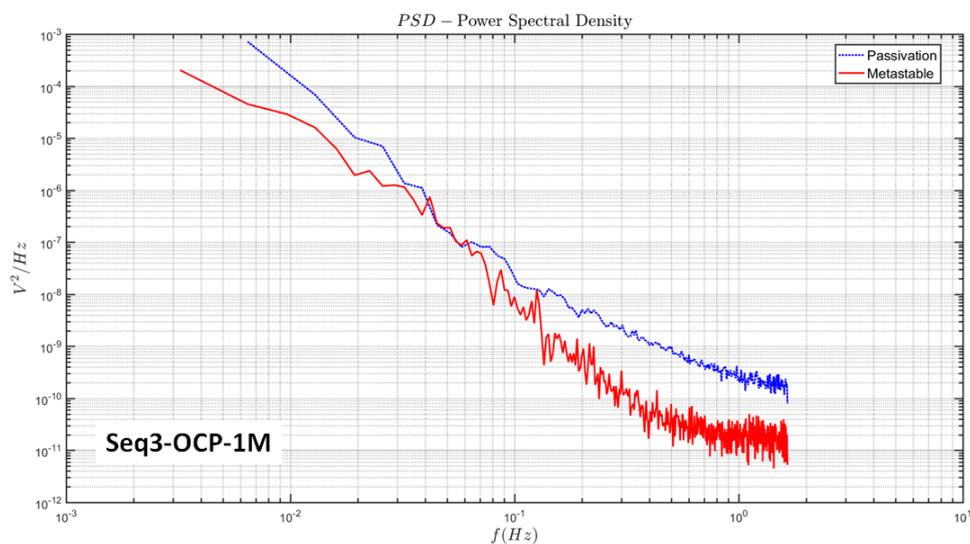


Figura 4.10: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq3-1M.

## 4.4 Etapa de Polarização com 1M de NaCl

Os gráficos da triplicata de testes de polarização, utilizando 1 eletrodo de aço inox AISI 304L imerso em solução de 1M de NaCl, pH=4 e 0,1% de BIPY. São apresentados conforme a seguir:

- (1) Sequência 1 (Seq1-1M): Gráfico de Polarização - Figura 4.3;
- (2) Sequência 2 (Seq2-1M): Gráfico de Polarização Figura 4.6;
- (3) Sequência 3 (Seq3-1M): Gráfico de Polarização - Figura 4.9.

Nas sequências de teste adotadas, as etapas de polarização anódica começaram logo após as respectivas etapas de medição de OCP.

Para avaliar a capacidade da técnica de imagem, na detecção de processos de corrosão incipientes e espontâneos, a comparação com o teste de medição de OCP e de ruído eletroquímico provaram ser mais relevantes do que o teste de polarização anódica, que utiliza um potencial induzido. Contudo, a polarização executada logo após a medição de OCP permitiu acompanhar a evolução de processos de corrosão induzidos, bem como verificar o desempenho da técnicas de imagens e indicador químico numa condição de pites de corrosão ativos.

Portanto, será apresentada a análise comparativa para um dos testes de polarização anódica apenas, para a sequência *Seq* – 10. Cabe ressaltar que, como os três testes guardam grande similaridade, a argumentação da análise pode ser estendida aos três testes realizados.

A Figura 4.3 mostra a comparação entre a porcentagem de área avermelhada, RA e a curva de polarização. Como seria esperado, a RA aumentou com o aumento do potencial de polarização e da corrente. O aumento da RA é explicado pela ampliação da área avermelhada devido ao aumento substancial na quantidade de íons  $Fe^{2+}$  liberada através dos pites de corrosão ativos.

Durante o intervalo de tempo  $[T_4, T_5]$ , a rampa de potencial de polarização aplicada não foi suficiente para causar o aumento da densidade de corrente, que aumentou de dezenas de  $nA/cm^2$  até  $1\mu A/cm^2$ . Do mesmo modo, a RA aumentou ligeiramente, devido à formação de complexo avermelhado (Fe-BIPY). O objeto de imagem associado à esta condição é mostrado na Figura 4.1 com a estampa de tempo  $T_4$ , quando um processo de corrosão metaestável era visível. Este processo de corrosão tornou-se um pite de corrosão ativo, conforme mostrado na Figura 4.1 com a estampa de

tempo  $T_5$ , onde se nota uma inflexão no mapeamento de H, à direita, onde está se formando o pite de corrosão.

Na Figura 4.1 com a estampa de tempo  $T_6$ , já é possível ver o pite de corrosão (um ponto escuro), destacado pela seta. É perceptível a difusão de grandes quantidades de complexo de Fe-BIPY, devido ao acentuado processo de corrosão localizada, com intensa liberação de íons  $Fe^{2+}$ .

A metodologia de teste utilizada, com as etapas de medição do OCP e de polarização anódica em sequência, aliada à técnica de imagem, confirmou a natureza dos objetos de imagem vistos pela câmera. Os mesmos objetos de imagem observados durante a medição de OCP estavam associados aos processos eletroquímicos metaestáveis, que evoluíram para processos de corrosão localizada estáveis, durante a etapa de polarização anódica. Os objetos de imagem correspondentes permitiram determinar a localização de cada processo eletroquímico e como cada processo se desenvolveu no decorrer do tempo.

## 4.5 Testes com 3M de NaCl

Os testes apresentados anteriormente foram repetidos usando uma solução mais concentrada, com 3M de NaCl e com mesmo pH=4. Esses testes foram realizados em triplicata, denominadas *Seq4-3M*, *Seq5-3M* e *Seq6-3M*. A seguir, os gráficos das 3 etapas de teste de OCP e polarização, bem como, do ruído eletroquímico das sub-etapas de passivação e metaestável. Utilizando 1 eletrodo de aço inox AISI 304L imerso em solução de 3M de NaCl, pH=4 e 0,1% de BIPY.

(1) Sequência 4 (Seq4-3M)

Gráficos de RA e OCP - Figura 4.11

Gráfico de Polarização - Figura 4.12

Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.13

(2) Sequência 5 (Seq5-3M)

Gráficos de RA e OCP - Figura 4.14

Gráfico de Polarização - Figura 4.15

Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.16

(3) Sequência 6 (Seq6-3M)

Gráficos de RA e OCP - Figura 4.17

Gráfico de Polarização - Figura 4.18

Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.19

As Tabelas 4.2 e 4.3 detalham as estampas de tempo e etapas dos testes. Com maior concentração de eletrólito, maior quantidade de íons  $Fe^{2+}$  foi liberado em solução durante os processos de corrosão, portanto, as Tabelas 4.3 e 4.4 mudaram apenas nos valores máximos atingidos pelas RA no instante  $T_4$ , que aumentaram de 5 a 10 vezes, devido à maior formação de complexo Fe-BIPY, resultante da concentração mais elevada de NaCl.

A Tabela 4.5 apresenta um sumário comparativo entre os testes usando concentrações de 1M e 3M de NaCl. As informações da tabela foram compiladas comparando-se os gráficos dos testes em 1M, mostrados das Figuras 4.2, 4.5 e 4.8, com as Figuras 4.11, 4.14, e 4.17, que correspondem às sequências com 3M de NaCl).

Os seguintes comentários referem-se à Tabela 4.5.

- (1) Como era previsto, devido à diferença de concentração de NaCl, nas estampas de tempo  $T_1$  e  $T_4$ , os potenciais OCP foram inferiores, quando comparados aos testes com 1M de NaCl, conforme os itens 1 e 2 da tabela;

- (2) Durante o intervalo de tempo  $[T_3, T_4]$ , observou-se um aumento no índice de intensidade de corrosão, RA, que aumentou para 10% com a concentração de 3M e foi inferior a 2% no instante  $T_4$  para 1M de concentração. A RA aumentada foi devido à maior quantidade de íons  $Fe^{2+}$  liberados na solução, conforme mencionado nos itens 3 e 4 da tabela;
- (3) Durante o intervalo de tempo  $[T_3, T_4]$ , a variação de OCP associada aos processos metaestáveis foi maior com a concentração de 3M, conforme mostrado nos itens 5 e 7. A concentração mais elevada originou mais processos de corrosão e maior liberação de íons  $Fe_{2+}$ , e maiores variações em RA. Comparando os gráficos de OCP das Figuras 4.2, 4.5 e 4.8, com as Figuras 4.11, 4.14, e 4.17, o valor de RA máxima, na estampa de tempo  $T_4$  aumentou de 5 a 10 vezes. Este aumento está resumido nos itens 4, 6 e 8 da tabela.

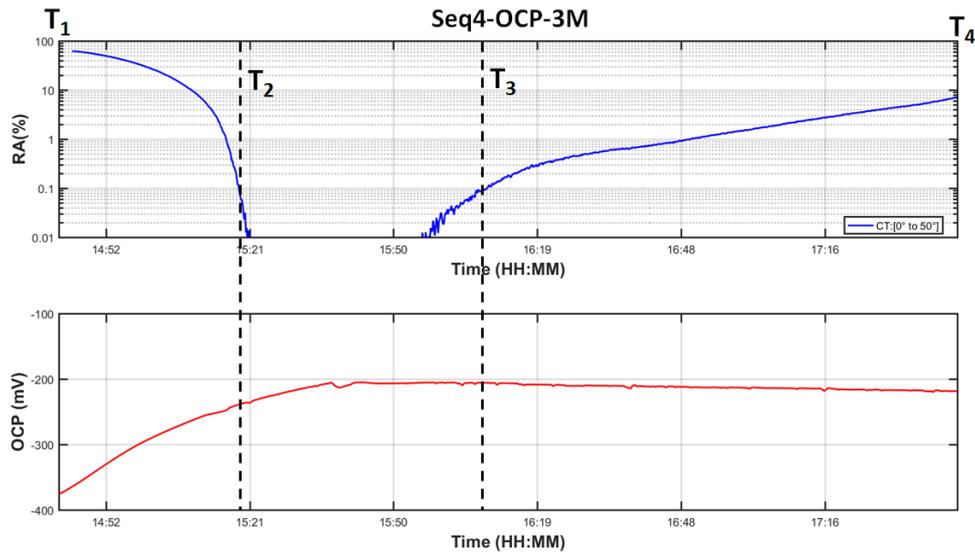


Figura 4.11: Gráficos de RA e OCP, Seq4-3M.

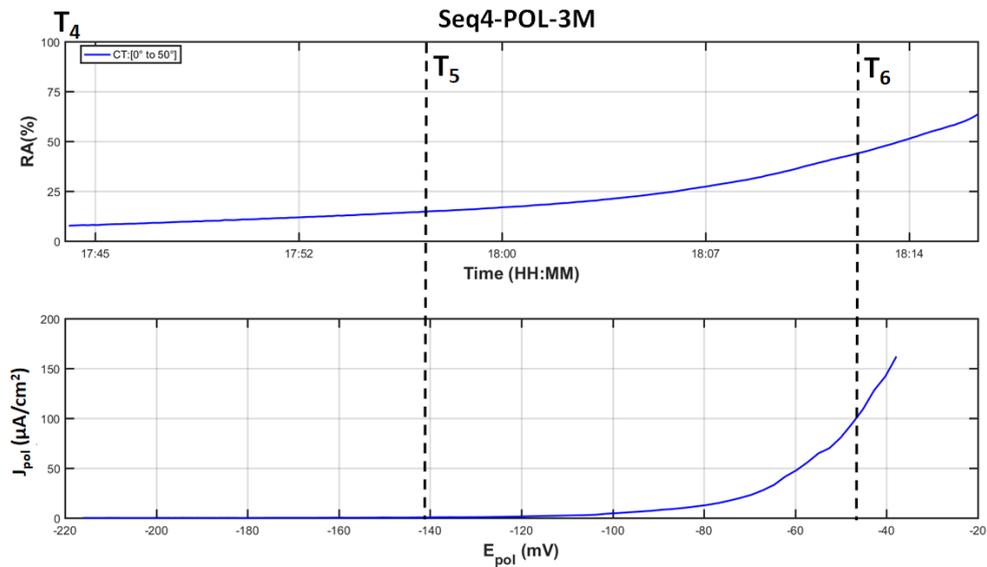


Figura 4.12: Gráficos de RA e POL, Seq4-3M.

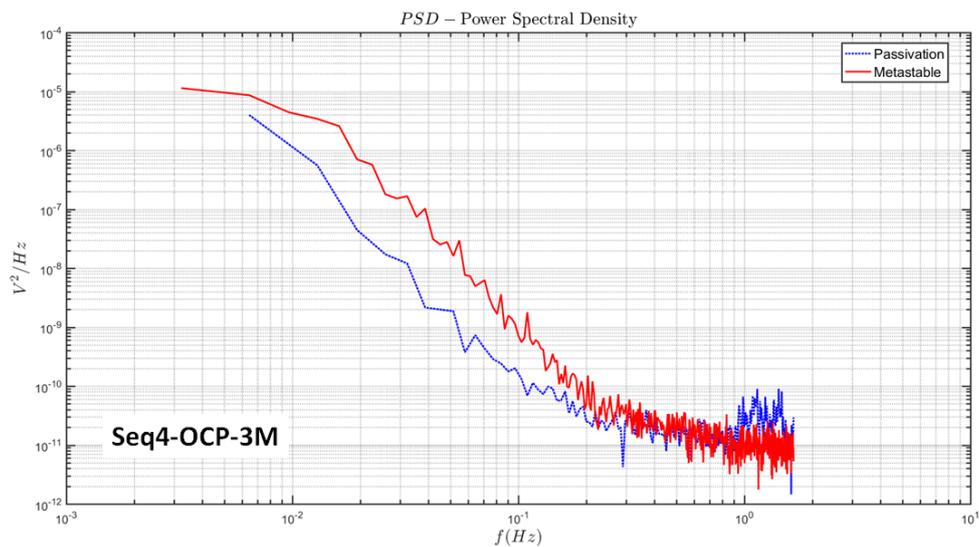


Figura 4.13: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq4-3M.

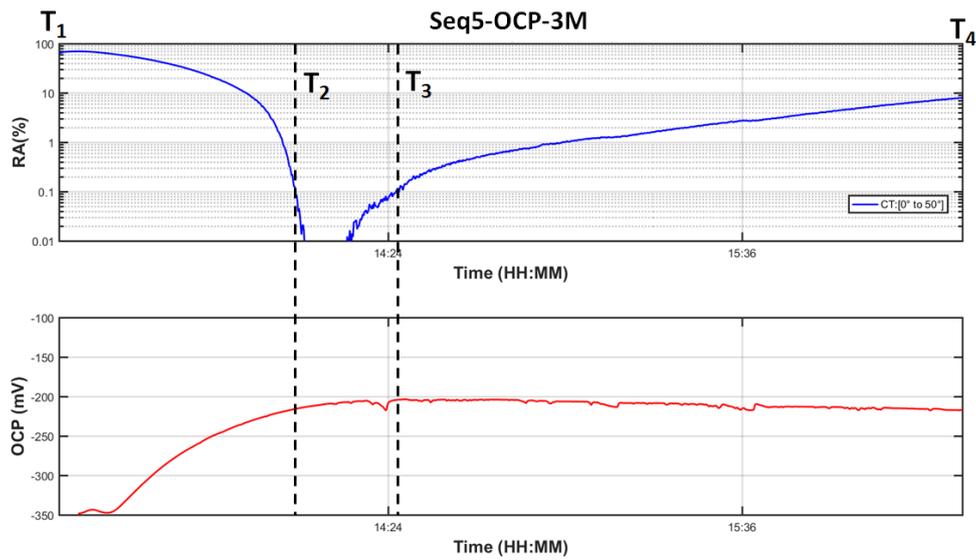


Figura 4.14: Gráficos de RA e OCP, Seq5-3M.

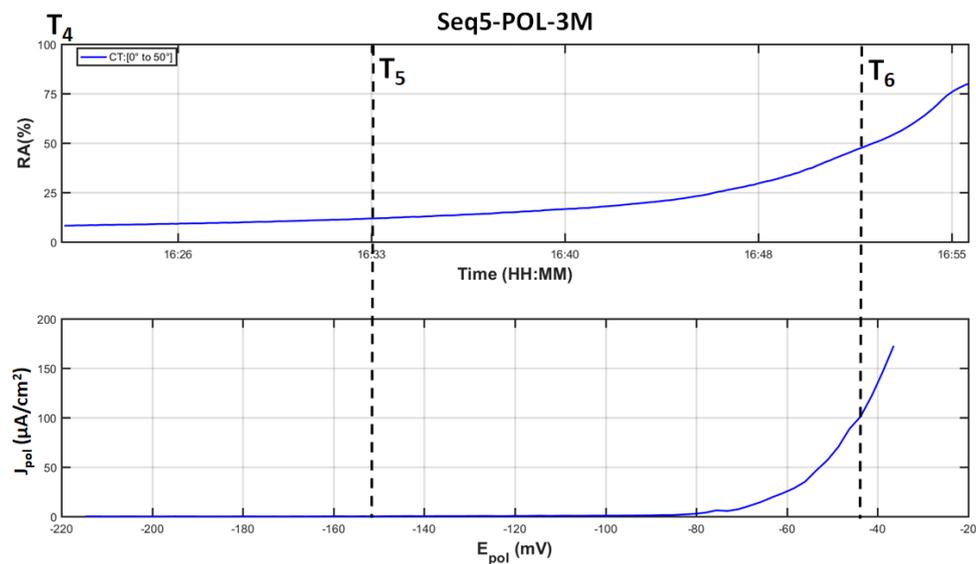


Figura 4.15: Gráficos de RA e POL, Seq5-3M.

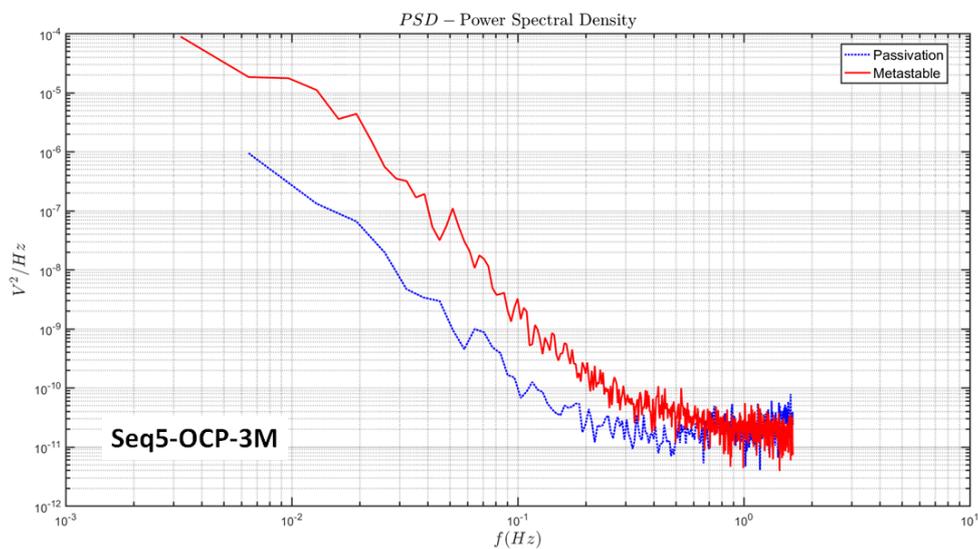


Figura 4.16: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq5-3M.

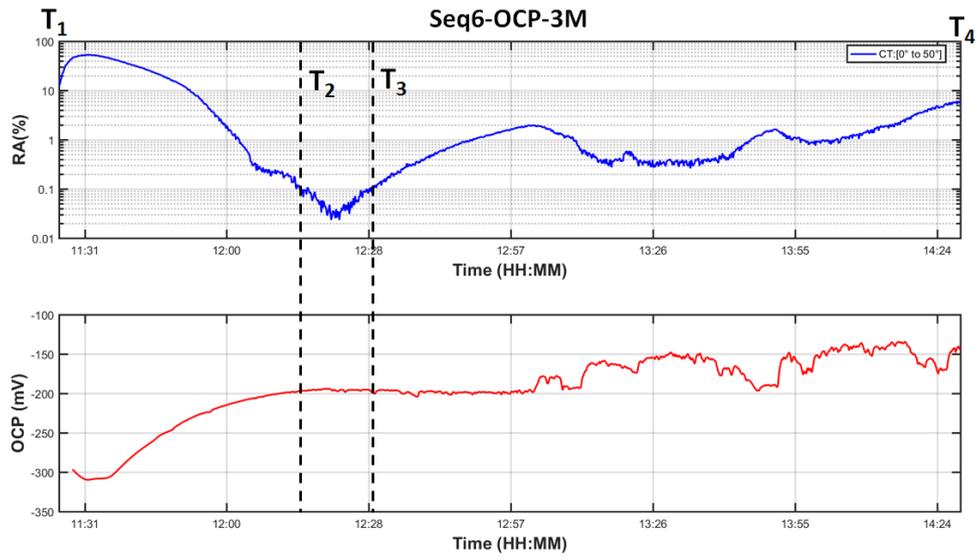


Figura 4.17: Gráficos de RA e OCP, Seq6-3M.

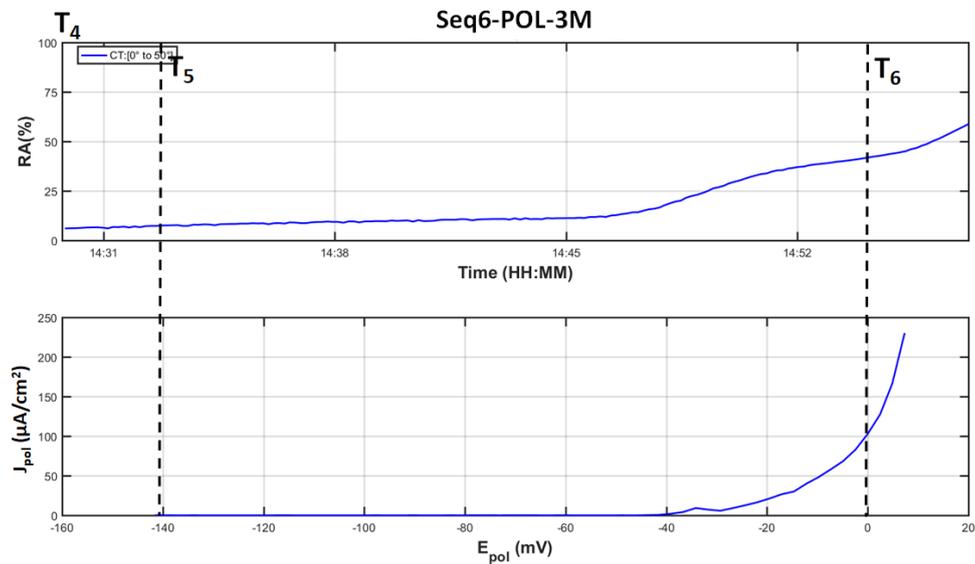


Figura 4.18: Gráficos de RA e POL, Seq6-3M.

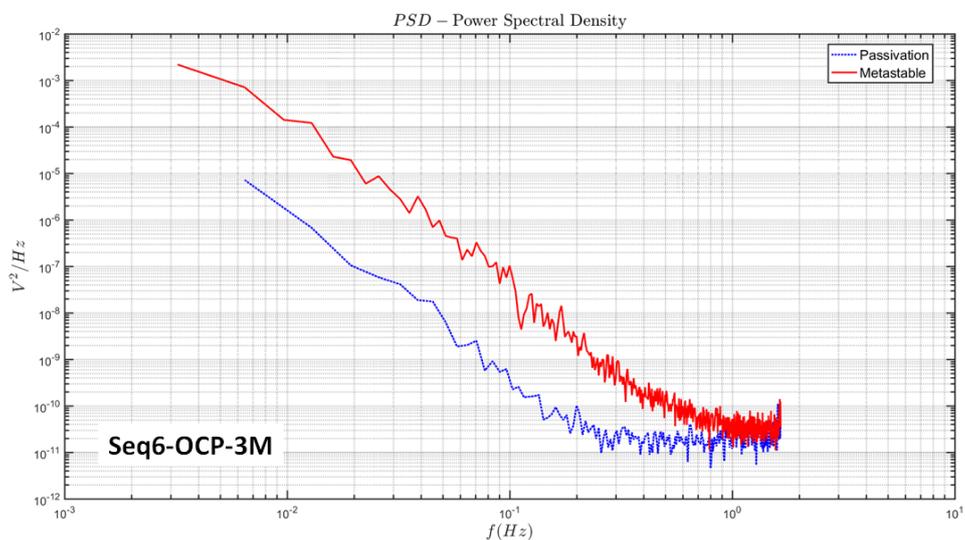


Figura 4.19: Gráficos de PSD durante teste de OCP, Seq6-3M.

## 4.6 Ruído Eletroquímico nas Medições de OCP

Conforme mostrado na Figura 2.9, na Tabela 4.2 e comentado anteriormente, a etapa de medição do OCP pode ser subdividida nas sub-etapas de *estabilização da camada de passivação* ( $OCP_1$  e  $OCP_2$ ) e *meta-estável* ( $OCP_3$ ). A densidade espectral de potência (PSD) foi calculada para cada uma dessas sub-etapas do OCP, visando comparar os respectivos espectros de ruído eletroquímico.

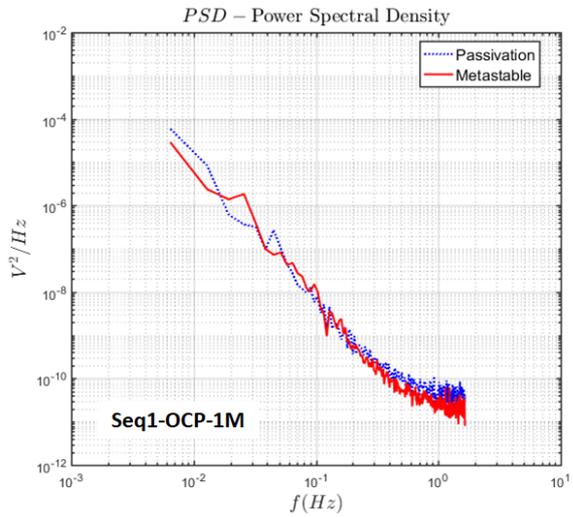
As Figuras 4.2 e 4.11 apresentam os OCP medidos em eletrodos de aço inox, imersos em soluções com 1M e 3M de concentração de NaCl respectivamente. Os dados de OCP entre  $T_1$  e  $T_{2a}$  é considerada a série de potenciais de passivação e entre  $T_{2a}$  e  $T_4$  é considerada a série de potenciais metaestáveis. O instante  $T_{2a}$  corresponde ao ponto de RA mínimo (não apresentado na escala do gráfico), quando a liberação de íons  $Fe^{2+}$  atinge o seu mínimo.

Para compensar o valor médio do sinal de OCP, a PSD foi calculada utilizando a diferença entre cada série de dados de OCP e a respectiva média móvel, conforme exposto anteriormente, na Seção 2.5.2. A seguir, a lista de gráficos das PSD em cada sub-etapa de teste, na concentração de 3M:

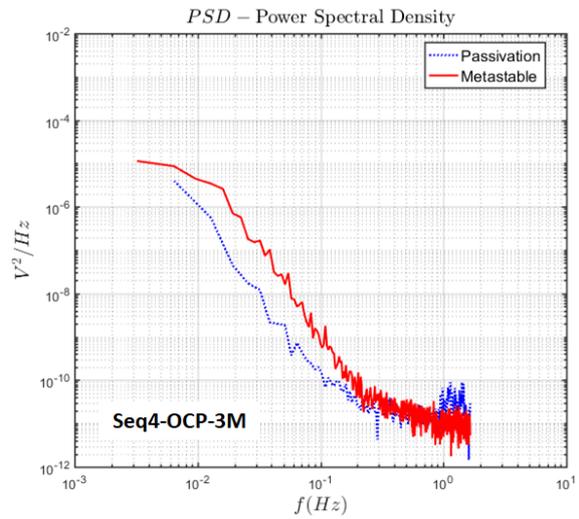
- (1) Sequência 4 (Seq4-3M): Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.13;
- (2) Sequência 5 (Seq5-3M): Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.16;
- (3) Sequência 6 (Seq4-3M): Gráfico de PSD de ruído eletroquímico - Figura 4.19.

Os gráficos de todas as PSD são apresentados na Figura 4.20 nas mesmas escalas logarítmicas para facilitar a comparação. Nas concentrações de 1M e 3M, à esquerda e direita respectivamente. Pode-se notar as diferenças entre as sub-etapas meta-estável (vermelho) e de passivação (azul) em cada gráfico, principalmente nas frequências de 0,1 e 0,01 Hz. Os ruídos nas séries de dados de OCP, nas sub-etapas meta-estável, de maior atividade eletroquímica, superam as respectivas sub-etapas de passivação, na concentração de 3M.

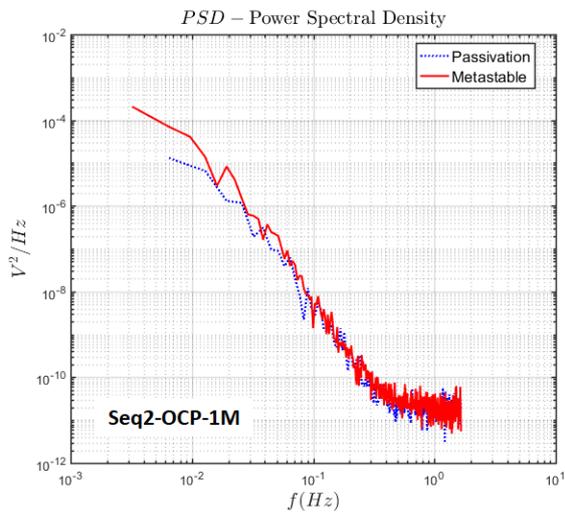
Os dados foram obtidos com uma frequência de aquisição de 3,33 Hz, sendo utilizada filtragem digital para reduzir o ruído acima de 0,5 Hz. Assim, apenas o espectro de sinal entre 0,01 e 0,5 Hz deve ser considerado na comparação dos espectros. O limite inferior de 0,001 Hz é devido à janela de média móvel utilizada para a remoção do valor médio e da tendência de primeira ordem. Os limites de frequência foram apresentados anteriormente, na Seção 2.5.2.



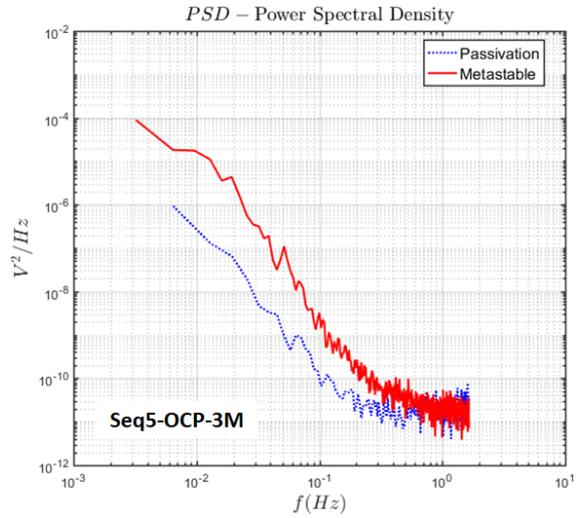
(a) PSD - Seq1-1M.



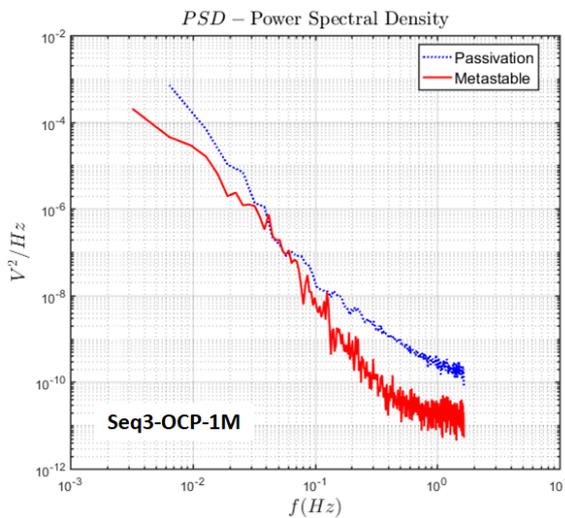
(b) PSD - Seq4-3M.



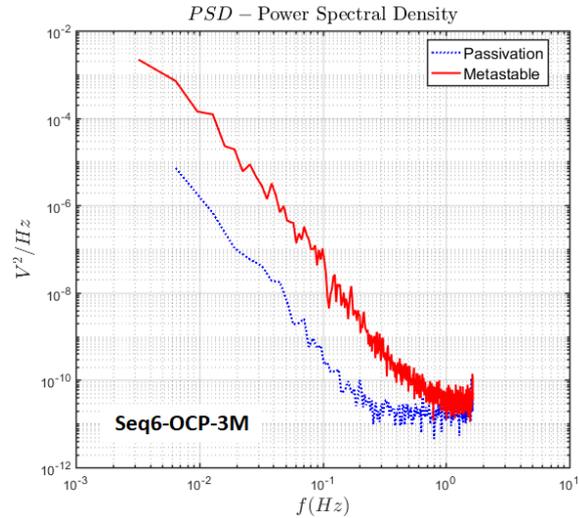
(c) PSD - Seq2-1M.



(d) PSD - Seq5-3M.



(e) PSD - Seq3-1M.



(f) PSD - Seq6-3M.

Figura 4.20: Comparação das PSD - 1M e 3M.

## 4.7 Ruído Eletroquímico com 3M de NaCl

Nos testes com ruído eletroquímico, são utilizados e monitorados 3 eletrodos de aço inox 304L. Medindo-se a corrente e o potencial, conforme o arranjo apresentado na Figura 2.11. Considerando que os 3 eletrodos estão submetidos à reações catódicas e anódicas espontâneas, há algumas similaridades entre os testes de ruído eletroquímico e de medição de OCP, comparadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Comparação dos testes de OCP e ruído eletroquímico.

Aspectos dos Testes	Medição de OCP	Medição de ruído eletroquímico
Potencial medido	OCP	$E_n$
Corrente medida	não há	$I_n$
Referência de potencial	eletrodo de Ag/AgCl	Não há, mede-se a DDP entre eletrodos de mesmo tipo
Reações catódicas e anódicas espontâneas ocorrem na superfície do eletrodo	Sim	Sim
Sinais elétricos gerados são aleatórios, dada a natureza das reações eletroquímicas	Sim	Sim
Quantidade de eletrodos em teste	1	3

No teste de medição de OCP, o potencial é medido em relação a um eletrodo de referência; desse modo, pode-se determinar se um eletrodo metálico se encontra numa região de passivação, meta-estável ou de perda de passivação, conforme já comentado. Por outro lado, no teste de ruído, os potenciais medidos são relativos, entre eletrodos de mesmo material metálico. Ao ser imerso num eletrólito, o potencial de um eletrodo evolui conforme descrito na curva da Figura 2.4.

Na medição de ruído, se os três eletrodos são iguais, os potenciais evoluiriam igualmente. Porém, devido a pequenas diferenças de composição nos eletrodos, inclusões, no preparo da superfície ou diferenças na área ativa de cada eletrodo, associadas às reações anódicas e catódicas na superfície de cada eletrodo, entre outras diferenças, serão gerados sinais aleatórios de potencial ( $E_n$ ) e de corrente ( $I_n$ ) de ruído eletroquímico nas entradas dos amplificadores *ZRA* e *HIA*.

As estampas de tempo para o teste de ruído eletroquímico são apresentadas na Tabela 4.7.

A partir das estampas de tempo, são definidos os intervalos de tempo, os processos

eletroquímicos e os objetos de imagem associados, conforme mostrado na Tabela 4.8. Os tempos  $T_1$  a  $T_4$  e os intervalos de tempo se referem às Figuras 4.21 a 4.29. Cabe destacar que os intervalos de tempo e os eventos associados são similares aos observados no teste de medição OCP, conforme a Figura 4.2.

Tabela 4.7: Teste de ruído eletroquímico - estampas de tempo e eventos associados.

Tempo	Eventos Associados
T1	Início da medição do Ruído
T2	RA decrescente, atinge limite de 0,1%
T3	RA ascendente, supera consistentemente o limite de 0,1%
T4	- Final da medição do ruído - Igual a T1 + 8h

Tabela 4.8: Intervalos de tempo x Processos eletroquímicos e objetos de imagem associados.

Intervalo de Tempo	Processos eletroquímicos associados (objetos de imagem)
T1-T2	Passivação da superfície metálica (mancha vermelha extensa e uniforme)
T2-T3	Final da passivação (nenhuma mancha ou mancha insignificante)
T3-T4	-Processos de corrosão metaestáveis (surgimento e desvanecimento de manchas vermelhas). -Eventual evolução para processos estáveis (manchas contínuas variando de tamanho), em testes muito longos e elevada concentração de NaCl.

A triplicatas de testes de ruído eletroquímico, são denominadas EN1-3M, EN2-3M e EN3-3M, bem como os sinais de ruído e valores de RA para cada um dos três eletrodos em cada sequência, estão detalhadas nas Figuras 4.21 a 4.29.

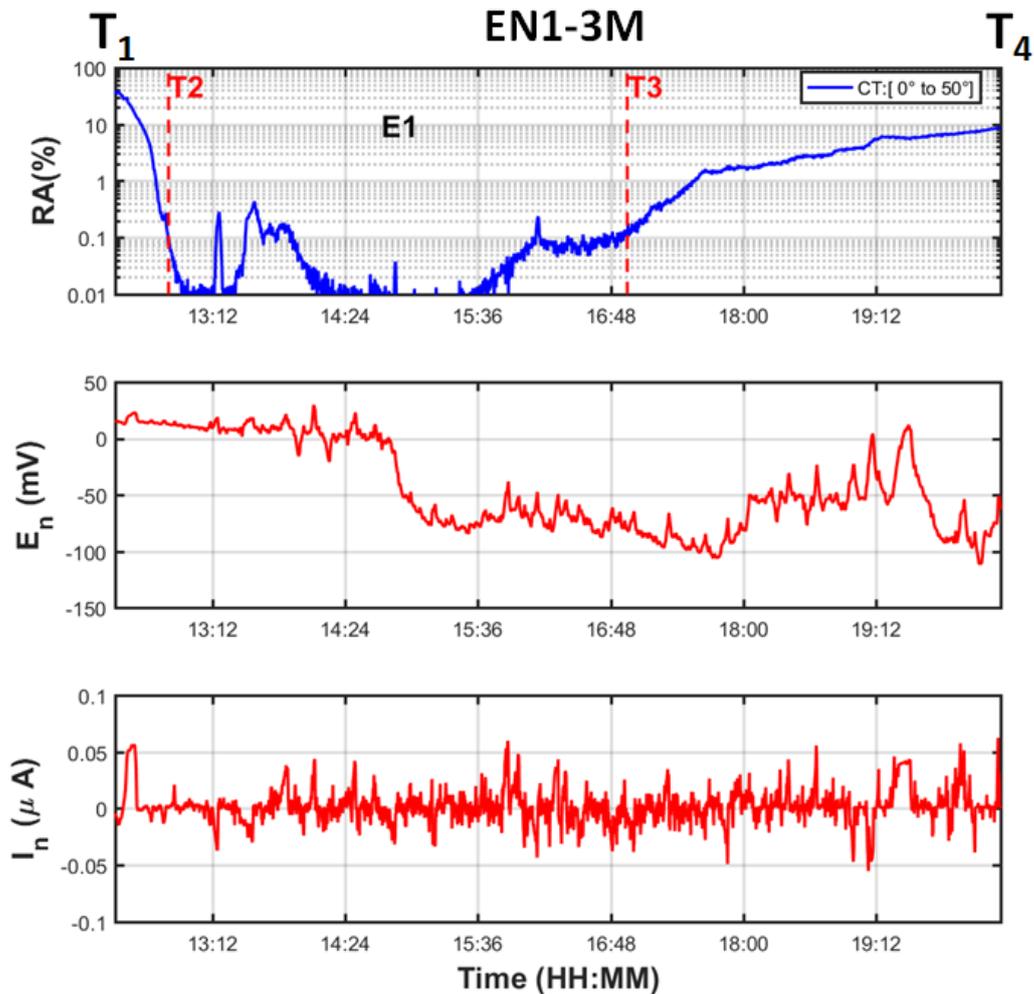


Figura 4.21: Gráficos de RA,  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 1).

Informações acerca das seqüências de teste EN-1, EN-3 e EN-5 foram sintetizadas na Tabela 4.9. Sendo indicados os valores de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ , bem como as conexões dos eletrodos. A numeração sequencial dos eletrodos (1, 2 e 3) está relacionada aos gráficos de RA respectivos de cada eletrodo. As conexões auxiliam na análise, pois influem na polaridade dos sinais e na funcionalidade de cada tipo de eletrodo. Sendo os circuitos  $HIA+ /COM$  e  $ZRA+ /COM$  de alta e baixa impedância de entrada, respectivamente, o que influi no equilíbrio dos potenciais e fluxos de elétrons entre os eletrodos, ressaltando-se que os 3 eletrodos idênticos são conectados às entradas dos referidos amplificadores, conforme a Figura 2.11.

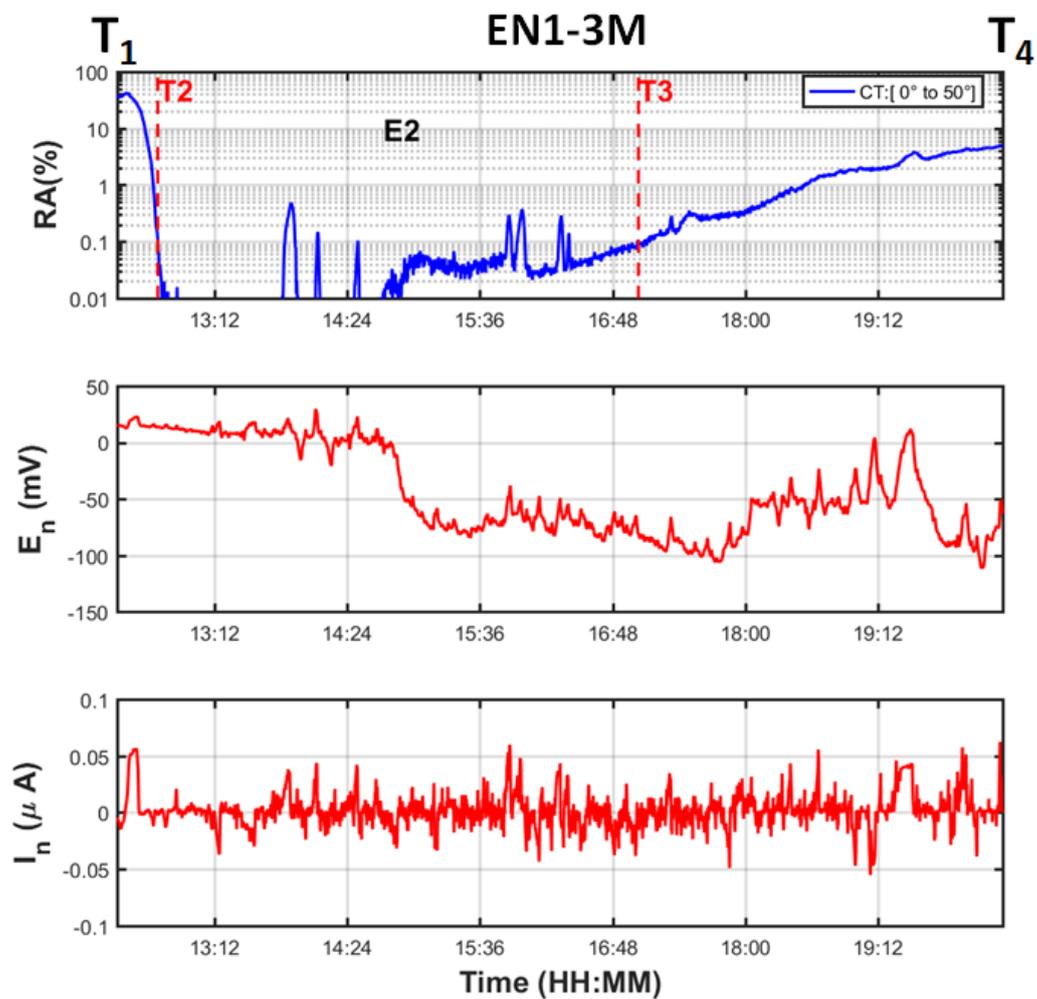


Figura 4.22: Gráficos de RA,  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 2).

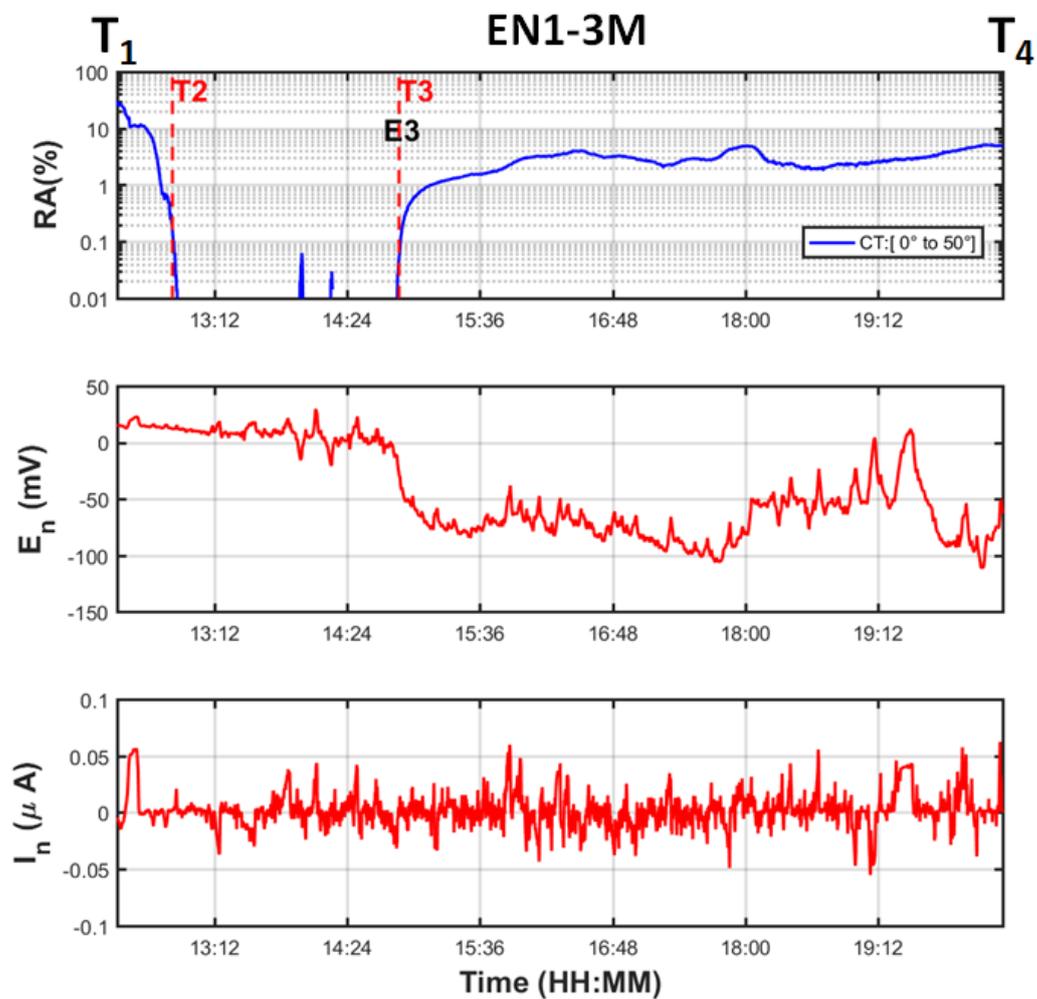


Figura 4.23: Gráficos de RA,  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN1-3M (eletrodo 3).

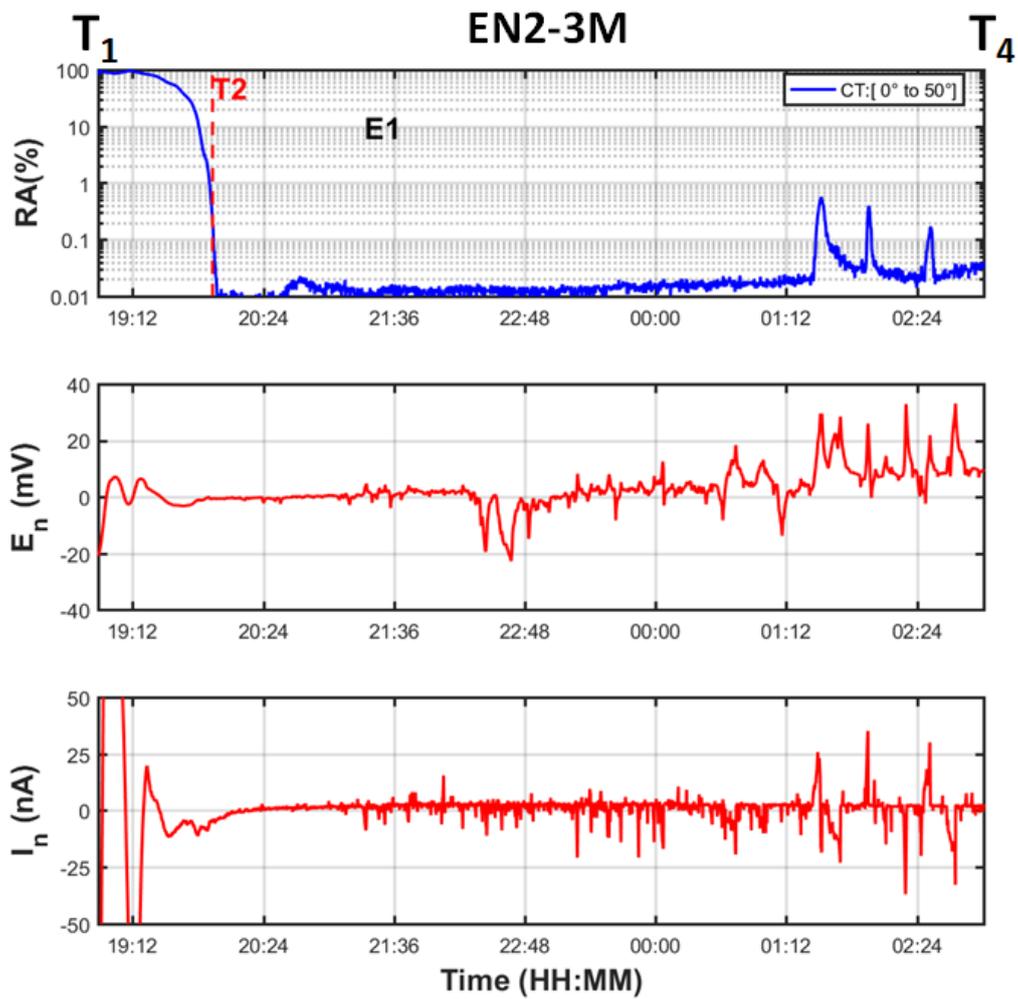


Figura 4.24: Gráficos de RA,  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN2-3M (eletrodo 1).

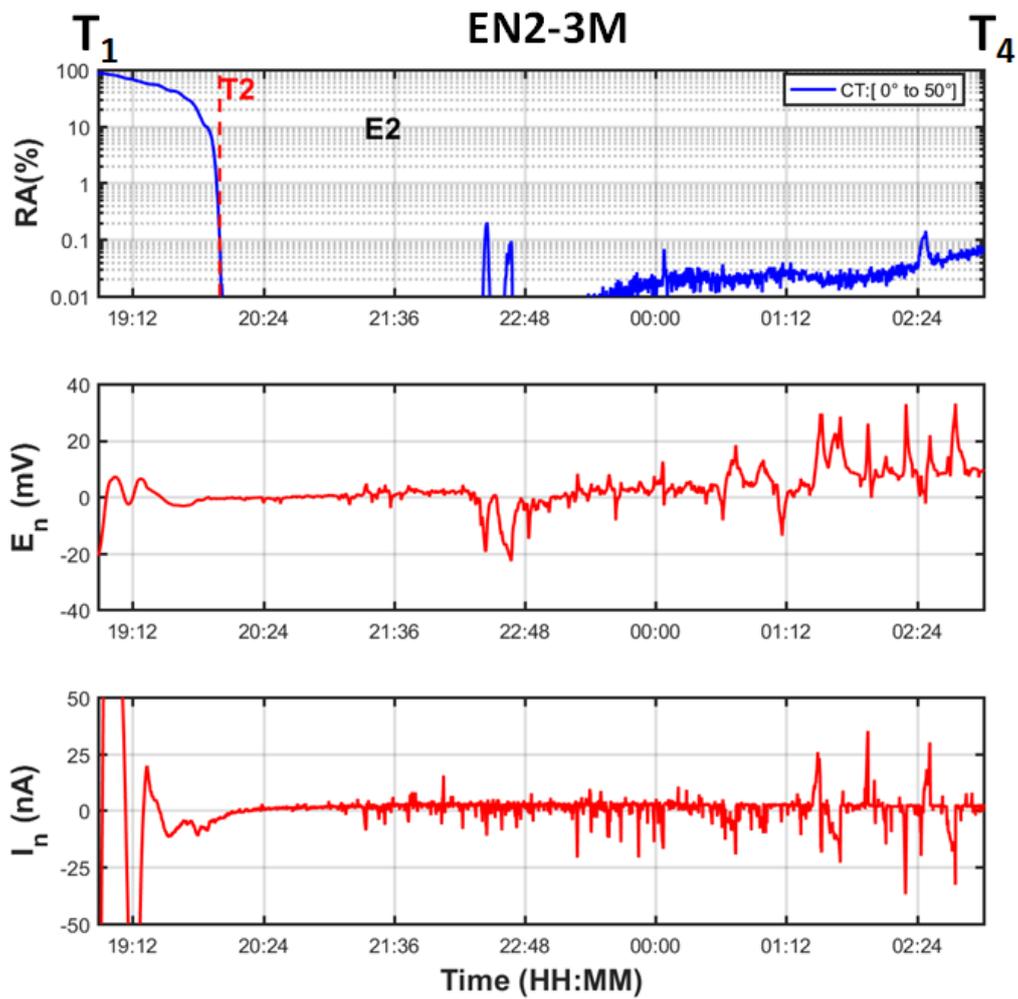


Figura 4.25: Gráficos de RA,  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN2-3M (eletrodo 2).

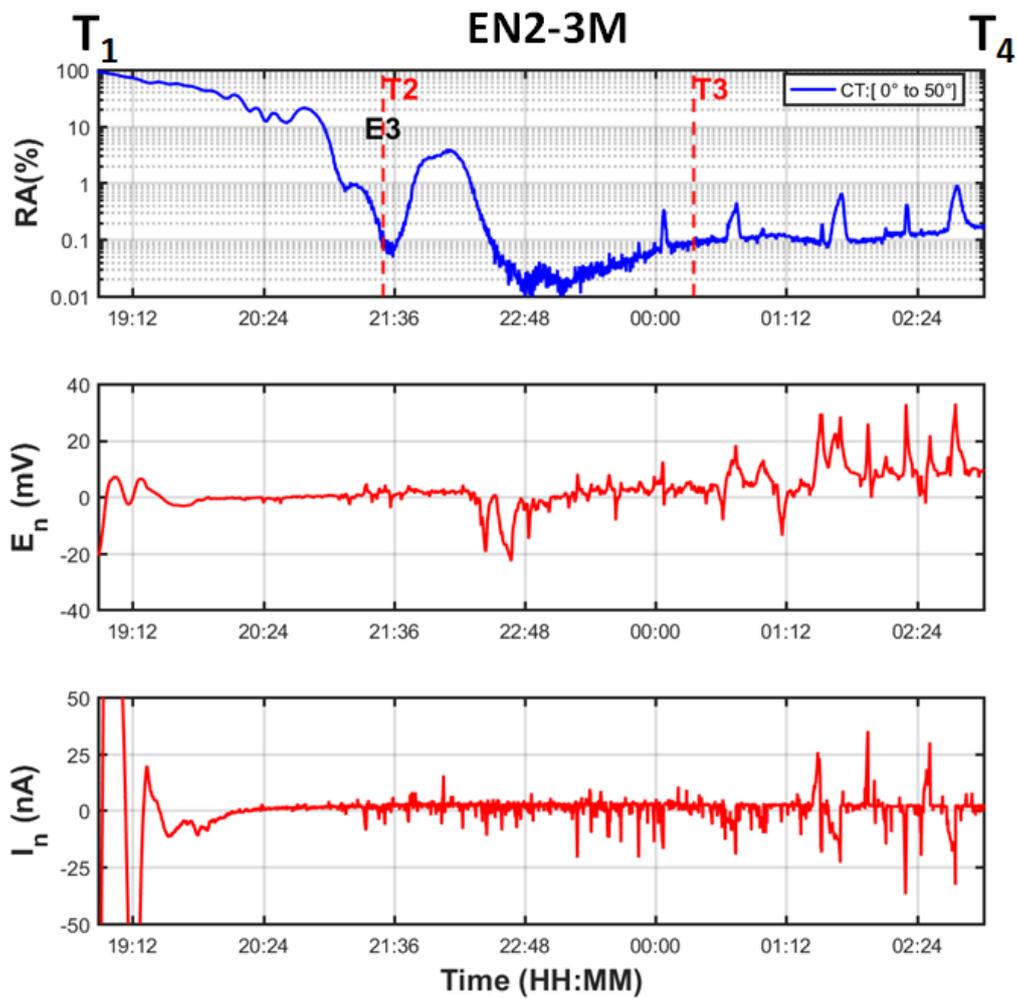


Figura 4.26: Gráficos de RA (eletrodo 3),  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN2-3M.

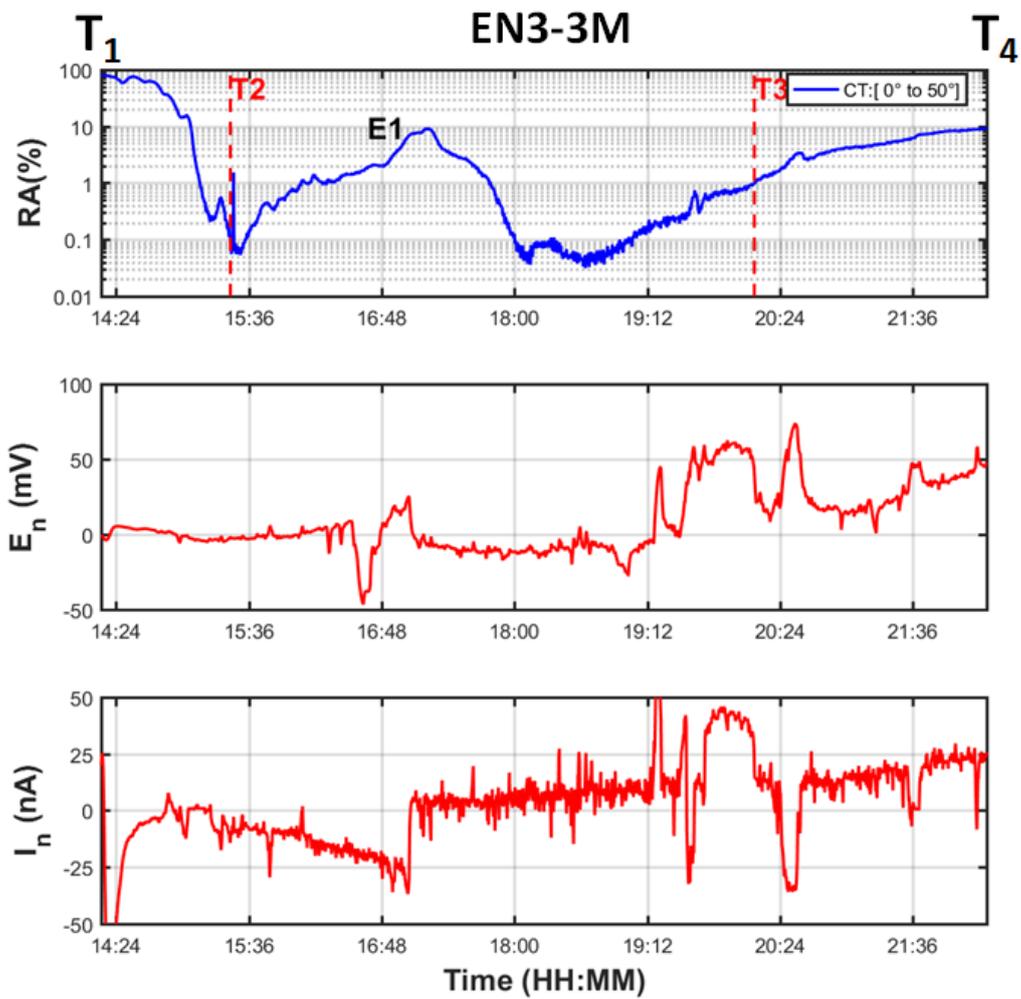


Figura 4.27: Gráficos de RA (eletrodo 1),  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN3-3M.

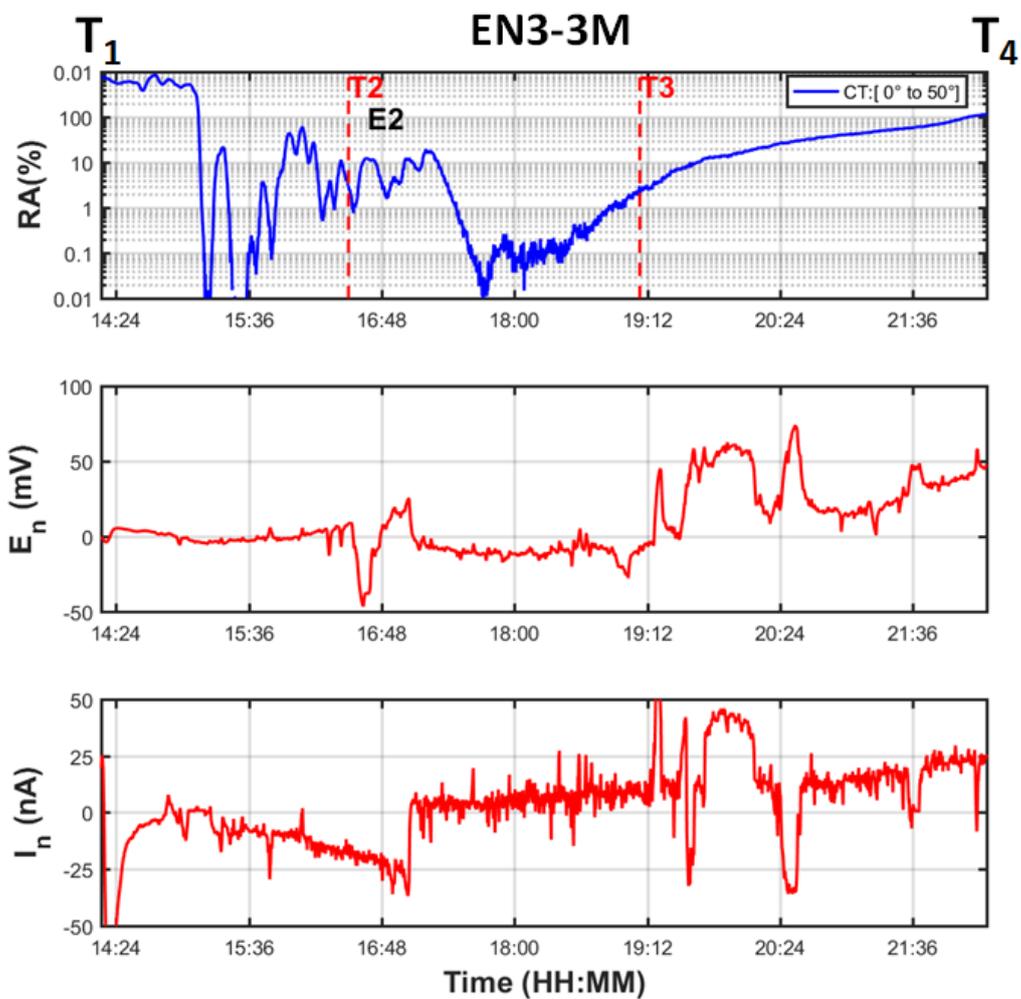


Figura 4.28: Gráficos de RA (eletrodo 2),  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN3-3M.

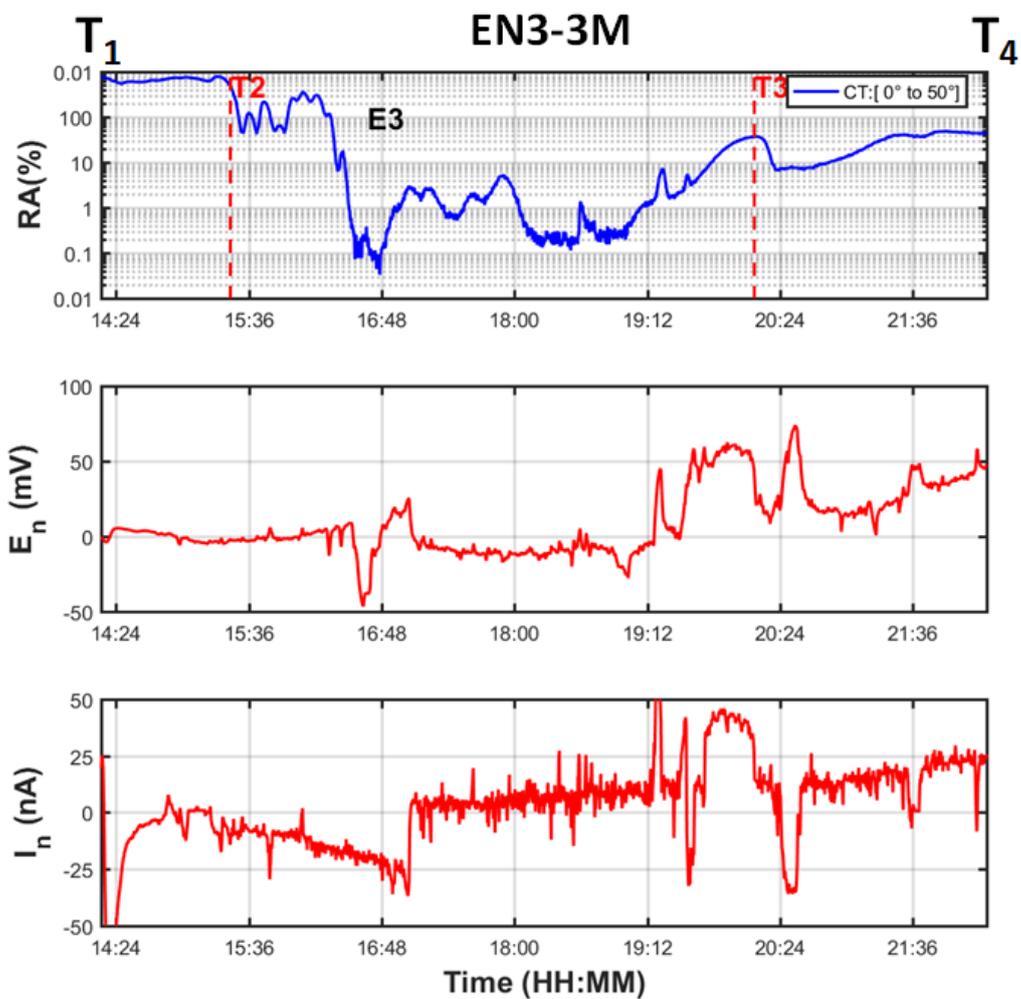


Figura 4.29: Gráficos de RA (eletrodo 3),  $E_n$  e  $I_n$ , sequência EN3-3M.

Tabela 4.9: Informações relativas às sequências de teste EN1-3M, EN2-3M e EN3-3M.

Sequência de Teste		Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 3	
EN1-3M	Conexões dos eletrodos		ZRA+	COM	HIA+
	Tempo	T1	12h19		
		T2	12h48	12h41	12h49
		T3	16h57	17:02	14:52
EN2-3M	Conexões dos eletrodos		COM	HIA+	ZRA+
	Tempo	T1	18h53		
		T2	19h56	20h0	21h30
		T3	---	---	0h21 (no dia seguinte)
EN3-3M	Conexões dos eletrodos		ZRA+	HIA+	COM
	Tempo	T1	14h20		
		T2	15h26	15h10	16h30
		T3	20h10	18h51	19h08

### 4.7.1 Mapeamento Elétrico de Corrosão Localizada

Diferentemente dos testes de OCP e polarização, que utilizaram apenas um eletrodo e mediram o potencial utilizando um eletrodo padrão de Ag/AgCl, nos testes de ruído foram utilizados 3 eletrodos de mesma composição, os eletrodos estão fixados num mesmo suporte e foram preparados do mesmo modo, gerando sinais e imagens similares em processos de corrosão ocorridos em qualquer um dos eletrodos.

Para a comparação com a técnica de imagem, foi necessário determinar em qual eletrodo os processos de corrosão ocorreram. A partir do exposto na Seção 3.5, foram utilizadas as transições de sinais de ruído eletroquímico ( $E_n$  e  $I_n$ ), conforme as combinações de sinais apresentadas na Figura 4.30.

Nos testes, constatou-se que:

- (1) Foram detectados poucos processos de corrosão metaestáveis pela técnica de imagem normalmente, apenas 1 processo por eletrodo a cada instante de tempo. Nas poucas ocorrências de processos simultâneos, a análise da evolução dos sinais e das imagens (tamanho de cada objeto de imagem) possibilitou determinar a posição e a intensidade relativa dos processos;
- (2) Transitórios de sinal de ruído eletroquímico relevantes estão associados a um ou mais objetos de imagem.

### 4.7.2 Análise da Sequência EN1-3M

Para a sequência EN1, os gráficos dos eletrodos 1, 2 e 3 estão mostrados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23. O teste se inicia em  $T_1$ , com a formação da mancha vermelha associada à passivação, como ocorreu nos testes de OCP. Em seguida, os três eletrodos tem a mancha vermelha dissipada aproximadamente no mesmo tempo ( $T_2 - T_1 \simeq 20$  minutos) após o início do teste. A seguir, o eletrodo 3 (HIA) apresenta brusco acréscimo de sua RA, em  $T_3 = 14h52$ , indicando o início da formação de processos metaestáveis nesse eletrodo, que coincide com uma queda no potencial  $E_n$ , de 0 para menos de -75 mV aproximadamente. Por outro lado, os eletrodos 1 e 2 apresentam acréscimo gradual de suas RA e também, quase no mesmo tempo ( $T_3 \simeq 17h$ ), ambos excedem o limite de RA=0,1%.

Cabe ressaltar que, diferentemente do eletrodo 3 (conectado à um circuito de alta impedância - HIA), os eletrodos 1 e 2 estão interligados através de um ZRA, com baixa impedância de entrada, estabelecendo um curto-circuito entre esse eletrodos,

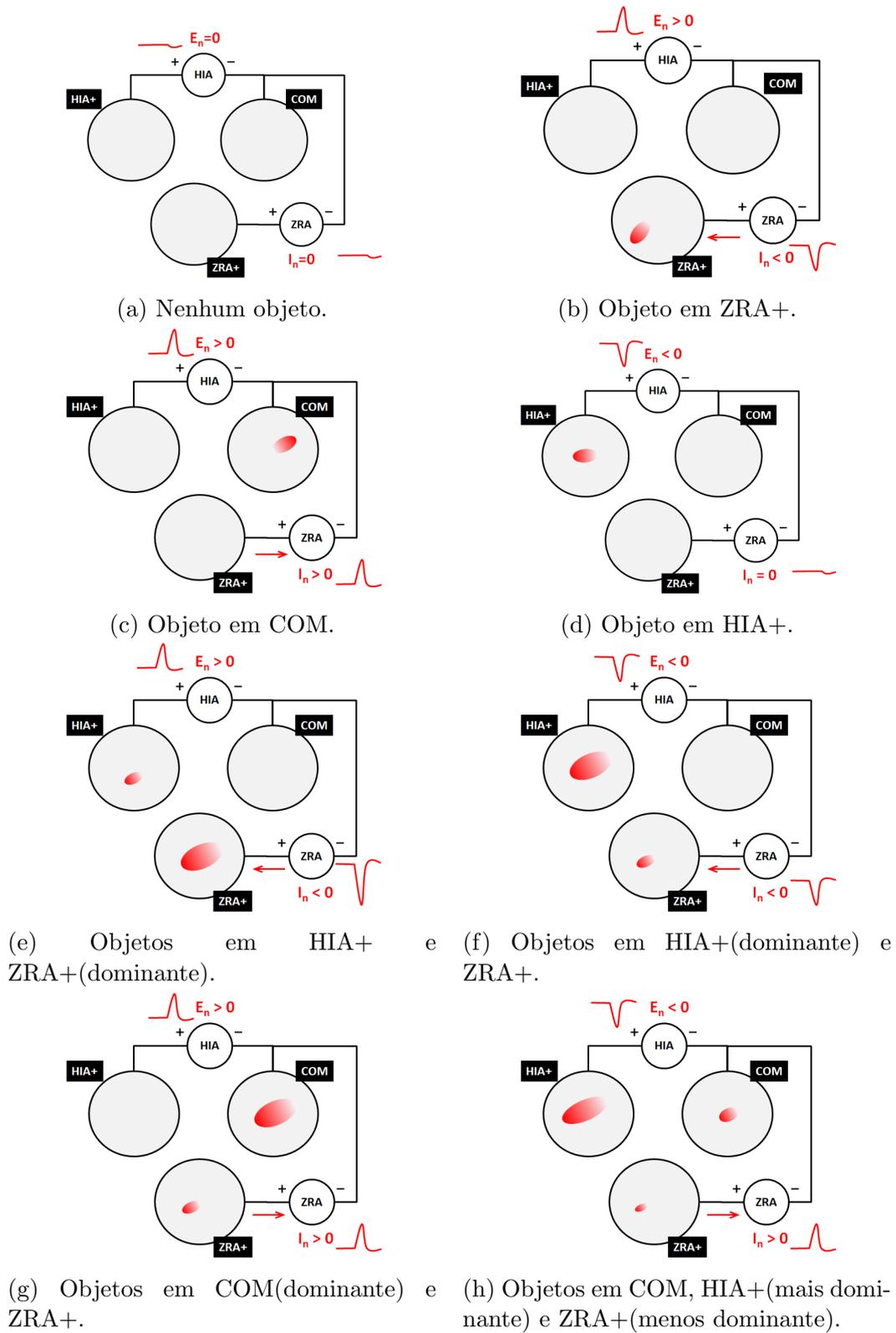


Figura 4.30: Objetos de imagem x transitórios em  $E_n$  e  $I_n$ .

que resulta num eletrodo de área duplicada e potencial mais estável.

Os eletrodos 1 e 2 estão interligados e seus RA aumentam lentamente, em contraste

com o eletrodo 3 (HIA), que apresenta brusco aumento do RA. Havendo a presença de processos de corrosão no eletrodo 3, há liberação de elétrons, o que explica a queda brusca no potencial. Essa condição está representada na Figura 4.30(d).

### 4.7.3 Análise da Sequência EN2-3M

Para a sequência EN2, os gráficos dos eletrodos 1, 2 e 3 estão mostrados nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

O teste se inicia em  $T_1$ , com a formação de manchas vermelhas associadas à passivação, como nos testes de OCP. Em seguida, a mancha vermelha é dissipada, havendo uma queda brusca em RA, nos eletrodos 1 e 2 quase simultaneamente, decorridos 67 minutos após o início do teste. O término da passivação no eletrodo 3, com queda brusca em RA, ocorre 2h30 minutos após o início do teste.

Após o fim da passivação, indicada pela queda em RA, os 3 eletrodos apresentam comportamentos distintos. O eletrodo 1 quase não apresenta objetos de imagem, com RA inferior a 0,1%, só apresentando 3 picos, a partir de 1h29 do dia seguinte. Cada pico está sincronizado com transitórios de potencial e corrente, conforme mostrado nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33.

O evento de imagem na Figura 4.31 está compatível com o previsto na Figuras 4.30(c). Este objeto possui  $RA = 0,13\%$ , que equivale a um objeto de imagem com diâmetro médio  $d = 0,3\text{ mm}$  e está associado a um transitório de corrente  $I_n \approx 20\text{ nA}$ , com duração de 5 minutos aproximadamente. A Figura 4.34 mostra a tela com o algoritmo de detecção habilitado, com o RA e histogramas HSV do referido objeto. Essa condição está associada à liberação de íons  $Fe^{2+}$  em proporções muito pequenas.

Os eventos de imagem da Figura 4.32 estaria compatível com a Figura 4.30(g), contudo, o processo de menor área aparente (em ZRA+) está gerando mais elétrons, invertendo o fluxo da corrente no ZRA. Porém, a duração da corrente é menor, o que leva a concluir que seja um processo de menor geração de íons  $Fe^{2+}$ .

O evento de imagem da Figura 4.33 está compatível com a Figura 4.30(b).

O eletrodo 2 (HIA+) apresenta RA inferior a 0,1% até o final do teste. Só apresentando 2 picos em RA a partir de 22h39, cuja imagem está apresentada na Figuras 4.35. Ambos os picos são acompanhados de transitórios em  $E_n$  apenas, os transitórios de corrente  $I_n$  são inferiores a 5 nA ( $\approx 0$ ), o que caracteriza um processo

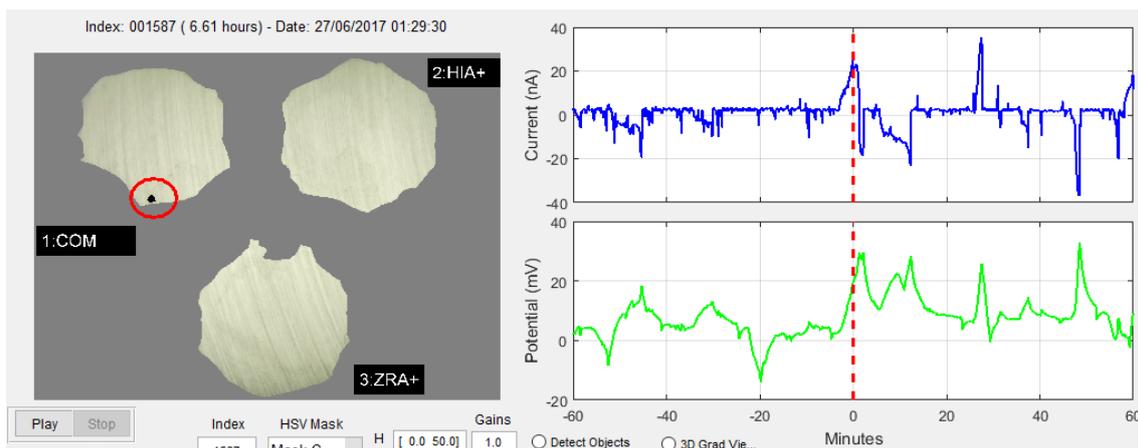


Figura 4.31: Evento de imagem x transitórios  $E_n \uparrow$  e  $I_n \uparrow$ .

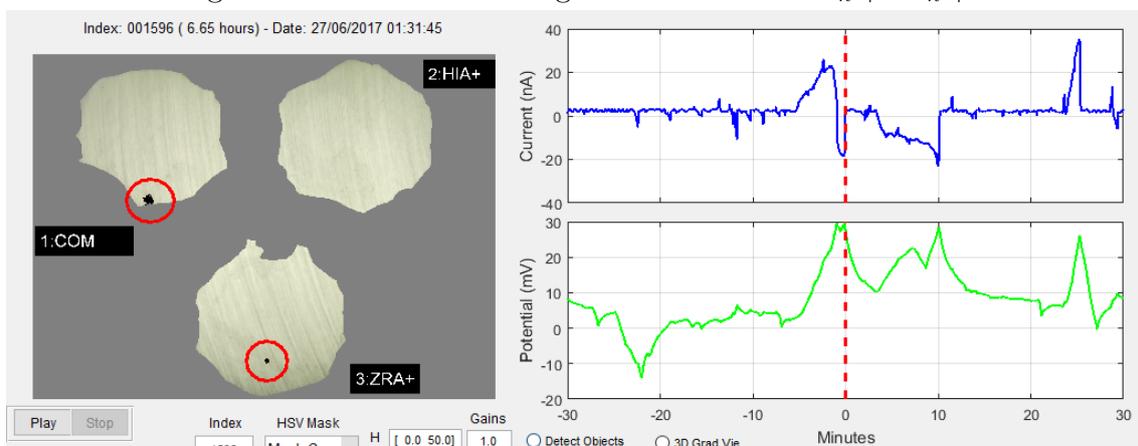


Figura 4.32: Eventos de imagem x transitórios  $E_n \uparrow$  e  $I_n \downarrow$ .

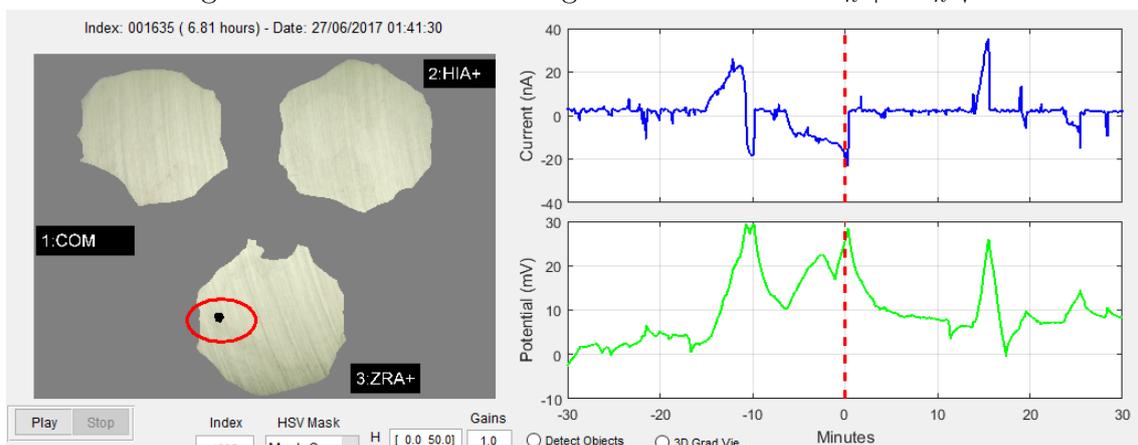


Figura 4.33: Eventos de imagem x transitórios  $E_n \uparrow$  e  $I_n \downarrow$  (de maior duração).

de corrosão, associado à geração de elétrons, em  $HIA+$ , conforme o esquema da Figura 4.30(d).

Analisando o gráfico de RA para o eletrodo 3 ( $ZRA+$ ), logo após a passivação, em  $T_2$ , quando RA cai abaixo de 0,1%, apresenta um pico às 22h05 com máximo em quase 5% de amplitude, associado a um acúmulo de complexo Fe-BIPY, que

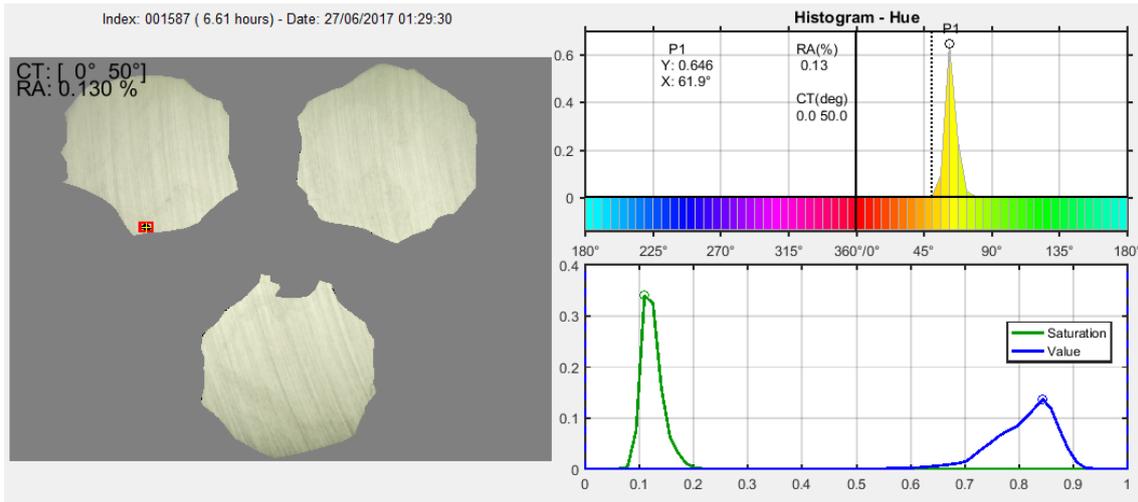


Figura 4.34: Detecção de objetos.

em seguida se dissipa e leva à redução em RA. Esse acúmulo não está associado a nenhuma transição relevante em  $E_n$  ou  $I_n$  e está apresentado na Figura 4.36. O formato e a mobilidade desse acúmulo não parece indicar algum processo localizado no eletrodo 3. A dissipação ocorre quando há transição brusca em  $E_n$ , no sentido negativo, conforme destacado pela seta no gráfico de  $E_n$ .

Em seguida, o eletrodo 3 apresenta uma sequência de 4 picos em RA, com transitórios simultâneos positivos em  $E_n$ . Um deles, às 0h43, é apresentado na Figura 4.37.

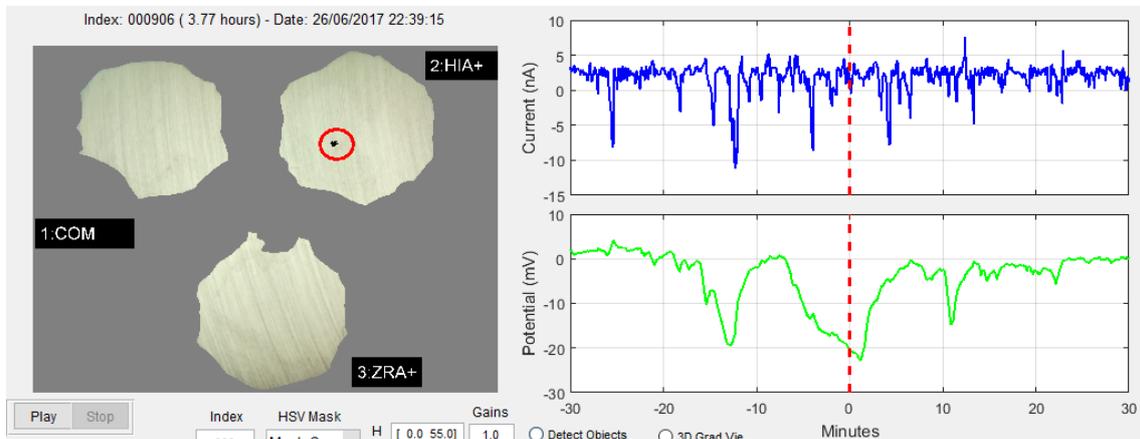


Figura 4.35: Eventos de imagem x transitórios  $E_n \downarrow$  e  $I_n < 2nA (\simeq 0)$ .

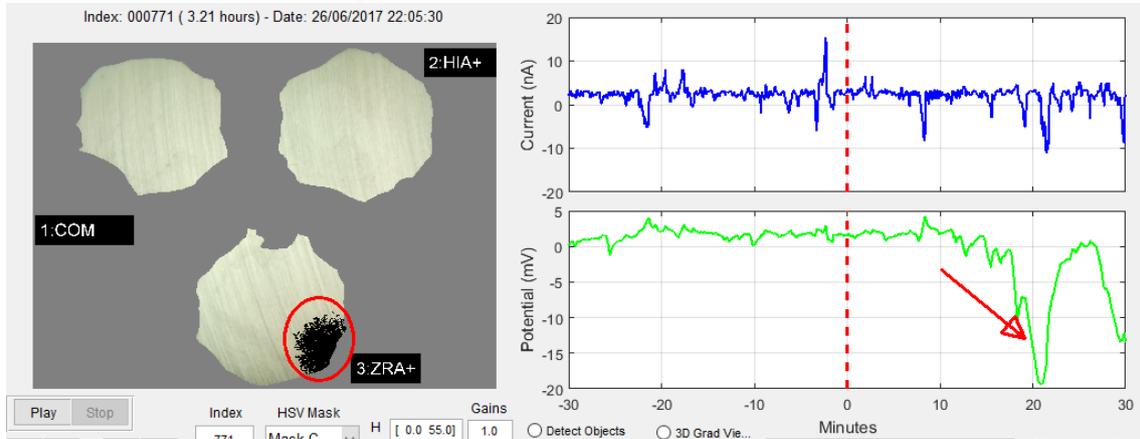


Figura 4.36: Acúmulo de complexo colorido no eletrodo 3, se dissipa no transitório negativo de  $E_n$ .

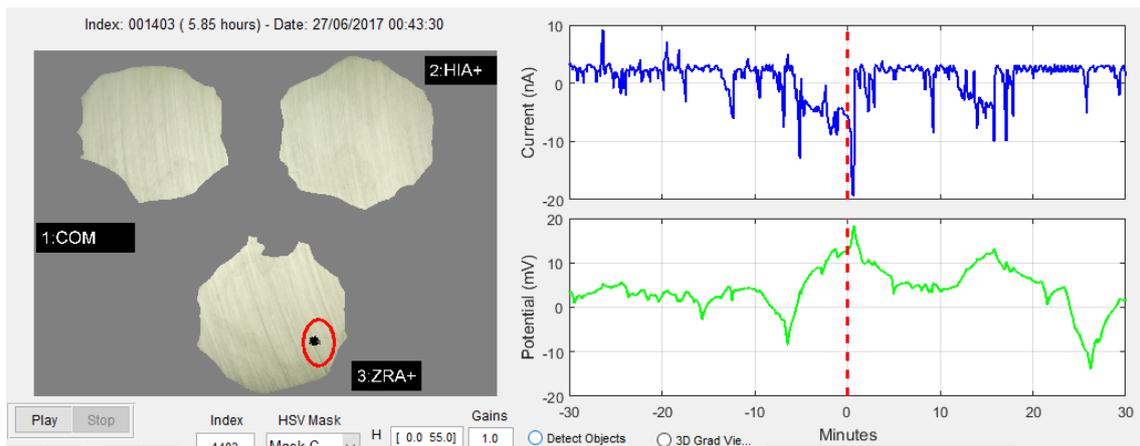


Figura 4.37: Eventos de imagem x transitórios  $E_n \uparrow$  e  $I_n \downarrow$ .

#### 4.7.4 Análise da Sequência EN3-3M

Para a sequência EN3, os gráficos dos eletrodos 1, 2 e 3 estão mostrados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29. O teste se inicia em  $T_1$ , com a formação de manchas vermelhas associadas à passivação. Em seguida, a mancha vermelha é dissipada, havendo uma queda brusca em RA, nos eletrodos 1 e 2 quase simultaneamente, decorrida 1h após o início do teste, aproximadamente. O término da passivação no eletrodo 3, com queda brusca em RA, ocorre 2h após o início do teste, aproximadamente.

Após o fim da passivação, indicada pela queda em RA, os 3 eletrodos passam a apresentar variações em RA, com objetos de imagem que surgem e se dissipam, indicando a presença de processos metaestáveis na superfície de cada eletrodo. Em instantes  $T_3$  distintos, cada eletrodo ultrapassa o limiar estabelecido, de  $RA > 0,1\%$ , conforme apresentado na Tabela 4.9.

Cabe comentar que há vários processos eletroquímicos na superfície dos eletrodos, conforme a imagem em perspectiva na Figura 4.38, onde estão destacadas 4 regiões de concentração de complexo Fe-BIPY.

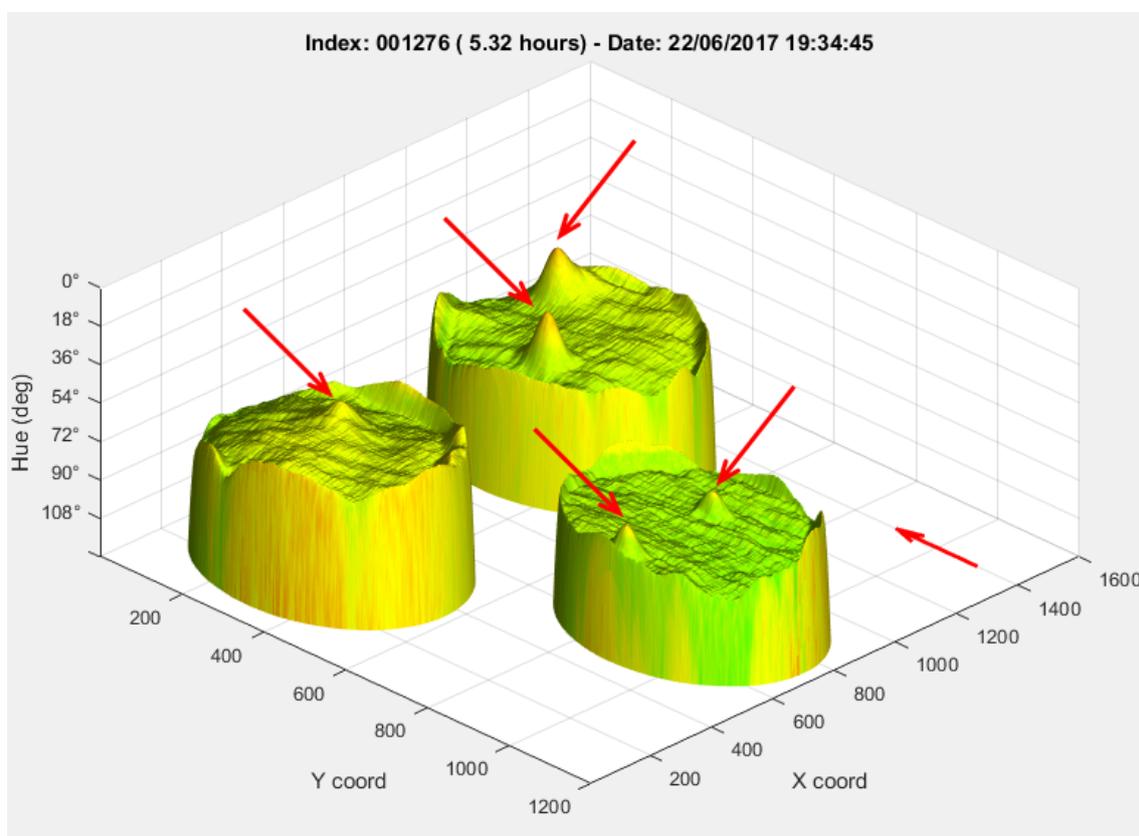


Figura 4.38: Imagem em perspectiva dos 3 eletrodos, mostrando 4 regiões de concentração de complexo.

# Capítulo 5

## Conclusões, Contribuições e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Este trabalho apresentou uma nova técnica para a detecção e análise de processos de corrosão localizada em aço inoxidável submetido ao ataque de cloretos, baseada no processamento de imagens associadas ao uso de indicador químico para a determinação de íons  $Fe^{2+}$ .

Os seguintes resultados foram mostrados no trabalho:

- (1) A técnica de imagem, associada com um indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ , conseguiu detectar processos de corrosão localizada, fornecendo informações complementares às análises realizadas com base em testes eletroquímicos, mesmo sem polarização externa;
- (2) Os objetos de imagem associados à cada etapa de teste realizado, permitiram identificar as distintas fases dos testes, em comparação com os testes de OCP e polarização. O formato dos objetos de imagem era específico para cada etapa de teste;
- (3) Através do parâmetro RA (reddish area) proposto, foi possível avaliar a intensidade dos processos de corrosão localizados. Poderia ser usado sozinho ou complementar os testes eletroquímicos;
- (4) O parâmetro RA foi comparado aos sinais de ruído eletroquímico, quando os

processos de corrosão metaestáveis foram evidenciados. O teste mais ruidoso, com maior concentração de íons  $Fe^{2+}$ , foi associado a maiores variações de RA, mostrando a utilidade deste parâmetro para avaliação de processos de corrosão localizada;

- (5) A técnica de imagem se mostrou mais sensível do que o ruído eletroquímico na detecção de processos eletroquímicos ocorridos na superfície do eletrodo imerso em solução de 1M de NaCl;
- (6) A técnica de imagem permitiu avaliar o uso de transitórios de sinais de potencial e corrente de ruído eletroquímicos, num arranjo de três eletrodos iguais, para a identificação dos eletrodos com presença de processos eletroquímicos metaestáveis;
- (7) Em vários eventos de teste de ruído, foi possível detectar objetos de imagem pequenos (RA entre 0,005 e 0,1%) e diâmetros da ordem de  $70 \mu m$  perceptíveis pela câmera. Estando associados a transitórios de corrente inferiores a 20 nA e duração de alguns minutos. Essa condição está associada à liberação de íons  $Fe^{2+}$  em proporções muito pequenas;
- (8) Os objetos de imagem possibilitaram o mapeamento espacial dos processos de corrosão localizados, áreas metaestáveis e pites de corrosão ativos;
- (9) A técnica de imagem permitiu conhecer o desenvolvimento de cada processo de corrosão, a partir dos processos de corrosão localizados de meta-estável à estável, bem como determinar quais processos foram passivados durante os testes comparativos;
- (10) A técnica de imagem permitiu a detecção e identificação de processos de corrosão múltiplos e simultâneos;
- (11) O uso do padrão HSV se mostrou adequado para a análise de cores associada ao uso do complexo Fe-BIPY sob luz branca;
- (12) A célula eletroquímica desenvolvida conseguiu limitar significativamente os fluxos de difusão internos de complexo colorido, contribuindo para o desempenho da técnica de imagem;
- (13) O sistema óptico utilizado, de baixo custo, incluindo a câmera, a lente e luminária à LEDs atendeu aos objetivos do trabalho.

## 5.2 Contribuições do Trabalho

Entre as contribuições do trabalho, estão as seguintes:

- (1) Proposição de uma nova técnica para a detecção de processos de corrosão localizada, baseada em processamento de imagens geradas por intermédio de indicador químico de íons  $Fe^{2+}$ , gerados nos processos de corrosão;
- (2) Proposição de um parâmetro quantitativo, para avaliar a intensidade de processos de corrosão localizada, baseado em processamento de imagem e determinação da área dos objetos de imagem, que está relacionada à quantidade de íons  $Fe^{2+}$  liberados num processo de corrosão;
- (3) Um equipamento para análise de processos de corrosão localizada, que integra macrofotografia, colorimetria e processamento de imagens;
- (4) Um desenho de célula eletroquímica com baixo fluxo de convecção, adequada para estudo de processos de corrosão com técnicas de imagem e indicador químico.

## 5.3 Trabalhos Futuros

Sugestões de melhorias e trabalhos futuros:

- (1) Estender o uso da técnica de imagem na análise e estudo da corrosão localizada para outros materiais e tipos de testes (exemplo: CPT-color);
- (2) Usar a lei de Beer-Lambert para determinar a concentração de complexo Fe-BIPY e de íons  $Fe^{2+}$ , com o emprego de luz monocromática, no comprimento de onda ideal. Por exemplo, usando iluminação com LEDs verdes, que opera num comprimento de onda compatível com o pico de absorção de luz do complexo Fe-BIPY. Poderia haver saturação no canal R (das saídas RGB da câmera) em elevadas concentrações de complexo, que possui forte coloração avermelhada. Por outro lado, as câmeras policromáticas possuem maior sensibilidade ao verde (como o olho humano), sendo aptas à operação com luz verde;
- (3) Efetuar a calibração do colorímetro por reflexão com concentrações conhecidas de complexo Fe-BIPY, na célula eletroquímica;

- (4) Implementar o reconhecimento de padrões de objetos, através de redes neurais, associados a processos de corrosão;
- (5) Melhorar o algoritmo de determinação da quantidade de complexo Fe-BIPY e de íons  $Fe^{2+}$  liberados na solução. Exemplo, usar a integração ponderada, baseado nos dados de calibração;
- (6) Apesar dos bons resultados obtidos com a bipyridina no presente trabalho, avaliar se há vantagens no uso de outros indicadores químicos no colorímetro por reflexão (exemplos: terpiridina, - complexo tridentado, fenantrolina - complexo bidentado), na detecção dos íons  $Fe^{2+}$ ;
- (7) Implementar um sistema de detecção de processos de corrosão utilizando mapeamento elétrico e ruído eletroquímico, com auxílio do mapeamento por imagens;
- (8) Melhorar o sistema óptico, com câmera e lentes de melhor qualidade.

# Referências Bibliográficas

- [1] ELECTRIC POWER. “Power Magazine - Designing steam cycles to avoid corrosion”. 2006. Disponível em: <<http://www.powermag.com/designing-steam-cycles-to-avoid-corrosion/>>. Acessado em: 10/01/2016.
- [2] LOTO, R. “Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media”, *J. Mater. Sci.*, v. 4, pp. 448–459, 2013.
- [3] BIN, M. I. I. *Computational Model of Pitting Corrosion*. M.Sc. thesis, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia, 2013.
- [4] HASSIBI, A., NAVID, R., DUTTON, R. W., et al. “Comprehensive Study of Noise Processes in Electrode Electrolyte Interfaces”, *Journal of Applied Physics*, v. 96, pp. 1074–1082, July 2004.
- [5] BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York, Oxford University Press, 1994.
- [6] HUGH S. ISAACS, CARL SCHEFFEYB, R. H. “The Location of Events Producing Potential Transients During Pitting of Freely Corroding Al and Its Alloys”, *ECS Transactions*, v. 11, 2008.
- [7] ASTM. *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*. Standard, ASTM, USA, 2009.
- [8] TAN, Y., BAILEY, S., KINSELLA, B. “The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA)”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 10, pp. 1681 – 1695, 1996. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00061-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00061-3). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X96000613>>.

- [9] VOGEL, A. *Vogel's Textbook of Quantitative Analysis*. Great Britain, Bath Press, Avon., 1989.
- [10] HEANEY, S. I., DAVISON, W. "The determination of ferrous iron in natural waters with 2,2' bipyridyl", *Limnology and Oceanography*, v. 22, pp. 753–759, 1977.
- [11] MATHWORKS. "Convert from HSV to RGB Color Space". 2006. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/images/convert-from-hsv-to-rgb-color-space.html>. Acessado em: 10-Aug-2017.
- [12] KINGSLAKE, R. *Optics in Photography (SPIE Press Monograph Vol. PM06)*. SPIE Publications, address =.
- [13] AMSCOPE. "5.0 Mega Pixel USB Still Photo & Live Video Microscope Imager Digital Camera 5MP". 2016. Disponível em: <http://www.amscope.com/5-0-mega-pixel-usb-still-photo-live-video-microscope-imager-digital-camera.html>. Acessado em: 10/01/2017.
- [14] GAMRY INSTRUMENTS . "Potentiostat Fundamentals". 2017. Disponível em: <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/potentiostat-fundamentals/>. Acessado em: 10/12/2017.
- [15] SMULKO, J. M., ZIELIŃSKI, A., DAROWICKI, K. "Correlation between destruction of the metal surface caused by pitting corrosion and intensity of the observed electrochemical noise", *Proc. of SPIE*, v. 5846, 2005.
- [16] TRETHERWEY, K., SARGEANT, D., MARSH, D., et al. "Applications of the scanning reference electrode technique to localized corrosion", *Corrosion Science*, v. 35, n. 1, pp. 127 – 134, 1993. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90142-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X93901424>. Advances in Corrosion and Protection.
- [17] ISAACS, H., VYAS, B. *Scanning Reference Electrode Techniques in Localised Corrosion*. Technical report, Brookhaven National Laboratory, 1979.
- [18] YIN, Y., NIU, L., LU, M., et al. "In situ characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope", *Applied Surface*

*Science - APPL SURF SCI*, v. 255, pp. 9193–9199, Aug 2009.

- [19] ISAACS, H. “The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique”, *Corrosion Science*, v. 28, n. 6, pp. 547 – 558, 1988. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90023-6). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X88900236>>.
- [20] SIMÕES, A., BASTOS, A., FERREIRA, M., et al. “Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell”, *Corrosion Science*, v. 49, n. 2, pp. 726 – 739, 2007. ISSN: 0010-938X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.021>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06001752>>.
- [21] FRANKEL, G. S. “Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, pp. 2186–2198, 1998.
- [22] KIM, J. J., YOUNG, Y. M. “Study on the Passive Film of Type 316 Stainless Steel”, *Int. Journal of Electrochem. Sci*, v. 8, pp. 11847–11859, September 2013.
- [23] ALLEN J. BARD, L. R. F. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York - USA, John Wiley & Sons, 2001.
- [24] KIRBY, B. J. *Micro-and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*. New York - USA, Cambridge University Press, 2010.
- [25] H. ESTUPIÑÁN-LÓPEZ, F., ALMERAYA CALDERON, F., G. BAUTISTA, R., et al. “Transient Analysis of Electrochemical Noise for 316 and Duplex 2205 Stainless Steels Under Pitting Corrosion”, *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, pp. 1785–1796, 2011.
- [26] REID, S., EDGEMON, G. L. “The use of Skewness, Kurtosis and Neural Networks for Determining Corrosion Mechanism from Electrochemical Noise Data”, *Corrosion Journal - NACE*, v. 176, 1998.
- [27] LOWE, A., EREN, H., TAN, Y., et al. “Continuous Corrosion Rate Measurement by Noise Resistance Calculation”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 50, n. 5, pp. 1059–1065, 2001.
- [28] HUET, F. “The Electrochemical Noise Technique”. In: *Analytical Methods in*

*Corrosion Science and Engineering*, v. 22, *Corrosion Technology*, CRC Press, pp. 507–570, USA, 2006.

- [29] COTTIS, R., AL-AWADHI, M., AL-MAZEEDI, H., et al. “Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise”, *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 24, pp. 3665 – 3674, 2001. ISSN: 0013-4686. doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00645-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00645-4). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601006454>.
- [30] GIL ROBERTO V. PINHEIRO, J. A. D. C. P. G. “Aplicação Conjugada das Técnicas de Ruído Eletroquímico e de Processamento de Imagens na Detecção de Corrosão Localizada”, *INTERCORR2016*, Maio 2016.
- [31] HLADKY, K., DAWSON, J. “The measurement of localized corrosion using electrochemical noise”, *Corrosion Science*, v. 21, n. 4, pp. 317 – 322, 1981. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(81\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(81)90006-8). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X81900068>.
- [32] JAMALI, S. S., MILLS, D. J., SYKES, J. M. “Measuring electrochemical noise of a single working electrode for assessing corrosion resistance of polymer coated metals”, *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 3, pp. 733 – 741, 2014. ISSN: 0300-9440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.014>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944013003329>.
- [33] TAN, Y.-J. “An experimental comparison of three wire beam electrode based methods for determining corrosion rates and patterns”, *Corrosion Science*, v. 47, n. 7, pp. 1653 – 1665, 2005. ISSN: 0010-938X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.08.005>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0400280X>.
- [34] ISAACS, H. S. “The Localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces During Pitting”, *Corrosion Science*, v. 29, pp. 213–323, 1989.
- [35] SMULKO, J., DAROWICKI, K., ZIELIŃSKI, A. “Detection of random transients caused by pitting corrosion”, *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 8, pp. 1297 – 1303, 2002. ISSN: 0013-4686. doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00850-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00850-7). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601008507>.
- [36] JIAN, L., WEIKANG, K., JIANGBO, S., et al. “Determination of Corrosion

Types from Electrochemical Noise by Artificial Neural Networks”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, pp. 2365–2377, 2013.

- [37] MALO, J. M., LOONEY, C. G. “Recognizing Electrochemical Noise Patterns from Mild Steel Corrosion in Oil-water Mixtures Using Neural Networks”, *Corrosion Journal - NACE*, v. 472, 2000.
- [38] WHARTON, J., WOOD, R., MELLOR, B. “Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and superduplex stainless steels in chloride media”, *Corrosion Science*, v. 45, pp. 95–122, September 2003.
- [39] LOWE, A. M., EREN, H. “Corrosion Signal Processing Using Wavelet Analysis and Nyquist Diagrams”, *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 855–860, January 2002.
- [40] MEN, H., WANG, C., PENG, Y., et al. “Analysis of Electrochemical Noise Based on Wavelet Signal De-noising”, *IEEE Instrumentation and Measurement*, v. 978, pp. 4244–4738, September 2009.
- [41] M. HASHIMOTO, S. MIYAJIMA, T. M. “A Stochastic Analysis of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron”, *Corrosion Science*, v. 33, pp. 885–904, 1992.
- [42] SHIN-ICHI MAGAINO, AKIHIRO KAWAGUSHI, A. H., OSAKA, T. “Spectrum Analysis of Corrosion Potential Fluctuations for Localized Corrosion of Type 304 Stainless Steel”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 134, pp. 2993–2997, 07 1987.
- [43] U. BERTOCCI, F. HUET, R. P. N., ROUSSEAU, P. “Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise”, *CORROSION*, v. 58, pp. 2993–2997, 2002.
- [44] MANSFELD, F., SUN, Z., HSU, C., et al. “Concerning trend removal in electrochemical noise measurements”, *Corrosion Science*, v. 43, n. 2, pp. 341 – 352, 2001. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00064-0). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X00000640>>.
- [45] REIDER, M. A., DA CUNHA PONCIANO GOMES, J. A. “Uso do  $\alpha - \alpha'$ -DIPYRIDIL como Indicador de Corrosão Localizada em Aços Inoxidáveis Austeníticos”, *22 CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão*,

2002.

- [46] MAYORGA-CRUZ, D., MÁRQUEZ-AGUILAR, P., SARMIENTO-MARTÍNEZ, O., et al. “Evaluation of corrosion in electrochemical systems using Michelson interferometry”, *Optics and Lasers in Engineering*, v. 45, n. 1, pp. 140 – 144, 2007. ISSN: 0143-8166. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2006.02.001>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143816606000492>.
- [47] DU, N., TIAN, W., ZHAO, Q., et al. “Pitting corrosion dynamics and mechanisms of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution”, *ACTA METALLURGICA SINICA*, v. 48, pp. 807–814, 07 2013.
- [48] HABIB, K., BOURESLI, K. “Detection of localized corrosion of stainless steels by optical interferometry”, *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 25, pp. 4635 – 4641, 1999. ISSN: 0013-4686. doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00169-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00169-3). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468699001693>.
- [49] LUNDER, O., NISANCIOGLU, K., HUNDERI, O. “In situ measurement of pitted area by diffuse light scattering”, *Corrosion Science*, v. 24, n. 11, pp. 965 – 975, 1984. ISSN: 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90117-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90117-3). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X84901173>.
- [50] NISHIMOTO, M., OGAWA, J., IZUMI MUTO, Y. S., et al. “Simultaneous visualization of pH and Cl<sup>-</sup> distributions inside the crevice of stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 106, pp. 298–302, 2016. ISSN: 0010-938X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.028>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16300282>.
- [51] MOSS, M., MELLON, M. G. “Colorimetric Determination of Iron with 2,2'-Bipyridyl and with 2,2',2'-Terpyridyl”, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, v. 14, pp. 862–865, May 1942.
- [52] DONATO, N. “Ink-Jet Printed Colorimetric Sensor for the Determination of Fe(II)”, *IEEE SENSORS JOURNAL*, v. 15, pp. 862–865, June 2015.

# Apêndice A

## Artigos Completos Submetidos e Apresentados

### A.1 Artigo completo submetido em periódico

Trabalho submetido à revista Corrosion Science (Qualis - A1), da Elsevier, em 29/12/2017. Até o presente momento (07/03/2018) não houve nenhuma resposta da revista, quanto à revisão do texto ou aceitação do artigo para publicação.

# Detecting Localized Corrosion Using Colourimetry and Image Processing Techniques

Gil R.V. Pinheiro<sup>1</sup>, José A.C. Ponciano<sup>2</sup>, Luiz Calôba<sup>3</sup>

1 COPPE/UFRJ, gilrpinheiro@gmail.com, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972.

2 COPPE/UFRJ, ponciano@metalmat.ufrj.br, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972.

3 COPPE/UFRJ, lcaloba@gmail.com, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972.

## Abstract

This work presents a novel technique for detecting localized corrosion on stainless steel using colourimetry and image processing. The colourimetric method is based on a chemical indicator that is sensitive to very small ionic concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  ion. Traditional electrochemical techniques can detect localized corrosion, but do not reveal its location nor identify simultaneous corrosion processes, unlike the proposed technique. The presented technique was compared with electrochemical tests, using samples of stainless steel in NaCl solutions. Furthermore, a corrosion intensity parameter is presented that uses the area of the coloured indicator to evaluate localized corrosion processes.

**Keywords:** localized corrosion; image processing; colourimetry; corrosion detection; chemical indicator.

## 1. Introduction

Localized corrosion is considered to be a non-deterministic electrochemical corrosion process that depends on a passive film rupture process induced by solution pH, temperature, and contaminants, such as chloride.

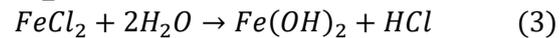
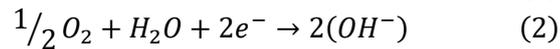
The study of localized corrosion using electrochemical techniques and electrochemical instrumentation cannot identify concurrent corrosion processes. The proposed technique is based on colour analysis and image processing techniques, allowing real-time evaluation of samples of stainless steel (SS) AISI 304L under localized corrosion processes in NaCl solutions.

Pitting corrosion is the most common localized stainless-steel corrosion process and consists of the formation of small cavities of significant depth in comparison with the thickness of the material. It occurs in a highly localized way and does not correspond to corrosion attack on the surrounding surfaces. The average weight or wall thickness loss is negligible, but the risk to integrity is high, due to the perforation and stress concentration produced locally. Pitting corrosion is commonly observed on passivated metallic materials when a protective oxide film is formed. Pitting is a consequence of the localized breakdown of the protective film in a small area through the aggressive action of contaminants such as chloride ions. Being a type of corrosion damage without loss of uniform thickness and often occurring inside equipment, it is much more difficult to detect and mitigate. Localized corrosion in passive materials can start due to different mechanisms, such as:

- Exposure to halogen ions present in the electrolyte;
- Temperature increase; or

- Occurrence of various mechanical stresses that damage the protective film.

Considering stainless steel immersed in a chloride solution, Equation (1) shows the anodic reaction that occurs in a corrosion pit, with the dissolution of the metallic ions into the electrolyte. The electrons generated in this reaction flow to the cathodic region, a passivated area surrounding the corrosion pit, where they are consumed as shown in Equation (2). Based on Equation (1), the electrolyte inside the pit gains positive charge, in contrast to the vicinity of the pit, which becomes negatively charged. The region within the corrosion pit, which has a positive charge, attracts negatively charged  $\text{Cl}^-$  ions, causing an increase in the acidity of the electrolyte inside the pit, as per Equation (3).



Equations (1), (2), and (3) can be found in much of the basic corrosion literature [1].

This paper presents a novel technique for corrosion evaluation, which uses colour analysis and image processing techniques, allied to a chemical indicator of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The technique could be used alone to detect and analyse localized corrosion processes, or as a complement to electrochemical techniques. The proposed image technique was shown to be very sensitive to incipient corrosion processes and detected the build-up of the passivation layer on metal samples, as well metastable and stable corrosion pits. It is possible to determine the location of the localized corrosion processes, as well as detect simultaneous corrosion processes and the type of electrochemical process in turn. The area of the image objects associated with the coloured indicator was used to develop a parameter for localized corrosion intensity.

In contrast to other works on corrosion detection, this study is based on colour analysis and image processing performed near the surface of metal samples by means of a specific chemical indicator to detect the  $\text{Fe}^{2+}$  ions released during localized corrosion processes. This technique can be used to determine the location of the localized corrosion, identify concurrent corrosion processes, and evaluate the intensities of the corrosion processes. Also, distinct from other similar studies, we have developed a corrosion intensity parameter based on the coloured stain area and associated with a higher concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  ions as compared to its surroundings. This parameter allowed the identification of associations between the image processing and the electrochemical signal information.

Another contribution of this study is the design of an electrochemical cell, which is intended to reduce the convective flow and the diffusion of the complexed (coloured) chemical indicator stains.

According to Isaacs et al. [2], the optical location of localized corrosion sites is not a new technique, as light microscopy has been used extensively in the study of corrosion, and chemical indicators have been utilized since the 1920s. In this report, a pH indicator was used to help locate where corrosion was taking place and to prevent convection thin layers of agar gel containing chlorides and the pH indicator were used as the corrosive media. As explained earlier and according to Equation (3), the regions inside and next to a corrosion pit have a lower pH.

A similar study [3] used imaging techniques to reveal active pitting corrosion by detecting changes in the image pixels using the electrochemical noise (EN) technique, and associated some sequences of the EN signal with the pixel modifications.

Another study [4] used some pictures taken in situ during the test and showed an overview of the corroded surface before and after the corrosion processes. In another study [5], a statistical analysis of the EN signal was performed and the pictures were taken, and both were compared after the test.

Summarizing the achievements of this study, the imaging technique presented was evaluated, using dozens of tests, in order to detect: (1) the build-up of a passive film; (2) stabilization of the passive film build-up; (3) detection of metastable corrosion processes; (4) detection of stable corrosion processes during polarization tests; (5) location of metastable and stable corrosion processes; and (6) detection of simultaneous corrosion processes.

## 1. Materials and Methods

The main concerns during the experimental part of this study were image quality and reducing the internal diffusion of the coloured indicator due to the internal flows of the liquid. Thus, careful design of the electrochemical cell was essential to capturing images of the coloured stains produced by the chemical indicator, among many tests. A set of metal samples was built, with metal disks embedded in supports made of polyester resin. The sample support could easily be inserted near the bottom of the cell. The electrochemical cell and the metal sample must be mechanically stable. The sample support exposed the sample surface horizontally inside the cell, with the active sample area face-up and directed at the camera lens. The entire optical setup, including the light source, electrochemical cell, and digital camera, was mounted inside a dark box, with white light-emitting diodes (LEDs) as the only source of light and operating at a steady light intensity.

The composition of the NaCl solution was the same in all tests.

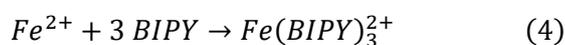
A 5-megapixel AmScope USB Digital Camera, Model MD500 designed for microscopy was adapted to use a 25-mm lens for CCTV applications. The lens had focus and aperture adjustments and a maximum lens aperture of f/1.2. Every 10 seconds, the software captured 10 pictures and calculated the mean image, reducing the noise and improving the image quality. For reproducibility of the colour measurements, the camera parameters were kept constant during the tests.

The image capture and processing included the following steps:

- Image capture;
- Applying a digital mask to analyse only the colours of the active area of the electrode;
- Conversion from red, green, and blue (RGB) to hue, saturation, and value (HSV);
- Calculating the histograms for each HSV channel;
- Image filtering using the HSV thresholds (CT) and calculating the reddish area (RA);
- Applying the blackened mask;
- Detecting, locating, and classifying the image objects associated with corrosion processes; and
- Generating reports and images to the graphic user interface.

### 1.1 Chemical Indicator

The chemical indicator used was 2,2'-bipyridine (abbreviated as BIPY), which is frequently used in spectrometry [5,6] to evaluate the iron content of water supply and can detect trace amounts of  $Fe^{2+}$  ions, in part per million (ppm) concentrations. The BIPY solution is colourless when subjected to white light, but the presence of  $Fe^{2+}$  ions leads to the formation of a reddish-purple complex of  $Fe^{2+}$ -BIPY [7]. Equation (4) shows the formation of the  $Fe^{2+}$ -BIPY complex.



The aqueous solution of the  $\text{Fe}^{2+}$ -BIPY complex showed a light absorption peak near the green wavelength (530 nm) and another peak around the UV wavelength (180 nm). When white light passes through an aqueous solution of the  $\text{Fe}^{2+}$ -BIPY complex, the green and UV wavelengths are absorbed, resulting in the appearance of a reddish colour.

## 1.2 Test Procedure

All the tests were performed using the following test procedure.

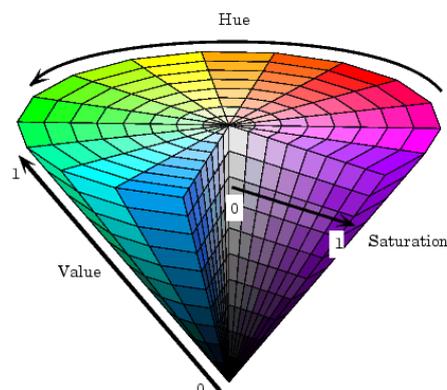
- (1) A dish-shaped sample of AISI 304L stainless steel, with 10 mm diameter, was embedded in a polyester resin cylinder, exposing only the metal surface.
- (2) The metal sample was wet-abraded to a 600-grit finish using an abrasive paper and stored for 24 h in a desiccator. The electrode borders were varnished, to prevent errors in the electrochemical measurement and crevice corrosion protection.
- (3) The metal sample was immersed in a NaCl solution inside the electrochemical cell, with a stabilization time of 3 h (the stabilization time preceded the anodic polarization). During this time, a potentiostat measured the open circuit potential (OCP) using a Ag/AgCl reference electrode. During the OCP stabilization, no current was flowing through the metal sample.
- (4) After 3 h, the potentiostat automatically started the anodic polarization of the sample. Starting from the last measured OCP, the potentiostat applied a sweep of anodic potential (a positive sweep of potential versus time), with a rate of  $5 \text{ mV min}^{-1}$ , until the current reached the cut-off value of  $100 \mu\text{A}$ .
- (5) When the current reached  $100 \mu\text{A}$ , the potentiostat switched off the anodic polarization.

Notes:

- The composition (weight per cent) of AISI 316L stainless steel, analysed by emission spectroscopy: C=0.017; Si=0.4; Mn=1.31; P=0.032; S=0.025; N=0.084; Cr=18.4; Mo=0.37; Ni= 8.11; Cu=0.33.
- All the metal samples tested showed one or more corrosion pits by the end of the polarization.
- According to the test results, metastable pits preceded many active pits.

## 2. Theory (Colourimetry and Colour Processing)

This study used the HSV colour space [8,9], which has three information channels: hue (H), saturation (S), and value (V). A conical model of the HSV colour space is shown in Figure 1 [8]. The saturated colours are distributed along the top circumference, which is the base of the cone.



**Figure. 1** – The Conical Model of HSV Colour Space [8].

A saturated colour is represented by its hue, which has an associated angle between  $0^\circ$  and  $360^\circ$ . The three basic colours are separated by  $120^\circ$  angles: red ( $H = 0^\circ$ ), green ( $H = 120^\circ$ ), and blue ( $H = 240^\circ$ ).

= 240°). The intermediate shades of colours are between the basic colours. The channel value, represented by the slant height of the cone, varies from 0 to 1 and indicates how dark or how light a colour is. The vertex of the cone ( $V = 0$ ) corresponds to the colour black.

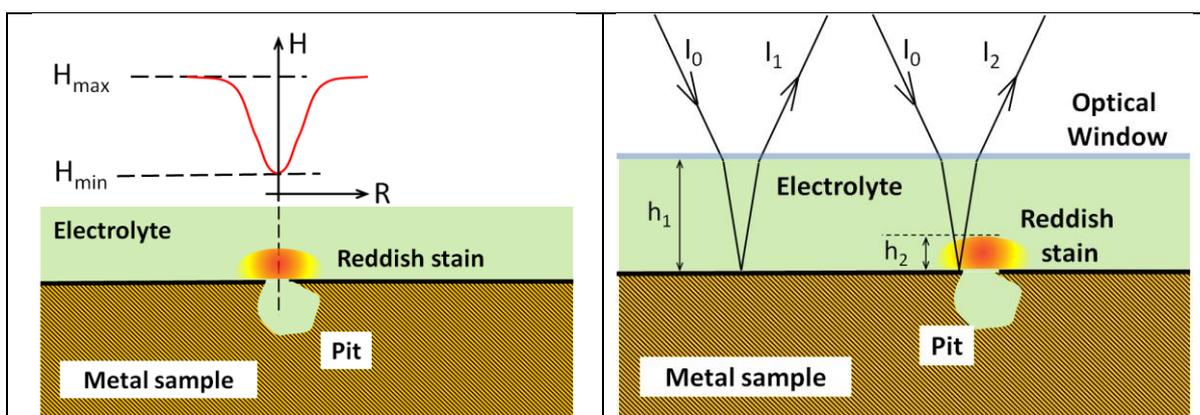
The radius of cone corresponds to the saturation channel,  $S$ , and varies from 0 to 1. Any saturated colour has  $S = 1$ , and the colour white is represented by  $V = 1$  and  $S = 0$  (no colour saturation). The shades of grey are represented along the axis of the cone, where  $S = 0$ , with  $V$  varying from 0 (fully black) to 1 (fully white).

## 2.1 Reddish Area Calculation

Each electrochemical process active at the test electrode generated a corresponding reddish stain. The position, form, and colour distribution around a specific location revealed the location and the intensity of the process occurring. In addition, the appearance and extension of the reddish stain identified the type of electrochemical process. For example, when surface passivation occurred, an extensive uniform reddish area appeared and then disappeared shortly thereafter.

When a corrosion process occurred, the amount of  $Fe^{2+}$  released was related to the process intensity. With a stable condition inside the electrochemical cell and minimum convective flow, the coloured chemical indicator diffused slowly and mainly due to its concentration. Therefore, the reddish stains appeared and disappeared according to the electrochemical processes occurring. In addition, the area and the colour gradient of each reddish stains could be used to evaluate the electrochemical process activity. To define the reddish area associated with an electrochemical process, it was necessary to define a colour interval (the maximum and minimum hue). As shown at the left of Figure 2, the apparent colour hue very near to a corrosion pit was  $H_{min}$  and far from the pit was  $H_{max}$ . The tests showed that the maximum hue,  $H_{max}$ , was a greenish-yellow colour with approximately  $H = 90^\circ$ . The minimum hue,  $H_{min}$ , was a deep reddish colour with approximately  $H = 5^\circ$ . Having limits for the hue, defined as the interval between  $H_{min}$  and  $H_{max}$ , the  $R$  parameter, which is the radius of the reddish stain, can be defined.

To detect a pit and to calculate the associated reddish stain area, the software used two colour thresholds (CTs),  $CT_{min}$  and  $CT_{max}$ , where  $CT_{min} < H_{min}$ , and  $CT_{max}$  was between  $H_{min}$  and  $H_{max}$ . The thresholds  $CT_{min}$  and  $CT_{max}$  defined the interval of the colours of interest for channel  $H$ , such as when the surface was passivating, or a corrosion pit was visible by the camera.



**Figure. 2** – Left: Colour hue surrounding a corrosion pit in cylindrical coordinates ( $H$ : colour hue,  $R$ : reddish stain radius),  $H_{min}$ : deep red ( $H$  of between  $0^\circ$  and  $5^\circ$ ),  $H_{max}$ : greenish-yellow region ( $H$  of approximately  $90^\circ$ ). Right: Absorption of incident light ( $I_0$ ) crossing the electrochemical cell after traversing ( $I_2$ ) or not traversing ( $I_1$ ) a reddish stain region. Solution height:  $h_1$ ; reddish stain height:  $h_2$ .

The reddish area (RA) defined the reddish stain area. The reddish stains viewed by the camera had a colour gradient. The RA was defined using the colour threshold ( $CT_{min}$  and  $CT_{max}$ ) and H distribution function, based on Equations (5) through (7):

$$RA = \int_{CT_{min}}^{CT_{max}} f_h(H). dH \quad (5)$$

$$\int_{H_{min}}^{H_{max}} f_h(H). dH = 1 \quad (6)$$

$$\frac{A_s}{A_e} = RA \quad (7)$$

The interval chosen for  $CT_{min}$  to  $CT_{max}$  in this study was  $0^\circ$  to  $50^\circ$ . The function  $f_h$  is the probability distribution of the colour hue (H) along the H axis, as obtained from the hue histograms of the practical tests, presented later. Being a probability distribution, the  $f_h$  integral in the valid H interval ( $H_{min}$  to  $H_{max}$ ) equalled one, according to Equation (6). Also according to Equation (6), the hue histogram area equalled one. The electrode active area is  $A_e$  and the reddish stain area,  $A_s$ , is the area of the complexed chemical indicator associated with surface passivation or a corrosion pit. The ratio of the areas  $A_s/A_e$  is equal to the ratio of integrals (5) and (6). Substituting each integral value, the ratio is equal to RA, according to Equation (7). Throughout this paper, the RA will be expressed as a percentage, where the RA (expressed as a percentage) equals  $RA \times 100$ . The image processing software calculated RA values using the hue histogram and according to Equations (5) and (6). It was possible to calculate RA and R, the mean radius of reddish stain, based on  $CT_{min}$  and  $CT_{max}$ , as shown at the left of Figure 2. The electrode area,  $A_e$ , was approximately  $70 \text{ mm}^2$ . Tests showed that the camera could observe RA values lower than 0.01%, corresponding to a reddish area,  $A_s$ , of  $0.007 \text{ mm}^2$  and a reddish stain radius (R) of approximately 0.05 mm. Based on only the camera resolution and the optical set-up, each image pixel could resolve tens of  $\mu\text{m}$  on the electrode surface.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Colourimeter Calibration

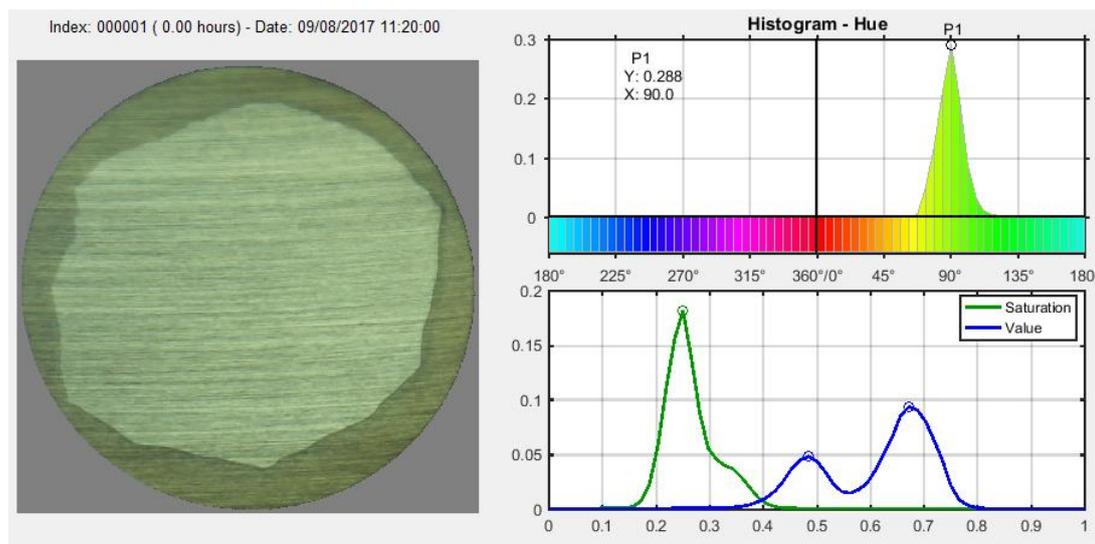
To analyse the colours associated with the coloured chemical indicator, a colourimeter was specially built, using a white light source, a digital camera, and processing software. For the image capture process, light from a white LED source travelled across the plastic wall of the electrochemical cell and the NaCl solution, reflected from the metal surface, and travelled back to the digital camera. Inside the camera, each picture element had RGB sensors, responsible for capturing and digitizing the colour information of the image. Using this optical arrangement, any coloured stain near the metal surface could be detected by the camera.

The colour analysis and image processing were performed using specifically developed software and a scientific programming environment. Starting with a digital image file, the software transformed the RGB image to an equivalent HSV image and generated the histograms of the H, S, and V channels. The histogram of the H channel can be understood as the spectral analysis of the colours present in the image, which decomposed the existing colour into the HSV map of saturated colours, shown in Figure 3. Depending on the image, when the colours were not mixed, the H histogram could have one or more peaks, corresponding to the predominant colours. When the image had colours mixed and diluted uniformly, the H histogram showed only a main peak,

corresponding to the mean colour of the image. The H histogram also had a specific colour distribution around the peaks, as shown in the right panel of Figure 3.

Figure 3 shows an image of the main screen of the image processing software. The hue histogram was built having zero ( $H = 0^\circ$ ) in the middle to ease working with the chemical indicator bipyridine, due to its purple-reddish colour ( $H$  between  $350^\circ$  and  $5^\circ$ ) when the concentration of  $Fe^{2+}$  ion was higher. Just below the H histogram, an HSV colour map was drawn, to ease the histogram analysis. Although the channels S and V could be used for the colour analysis, the H channel had enough information and was the only channel used.

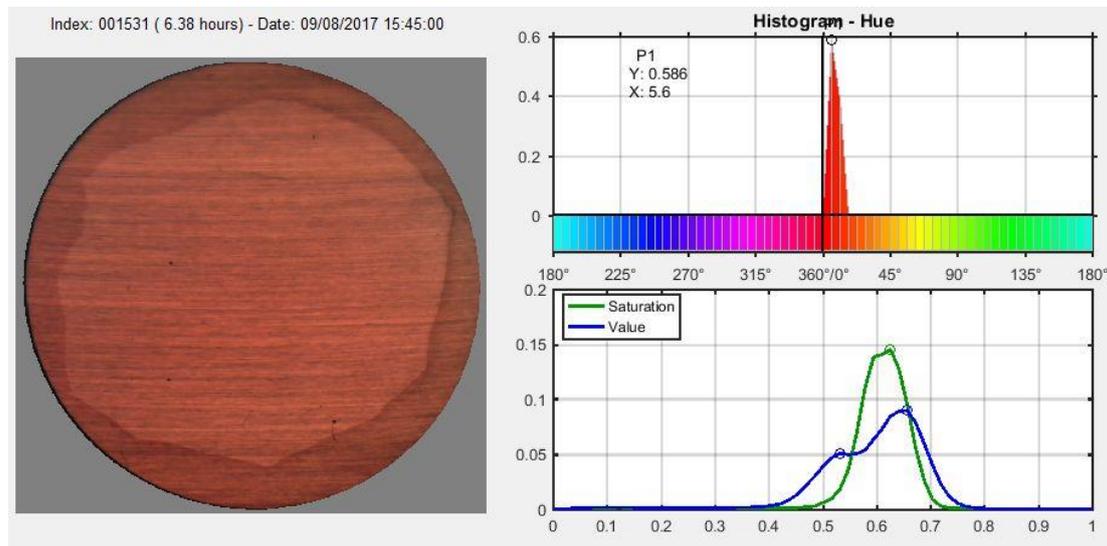
It should be mentioned that the LED light source was not ideally white; therefore, each material the light crossed and reflected over had a specific colour response, resulting in a mean colour when the material was being analysed.



**Figure. 3** – Left: A picture of a metal sample immersed in distilled water with an absence of the coloured chemical indicator. Right-Top: The colour has a peak response on the hue histogram at  $H = 90^\circ$ . To the camera, the apparent colour is greenish-yellow.

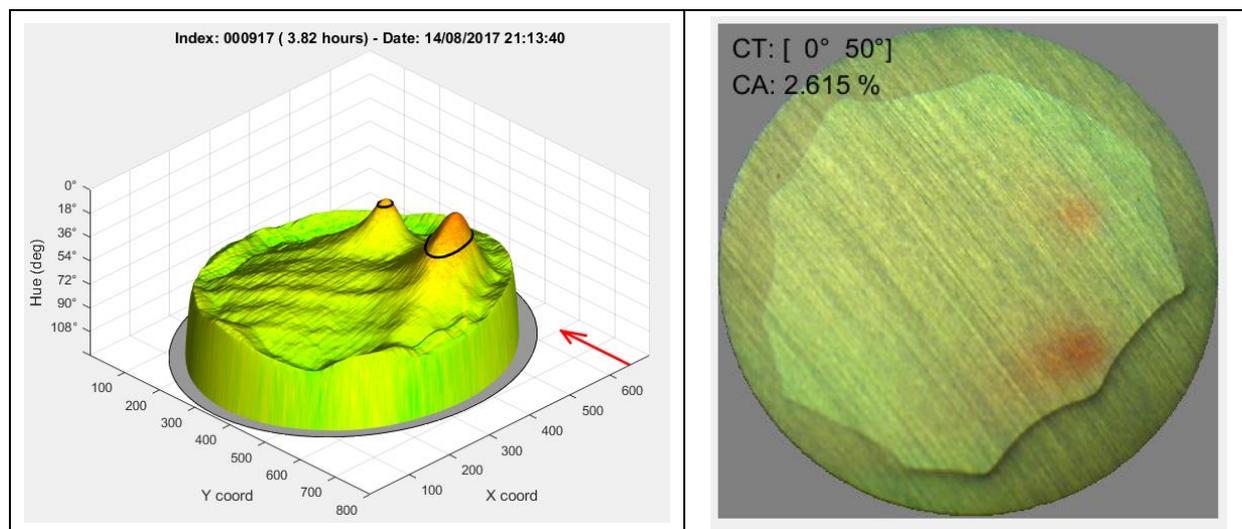
The colourimetric reference of zero was based on the colour distribution of an image of a metal sample immersed in distilled water. This image was associated with the absence of both the complexed chemical indicator and corrosion processes. In the image shown at the left of Figure 3, the metal sample was immersed inside the electrochemical cell, presenting a mean colour between green and yellow (peak at  $H = 90^\circ$ ) to the camera.

The colourimetric reference of the maximum colour measurement was associated with the maximum concentration of the complexed chemical indicator at the end of an anodic polarization test. The respective image and histograms are shown in Figure 4. Comparing Figures 3 and 4 shows how the histogram changed with the increasing concentration of  $Fe^{2+}$  ions and that the image colour distribution was uniform and without localized stains or colour spots.



**Figure. 4** – Left: the picture of a metal sample at the end of polarization and after some corrosion pits formed, with the high concentration of complexed indicator uniformly diffused. Right-top: The colour (hue histogram) had a peak response at  $H = 5.6^\circ$ . The colour apparent to the camera was a deep red.

In Figure. 5, at left, the surface view of the hue channel (the vertical axis) is shown in degrees, where  $H = 0^\circ$  is the top of the scale, versus the X and Y coordinates. The scale of hue is like the Figure 2 graphs. The two reddish peaks correspond to metastable corrosion pits, and the greenish-yellow region surrounding the peaks corresponds to a very low concentration of  $Fe^{2+}$  ions. Note the red-yellow gradient of coloured indicator around each pit location due to diffusion.



**Figure. 5** – Left: Surface view of the hue channel (in degrees, where  $H = 0^\circ$  is the top) versus the X and Y coordinates. The reddish peaks correspond to metastable corrosion pits; the greenish-yellow region surrounding the peaks corresponds to a very low concentration of  $Fe^{2+}$  ions. The black contour line corresponds to  $H = 50^\circ$ . Right: the corresponding image from the camera, showing the reddish stains and the protective varnish.

At the left of Figure 5, the black contour line corresponds to  $H = 50^\circ$ , and the grey disk at the bottom corresponds to the surface of the metal sample. At the right of Figure 5, the corresponding image from the camera shows the reddish stains, associated with metastable pits, and the protective varnish surrounding the electrode.

### 3.2 Electrochemical Measurements and Test Overview

To evaluate the proposed technique, the stainless-steel working electrode was subjected to an electrochemical test composed of an OCP measurement stage followed by an anodic polarization stage.

Figure 6 shows that only the OCP measurement stage was left open-circuited when it was expected that the passivation layer would stabilize. It then followed the anodic polarization, using a sweep of potential, until the current reached the predefined limit. The sweep of polarization voltage started with the last measured OCP potential. Despite occurring in sequence, the two test stages will be discussed separately. The electrode potential was measured between the stainless-steel test electrode and a reference Ag-Ag/Cl electrode.

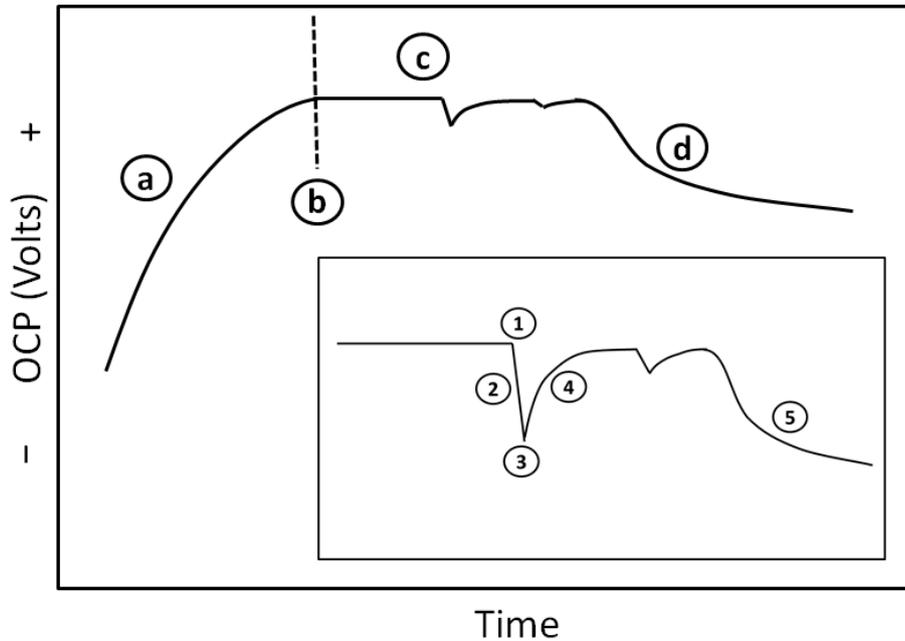
During the OCP measurement stage, the potential spontaneously varied due to anodic and cathodic reactions on the metal surface. The OCP of the stainless-steel test electrode can reveal the corrosion processes in course, such as whether a corrosion pit is metastable or stable [10,11].

The (a) to (d) curve sections in Figure 6 [2,12] show the typical behaviour of the OCP of a stainless-steel test electrode, beginning with its immersion in the chloride solution. Figure 6 (outer box) shows: (a) the build-up of the passivation layer started soon after immersion, the OCP increased up to stabilization (dashed line), and the continuous increase of potential was due to the establishment of the passivation layer and the electrical charging of the passivation film; (c) metastable corrosion pits; (d) a non-passivated pit and pit propagation.

As shown in Figure 6, in the outer box, the curve section (a) prior to the dashed line is associated with the metal surface under passivation. The curve section (c) after the dashed line is associated with metastable corrosion processes, where one or more processes were starting and passivating. In curve section (d), eventually, one or more corrosion processes continued.

In Figure 6 (inner box), depicting sections (c) and (d) of the outer curve: (1) a corrosion pit initiates; (2) the characteristic tendency of the OCP is a rapid drop during pit growth due to the abrupt rupture of the passivation film and discharge of the passive film capacitance; when pitting is metastable, the termination of pit growth, indicated by (3), is followed by the increase of potential (4) to approximately the same potential as prior the initiation event, occurring during re-passivation and recharging of the passivation layer capacitance; and in section (5), when the pit does not passivate, the potential continues to drop at a decreasing rate [2].

The OCP signal can also be analysed using the electrochemical noise technique [13], as an alternative to time domain OCP analysis. The electrochemical noise present in the OCP is associated with the electrochemical processes occurring at the interface. The power spectrum density (PSD) is a common tool for evaluating the non-stationary nature of electrochemical noise. The OCP fluctuations in the time domain can be represented by their PSD in the frequency domain. Thus, the shape of the PSD curve, such as its slope and PSD values at some specific frequencies, can be used to evaluate the electrochemical processes [13]. To have the digitized electrochemical data for correctly calculating the PSD, the choice of data acquisition frequency must consider the frequency spectrum of the electrochemical noise signal. To analyse the OCP in the time and frequency domains, including any electrochemical noise signal contained in the OCP, along a frequency bandwidth between 0.005 Hz and 0.5 Hz, an acquisition frequency of 3.33 Hz was chosen, which was high enough to capture the necessary information and low enough to reject any electrical noise. A digital filter was used to attenuate any noise above 0.5 Hz.



**Figure. 6** – Open circuit potential (OCP) of stainless steel in chloride solution. **Outer box:** (a) build-up of passivation layer; (b) end of passivation layer build-up; (c) metastable pit; (d) loss of passivation. **Inner box (details c and d):** (1) pit initiation; (2) pit growth; (3) end of pit growth; (4) pit re-passivation; (5) pit propagation [2,11].

It must be emphasized that much useful information is lost when the real-time data is converted into frequency data since the calculation of the PSD takes an average of the time-domain data [13]. Despite the PSD requiring a stationary real-time signal, the OCP signal shown in Figure 6 was not completely stationary, since it covered distinct processes or states (passivation, metastable pitting, and pit propagation) during the test. A preliminary time-domain analysis of the OCP signal is necessary, especially when the association between the random fluctuations of the signal and the kinetics of the cathodic and anodic reactions are needed [13].

Once the specific signatures of the real-time OCP signal were identified and analysed, the real-time data could easily be converted into frequency data to see how the electrochemical reactions affected the shape of the PSD curve. The build-up of the passivation layer and the metastable pit stages, shown in Figure 6, were associated with distinct electrochemical processes and could be compared using their corresponding electrochemical noise.

During the OCP measurement tests, as shown in Figure 6, the metal sample was left open-circuited for 3 hours, in anticipation of the events associated with passivation layer build-up and metastable processes. Then, an anodic polarization was applied, using a potential sweep, until the current reached the limit of 100  $\mu\text{A}$ , thus concluding the test. The potential sweep during the polarization began with the last measured OCP value.

Three tests, using three metal samples of the same stainless steel, were chosen to compare the imaging and polarization data. The three-test sequence was repeated using 1 M and 3 M NaCl solutions at pH = 4.

The experiments showed that the tests made using different metal samples from the same material demonstrated the same behaviour in terms of the electrode potential and the corresponding images viewed by the camera. To ease the comparative analysis of the imaging and electrochemical techniques, the main characteristics obtained with each technique are summarized in Table 1 through Table 4. Table 5 presents the comparison of different concentrations of NaCl.

**Table. 1 – Stages and Substages of Testing**

Testing Stage	Testing Substage	Associated Electrochemical (imaging objects)	Time Interval
OCP Measurement	OCP1	Build-up of passivation layer (extensive and uniform reddish stain)	T1–T2
	OCP2	End of passivation layer build-up (no stain visible)	T2–T3
	OCP3	Metastable corrosion processes (small image objects appearing and vanishing)	T3–T4
Anodic Polarization	POL1	Metastable to stable transition of corrosion processes (image objects appearing and remaining)	T4–T5

In addition, also for ease of comparison, each test stage was further divided into substages, as described in Table 1, where the first and second columns define the test stages and respective substages. The associated electrochemical events and their respective image objects are shown in the third column. The time intervals, shown in the fourth column, are delimited by the time stamps T1 to T5.

The time stamps and their respective test conditions are shown in Table 2. T1 is the test beginning, T2 and T3 are defined based on the RA behaviour, T4 is the end of the OCP measurement and beginning of the anodic polarization, and T5 is when the polarization current reached 1  $\mu$ A.

The OCP1, OCP2, and OCP3 substages, used hereafter, are comparable to the stages shown in Figure 6, where OCP1 corresponds to stage (a), OCP2 corresponds to stage (b), and OCP3 corresponds to stages (c) and (d).

The last column of Table 3 presents the description of the specific image objects associated with each test substage. The image object's location, colour, and format are important, as they inform the position, the kind of corrosion process, and the relative strength of each corrosion process.

The image objects can identify concurrent corrosion processes, and the image associated with each time stamp is shown in Table 4. The middle column of Table 4 shows the image, as viewed by the camera, and the associated H, S, and V histograms, with the hue histogram being the most relevant. The last column of Table 4 presents 3D graphs showing the hue value at each X, Y coordinate above the immersed metal sample. The maximum concentration of coloured indicator is associated with low hue values, shown at the top of scale where  $H = 0^\circ$ , like the scale of the Figure 2 graphs.

Table 4 presents images associated with specific time stamps and test stages. It can be seen how distinct the form and colour of the image object associated with each test stage were, allowing the identification of the test stage by its specific image format, as shown in the 3D graph.

Is worth noting the possibility of locating each corrosion process at the metastable and active corrosion pits on the sample surface. The imaging technique allows the development of each

corrosion process, from metastable to stable, and which processes were passivated or not along the comparative test to be known.

**Table. 2** – Time stamp and respective test conditions

Time Stamp	Test Conditions
T1	Start of OCP measurement
T2	RA is descending and becomes equal to 0.1%
T3	RA is ascending and becomes equal to 0.1%
T4	End of OCP measurement Equals T1 + 3 hours Start of polarization
T5	Current equals to 1 $\mu$ A

### 3.3 OCP Measurement Stage – 1 M NaCl

The potential measured at the OCP measurement stages of tests 1, 2, and 3 are shown on the respective graphs in the lower half of Figure 7 through Figure 9. The percentage of reddish area, RA, is shown in the upper half of the respective graph. The timestamps shown in Table 1 are marked on each graph. Considering the summarized information shown in Table 3 for the time intervals T1–T2, T2–T3, and T3–T4, it is possible to perceive the similarities amongst the OCP measurements, presented in the lower half of Figure 7 through Figure 9 and Figure 6.

During time interval T1–T2, the passivation film was building up, leading an increase in the OCP stabilization, as explained earlier. Just after the cell was filled with the NaCl solution, the metal sample released  $Fe^{2+}$  ions into the solution, until a passivation layer was built up. This process led to the formation of a layer of a uniformly coloured reddish chemical complex very close to the metal sample surface. The associated image is shown in Table 4 at time stamp T1.

During time interval T2–T3, the passivation film formation finished and almost no corrosion process was occurring. The OCP reached a steady state and no longer increased. During this interval, the reddish area, RA, showed a sudden dip at T2, after diffusion and cessation of the reddish complex formation. This intermediate condition, with no corrosion process, as indicated in Table 4 at time stamp T2a (between T2 and T3), by the respective images.

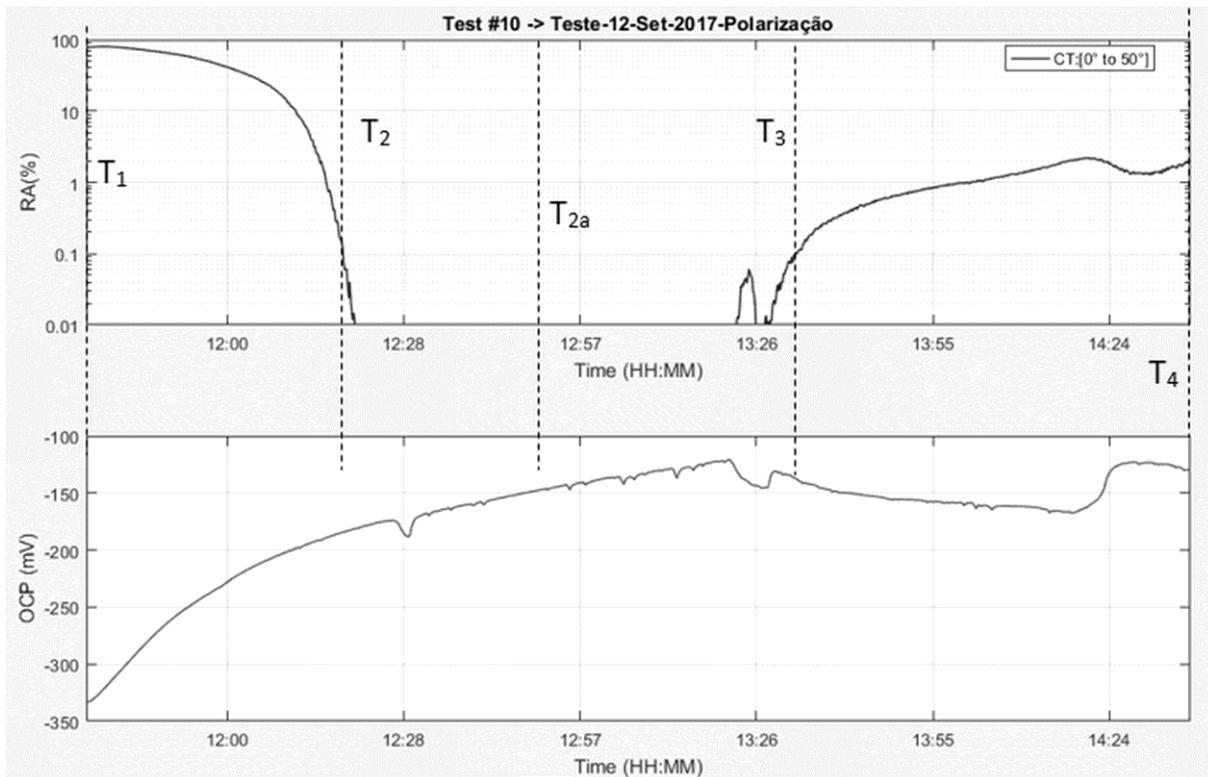
During time interval T3–T4, the passivation film showed instabilities, with metastable localized corrosion processes occurring and being re-passivated. The corresponding RA showed some variations, as shown in Figures 7–9 during this time interval. The OCP dropping slowly and with a decreasing rate was associated with a loss of local passivation, when an increase in the RA would be expected, due to more  $Fe^{2+}$  being released and the corresponding formation of the reddish complex. Figure 7 shows the OCP drop between T3 and just before T = 14:24. After T = 14:24, the OCP recovered to the same value it had before, at T3.

**Table. 3** – Summary of OCP Measurement Substages – 1 M NaCl

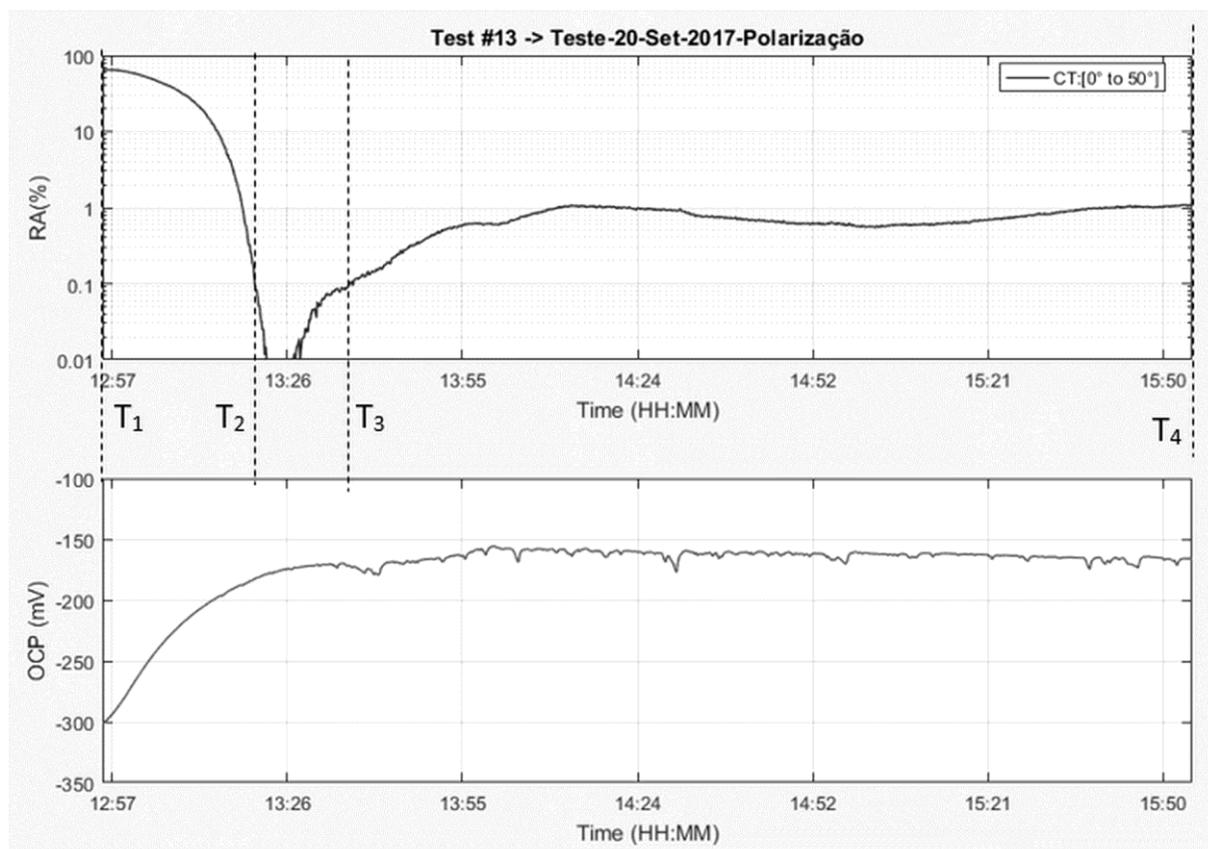
Testing Substage	Time Interval	Measured OCP	Reddish Area, RA	Image Objects Perceived
OCP1	T1–T2	The OCP increased hundreds of millivolts towards stabilization	Almost 100%, followed by a fast dip to less than 0.1%	A big, uniform reddish stain, covering a large area of the metal sample. Just before T2, the big stain vanished or shrank.
OCP2	T2–T3	The OCP increased less than tens of millivolts towards stabilization	Less than 0.1%	None or a very small reddish stain
OCP3	T3–T4	The OCP showed fluctuations compatible with metastable corrosion processes	Variable or increasing, between 0.1% and 5%	-1 to 3 small stains appeared and vanished -One or more stain reappeared -Some stains continued to grow, turning into a stable stain after time T4

The OCP recovery was associated with the surface re-passivation. At the same time stamps, the RA increased due to the reddish complex formation, followed by a dip associated with the diffusion of the reddish complex already formed and no additional reddish complex being released.

The time interval T4–T5 will be discussed later.



**Figure. 7** – Comparison of RA with OCP for Test 1 – 1 M NaCl.



**Figure. 8** – Comparison of RA with OCP for Test 2 – 1 M NaCl.

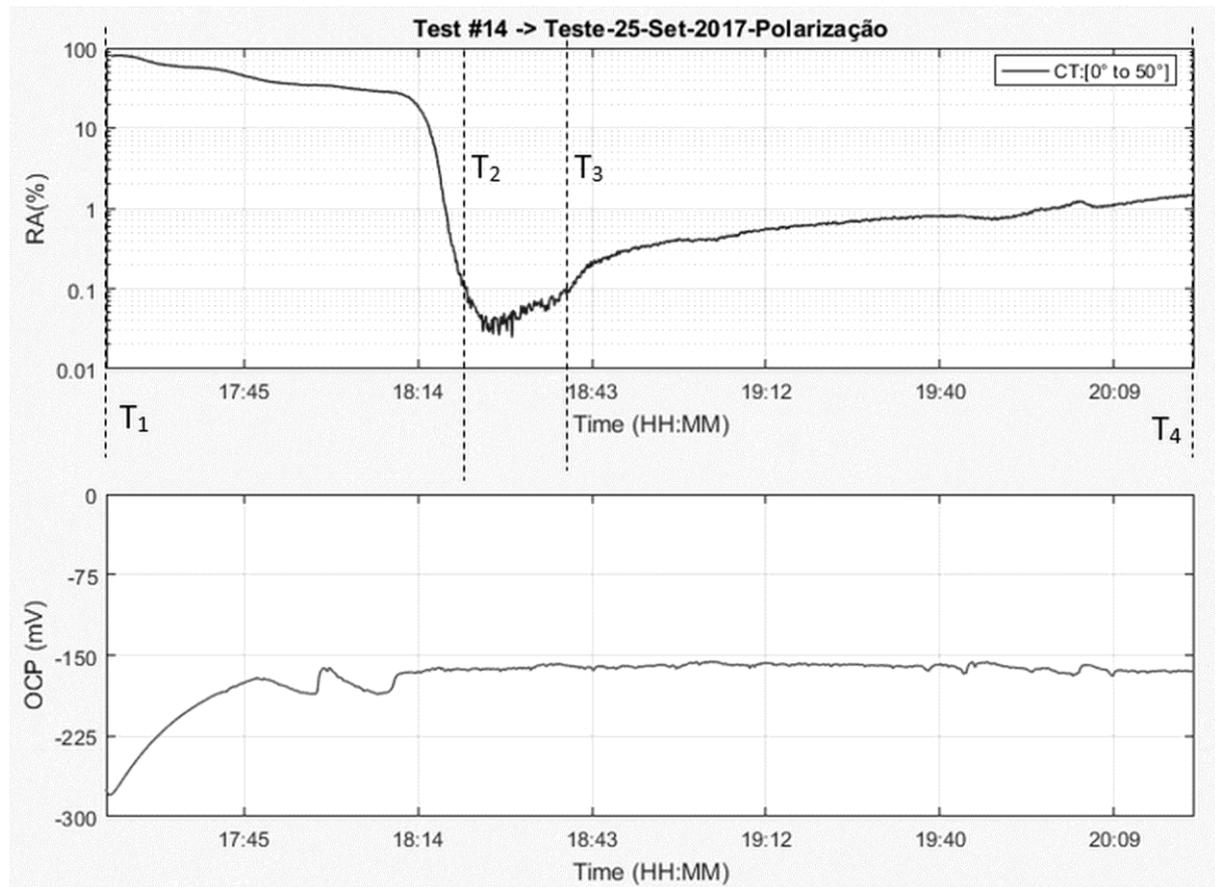


Figure. 9 – Comparison of RA with OCP for Test 2 – 1 M NaCl.

### 3.4 Anodic Polarization Stage – 1 M NaCl

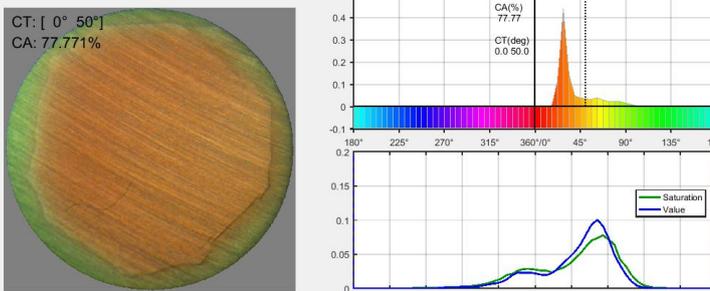
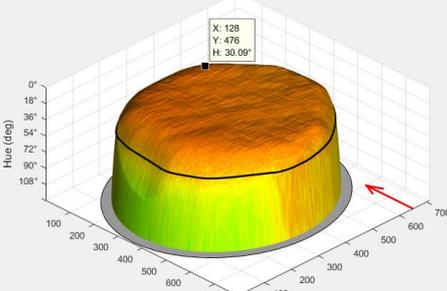
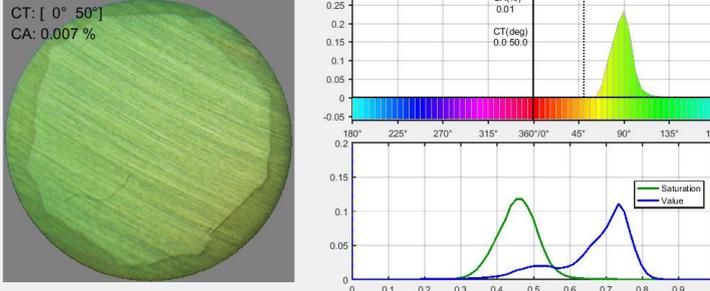
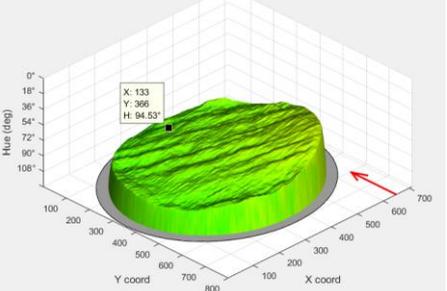
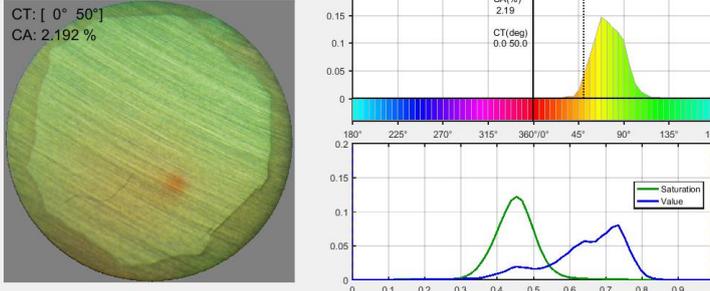
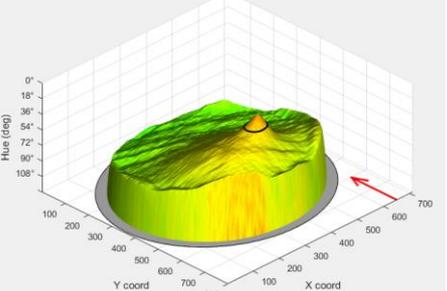
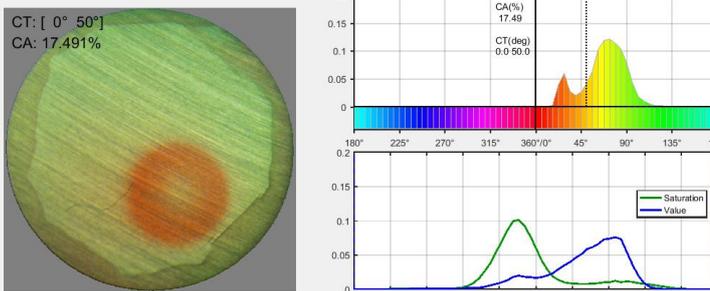
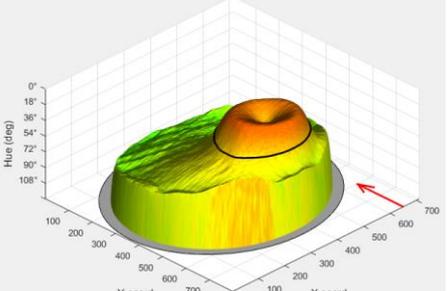
In the testing sequence used, the anodic polarization stage started after the OCP measurement stage. For evaluating the capacity of the imaging technique to detect incipient corrosion processes, comparison with the OCP test proved to be more relevant than with the anodic polarization test using an induced potential. Therefore, only one comparison with an anodic polarization test will be presented.

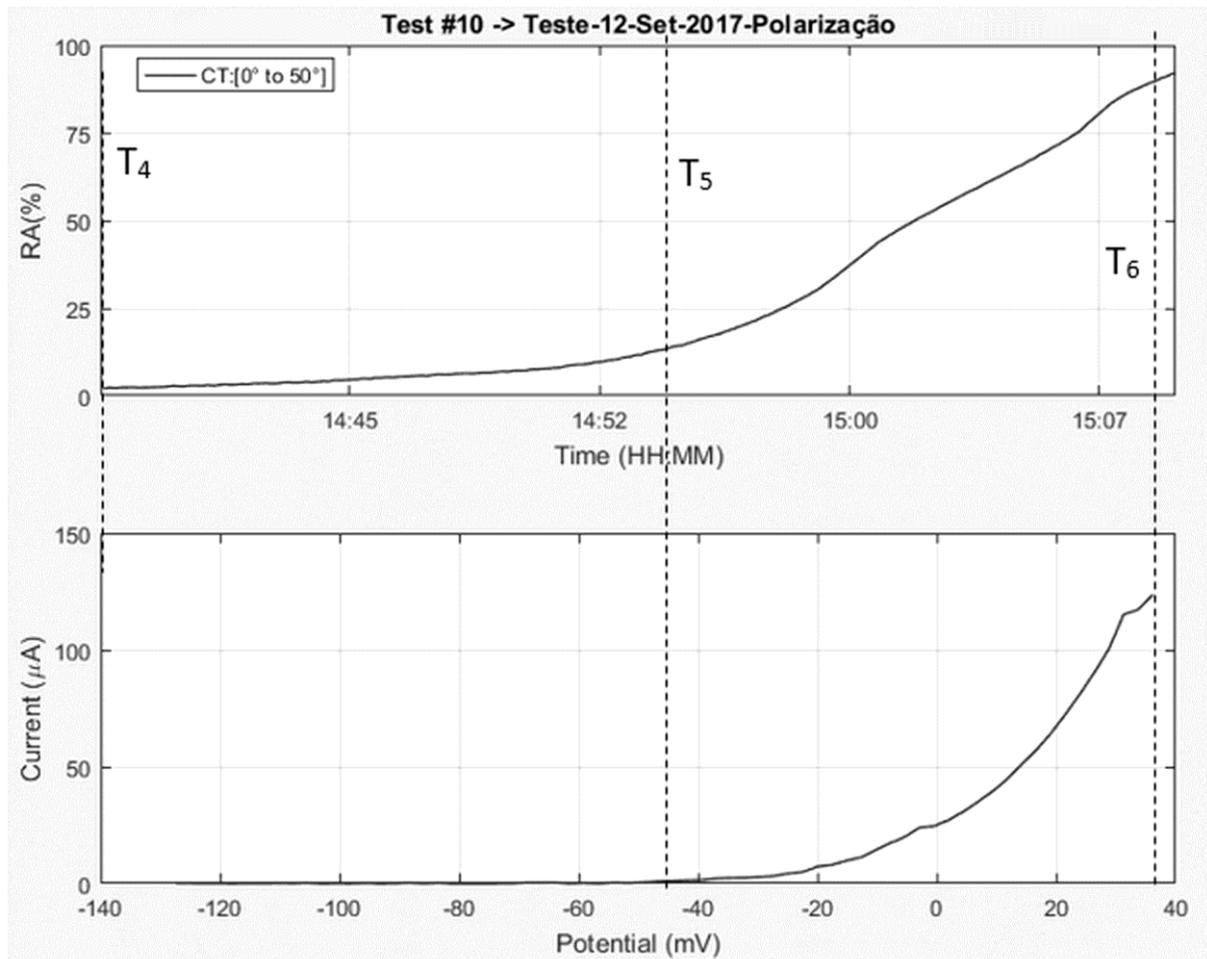
Figure 10 shows the comparison between the percentage of reddish area, RA, and the polarization curve. As would be expected, the RA increased as the potential and the current increased. The increased in RA is explained by the growth of the reddish area due to substantial amounts of  $\text{Fe}^{2+}$  being released by the active corrosion pits.

During the time interval T4–T5, the potential sweep of polarization was not enough to cause a current increase. The current increased from tens of nanoamperes up to  $1 \mu\text{A}$ . Similarly, the RA increased slightly due to the formation of the reddish chemical complex. The associated image object is shown in Table 4 at time stamp T4, where the metastable corrosion process was visible. This corrosion process became an active corrosion process.

The testing sequence used, including the sequential OCP and polarization test stages and allied with the imaging technique, confirmed the nature of the image objects viewed by the camera. The same image objects observed during the OCP measurement were associated with metastable electrochemical processes that evolved into stable localized corrosion processes during the anodic polarization stage. The corresponding image objects allow the position of the electrochemical processes and how each process developed along the time to be seen.

**Table. 4 – Images of Test 1 at Specific Time Stamps**

Time Stamp	Camera Image and HSV Histograms (H: top, S and V: bottom)	Surface Plot – Hue (Contour line at H = 50°)
T1	<p>Index: 000001 ( 0.00 hours) - Date: 12/09/2017 11:37:00</p> <p>CT: [ 0° 50°] CA: 77.771%</p> 	<p>Index: 000001 ( 0.00 hours) - Date: 12/09/2017 11:37:00</p> 
T2a	<p>Index: 000444 ( 1.85 hours) - Date: 12/09/2017 12:50:50</p> <p>CT: [ 0° 50°] CA: 0.007%</p> 	<p>Index: 000444 ( 1.85 hours) - Date: 12/09/2017 12:50:50</p> 
T4	<p>Index: 001087 ( 4.53 hours) - Date: 12/09/2017 14:38:00</p> <p>CT: [ 0° 50°] CA: 2.192%</p> 	<p>Index: 001087 ( 4.53 hours) - Date: 12/09/2017 14:38:00</p> 
T5	<p>Index: 001196 ( 4.98 hours) - Date: 12/09/2017 14:56:10</p> <p>CT: [ 0° 50°] CA: 17.491%</p> 	<p>Index: 001196 ( 4.98 hours) - Date: 12/09/2017 14:56:10</p> 



**Figure. 10** – Comparison of RA with polarization current and potential for Test 1 – 1 M NaCl.

### 3.5 Tests with Concentrated Solution – 3 M NaCl

The tests were repeated using a more concentrated 3M NaCl solution at the same pH of 4. These tests were named tests 4, 5, and 6. Table 1 and Table 4 describe the time stamps and the stages of these tests. With a stronger electrolyte concentration, more  $\text{Fe}^{2+}$  was released into solution during the corrosion processes; therefore, Table 2 and Table 3 changed slightly in consideration of the higher RA values at time T4.

Table 5 presents a summary of the comparison between the tests using 1 M and 3 M NaCl solutions. The information in Table 5 was obtained by comparing the graphics shown in Figure 7 through Figure 9 with Figure 11, which corresponds to test 4. Notwithstanding that only the graph from test 4 is presented, all other tests with the 3M concentration had comparable results. The following comments refer to Table 5.

As expected due the concentration difference, at time stamps T1 and T4, the OCP potentials were lower as compared with the 1 M NaCl tests, as shown in items 1 and 2.

During the time interval T3–T4, an increase in the corrosion intensity index, RA, was observed; the RA increased to 10% with the 3M concentration, and to 2% at time T4 for the 1 M concentration. The higher RA was due to the higher concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  ions released into the solution, as mentioned in items 3 and 4.

During time interval T3–T4, the OCP variation associated with the metastable processes was higher for the 3M concentration, as shown in items 5 and 7. The higher concentration led to

greater RA variations. Comparing the OCP graphs in Figure 7 through Figure 9 with Figure 11, the maximum RA at time stamp T4 increased fivefold. This increase is summarized in items 4, 6, and 8.

**Table. 5** – Comparison of 1 M versus 3M tests

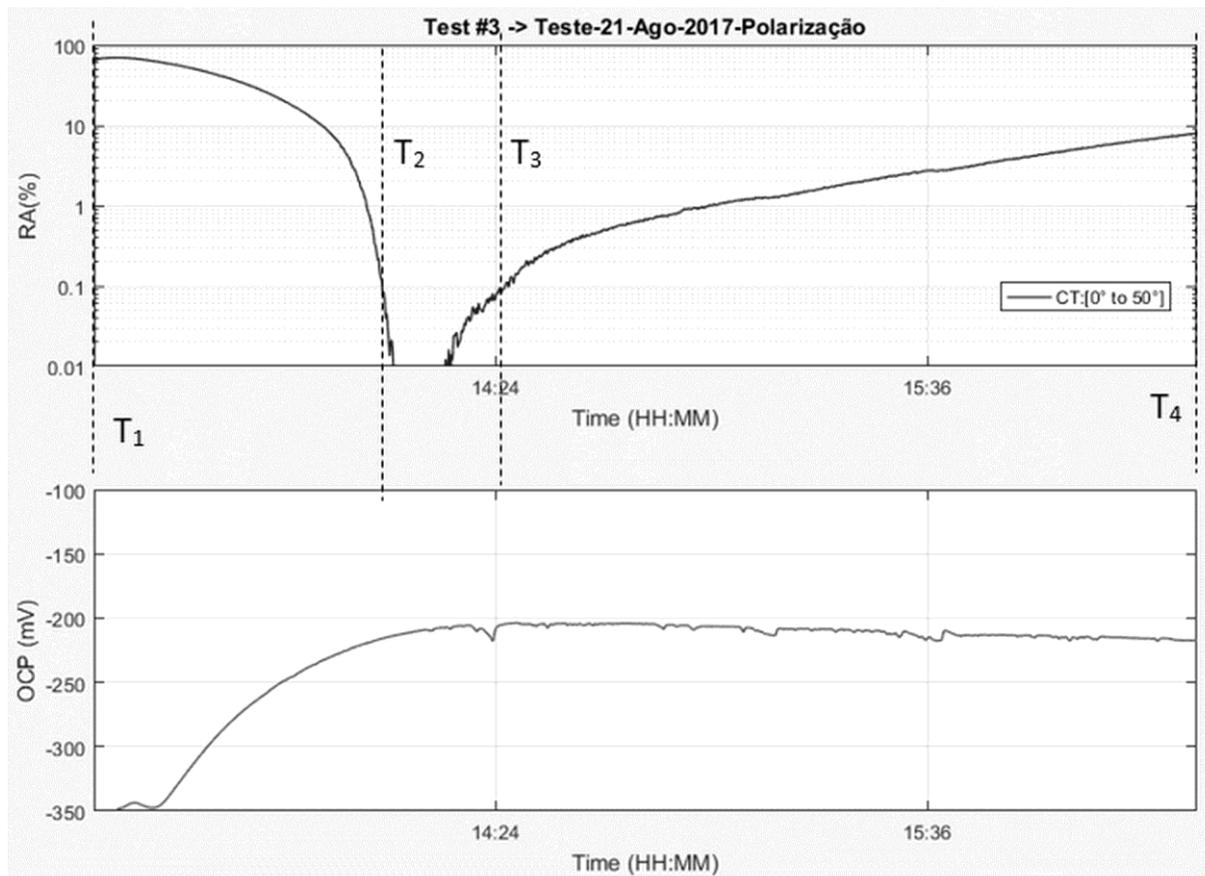
Item	Parameter	Time Stamp	1 M NaCl	3 M NaCl
1	OCP	T1	-300 mV	-320 mV
2	OCP	T4	-160 mV	-220 mV
3	RA	T1	70 to 95%	
4	RA	T4	1 to 2%	8 to 10%
5	OCP variation (metastable processes)	T3–T4	20 mV	50 mV
6	RA variation (metastable processes)	T3–T4	0.1 to 2%	0.1 to 10%
7	OCP slow drop (loss of passivation)	T3–T4	5 mV	30 mV
8	RA variation (loss of passivation)	T3–T4	0.1 to 2%	0.1 to 10%
9	Electrochemical Noise (Passivation vs. Metastable)	T1–T2 vs. T3–T4	Unnoticeable (*)	Metastable noise > Passivation noise
10	Polarization stage – current and voltage	T4–T6	similar	
11	Image objects during OCP Measurement	T1–T4	Lower Fe <sup>2+</sup> baseline	Higher Fe <sup>2+</sup> baseline
12	Image objects during Anodic polarization	T4–T6	Lower Fe <sup>2+</sup> baseline	Higher Fe <sup>2+</sup> baseline

(\*) The electrochemical noise difference (build-up of passivation layer substage versus metastable substage) for the 1 M NaCl concentration was unnoticeable due to the lower concentration of NaCl.

### 3.6 Electrochemical Noise Analysis

As shown in Figure 6 and explained previously, the OCP measurement stage can be further subdivided into passivation build-up and metastable substages. The Power Spectral Density (PSD) was determined for each OCP substage, to compare the respective electrochemical noise spectra.

Considering the test electrode immersed in the 1 M and 3 M NaCl solutions, the respective OCP data sequences are shown in Figure 7 and Figure 11. The OCP data between T1 and T2a is considered the passivation potential sequence and the OCP data between T2a and T4 is considered the metastable potential sequence. The time stamp T2a corresponds to the minimum RA (not shown in the graphs), when the releasing of  $Fe^{2+}$  ion is minimum. The time stamp T2a corresponds to the minimum RA (not shown in Figure 11), when the releasing of  $Fe^{2+}$  ion is minimum.



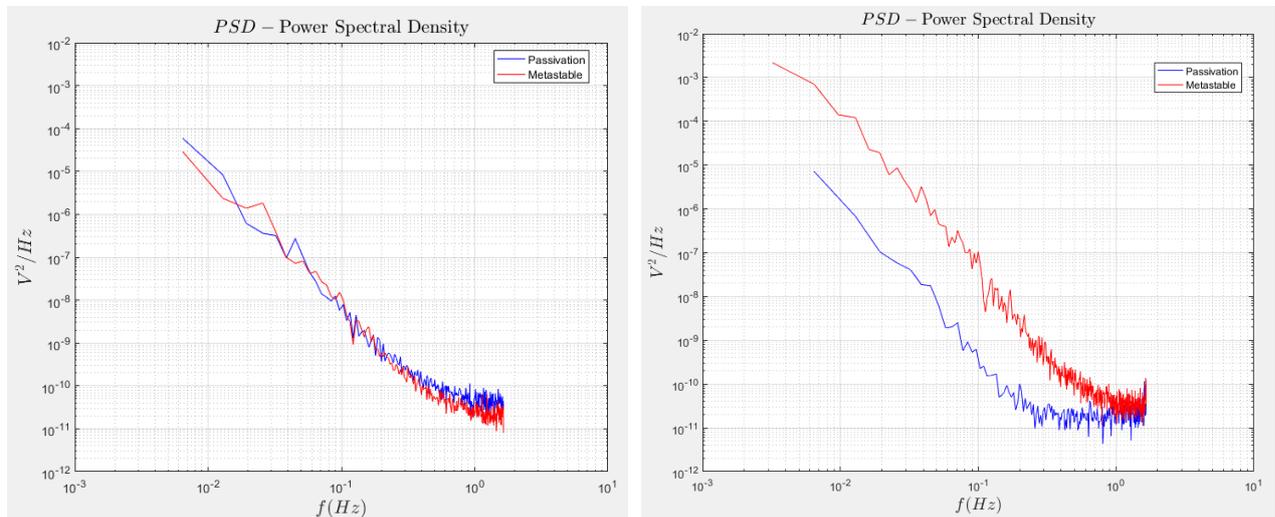
**Figure. 11** – Comparison of RA with OCP for Test 5 – 3 M NaCl concentration.

To compensate for the OCP signal offset, the PSD was calculated using the difference between each OCP data sequence and the respective moving average. The PSD plots are shown at the left and right of Figure 12, for 1 M and of 3 M NaCl, respectively. The lower OCP noise is correlated with the lower concentration, 1 M NaCl, having less electrochemical activity. The data acquisition frequency was 3.33 Hz, and digital filtering was used to reduce the high-frequency noise; thus, only the signal spectrum between 0.5 Hz and 0.001 Hz must be considered. The lower limit of 0.001 Hz is due to the moving average reference.

Comparing the electrochemical noise, presented at Figure 12 for each concentration, shows that the electrochemical noise was lower for the 1 M concentration (left); as compared to the passivation and metastable data sequences, the corresponding noise curves were quite similar. This leads to the conclusion that the electrochemical noise was ineffective for comparing these

two sequences with lower NaCl concentrations. At the right of Figure 12, for the 3M concentration, the noise on the metastable data sequence of the OCP surpassed the noise content of the passivation sequence, mainly at frequencies below 0.5 Hz, due to the greater spontaneous variations in the OCP during the metastable substage. The noise difference between the 1 M and 3M concentrations is summarized in item 9 of Table 5.

On the other hand, comparing the RA plots in Figure 7 and Figure 11, the specific slope of the RA for each time interval (T1 to T2a and T2a to T4) associated with passivation and metastable substage of the test can be seen. The RA plot has a descending slope during the passivation stage and an ascending slope during the metastable stage. The descending and ascending slopes of the RA graphs are associated with the amount of the  $Fe^{2+}$  released into the solution, with a decreasing amount released during passivation and an increasing amount released during the metastable stage. This pattern of the RA graph slopes was consistent throughout the tests, regardless of the NaCl concentration, with a downward slope during the passivation stage and an upward slope during the metastable stage. Therefore, when the electrochemical noise differences were lower, the imaging technique was better than electrochemical noise for evaluating the passivation and metastable processes present when the OCP was measured, even for a lower concentration of NaCl.



**Figure. 12** – Comparison of electrochemical noise for Test 1 (left) and Test 6 (right), with 1 M and 3 M NaCl concentrations, respectively (blue – Passivation sub-stage; red – Metastable sub-stage).

### 3.7 Future Work

Further studies could use the imaging techniques associated with the chemical indicators for  $Fe^{2+}$  ions to provide more information about localized corrosion processes. A deeper study, using the Beer-Lambert law [14] could also enhance the results. The colour information could be calibrated with standards and associated with further image processing, like the graphical integration of results, to determine the amount of  $Fe^{2+}$  released during the corrosion processes. Other chemical indicators could be evaluated to obtain specific information or in search of even better results. The S and V channels of the HSV colour space could also be exploited to supply more information about the corrosion processes.

### 4. Conclusions

This study presented a novel technique to detect and analyse localized corrosion processes in stainless steel. The following results were obtained in this study.

- The imaging technique, associated with a chemical indicator of  $\text{Fe}^{2+}$  ions, could detect localized corrosion processes, providing information supplementary to electrochemical tests, even without external polarization.
- The imaging objects associated with each test stage allowed the identification of the test stage in comparison with the polarization test. The form of the image objects was specific to each testing stage.
- The RA parameter could be used to evaluate the intensity of localized corrosion processes. It could be used alone or to complement electrochemical measurements.
- The RA parameter was compared to electrochemical noise when metastable corrosion processes were evidenced. The noisier test was associated with higher RA variations, showing the utility of this parameter for evaluating localized corrosion processes.
- The imaging technique was shown to be more sensitive than the electrochemical noise technique for detecting electrochemical processes occurring at the interface with the 1 M NaCl.
- The imaging objects allowed spatial mapping of the localized corrosion processes, metastable areas, and active corrosion pits.
- The imaging technique provided knowledge of the development of each corrosion process, starting from the metastable to stable localized corrosion processes, and of which processes were passivated during the comparative test.
- The imaging technique allowed the detection of multiple and concurrent corrosion processes.

The imaging technique is a valuable tool for analysing localized corrosion processes and providing multiple pieces of information, including the location and intensity, and how each electrochemical process developed during the test.

## REFERENCES

- [1] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: principles, methods, and applications", Oxford University Press, 2005.
- [2] H.S. Isaacs, C. Scheffey, R. Huang, "The Location of Events Producing Potential Transients During Pitting of Freely Corroding Al and Its Alloys", ECS Transactions, 11 (22) 1-12 (2008).
- [3] J. M. Smulko, A. Zieliński, K. Darowicki, "Correlation between destruction of the metal surface caused by pitting corrosion and intensity of the observed electrochemical noise", Proc. of SPIE (2005), Vol. 5846 (SPIE, Bellingham, WA).
- [4] M. Leban, A. Legat and V. Doleček, "Electrochemical noise during non-stationary corrosion processes", Materials and Corrosion (2001), Vol. 52, 418-425.
- [5] M. L. MOSS WITH M. G. MELLON, "Colorimetric Determination of Iron with 2,2'-Bipyridyl and with 2,2', 2''-Terpyridyl", Purdue University, Lafayette, Industrial Engineering Chemistry (1942) Vol. 14, No. 11, 862-865.
- [6] S. I. Heaney, W. Davison, "The determination of ferrous iron in natural waters with 2,2'-Bipyridyl", Limnology and Oceanography, Vol. 22, Issue 4, July 1977, 753-760.
- [7] N. Donato, "Ink-Jet Printed Colorimetric Sensor for the Determination of Fe(II)", IEEE SENSORS JOURNAL (June 2015), Vol. 15, No. 6.
- [8] <https://www.mathworks.com/help/images/convert-from-hsv-to-rgb-color-space.html>, accessed in: 10-Aug-2017.
- [9] Darrin Cardani, "Adventures in HSV Space" A Tutorial.

- [10] H.S. Isaacs, "The Localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces During Pitting", *Corrosion Science* (1989), Vol.29, No. 2/3, 313-323.
- [11] M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, "A Stochastic Analysis of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron", *Corrosion Science* (1992), Vol.33, No. 6, 885-904.
- [12] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, "Pitting Transients Analysis of Stainless Steels at Open Circuit Potential", *Corrosion Science* (2006), Vol.48, No. 9, 2432-2441.
- [13] M. Magaino, A. Kawaguchi, A. Hirata, T. Osaka "Spectrum Analysis of Corrosion Potential Fluctuations for Localized Corrosion of Type 304 Stainless Steel", *J. Electrochemical Society* (1987), 2993-7.
- [14] Vogel, A.I. "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis", Longman Scientific & Technical, 5th ed. 1989.

## **A.2 Artigo completo apresentado em congresso**

Trabalho submetido ao INTERCORR2016, organizado pela ABRACO, apresentado em Maio de 2016.

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **Aplicação Conjugada das Técnicas de Ruído Eletroquímico e de Processamento de Imagens na Detecção de Corrosão Localizada**

Gil Roberto V. Pinheiro<sup>a</sup>, José Antônio da C. Ponciano Gomes<sup>b</sup>

### **Abstract**

This work presents the joint application of two techniques, the electrochemical noise technique and image processing technique, to evaluate the localized corrosion process on stainless steel electrodes made using AISI 304, in NaCl medium. The electrochemical noise is a non-destructive technique (NDT) that enables the detection and study of localized corrosion processes, allowing detect occurrence of microscopic pits and other corrosive processes. However, do not inform the location on the surface of where pits occur. The image processing technique, in conjunction with the electrochemical noise technique, provides the corrosion detection, helps the evaluation of corrosion pits and can inform its location. The laboratory tests have shown sequences of images and noise signals with good correlation. The use of image processing technique enabled to observe the evolution of corrosion pits. The sequence of images, showing the location of the main pits in each electrode was compatible with the noise signal. All the noise signal and image processing was done using specifically developed routines and standard libraries of Matlab® software. After the test, the microscopy images from each electrode was compatible with the images obtained during the tests.

**Keywords:** electrochemical noise, image processing, signal processing.

### **Resumo**

O presente trabalho apresenta a aplicação conjunta das técnicas de ruído eletroquímico e processamento de imagens para analisar a corrosão de eletrodos de aço inoxidável austenítico AISI 304, submetidos a processo de corrosão em meio de NaCl. O ruído eletroquímico é uma técnica não destrutiva que possibilita detectar a presença de processos de corrosão localizada, permitindo detectar a ocorrência de pites microscópicos e outros processos corrosivos. Contudo, não define a localização na superfície dos locais onde os pites ocorrem. A técnica de processamento de imagem, conjuntamente com o sinal de ruído eletroquímico, possibilitou localizar esse processo corrosivo e também determinar a evolução dos pites. A obtenção dos dados utilizou como base um sistema de coleta e processamento de potencial e corrente, desenvolvido para a finalidade deste trabalho, baseado no Software Matlab®, módulo de aquisição de dados, amplificadores e um microscópio dotado de uma câmera digital. Foram obtidas sequências de imagens e de sinais de ruído com boa correlação. A utilização das técnicas de processamento de imagem possibilitou visualizar a formação e a propagação de pites. A sequência de imagens, com a localização dos principais pites em cada eletrodo mostrou-se compatível com o sinal de ruído eletroquímico e com as imagens de microscopia,

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro Eletrônico – COPPE/UFRJ, Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A.

<sup>b</sup> Doutor, Engenheiro Metalúrgico – COPPE/UFRJ

obtidas após o teste. Permitiu também validar a correlação entre oscilações de sinais e a incidência efetiva de corrosão localizada, eliminando as eventuais falsas correlações com oscilações de natureza não eletroquímica, definidas comumente como uma relevante limitação da técnica de ruído eletroquímico.

**Palavras-chave:** ruído eletroquímico, processamento de imagem, processamento de sinais.

---

## Introdução

A corrosão é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos dessa corrosão. Em indústrias de processo e nas instalações de produção, transporte e processamento de petróleo, os principais equipamentos são colunas de perfuração, oleodutos, gasodutos, vasos de pressão, reatores, torres de fracionamento, permutadores de calor, separadores de produção, tanques e vasos de pressão. A corrosão afeta e pode comprometer a integridade desses equipamentos, bem como das estruturas metálicas. As técnicas de monitoramento de instalações industriais em tempo real vêm ganhando importância, quando estão envolvidos a segurança, a rentabilidade e a redução de custos operacionais. Na gestão dos equipamentos industriais, um aspecto que traz grandes ganhos é a possibilidade de antecipação às falhas, que poderiam acarretar paradas não programadas, perdas materiais, riscos pessoais e ao meio ambiente. A principal causa da deterioração e falhas em equipamentos são os processos de corrosão. Assim, a monitoração, baseada inclusive nas técnicas apresentadas neste trabalho, viabiliza a adoção de medidas preventivas, como a injeção de inibidores de corrosão, mudança nas condições de operação ou a parada preventiva para manutenção. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma técnica de detecção de corrosão localizada baseada no ruído eletroquímico associada a imagens do processo de corrosão *In Situ*. Sendo, de fato, a aplicação conjunta das técnicas de ruído eletroquímico e de processamento de imagens, possibilitando analisar a corrosão de eletrodos de aço inoxidável austenítico AISI 304, submetidos a processo de corrosão em meio de NaCl. O ruído eletroquímico é uma técnica não destrutiva que possibilita detectar a presença de processos de corrosão, inclusive, permitindo detectar a ocorrência de pites microscópicos. Contudo, não define a localização na superfície dos locais onde os pites ocorrem. A técnica de processamento de imagem, conjuntamente com o sinal de ruído eletroquímico, possibilitou localizar os processos corrosivos e também determinar a evolução dos pites de corrosão. O presente trabalho mostra a viabilidade das técnicas eletroquímicas e de imagem na localização, avaliação e monitoração em tempo real dos processos de corrosão.

---

## Metodologia

### 1. A Corrosão Localizada

Este trabalho se concentra na corrosão por pites (do inglês pit, "poço" ou "cova"), que é uma das formas da corrosão localizada, consistindo na formação de pequenas cavidades de profundidade significativa, quando comparada com a espessura do material. Ocorre de maneira extremamente localizada, sendo também chamada de puntiforme, por não apresentar ataque ao material circundante. A corrosão por pites ocorre em materiais metálicos que apresentam formação de películas protetoras passiváveis, geralmente sendo resultado da perda ou do rompimento da película protetora, de maneira localizada numa pequena área, onde

houve o rompimento da camada passivação. É um tipo de corrosão onde não se observa a redução homogênea da espessura, e, ocorrendo no interior de equipamentos, possui acompanhamento mais difícil. Na fabricação de equipamentos, o uso de ligas metálicas desempenha papel importante para a prevenção da corrosão localizada. Entre outras substâncias, o Cromo (Cr) tem sido muito utilizado na fabricação de ligas de ferro ou níquel como metal base. O Cromo forma uma película flexível, de espessura atômica, sobre a superfície do material. Cabe destacar que os aços passiváveis tem largo emprego na indústria do petróleo, sendo a corrosão localizada um problema típico nessa classe de materiais. O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros componentes. Apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a principal característica a alta resistência à corrosão eletroquímica. Conforme a sua microestrutura, as principais famílias de aços inoxidáveis são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex. A corrosão por pites em materiais passiváveis é facilitada e pode se iniciar a partir de vários mecanismos que ocasionem a perda da passividade e a ruptura da película protetora, tais como:

- Exposição do material a íons halógenos presentes no eletrólito.
- Aumento da temperatura.
- Exposição do material a um potencial eletroquímico que o deixe desprotegido.
- Ocorrência de tensões mecânicas variáveis, que ocasionem a ruptura da película protetora.

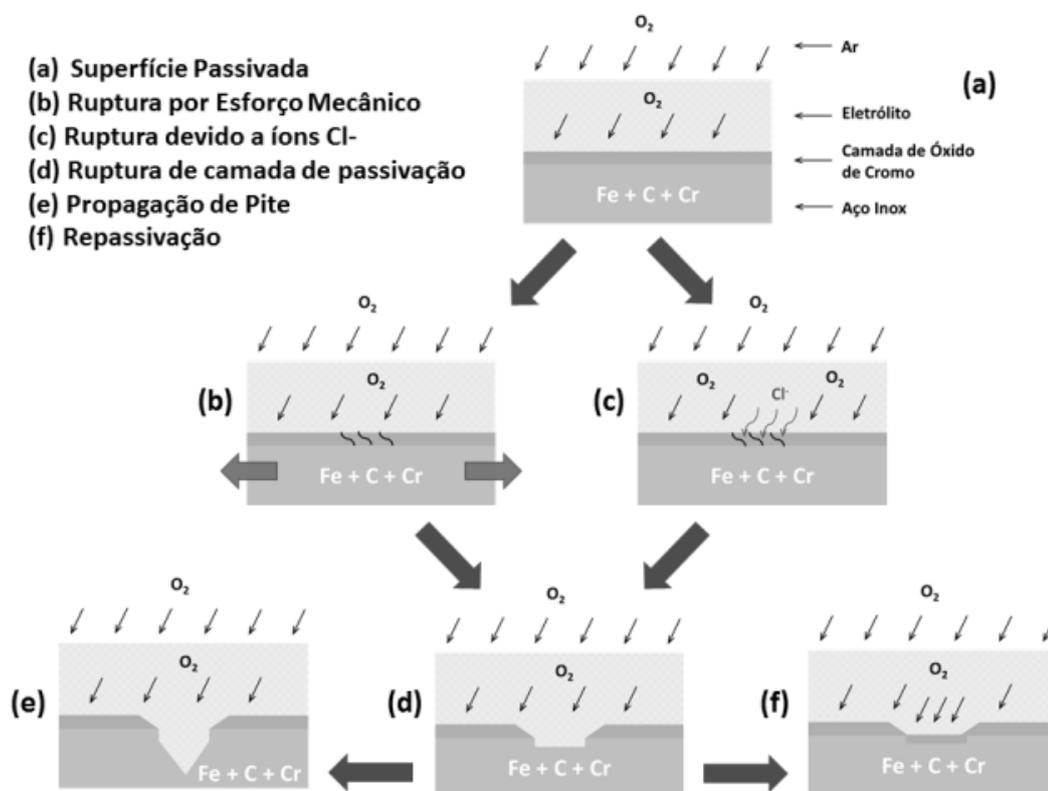
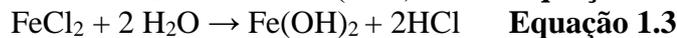
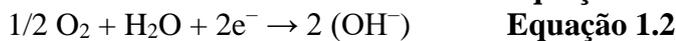


Figura-1.1 - Início, crescimento ou passivação de pite de corrosão

A Figura-1.1 ilustra os eventos possíveis quando há exposição de um material passivável num meio corrosivo: material sem corrosão passivado (a); ruptura da camada devido a tensões mecânicas (b); ruptura devido a íons halógenos (c); ocasionando dano à camada de passivação

(d); o trecho danificado da camada de passivação pode dar origem a um pite progressivo (e); a interrupção do crescimento de um pite se dá com a repassivação do material em seu interior (f), quando ocorre a reconstituição da película de passivação no interior do pite e a interrupção da corrosão no mesmo. O trecho repassivado também pode perder a passivação, portanto, a corrosão num pite pode evoluir ou se interromper ao longo do tempo. A Equação 1.1 apresenta a reação anódica que ocorre no interior de um pite, com a dissolução de íons ferro no eletrólito. Os elétrons gerados nessa reação fluem para a região catódica da peça, uma área passivada circundante ao pite, onde são consumidos conforme a Equação 1.2. Como resultado da Equação 1.1, o eletrólito no interior do pite ganha carga positiva, em contraste como a vizinhança do pite, que se torna negativamente carregado. A região no interior do pite, com carga positiva, atrai íons  $\text{Cl}^-$ , de carga negativa, causando aumento na acidez do eletrólito no interior do pite, conforme a Equação 1.3.



## 2. O Ruído Eletroquímico

O ruído eletroquímico é a designação genérica de flutuações elétricas de corrente e tensão que podem ser medidas através de eletrodos inseridos num meio eletroquímico corrosivo. Essas flutuações elétricas estão associadas a reações eletroquímicas que ocorrem aleatoriamente, tais como, a ruptura brusca de filmes de passivação e a dissolução iônica do metal. Conforme as Equações 1.1 a 1.3, as reações associadas aos pites de corrosão dão origem a fluxos de elétrons e a ocorrência de potenciais elétricos entre regiões anódicas e passivadas. De modo geral, as flutuações de corrente e tensão de ruído são de magnitude muito baixa, consistindo em amplitudes de variação de corrente elétrica da ordem de grandeza de  $1 \times 10^{-11}$  A até  $1 \times 10^{-4}$  A e amplitudes de variação de tensões da ordem de grandeza de  $1 \times 10^{-8}$  V até  $1 \times 10^{-1}$  V. Os espectros de frequência dos sinais de corrente e tensão de ruído eletroquímico normalmente se concentram em frequências muito baixas, inferiores a 10Hz, em soluções corrosivas com baixíssima velocidade de escoamento. Conforme a literatura (1) (2) (3), sendo a corrosão um processo não estacionário, os sinais de ruído eletroquímico, normalmente são avaliados através de parâmetros estatísticos (desvio padrão, curtose, valor médio, assimetria, resistência de ruído -  $R_n$ ) e da Densidade Espectral de Potência (*PSD – Power Spectral Density*).

O arranjo de eletrodos empregado neste trabalho, normalmente utilizado para a medição do ruído eletroquímico, está apresentado na Figura-2.1, onde três eletrodos de mesmas dimensões e materiais é exposto ao meio corrosivo (eletrólito) numa célula eletroquímica. Dois eletrodos de trabalho (WE1 e WE2) e um eletrodo de referência (RE), são interligados respectivamente a um ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) e a um HIA (*High Impedance Amplifier*). O ZRA possibilita a medição da corrente de ruído e o HIA a medição da tensão de ruído eletroquímico. O ZRA é um amplificador de impedância muito baixa (inferior a  $10^{-2}\Omega$ ), atuando na prática como um amperímetro. O HIA é um amplificador de impedância elevada (superior a  $10^9\Omega$ ), possibilitando a medição de potenciais sem afetar o equilíbrio eletroquímico dos eletrodos. A Figura-2.2 apresenta exemplos de gráficos de tensão ( $E_n$ ) e de corrente de ruído ( $I_n$ ), comparando-se os gráficos, nota-se a ocorrência simultânea de picos de sinal de tensão e corrente em determinados instantes de tempo, que estão associados a eventos do processo corrosivo, tais como a ruptura do filme de passivação, repassivação do material e

reações eletroquímicas de dissolução do metal. Analisando a polaridade relativa dos sinais de corrente e tensão, pode-se determinar em qual eletrodos cada evento se originou.

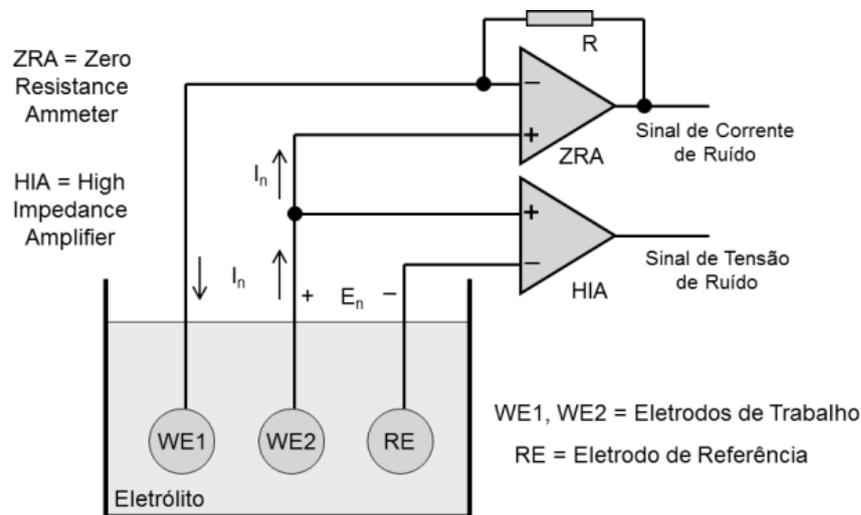


Figura-2.1 – Arranjo para medição de ruído eletroquímico

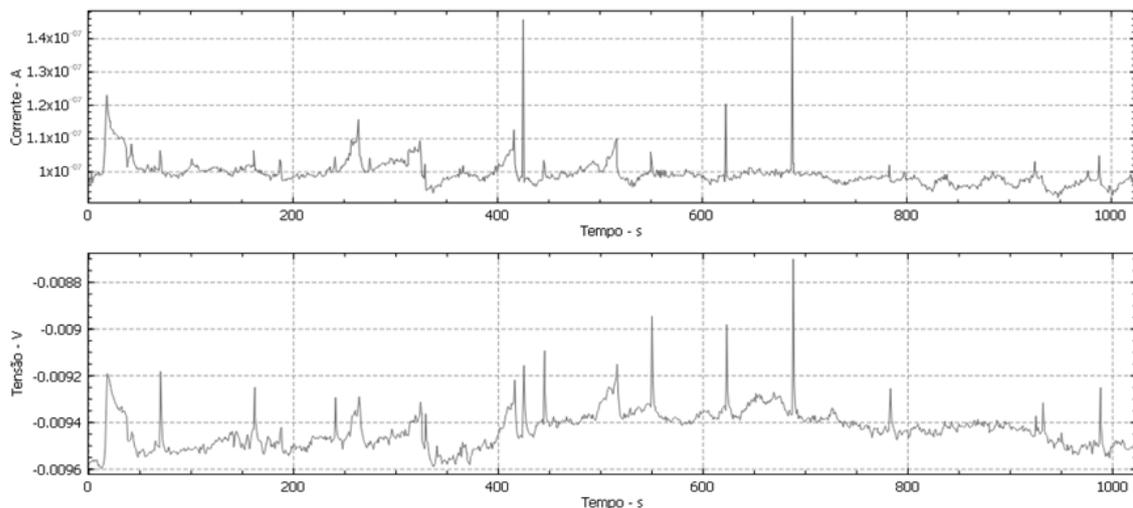


Figura-2.2 – Sinais de corrente ( $I_n$ ) e tensão ( $E_n$ ) de ruído eletroquímico

### 3. Captura e Processamento de Imagem

Em complemento aos sinais de ruído eletroquímico, o trabalho contou com a captura e o processamento de imagens *In Situ*. Foram utilizadas as seguintes etapas para a obtenção e processamento das imagens:

- Captura de imagem
- Detecção de mudanças na imagem
- Pré-processamento da imagem (conversão para tons de cinza, correção gama, binarização)
- Classificação e contagem de objetos na imagem (eventos associados a pites de corrosão)
- Aplicação de pseudo-cores e elementos auxiliares
- Geração de vídeo

Para todas as etapas do processamento de ruído e de imagens deste trabalho foi utilizado o programa Matlab. Foram desenvolvidas funções específicas para este trabalho com base em técnicas de processamento de imagem (4) e nas bibliotecas de aquisição de dados e de processamento de imagem (5) (6) do Matlab. Dada a extensa quantidade de imagens obtidas (mais de 25000 fotos), o uso do Matlab foi decisivo para automatizar o processo e viabilizar o trabalho. Nos programas criados em Matlab, as etapas listadas acima são executadas em sequência.

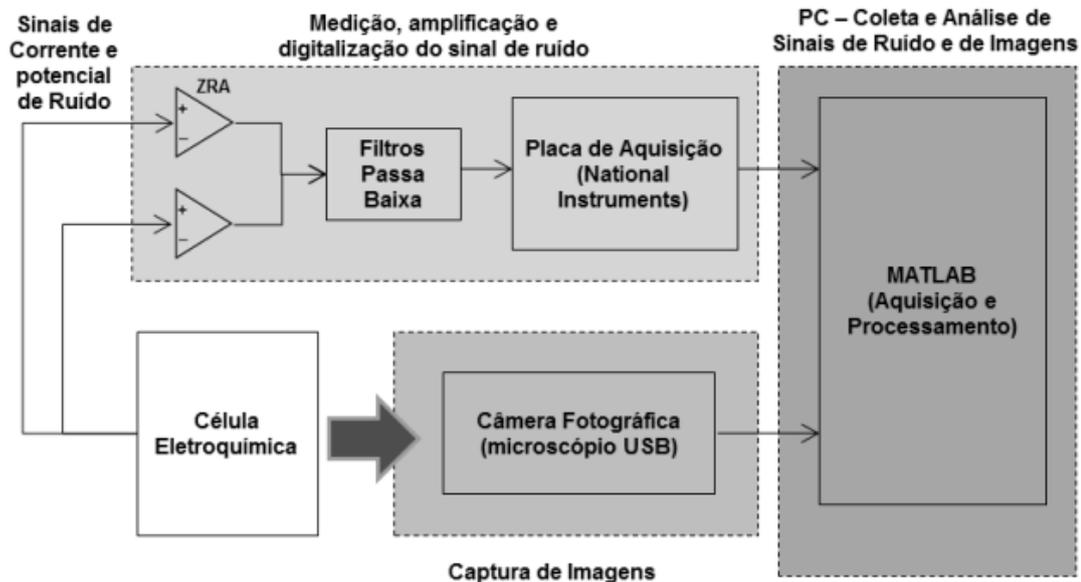


Figura-3.1 – Sistema de coleta e processamento de sinais de ruído eletroquímico e imagem

Para a captura de imagens foi utilizada uma câmera USB dotada de lente especial para macrofotografia, que permitiu enquadrar completamente os eletrodos WE1 e WE2 e parcialmente o eletrodo RE, com a resolução necessária. A imagem a ser fotografada era constituída por eletrodos de aço inoxidável AISI 304 polidos. Para possibilitar a captura de imagens da superfície sem brilhos e reflexos, a câmera foi adequadamente posicionada em relação a pequenas luminárias a LED posicionadas e ajustadas para não saturar a câmera. Cuidados adicionais foram necessários devido os objetos de imagem estarem submersos e as paredes do recipiente (célula eletroquímica) dos eletrodos serem refletoras.

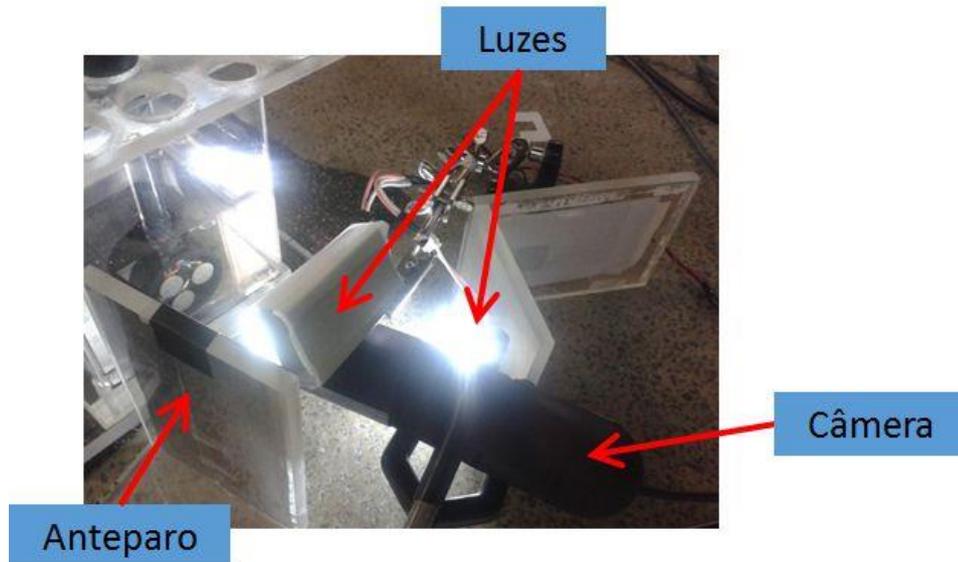


Figura-3.1 – Arranjo da câmera e iluminação

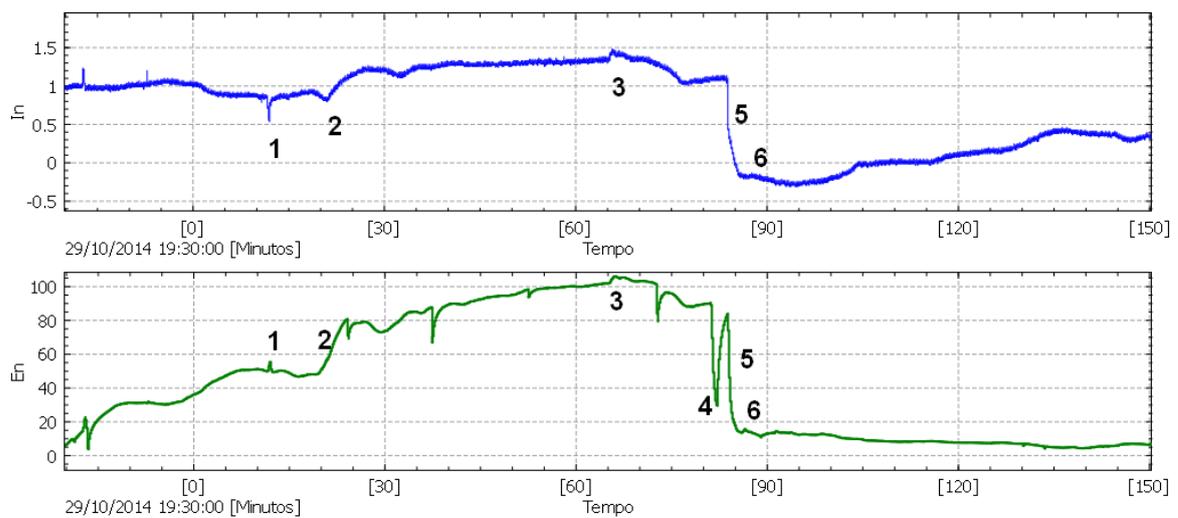
Para auxiliar na detecção de processos de corrosão em seu início foi acrescentado ao eletrólito uma pequena porção de corante bipiridina (2,2'-Bipiridina), que muda de cor com a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , liberados na corrosão localizada de um pite. O corante, que é inicialmente incolor, se torna avermelhado numa pequena região próxima a um pite de corrosão, possibilitando a sua localização. Com a ocorrência de sucessivos processos de corrosão, que liberam íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o eletrólito gradualmente se tornou levemente avermelhado, porém, o algoritmo de detecção por comparação de imagens, conseguiu detectar eventos até o final dos testes, após decorridas mais de 36 h.

### Resultados e discussão

A partir da sistemática apresentada, foi realizado um teste com mais de 36 h de duração, onde foram observados eventos temporais de ruído eletroquímico associados a eventos de imagem de processos corrosivos.

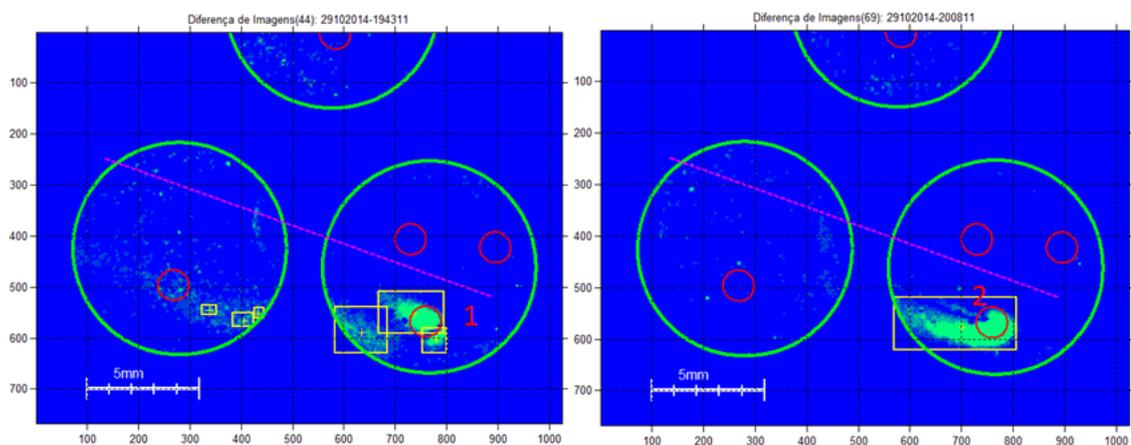
#### 4. Sinais de Ruído Eletroquímico

O gráfico da Figura-4.1 apresenta os sinais de corrente ( $I_n$ ) e de tensão ( $E_n$ ) de ruído eletroquímico, indicados em  $\mu\text{A}$  e  $\text{mV}$  respectivamente, onde estão destacados alguns eventos numerados de 1 a 6, abrangendo um intervalo de 170m de teste, que durou mais de 40h. O gráfico procura mostrar a correlação dos eventos de ruído e imagem.

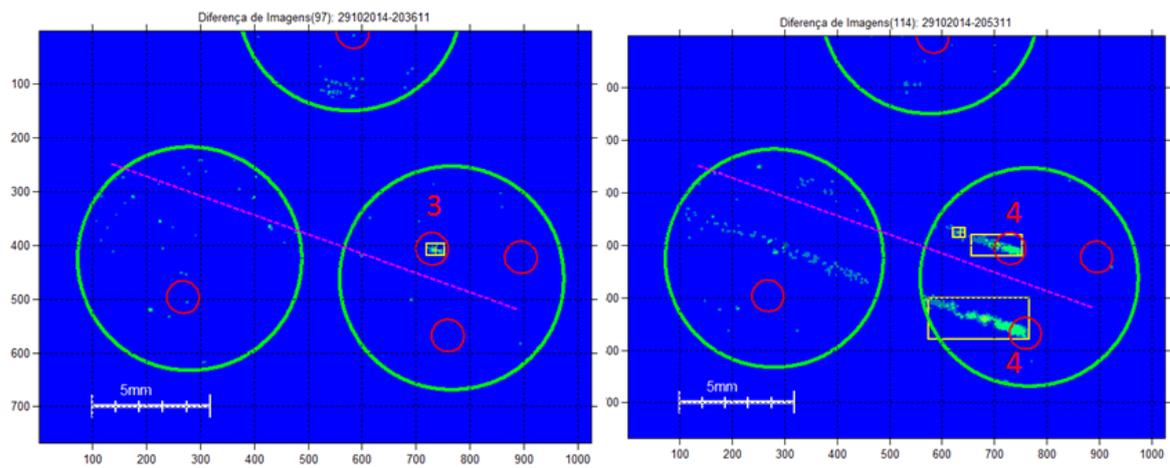


**Figura-4.1 – Sinais de corrente ( $I_n$  em  $\mu A$ ) e tensão ( $E_n$  em mV) de ruído eletroquímico**

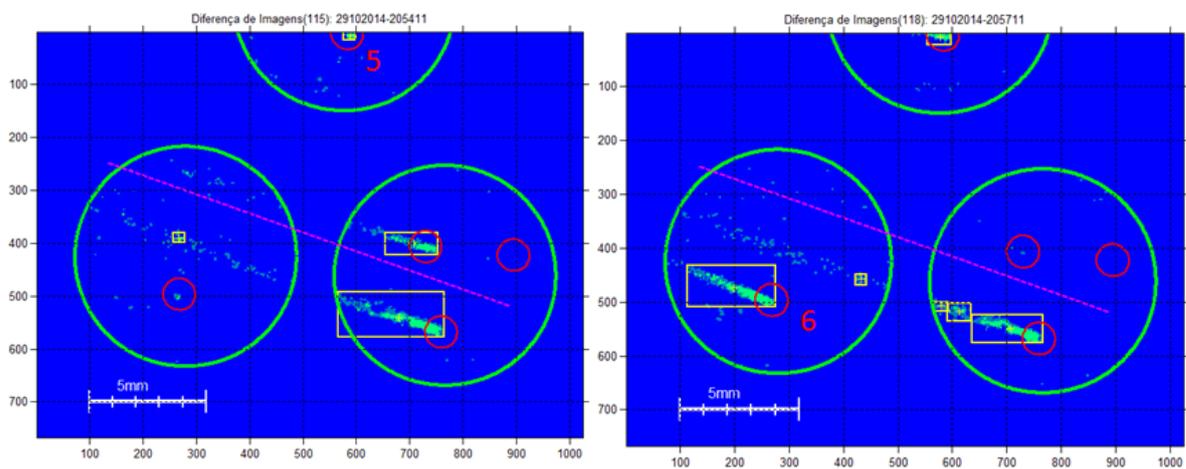
Os gráficos da Figura-4.2 apresenta a imagem dos eletrodos WE1 e WE2 abaixo e um pedaço do eletrodo RE, na parte superior. Nas figuras, foi escolhida a pseudo-cor azul para melhor visualização e as mudanças de imagem estão coloridas em verde. Em vermelho estão as regiões onde sequências de eventos de imagem foram observadas, indicando a ocorrência de um ou mais pites de corrosão próximos dentro de cada região. Vários eventos de imagem ocorreram simultaneamente a transições nos sinais de tensão e corrente de ruído eletroquímico. A linha tracejada indica a direção vertical na imagem dos eletrodos, esta informação é importante tendo em vista que havia um fluxo de convecção com velocidade da ordem de 1 mm/m. Esse fluxo auxiliou na dispersão do corante vermelho após um evento de corrosão, possibilitando visualizar eventos subsequentes.



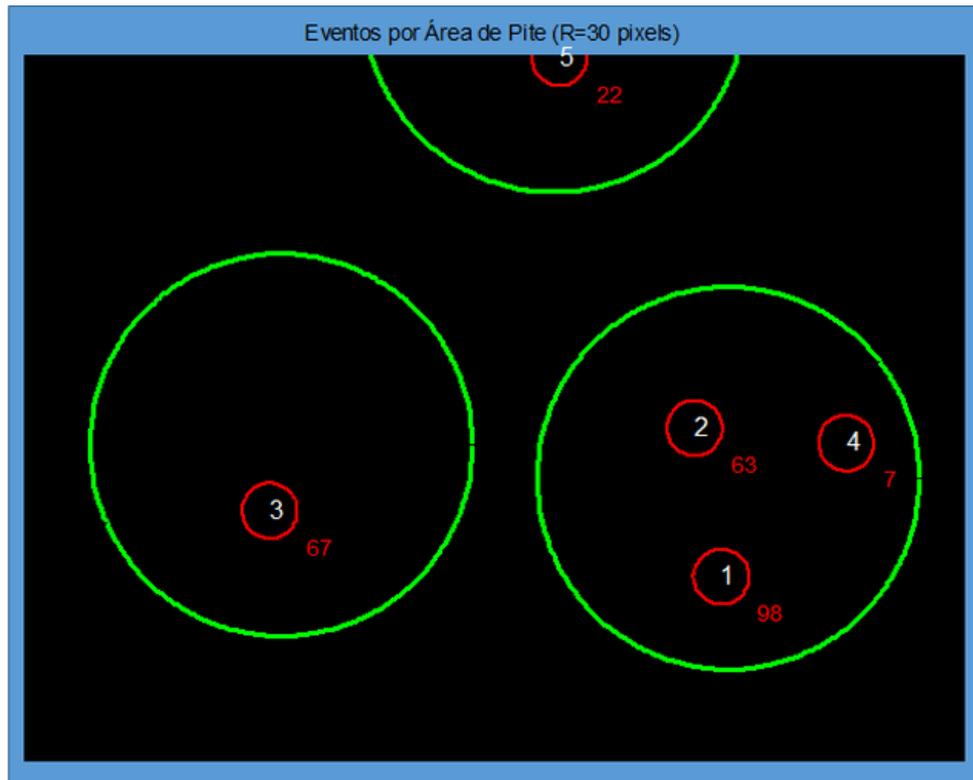
**Figura-4.2 – Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 1 e 2 estão associados à Figura-4.1.**



**Figura-4.3 –** Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 3 e 4 estão associados à Figura-4.1.



**Figura-4.4 –** Imagens com pseudo-cor e indentificação de mudança de cor, os círculos vermelhos são os locais onde eventos foram detectados. Os eventos 5 e 6 estão associados à Figura-4.1.



**Figura-4.5 – Quantidade de eventos de imagem associados a cada região (círculo vermelho) numerada de 1 a 5 (números brancos).**

Também é perceptível nas Figuras 4.3 e 4.4 os rastros formados na imagem pelos produtos de corrosão e o corante mais avermelhado (devido a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ) em direção compatível com a convecção vertical. Uma das funções desenvolvida no programa em Matlab permitiu efetuar a contagem de eventos de imagem com tamanho mínimo (retângulo amarelo), contido ou associado a cada círculo vermelho (região de pite).

A partir da contagem de eventos buscou-se estabelecer um índice de severidade do processo corrosivo em cada região. A região com maior quantidade de eventos supostamente deveria ser a de maior corrosão. A Figura-4.5 mostra as quantidades de eventos associados a cada região, a saber: Região 1 – 98 eventos; região 2 – 63 eventos; região 3 – 67 eventos; região 4 – 7 eventos; região 5 – 22 eventos. O programa em Matlab possibilitou gerar um vídeo a partir da composição das imagens processadas, possibilitando visualizar em tempo acelerado os eventos do teste e a evolução dos pites em cada região dos eletrodos.

Após o ensaio em célula eletroquímica, foi feita uma análise por microscopia óptica nos eletrodos, para avaliar a extensão dos processos corrosivos. Cabe registrar que a imagem da Figura 4.6 foi compatível com a localização de eventos nas imagens obtidas ao longo dos testes, após o processamento das imagens e a detecção de objetos. A contagem de ocorrência de objetos, números vermelhos da Figura-4.5, forneceu uma noção da intensidade do processo corrosivo, que ocorreu internamente em cada região de pite e que acabou se confirmando em termos da extensão visual de cada área de concentração de pites. A região de número 4 (Figura 4.5) e sua dimensão reduzida está compatível com a limitada quantidade de eventos, o pite 1, com maior quantidade de eventos (98, pela Figura 4.5) está compatível com a maior

extensão. Também há coerência entre extensão por microscopia e quantidade de eventos em relação ao pite 3.

Na Figura-4.7 está mostrado o eletrodo WE1 e a imagem ampliada de cada região onde ocorreram eventos de imagem, a Figura-4.8 mostra o eletrodo WE2 e a área de maior concentração de eventos e a Figura-4.9 apresenta o eletrodo RE com a área de maior concentração de eventos. Cabe mencionar que apenas um trecho inferior do eletrodo RE estava no campo de visão da câmera, conforme mostrado nas Figuras 4.2 a 4.5, isso foi feito para que a câmera operasse com bom aumento e resolução adequada de eventos de imagem, porém, com alguma perda na área de visualização.

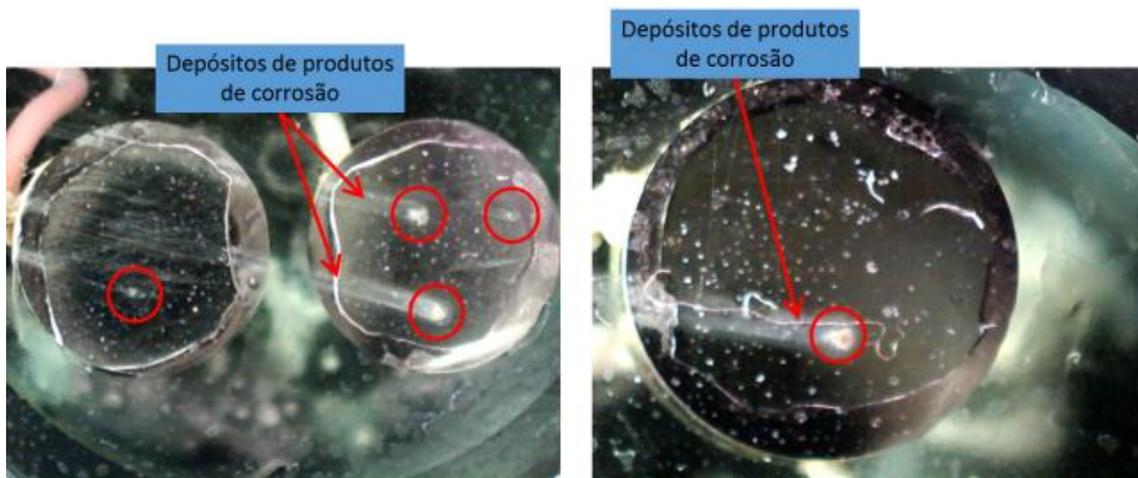


Figura-4.6 – Regiões com concentração de eventos nos eletrodo WE2 e WE1.

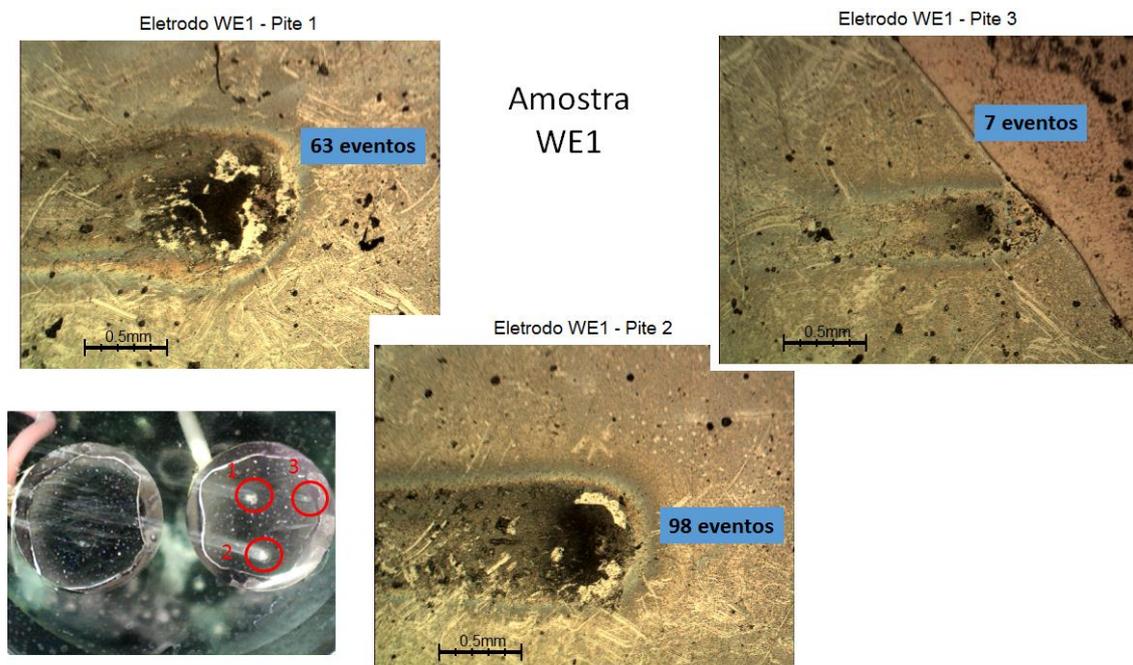


Figura-4.7 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo WE1.

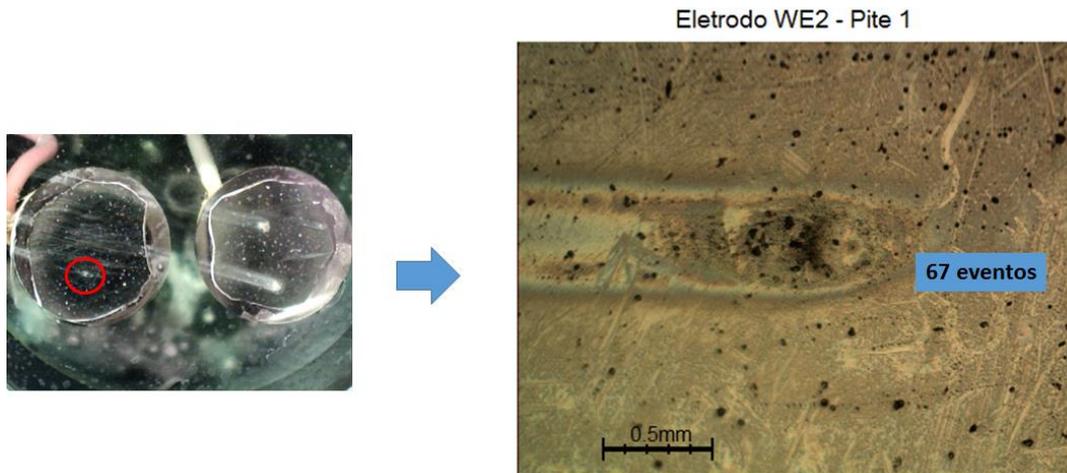


Figura-4.8 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo WE2.

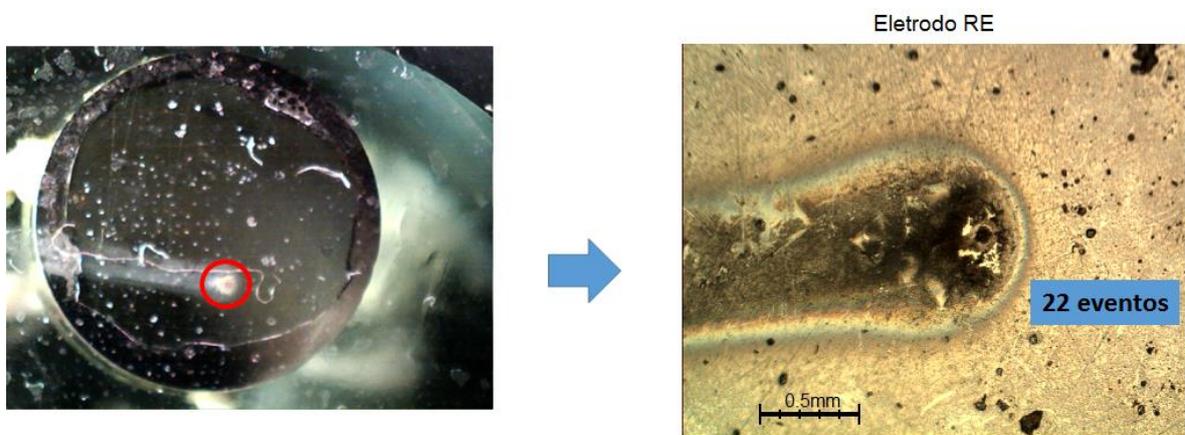


Figura-4.9 – Áreas com eventos repetidos no eletrodo RE.

## Conclusões

Este trabalho apresentou a aplicação conjugada das técnicas de ruído eletroquímico e de processamento de imagens, visando a detecção e a determinação da posição dos processos de corrosão localizada em aço inox AISI 304, imerso em solução de NaCl de 1 mol/L de concentração.

O uso de programas especialmente desenvolvidos e bibliotecas padrão no Matlab viabilizou a coleta do sinal de ruído eletroquímico, das imagens e o processamento dos sinais e das imagens, de maneira sincronizada, permitindo analisar os resultados dessas técnicas em tempo real, de maneira sincronizada.

A instrumentação de medição de ruído (ZRA e HIA alimentados por bateria) desenvolvida em laboratório de corrosão, na COPPE/UFRJ, possibilitou efetuar medidas com baixo ruído de fundo.

As imagens obtidas permitiram ampliar o conhecimento a respeito dos eventos de ruído (pulsos significativos de sinal de corrente e tensão) eletroquímico observados, com relação à

localização dos eventos num dos três eletrodos utilizados, bem como avaliar a forma de onda para sinais na mesma região de pite.

O processamento de imagens possibilitou visualizar a formação e a evolução de pites, eliminando-se vários artefatos da imagem tais como: reflexos, bolhas, contornos de eletrodos e partículas em suspensão. A aplicação da informação de cor permitiu detectar as mudanças decorrentes do indicador de íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerados nos processos de corrosão.

Os instantes da ocorrência e a localização das regiões dos principais pites em cada eletrodo se mostraram compatíveis com o sinal de ruído eletroquímico e as imagens de microscopia após o teste.

A classificação automática de eventos possibilitou determinar as regiões de localização dos pites.

A contagem de eventos em cada região de pite forneceu um índice para a severidade da corrosão nesses locais, que foi compatível com as imagens de microscopia óptica.

### **Referências bibliográficas**

---

(1) HUET, F. *The Electrochemical Noise Technique. In: Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, v. 22, Corrosion Technology, CRC Press, pp. 507–570, USA, 2006.

(2) REID, S., EDGEMON, G. L. *The use of Skewness, Kurtosis and Neural Networks for Determining Corrosion Mechanism from Electrochemical Noise Data*, Corrosion Journal - NACE, v. 176, 1998.

(3) LOWE, A., EREN, H., TAN, Y., et al. *Continuous Corrosion Rate Measurement by Noise Resistance Calculation*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, v. 50, n. 5, pp. 1059–1065, 2001.

(4) RUSS, JOHN C. *The Image Processing Handbook*, CRC Press, 5th ed., 2007.

(5) GONZALEZ, RAFAEL C. et al. *Digital Image Processing Using MATLAB*, Gatesmark Publishing, 2009.

(6) MATHWORKS *Image Processing Toolbox User's Guide*, Matlab, 2014.

# Apêndice B

## Testes com Cubetas

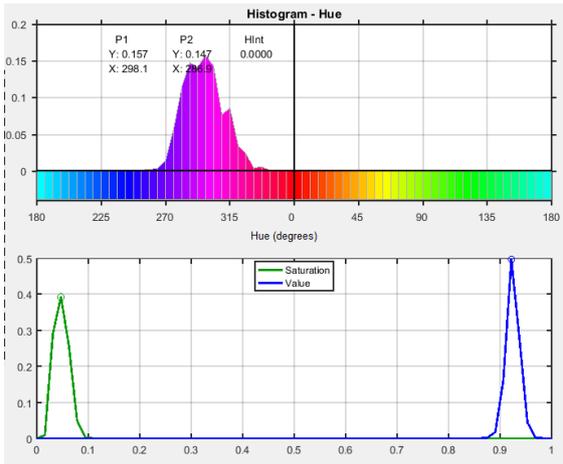
Visando avaliar a resposta do colorímetro às concentrações conhecidas de  $Fe^{2+}$ , bem como, ter uma noção das concentrações de íons presentes durante os testes eletroquímicos de corrosão localizada, foi realizado um ensaio utilizando amostras com concentrações conhecidas de íons  $Fe^{2+}$ . As amostras foram postas em cubetas plásticas descartáveis, apropriadas para uso em espectrômetros, para análise no colorímetro implementado. Cabe ressaltar que o procedimento realizado foi uma verificação de resposta e não uma calibração, a qual demandaria procedimentos específicos além de cuidados instrumentais.

Primeiramente, foi preparado um certo volume de eletrólito com composição idêntica à utilizada nos testes, com concentração de 3M de NaCl e pH=4.

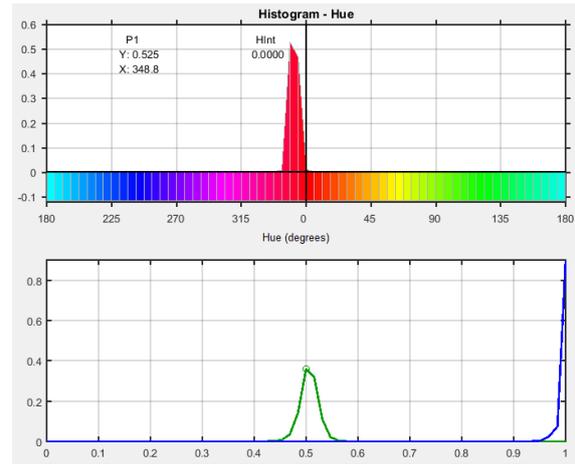
Em seguida, o volume de eletrólito foi fracionado, sendo preparadas soluções de calibração com diluições crescentes, nas seguintes concentrações (em ppm) de  $Fe^{2+}$ : 0 (somente água) - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10 e 20.

Cabe registrar que as cubetas são feitas de poliestireno, material distinto da célula eletroquímica (de acrílico) e a fonte luminosa utilizada não foi a mesma dos outros testes. A coloração é bastante intensa, tendo em vista o percurso óptico (largura da cubeta), de 1 cm. O percurso óptico é um dos termos da equação de Beer-Lambert 3.1, influenciando a resposta do mesmo modo que a concentração de íons  $Fe^{2+}$ . Ou seja, um percurso 10 vezes menor possui mesma absorbância do que uma concentração 10 vezes menor.

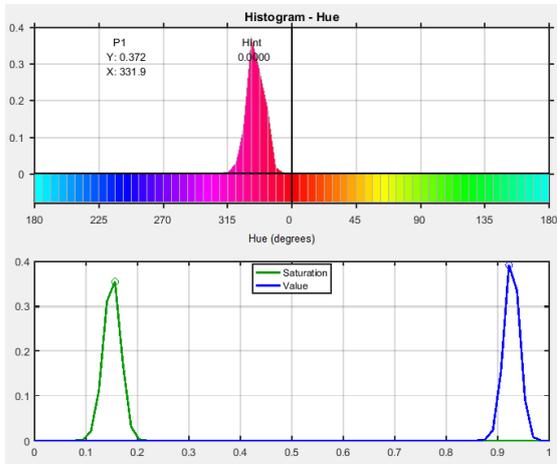
As cubetas foram analisadas no colorímetro implementado, sendo obtidos histogramas dos canais HSV apresentados na Figura B.1. Os histogramas da cubeta com água pura são apresentados na Figura B.2.



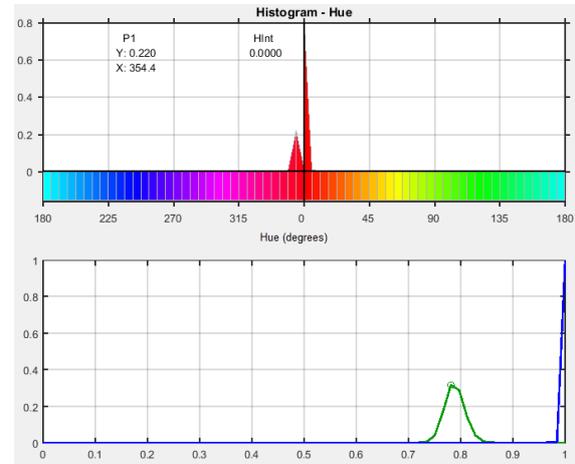
(a)  $c = 0,1$  ppm.



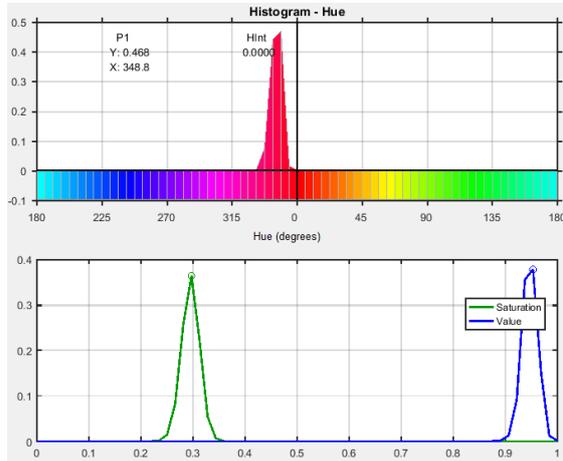
(b)  $c = 5$  ppm



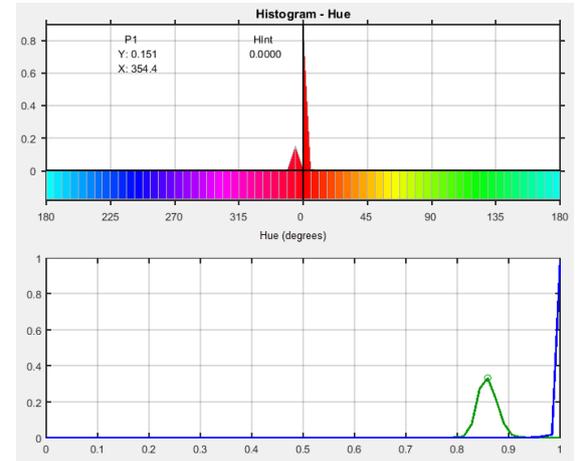
(c)  $c = 0,5$  ppm.



(d)  $c = 10$  ppm.



(e)  $c = 1$  ppm.



(f)  $c = 20$  ppm

Figura B.1: Teste com diversas concentrações de  $Fe^{2+}$ .

Os histogramas das figuras foram obtidos num programa especificamente desenvolvido em Matlab para o presente trabalho. A escala de H é subdividida em 64 partes, com uma resolução de  $\pm 5,6^\circ$ . Uma tabela e gráfico com as informações de concentração e matiz (H) são apresentados na Figura B.3.

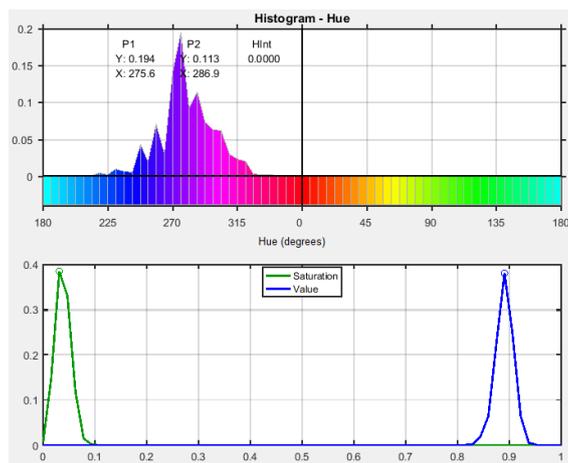
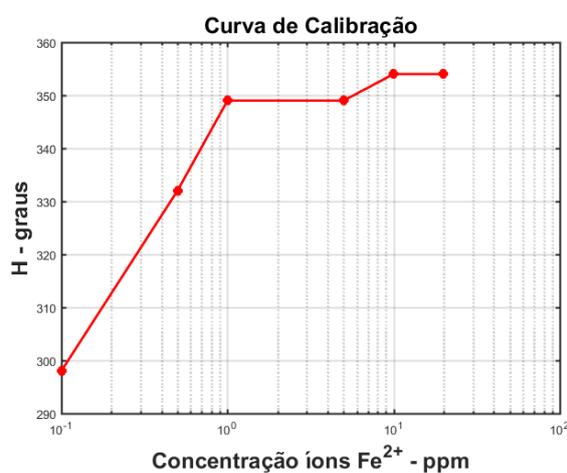


Figura B.2: Histogramas com 0 ppm de  $Fe^{2+}$ .

Concentração de íons $Fe^{2+}$ (ppm)	Valor de pico - Hue (graus)
0	276
0,1	298
0,5	332
1	349
5	349
10	354
20	354

(a) Tabela de valores.



(b) Gráfico  $H(\text{graus}) \times c(\text{ppm})$ .

Figura B.3: Curva de resposta do colorímetro.

No gráfico da Figura B.3, para concentrações iguais ou superiores a 1 ppm de  $Fe^{2+}$ , o valor de H não se altera tanto, não houveram variações de H com concentrações variando de 1 a 5 ppm e de 10 a 20 ppm. A resposta para a cubeta com  $c = 0$  ppm de  $Fe^{2+}$  foi  $H = 276^\circ$ , indicando a possibilidade de resposta em concentrações inferiores à 0,1 ppm.

O valor médio de H para ausência de íons  $Fe^{2+}$  se localiza em  $H = 276^\circ$ , num matiz azul-violáceo. O ponto de máxima concentração, superiores a 10 ppm de  $Fe^{2+}$  corresponde a  $H = 354^\circ$ , matiz vermelho.

Um diagrama com os pontos extremos de matiz e de concentração é mostrado na Figura B.4. A concentração mínima (ausência de  $Fe^{2+}$ ) corresponde ao ponto A e o máximo de concentração ( $c \geq 10$  ppm) corresponde ao ponto B. A linha tracejada abrange valores intermediários de matiz, associados a concentrações compreendidas entre 0 e 20 ppm de  $Fe^{2+}$ .

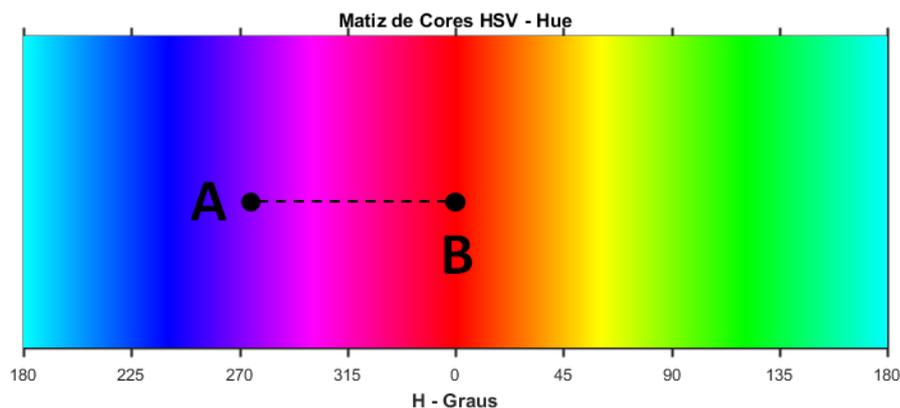


Figura B.4: Pontos limites do teste com cubetas.

Cabe registrar que a Saturação do HSV (canal S) apresentou variação entre 0 e 20 ppm de concentração iônica. O canal S é mostrado nas curvas verdes dos gráficos inferiores. Este resultado mostra que mesmo em concentrações elevadas de complexo Fe-BIPY, o padrão HSV conseguiu resolver as diferentes cores (combinando informações dos canais H e S). De qualquer modo, observou-se que o canal H apenas seria suficiente para obter uma curva de calibração, para concentrações inferiores a 1 ppm de  $Fe^{2+}$ .

Sendo feito com condições distintas dos outros testes, usando cubetas de poliestireno e outra luminária, resultaram em mudança no zero do colorímetro, associado a um valor médio de  $H = 276^\circ$ . Mesmo assim, os valores de máxima concentração de  $Fe^{2+}$  corresponderam também ao matiz vermelho ( $H = 354^\circ$ ), próximo ao ponto B da Figura 3.32.