



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**“Monitoramento e Análise da Corrosão através de Ruído
Eletroquímico”**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Valner João Brusamarello

Florianópolis, Fevereiro de 2000

Biografia do Autor

Valner J. Brusamarello nasceu em 1968 na cidade de Antônio Prado RS. Em 1987 ingressou na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) onde obteve o título de Engenheiro Eletricista em março de 1992. Em setembro de 1993 ingressou no programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais na UFRGS e obteve o título de Mestre em Instrumentação Eletro-Eletrônica. Em março de 1996 iniciou o Doutorado junto ao programa de Pós Graduação em Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina. Durante o doutorado, foi contemplado com uma bolsa *sandwich* para a *University of Virginia*, VA nos EUA, onde morou de julho de 1998 a julho de 1999.

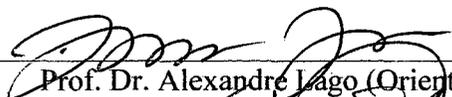
**“Monitoramento e Análise da Corrosão Através de Ruído
Eletroquímico”**

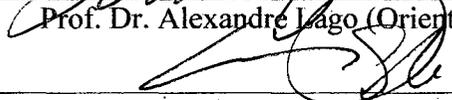
Valner João Brusamarello

Esta Tese foi Julgada para a Obtenção do Título de

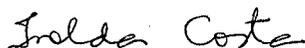
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia dos
Materiais

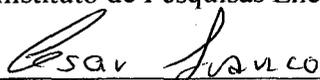

Prof. Dr. Alexandre Lago (Orientador)


Prof. Dr. Carlos V. Speller (Coordenador do curso)

BANCA EXAMINADORA:



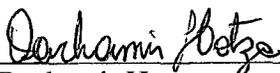
Prof.^a Isolda Costa, PhD
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN - SP



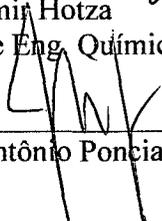
Prof. Dr. César Vitorio Franco
Departamento de Química – UFSC



Prof. Dr. Armando Albertazzi Gonçalves Jr.
Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC



Prof. Dr. Dachamir Hotza
Departamento de Eng. Química – UFSC



Prof. Dr. José Antônio Ponciano Gomes
COPPE – UFRJ

CONVIDADO ESPECIAL:



Engenheiro Carlos José Bandeira de Mello Jóia
CENPES - PETROBRAS

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos pesquisadores brasileiros que apesar de todas as dificuldades continuam nobremente a buscar o conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de fazer agradecimentos especiais ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Lago por de ter sido e ser muito mais do que se espera de um orientador. Agradeço ao Prof. Ph.D. César Vitório Franco, que muito colaborou para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecimentos especiais ao Prof. Ph.D. John L. Hudson da *University of Virginia* pela orientação dada em minha estadia naquela instituição. Agradeço ainda a Tracy Lunt e Wen Wang pelo apoio técnico dado durante o desenvolvimento do trabalho na *University of Virginia*.

Agradeço também a todos as amizades desenvolvidas ao longo dos últimos quatro anos. Agradeço ainda a meus pais, meus irmãos e a minha esposa Rita de Cássia Becco pelo apoio e amor dado ao longo destes anos.

Por fim agradeço duplamente ao CNPq pelo apoio financeiro em forma de bolsa doutorado no país e bolsa *Sandwich* nos EUA.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos Específicos	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1. Introdução	5
2.2. Resumo das Publicações	5
2.3. Conclusões	19
Capítulo 3 – Aspectos Teóricos de Eletroquímica	20
3.1. Introdução	20
3.2. Aspectos Eletroquímicos	20
3.3. Resistência de Polarização	27
3.4. Resistência de Ruído	35
3.5. Conclusões	42
Capítulo 4 – Ruído Eletroquímico e Resistência de Ruído	44
4.1. Introdução	44
4.2. Análise Teórica	45
4.3. Procedimento Experimental	49
4.4. Resultados Obtidos	52
4.4.1. Domínio Tempo	52
4.4.2. Domínio Frequência	62
4.5. Conclusões	70
Capítulo 5 – Ruído Eletroquímico Aplicado à Corrosão Localizada	71
5.1. Introdução	71

5.2. Procedimento Experimental	73
5.2.1. Equipamento	73
5.2.2. Arranjo de Eletrodos	76
5.2.3. Configuração Elétrica	77
5.2.4. Experimentos	83
5.2.4.1. Ensaio potenciodinâmico em 25 eletrodos	83
5.2.4.2. Ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos com o eletrodo central mantido no potencial de 1 volt	84
5.2.4.3. Ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos após aplicação de potencial elevado no eletrodo central por 10 minutos e então desligado	84
5.2.4.4. Ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos com uma linha de 5 eletrodos mantida no potencial de 1 volt	85
5.2.4.5. Ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos após aplicação de 1 volt em uma linha de eletrodos por 10 minutos e então desligado	85
5.2.4.6. Ensaio potencioestático em 25 eletrodos	85
5.2.4.7. Ensaio potencioestático em 24 eletrodos com o eletrodo central mantido no potencial de 1 volt	86
5.2.5. Análise e Resultados dos Experimentos	86
5.2.5.1. Análise e Resultados dos Experimentos Potenciodinâmicos	86
5.2.5.2. Análise e Resultados dos Experimentos Potencioestáticos	98
5.3. Conclusões	129

Capítulo 6 – Modelo para a Geração de Pites Estáveis e Metaestáveis	130
6.1. Introdução	130
6.2. Modelo de Poisson	133
6.3. Modelo Proposto	133
6.4. Simulações	137
6.5. Conclusões	146
Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	147
7.1. Conclusões Gerais	147
7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	148
Contribuição Original	151
Bibliografia	152
Apêndice A – Circuitos Eletrônicos	164
Apêndice B – Resultado dos Experimentos de Espectroscopia de Impedância	168
Apêndice C – Determinação de Coeficientes	173
Apêndice D – Fluxograma e Listagem do Programa de Simulação	176

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Detalhe do estado da corrosão da longarina do lado sul da ponte Hercílio Luz	3
Figura 2	Detalhe do estado da corrosão da corda superior da treliça vão 24 lado sul da ponte Hercílio Luz	3
Figura 3	Modelo proposto ⁵⁴ para a dupla camada	22
Figura 4	Figura 4 – Trabalho elétrico de ativação do íon e diferença de potencial, a qual ele deve atravessar para atingir o máximo da energia livre ⁵³	24
Figura 5	Curva de polarização teórica para um metal corroendo mostrando as interações das reações de redução e oxidação envolvidas no processo de corrosão	32
Figura 6	Corrente como função linear da polarização mostrando a superposição das correntes parciais I_{1a} e I_{2c} para uma curva de polarização medida e a determinação da resistência de polarização	34
Figura 7	Circuito equivalente da célula com três eletrodos imersa na solução e o esquema eletrônico para a medição da corrente e da tensão.	45
Figura 8	(a) Arranjo experimental dos eletrodos na solução, eletrodo de trabalho (E1), eletrodo de pseudoreferência (E2) e eletrodo auxiliar (E3); (b) esquema de blocos da instrumentação eletrônica, aquisição de dados e conexões	50
Figura 9	Fotos feitas no MEV para amostras de aço carbono depois de uma semana de imersão nas soluções: (a) 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO ₂ ; (b) NaCl 3%; (c) HCl 0,2M e (d) H ₂ SO ₄ 0,2M	54
Figura 10	Fotos feitas no MEV para amostras de aço inox depois de uma semana de imersão nas soluções: (a) 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO ₂ ; (b) NaCl 3%; (c) HCl 0,2M e (d) H ₂ SO ₄ 0,2M	56
Figura 11	Sinais de corrente e potencial para a solução de NaCl 1000 ppm+NaNO ₂ 1000 ppm	57
Figura 12	Sinais de corrente e potencial para a solução de NaCl 3%	57
Figura 13	Sinais de corrente e potencial para a solução de 0,2 M HCl	58
Figura 14	Sinais de corrente e potencial para a solução de 0,2 M H ₂ SO ₄	58
Figura 15	Valores RMS do potencial para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.	59
Figura 16	Valores RMS da corrente para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.	60
Figura 17	Resistência de ruído para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.	61
Figura 18	Espectro de potência dos sinais de tensão gerados por eletrodos de aço inox e aço carbono em quatro soluções (vide tabela 1) calculados por MEM	63
Figura 19	Espectro de potência dos sinais de corrente gerados por eletrodos de aço inox e aço carbono em quatro soluções (vide tabela 1) calculados por MEM	64
Figura 20	Resistência espectral de RE R_{sn0} (a) calculada por MEM; (b) calculada por FFT	66
Figura 21	Resistência espectral de RE R_{sn} (a) calculada por MEM (b) calculada por FFT	67
Figura 22	Sistema utilizado com o potenciostato	74
Figura 23	Sistema utilizado com o bipotenciostato	75
Figura 24	Arranjo de eletrodos, no detalhe apenas um dos eletrodos	76

Figura 25	Detalhe dos caminhos que a corrente percorre na configuração da célula eletroquímica com o ZRA e o potenciostato	78
Figura 26	Equivalente elétrico para os eletrodos ligados ao ZRA e ao potenciostato	79
Figura 27	Circuito simplificado, sem a influência da fonte de tensão do potenciostato, para o cálculo das correntes individuais pelo método de superposição de efeitos	80
Figura 28	Curva de Potencial x Corrente de um ensaio potenciodinâmico do eletrodo número 4 no qual os 25 eletrodos foram varridos simultaneamente	87
Figura 29	Histogramas dos experimentos: a) ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos enquanto o eletrodo central foi mantido no potencial de 1 volt; b) ensaio potenciodinâmico nos 25 eletrodos; c) ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos depois de ter sido aplicado potencial elevado no eletrodo central por 10 minutos e então desligado	88
Figura 30	Histogramas dos experimentos: a) ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos enquanto uma linha de 5 eletrodos foi mantida no potencial de 1 volt; b) ensaio potenciodinâmico nos 25 eletrodos; c) ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos depois de ter sido aplicado 1 volt numa linha de eletrodos por 10 minutos e então desligado	89
Figura 31	Figura 31 – Efeito dos tipos de experimentos na média de E_p para L (Conc+Campo), C (Conc+Campo), Sem Perturbação, C (Conc) e L (Conc). As barras de erros representam os valores máximos e mínimos	91
Figura 32	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p dos 5 tipos de ensaios potenciodinâmicos levando em conta o total dos experimentos alcançaram E_p	92
Figura 33	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p dos 5 tipos de ensaios potenciodinâmicos levando em conta todos os experimentos (que alcançaram ou não E_p)	92
Figura 34	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância radial a um eletrodo central sob 1 volt enquanto os demais eletrodos foram varridos	93
Figura 35	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância radial a um eletrodo central, depois do mesmo ter sofrido forte corrosão, ser desligado e em seguida ter sido feita a varredura do resto dos eletrodos	94
Figura 36	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância a uma linha de 5 eletrodos sob 1 volt enquanto o resto dos eletrodos foram varridos	95
Figura 37	Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância a uma linha de 5 eletrodos, depois da mesma ter sofrido forte corrosão, ser desligada e em seguida ter sido feita a varredura do resto dos eletrodos	96
Figura 38	Efeitos da concentração de espécies e campo elétrico no potencial de pites E_p em função da distância radial, quando o eletrodo central foi perturbado	97
Figura 39	Efeitos da concentração de espécies e campo elétrico no potencial de pites E_p em função da distância, quando uma linha de 5 eletrodos foi perturbada	97
Figura 40	Pites metaestáveis gerados em eletrodos de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.	99
Figura 41	Pite estável gerado em um eletrodo de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm	100
Figura 42	Pite estável gerado em um eletrodo de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm	101

Figura 43	Mecanismo de formação do pite metaestável ¹⁰² com a representação das reações de oxidação e redução - equações (140) a (142).	102
Figura 44	Mecanismo de formação do pite metaestável com a representação da liberação do produto de corrosão e da repassivação ¹⁰²	103
Figura 45	Fotografia do eletrodo 25 (d=0,25 mm) depois de um ensaio potencioestático a 250 mV	104
Figura 46	Evolução temporal da corrente no eletrodo 25 de um ensaio potencioestático a 250 mV	104
Figura 47	Fotografia do eletrodo 20 (d=0,25 mm) depois de um ensaio potencioestático a 250 mV	105
Figura 48	Evolução temporal da corrente para o eletrodo 20 de um experimento potencioestático a 250 mV	105
Figura 49	Fotografia do eletrodo 24 (d=0,25 mm) depois de um ensaio potencioestático a 250 mV	106
Figura 50	Evolução temporal da corrente para o eletrodo 24 de um experimento potencioestático a 250 mV	106
Figura 51	Histogramas de <i>I</i> para os potenciais de 300, 250 e 200 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm	108
Figura 52	Histogramas do tempo em que ocorreram os pites metaestáveis para os potenciais de 300, 250 e 200 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.	109
Figura 53	Probabilidade acumulada dos eventos x tempo para os potenciais de 200, 250 e 300 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm	110
Figura 54	Probabilidade acumulada de pites estáveis gerados em potenciais de 200, 250 e 300 mV x SCE em NaCl 3000 ppm (resultado relativo ao número total de experimentos no mesmo potencial).	111
Figura 55	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 25 eletrodos	112
Figura 56	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 250 mV em 25 eletrodos	113
Figura 57	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 25 eletrodos	114
Figura 58	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 24 eletrodos, depois de ter deixado o eletrodo central corroer intensamente por 10 minutos	116
Figura 59	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 250 mV em 24 eletrodos, depois de ter deixado o eletrodo central corroer intensamente por 10 minutos	117
Figura 60	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 24 eletrodos, depois de ter deixado o eletrodo central corroer intensamente por 10 minutos	118
Figura 61	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt	120
Figura 62	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt	121
Figura 63	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 400 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt	122

Figura 64	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 500 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt	123
Figura 65	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt	125
Figura 66	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt	126
Figura 67	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 400 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt	127
Figura 68	Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 500 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt	128
Figura 69	Equivalente elétrico da interface metal - solução	135
Figura 70	Variação de λ em função do fator memória composto pela concentração e potencial simultaneamente	137
Figura 71	Corrente gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade	138
Figura 72	Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade	138
Figura 73	Potencial gerado pela simulação de um sistema de baixa atividade	139
Figura 74	Evolução da concentração gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade	139
Figura 75	Corrente total para um sistema com baixa atividade com o parâmetro R ajustado	140
Figura 76	Potencial para um sistema com baixa atividade com o parâmetro R ajustado	141
Figura 77	Evolução da resistência R no tempo	141
Figura 78	Evolução da concentração de um sistema de baixa atividade com R ajustado	142
Figura 79	Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade com o parâmetro R ajustado	142
Figura 80	Corrente total para um sistema bastante ativo	143
Figura 81	Potencial de um sistema bastante ativo	143
Figura 82	Evolução da resistência R no tempo para um sistema bastante ativo	144
Figura 83	Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema com alta atividade com o parâmetro R ajustado	144
Figura 84	Evolução da concentração em um sistema bastante ativo	145
Figura 85	Detalhe das correntes individuais para diferentes elementos de área no mesmo tempo	145

LISTA DE ABREVIATURAS

A/D – Analógico/Digital

ASTM – American Society for Testing and Materials

EN – Electrochemical Noise (RE – Ruído Eletroquímico)

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

FFT – Fast Fourier Transform (Transformada Rápida de Fourier)

IHP – Inner Helmholtz Plane (Camada Interna de Helmholtz)

LPR – Linear Polarization Resistance (Resistência de Polarização Linear)

MEM – Maximal Entropy Method (Método da Máxima Entropia)

SEM – Scanning Electron Microscope (MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura)

MPY – Mils per Year (Milésimos de polegadas por ano)

NACE – National Association of Corrosion Engineers

OHP – Outer Helmholtz Plane (Camada Externa de Helmholtz)

OPAMP - Amplificador Operacional

PSD – Power Spectrum Density (Densidade Espectral de Potência)

SCC – Stress Corrosion Cracking (Corrosão por Tensão de Fratura)

SCE - Saturated Calomel Electrode (Eletrodo de Calomel Saturado)

SPD – Stochastic Process Detector (Detector de Processo Estocástico)

RMS – Root Mean Square (Raiz Quadrada da Média)

ZRA – Zero Resistance Ammeter (Amperímetro de Resistência Nula)

LISTA DE SÍMBOLOS

- E_p - Potencial de pitting (V)
 I_p - Corrente de pitting (A)
 I_o - Corrente de equilíbrio (A)
 I_{corr} - Corrente de corrosão (A)
 I_a - Corrente anódica (A)
 I_c - Corrente catódica (A)
 I_g - Corrente galvânica (A)
 j - Densidade de corrente (A/cm^2)
 K_c - Frequência das partículas que têm sucesso ao tentar transpor a barreira de potencial (s^{-1})
 R_n - Resistência de ruído eletroquímico (Ω)
 R_{sn0} - Resistência de ruído espectral com a frequência tendendo a zero (Ω)
 R_{sn} - Resistência de ruído espectral (Ω)
 R_p - Resistência de polarização (Ω)
 q_s - Carga na solução (C)
 q_M - Carga no metal (C)
 ΔG - Variação de energia livre (J)
 E - Potencial (V)
 E_0 - Potencial de meia célula (V)
 C_A^+ - Concentração dos íons que recebem eletrons na interface do eletrodo (mol/l)
 C_D - Concentração dos íons que perdem eletrons na interface do eletrodo (mol/l)
 Φ - Potencial (V)
 Φ_{corr} - Potencial de corrosão (V)
 η - Diferença entre o potencial real e o potencial de equilíbrio na interface do eletrodo (V)
 E_A - Energia de ativação (J)
 T - Temperatura (K)
 τ - Constante de tempo (s)
 Z - Impedância (Ω)
 C - Concentração de espécies (mol/l)
 P - Potencial (V)
 γ - Constante de transferência de massa (s^{-1})
 D - Constante de difusão (cm^2/s)

- β – Constante de geração de eventos (mol/Cl)
- R – Resistência (Ω)
- C – Capacitância (F)
- β – Percentagem do potencial total necessário para vencer a barreira energética
- b_a – Inclinação de Tafel anódica
- b_c – Inclinação de Tafel catódica
- B – Combinação das constantes de Tafel
- σ – Desvio padrão
- σ_v – Desvio padrão do sinal de tensão
- σ_I – Desvio padrão do sinal de corrente
- v_{cen} - Taxa da reação de espécies sob campo elétrico nulo
- R – Constante universal dos gases
- K – Constante de Boltzman
- h – Constante de Planck
- Ψ_v – Densidade espectral do sinal de tensão
- Ψ_I - Densidade espectral do sinal de corrente
- M^{n+} - Íons de um metal hipotético M
- F – Constante de Faraday
- a_{oxid} – Atividade das espécies oxidadas
- a_{red} - Atividade das espécies reduzidas
- λ – Taxa de geração de eventos
- λ_0 – Constante de ajuste de taxa de geração de eventos inicial
- m_0 – Memória inicial
- α_c – Constante de ajuste para memória da concentração
- α_p – Constante de ajuste para memória do potencial
- h – Constante da equação de geração de eventos

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Motivação

As principais motivações do estudo da corrosão estão ligadas aos danos à economia e à segurança pública.

O último estudo de custos nos EUA¹ feito em 1977-78 revelou que \$82 bilhões eram gastos em corrosão, sendo que um quarto deste total poderia ser evitado utilizando-se os conhecimentos e técnicas daquela época. Porém, de acordo com estimativas feitas pelo Battele Institute¹, os custos atuais de corrosão metálica nos EUA chegam a quase \$300 bilhões por ano. Estas cifras superam os custos totais causados por enchentes e fogo naquele país. Foi estimado também que 40% da produção total de aço destina-se apenas à substituição de peças corroídas. A indústria de petróleo dos EUA gasta mais de 2 milhões de dólares por dia devido à corrosão de estruturas enterradas - tubulações, tanques, estruturas metálicas, entre outras.

Rodovias, pontes, estradas de ferro para cargas e metrô, passarelas, portos, tubulações, plantas de tratamento para água, plantas de processamento químico, navios, sistemas de geração e transmissão de energia, entre outros, são exemplos de estruturas que são atingidas pela corrosão. A responsabilidade pela preservação dessa infraestrutura gigantesca é compartilhada entre os setores público e privado, uma vez que ambos têm a incumbência de construir, operar e manter em funcionamento o sistema produtivo do país. Estudos feitos nesta área são valiosos não só para o controle e entendimento da corrosão, como para o desenvolvimento de atividades de manutenção de toda a infraestrutura já existente.

Geralmente, problemas de corrosão não são facilmente identificáveis e uma vez que se agravam a medida que o tempo passa e a infraestrutura das grandes metrópoles tende a crescer ainda mais, estes problemas continuarão aumentando e inevitavelmente tornar-se-ão piores.

Além dos custos, a segurança pública é outra motivação para o estudo da corrosão. O aumento de infraestrutura e ameaças como chuvas ácidas e ação do tempo, entre outras, faz com que programas de controle de corrosão sejam cada vez mais importantes. A corrosão é a

principal causa de falhas em tubulações em todo o mundo. Quando uma tubulação falha, os resultados podem ser desastrosos: mortes, danos de propriedades e ao meio ambiente.

Sem manutenção todas as tubulações inevitavelmente deterioram. Entretanto, as técnicas disponíveis atualmente, desde a elaboração do projeto até a manutenção, garantem uma prorrogação indefinida à vida destas estruturas. De fato, estima-se que do total dos custos gastos em corrosão, dois terços são inevitáveis, entretanto considerando-se o exemplo dos EUA, \$100 bilhões poderiam ser economizados se a tecnologia existente fosse corretamente aplicada. Apesar desta quantia não incluir os investimentos, espera-se que a longo prazo, a utilização de técnicas e materiais modernos tenham um grande impacto positivo no combate à corrosão. Prova disto é a impressionante estimativa, revelada pelo mesmo estudo do Battele Institute¹, que mostra uma redução nos custos de corrosão equivalente a 4,2 % do PIB (Produto Interno Bruto) norte-americano quando comparados a 20 anos atrás.

Apesar de não existirem estudos completos no Brasil sobre os prejuízos causados pela corrosão é possível fazer uma estimativa utilizando-se um estudo global² feito pelo comitê T.P. Hoar (do Reino Unido) em 1970. Este estudo estima que o custo de corrosão para um país industrializado é de aproximadamente 3,5% do seu PIB. Levando-se em conta o PIB brasileiro de 1998³, atualmente o Brasil gastaria o equivalente a US\$27,1 bilhões com corrosão. Exemplos típicos da região de Santa Catarina podem ser apontados. A ponte Hercílio Luz⁴, patrimônio histórico de Florianópolis é uma das maiores pontes pênsil do mundo, com comprimento de 339,4 m pesando aproximadamente 5000 toneladas. A ponte foi inaugurada em 1926 e foi interdita em 1982 devido a graves problemas de corrosão que colocavam em risco a vida das pessoas (figuras 1 e 2).

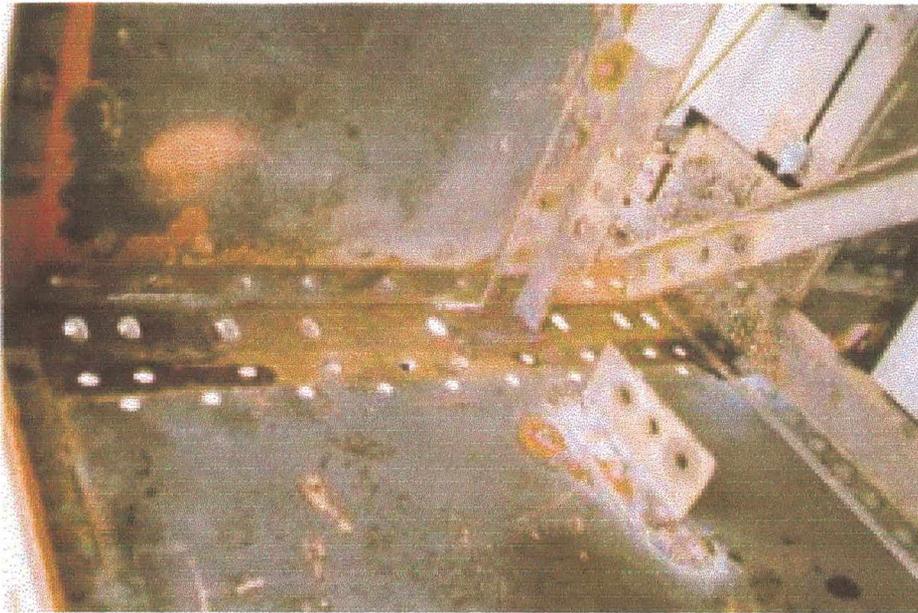


Figura 1 – Detalhe do estado da corrosão da longarina do lado sul da ponte Hercílio Luz



Figura 2 – Detalhe do estado da corrosão da corda superior da treliça vão 24 lado sul da ponte Hercílio Luz

Apesar da convicção de que a corrosão é um fenômeno inevitável, as técnicas atuais para combatê-la podem aumentar muito o tempo de vida das estruturas metálicas. O autor desta pesquisa acredita que apenas o melhor entendimento dos processos de corrosão levará ao

desenvolvimento de técnicas ainda mais eficazes de prevenção e combate, sendo esta crença outra grande motivação do presente trabalho.

1.2. Objetivos Específicos

Nesta tese, técnicas de ruído eletroquímico foram estudadas. Para isso, duas aplicações práticas foram apresentadas. Na primeira, três eletrodos idênticos foram imersos em uma solução e seus sinais livres (sem distúrbio externo) de tensão e corrente monitorados. A relação destes sinais gerou um parâmetro chamado resistência de ruído eletroquímico. Com este parâmetro foi calculada a taxa de corrosão e comparada com duas técnicas diferentes já consagradas. Ainda foram feitas análises no domínio frequência, procurando-se por padrões característicos em diferentes tipos de corrosão.

Na segunda parte do trabalho, o ruído eletroquímico foi utilizado para estudar a possível interação entre pontos sob corrosão localizada e suas vizinhanças, em uma superfície metálica. Para isso, foi construído um arranjo de eletrodos (25 eletrodos dispostos em 5 colunas e 5 linhas). Com o uso de um potenciostato, um eletrodo (ou mais) foi excitado por um sinal de tensão induzindo forte corrosão. Os eletrodos restantes do arranjo foram então analisados e as variáveis que causam ou inibem a propagação da corrosão detectadas e medidas.

Por fim, um modelo estocástico teórico para a geração de eventos em função das variáveis medidas foi proposto e implementado, na forma de um programa de computador, e então analisado.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. Introdução

Neste capítulo, os principais trabalhos na área de ruído eletroquímico (RE) são apresentados desde o seu surgimento, no fim da década de 60, até 1999. Uma evolução cronológica do conhecimento nesta área é mostrada na forma de resumos das publicações sobre o assunto.

RE é geralmente definido como flutuações dos sinais de tensão e corrente de eletrodos metálicos. Tipicamente estas flutuações tem baixa frequência e baixas amplitudes e são originadas por fenômenos determinísticos e estocásticos relacionados ao processo de corrosão.

2.2. Resumo das Publicações

Em 1968 Iverson⁵, com um voltímetro referenciado a um eletrodo inerte de platina, observou que metais como Alumínio, ligas de Alumínio, Magnésio, Ferro, aço ao Carbono e Zinco em circuito aberto, apresentavam sinais de tensão com diferentes amplitudes e frequências quando imersos em soluções corrosivas. Alumínio e Magnésio exibiram rápidas flutuações entre 1 e 2 Hz com amplitude maior que 100 μV . Ferro, aço e Zinco exibiram frequência típica de 0.2 a 0.6 Hz e amplitude entre 50 e 60 μV . O pesquisador também observou que adicionando inibidores ao sistema ou colocando um eletrodo inerte como platina, as flutuações praticamente desapareciam. Iverson concluiu que o ruído eletroquímico era característico do processo, ocorrendo no eletrodo e que portanto poderia ser utilizado para correlacionar corrosão. Este trabalho foi o marco inicial do estudo do RE.

Blanc *et al.*^{6,7,8} em 1977 publicaram resultados experimentais de ruído eletroquímico aos quais foram aplicadas as funções de correlação e autocorrelação. Nestes trabalhos, eles mostraram que as flutuações de corrente durante as reações de oxidação apresentavam comportamento $1/f$ em baixas frequências. Entretanto, em um dos artigos⁸ foi publicado que o ruído vindo do potenciostato influenciava significativamente a função correlação e, ainda, que estudos potenciostáticos não eram recomendáveis para interfaces com baixa impedância

eletroquímica, recomendando controle galvanostático para este tipo de aplicação. Estes trabalhos denotam desde cedo o interesse pelo domínio freqüência.

Blanc *et al.*⁹ em 1979 apresentaram resultados de estimativas espectrais derivadas de flutuações de tensão em eletrodos sob corrosão. Foi observado que impondo corrente anódica o ruído de baixa freqüência decrescia e como a evolução de hidrogênio também decrescia com o aumento da tensão anódica, concluíram que as flutuações randômicas poderiam ter alguma ligação com a evolução de hidrogênio. Deve ser observado que neste experimento foram utilizadas freqüências entre 1 e 10 Hz e o termo “baixas freqüências” significava aproximadamente 1 Hz. O mesmo grupo^{10,11} também publicou trabalhos sobre o ruído gerado durante a eletrocristalização. Estimativas de densidade espectral calculadas para curvas corrente x tempo coletadas durante eletrodeposição revelaram importante informação relativa à característica estrutural de eletrodepósitos.

Okamoto *et al.*^{12,13} em 1978 publicaram resultados experimentais de amostras de aço inox em soluções acidificadas com e sem adição de Cloro. Foram analisadas amplitude e freqüência características para cada combinação potencial-eletrodo. Este trabalho foi um dos pioneiros a observar que séries de corrente no tempo apresentavam uma série sucessiva de transientes (pites metaestáveis), como as geradas por um processo de Poisson. Os autores concluíram que quando a taxa de nucleação era suficientemente alta, a hipótese de Poisson poderia ser usada.

Bertocci^{14,15}, Bertocci e Kruger¹⁶ e Bertocci *et al.*¹⁷ em 1980 e 1981 estudaram o rompimento de filmes passivados, iniciação de pites e transpassivação analisando o espectro do ruído de corrente sob condições potencioestáticas. Nestes experimentos, os autores determinaram o ruído de fundo dos instrumentos e o subtraíram do sinal de corrente medido. Além disso, as flutuações de natureza randômica foram separadas do sinal determinístico de tensão aplicada pelo potencioestado. Por exemplo, foi calculado o espectro para eletrodos de alumínio em uma faixa de freqüência entre 1 Hz e 1 KHz em potenciais acima e abaixo do potencial de pite.

Abaixo do potencial de pite a amplitude do espectro do ruído foi indistinguível do ruído causado pela instrumentação. O espectro do sinal em tensões próximas do potencial de pite revelou grandes amplitudes particularmente em baixas frequências. Este incremento na amplitude do ruído, concluíram os autores, seria devido ao rompimento e reconstituição da camada de repassivação (pites metaestáveis). Como estes eventos eram caracteristicamente lentos, o conseqüente aumento do sinal aconteceu principalmente nas baixas frequências. Em potenciais maiores que o potencial de pites, a amplitude da corrente cresceu mais de duas vezes e isto foi associado à evolução de hidrogênio durante a formação dos pites. Foi detectado significativo aumento no sinal de ruído da corrente antes da propagação dos pites e estas flutuações foram atribuídas às mudanças locais de resistência do eletrodo. Estudos de ligas amorfas e cristalinas de Fe-Cr-Ni-P-B revelaram grande diferença de amplitude durante dissolução transpassiva. Neste caso os incrementos dos níveis de ruído para as ligas cristalinas, segundo os autores, foram resultado da grande susceptibilidade ao rompimento do filme de passivação devido a heterogeneidades de superfície originadas durante a cristalização.

Em 1981 Hladky e Dawson¹⁸ observaram as diferenças de sinal para corrosões localizadas do tipo pites e frestas e concluíram que as mesmas poderiam ser detectadas através do monitoramento da tensão em circuito aberto. Pites em amostras de Alumínio imersas em soluções de cloreto apresentaram períodos de ruído de aproximadamente 10 a 15 minutos com amplitudes de 0,1 mV, enquanto o sinal DC apresentou mudanças de 20 a 50 mV seguido por reconstituição exponencial. Estas mudanças paravam de acontecer por menos de 1 minuto enquanto a camada de óxido se reconstituía, correspondendo à repassivação e tipicamente levava 1400 segundos para alcançar o potencial quiescente. Incrementando-se a concentração de Cl⁻ a constante de tempo do comportamento cíclico era progressivamente reduzido. Corrosão por frestas entretanto, apresentou pequenos períodos de atividade com amplitude típica de 0,1 mV superposta a um sinal randômico (*drift noise*). Em seus experimentos, os pesquisadores

utilizaram eletrodos de aço ao carbono em soluções de NaCl com inibidor (NaNO_2) e NaCl com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Em outro trabalho¹⁹ os autores investigaram o espectro de baixa frequência do sinal de tensão e observaram amplitude constante dentro de uma faixa de baixas frequências (menores que 10 mHz) decrescendo em frequências mais altas. O espectro encontrado pareceu ser único para o tipo de corrosão e uma relação qualitativa foi observada entre a taxa de corrosão e a amplitude RMS (*Root Mean Square*) do ruído.

Alguns pesquisadores^{20,21} têm observado flutuações de sinal, tanto em ensaios potenciostáticos como galvanostáticos e os comportamentos destas flutuações têm sido associados a fenômenos eletroquímicos. Por exemplo, uma mudança rápida do potencial seguida por uma recuperação exponencial de forma cíclica é geralmente associada ao rompimento da camada de óxido seguida pela sua repassivação (pites metaestáveis). Este tipo de comportamento é geralmente encontrado em metais que passivam facilmente como Alumínio ou aço inox em soluções contendo o íon Cl^- .

Oscilações em alguns sistemas *redox* foram atribuídas a flutuações na concentração do eletrólito devido a mudanças locais no transporte de massa de espécies²². Jorne²³ sugeriu que em certos sistemas eletroquímicos, oscilações podem ocorrer devido à interferência entre a difusão de espécies absorvidas na superfície e reações químicas que podem resultar em flutuações químicas, que por sua vez, geram flutuações eletroquímicas características.

Keddam *et al.*²⁴ em 1983 estudaram a ruptura química da camada de passivação em Ferro, adicionando íons Cl^- . Em análise visual - com microscópio - da superfície do eletrodo os autores observaram que os maiores picos eram relativos aos maiores pites, que geralmente apresentaram forma esférica, com raio maior de 10 μm . Os autores notaram que para baixa atividade de pites, especialmente para o estado de passivação, o ruído de alta frequência inerente à instrumentação se tornava significativa, mascarando os resultados. O sinal da corrente do ruído eletroquímico, algumas vezes, revelou grande quantidade de atividade por pites, mesmo quando

o nível de corrente DC não era tão diferente de seu valor na passivação. Quando ocorria suficiente atividade por pites, um espectro com um limite de baixas frequências de ruído branco (componentes em todas as frequências) podia ser observado. Quando a atividade dos pites era muito baixa, esta parte do espectro ficava escondida atrás do ruído de fundo.

Em 1986 Hladky²⁵ patenteou um método para monitorar corrosão *on line*. Este aparato fazia a medida *in situ* do sinal de potencial livre entre dois eletrodos colocados no mesmo ambiente que a superfície de interesse. O sinal de tensão era então tratado e o espectro de potência calculado.

Eden *et al.*²⁶ em 1986 sugeriram a célula utilizando 3 eletrodos idênticos e um circuito para monitorar os sinais de tensão e corrente a circuito aberto. Em sua análise os autores assumiram o valor da relação dos desvios padrões da corrente e da tensão igual a R_p (resistência de polarização definida por Stern e Geary²⁷). Utilizando soluções ácidas e com inibidores em amostras, os autores concluíram que este tipo de análise, por sua facilidade de aplicação, por apresentar características não invasivas e por proporcionar uma boa estimativa de taxa de corrosão *on line*, era bastante recomendável tanto em laboratórios como em aplicações de campo, tais como plantas químicas. No artigo dos autores, não foram apresentados dados capazes de comprovar a correlação com outras técnicas, o estudo se referia tanto à corrosão uniforme (aço ao Carbono em soluções ácidas) como corrosão localizada (aço carbono com inibidor). Ainda em 1987 Eden *et al.*²⁸ patentearam uma forma de detectar o tipo de corrosão que estaria atacando determinado material. Eles chamaram o parâmetro inventado de *Pit Index*, o qual se tratava de uma relação do valor da corrente medida pela média desta corrente medida através de uma célula com três eletrodos idênticos (por exemplo) construídos com o mesmo material do metal de interesse. É importante salientar que apesar de observar comportamentos experimentais, os parâmetros indicadores de corrosão usados no trabalho destes pesquisadores foram puramente empíricos. Apesar de introduzir erros, a utilização de um terceiro eletrodo

(eletrodo de pseudoreferência) facilitou a análise dos resultados e esta idéia foi muito utilizada posteriormente.

Em 1987 Uruchurtu e Dawson²⁹ utilizaram amostras de Alumínio imersas em soluções de NaCl para estudar iniciação de pites. Medindo o sinal de ruído eletroquímico de potencial entre dois eletrodos idênticos ou entre um eletrodo de Alumínio e um eletrodo de referência do tipo SCE (*Saturated Calomel Electrode*) os autores observaram que ao se adicionar NaCl o sistema tornava-se ativo. Assim foi possível detectar o crescimento de pites ou o rompimento da camada de óxido seguido pela repassivação (pites metaestáveis). Depois de aplicar FFT (*Fast Fourier Transform*) e fazer a análise de densidade espectral eles concluíram que sistemas sob corrosão por pites apresentaram uma inclinação de decaimento de frequência de -20 dB/década ou menos. Para os casos onde esta inclinação é maior que -20 dB/década eles consideraram como sendo sistemas sob passivação ou corrosão uniforme.

Também em 1987, Simões e Ferreira³⁰ montaram uma célula com dois eletrodos idênticos de aço inox (AISI 304) e um eletrodo de referência SCE, imersos em uma solução naturalmente aerada de NaCl 3% e induziram corrosão localizada do tipo frestas. Com esta célula os pesquisadores mediram a corrente entre o par de eletrodos de aço inox e a tensão entre um destes eletrodos e o SCE. Apesar de não terem chegado a conclusões quantitativas, eles confirmaram que a existência de relação entre os sinais de tensão e corrente medidos. E ainda, que a corrente era mais sensível que o potencial para os processos ocorridos na superfície do material.

Em 1988 Searson e Dawson³¹ mediram ruído eletroquímico em amostras de aço ao Carbono com área exposta de 25 x 25 mm em uma solução de Hidróxido de Cálcio saturado com 20 g/l de Cloreto de Cálcio. Analisando o sinal de tensão entre dois eletrodos, no domínio tempo, eles concluíram que se tratava de um processo estocástico, exibindo comportamento $1/f^\alpha$ - decaimento da amplitude nas altas frequências. Os autores ainda acrescentaram que o tipo de

análise feita, utilizando um par de eletrodos idênticos, apesar de acrescentar complexidade ao sistema, por incluir no mínimo mais um processo catódico e outro anódico, parecia ser vantajoso uma vez que excluía a interferência de eletrodos de referência ou ruídos de instrumentação. No domínio frequência, observaram que os espectros do sinal de tensão, com decaimento de -20 dB/década ou menos, a partir da frequência de corte caracterizava corrosão por pites e decaimentos de -40 dB/década caracterizavam corrosão uniforme. Os autores ainda observaram neste trabalho, que o gráfico do sinal RMS ou o desvio padrão do sinal de tensão por tempo correlacionava os ensaios de perda massa, sugerindo uma determinação quantitativa da taxa de corrosão.

Em 1990 Roberge *et al.*³², com um circuito formado por duas amostras de aço carbono (1010) imersas em um frasco contendo NaCl 3% (condições deaeradas) e ligadas por um resistor de 1Ω , mediram a corrente que passava através das amostras com um voltímetro de alta impedância ligado a este resistor. Após apresentar resultados das amostras sob corrosão por frestas, por pites e depois adicionando inibidores, os autores concluíram que este circuito, pela sua simplicidade, poderia ser utilizado em campo. Porém neste trabalho nenhum parâmetro que fornecesse qualquer valor quantitativo de taxa de corrosão foi utilizado.

Em 1990 Miyata *et al.*³³ mediram as flutuações de corrente sob condições potencioestáticas em amostras de aço inox e metal amorfo a fim de estudar as diferenças de passivação e rompimento do filme protetor nestes dois materiais em solução de NaCl 3%. Concluíram que os tempos de repassivação e nascimento de eventos (pites) e a quantidade de fluxo de carga indicavam grandes dispersões. Essas características mostraram que o rompimento do filme de óxido, nascimento de pites e o processo de repassivação incluíam muitos fatores randômicos. Concluíram, ainda, que o nascimento de pites e a taxa de repassivação aumentava com o potencial e que a capacidade do material de reconstituir a camada de passivação fazia com

que o potencial de pites aumentasse. Pela sua alta taxa de repassivação, o aço amorfo apresentou melhor resistência à corrosão.

Ainda em 1990, Gabrielli *et al.*³⁴ fizeram uma revisão de artigos sobre aspectos probabilísticos relacionados à corrosão localizada e concluíram que corrosão por pites é largamente dominada por processos randômicos e sendo assim, as técnicas de aproximação estocástica apresentaram-se como uma poderosa ferramenta para esta análise.

Em 1991 Rothwell *et al.*³⁵ fizeram uma revisão de técnicas utilizadas para investigar taxa de corrosão em plantas químicas. Concluíram que o uso de eletrodos para medir perda de massa era bastante útil em exposições longas e ideal para plantas de aço carbono. Entretanto esta técnica era limitada por não fornecer taxa de corrosão instaneamente. O uso de sondas para medição de resistência, apesar de fornecer valiosa informação, apresentava o mesmo problema que os eletrodos de perda de massa e ainda era influenciado pela variação de temperatura. O uso da técnica de resistência de polarização (LPR) mostrou-se bastante confiável em meios condutivos, porém sua principal limitação estava na detecção de corrosão localizada. Sondas de Hidrogênio foram usadas para detectar a presença do H₂ que difundia-se através da parede da tubulação. Neste caso a reação catódica predominante no sistema era a evolução de H₂. A medida de EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) era uma evolução da técnica de LPR. Ao aplicar-se um sinal de frequência em uma faixa, tipicamente entre 0,05 Hz e 10 KHz, pôde-se determinar a taxa de corrosão. Além de fornecer o valor da R_p, esta técnica dava informações dos mecanismos da reação, uma vez que é possível obter um modelo aproximado. O uso de técnicas de RE apresentou a vantagem de ser não invasivas e portanto capazes de fornecer uma resposta muito mais fiel ao processo de corrosão do que qualquer sinal perturbativo, além de serem bastante indicadas para detectar mudanças no comportamento da planta. Os autores concluíram que a utilização simultânea de técnicas complementares como LPR, RE e EIS apresentaram-se como o método mais confiável para monitoramento da taxa de corrosão.

Em 1991 Eden *et al.*³⁶ utilizaram as técnicas de ruído eletroquímico para monitorar um corpo de prova sob corrosão por tensão fraturante (SCC – *Stress Corrosion Cracking*). Em sua célula os pesquisadores monitoraram o sinal de potencial em um eletrodo (ASTM G38 e G39) sob tensão mecânica e o sinal de corrente de um eletrodo de mesmo material, ambos referidos a um terceiro eletrodo (do mesmo material). Os autores concluíram que tanto o monitoramento da tensão como o da corrente em circuito aberto constituíam um método extremamente sensível para a iniciação e propagação de falhas por SCC.

Em 1992 Rothwell *et al.*³⁷ utilizaram as técnicas de LPR e EIS, para comparar com os resultados da utilização de RE, do qual calcularam a resistência de ruído (R_n) e *Pit Index* (PI). Em seus experimentos os pesquisadores utilizaram soluções de NaCl e H₂SO₄ com eletrodos de aço inox e aço ao Carbono. Os autores, concluíram que o parâmetro R_n segue a resistência de polarização R_p o que resulta em uma boa aproximação da taxa de corrosão uniforme e que o PI fornece um bom indicativo do nível de corrosão localizada. Os autores ainda citaram que as técnicas de RE possuem as vantagens de serem não invasivas e não influenciadas pela condutividade da solução, porém a variedade de resultados gerados pelas diferentes técnicas também sugeriu que a melhor maneira de obter resultados confiáveis é através da aplicação de mais de uma técnica.

Em 1992 Lumsdem *et al.*³⁸ analisaram o sinal de corrente e de tensão do ruído eletroquímico calculando os valores RMS em circuito aberto de amostras de aço ao Carbono imersas em solução neutra de 0,5 M NaCl. O autor concluiu que os valores medidos apresentaram forte correlação com a taxa de corrosão. Acrescentou ainda, que a corrente era um indicador muito mais sensível que a tensão para variações na taxa de corrosão.

Em 1992 Monticelli *et al.*³⁹ analisaram o sinal de ruído eletroquímico de tensão através do espectro de potência em amostras de Alumínio na ausência e presença de diferentes inibidores de corrosão. Neste trabalho os pesquisadores concluíram afirmando que a técnica era consistente

e poderia ser utilizada para detectar corrosão, sendo que para corrosão uniforme a inclinação da curva era de aproximadamente -20 dB/década. Os resultados encontrados foram diferentes dos apresentados por Searson e Dawson³¹. Os autores ainda afirmaram que sob corrosão localizada, com o nascimento de eventos que se tornariam pites, o nível do sinal aumentaria, fazendo com que a curva de espectro de potência fosse interpolada por duas retas de inclinações diferentes (aproximadamente -10 e -20 dB/década).

Em 1993 Mansfeld e Xiao⁴⁰ mediram os sinais de RE (tensão e corrente) de amostras de Ferro em solução de NaCl 0,5 M por 24 horas. Os autores calcularam a resistência de ruído R_n e compararam com a resistência de polarização medida nas mesmas amostras e obtiveram boa correlação. Ainda neste trabalho os pesquisadores calcularam o *Pit Index* e detectaram que este parâmetro não mostrou-se confiável. Fazendo os cálculos de PSD, detectaram que a regra sugerida por Searson e Dawson³¹, de que processos que apresentam curvas de densidade espectral com inclinação de -20 dB/décadas ou menos seriam característicos de corrosão localizada, nem sempre era verdadeira.

Em 1993 Roberge⁴¹ analisou o sinal de ruído eletroquímico de tensão originado por amostras de Alumínio em solução salina através de duas técnicas baseadas na natureza estocástica do sinal. Na primeira, a qual chamou de SPD (*Stochastic Process Detector*), foram extraídos os picos do sinal sendo estes tratados como simples eventos e então um histograma foi construído. Depois das flutuações de potencial terem sido separadas como distribuição da população de picos, foram plotadas como distribuições acumuladas. Na segunda, Roberge utilizou a técnica R/S, onde $R(s,t)$ está relacionado com a faixa de variação sequencial dos pontos incrementados por um valor s e tempo t , e $S(s,t)$ está relacionado com a raiz quadrada da variância da amostra sequencial. Em suas conclusões, o autor escreveu que ambas as técnicas foram capazes de detectar a natureza estocástica e determinística dos sinais e sustentou a idéia de utilizar estas técnicas para caracterizar as “assinaturas” ou “impressões digitais” do RE. É

técnicas para caracterizar as “assinaturas” ou “impressões digitais” do RE. É importante salientar que o autor sugeriu como modelo do processo de corrosão por pites: i) nucleação do pite, ii) nascimento do pite, iii) término do crescimento do pite, iv) repassivação, sendo os passos i e iii) estocásticos. Em 1994, utilizando o SPD, Roberge⁴² analisou amostras de Alumínio em solução 3% de NaCl e definiu um novo parâmetro, o qual indicava o grau de correlação entre o processo em estudo e um processo completamente randômico. Neste trabalho ele observou três diferentes tipos de sinais: determinístico, estocástico e um terceiro definido como um meio termo, ou seja, nem determinístico nem estocástico. Comparando com resultados de Searson e Dawson³¹ o autor concluiu que o SPD apresentava mais informações que os gráficos de densidade spectral e confirmou a técnica como sendo uma ferramenta para detectar comportamento estocástico. Além desta, nenhuma outra referência utilizou esta técnica.

Em 1993 Legat *et al.*⁴³ utilizaram três eletrodos (de aço ao Carbono e inox) para medir RE (sinais de corrente e tensão) em soluções ácidas e neutras com o íon Cl⁻. Os autores observaram que as amplitudes dos sinais de corrente e tensão, assim como o número de suas flutuações, detectavam taxas de corrosão elevadas. Os autores observaram melhor correlação entre o sinal de ruído de corrente e a taxa de corrosão do que o ruído de tensão e concluíram que a densidade espectral do sinal de ruído de corrente dentro do intervalo de 10 a 100 mHz poderia ser utilizada como uma medida exata de taxa de corrosão uniforme. Concluíram ainda, que o sinal de ruído de corrente é influenciado pela área do eletrodo, enquanto que o sinal de tensão é devido apenas a processos relativos à corrosão. Apesar de não apresentar resultados, acrescentaram que a análise do PSD do sinal de corrente e do sinal de tensão permitia a determinação do tipo de corrosão. O início de corrosão localizada gerava um alto ruído de tensão enquanto o sinal de ruído de corrente permanecia baixo. Elevadas densidades espectrais de potência dos sinais de corrente e da tensão eram características de corrosão uniforme.

Em 1995 Betocci *et al.*⁴⁴ simularam em computador o comportamento de um sistema sob corrosão. Os autores utilizaram um modelo elétrico de uma célula com três eletrodos (um de referência, um para o sinal de corrente e outro para o sinal de tensão) e ainda levaram em conta outros ruídos característicos de instrumentação. Eles se preocuparam em aplicar os métodos mais usuais na análise de ruído eletroquímico: espectro de potência e resistência de ruído. Em suas conclusões escreveram que do primeiro método era possível obter a amplitude média e a ocorrência de transientes e ainda que através deste método seria possível obter informações sobre a taxa de reconstituição do filme de óxido através do decaimento da resposta em frequência. Na segunda análise, eles concluíram que seria possível ter uma boa indicação da impedância do circuito e portanto da taxa de corrosão, porém como eram levadas em conta apenas as baixas frequências o valor da taxa de corrosão seria superestimado. Os autores sugeriram que o método seria ideal para comparar taxas de corrosão de mesmos materiais nas mesmas condições.

Mansfeld *et al.*⁴⁵ em 1996 observaram o efeito da simetria em eletrodos com análise de ruído eletroquímico com dois parâmetros: a resistência de ruído R_n e a resistência spectral de ruído com frequência tendendo a zero R_{sn} . Utilizando eletrodos com áreas expostas diferentes (20 e 200 cm²) e simulando defeitos (com pequenos furos) eles observaram que o valor do desvio padrão da tensão foi consistentemente menor nas amostras com defeitos em ambos os eletrodos e que a corrente nestas mesmas amostras foi sempre maior. Conseqüentemente os valores de resistência de polarização foram menores. Os autores encontraram resultados similares para as resistências R_n e R_{sn} , e concluíram que uma normalização deveria ser feita para evitar erros de diferenças de áreas dos eletrodos. Ainda neste artigo, os pesquisadores analisaram o rompimento de revestimento de proteção (polímero) entre amostras idênticas através de análise de ruído eletroquímico. Apenas puderam notar diferença nos valores monitorados de R_n quando a camada de proteção rompeu em ambos os eletrodos.

Em 1996 Fukuda *et al.*⁴⁶ fizeram um estudo do parâmetro n do espectro de frequência (o qual caracteristicamente apresenta comportamento f^n) do sinal de corrente de amostras de Ferro (99,9998% de pureza) e aço inox 304 em solução tampão de borato pH 8,5. Os autores primeiramente fizeram um pré-tratamento catódico e então deixaram as amostras passivarem e aplicaram tensão (através de um potenciostato) em uma faixa entre -1 e 1,5 volts adicionando íons Cl^- . Os autores concluíram que o valor n da inclinação do espectro da corrente para as amostras de Ferro eram dependentes do potencial e ainda, que os mesmos tornaram-se mais negativos com a adição de íons Cl^- . Para as amostras de aço inox, concluíram que os valores n da inclinação do espectro apresentaram um deslocamento negativo no momento da iniciação do pite.

Em 1996 Tan *et al.*⁴⁷ utilizaram a análise de RE para monitorar continuamente o processo de formação e destruição da película protetora de um inibidor de corrosão (imidazolina, o inibidor de corrosão mais usado em vasos de petróleo e gás) em amostras de aço ao Carbono em solução de NaCl 3%. Em seus experimentos os autores utilizaram o conceito da resistência de ruído R_n e compararam com as técnicas de LPR e impedância eletroquímica. Porém, antes do cálculo dos desvios padrões da corrente e da tensão eles processaram os sinais, a fim de eliminar a componente média do sinal. Em seus resultados encontraram ótima correlação entre as técnicas e concluíram que a técnica de RE é recomendável para o monitoramento da performance e resistência de inibidores de corrosão. Um detalhe importante deste artigo é que os autores utilizaram técnicas de filtros (PA – passa altas) para remover a componente média do sinal. Porém, na verdade, eles removeram esta componente juntamente com outras componentes de baixa frequência e não informaram todos os parâmetros necessários para a reprodução do filtro. Além disso o próprio cálculo dos desvios padrões, por si próprio, é uma forma de eliminar a componente média do sinal.

Em 1996 Hudson *et al.*⁴⁸ aplicaram técnicas de RE em amostras de aço inox SS410 em soluções com pH variando de 1 a 7. Os autores observaram neste trabalho que a resistência de ruído R_n apresentou valores consistentemente 3 vezes (em média) maiores que a resistência de polarização, e apesar desta discrepância, R_n de fato seguia R_p . Com a resistência de ruído apresentando valores muito maiores que R_p , ela não poderia ser utilizada na equação de Stern e Geary pois levaria a erros em média de três ordens de magnitude da taxa de corrosão. Os autores ainda testaram o *Pite Index* e observaram que este parâmetro não apresentou bons resultados em seus experimentos.

Em 1997 Bertocci *et al.*^{49,50,51} sugeriram um modelamento elétrico para os casos de dois ou três eletrodos, nos quais são medidos os sinais de tensão e corrente. Os autores primeiramente fizeram uma análise teórica do modelo⁴⁹, desenvolvendo equações para o domínio frequência. Posteriormente, fizeram medidas e compararam os resultados práticos com os teóricos. Finalmente, estenderam a análise, apontando possíveis erros de medição. Dentre outras conclusões, os autores definiram R_{sn} , como sendo um parâmetro fiel ao módulo Z das impedâncias da dupla camada dos eletrodos em estudo. Ainda concluíram que uma célula com dois eletrodos idênticos e com um eletrodo de referência livre de RE (SCE por exemplo) produz resultados de análise mais simples confiáveis.

Em 1999, Bertocci *et al.*⁵², estudaram a relação entre os gráficos de PSD e as variações temporais através de simulações computacionais. Os autores mostraram a dependência do PSD com a forma dos transientes no tempo, a distribuição estatística temporal e a distribuição de sua amplitude, quando estes parâmetros mostram comportamento randômico. Os autores concluíram mostrando a importância da análise por PSD, entretanto notificaram que algumas vezes os gráficos gerados foram ambíguos e por isso recomendaram que os sinais deveriam ser cuidadosamente analisados também no domínio tempo, quando possível.

2.3. Conclusões

Apesar de bastante numerosa, a literatura apresenta muitas contradições e empirismos. Poucos trabalhos apresentaram a utilização do parâmetro *Pit Index* com sucesso, o que descarta a sua utilização neste trabalho. A revisão bibliográfica apresentada mostrou a existência de muitos dados dispersos e isso prova a ineficiência experimental de muitos trabalhos.

A adoção de normas neste tipo de medida é fundamental, uma vez que cada ambiente apresentará uma relação diferente do sinal/ruído (ruído indesejável de interferência). Além disso, um monitoramento regular da intensidade dos sinais é bastante útil e deve ser feito quando possível para evitar erros gritantes por interferência dos equipamentos.

Muitos autores observaram a natureza estocástica dos processos de corrosão e tentaram modelá-los por processos simples como o de Poisson.

Finalmente, fica claro que as técnicas de RE representam uma poderosa ferramenta na análise de processos eletroquímicos. Entretanto, muitos esforços ainda devem ser feitos até chegar-se a conclusões científicas mais precisas. Até o momento, muitas observações foram feitas e teorias baseadas em intuição e empirismos aplicadas.

A evolução dos sinais de RE de tensão e corrente de cada material em cada sistema apresenta características únicas relativas ao processo eletroquímico que está ocorrendo na superfície sob corrosão e a busca de detalhes deste processo tem sido um objetivo comum dos pesquisadores deste campo do conhecimento.

Capítulo 3 – Aspectos Teóricos de Eletroquímica

3.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é fornecer ao leitor embasamento teórico necessário para o entendimento dos processos eletroquímicos abordados no presente trabalho. Ainda neste capítulo serão relacionados os fenômenos explorados por técnicas de medidas utilizadas no decorrer do trabalho.

3.2. Aspectos Eletroquímicos⁵³

Considerando um eletrodo de metal **M** imerso em uma solução contendo os íons **M⁺**. Uma vez que tanto a solução quanto o metal estão eletricamente neutros:

$$q_s = q_M = 0 \quad (1)$$

A equação (1) prima por simplicidade, uma vez que ela desconsidera efeitos indesejáveis secundários como a polarização da molécula da água (causada por sua assimetria).

Sob estas condições pode-se observar um comportamento puramente químico e a reação mais simples que pode acontecer é a transferência de cargas na interface do metal. Por exemplo, um íon **A⁺** recebendo um elétron **e**, transformando-se em uma nova substância **D**:



A termodinâmica determinará se esta reação é espontânea, uma vez que a tendência de um sistema natural é ir para o estado de menor energia:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

Onde ΔG é a variação de energia livre, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e E é o potencial da célula, que pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (4)$$

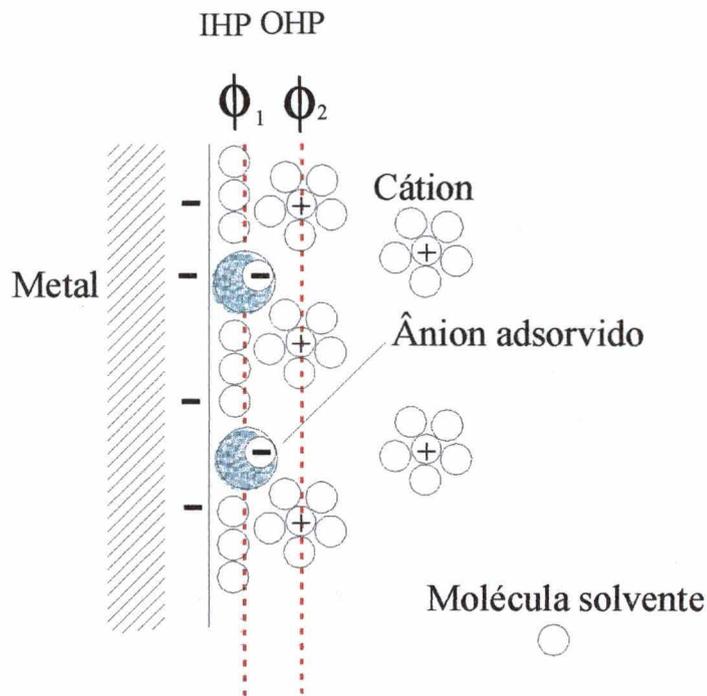


Figura 3 – Modelo proposto⁵⁴ para a dupla camada

O processo de um íon atravessar a dupla camada e receber o elétron tem o mesmo comportamento observado primeiramente por Arrhenius⁵⁴:

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (5)$$

Onde k representa a frequência com que este processo ocorre, E_A a energia de ativação necessária para atravessar a barreira de potencial e A é o fator de frequência. Adequando ao caso de estudo:

$$\bar{k} = A' e^{\Delta\bar{G}^{\ddagger}/RT} \quad (6)$$

onde $\Delta\bar{G}^{\ddagger}$ representa a energia livre de ativação. Apesar de corretas, as equações (5) e (6) são resultados de generalizações empíricas da realidade. Finalmente com mecânica estatística pode-se provar⁵⁴ que:

$$A' = \frac{KT}{h} \quad (7)$$

Onde E_0 é o potencial de meia célula e a_{oxid} e a_{red} são as atividades das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente.

O critério preciso para o equilíbrio na interface metal - solução é a completa igualdade dos potenciais eletroquímicos das espécies que atravessaram a barreira. Considerando que o campo é zero os potenciais químicos de A^+ devem ser iguais em ambos os lados da interface.

Como num processo de difusão, se existe diferença de potencial químico de espécies em duas regiões, então o gradiente do potencial químico atua forçando o processo de difusão⁵³.

A termodinâmica permite que a reação do eletrodo proceda espontaneamente. Se esta reação ocorrer, necessariamente ocorrerá o movimento de cargas através da interface.

É interessante perceber que o deslocamento de cargas se dá na interface metal - solução conhecida como dupla camada. O nome dupla camada é devido à formação de dois planos característicos. O plano interno, conhecido com IHP (*Inner Helmholtz Plane*) geralmente apresenta moléculas do solvente e íons ou moléculas adsorvidas, caracterizando o potencial ϕ_1 conforme indicado na figura 3. Logo após o IHP, vem a segunda camada, conhecida como OHP (*Outer Helmholtz Plane*), onde geralmente são encontrados os cátions circundados pelo solvente e neste plano, outro potencial ϕ_2 é característico. É importante verificar que a dupla camada tem comportamento análogo ao de um capacitor e por esta razão, geralmente a interface metal solução é modelada por este componente, entretanto esta configuração pode variar.

onde K e h são as constantes de Boltzman e Planck. Substituindo-se a equação (7) em (6) e multiplicando-se pela concentração c_{A^+} dos íons que recebem o elétron na interface do eletrodo obtém-se a taxa da reação de espécies sob campo elétrico nulo:

$$\vec{v}_{cen} = \frac{KT}{h} c_{A^+} e^{\Delta\bar{G}_c^{0+}/RT} \quad (8)$$

A segunda consequência que vem à tona é que com o deslocamento de cargas, por exemplo de um elétron do eletrodo até o íon na interface, o metal fica carregado negativamente. Isto implica no fato de que o sistema passa a ter influência de campos elétricos. Neste ponto recorre-se à definição da palavra “Eletroquímica”, na qual processos químicos ocorrem simultaneamente com processos elétricos.

Com a existência de um campo, o trabalho realizado pelo íon para atravessar a barreira de potencial deve ser considerado. A fim de simplificar a análise, assume-se que apenas os íons positivos estão presentes e que o caminho percorrido pelo mesmo compreende o início da interface até a superfície do metal.

Desconsiderando-se as interações entre cargas, a energia de ativação resume-se na barreira de potencial que o íon terá que atravessar na dupla camada. Supondo que a diferença de potencial que o íon terá de atingir seja $\Delta\phi$ pode-se observar, na figura 4, que apenas uma parte deste potencial é de importância: aquela capaz de realizar o trabalho necessário para atravessar a barreira de energia localizada aproximadamente no meio da dupla camada.

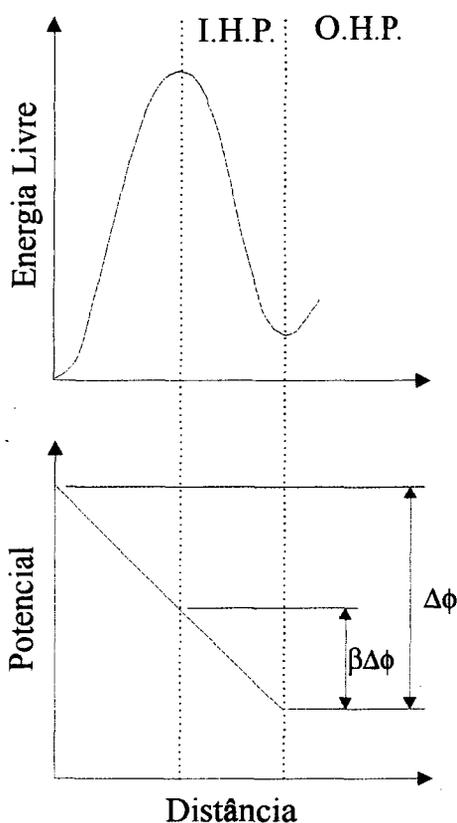


Figura 4 – Trabalho elétrico de ativação do íon e diferença de potencial, a qual ele deve atravessar para atingir o máximo da energia livre ⁵³

Pode-se então definir um parâmetro β como sendo um número maior que zero e menor que a unidade e fazer com que $\beta\Delta\phi$ seja o potencial relativo ao pico máximo da barreira de energia.

$$\beta = \frac{\text{distância através da dupla camada para vencer a barreira energética}}{\text{Largura total da dupla camada}}$$

Desta maneira a contribuição elétrica para a energia de ativação é $\beta F\Delta\phi$ para o caso da reação direta



e

$$(1-\beta)F\Delta\phi \quad (9a)$$

para a reação inversa. Na presença do campo a energia total para a passagem do elétron do metal até o íon positivo (para a reação direta) é igual a energia química de ativação mais a parcela elétrica:

$$\left(\Delta\vec{G}^{0\pm}\right)_d = \Delta\vec{G}_c^{0\pm} + \beta F \Delta\phi \quad (10)$$

e a taxa com que o processo de um elétron do metal encontra um íon da solução será:

$$\left(\vec{v}_e\right)_d = \frac{KT}{h} c_{A^+} e^{-\Delta\vec{G}^{0\pm}/RT} \quad (11)$$

neste caso, se as unidades da concentração c_{A^+} forem moles por centímetro quadrado, as unidades da taxa serão moles por centímetro quadrado por segundo. Finalmente, a equação (10) pode ser rearranjada na forma:

$$\left(v_e\right)_d = \vec{k}_c C_{A^+} e^{-\beta F \Delta\phi / RT} \quad (12)$$

onde \vec{k}_c é a frequência das partículas que têm sucesso ao tentar atravessar a barreira. Esta porção é independente da concentração C_{A^+} . Aqui também é conveniente lembrar que:

$$i(\text{Amp}) = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}} \right) \quad (13)$$

$$\frac{Q}{nF} \left(\frac{\text{coulombs}}{\text{coulombs/mol}} \right) = N(\text{moles}) \quad (14)$$

e conseqüentemente:

$$v \left(\frac{\text{moles}}{\text{segundo}} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (15)$$

adequando-se a equação (13) a (10):

$$v \left(\frac{\text{moles}}{\text{segundo} \cdot \text{cm}^2} \right) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (16)$$

onde j é a densidade de corrente em A/cm^2 .

Assim, a equação (11) pode ser representada de duas formas, sendo a primeira dependente da concentração e descrita pela densidade de corrente:

$$\left(\vec{j}\right)_d = F \vec{k}_c C_{A^*} e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad (17)$$

ou descrita apenas pela corrente:

$$\left(\vec{i}\right)_d = \left(\vec{i}\right)_{cat} = nFA \vec{k}_c C_{A^*} e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad (18)$$

generalizando-se para o caso da reação inversa:

$$\left(\vec{i}\right)_i = \left(\vec{i}\right)_{an} = nFA \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F \Delta \phi / RT} \quad (19)$$

Onde a corrente de reação direta $\left(\vec{i}\right)_d$ é também conhecida por corrente catódica representada por $\left(\vec{i}\right)_{cat}$ e a corrente de reação inversa $\left(\vec{i}\right)_i$ é a corrente anódica, representada por $\left(\vec{i}\right)_{an}$.

É importante observar neste ponto que se nenhuma fonte externa for aplicada ao sistema, a equação (9) deve atingir um equilíbrio. Em outras palavras, existirá uma diferença de potencial $\Delta \phi$ na qual a taxa de perda de elétrons no eletrodo é igual a taxa de ganho dos mesmos.

Como primeiramente sugerido por Butler⁵³, pode-se definir uma relação para a corrente de equilíbrio i_0 , a qual representa a cinética da reação na interface do eletrodo:

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} \quad (20)$$

$$i_0 = nFA \vec{k}_c C_{A^*} e^{-\beta F \Delta \phi / RT} = nFA \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F \Delta \phi / RT} \quad (21)$$

Onde C_D é a concentração de espécies que perdem elétrons na interface do eletrodo.

As equações (20) e (21) são portanto o ponto de início para o estudo das reações de interface ou, no caso, corrosão. Outra peculiaridade desta corrente de equilíbrio é que ela não

pode ser medida de forma direta, justamente por ser uma corrente local seu *loop* é fechado na interface.

Para existir um *loop* de corrente pelo eletrodo, é preciso aplicar uma fonte externa, por exemplo de tensão, para causar uma situação de desequilíbrio:

$$i = \vec{i} - \bar{i} = nFA \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT} - nFA \vec{k}_c C_{A^+} e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \quad (22)$$

onde i é a corrente for a de equilíbrio e $\Delta\phi$ é o potencial for a do equilíbrio na interface.

Considerando potencial de equilíbrio $\Delta\phi_e$ pode-se definir :

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (23)$$

onde η é a diferença entre o potencial real e o potencial de equilíbrio na interface do eletrodo,

no qual $\vec{i} = \bar{i}$. Isso permite que a equação (22) seja reescrita:

$$i = \left\{ FA \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi_e/RT} \right\} e^{(1-\beta)F\eta/RT} - \left\{ FA \vec{k}_c C_{A^+} e^{\beta F\Delta\phi_e/RT} \right\} e^{\beta F\eta/RT} \quad (24)$$

entretanto, os termos dentro das chaves podem ser substituídos pela corrente de equilíbrio i_0 , de modo que a equação 24 pode ser reescrita:

$$i = i_0 \left[e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{\beta F\eta/RT} \right] \quad (25)$$

A equação (25) é conhecida como equação de Butler-Volmer. Ela mostra como a corrente na interface metal-solução depende da diferença η de potencial. Pequenas variações em η produzem grande variação na corrente i .

3.3. Resistência de Polarização

O interesse e a necessidade de medir taxa de corrosão são bastante antigos. Em 1938, Wagner e Traud⁵⁵ escreveram um artigo que é considerado o precursor da teoria de potenciais mistos. Até a década de cinquenta, muitos outros pesquisadores^{56,57,58} já haviam apresentado

resultados interessantes nesta área. Em 1957 Stern e Geary²⁷ mostraram que existia uma relação linear entre potencial e corrente próximo ao potencial de corrosão, o que acabou sendo o alicerce que faltava para a descoberta do método da resistência de polarização para medir taxa de corrosão. Detalhes históricos importantes deste método assim como a introdução de conceitos modernos, foram apresentados por Mansfeld⁵⁹, na qual a análise matemática mostrada nesta parte do trabalho foi baseada.

Os tratamentos modernos de comportamento de corrosão em metal usam os conceitos da teoria de potenciais mistos (Wagner e Traud⁵⁵), que postula que a reação de corrosão é o resultado de duas ou mais reações eletroquímicas parciais, em princípio, independentes. Para o caso de corrosão de um metal Me em um meio ácido a reação pode ser escrita como:



que é resultado de uma reação anódica (oxidação):



e uma reação catódica (redução):



Contrariando a antiga “teoria de elementos locais”, assume-se que as reações anódicas e catódicas podem e ocorrerão em qualquer ponto de superfície em constante mudança com a distribuição estatística da localização e do tempo da reação individual⁵⁵. Isso significa que, para o caso da dissolução do Zinco numa solução ácida:



dois íons Hidrogênio são descarregados em dois pontos diferentes na superfície do metal formando uma molécula de Hidrogênio enquanto o Zinco é simultaneamente oxidado em um

ponto diferente. Dois elétrons são transferidos do Zinco para os pontos da redução dos íons de Hidrogênio.

A interação entre as reações de oxidação e redução ocorrendo em metais sob corrosão pode ser descrita com base na teoria de potenciais mistos utilizando as conhecidas relações entre corrente (taxa da reação) e potencial^{60,61}. Para o par de reações eletroquímicas:



que ocorrem simultaneamente, as relações entre corrente I e potencial Φ podem ser escritas como:

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1c}}\right) \right] \quad (32)$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{o2} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \right] \quad (33)$$

Cada uma das equações (30) e (31) tem um potencial reversível Φ_o e uma corrente de equilíbrio I_o , que representa a taxa da reação em unidades elétricas no potencial reversível Φ_o . As constantes b' nas equações (32) e (33) dependem dos mecanismos da reação. As correntes parciais I_{1a} e I_{1c} relacionam-se às reações direta e inversa da equação (30) enquanto que I_{2a} e I_{2c} relacionam-se à reação da equação (2). Correntes anódicas são, por definição, positivas e correntes catódicas negativas.

Em um mecanismo usual de corrosão a dissolução do metal :



é acompanhada pela redução de algumas espécies como íons de Hidrogênio (prótons):



água:



ou oxigênio:



O potencial Φ_{corr} , que o metal vai adquirir em um ambiente corrosivo é o seu potencial de corrosão. É um potencial misto que precisa estar entre os potenciais reversíveis das reações individuais, equações (30) e (31):

$$\Phi_{o1} < \Phi_{corr} < \Phi_{o2} \quad (37)$$

Para um metal corroer em um meio ácido, seu potencial reversível Φ_{o1} deve ser mais negativo que Φ_{o2} do eletrodo de Hidrogênio.

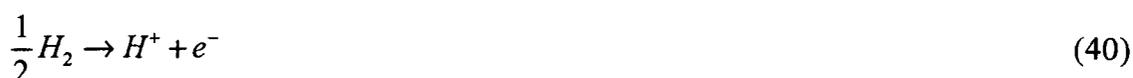
De acordo com a teoria de potenciais mistos a corrente I em qualquer potencial Φ é a soma de todas as correntes parciais das reações nas equações (30) e (31):

$$I = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} = I_{o1} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1c}}\right) \right] + I_{o2} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \right] \quad (38)$$

Uma vez que o potencial misto ou de corrosão Φ_{corr} , equação (37), deve estar entre os potenciais reversíveis Φ_{o1} e Φ_{o2} , na maioria dos casos pode-se desprezar a redução do íon metálico (I_{1c}):



a reação de oxidação do hidrogênio (I_{2a}):



e a equação (38) é, então, reduzida a:

$$I = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{2c} = I_{o1} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) - I_{o2} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \quad (41)$$

No potencial de corrosão Φ_{corr} a corrente externa é zero e portanto:

$$I_{1a}(\Phi_{corr}) = |I_{2c}(\Phi_{corr})| = I_{corr} \quad (42)$$

onde I_{corr} é a corrente de corrosão. De acordo com as equações (41) e (42), a corrente de corrosão

I_{corr} pode ser expressa como:

$$I_{corr} = I_{o1} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) = I_{o2} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o2}}{b'_{2a}}\right) \quad (43)$$

combinando as equações (41) e (43):

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{corr}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{corr}}{b'_{2a}}\right) \right] \quad (44)$$

Neste ponto é muito importante lembrar que a equação (43) assume⁶² que:

- As equações de cinética eletroquímica (1 a 25) são aplicáveis;
- Quedas de potencial devido à resistência ôhmica no eletrólito e possíveis filmes óxidos na superfície são nulas;
- Ausência de polarização de concentração;
- O potencial de corrosão está afastado dos potenciais reversíveis das duas reações (equações 30 e 31);
- A superfície inteira do metal apresenta reações anódicas e catódicas (um catodo e um anodo) ao invés de se comportar como um mosaico de áreas anódicas e catódicas separadas;
- Não existem reações secundárias ocorrendo;

Modificações nas equações básicas, devido à ocorrência de alguns destes itens foram abordadas por Mansfeld⁵⁹.

A relação entre corrente e potencial da equação (44) pode ser representada por um gráfico em escala semilogarítmica como na figura 5. A curva em linha sólida vermelha demonstra a polarização medida. Observa-se que desta curva não pode ser extraída nenhuma informação sobre as reações parciais de redução do metal (I_{1c}) e oxidação do Hidrogênio (I_{2a}). Pode-se medir nesta curva a inclinação da região linear da curva de polarização e extrair daí as chamadas inclinações de Tafelⁱ, que são os valores de b_{1a} e b_{2c} . As correntes I_{o1} e I_{o2} podem ser obtidas por extrapolação, desde que se conheça os valores de Φ_{o1} e Φ_{o2} .

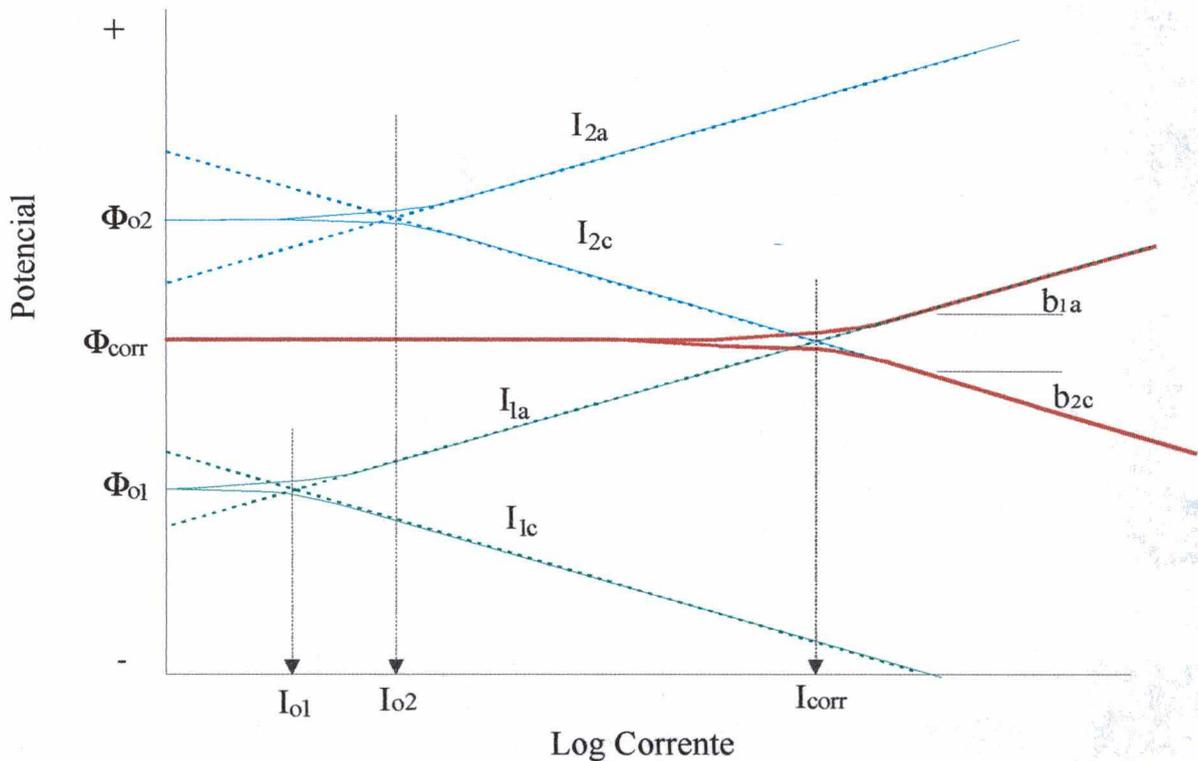


Figura 5 – Curva de polarização teórica para um metal corroendo mostrando as interações das reações de redução e oxidação envolvidas no processo de corrosão

O mais importante para os estudos de corrosão é o fato de que a corrente de corrosão I_{corr} pode ser obtida a partir da figura 5 como sendo a intersecção das curvas anódica e catódica de Tafel no potencial de corrosão Φ_{corr} (método de extrapolação de Tafel). Com a corrente de corrosão I_{corr} e a área do eletrodo de teste pode-se então calcular a taxa de corrosão.

ⁱ A inclinação de Tafel b está relacionada com a contante b' por $b=2.303 b'$

Como primeiramente indicado por Wagner e Traud⁵⁵ e discutido mais tarde por Oldham e Mansfeld^{63,64}, a forma da equação (44) sugere outra possibilidade para medir a taxa de corrosão. Diferenciando a equação (44) em relação ao potencial^{64,65}, tem-se:

$$\frac{\partial I}{\partial \Phi} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{\Phi - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2a}} \exp\left(\frac{\Phi_{o2} - \Phi}{b'_{2a}}\right) \quad (45)$$

No potencial de corrosão ($\Phi = \Phi_{corr}$) o gradiente da curva corrente x potencial torna-se:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi}\right)_{\Phi_{corr}} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o1}}{b'_{1a}}\right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2a}} \exp\left(\frac{\Phi_{o2} - \Phi_{corr}}{b'_{2a}}\right) \quad (46)$$

rearranjando-se a equação (43) na forma:

$$I_{o1} = I_{corr} \exp\left(\frac{\Phi_{o1} - \Phi_{corr}}{b'_{1a}}\right) \quad (43 a)$$

$$I_{o2} = I_{corr} \exp\left(\frac{\Phi_{corr} - \Phi_{o2}}{b'_{2c}}\right) \quad (43 b)$$

substituindo-se na equação (46):

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi}\right)_{\Phi_{corr}} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \quad (47)$$

A equação (47) mostra que a corrente de corrosão I_{corr} pode ser calculada com a inclinação da curva corrente x potencial no potencial de corrosão com as constantes b'_{1a} e b'_{2c} . Sabendo que estas constantes são relacionadas com as inclinações de Tafel anódica b_a e catódica b_c por:

$$b_a = 2,303b'_{1a} = \frac{\partial \Phi}{\partial \log I_{1a}} \quad (48 a)$$

$$b_c = 2,303b'_{2c} = \frac{\partial \Phi}{\partial \log I_{2c}} \quad (48 b)$$

A equação (47) pode então ser formulada como:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \Phi}\right)_{\Phi_{corr}} = I_{corr} \left(\frac{2,303(b_a + b_c)}{b_a b_c}\right) \quad (49)$$

que relaciona apenas parâmetros determinados experimentalmente. Geralmente a equação (49) é encontrada na forma $\frac{\partial \Phi}{\partial I}$ e conhecida como técnica da resistência de polarização. Definindo a resistência de polarização R_p como :

$$R_p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial I}\right)_{\Phi_{corr}} \quad (50)$$

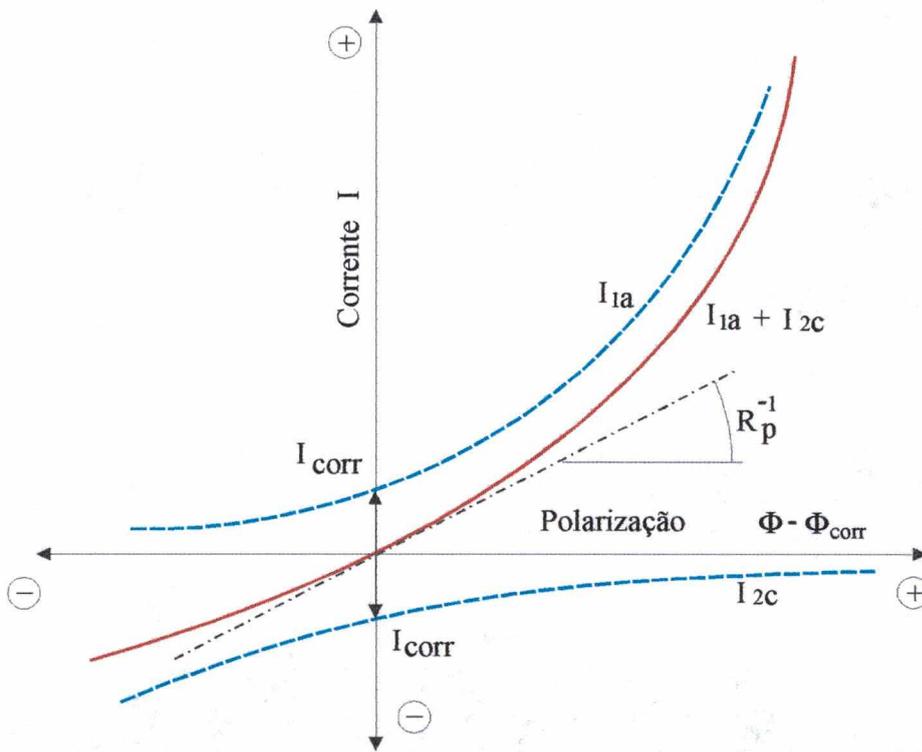


Figura 6 – Corrente como função linear da polarização mostrando a superposição das correntes parciais I_{1a} e I_{2c} para uma curva de polarização medida e a determinação da resistência de polarização

Pode-se ainda combinar as constantes :

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (51)$$

e finalmente a corrente de corrosão pode ser calculada como

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{\partial I}{\partial \Phi} \right)_{\Phi_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (52)$$

A figura 4 mostra a curva de polarização da corrente x potencial indicando a resistênciade polarização R_p .

A técnica de medição de taxa de corrosão por meio de resistência de polarização foi alvo de estudo até o início da década de setenta. Neste período, além da técnica se consolidar, empresas começaram a produzir equipamentos comerciais, o que atualmente possibilita a medição de forma completamente automatizada.

3.4. Resistência de Ruído

Nas décadas de oitenta e noventa, muitos pesquisadores começaram a publicar uma quantidade expressiva de artigos^{18-19,26,29-31,35-42} sobre um novo parâmetro determinado experimentalmente, o qual era baseado na medida simultânea de potencial e corrente em dois ou três eletrodos construídos do mesmo material.

Os sinais de tensão e corrente eram medidos e a relação dos seus desvios padrões era calculada a fim de determinar a resistência de ruído que quando comparada à resistência de polarização R_p parecia ter forte correlação.

Um fato curioso é que por aproximadamente 10 anos, a técnica de ruído eletroquímico não teve nenhuma explicação teórica convincente. A primeira tentativa veio apenas em 1994, quando Bierwagen⁶⁵ tentou uma derivação por análise de ruído puro, apresentada a seguir.

Supondo-se ter um sinal x descrito por uma função densidade probabilidade contínua $f(x)$ que é estacionária, independente do tempo e tem seu momento definido por:

$$\langle x^m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^m f(x) dx \quad (53)$$

Fazendo-se $\langle x \rangle$ a média de x e $\langle x^2 \rangle$ a média de x^2 , a variável $(x - \langle x \rangle)$ tem média zero, mas a variância de x :

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (54)$$

é diferente de zero. Deixando $x(t)$ ser o valor do ruído no tempo t e $x(t + \tau)$ seu valor no tempo $(t + \tau)$, a função autocorrelação $A_x(\tau)$ de x é descrita por:

$$A_x(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)x(t + \tau)dt = \langle x(t)x(t + \tau) \rangle \quad (55)$$

A função intensidade spectral ou função densidade spectral de potência $S_x(\omega)$, nesta situação é relacionada com $A_x(\tau)$ pelo teorema de Weiner-Khintchine⁶⁵:

$$S_x(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A_x(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} A_x(\tau)\cos(\omega\tau)d\tau \quad (56)$$

A equação (56) é válida desde que $A_x(\tau)$ seja uma função par. A partir daqui pode-se escrever⁶⁶:

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} S_x(\omega)d\omega = \sigma^2 + \langle x \rangle^2 \quad (57)$$

para um específico intervalo Θ :

$$\langle x \rangle_{\Theta} = \frac{1}{\Theta} \int_0^{\Theta} x(t)dt \quad (58)$$

para uma fonte de ruído estacionário tem-se:

$$S_x(0) = \lim_{\Theta \rightarrow \infty} 2\Theta \langle x^2 \rangle_{\Theta} = 2\Theta (\sigma_{\Theta}^2 + \langle x \rangle_{\Theta}^2) \quad (59)$$

Neste ponto Bierwagen⁶⁵ mostrou um circuito R L com uma fonte de ruído, caracteristicamente encontrado em análises de ruído térmico e continuou a dedução:

$$S_i(\omega) = \frac{S_v(0)}{R_n^2 + \omega^2 L^2} \quad (60)$$

Onde $S_i(\omega)$ e $S_v(\omega)$ são as funções densidade spectral para o ruído de corrente e tensão e R_n é a resistência de ruído do sistema. Fazendo-se o cálculo para o limite em baixas frequências:

$$S_i(0) = \frac{S_v(0)}{R_n^2} \rightarrow R_n^2 = \frac{S_v(0)}{S_i(0)} = \frac{2\Theta(\sigma_v^2 + \langle V \rangle^2)}{2\Theta(\sigma_i^2 + \langle I \rangle^2)} = \frac{\sigma_v^2 + \langle V \rangle^2}{\sigma_i^2 + \langle I \rangle^2} \quad (61)$$

subtraindo-se a tensão e corrente médias, os desvios padrões não são afetados. O autor concluiu então:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (62)$$

Sob o ponto de vista matemático, o autor⁶⁵ demonstrou a relação do potencial e da corrente quando a frequência tende a zero. Em outras palavras ele aplicou a lei de Ohm. A importância deste artigo deve-se ao fato de que o autor lançou a idéia de um modelo elétrico que descrevesse o fenômeno, assim como é feito com a resistência de polarização R_p .

Em 1995 Chen e Bogaerts⁶⁷, fizeram uma dedução para um eletrodo corroendo ligado a um outro eletrodo idêntico. Baseados nas equações eletroquímicas mostradas na parte inicial deste capítulo chegaram ao resultado $R_p = R_n$.

Eles partiram de algumas suposições:

- A reação é causada apenas pelo gradiente químico (*activation controlled*) e é espontânea (assim pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer).
- O potencial do eletrodo de trabalho está longe dos potenciais de equilíbrio das reações anódica e catódica individuais.
- As reações já atingiram a estabilidade e estão em equilíbrio (o eletrodo já passou algum tempo dentro da solução).

Os autores, então consideraram que o potencial de corrosão e a corrente galvânica entre os dois eletrodos podem ser definidos pelas suas medidas consecutivas no tempo, calculando-se a média:

$$V_{corr} = \frac{\sum_{t=1}^n V_t}{n} \quad (63)$$

$$I_g = \frac{\sum_{t=1}^n I_t}{n} \quad (64)$$

Onde n é o número de amostras medidas. Considerando-se que a corrente medida é a soma das correntes catódica e anódica:

$$I_t = I_{a,t} + I_{c,t} \quad (65)$$

no potencial de corrosão eles definiram as correntes anódica e catódica:

$$I_a = I_{corr} \quad (66)$$

$$I_c = -(I_{corr} - I_g) \quad (67)$$

Desta forma eles reescreveram a equação (25), já arranjada com as constantes de Tafel, para a situação onde apesar de estar no potencial de corrosão, existem variações randômicas no potencial, gerando correntes galvânicas (para um par de eletrodos ligados).

$$I_t = I_{corr} e^{\frac{2,303}{b_a}(V_t - V_{corr})} - (I_{corr} - I_g) e^{\frac{2,303}{b_c}(V_t - V_{corr})} \quad (68)$$

Como para corrosão uniforme o potencial instantâneo de corrosão não varia para valores muito diferentes do potencial de corrosão, é razoável expandir as exponenciais por série de Taylor de primeira ordem apenas:

$$e^{\frac{2,303}{b_a}(V_t - V_{corr})} \approx 1 + \frac{2,303}{b_a}(V_t - V_{corr}) \quad (69)$$

$$e^{\frac{2,303}{b_c}(V_t - V_{corr})} \approx 1 + \frac{2,303}{b_c}(V_t - V_{corr}) \quad (70)$$

substituindo as equações (69) e (70) em (68):

$$I_t - I_g = 2,303(V_t - V_{corr}) \left(\frac{I_{corr}}{b_a} + \frac{I_{corr} - I_g}{b_c} \right) \quad (71)$$

Se a corrente galvânica I_g for desprezível quando comparada à corrente de corrosão, a equação (71) pode ser simplificada:

$$V_t - V_{corr} = R_p(I_t - I_g) \quad (72)$$

Onde R_p é a resistência de polarização conforme equação (52).

Substituindo-se a equação pela fórmula do cálculo do desvio padrão tem-se:

$$\sigma_v = \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (V_t - V_{corr})^2}}{n} = R_p \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (I_t - I_g)^2}}{n} = R_p \sigma_I \quad (73)$$

e finalmente:

$$R_n = R_p = \frac{\sigma_v}{\sigma_I} \quad (74)$$

A dedução de Chen e Bogaerts⁶⁷ foi obtida levando-se em conta algumas suposições, da mesma forma que foi feita a dedução de R_p . Apesar dos autores terem levado em conta apenas um eletrodo corroendo, esta dedução pode ser facilmente estendida para um caso real quando dois eletrodos estão corroendo. Entretanto, em um artigo recente Tan⁶⁸ contestou este detalhe da dedução de Chen e Bogaerts⁶⁸ e mostrou uma nova dedução, no caso para um sistema real com dois eletrodos construídos com o mesmo material, nas mesmas condições:

Considerando-se os eletrodos El_a e El_b o autor postulou:

$$V_a(t) = V_{DC}(t) + V_{a,ruído} \quad (75)$$

$$V_b(t) = V_{DC}(t) + V_{b,ruído} \quad (76)$$

Onde V_a e V_b são os potenciais dos eletrodos, V_{DC} é o potencial de corrosão e $V_{a,ruído}$ e $V_{b,ruído}$ são as variações randômicas nos potenciais medidos. Como o material é o mesmo nos dois eletrodos, é esperado que o potencial de corrosão, constantes de Tafel, corrente de corrosão e resistência de polarização sejam iguais. Desta forma, subtraindo-se as equações (75) e (76):

$$V_a(t) - V_b(t) = V_{a,ruído} - V_{b,ruído} \quad (77)$$

Se os eletrodos estão ligados por um medidor de corrente como um amperímetro ou um ZRA, então estão sob o mesmo potencial $V_{sistema}$, que pode ser medido com um voltímetro ligado

a um dos eletrodos e a um eletrodo de referência (SCE por exemplo). Neste caso é então possível calcular a sobretensão ou tensão de polarização dos eletrodos individuais:

$$\Delta V_a(t) = V_{sistema}(t) - V_a(t) \quad (78)$$

similarmente o valor absoluto da sobretensão para o eletrodo b pode ser representado por:

$$|\Delta V_b(t)| = V_b(t) - V_{sistema}(t) \quad (79)$$

Considerando que as reações de corrosão são totalmente controladas por ativação (*activation controlled*) e que a corrosão é uniforme, então a equação de Stern-Geary²⁷ pode ser aplicada no cálculo da corrente de corrosão para os eletrodos.

Para o eletrodo El_a a corrente de corrosão pode ser calculada pela equação:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{i_{ruído}(t)}{\Delta V_a(t)} \right) \quad (80)$$

similarmente para o eletrodo El_b:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{i_{ruído}(t)}{\Delta V_b(t)} \right) \quad (81)$$

rearranjando as equações (80) e (81):

$$\Delta V_a(t) + |\Delta V_b(t)| = 2 \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \left(\frac{i_{ruído}(t)}{i_{corr}(t)} \right) \quad (82)$$

A equação de Stern-Geary²⁷ também pode ser reescrita como:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (83)$$

substituindo (83) em (82):

$$\frac{[\Delta V_a + |\Delta V_b|]}{2} = i_{noise}(t) R_p \quad (84)$$

e (77), (78) e (79) em (84):

$$\frac{[V_{b,\text{ruído}}(t) - V_{a,\text{ruído}}(t)]}{2} = i_{\text{noise}}(t)R_p \quad (85)$$

Os desvios padrões de ambos os lados da equação (85) devem ser iguais:

$$\sigma \left\{ \frac{[V_{b,\text{ruído}} - V_{a,\text{ruído}}]}{2} \right\} = \sigma \{ i_{\text{noise}} R_p \} \quad (86)$$

Depois de remover a componente média do potencial do sistema, a componente $V_{\text{ruído,sistema}}(t)$ pode ser deduzida:

$$V_{\text{ruído,sistema}}(t) = V_{\text{sistema}}(t) - V_{DC,\text{sistema}}(t) \quad (87)$$

Como o sistema está sob polarização e as polarizações anódica e catódica têm a mesma inclinação ($1/R_p$), o potencial de ruído do sistema deve ser a média dos dois eletrodos individuais:

$$V_{\text{ruído,sistema}}(t) = \frac{[V_{b,\text{ruído}}(t) - V_{a,\text{ruído}}(t)]}{2} \quad (88)$$

Os desvios padrões de ambos os lados da equação (88) devem ser iguais:

$$\sigma V_{\text{ruído,sistema}} = \sigma \left\{ \frac{[V_{b,\text{ruído}} - V_{a,\text{ruído}}]}{2} \right\} \quad (89)$$

$V_{b,\text{ruído}}(t)$ e $V_{a,\text{ruído}}(t)$ são sinais randômicos independentes idênticos e é esperado estatisticamente que:

$$\sigma \left\{ \frac{[V_{b,\text{ruído}} - V_{a,\text{ruído}}]}{2} \right\} = \sigma \left\{ \frac{[V_{b,\text{ruído}} + V_{a,\text{ruído}}]}{2} \right\} \quad (90)$$

Substituindo as equações (86) e (88) em (90) tem-se:

$$\sigma V_{\text{ruído,sistema}} = \sigma \{ i_{\text{ruído}} R_p \} \quad (91)$$

O desvio padrão do ruído do potencial do sistema é:

$$\sigma V_{\text{ruído,sistema}} = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n (V_{j,\text{ruído,sistema}} - m)^2}}{n} \quad (92)$$

Onde n é o número de dados medidos durante o período do experimento e m a média do potencial neste período de tempo.

Do mesmo modo :

$$\sigma\{i_{\text{ruído}}R_p\} = R_p \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n (I_{j,\text{ruído,sistema}} - m)^2}}{n} = R_p \sigma_{\text{ruído}} \quad (93)$$

substituindo a equação (93) em (91) tem-se:

$$\frac{\sigma V_{\text{ruído,sistema}}}{\sigma i_{\text{ruído}}} = R_p \quad (94)$$

e finalmente:

$$\frac{\sigma V}{\sigma i} = R_n = R_p \quad (95)$$

3.5. Conclusões

As deduções apresentadas neste capítulo mostram e comprovam a validade do método de medição de RE, que como no caso da resistência de polarização tem premissas que devem ser respeitadas para que a medida da taxa de corrosão seja válida. O caso da medição de ruído eletroquímico, utiliza a mesma estratégia que o método da polarização linear. A diferença fundamental encontra-se no fato de que a técnica de ruído eletroquímico utiliza como potencial de sobretensão a média das variações de potencial espontâneo, causado pelo próprio processo eletroquímico da corrosão, ao invés de ter uma fonte externa como no caso da técnica de polarização linear.

O fato da técnica de RE ser ainda recente e de ter sido alvo de tantas controvérsias nos últimos anos, associado ao fato desta técnica requerer tratamento matemático e eletrônico adequados, faz com que resultados adversos ainda sejam adquiridos. Isso também tem motivado pesquisadores a investigar fatores que afetam⁶⁹ as medidas de ECN.

Outro dado importante, que será um dos alvos do próximo capítulo, é que a literatura geralmente apresenta uma célula com três eletrodos ao invés de dois como foi explicado na explanação teórica deste capítulo. A razão do terceiro eletrodo é de servir como referência comum para medir tensão e corrente. Este procedimento simplifica a abordagem prática, mas introduz erros na medida. O próximo capítulo apresenta detalhes teóricos desta configuração e mostra um modelo de equivalente elétrico, medidas práticas com aplicação de diferentes técnicas para o cálculo do parâmetro de resistência de ruído R_n , seguido pelas discussões e conclusões pertinentes.

Capítulo 4 – Ruído Eletroquímico e Resistência de Ruído

4.1. Introdução

Nos últimos 30 anos, as técnicas de RE surgiram como uma abordagem alternativa de monitoramento e análise de corrosão. Suas principais vantagens são devido às características não invasivas e sua simplicidade, o que permite aplicações *online*, caracterizando o monitoramento de corrosão *in situ*.

Como mostrado no capítulos 2 e 3, apesar do RE ter começado a ser observado no final da década de 60⁵, apenas nos anos 80 é que a técnica começou a ser vista como um método promissor para análise de corrosão. Eden *et al.*²⁶ analisando processos sob corrosão, definiram a RE como sendo um parâmetro calculado pela relação dos desvios padrões dos sinais da tensão e da corrente de um determinado par de eletrodos:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (96)$$

Onde σ_v e σ_i são os desvios padrões de potencial livre dos sinais de tensão e corrente respectivamente.

Este parâmetro seria um equivalente da resistência de polarização R_p , calculado pelo tradicional método de LPR definido na década de 50 por Stern e Geary⁵⁹, de modo que a taxa de corrosão poderia ser calculada por um sistema muito mais simples e barato que um potenciostato. Curiosamente, a tentativa de correlação da resistência de ruído com a resistência de polarização, foi puramente intuitiva e baseada em resultados práticos. Isto foi suficiente para que desde então, muitos outros pesquisadores concentrassem seus esforços em comprovar teórica (como foi mostrado no capítulo 3) e experimentalmente a veracidade e a confiabilidade da resistência de ruído.

Neste capítulo, uma dedução teórica baseada em um equivalente elétrico apresentado primeiramente por Bertocci *et al.*^{49,50,51} é desenvolvida para o domínio tempo. Na parte experimental, a resistência de ruído R_n foi calculada e substituída na equação de Stern e Geary.

A taxa de corrosão foi então calculada e comparada a outras duas técnicas. O parâmetro R_n foi comparado à resistência espectral de RE, definido originalmente por Mansfeld e Xiao^{45,70}, explorando o domínio frequência dos sinais adquiridos.

Este capítulo é baseado na referência publicada por Brusamarello, Lago e Franco⁷¹.

4.2. Análise Teórica

Neste trabalho, foi utilizada uma célula com três eletrodos cujo equivalente elétrico e alguns detalhes do esquema eletrônico empregado na medição podem ser vistos na figura 7.

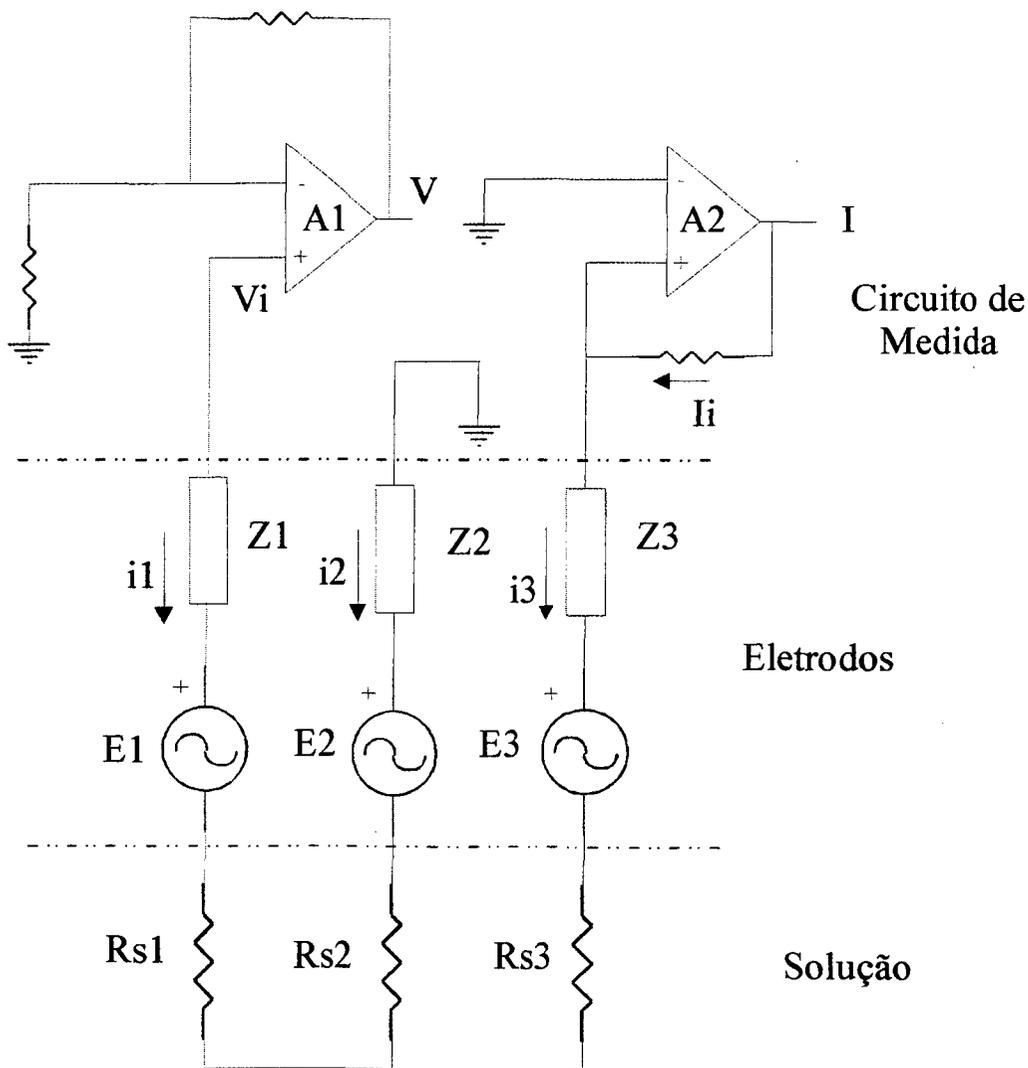


Figura 7 – Circuito equivalente da célula com três eletrodos imersa na solução e o esquema eletrônico para a medição da corrente e da tensão.

Um eletrodo foi utilizado para medir tensão, outro para medir corrente e um terceiro serviu como pseudoreferência. Apesar de terem sido consideradas fontes de tensão, as fontes de ruído apresentadas na figura 7 também poderiam ter sido consideradas fontes de corrente.

Assumindo que Z_1 , Z_2 e Z_3 são as impedâncias (incluindo a capacitância de dupla camada), E_1 , E_2 e E_3 são as fontes de tensão de ruído e R_{s1} , R_{s2} e R_{s3} a resistência da solução para cada eletrodo, é possível calcular a tensão V_i e a corrente I_i (figura 7):

Devido à alta impedância do OPAMP (amplificador operacional) A1, a corrente I_1 é considerada zero:

$$I_1(t) = 0 \quad (97)$$

Conseqüentemente:

$$I_3(t) = -I_2(t) = I_i(t) \quad (98)$$

e

$$V_i(t) = E_1(t) + R_{s2} I_i(t) - E_2(t) + Z_2 I_i(t) \quad (99)$$

ou (porque não existe queda de tensão entre as entradas do ZRA):

$$V_i(t) = E_1(t) - R_{s3} I_i(t) - E_3(t) - Z_3 I_i(t) \quad (99.a)$$

para a corrente:

$$I_i(t) = \frac{E_2(t) - E_3(t)}{R_{s2} + R_{s3} + Z_2 + Z_3} \quad (100)$$

Substituindo (100) em (99):

$$V_i(t) = E_1(t) - E_2(t) + (E_2(t) - E_3(t)) \frac{(R_{s2} + Z_2)}{R_{s2} + R_{s3} + Z_2 + Z_3} \quad (101)$$

As equações (101) e (100) descrevem a tensão $V_i(t)$ e a corrente $I_i(t)$ medidas na célula como função das três fontes de ruído E_1 , E_2 e E_3 .

Geralmente a tensão $V_i(t)$ e a corrente $I_i(t)$ são coletadas por uma interface A/D durante um período T com uma taxa de aquisição f_s . Os dados são adquiridos, armazenados em um

computador e processados para então fazer os cálculos de média e desvio padrão dos sinais de corrente e tensão. Os valores armazenados no computador dos sinais de tensão e corrente podem então ser representados da seguinte maneira:

$$V_{proc}[n] = V_i(n t_s) \quad (102)$$

$$I_{proc}[n] = I_i(n t_s) \quad (103)$$

Onde V_{proc} e I_{proc} são as variáveis que contêm as amostras medidas dos sinais de tensão e corrente para uma bateria de medidas e:

$$\begin{cases} t_s = 1/f_s \\ n = 0, 1, 2, \dots, N = T/t_s \end{cases}$$

A média (X_{mean}) e o desvio padrão (σ_x) são estimados de V_{proc} e I_{proc} (ambos representados por $X(n)$ na equação (104)):

$$X_{mean} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{n=N} X(n) \quad (104)$$

$$\sigma_x = \frac{1}{N} \left(\sum_{n=0}^{n=N} (X(n) - X_m)^2 \right)^{1/2} \quad (105)$$

É interessante observar que as equações (104) e (105) expressam o comportamento médio dos valores dos dados durante o período total de aquisição. X_m representa a componente constante ou média, enquanto σ_v e σ_i representam as componentes variáveis dos sinais adquiridos de tensão e corrente. A média do RE durante este intervalo de tempo resulta em $X_m=0$ ⁴⁹. Isto seria verdadeiro para eletrodos idênticos se o intervalo T:

$$T = \frac{1}{F_{min}} = N t_s \quad (106)$$

fosse suficientemente longo para medir a componente de frequência mais baixa do ruído. Onde F_{\min} é a menor frequência na qual o sinal pode ser decomposto (no domínio frequência).

Entretanto, na prática o período T não é suficientemente longo e conseqüentemente a média das fontes de ruído medida não será zero. Se a média da tensão é removida e apenas as componentes variáveis do sinal medido são processadas, a equação (105) torna-se:

$$\sigma_x = \frac{1}{N} \left(\sum_{n=0}^{n=N} (X(n))^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (107)$$

Finalmente, a resistência de ruído R_n pode ser representada por:

$$R_n = \frac{\sigma_{V_i}}{\sigma_{I_i}} = \frac{\frac{1}{N} \left(\sum_{n=0}^{n=N} (V(n))^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{N} \left(\sum_{n=0}^{n=N} (I(n))^2 \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(\sum_{n=0}^{n=N} \left(E_1(n) - E_2(n) + (E_2(n) - E_3(n)) \frac{(R_{s2} + Z_2)}{R_{s2} + R_{s3} + Z_2 + Z_3} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\sum_{n=0}^{n=N} \left(\frac{E_2(n) - E_3(n)}{R_{s2} + R_{s3} + Z_2 + Z_3} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (108)$$

que pode ser simplificada em:

$$R_n = \frac{\left(\sum_{n=0}^{n=N} \left([E_1(n) - E_2(n)](R_{s2} + R_{s3} + Z_2 + Z_3) + [E_2(n) - E_3(n)](R_{s2} + Z_2) \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\sum_{n=0}^{n=N} [E_2(n) - E_3(n)]^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (109)$$

A equação (109) mostra que a resistência de ruído R_n não depende diretamente da impedância Z_1 (porque foi adotado o modelo com fontes de tensão ao invés de corrente para as fontes de ruído). Pode-se observar que o caso geral (equação (109)) depende das fontes individuais, que são desconhecidas. Entretanto, supondo que os eletrodos estejam sob condições especiais, é possível especular alguns resultados:

a) Se $E_1(n) \approx E_2(n)$ e a impedância dos eletrodos é muito maior que a resistência da solução ($Z_n \gg R_s$):

$$R_n = Z_2 \quad (110)$$

b) Se $E_1(n) \approx E_3(n)$ e a impedância dos eletrodos é muito maior que a resistência da solução ($Z_n \gg R_s$):

$$R_n = Z_3 \quad (111)$$

Supondo que nos casos especiais a) e b), $Z_1 = Z_2 = Z_3$ as equações (110) e (111) tornam-se:

$$R_n = Z \quad (112)$$

Nos demais casos, o parâmetro R_n não é proporcional à impedância Z_n .

Estes resultados mostram que em uma célula eletroquímica com três eletrodos, o parâmetro R_n pode ser similar a R_p apenas em casos especiais. A equação (109) está de acordo com os resultados encontrados por Bertocci⁴⁹, que mostrou que erros relacionados à configuração da célula escolhida são esperados através de uma análise no domínio frequência.

É importante salientar que as equações aqui deduzidas são baseadas em simples suposições estatísticas e não dependem da cinética dos eletrodos. Adicionalmente, considerando-se a mesma área exposta nas amostras, os resultados não dependem de parâmetros geométricos.

Apesar da análise teórica desenvolvida neste capítulo ter sido feita no domínio tempo, é conveniente também tratar os dados no domínio frequência, porque o módulo da impedância é dependente da frequência e as fontes de ruído são alternadas. Um análise neste sentido foi feita por Mansfeld and Xiao^{45,70}, e Betucci *et al.*⁴⁹ onde os parâmetros R_{Sn0} e R_{Sn} foram deduzidos. As equações usadas por esses autores foram utilizadas na parte experimental deste capítulo a fim de comparar R_{Sn} , R_{Sn0} e R_n .

4.3. Procedimento Experimental

Os procedimentos utilizados para as medidas de RE foram baseados nas normas da ASTM⁷². As células foram construídas com três eletrodos cilíndricos de aço ao carbono ou aço inox 304 L com diâmetro de 7 mm x 25 mm de comprimento.

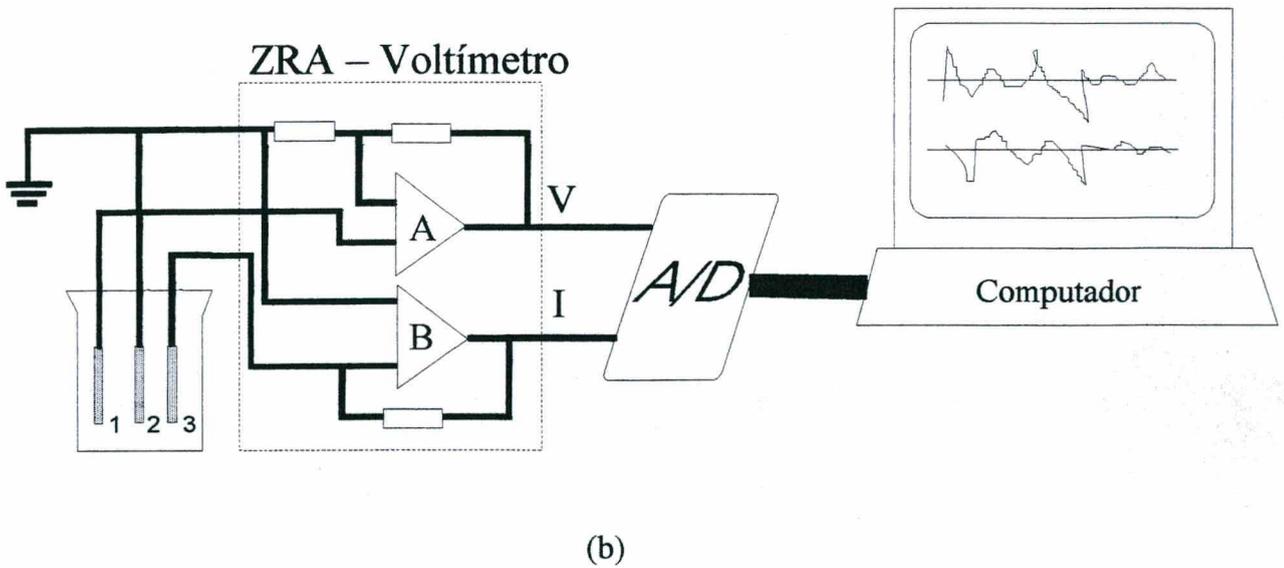
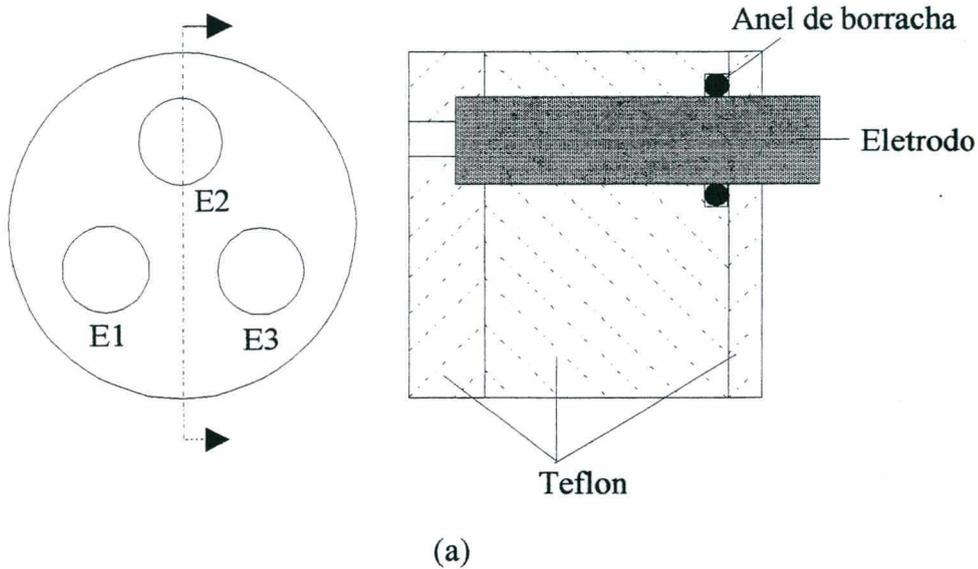


Figura 8 - (a) Arranjo experimental dos eletrodos na solução, eletrodo de trabalho (E1), eletrodo de pseudoreferência (E2) e eletrodo auxiliar (E3); (b) esquema de blocos da instrumentação eletrônica, aquisição de dados e conexões.

Os eletrodos foram polidos com lixa abrasiva de granulação 600, limpos com acetona e secos. A área de trabalho de cada eletrodo foi de $1,5 \text{ cm}^2$. As soluções utilizadas foram (a) 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO₂; (b) NaCl 3%; (c) 0.2 M HCl e d) 0.2 M H₂SO₄ as quais foram referenciadas como MS1, MS2, MS3, MS4 para o aço carbono e SS1, SS2, SS3 e SS4 para aço inox (tabela 1). Um esquema da célula utilizada, bem como um esquema de blocos do sistema podem ser vistos na figura 8 (a). As soluções foram escolhidas a fim de proporcionar quatro meios que produzissem diferentes características de intensidade de corrosão nos metais. Por sua vez, foram escolhidos aço ao Carbono e aço inox 304 L pela possibilidade de estudo de corrosão uniforme e localizada e principalmente pelas suas popularidades e facilidade de obtenção.

Ambos instrumentos (ZRA e Voltímetro) mostrados na figura 8 (b) tinham filtros analógicos na saída. Os sinais de tensão e corrente foram coletados por um conversor A/D e analisados por um computador.

Tabela 1 – Identificação dos experimentos

Aço Carbono				Aço Inox			
MS1	MS2	MS3	MS4	SS1	SS2	SS3	SS4
1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO ₂	NaCl 3%	HCl 0,2 M	H ₂ SO ₄ 0,2 M	1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO ₂	NaCl 3%	HCl 0.2 M	H ₂ SO ₄ 0,2 M

O experimento foi rodado em condições aeradas à temperatura ambiente. A fim de medir os sinais de RE de potencial e de corrente, foram construídos instrumentos baseados no OPAMP LMC6064A⁷³ calibrados de acordo com o procedimento padrão definido pela norma⁷². As saídas dos amplificadores de potencial e de corrente foram conectadas a filtros analógicos passa-baixas (Buthworth – segunda ordem)⁷⁴ com frequência de corte em 10 Hz. Os dados foram coletados usando-se uma placa A/D de 12 bits (*Computer Boards DAS16Jr*) conectada a um computador pessoal. Ainda foi desenvolvido um programa para aquisição e tratamento dos dados (nos

domínios tempo e frequência). Os sinais foram coletados a uma taxa de 17 Hz durante 2048 segundos. Os eletrodos foram imersos nas soluções por 20 dias e as medidas foram feitas uma vez por dia.

Depois de imersos nas respectivas soluções, os eletrodos foram removidos, secados e examinados no microscópio eletrônico de varredura. Após uma hora os eletrodos foram retornados às suas soluções. Este procedimento (MEV) foi repetido após 7 dias.

É importante salientar que os sinais de ruído de potencial e corrente, apesar de serem característicos para cada sistema, apresentam valores diferentes, o que complica na definição do ganho dos amplificadores. Para resolver este problema, foi construído um sistema de mudança de ganho, através de um processador digital. Este procedimento permitiu a obtenção de um sinal mais limpo utilizando uma boa resolução do conversor A/D.

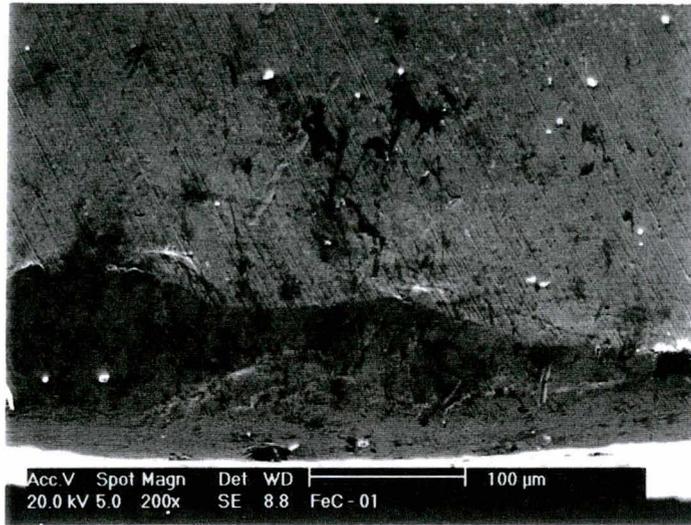
Para as medidas da resistência de polarização^{59,75} foi utilizado um potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 283 com um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (SCE) e uma placa de Platina como contra eletrodo. Os detalhes dos instrumentos e programa utilizados são usuais e podem ser encontrados na literatura⁷⁶. Nestes testes, as soluções empregadas foram as mesmas presentes nos ensaios de RE.

Para a determinação da perda de massa, foi usada uma balança analógica com 0,0001 g de resolução. Os eletrodos foram limpos, secos e pesados de acordo com a norma da ASTM G1-90⁷⁷.

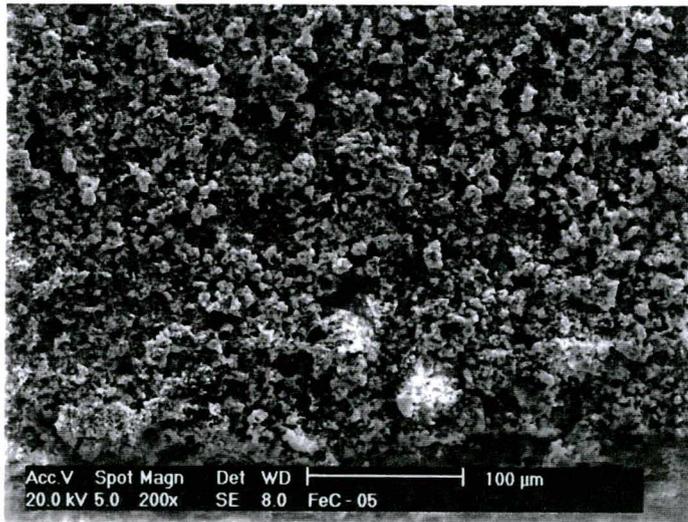
4.4. Resultados Obtidos

4.4.1. Domínio Tempo

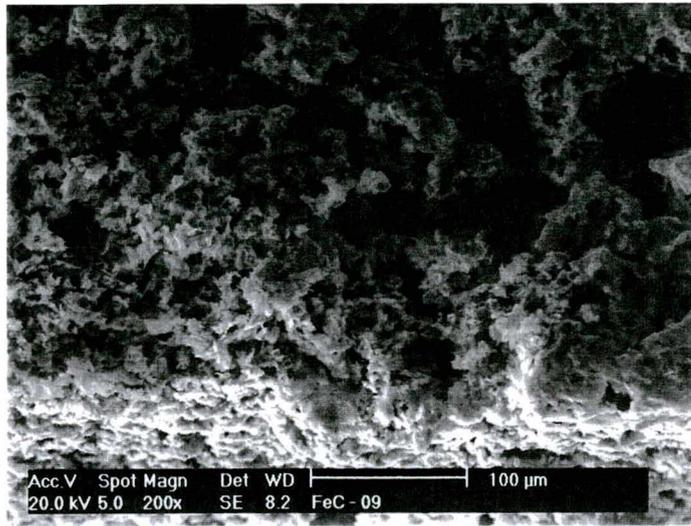
Como esperado, os oito sistemas apresentaram diferentes taxas de corrosão. As figuras 9 e 10 mostram as superfícies dos eletrodos de aço carbono e aço inox depois de terem sido imersos por uma semana em quatro soluções diferentes.



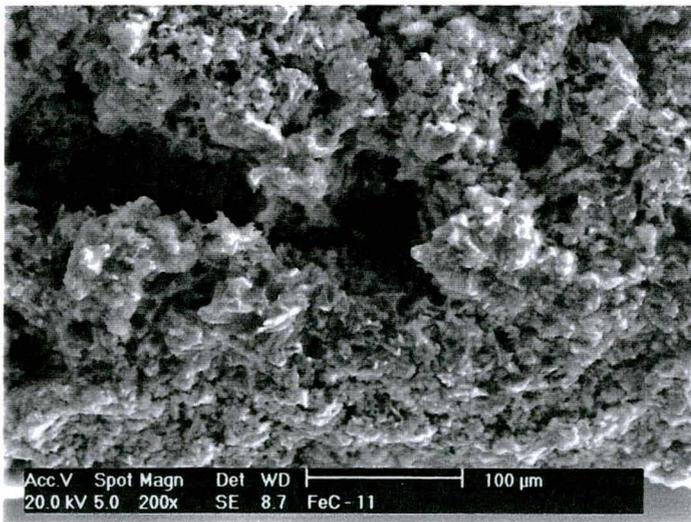
(a)



(b)

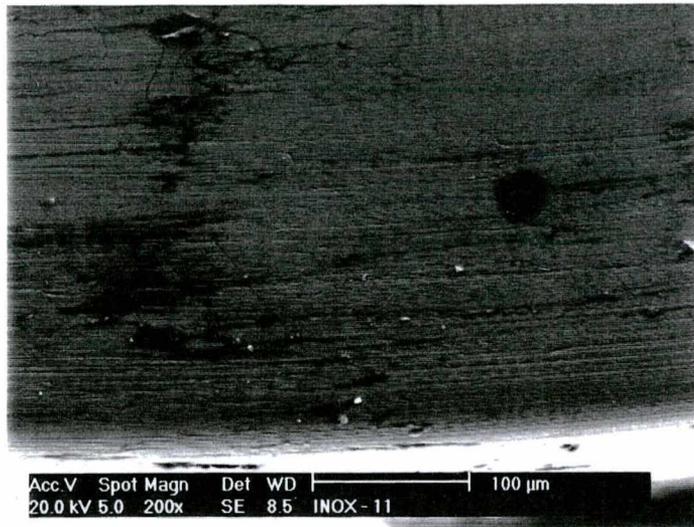


(c)

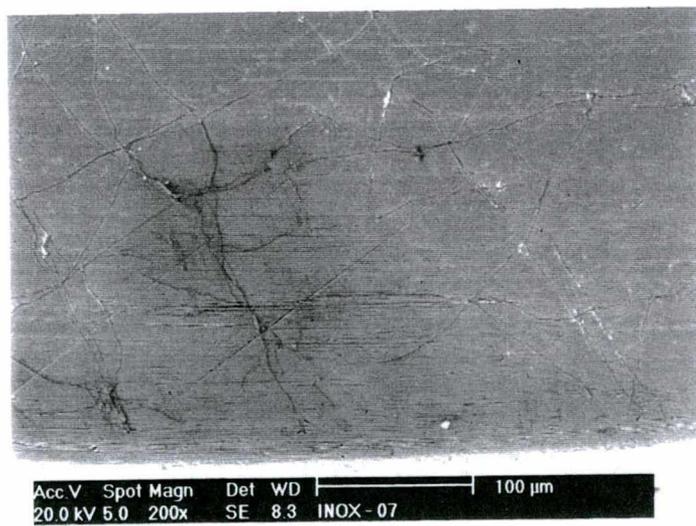


(d)

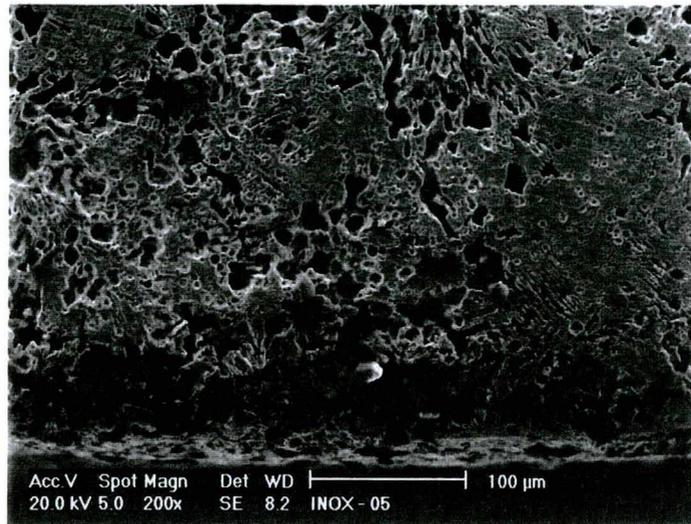
Figura 9 – Fotos feitas no MEV para amostras de aço carbono depois de uma semana de imersão nas soluções: (a) 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO₂; (b) NaCl 3%; (c) HCl 0,2M e (d) H₂SO₄ 0,2M



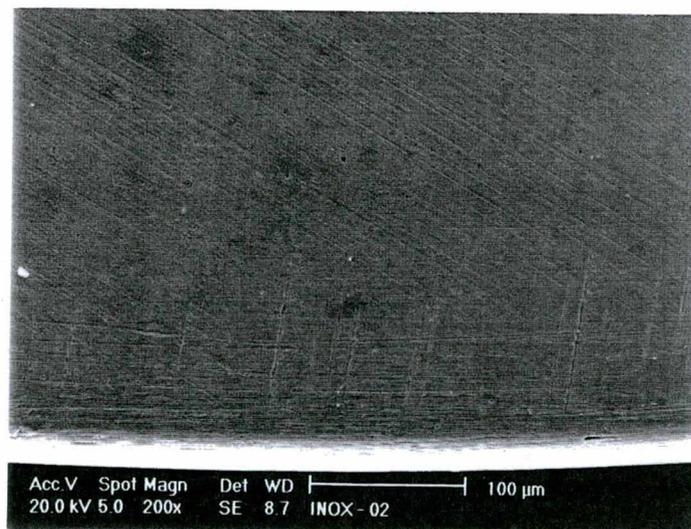
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 10 – Fotos feitas no MEV para amostras de aço inox depois de uma semana de imersão nas soluções: (a) 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO₂; (b) NaCl 3%; (c) HCl 0,2M e (d) H₂SO₄ 0,2M

As figuras 11 a 14 mostram os sinais temporais do potencial e da corrente do aço carbono e do aço inox nas quatro soluções utilizadas neste trabalho.

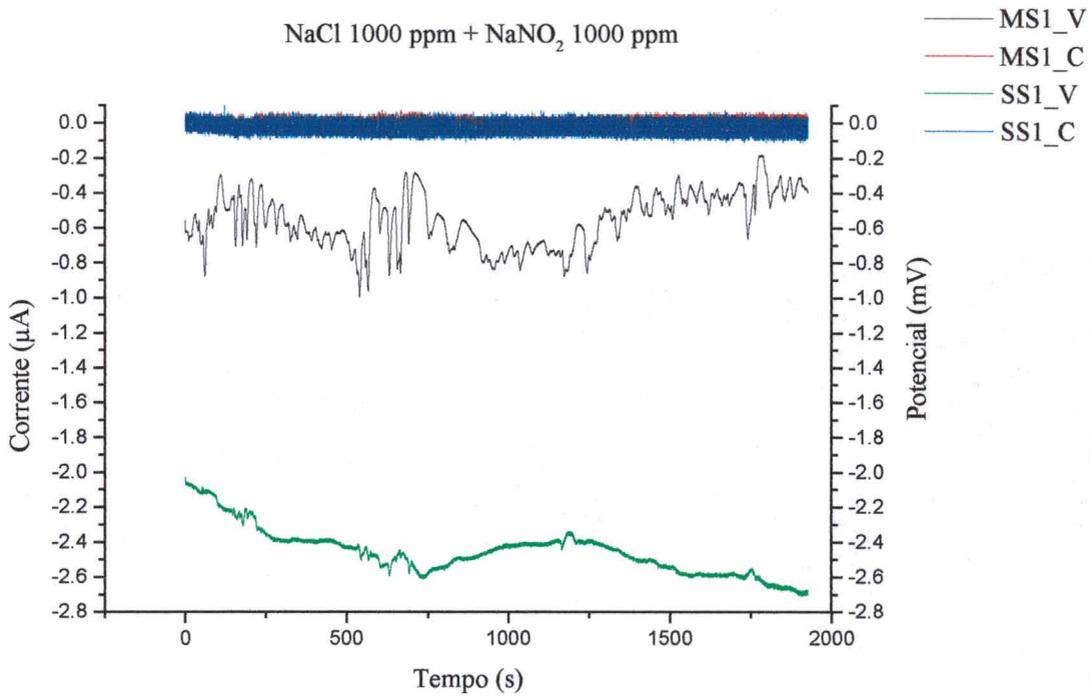


Figura 11 – Sinais de corrente e potencial para a solução de NaCl 1000 ppm+NaNO₂ 1000 ppm

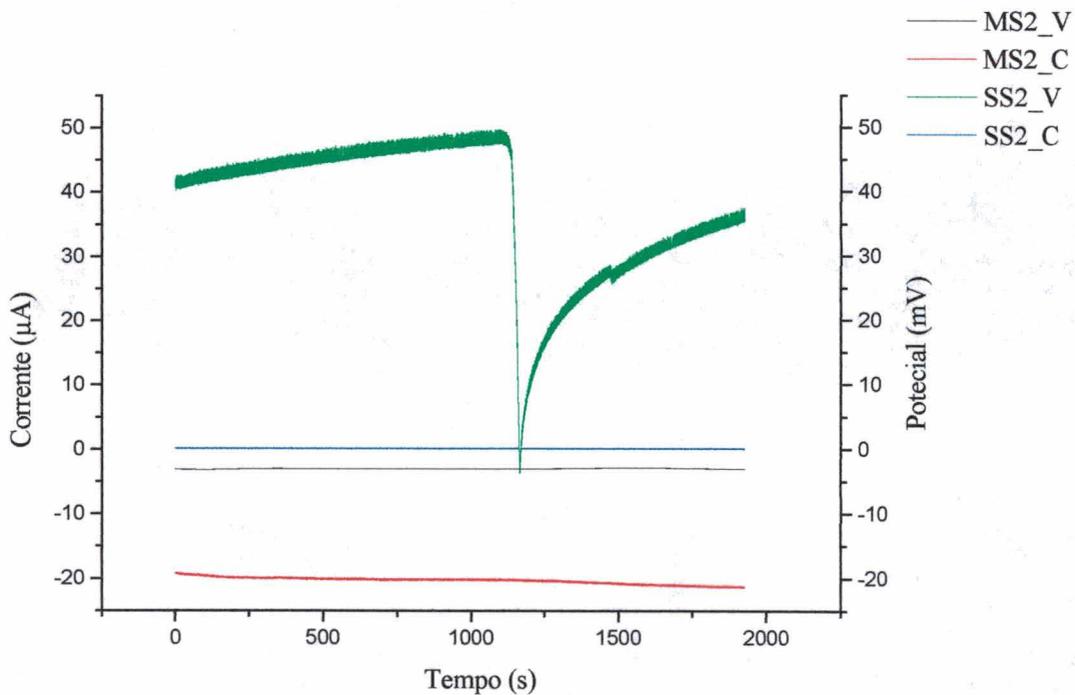


Figura 12 – Sinais de corrente e potencial para a solução de NaCl 3%

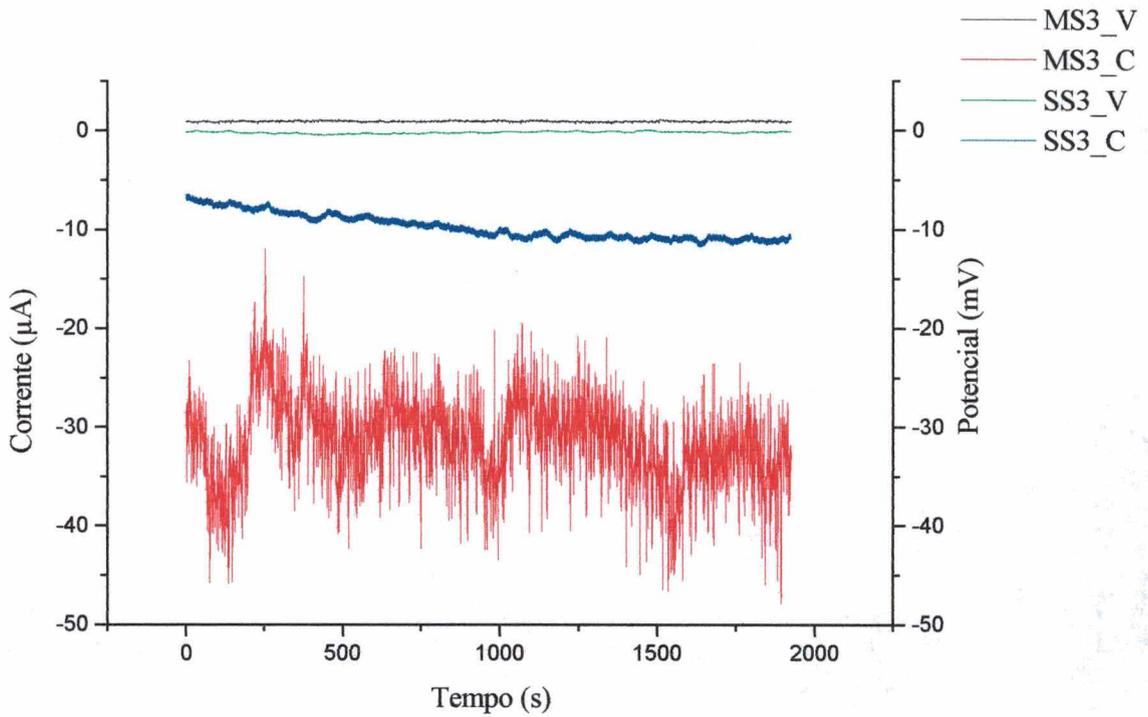


Figura 13 – Sinais de corrente e potencial para a solução de 0,2 M HCl

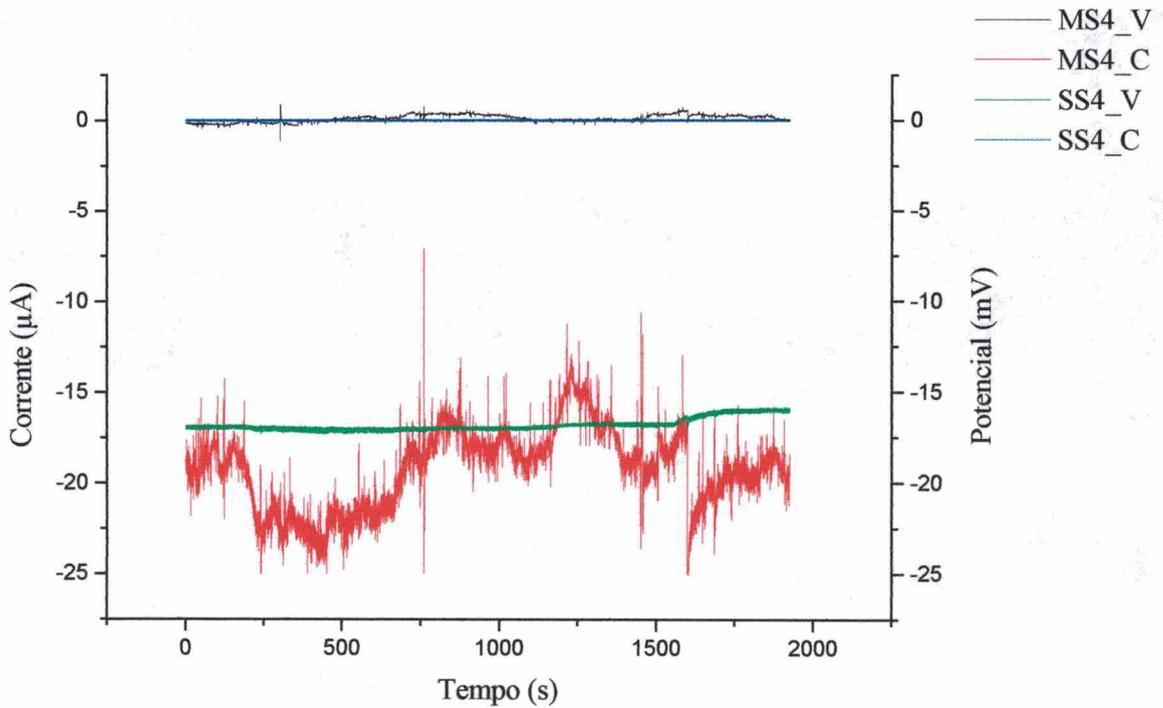


Figura 14 – Sinais de corrente e potencial para a solução de 0,2 M H_2SO_4

A fim de mostrar as componentes alternadas juntamente com a média dos sinais medidos em uma escala positiva, o valor RMS das medidas foi calculado conforme equação (113) e plotado nas figuras 15 e 16.

$$X_{rms} = (\sigma_x^2 + X_m^2)^{1/2} \tag{113}$$

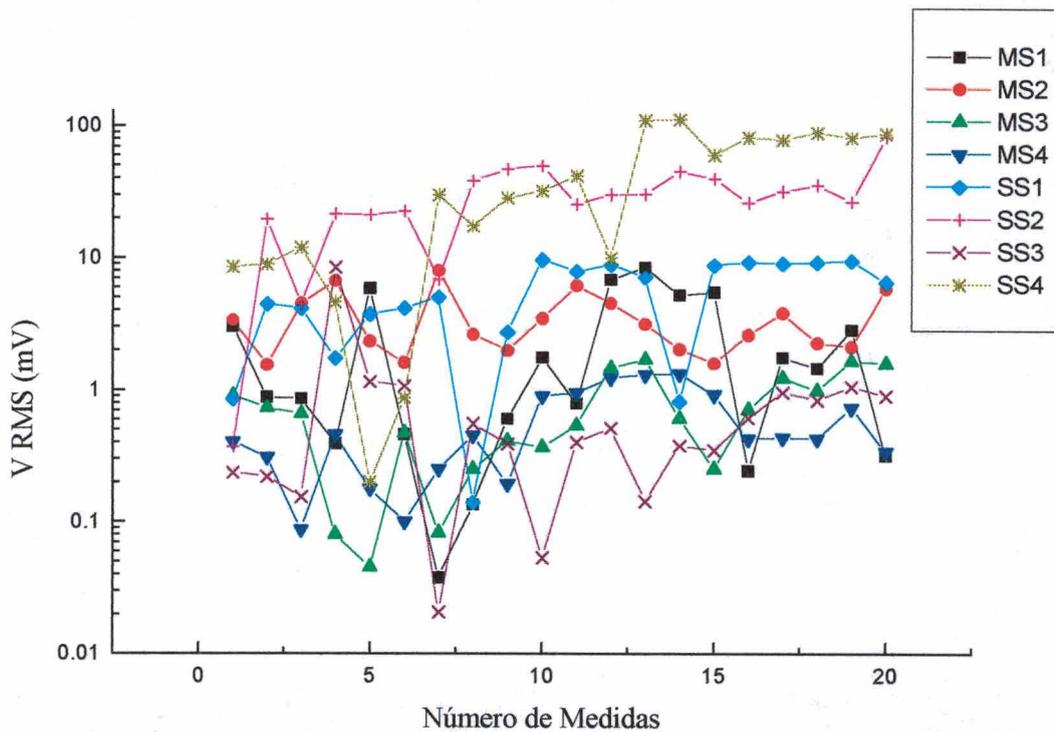


Figura 15 - Valores RMS do potencial para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.

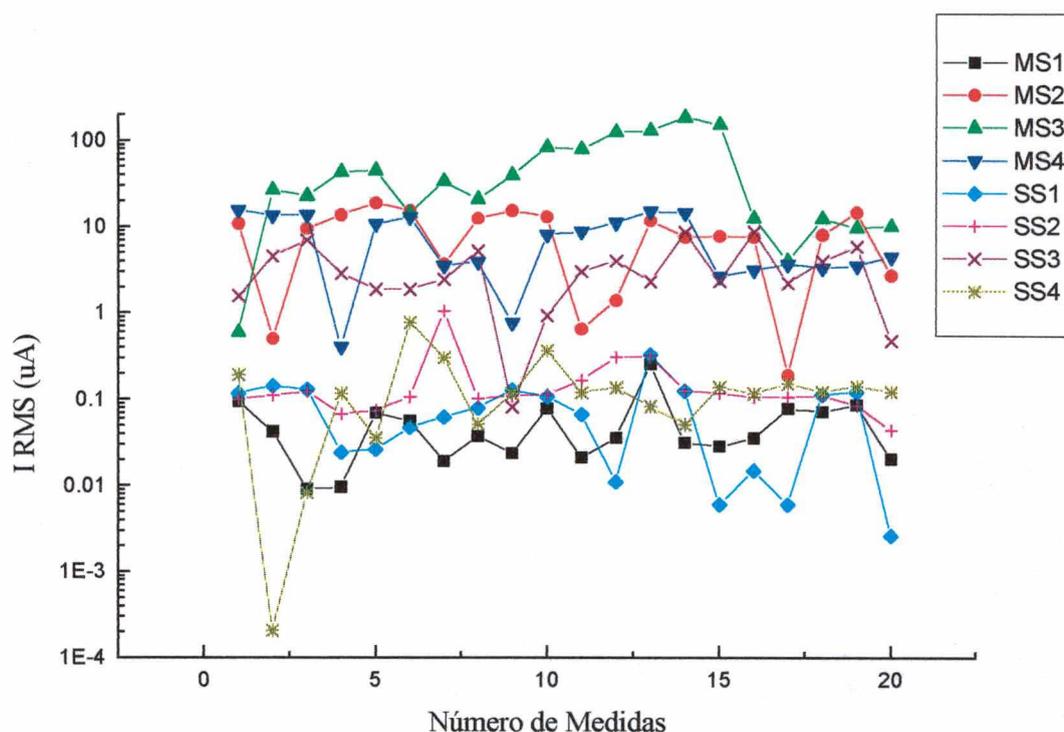


Figura 16 - Valores RMS da corrente para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.

O aço carbono em 1000 ppm de NaCl + 1000 ppm de NaNO₂ mostrou corrosão uniforme moderada como pode ser visto na figura 9a. A corrosão neste sistema não foi muito acentuada devido ao inibidor NaNO₂. Os valores da resistência de ruído variaram em uma faixa muito grande, mas pôde ser observado (tabelas 2 e 3 e figura 17) que os valores de R_n foram consistentemente altos. No sistema aço carbono em NaCl 3%, a corrosão uniforme foi muito mais acentuada (figura 9b) que no sistema 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO₂ (figura 9a). Os dados mostrados na figura 17 confirmam que a resistência de ruído foi mais baixa que no primeiro caso. Como pode ser observado na figura 9c, o aço carbono em 0,2 M HCL sofreu intenso ataque e depois de uma semana o eletrodo estava completamente deformado. Este foi o sistema mais agressivo utilizado e intensa atividade com baixa resistência de ruído pôde ser verificada (figura 17). É interessante observar na figura 13, que a corrente do eletrodo de aço carbono mostra variações bruscas indicando alta atividade e os valores chegam a 40 μ A em

alguns instantes, apontando intensa perda de massa. Na solução 0,2 H₂SO₄ a corrosão no aço carbono também foi muito intensa e os valores da resistência de ruído foram bastante baixos (figura 17). Da mesma forma, a figura 14 mostra variações bruscas e altos valores do sinal de corrente. Este sistema também corroeu intensamente como pode ser observado na figura 9d.

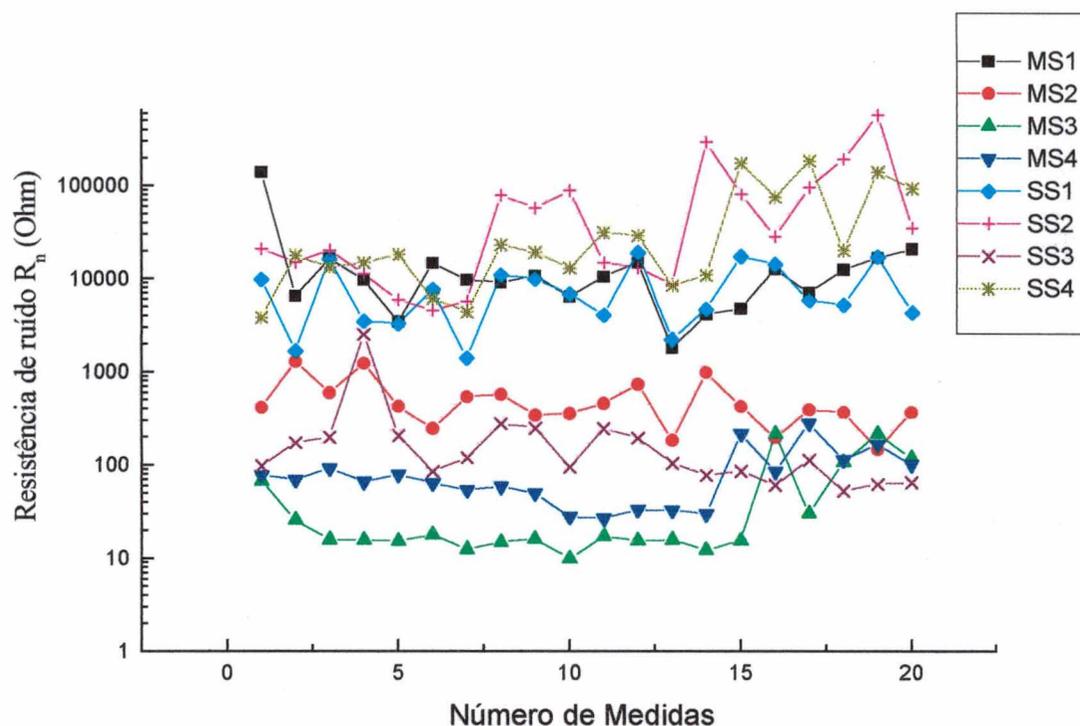


Figura 17 - Resistência de ruído para 20 medidas em quatro soluções para aço inox 304L e aço carbono.

Como pode ser observado na figura 10a, o sistema aço inox 304 L em 1000 ppm de NaCl + 1000 ppm NaNO₂ não mostrou corrosão e os valores da resistência de ruído mantiveram-se muito altos conforme pode ser visto na figura 17. O aço inox 304L em NaCl 3% não mostrou indícios de pites ou frestas visíveis (figura 10b), entretanto pôde ser observado algumas variações abruptas de tensão e corrente (em uma ordem de grandeza muito baixa - 0,1 μ A). A figura 12 mostra em detalhe a variação do sinal de tensão. Usualmente o sinal resultante de um pite metaestável para aço inox, inicia com uma exponencial crescente até cair abruptamente (como será visto em detalhes no capítulo 5) entretanto a figura 12 mostra um crescimento rápido

do sinal de tensão SS2 com um decaimento exponencial. Uma possível explicação deste fenômeno é o despreendimento de algum cristal salino que estava preso à superfície do eletrodo. A resistência de ruído deste sistema mostrou valores muito altos com significativo desvio padrão do sinal de RE do potencial. É interessante observar que as figuras 11 e 12 mostram que o nível de corrente para o aço inox é aproximadamente zero. O meio 0,2 M de HCl foi especialmente corrosivo para o aço inox (figura 10c). O meio ácido não permitiu a formação da camada de passivação e mostrou desta forma alta atividade com baixos valores de resistência de ruído (figura 17 e tabelas 2 e 3). A figura 13 mostra que o nível dos valores da corrente para o aço inox chegou a 10 μA . Como pode ser observado na figura 10d, o sistema aço inox em H_2SO_4 não mostrou corrosão, as condições do meio, como temperatura, pH, entre outras, garantiram que o aço inox se mantivesse passivado. Resultando valores de resistência de ruído muito altos, como observado na figura 17 e nas tabelas 2 e 3.

4.4.2. Domínio Freqüência

O resultado esperado da densidade espectral de potência (PSD) seria alta potência em baixas freqüências em sistemas com corrosão uniforme, pois geralmente nestes casos os sinais de tensão e corrente são suaves e conseqüentemente compostos principalmente por baixas freqüências. Em sistemas passivados, corrosão localizada como pites causam picos nos sinais, resultando em componentes de alta freqüência fazendo com que a declividade da curva de PSD tenda a cair. Searson e Dawson³¹ observaram que sistemas com uma curva de PSD com declividade de -40 dB/década estavam sob corrosão uniforme e declividade de -20 dB/década ou menos sob corrosão localizada. Mansfeld e Xiao⁷⁸ observaram em seus experimentos que nem sempre isto é verdadeiro.

Mansfeld e Xiao^{45,70} foram além e introduziram um novo parâmetro baseado na análise freqüencial: a resistência de ruído espectral R_{sn0} .

$$R_{Sn0} = \lim_{f \rightarrow 0} \left| \frac{V(f)_{FFT}}{I(f)_{FFT}} \right| \quad (114)$$

Onde $V(f)_{FFT}$ e $I(f)_{FFT}$ são as transformadas rápidas de Fourier (FFT) dos sinais de tensão e corrente. Mais tarde Bertocci *et al.*^{49,50,51} estenderam a idéia e mostraram a dependência de R_{sn0} em relação à frequência e propuseram um novo método (mais genérico) para calcular a resistência de ruído espectral R_{sn} :

$$R_{sn}(f) = \left(\frac{\Psi_V}{\Psi_I} \right)^{1/2} \quad (115)$$

Onde Ψ_V e Ψ_I são as funções densidade espectral dos sinais de tensão e corrente.

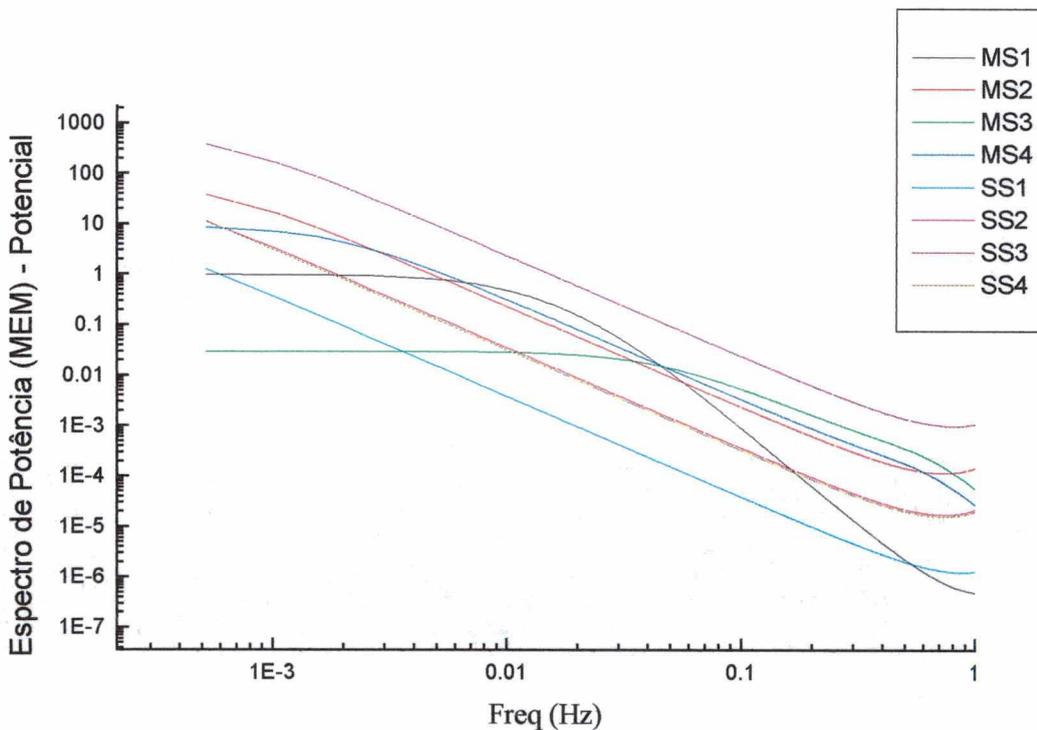


Figura 18 – Espectro de potência dos sinais de tensão gerados por eletrodos de aço inox e aço carbono em quatro soluções (vide tabela 1) calculados por MEM

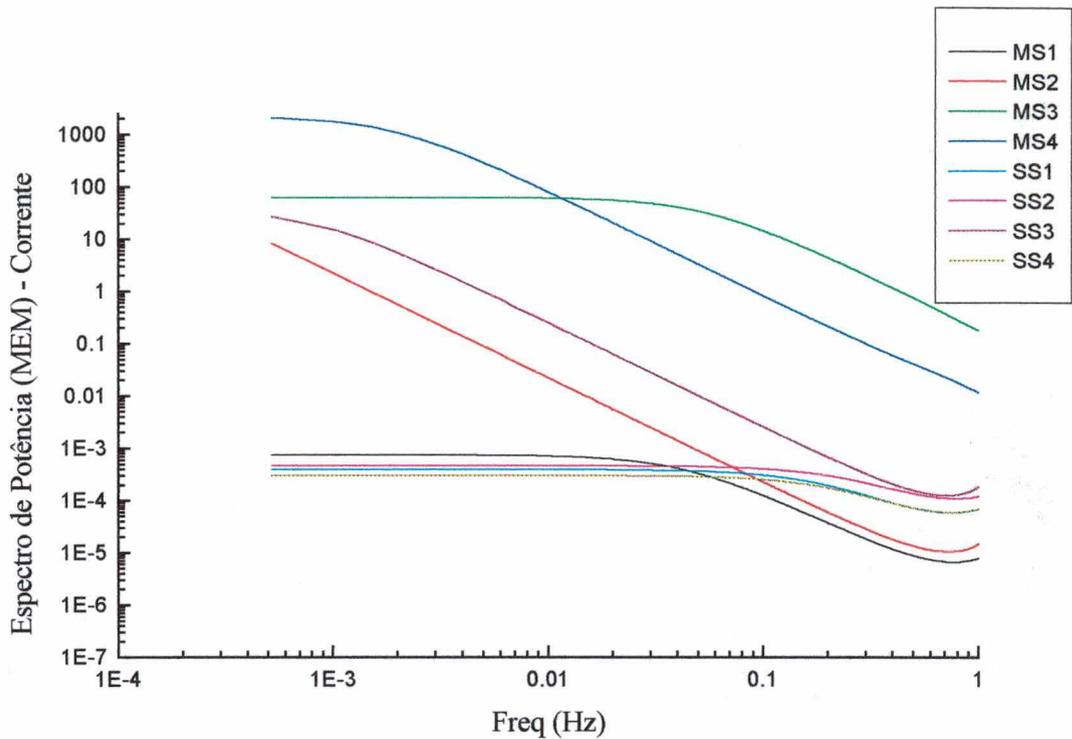
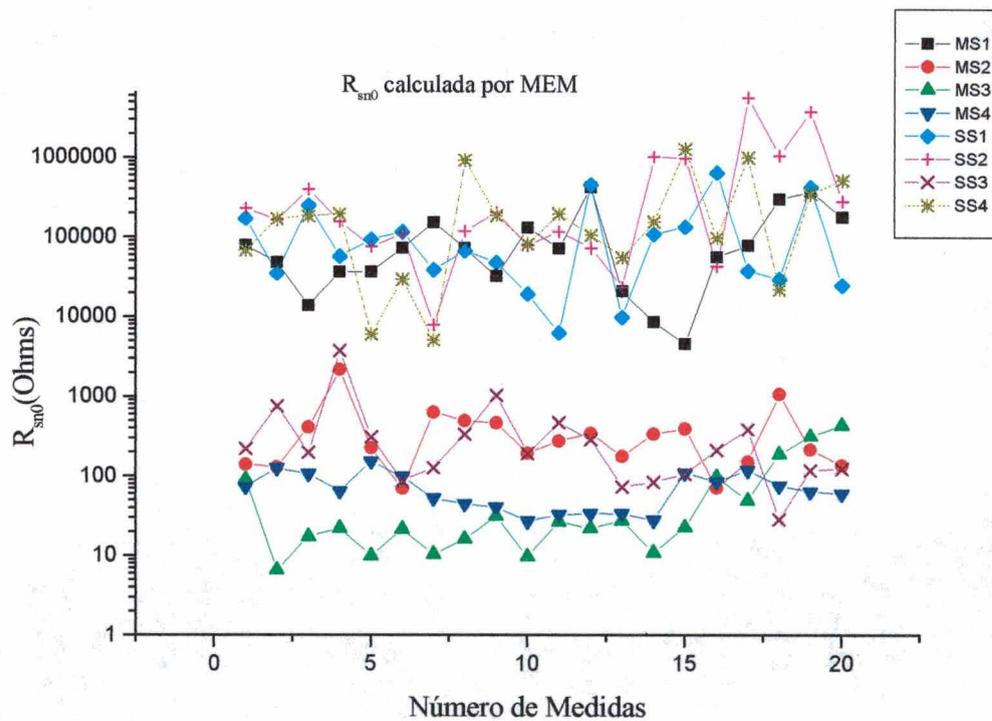


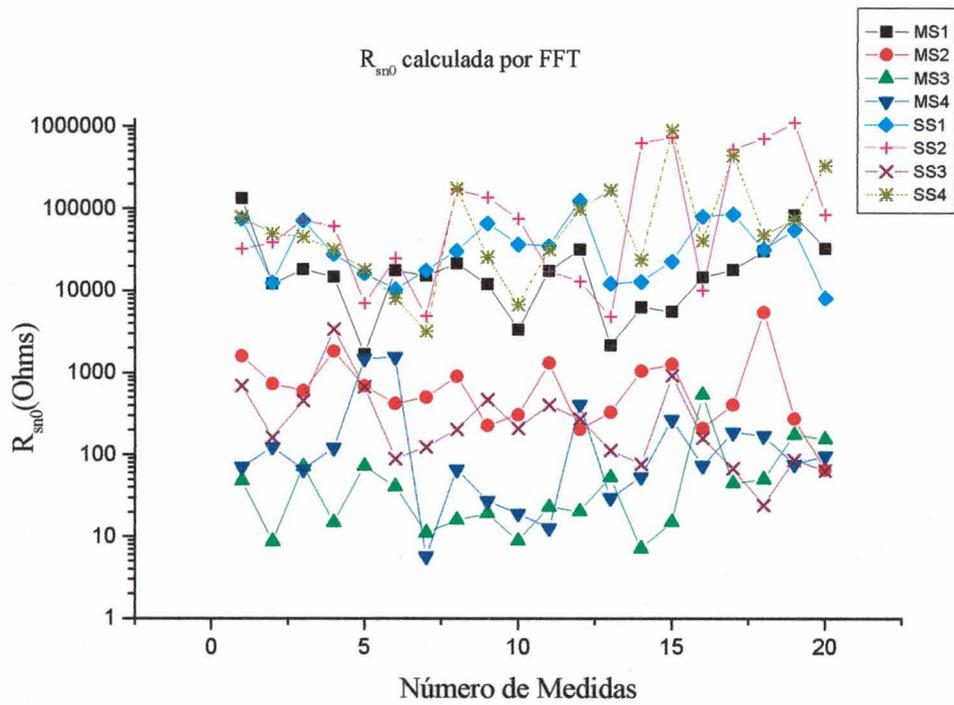
Figura 19 – Espectro de potência dos sinais de corrente gerados por eletrodos de aço inox e aço carbono em quatro soluções (vide tabela 1) calculados por MEM

Neste capítulo foram calculados os espectros de potência dos sinais de tensão e corrente pelo método de entropia máxima (MEM) dos oito sinais de corrente de tensão, os resultados foram plotados nas figuras 18 e 19. Observa-se que nenhuma informação relevante pôde ser obtida a partir da inspeção individual dos espectros de potência dos sinais de tensão (figura 18). Apesar dos oito sistemas terem mostrado comportamentos e taxas de corrosão diferentes, os PSD's dos sinais de tensão parecem confusos e quase todos os sistemas apresentam a mesma declividade (aproximadamente -40 dB/década). Por outro lado, os PSD's dos sinais de corrente (figura 19) indicam diferenças claras nos sistemas sob corrosão intensa (MS2, MS3, MS4, SS3). Como nenhum dos sistemas apresentou corrosão localizada perceptível, nenhuma outra informação neste sentido pôde ser concluída.

A fim de estudar as diferenças entre métodos, as equações (114) e (115) foram aplicadas com resultados calculados por FFT (*Fast Fourier Transform*) e MEM (*Maximal Entropy Method*). Os gráficos de R_{sn0} e R_{sn} podem ser vistos nas figuras 20 e 21. As curvas dos gráficos de R_{sn} - equação (115) calculados com FFT ou com MEM são bastante similares, entretanto R_{sn0} - equação (114) calculado com MEM apresentou valores menores que R_{sn} calculado com FFT na maioria dos experimentos (MS1, MS2, MS3, MS4, SS1, SS3). As figuras 20 e 21 também mostram R_{sn0} - equação (114) calculados por FFT e MEM. Estes gráficos mostraram grandes variações de valores em ambos os métodos, especialmente nos sistemas com baixas taxas de corrosão (MS1, SS1, SS2, SS4).

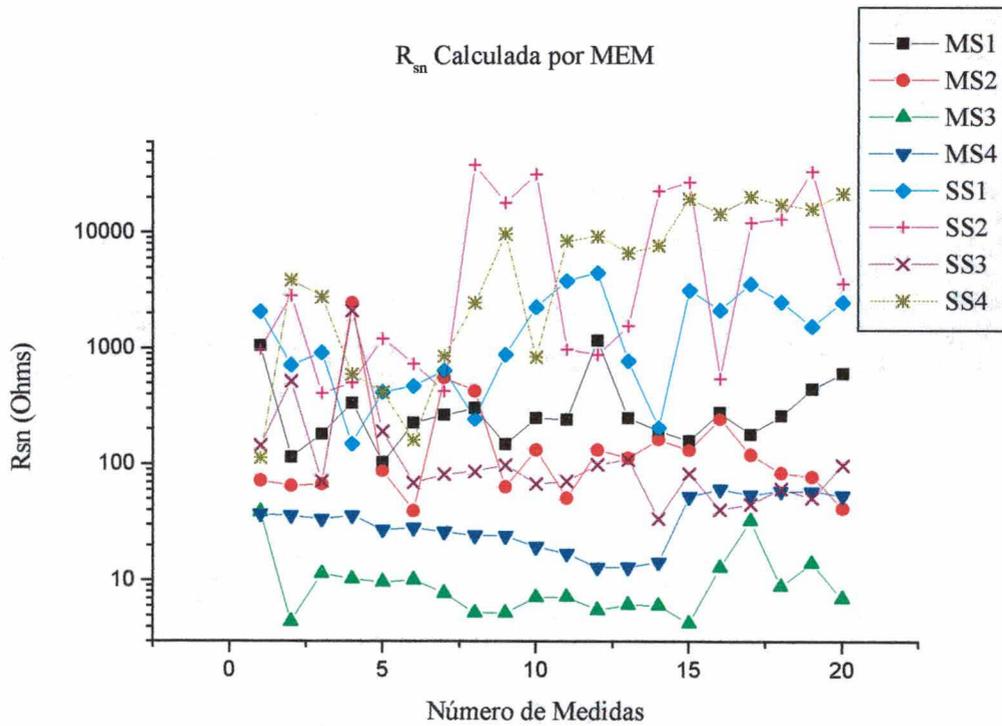


(a)

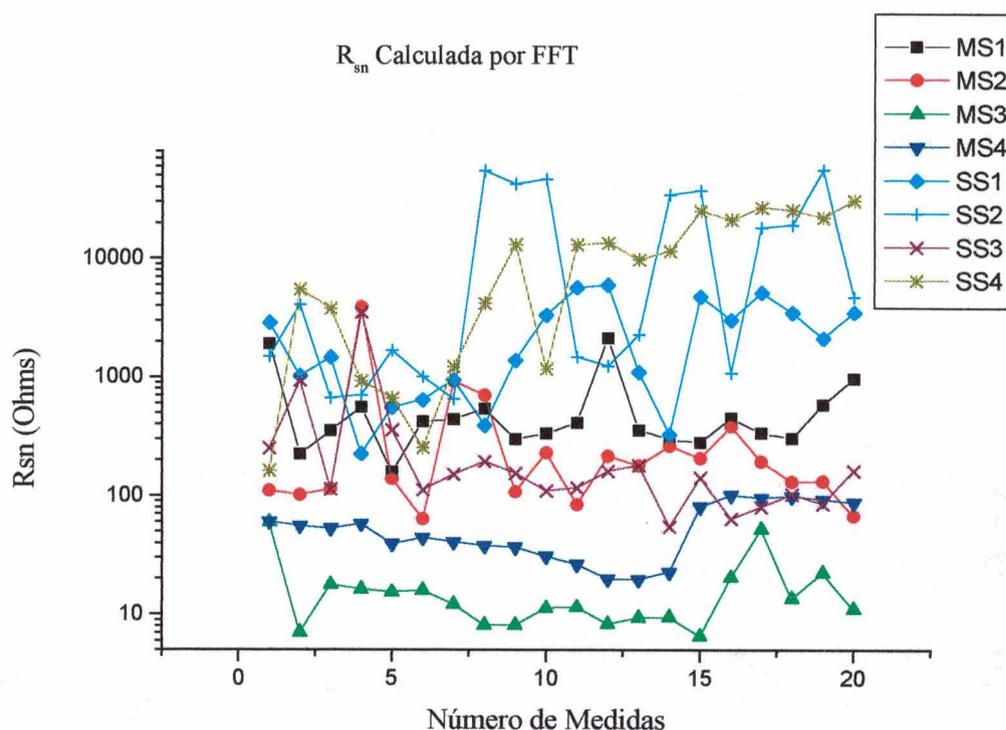


(b)

Figura 20 – Resistência espectral de RE R_{sn0} (a) calculada por MEM (b) calculada por FFT



(a)



(b)

Figura 21 – Resistência espectral de RE R_{sn} (a) calculada por MEM (b) calculada por FFT

A tabela 2 mostra os parâmetros de RE R_n , R_{sn} e R_{sn0} . Para os parâmetros calculados no domínio frequência utilizou-se o método de FFT - $R_{sn}(FFT)$, $R_{sn0}(FFT)$ e o método de MEM - $R_{sn}(MEM)$, $R_{sn0}(MEM)$. Na tabela 3 pode-se observar as taxas de corrosão em MPY (*Mils per Year*) calculados com os parâmetros de RE, R_p e perda de massa. Três técnicas diferentes foram empregadas a fim de comparar as taxas de corrosão para os mesmos sistemas. Na primeira, as medidas foram feitas uma vez por dia, durante 20 dias. Na técnica de LPR, um eletrodo foi deixado imerso apenas durante o tempo necessário para rodar um experimento (5 experimentos foram executados e a média foi então calculada). No terceira, (técnica de perda de massa) os eletrodos foram mantidos na solução por vinte dias, quando foram removidos, limpos, pesados e finalmente a taxa de corrosão foi calculada.

Os parâmetros de RE R_n , R_{Sn} e R_{Sn0} mostraram que a taxa de corrosão não é constante em relação ao tempo. A fim de comparar os valores dos vinte dias de experimento seguido da análise dos parâmetros R_n , R_{Sn} e R_{Sn0} , a tabela 2, mostra a média destes e a tabela 3 mostra as respectivas taxas de corrosão. Na tabela 3 pode ser notado que os valores da taxa de corrosão calculados com R_{Sn} (MEM) foram consistentemente maiores que os valores das taxas de corrosão calculados de R_{Sn} (FFT), que por sua vez foram maiores que as taxas de corrosão calculadas com R_n , exceto para SS3. Os valores de R_{Sn0} calculados com ambos métodos (FFT e MEM) não mostraram nenhum padrão característico. Em geral, os métodos por RE mostraram valores mais próximos dos valores calculados com as técnicas de LPR e perda de massa em taxas de corrosão altas. As variações dos resultados calculados com técnicas de RE aumentaram principalmente nos sistemas de baixa atividade. Também pôde ser observado nos experimentos que os valores das taxas de corrosão calculados com R_n mostraram valores mais próximos dos valores da taxa de corrosão calculados com as técnicas de LPR e perda de massa que R_{Sn} na maioria dos experimentos (tabela 3).

Nos sistemas com soluções de 1000 ppm NaCl + 1000 ppm NaNO₂ os parâmetros de LPR, R_p não puderam ser medidos devido à alta resistividade da solução (os valores calculados pelo sistema foram incoerentes). Também no caso SS4 (aço inox em H₂SO₄) a taxa de corrosão calculada por LPR foi muito diferente dos resultados obtidos com as técnicas de RE e perda de massa, porque esta técnica requer a aplicação de potencial externo, o que muda as condições levando o sistema de um estado passivo para um estado ativo e conseqüentemente, à alta taxa de corrosão. Tal alteração denota mais uma das vantagens do método de ruído eletroquímico sobre as demais técnicas.

Tabela 2 – Resultados mínimos, máximos e média dos parâmetros medidos

	$R_n(\Omega)$	$R_{sn}(FFT)$	$R_{sn}(MEM)$	$R_{sno}(FFT)$	$R_{sno}(MEM)$
MS1	3,4 a 138 x 10 ³ M = 16531,3	159,3 a 1910,6 M = 570,3	103,0 a 1152,7 M = 335,3	1670 a 133000 M = 24562	4560 a 424000 M = 109469
MS2	147 a 1280 M = 509,4	63,2 a 3878,2 M = 411,2	39,5 a 2420,0 M = 253,3	65,1 a 5390 M = 909,5	68,7 a 2150 M = 400,4
MS3	9 a 215 M = 48,4	6,4 a 52,2 M = 16,7	4,2 a 38,5 M = 10,6	7,1 a 174 M = 69,3	9,8 a 427 M = 70,5
MS4	27 a 280 M = 85,7	19,6 a 101,48 M = 55,0	12,8 a 60,8 M = 34,2	5,7 a 1540 M = 243,9	26,7 a 125 M = 70,5
SS1	1,6 a 18,9 x 10 ³ M = 8222,6	225,0 a 5992,5 M = 2412,3	148,8 a 4436,2 M = 1654,0	8120 a 124000 M = 41451	6230 a 643000 M = 138073
SS2	4,5 a 564 x 10 ³ M = 81109,1	667,6 a 55897 M = 16538,2	402,8 a 37543,3 M = 10381,2	4820 a 1,1E6 M = 220829	7810 a 3,7E6 M = 719540
SS3	56 a 2500 M = 253,8	54,9 a 3529,9 M = 353,2	33,7 a 2091,5 M = 205,3	24,3 a 3370 M = 432	28,3 a 3750 M = 443,4
SS4	3,8 a 91,8 x 10 ³ M = 44701,0	162 a 31230,2 M = 11639,4	112,9 a 21249,7 M = 8039,2	3220 a 897000 M = 129890	5080 a 1,27E6 M = 280278

Tabela 3 – Resultados das taxas de corrosão calculadas em MPY

	$CR_{Rn}^{(A)}$	$CR_{Rsn}(FFT)^{(B)}$	$CR_{Rsn}(MEM)^{(C)}$	$CR_{Rsn0}(FFT)^{(D)}$	$CR_{Rsn0}(MEM)^{(E)}$	$CR_{Rp}^{(D)}$	$CR_{ML}^{(E)}$
MS1	0,31	9,09	15,47	0,21	0,047	-----	0,2
MS2	10,18	12,61	20,48	5,70	12,95	9,0	9,5
MS3	107,18	310,63	489,39	74,84	73,56	39,3	180,5
MS4	60,53	94,32	151,68	21,26	73,55	62,3	92,4
SS1	0,63	2,15	3,13	0,12	0,03	-----	0,1
SS2	0,06	0,31	0,49	0,02	0,00	1,9	0,2
SS3	20,43	14,68	25,26	12,0	11,69	17,5	19,2
SS4	0,11	0,44	0,64	0,03	0,01	17,5	0,1

(A) Taxa de corrosão calculada com R_n

(B) Taxa de corrosão calculada com R_{sn} com espectro calculado por FFT

(C) Taxa de corrosão calculada com R_{sn} com espectro calculado por MEM

(D) Taxa de corrosão calculada com R_p

(E) Taxa de corrosão calculada por perda de massa

4.5. Conclusões

Neste capítulo, o parâmetro resistência de ruído R_n foi deduzido no domínio tempo, utilizando-se um equivalente elétrico proposto por Bertocci *et al.*⁴⁹ para representar uma célula eletroquímica com três eletrodos. Esta análise teórica mostrou que no caso geral R_n não é uma função linear da impedância individual dos eletrodos.

Na parte experimental, os parâmetros resistência de ruído e resistência espectral de ruído (R_{Sn} e R_{Sn0}) foram calculados e na maioria dos casos R_{Sn} produziu valores menores que R_n . Dois métodos (FFT e MEM) foram utilizados para o cálculo do PSD para a determinação de R_{Sn} . Apesar das duas curvas mostrarem a mesma forma, em todos os casos, R_{Sn} calculado com FFT produziu valores maiores que R_{Sn} calculado com MEM. O parâmetro R_{Sn0} calculado com os dois métodos FFT e MEM mostrou grandes variações nos seus valores e nenhum padrão característico foi observado.

Finalmente, a média dos parâmetros R_n , R_{Sn} e R_{Sn0} (obtidas por MEM e FFT) foram calculadas, convertidas em taxas de corrosão e comparadas às técnicas LPR e perda de massa. Todas as técnicas utilizaram eletrodos idênticos. Os resultados mostraram melhor concordância entre as técnicas nos casos onde as taxas de corrosão foram mais altas e apresentaram grandes dispersões nos sistemas com baixa atividade. Neste trabalho foi verificado que as taxas de corrosão calculadas com R_n mostraram melhor concordância com as técnicas LPR e perda de massa do que com as taxas de corrosão calculadas a partir de R_{Sn} e R_{Sn0} .

Pode-se concluir, ainda, que as técnicas de RE constituem uma poderosa ferramenta para o melhor entendimento dos processos de corrosão. Suas características de simplicidade, não invasão, não interferência e monitoramento *online* dos sistemas são suas principais vantagens em relação às técnicas clássicas. Entretanto, ela ainda precisa ser melhor estudada e seu emprego, sempre que possível, deve ser comparado às técnicas já consolidadas.

Capítulo 5 – Ruído Eletroquímico Aplicado à Corrosão Localizada

No capítulo 4 foi apresentada uma técnica já aceita entre a comunidade científica, mas que ainda gera muitas controvérsias^{28,48,67-68,79,81-82}. A resistência de ruído é um parâmetro usualmente calculado a partir de mais de 1000 dados adquiridos seqüencialmente no tempo, que dá uma idéia sobre o comportamento do sinal naquele período. Entretanto, se apenas for levada em conta a resistência de ruído, toda a evolução temporal do sinal, particularmente rica nos casos de corrosão localizada, é perdida.

A proposta deste capítulo é mostrar que muitos fenômenos eletroquímicos acontecem de maneira única em sistemas que sofrem corrosão localizada e como estes fenômenos podem ser medidos.

5.1. Introdução

Geralmente corrosão localizada e generalizada ocorrem em condições de não estabilidade do sistema^{83,84}. No caso de corrosão localizada, um evento como a iniciação de um pite metaestável pode produzir um pico ou uma flutuação no sinal de corrente e ou potencial. Estes eventos podem influenciar eventos subseqüentes no mesmo local ou em outra posição do metal. Corrosão localizada caracteristicamente tem comportamento estocástico^{16,34,85-89,90-93}. Aspectos probabilísticos de corrosão localizada foram recentemente revisados por Gabrielli *et al.*³⁴. Geralmente os sinais coletados versus tempo são analisados por métodos estatísticos como distribuição dos tempos em que o evento está iniciando ou distribuição dos pites que se tornam estáveis. Por exemplo, Bertocci e Kruger¹⁶ investigaram o RE de flutuações na corrente de passivação de eletrodos construídos de Al e de ligas amorfas de Fe-Cr-Ni sob controle potencioestático. O potencial de pites foi aproximadamente estabelecido observando incrementos nas amplitudes da corrente quando coincidiam com a formação de pites. Kending⁹⁴ analisou flutuações de corrente em pares idênticos de Al imersos em eletrólitos neutros com íons de Cl e relacionou a amplitude da densidade espectral com a profundidade do pite. Em dois estudos

recentes^{95,96} foi investigada a relação entre o RE e a transição de pite metaestável para estável em Al. Foram observados mais eventos de pites metaestáveis perto da zona de potencial de pites, o que é coerente com a conexão de intensidade de pites metaestáveis e a probabilidade de estabilização de pites encontrados na literatura⁸⁵.

Modelos estatísticos para corrosão localizada já foram desenvolvidos^{91,93,98}. Bertocci *et al.*^{91,93} consideraram as variações rápidas do sinal de corrente (picos gerados por pites metaestáveis) durante o período de indução precedendo a formação de pites estáveis. As propriedades estatísticas destes picos foram examinadas e foi determinado que um simples processo de Poisson não poderia explicar este comportamento. Um modelo estocástico que qualitativamente reproduzia os dados experimentais foi desenvolvido.

Variações ou distribuições em muitas das grandezas associadas com pites (como tempos de indução de pites estáveis^{88,98-99}, tempo de sobrevivência^{86-88,98}, potencial de pites^{88,95,100}, potencial de repassivação, taxa de geração de pites metaestáveis^{85-88,95,100-102}, tempo entre eventos de pites metaestáveis e características de picos de correntes originadas por pites) têm sido bastante estudadas, existindo assim vasta literatura a respeito deste assunto^{85,100,101,102,103,95,92,93}. Geralmente distribuições Gaussianas são encontradas nas grandezas anteriormente citadas, indicando que corrosão localizada é um simples processo estocástico³⁴. Entretanto, métodos de análise estatística ainda não foram larga ou sistematicamente aplicados à baixa e alta intensidade de eventos de RE causados por pites metaestáveis para confirmar a generalidade desta hipótese. Alguns resultados mostraram que o comportamento do RE não é de um simples processo estocástico^{93,104}.

Os sinais de corrente e potencial versus tempo são pertinentes à informação de iniciação de pites, propagação e repassivação. Entretanto, muito pouco é conhecido sobre a existência de memória, acoplamento ou cooperação entre eventos de pites. Interações entre eventos ocorrem desde que pites produzam variações locais em campos elétricos e gradiente de concentração

química. Estes fatores alteram as propriedades dos filmes óxidos adjacentes aos pites estáveis e repassivados. Além disso, podem estar associados à características microestruturais que não são randomicamente distribuídas. Alterações locais de condições causadas por pites prévios (que estão ou estiveram estáveis) podem interferir no processo de repassivação afetando assim, o comportamento dos pites subseqüentes.

Um trabalho tratando deste assunto foi publicado recentemente por este autor em conjunto com a *University of Virginia* (UVA)¹⁰⁵.

5.2. Procedimento Experimental

5.2.1. Equipamento

Para a realização dos experimentos foram utilizados um potenciostato EG&G 283, um ZRA de 25 canais, um bipotenciostato Pine modelo AFRDE4, uma placa conversora A/D (Analogico - Digital) Keithley DAS-1800HC2 instalada em um computador pessoal equipado com o programa de controle *Snap-Master*. As figuras 22 e 23 mostram as configurações, bem como os detalhes de ligação nos experimentos realizados com o potenciostato ou com o bipotenciostato. Ainda foi utilizado um eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado (SCE) e um contra eletrodo inerte de Platina. A fim de manter a célula a uma temperatura constante foi utilizado um banho quente (entre 46 e 50 °C – *Precision Water Bath* 185) com uma bomba que garantia a circulação de água. Todos os experimentos foram executados com NaCl 3000 ppm porque experimentos prévios indicaram que esta concentração está dentro da faixa onde os pites metaestáveis são comuns.

O ZRA foi construído de modo que pôde ser adaptado a um filtro de primeira ordem com frequência de corte em 10 Hz. A fim de suprimir ruídos de alta frequência, um outro filtro (passivo - RC) foi implementado na entrada do conversor A/D com frequência de corte também em 10 Hz. Por fim, a frequência de aquisição escolhida foi 20 Hz, garantindo desta maneira a faixa de interesse além de evitar problemas de *aliasing*¹⁰⁶.

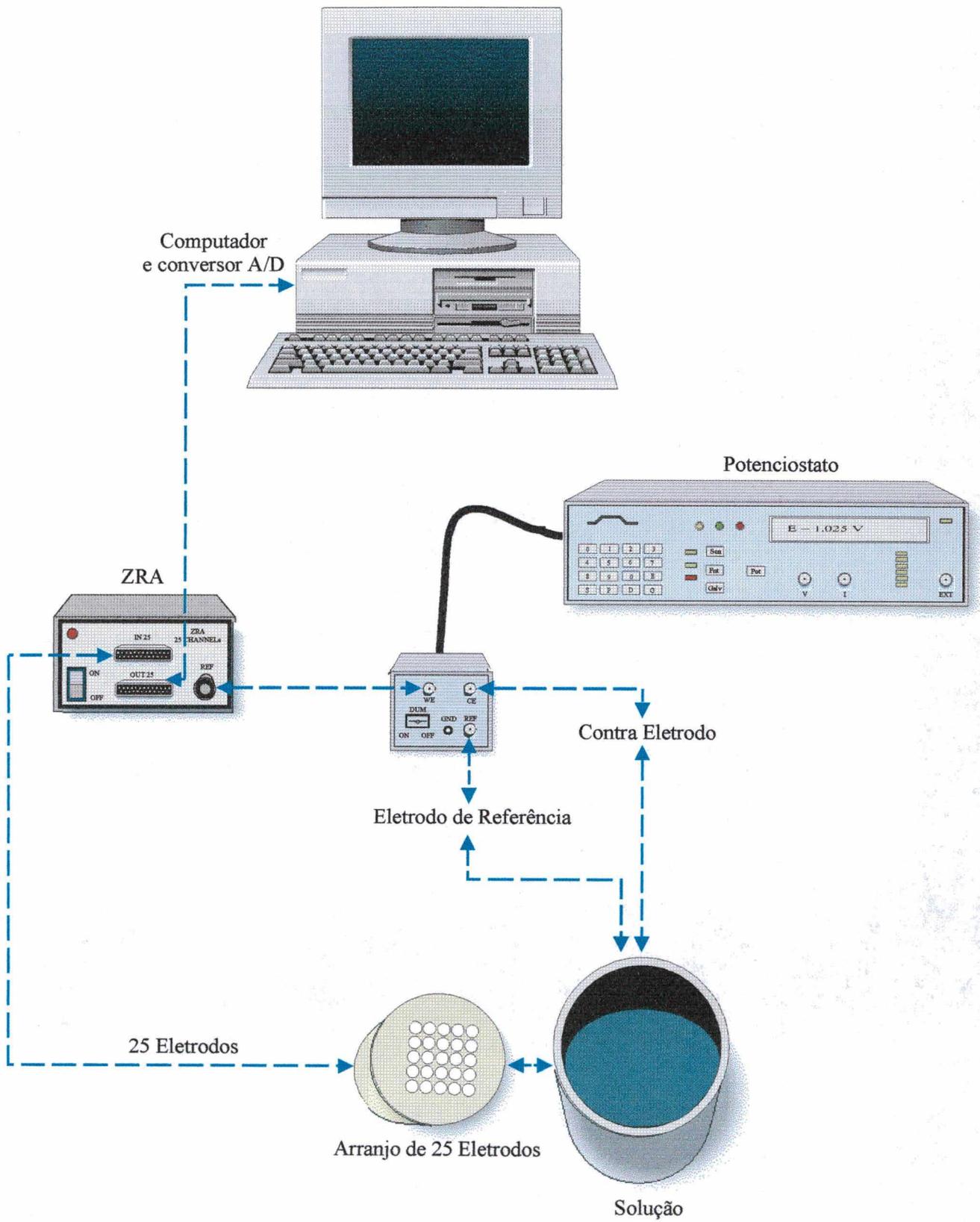


Figura 22 – Sistema utilizado com o potenciostato

5.2.2. Arranjo de Eletrodos

A fim de simular uma superfície monitorada no tempo e no espaço, foi construído um arranjo de 25 eletrodos de topo dispostos em forma de 5 colunas e 5 linhas. O material utilizado para construir estes eletrodos foi aço inox AISI 316 (Fe/Cr18/Ni10/Mo3) de forma cilíndrica com diâmetro de 0,25 mm. Experimentos a fim de testar a resistência dos eletrodos à corrosão do tipo frestas foram executados e os melhores resultados foram obtidos com eletrodos protegidos por um filme de poliéster (0,009 mm de espessura). Depois de postos em um molde, onde os 25 eletrodos estavam paralelos e geometricamente dispostos e imobilizados, foi colocada uma resina, ficando o arranjo embutido como mostra a figura 24. A cada experimento o arranjo era observado no microscópio ótico e era polido com lixa abrasiva 1200 antes de executar o próximo ensaio.

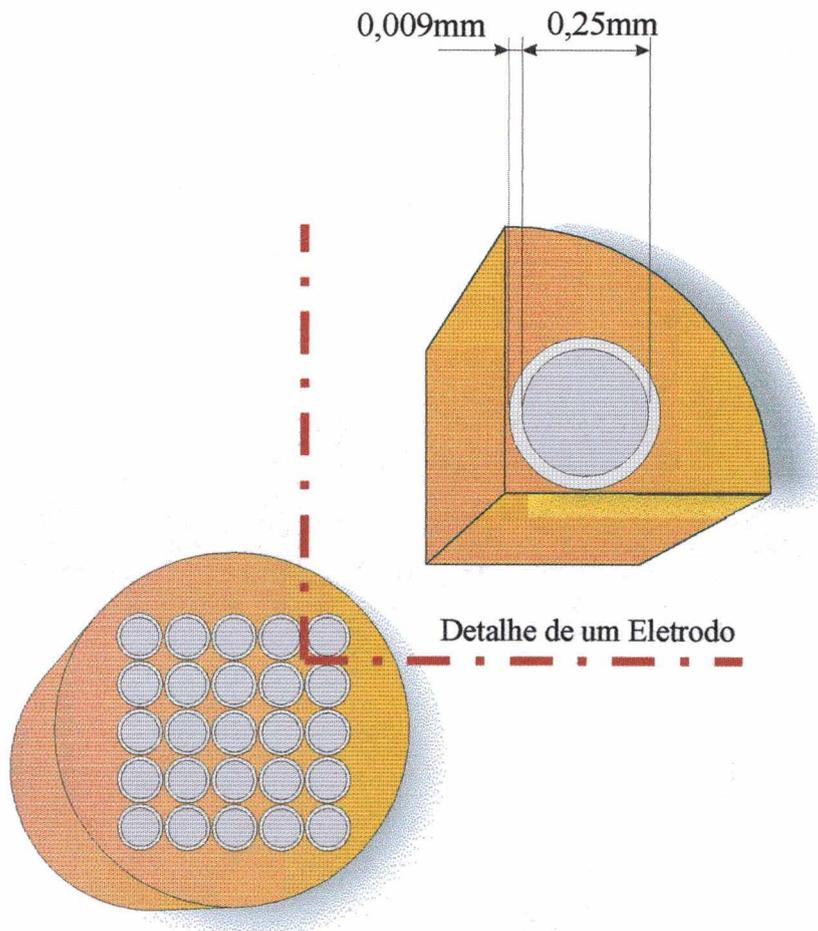


Figura 24 – Arranjo de eletrodos, no detalhe apenas um dos eletrodos.

5.2.3. Configuração Elétrica

O fato de medir a corrente ao mesmo tempo em 25 eletrodos diferentes sob as mesmas condições, porém em diferentes locais do arranjo, faz com que os caminhos da mesma sejam peculiares. A fim de simular a situação de uma superfície contínua e simultaneamente a corrente local, o ZRA tem de desempenhar as funções de medida sem influenciar a tensão aplicada pelo potenciostato. A figura 25 mostra um esquema elétrico detalhado do circuito.

Quando os amplificadores operacionais (OPAMPs) $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ estão funcionando na região linearⁱ, obrigatoriamente a diferença de potencial entre as entradas inversora e não inversora (V_n^- e V_n^+ respectivamente) é zero volt. Isto garante que o potencial E aplicado pelo potenciostato, apesar de não ter contato direto sobre os eletrodos, seja igual em todo o arranjo. Ainda, o único caminho das correntes individuais $i_1, i_2, i_3, \dots, i_n$ é o resistor de realimentação R , visto que as entradas inversora e não inversora do OPAMP têm alta impedância⁷³⁻⁷⁴. É interessante observar que a soma das correntes individuais será medida pelo potenciostato:

$$I_{Pot} = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n \quad (116)$$

Apesar do potenciostato ser uma fonte de excitação externa e forçar a corrente dos eletrodos até o contra eletrodo de Platina e garantir o mesmo potencial em todo arranjo, ainda assim pode existir um balanço de cargas e conseqüente corrente entre os eletrodos. Isto pode acontecer porque as reações de superfície na dupla camada continuarão a existir de maneira única para cada eletrodo.

ⁱ Uma vez que o amplificador está realimentado, a região linear do mesmo é limitada pelas tensões de saturação positiva e negativa. Esta região é conhecida como região de trabalho e é definida por uma reta cuja inclinação é função do resistor de realimentação (ganho do amplificador)⁷³⁻⁷⁴.

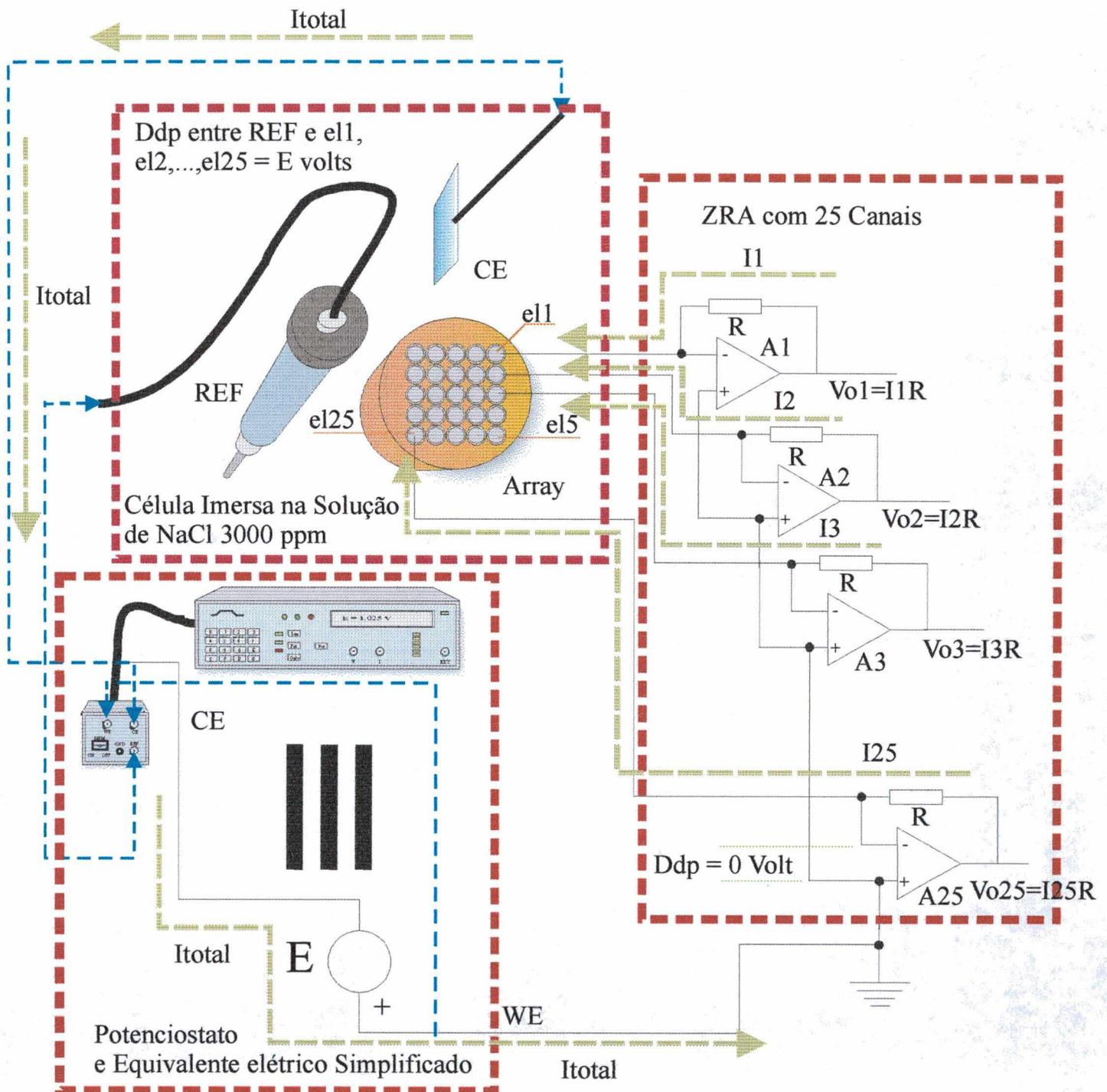


Figura 25 – Detalhe dos caminhos que a corrente percorre na configuração da célula eletroquímica com o ZRA e o potenciostato.

Desta forma, as corrente individuais $i_1, i_2, i_3, \dots, i_n$ são o resultado da superposição dos efeitos do potenciostato com os efeitos das fontes de ruído internas, causadas pela dinâmica dos

íons que se desprendem da superfície dos eletrodos. Este efeito pode ser tratado em separado. A figura 26 mostra um equivalente elétrico dos eletrodos acoplado ao potenciostato e ao ZRA.

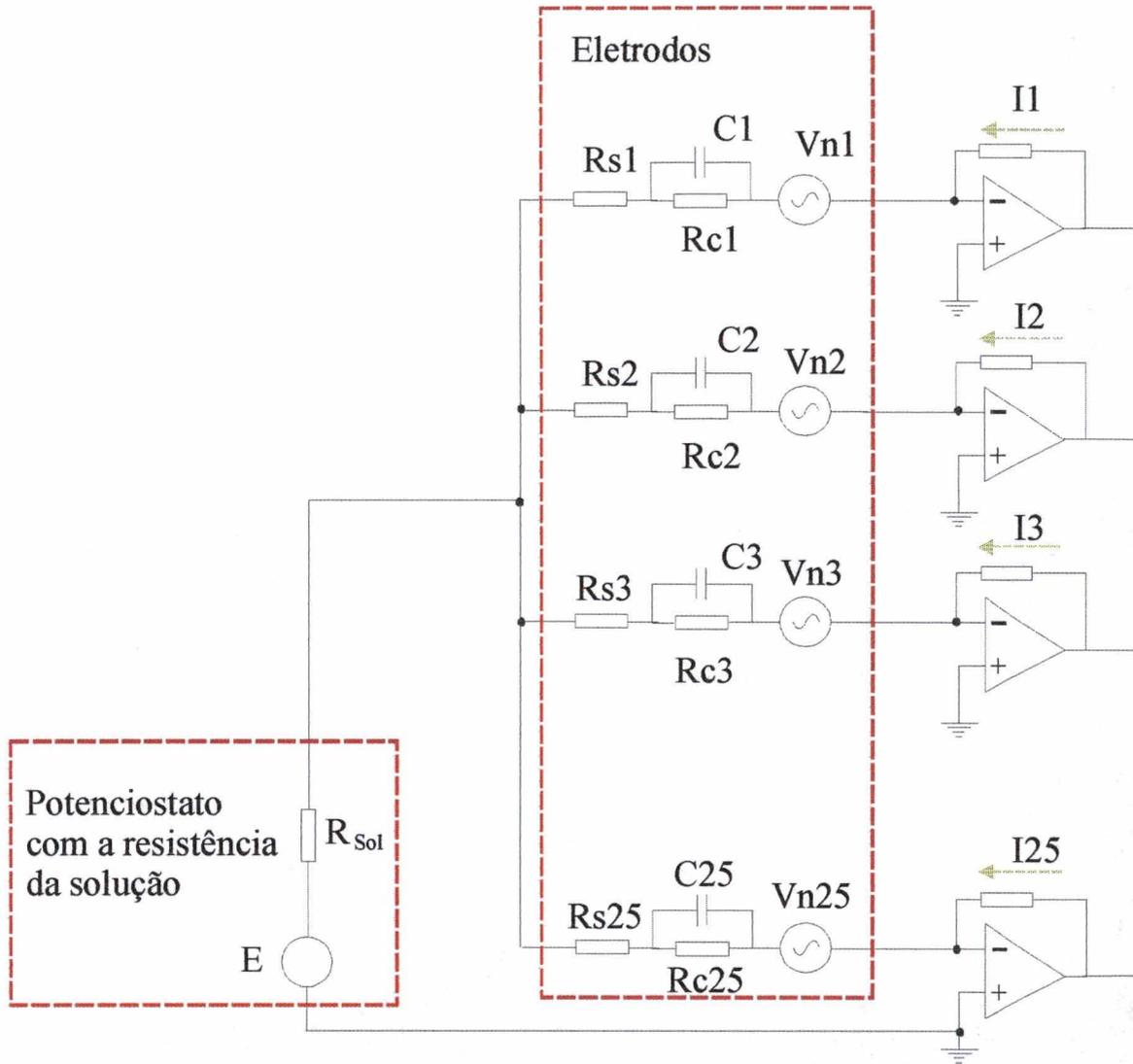


Figura 26 – Equivalente elétrico para os eletrodos ligados ao ZRA e ao potenciostato.

As equações, para um circuito genérico com N eletrodos podem ser calculadas resolvendo-se o problema por superposição dos efeitos das fontes individuais. Primeiramente apenas os efeitos das fontes de ruído interna são levados em conta (desconsiderando o efeito do potenciostato). Pode-se desta maneira adequar o sistema para o circuito da figura 27 :

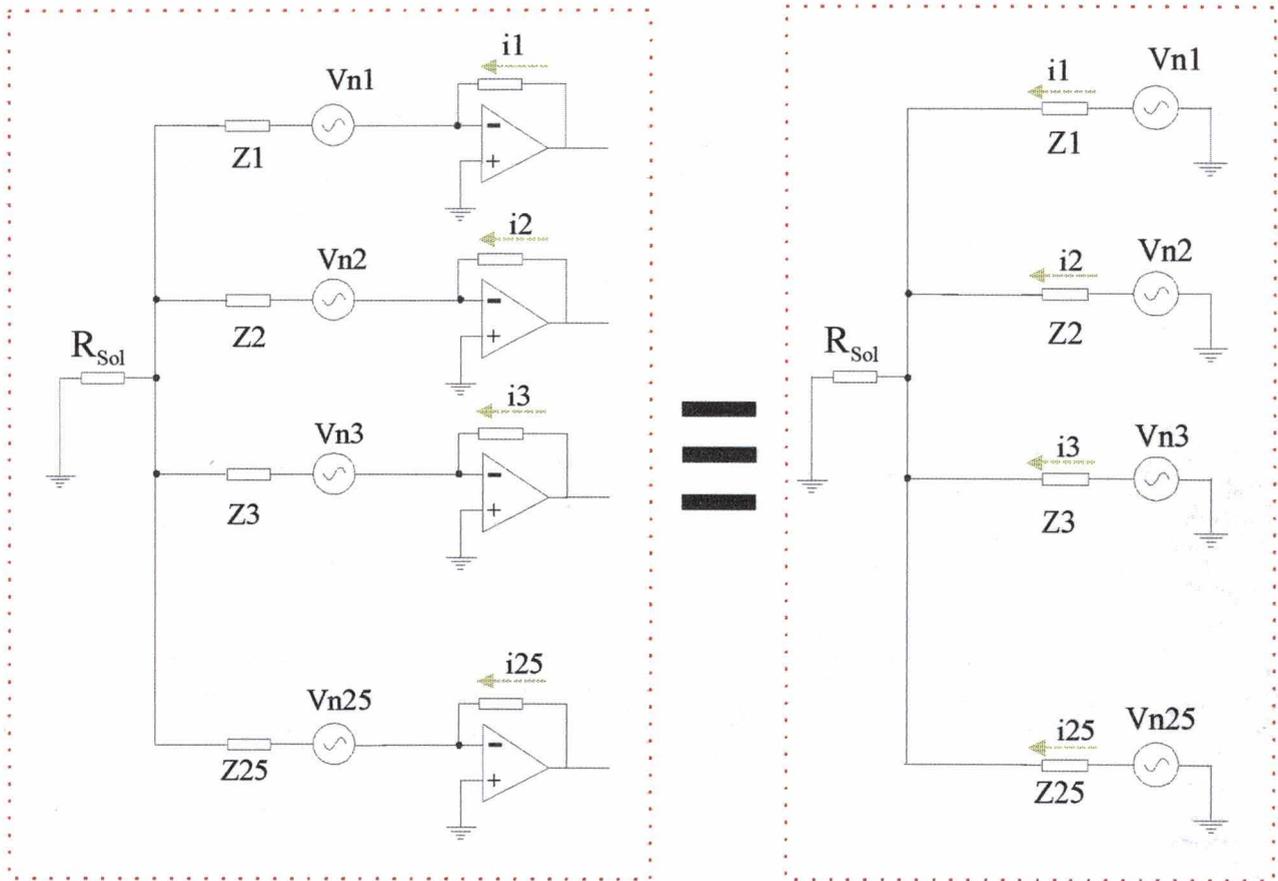


Figura 27 - Circuito simplificado, sem a influência da fonte de tensão do potenciostato, para o cálculo das correntes individuais pelo método de superposição de efeitos.

Tem-se então primeiramente para a fonte V_{n1} :

$$i_{1,1} = \frac{V_{N1}}{Z_1 + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (117)$$

$$i_{1,2} = \frac{i_{1,1} (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_2 + (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (118)$$

$$i_{1,k} = \frac{i_{1,1} (Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (119)$$

$$i_{1,n} = \frac{i_{1,1} (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_n + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} \quad (120)$$

Onde // significa paralelo. Analogamente para o efeito de V_{N2} :

$$i_{2,2} = \frac{V_{N2}}{Z_2 + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (121)$$

$$i_{2,1} = \frac{i_{2,2} (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_1 + (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (122)$$

$$i_{2,k} = \frac{i_{2,2} (Z_1 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (123)$$

$$i_{2,n} = \frac{i_{2,2} (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_k + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} \quad (124)$$

Extendendo-se para o efeito do enésimo eletrodo com a respectiva fonte:

$$i_{n,n} = \frac{V_{Nn}}{Z_n + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} \quad (125)$$

$$i_{n,1} = \frac{i_{n,n} (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_1 + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} \quad (126)$$

$$i_{n,2} = \frac{i_{n,n} (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_2 + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} \quad (127)$$

$$i_{n,k} = \frac{i_{n,n} (Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} \quad (128)$$

Somando-se as correntes parciais tem-se os resultados das correntes individuais causadas pelo efeito das fontes de ruído:

$$i_1 = i_{1,1} + i_{2,1} + i_{k,1} + \dots + i_{n,1} \quad (129)$$

$$i_2 = i_{1,2} + i_{2,2} + i_{k,2} + \dots + i_{n,2} \quad (130)$$

$$i_k = i_{1,k} + i_{2,k} + i_{k,k} + \dots + i_{n,k} \quad (131)$$

$$i_n = i_{1,n} + i_{2,n} + i_{k,n} + \dots + i_{n,n} \quad (132)$$

ou:

$$i_1 = \frac{V_{N1}}{Z_1 + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{i_{2,2}(Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_1 + (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{i_{k,k}(Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_1 + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} + \dots + \frac{i_{n,n}(Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_1 + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}$$

(133)

$$i_2 = \frac{i_{1,1}(Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_2 + (Z_3 // Z_4 // Z_5 // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{V_{N2}}{Z_2 + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{i_{k,k}(Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_2 + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} + \dots + \frac{i_{n,n}(Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_2 + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}$$

(134)

$$i_k = \frac{i_{1,1}(Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{i_{2,2}(Z_1 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})} + \frac{V_{Nk}}{Z_k + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // \dots // Z_{k-1} // Z_{k+1} // Z_n // R_{sol})} + \dots + \frac{i_{n,n}(Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}{Z_k + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_n // R_{sol})}$$

(135)

$$i_n = \frac{i_{1,1}(Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_n + (Z_2 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} + \frac{i_{2,2}(Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_n + (Z_1 // Z_3 // Z_4 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} + \frac{i_{k,k}(Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}{Z_n + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // Z_{k-1} // Z_{k+1} // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})} + \dots + \frac{V_{Nn}}{Z_n + (Z_1 // Z_2 // Z_3 // \dots // Z_{n-1} // R_{sol})}$$

(136)

Deve ser observado que a resistência R_{sol} é a resistência entre o CE de Platina e os eletrodos do arranjo. Uma vez que os eletrodos ocupam diferentes posições no arranjo esta resistência R_{sol} não tem um valor fixo como foi considerado no circuito e conseqüentemente nas equações. Porém, visto que a distância entre o CE e o arranjo de eletrodos é superior a 150 vezes o comprimento de um dos lados do arranjo, esta variação é desprezível.

Finalmente as correntes individuais causadas pelas fontes internas podem ser somadas com as correntes causadas pela tensão vinda do potenciostato:

$$I_n = i_n + i_{pot_n} \quad (137)$$

ou:

$$I_n = i_n + \frac{E}{Z_n + R_{sol}} \quad (138)$$

Substituindo a equação (138) em (116):

$$I_{pot} = i_1 + \frac{E}{Z_1 + R_{sol}} + i_2 + \frac{E}{Z_2 + R_{sol}} + \dots + i_n + \frac{E}{Z_n + R_{sol}} \quad (139)$$

A equação (139) representa portanto a corrente total medida pelo potenciostato e em conjunto com as equações (133) a (136) mostra que as medidas feitas, tanto pelo ZRA como pelo potenciostato, são apenas funções das impedâncias da dupla camada, da resistência ôhmica dos eletrodos até o CE, das fontes de ruído internas e da tensão do potenciostato.

5.2.4. Experimentos

Conforme citado anteriormente, o objetivo da parte experimental foi evidenciar os efeitos do campo elétrico e da concentração química. Para isso, foram projetados e executados os seguintes experimentos:

5.2.4.1. Ensaio potenciodinâmico em 25 eletrodos

Utilizando-se o potenciostato, foi aplicado um potencial variável de 0 à 1 volt nos 25 eletrodos com uma taxa de varredura de 1mV por segundo. O comportamento da corrente nos eletrodos foi medido pelos 25 canais do ZRA.

Este experimento foi executado com a intenção de medir o potencial de pites dos eletrodos sem interferência, ou seja, independentemente da posição os eletrodos estavam sob as

mesmas condições. Com 8 experimentos foi possível fazer a distribuição de 200 resultados de E_p e ter uma base de dados confiáveis para fins de comparação para os próximos experimentos.

5.2.4.2. Ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos com o eletrodo central mantido no potencial de 1 volt

Utilizando um bipotenciostato, foi aplicado um potencial elevado no eletrodo central (1 volt) a fim de ocasionar uma intensa corrente anódica (dissolução do material), simulando um pite no meio de uma superfície contínua. Simultaneamente, o potencial dos 24 eletrodos restantes foi variado de 0 a 1 volt a uma taxa de 1 milivolt por segundo. A corrente destes 24 eletrodos foi registrada pelo ZRA e a corrente do eletrodo sob tensão constante de 1 volt foi medida pelo próprio bipotenciostato.

O objetivo deste experimento foi verificar a influência do campo elétrico e da concentração química do eletrodo central no E_p dos eletrodos da vizinhança. Uma vez que os eletrodos possuem diferentes distâncias relativas ao eletrodo central, era esperado um comportamento diferenciado em função da distância.

5.2.4.3. Ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos após aplicação de potencial elevado no eletrodo central por 10 minutos

Utilizando-se o potenciostato, foi aplicada uma tensão elevada (aproximadamente 1 volt) no eletrodo central por cerca de 10 minutos e então o mesmo foi desligado - deixado em circuito aberto. O importante neste experimento foi garantir uma alta dissolução do material no eletrodo central por um tempo determinado, por isso a tensão não foi fixa, variando de acordo com a corrente gerada. Depois de desligado o eletrodo central, foi aplicado potencial variável (de 0 a 1 volt) nos 24 eletrodos restantes a uma taxa de 1 milivolt por segundo.

O objetivo deste experimento foi observar a influência da concentração de espécies causada pela alta dissolução do eletrodo central nos E_p dos 24 eletrodos restantes. Neste caso,

como no anterior, foi esperado que os valores de E_p dos eletrodos vizinhos ao eletrodo central fossem diferenciados em função da distância.

5.2.4.4. Ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos com uma linha de 5 eletrodos mantida no potencial de 1 volt

Utilizando-se um bipotenciostato foi aplicado o potencial de 1 volt em 5 eletrodos dispostos no arranjo em forma de linha (linha número 1) enquanto potencial variável (0 a 1 volt) foi aplicado nos 20 eletrodos restantes.

Este experimento é bastante similar ao experimento 5.2.4.2 com a diferença de que os efeitos de campo elétrico e concentração foram intensificados. Outra diferença é que o efeito nos eletrodos restantes não é mais radial e sim linear.

5.2.4.5. Ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos após aplicação de 1 volt em uma linha de eletrodos por 10 minutos

Utilizando-se um bipotenciostato foi aplicado o potencial de 1 volt em 5 eletrodos dispostos em linha no arranjo por aproximadamente 10 minutos. Posteriormente estes eletrodos foram desligados (deixados em circuito aberto) e aplicado potencial variável (0 a 1 volt) nos 20 eletrodos restantes.

Este experimento é bastante similar ao experimento 5.2.4.3 com a diferença de que o efeito de concentração foi intensificado.

5.2.4.6. Ensaio potencioestático em 25 eletrodos

Utilizando-se um potenciostato, foi aplicada uma tensão abaixo do E_p a fim de provocar pites metaestáveis. Para isso foram aplicados diferentes potenciais (de 100 a 400 milivolts) nos 25 eletrodos. Para medir as correntes dos eletrodos foram utilizados os ZRA's com alto ganho.

O objetivo deste experimento foi avaliar efeitos de pites estáveis ou metaestáveis entre os eletrodos do arranjo.

5.2.4.7. Ensaio potenciostático em 24 eletrodos com o eletrodo central mantido no potencial de 1 volt

Utilizando um bipotenciostato, foi aplicado um potencial abaixo do E_p a fim de provocar pites metaestáveis, enquanto o eletrodo central foi mantido no potencial de 1 volt. Para isso foram aplicados diferentes potenciais (de 100 a 500 milivolts) nos 24 eletrodos. A fim de medir as correntes dos eletrodos foram utilizados os ZRA's com alto ganho.

O objetivo deste experimento foi avaliar os efeitos de pites estáveis ou metaestáveis entre os eletrodos do arranjo enquanto um pite é simulado no centro deste arranjo.

5.2.5. Análise e Resultados dos Experimentos

5.2.5.1. Análise e Resultados dos Experimentos Potenciodinâmicos

Nos ensaios potenciodinâmicos a tensão foi variada de 0 a 1 volt e foi considerado que o potencial de pites E_p seria o potencial em que a corrente do eletrodo atingiria $30 \mu\text{A}$ (*Threshold Current*). A figura 28 mostra o gráfico do potencial versus a corrente típica de um ensaio potenciodinâmico em um eletrodo de aço inox SS316, imerso em solução de NaCl 3000 ppm a uma temperatura de 47°C , a uma taxa de varredura de 1 mV/s .

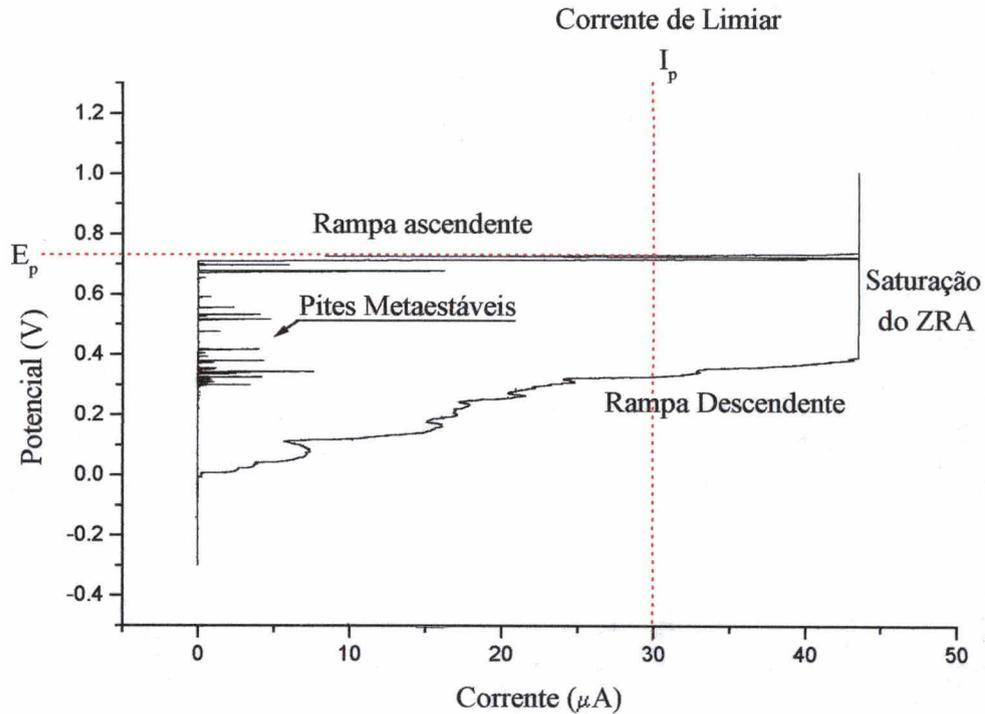


Figura 28 – Curva de Potencial x Corrente de um ensaio potenciodinâmico do eletrodo número 4 de um experimento no qual os 25 eletrodos foram varridos simultaneamente.

Os experimentos potenciodinâmicos foram executados diversas vezes, em situações diferentes, a fim de se obter dados suficientes para determinar a distribuição de E_p e os efeitos que as perturbações induzidas em alguns experimentos teriam neste parâmetro.

As figuras 29 e 30 mostram os histogramas dos resultados dos experimentos induzindo perturbações no eletrodo central e em uma linha de eletrodos, respectivamente. Estas perturbações são aplicadas pelo potenciostato, conforme explicado nos itens 5.2.4.1 a 5.2.4.7. Cada uma destas figuras tem três histogramas, sendo o primeiro deles o resultado da perturbação com potencial elétrico e concentração de espécies, o segundo sem perturbação e o terceiro com perturbação por concentração de espécies apenas.

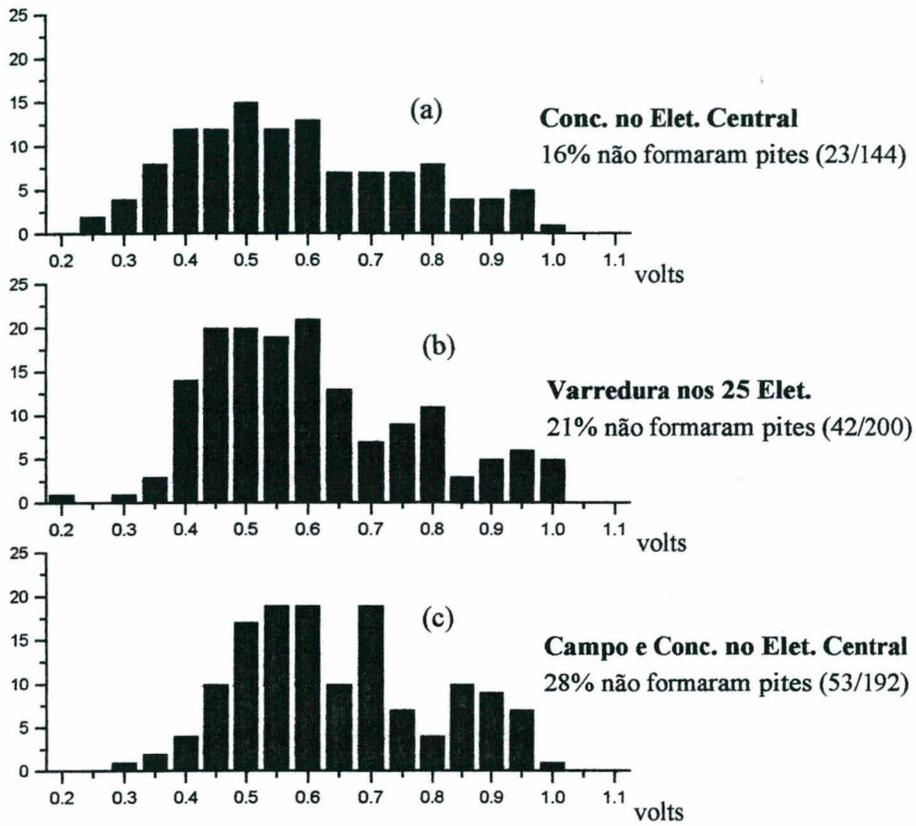


Figura 29 – Histogramas dos experimentos: a) ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos enquanto o eletrodo central foi mantido no potencial de 1 volt; b) ensaio potenciodinâmico nos 25 eletrodos; c) ensaio potenciodinâmico em 24 eletrodos depois de ter sido aplicado potencial elevado no eletrodo central por 10 minutos e então desligado

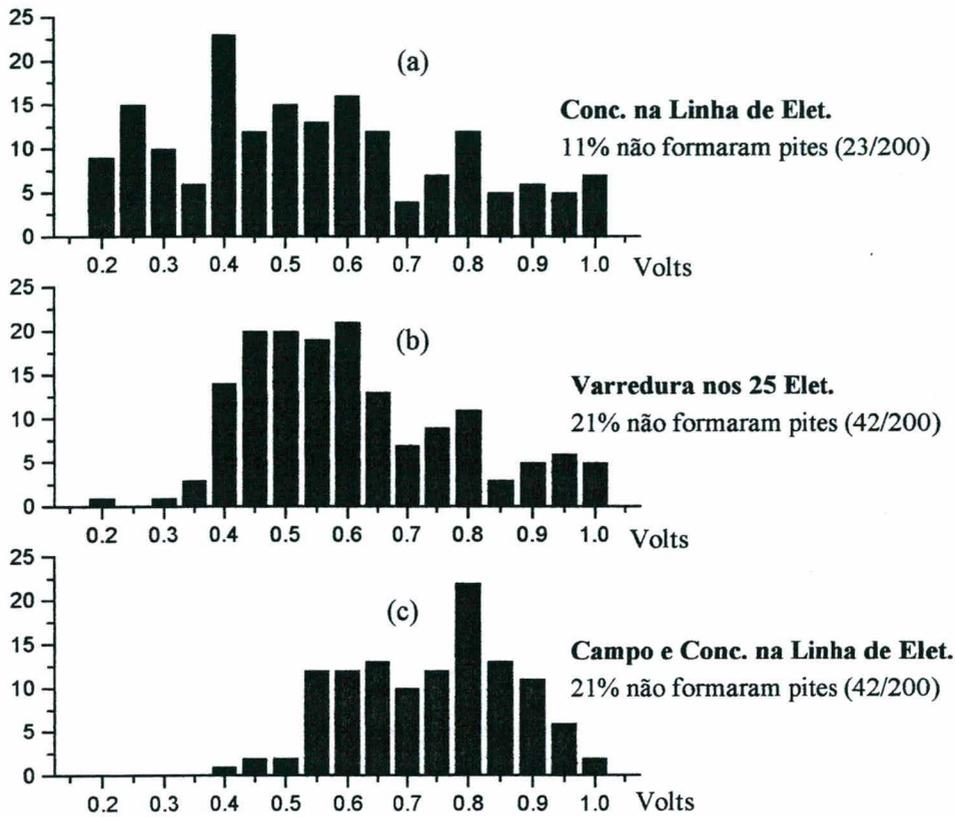


Figura 30 – Histogramas dos experimentos: a) ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos enquanto uma linha de 5 eletrodos foi mantida no potencial de 1 volt; b) ensaio potenciodinâmico nos 25 eletrodos; c) ensaio potenciodinâmico em 20 eletrodos depois de ter sido aplicado 1 volt em uma linha de eletrodos por 10 minutos e então desligado

As figuras 29 e 30 evidenciam que o centro do histograma é deslocado para a esquerda ou direita conforme a tendência das variáveis medidas em diminuir ou aumentar o potencial de pites E_p . Pode ser observado também que a figura 30 é uma amplificação do efeito da figura 29, uma vez que existem 5 eletrodos ao invés de apenas 1 sendo perturbado. Analisando-se estas figuras pode-se dizer que o efeito do experimento em que foi aplicado 1 volt (no eletrodo central ou na linha de eletrodos), induzindo corrosão intensa, seguido de interrupção desta perturbação

e varredura do resto do arranjo, fez com que o E_p diminuísse. O que indica que a resistência à corrosão é menor quando a concentração química é aumentada. Finalmente, pode-se dizer que o efeito do eletrodo central ou de uma linha de 5 eletrodos sob potencial de 1 volt, em intensa corrosão, enquanto é feita uma varredura de potencial no resto do arranjo, faz com que o E_p da grande maioria dos eletrodos aumente. Em outras palavras, o potencial para romper a camada passivante deve ser mais alto, aumentando assim a resistência à corrosão. Deve ser lembrado que neste tipo de experimento estão presentes dois efeitos: campo elétrico e concentração das espécies. Porém, o primeiro experimento mostrou que com o aumento da concentração E_p diminui, levando à conclusão de que o efeito do campo elétrico é muito mais intenso, pois quando os dois efeitos estavam juntos o E_p da grande maioria dos eletrodos aumentou.

A figura 31 mostra a média de E_p pelo tipo de experimento. Apesar de confirmar o que foi mostrado pelas figuras 29 e 30, pode ser observado que as barras de erro (variação dos dados) são bastante grandes, podendo inclusive mascarar os efeitos da concentração, já que os mesmos são muito menos intensos que os efeitos do campo elétrico. A linha vermelha pontilhada indica que a variação entre a média dos dois casos extremos é de aproximadamente 200 mV.

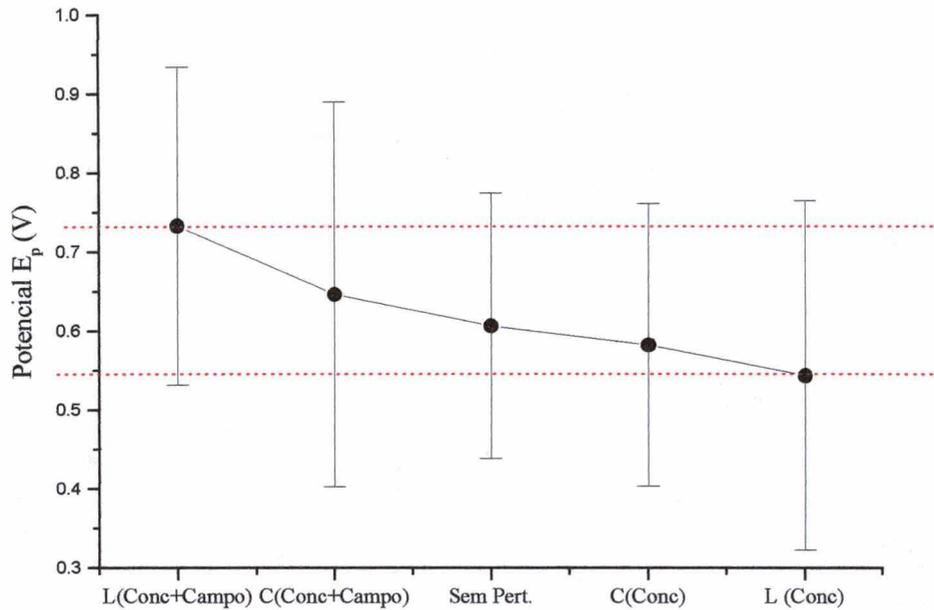


Figura 31 – Efeito dos tipos de experimentos na média de E_p para L (Conc+Campo), C (Conc+Campo), Sem Perturbação, C (Conc) e L (Conc). As barras de erros representam os valores máximos e mínimos

As figuras 32 e 33 mostram as probabilidades acumuladas do potencial de pites E_p para cada experimento. A diferença entre os dois gráficos é que no primeiro são levados em conta apenas os experimentos em que ocorreram pites por isso a probabilidade acumulada de todos os ensaios alcançou 100%. O gráfico da figura 33 mostra a probabilidade acumulada de todos os experimentos, inclusive os que não alcançaram E_p .

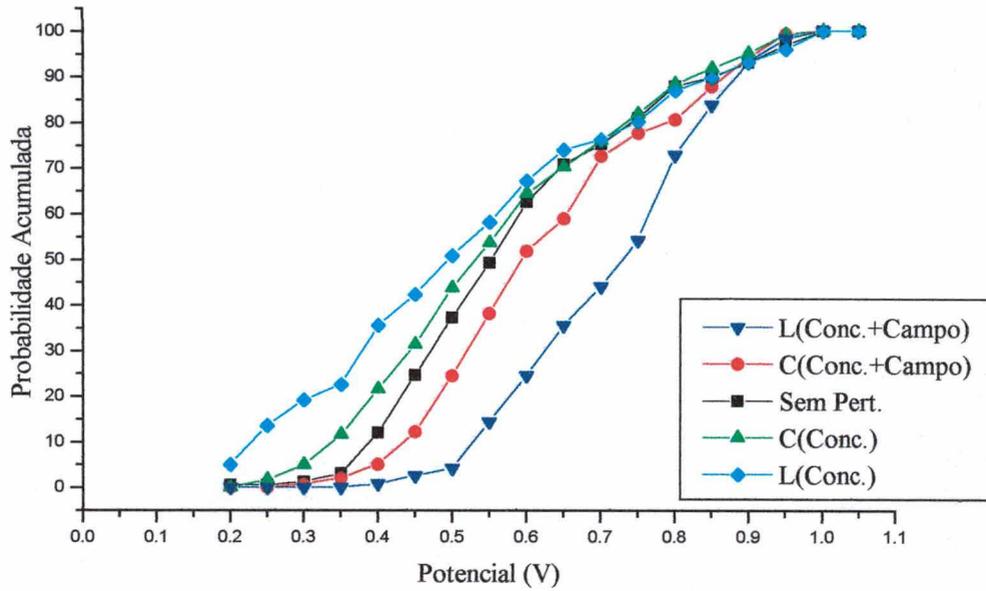


Figura 32 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p dos 5 tipos de ensaios potenciodinâmicos, levando em conta o total dos experimentos que alcançaram E_p .

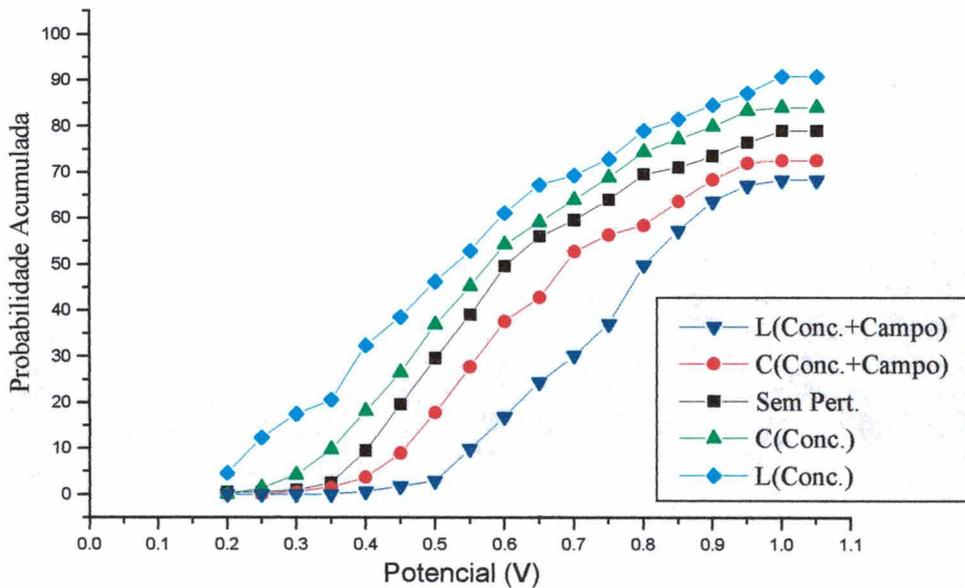


Figura 33 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p dos 5 tipos de ensaios potenciodinâmicos, levando em conta todos os experimentos .

Estes gráficos evidenciam que a presença de uma perturbação em um determinado ponto da superfície de um material tem influência no comportamento dos demais pontos da mesma superfície. Com uma análise um pouco mais detalhada dos dados é possível investigar a influência do campo elétrico e da concentração em função da distância que a perturbação ocorre, conforme pode ser verificado na figura 34.

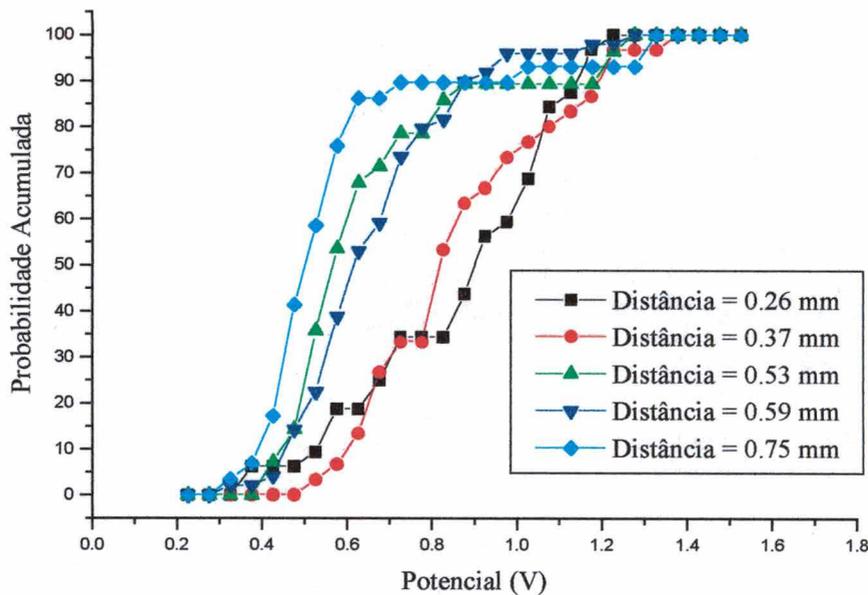


Figura 34 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância radial a um eletrodo central sob 1 volt enquanto os eletrodos restantes são varridos.

A figura 34 mostra que os eletrodos mais distantes do centro, onde existe um campo elétrico mais fraco, têm tendência em corroer antes dos demais. Por exemplo, ao potencial de 700 mV, apenas 30 % dos eletrodos em volta do eletrodo central corroeram (curvas em preto e vermelho na figura 34), enquanto que nos demais eletrodos esta percentagem foi acima de 75%.

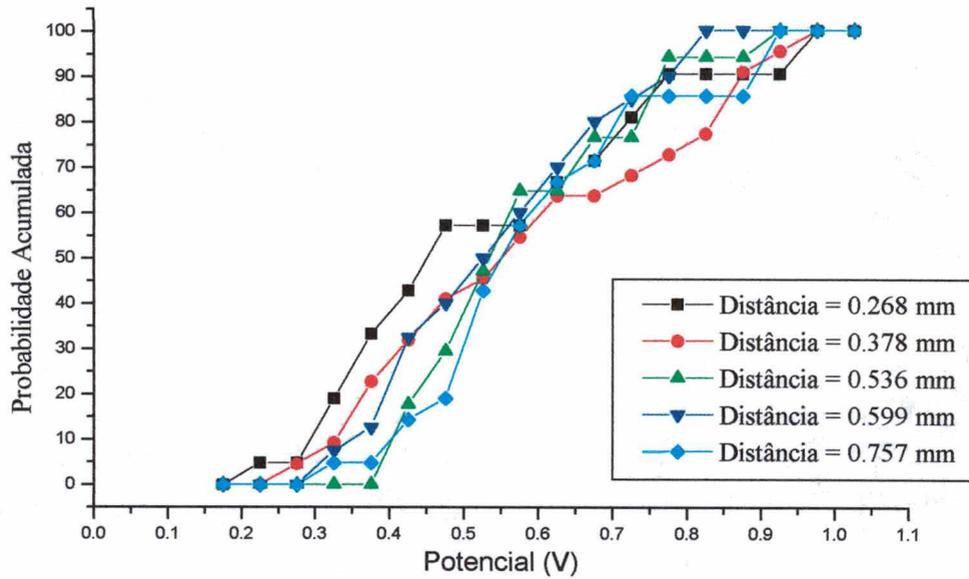


Figura 35 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância radial a um eletrodo central, depois do mesmo ter sofrido forte corrosão, ser desligado e em seguida feita a varredura dos eletrodos restantes.

O gráfico da figura 35 mostra a relação da distância com o efeito da concentração de espécies. Cada uma das curvas representa uma distância em relação ao centro do arranjo, onde um eletrodo foi intensamente corroído. O resultado esperado seria que a probabilidade de corrosão fosse maior nos pontos próximos ao eletrodo central, no entanto, desta figura pode-se apenas concluir que a intensidade da perturbação não foi suficiente para causar qualquer efeito mensurável, pois todas as curvas apresentaram comportamento semelhante.

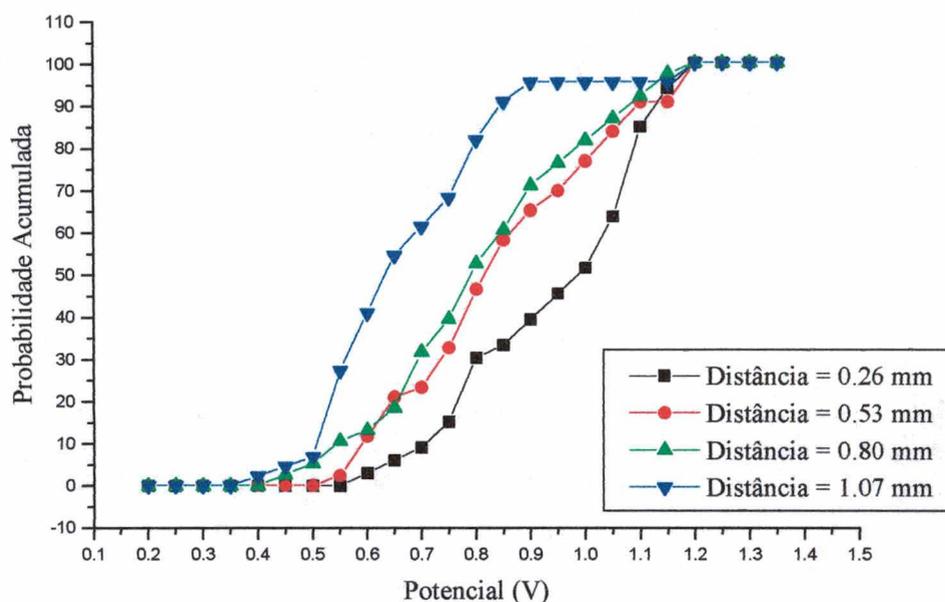


Figura 36 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância a uma linha de 5 eletrodos sob 1 volt enquanto os eletrodos restantes são varridos.

As figuras 36 e 37 representam os efeitos de campo elétrico e concentração em função da distância quando cinco eletrodos dispostos em forma de linha estão corroendo. A figura 36 mostra claramente que a linha mais próxima da linha de eletrodos sob corrosão (com tensão de 1 volt) precisa de potencial mais alto para alcançar a corrente de pites I_p . O que indica que esta linha tem resistência maior à corrosão se comparada as demais. Em outras palavras, o efeito de um campo elétrico intenso em uma determinada região em uma superfície metálica mostra tendência em aumentar a resistência à corrosão nas proximidades, este efeito tende a diminuir com aumento da distância. A figura 37 mostra que o efeito da concentração é justamente o contrário, a concentração de espécies intensa em uma região, tende a diminuir a resistência à corrosão em suas proximidades, este efeito tende a se reduzir com o aumento da distância.

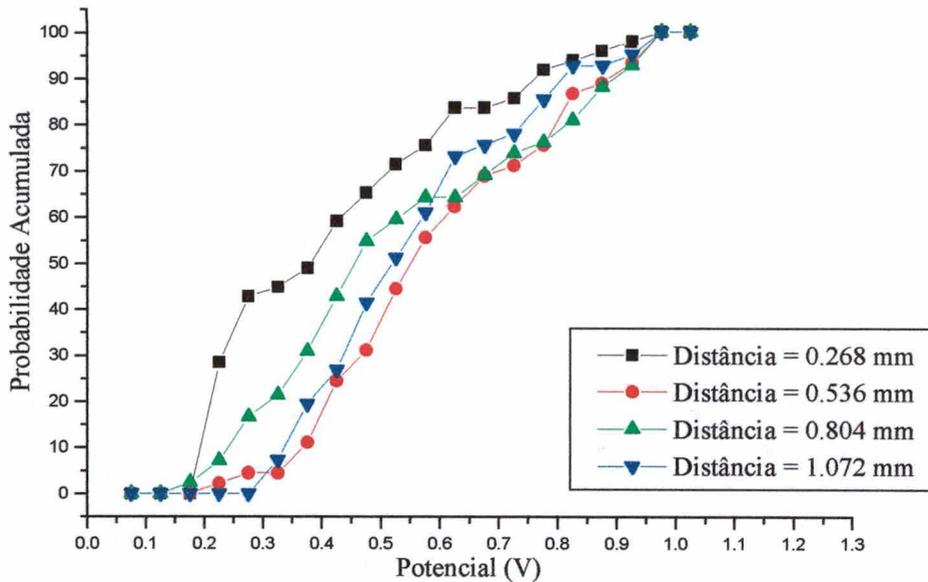


Figura 37 – Probabilidade acumulada do potencial de pites E_p em função da distância a uma linha de 5 eletrodos, depois da mesma ter sofrido intensa corrosão e em seguida feita a varredura dos eletrodos restantes.

Os dados mostrados nas figuras 36 e 37 também podem ser apresentados como potencial de pites em função da distância em mm nas presenças das perturbações de campo elétrico e concentração de espécies, conforme pode ser observado nas figuras 38 e 39. Apesar dos efeitos serem mais claros nos experimentos utilizando-se a linha de 5 eletrodos, pode-se observar que as tendências são similares nos dois tipos de experimentos.

Estes dados vêm a comprovar que quando um pite está se originando, em um determinado ponto sobre a superfície metálica, sua vizinhança sofrerá influência, e conseqüentemente a probabilidade de surgirem mais eventos será afetada.

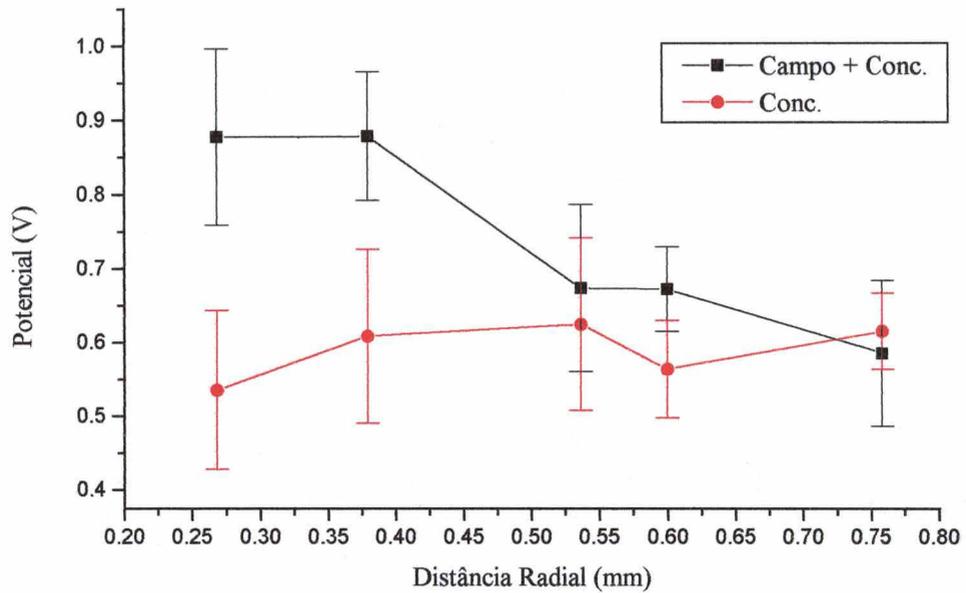


Figura 38 – Efeitos da concentração de espécies e campo elétrico no potencial de pites E_p em função da distância radial, quando o eletrodo central foi perturbado.

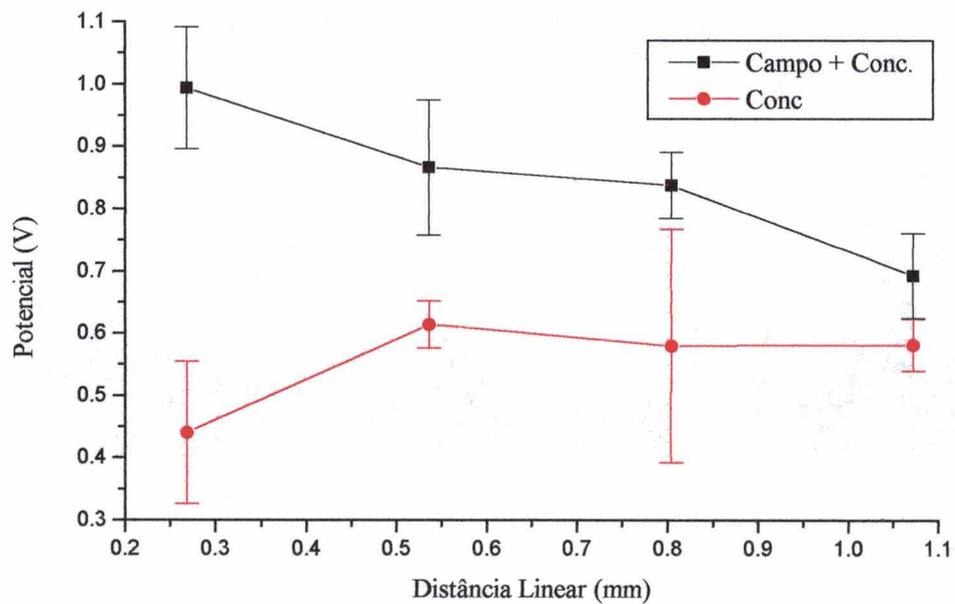


Figura 39 – Efeitos da concentração de espécies e campo elétrico no potencial de pites E_p em função da distância, quando uma linha de 5 eletrodos foi perturbada.

5.2.5.2. Análise e Resultados dos Experimentos Potenciostáticos

A segunda parte da análise de resultados diz respeito aos experimentos potenciostáticos. Estes experimentos caracterizam-se pela aplicação constante de uma determinada tensão nos eletrodos em estudo. Em outras palavras, uma tensão de polarização é aplicada aos eletrodos, resultando no aumento de atividade e no conseqüente surgimento de pites estáveis ou metaestáveis. Também é possível ocorrer corrosão por frestas, a qual procurou-se minimizar, priorizando o estudo de corrosão por pites. Simultaneamente à aplicação da tensão de polarização foram medidas as correntes individuais de cada eletrodo através de um ZRA multicanal. O monitoramento da corrente x tempo é um meio indireto de identificar os fenômenos eletroquímicos que estão acontecendo no eletrodo.

Muitos investigadores observaram que eventos rompendo e reconstituindo a camada de passivação podem ocorrer em aço inox¹⁰⁷⁻¹¹² em potenciais abaixo do potencial de pites E_p . Estes eventos resultam em transientes de corrente como os mostrados na figura 40. É importante observar que quando pites estáveis nascem, eles se comportam da mesma maneira que pites metaestáveis, a diferença é que ao invés de repassar, eles continuam crescendo. Conseqüentemente a corrente também cresce até estabilizar em correntes muito elevadas se comparadas às correntes dos pites metaestáveis. Por utilizar um sistema de ganho manual nos amplificadores de corrente (ZRA's) e porque a relação de corrente da região de pites estáveis para região de pites metaestáveis é tipicamente da ordem de 50 a 100 vezes, foi preciso escolher uma faixa de trabalho adequando as possibilidades do equipamento às características do sinal. Para isso foi detectado experimentalmente que a faixa de 0 a 2,5 μA com resolução aproximada de 0,00025 μA otimizaria os resultados do trabalho. Isso permitiu o ajuste dos resistores de realimentação responsáveis pelo ganho dos ZRA's.

Para detectar os casos em que ocorre um pite estável ou pite metaestável com correntes acima de 2,5 μA , foi medida a corrente que representava a tensão de saturação do conversor

analogico digital ($2,5 \mu\text{A}$). Desta maneira, o sinal que apresenta por determinado tempo um valor constante de corrente é interpretado como pite metaestável quando após um tempo o valor da corrente volta a ser aproximadamente zero ou como pite estável quando o valor da corrente continua saturado até o fim do experimento.

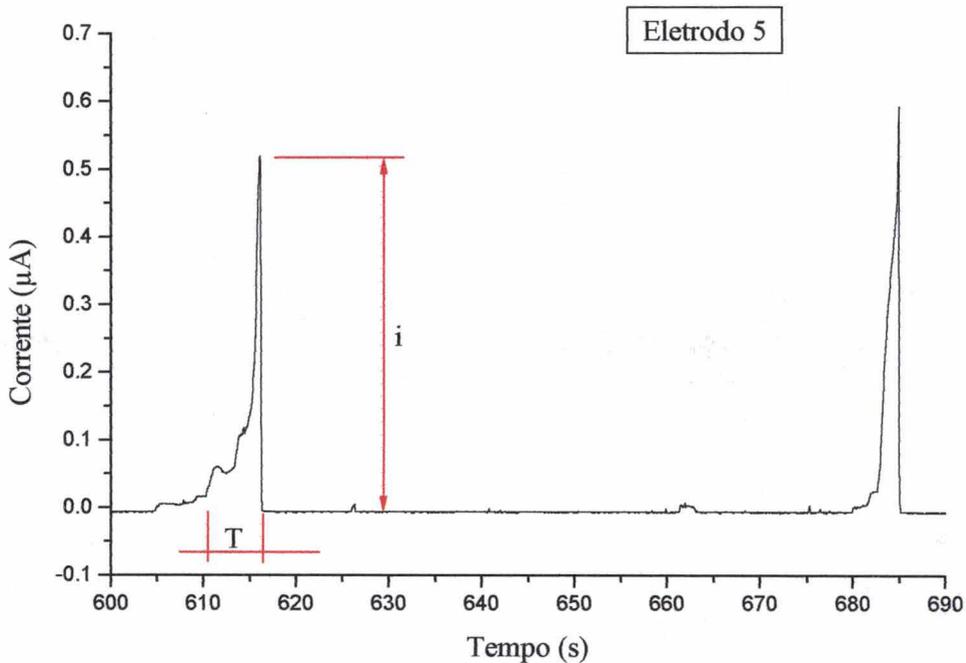


Figura 40 – Pites metaestáveis gerados em eletrodos de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.

A literatura¹⁰² tem apresentado a forma do sinal dos pites metaestáveis mostrados na figura 40 como sendo característico de aço inox.

A análise de pites metaestáveis ainda não proporcionou evidências para suportar algumas das teorias de iniciação de pites¹¹³, entretanto algumas observações são importantes, porque pites estáveis apresentam comportamento parecido com pites metaestáveis quando começam a crescer, sugerindo que o mecanismo de iniciação para pites metaestáveis seja o mesmo para pites estáveis. As figuras 41 e 42 mostram o sinal de corrente de eletrodos que formaram pites estáveis.

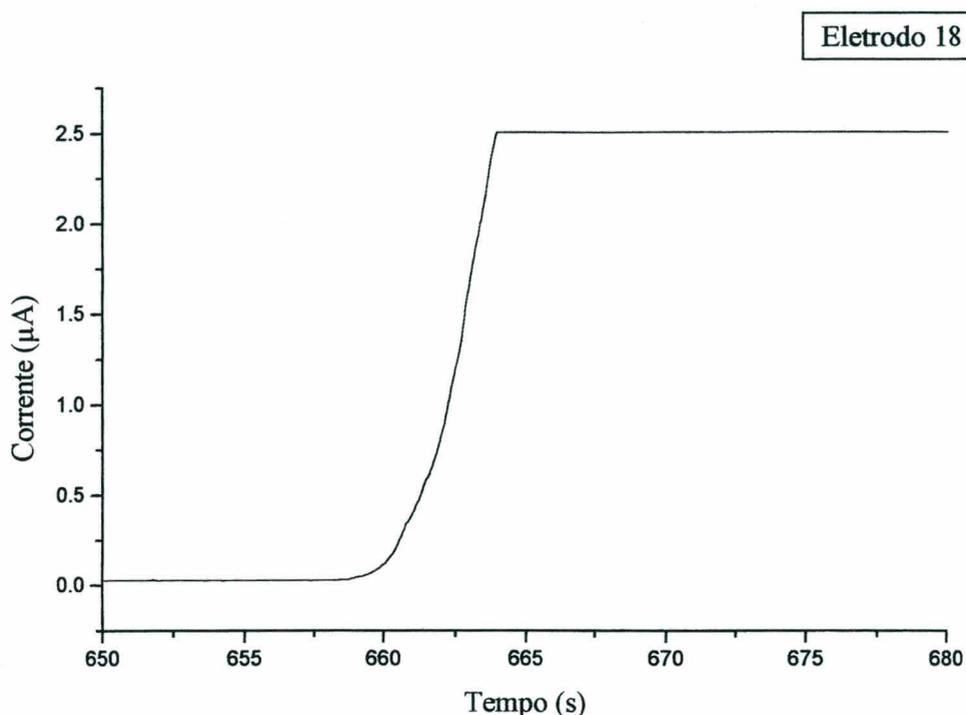


Figura 41 – Pite estável gerado em um eletrodo de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.

Frankel *et al.*¹⁰² observaram pites metaestáveis e tentaram responder as seguintes perguntas: Qual o seu mecanismo de iniciação? O que controla o seu estágio de crescimento? O que controla o seu estágio de decaimento? Qual o seu critério de estabilidade? Ou por que os pites metaestáveis param de crescer enquanto os pites estáveis continuam crescendo?

Segundo Frankel *et al.*¹⁰² os mecanismos de início, crescimento e repassivação de um pite metaestável funcionam da seguinte maneira:

Início¹⁰²: Se o mecanismo de início dos pites metaestáveis é o mesmo que os pites estáveis, o evento pode ocorrer bem abaixo do potencial de pites E_p . Isto indica que o início do pite não é o passo crítico no desenvolvimento de um pite estável. Já foi citado na literatura¹¹⁴ que a taxa de nucleação de pites metaestáveis decresce exponencialmente com o tempo em um dado potencial constante. Esta taxa também depende de outras variáveis como: potencial¹¹⁴, concentração¹¹⁵ de

íons Cl^- , pH^{114} , composição da liga¹¹⁵ e tratamento da superfície. O início do pite ocorre em regiões suscetíveis específicas na superfície da amostra. A natureza exata do filme passivo e as regiões fracas deste filme são obviamente dependentes de muitos fatores.

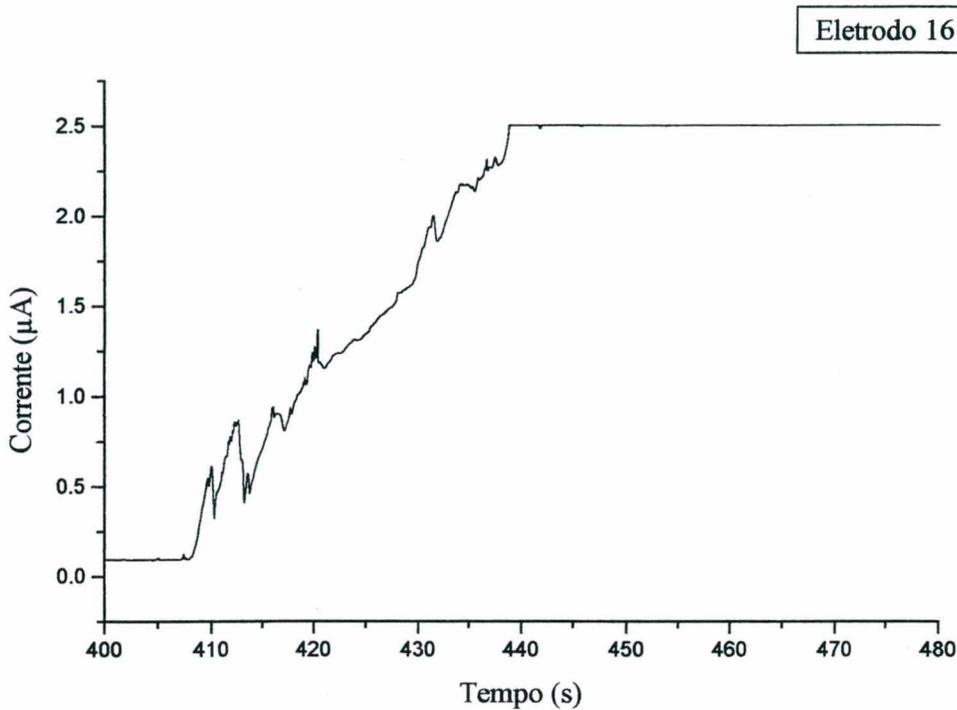


Figura 42 – Pite estável gerado em um eletrodo de aço inox sob polarização de 250 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.

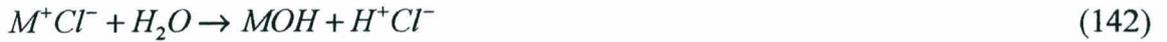
Crescimento¹⁰²: Os pites metaestáveis crescem cobertos pela camada de passivação¹⁰¹. Este filme é suficientemente poroso para permitir o fluxo de eletrólito para dentro e íons M^+ para fora do pite. É iniciada então a dissolução do metal^{116,117} com a seguinte reação anódica :



que é balanceada pela reação catódica na superfície adjacente:



O aumento da concentração de M^+ dentro do pite resulta na migração de íons Cl^- para manter a neutralidade. Finalmente o cloreto metálico formado, M^+Cl^- é hidrolizado pela água para hidróxido e ácido:



A formação de ácido baixa o pH no interior do pite enquanto o resto da solução continua neutra.

A figura 43 mostra esta etapa da evolução de um pite metaestável. Pode-se observar que neste caso a resistência esperada é alta, uma vez que além de existirem os processos eletroquímicos, a corrente precisa transpor a camada de oxidação que por sua vez tem baixíssima condutividade.

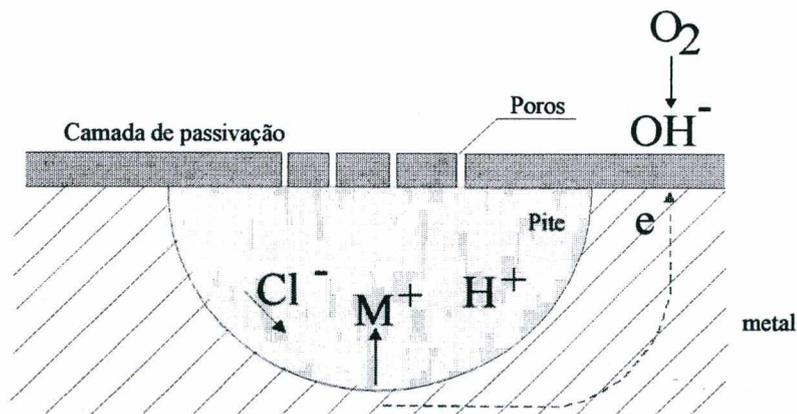


Figura 43 – Mecanismo de formação do pite metaestável¹⁰² com a representação das reações de oxidação e redução - equações (140) a (142).

Repassivação¹⁰²: Os produtos de corrosão ficam no interior do pite, embaixo da camada de passivação. Isto causa pressão interna e tensões na camada de passivação que é bastante fina¹¹⁸ (3 a 5 nm), culminando com a ruptura da mesma e a liberação dos produtos da corrosão, os quais rapidamente formam uma camada de repassivação no interior do pite. Isto eleva a resistência e

faz com que a corrente apresente valores muito baixos. Esta etapa do mecanismo de pites metaestáveis está representada na figura 44.

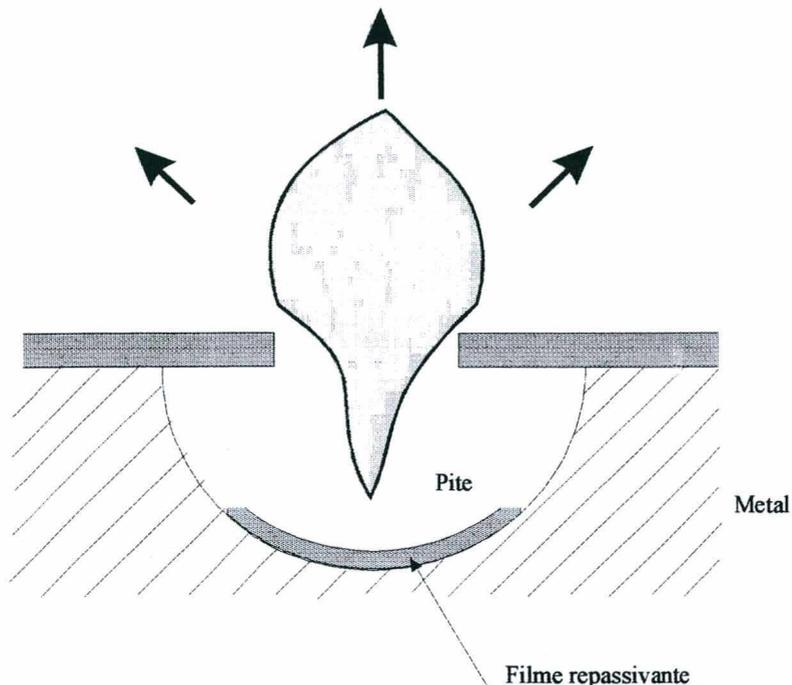


Figura 44 – Mecanismo de formação do pite metaestável com a representação da liberação do produto de corrosão e da formação do filme de passivação¹⁰².

A figura 40 mostra que a etapa de repassivação é muito mais rápida que a etapa de crescimento e as figuras 41 e 42 sugerem que as etapas de iniciação e crescimento dos pites metaestáveis e estáveis sejam as mesmas. Frankel¹⁰² sugeriu que o fator decisivo para a formação do pite estável é a precipitação de um filme de sal na superfície do pite. Isso dependeria do tempo que o filme passivante suporta sem romper, formando desta forma, um pite de tamanho suficiente para ter grande probabilidade de ocorrer a precipitação do sal. Este autor concluiu que quanto maior a resistência do filme passivante maior seria a chance do pite crescer e ser estável.

Os experimentos potencioestáticos possibilitaram observar que apenas a dimensão do pite não é suficiente para formar um critério de estabilidade. Um exemplo disso pode ser observado nas figuras 45 a 50 onde são mostradas 3 fotos de pites com diferentes diâmetros na superfície de

um eletrodo com diâmetro de 250 μm e os gráficos da corrente x tempo correspondente aos eletrodos mostrados nas fotos.

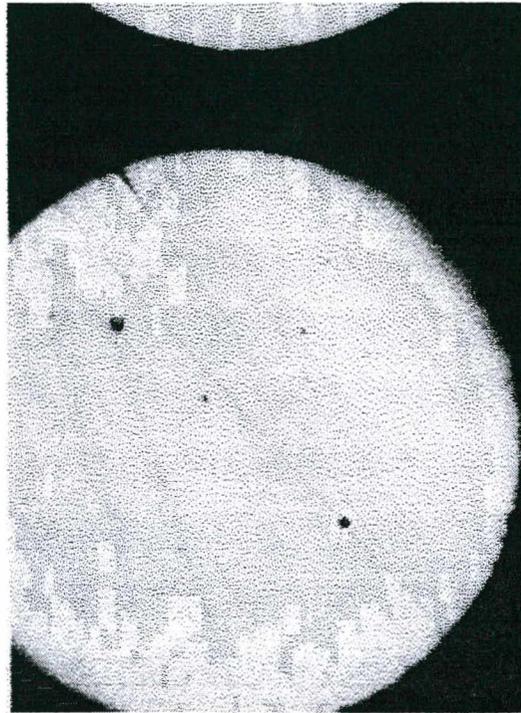


Figura 45 – Fotografia do eletrodo 25 ($d=0,25\text{ mm}$) após um ensaio potencioestático a 250 mV

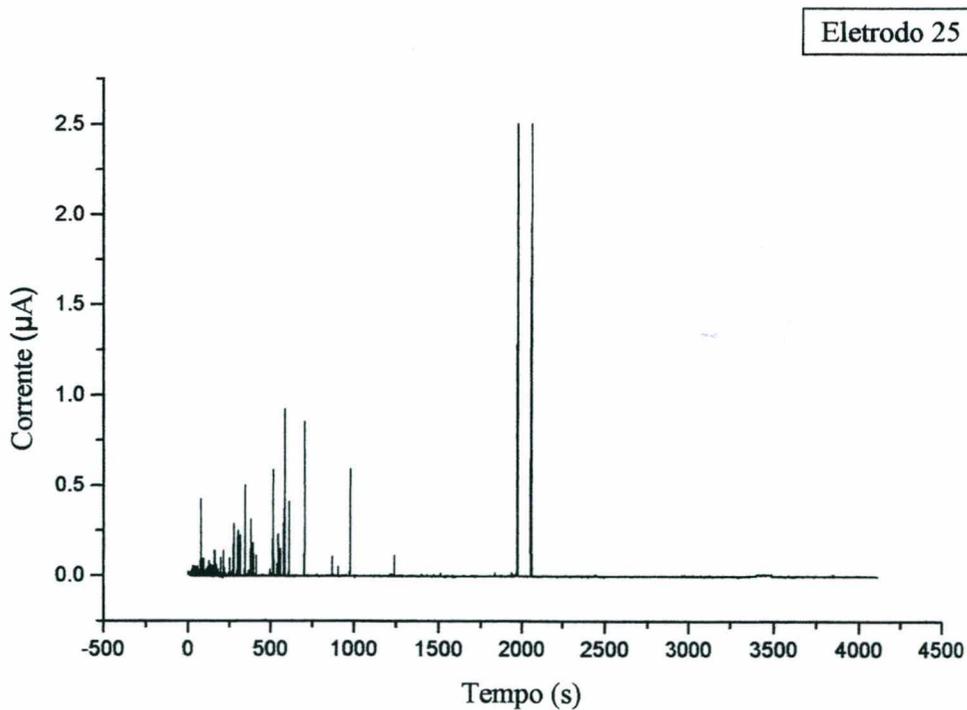


Figura 46 – Evolução temporal da corrente no eletrodo 25 de um ensaio potencioestático a 250 mV

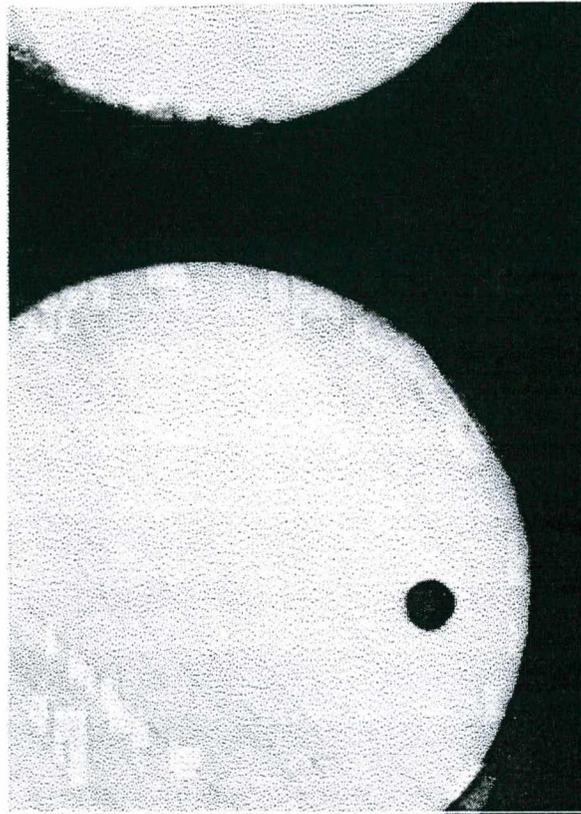


Figura 47 – Fotografia do eletrodo 20 ($d=0,25$ mm) após um ensaio potenciostático a 250 mV

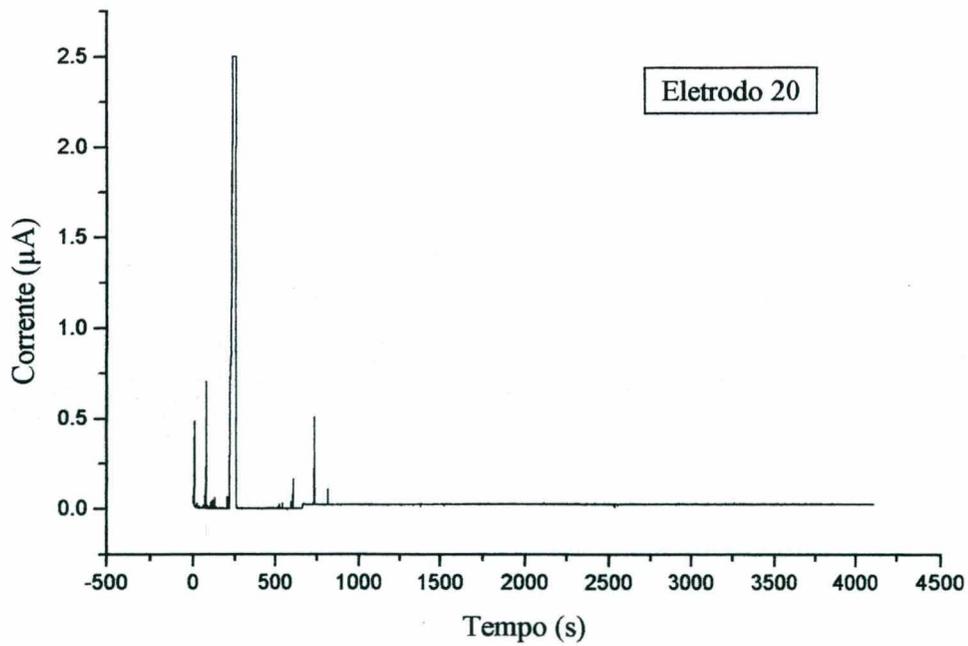


Figura 48 – Evolução temporal da corrente para o eletrodo 20 de um experimento potenciostático a 250 mV

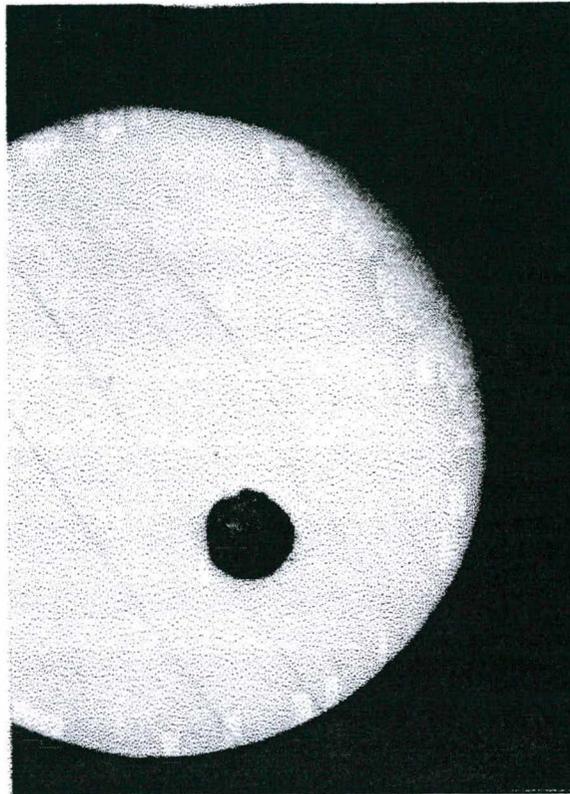


Figura 49 – Fotografia do eletrodo 24 ($d=0,25$ mm) após um ensaio potencioestático a 250 mV

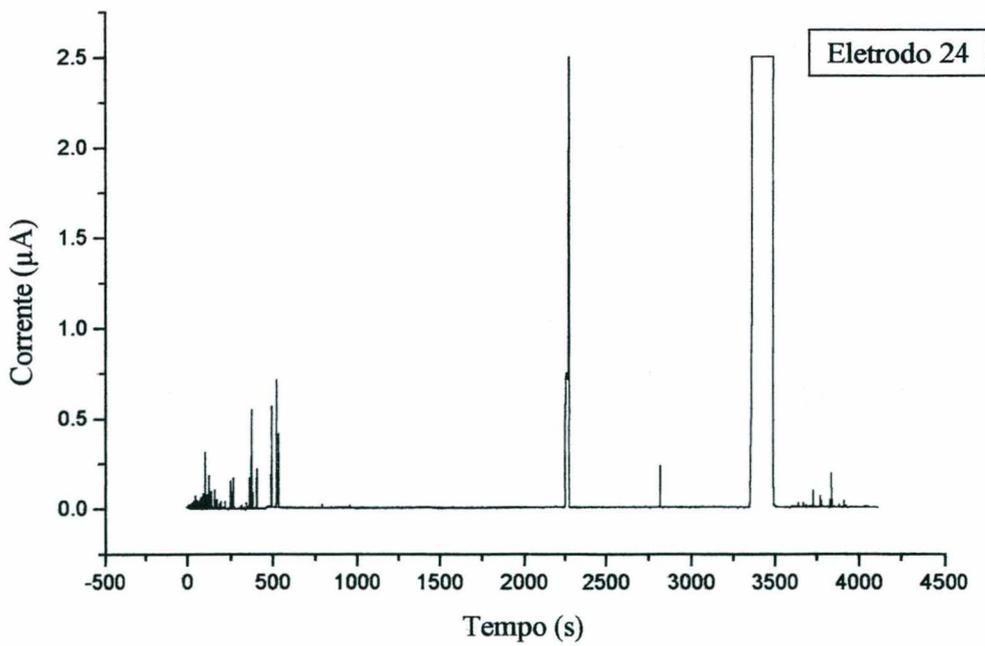


Figura 50 – Evolução temporal da corrente para o eletrodo 24 de um experimento potencioestático a 250 mV

Pode ser observado que o tempo de crescimento do pite metaestável da figura 49 foi de 130 s e que o nível de corrente foi acima do limite de $2,5 \mu\text{A}$ - o que causou a saturação do sistema de medição.

Para fazer uma análise mais aprofundada foram executados experimentos sob condições potencioestáticas com 3 potenciais diferentes. Os eventos (pites metaestáveis) foram gravados em disco e finalmente foi criado um parâmetro I , definido pelo máximo valor de corrente multiplicado pelo tempo de duração de cada evento (i em μA e T em s), conforme figura 40:

$$I = iT \quad (143)$$

A figura 51 mostra os histogramas de I em 3 diferentes potenciais. É conveniente salientar que estes gráficos foram originados de 5 experimentos com 25 eletrodos para cada potencial. Portanto, são os resultados de 125 experimentos individuais para cada potencial. Apesar de todos os experimentos terem sido rodados nas mesmas condições, o número de eletrodos que geraram pites foi variável denotando a natureza estocástica do processo. Outra observação importante é que estes gráficos representam a atividade dos eletrodos que não geraram pites estáveis ou até o instante de geração de pites estáveis porque na região estável o conversor AD já está saturado, caracterizando no gráfico corrente x tempo uma linha reta e consequente perda de dados acima deste valor.

Um detalhe interessante é que a maior parte dos eventos (pites metaestáveis) ocorre nos primeiros instantes que o potencial é aplicado. Porém, a maioria destes eventos são muito curtos no tempo ou de baixa intensidade, o que faz com que o parâmetro I seja bastante baixo. Por exemplo, nos experimentos da figura 51, foram contados mais de 3000 ocorrências de I , incluindo os valores de 0 a 5. Devido a isso, optou-se por considerar apenas os casos a partir de I maior que 1.

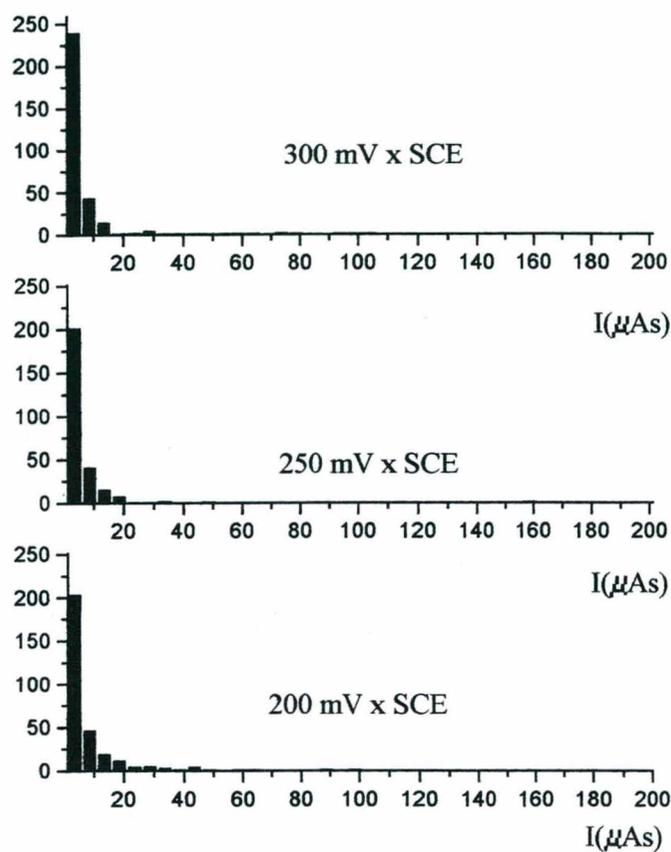


Figura 51 – Histogramas de I para os potenciais de 300, 250 e 200 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm

A figura 51 é interessante porque mostra que não existe diferença clara entre os três tipos de experimentos. Em outras palavras, o parâmetro I que tem relação direta com a perda de massa, no caso dos pites metaestáveis, não mostrou diferença de atividade nos 3 casos citados.

A figura 52 representa os histogramas dos eventos que ocorreram, sem levar em conta o valor da corrente.

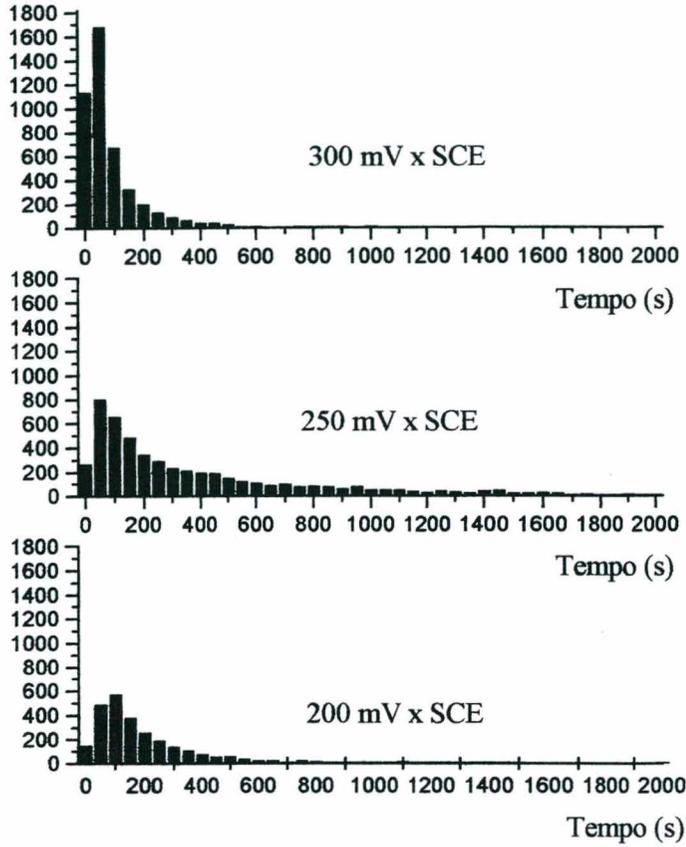


Figura 52 - Histogramas dos pites metaestáveis para os potenciais de 300, 250 e 200 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm

As condições dos gráficos da figura 52 são as mesmas que as dos gráficos da figura 51, porém, no caso do histograma do número de eventos, pode-se ver claramente que houve maior atividade no potencial do 300 mV nos primeiros instantes e depois, esta atividade caiu a valores muito baixos. Isso pode ser explicado pelo surgimento de pites estáveis e pelo decrescimento da taxa de nucleação. Conforme publicações^{114,119}, a taxa de nucleação de pites metaestáveis cai exponencialmente com o tempo em um determinado potencial. A contagem acumulada dos eventos no tempo pode ser vista na figura 53.

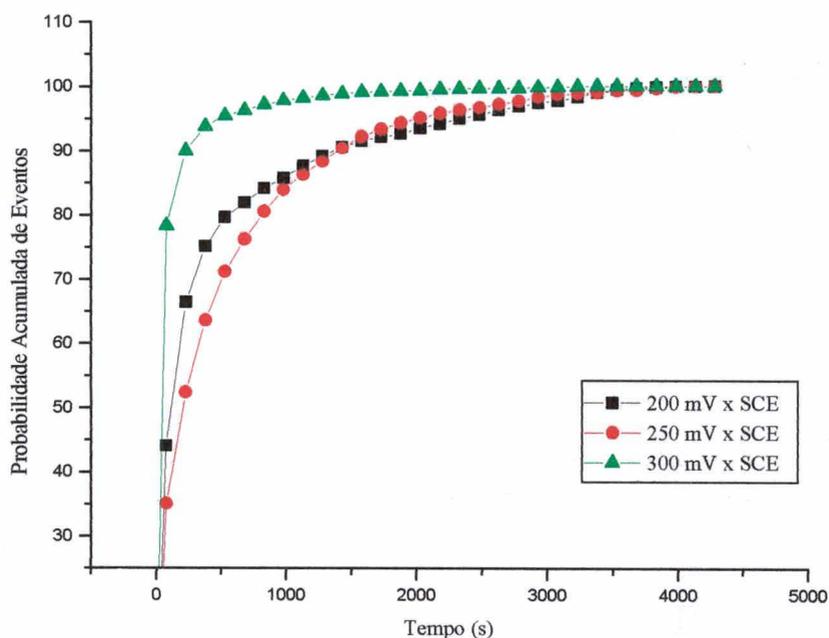


Figura 53 – Probabilidade acumulada dos eventos x tempo para os potenciais de 200, 250 e 300 mV x SCE em solução de NaCl 3000 ppm.

A figura 53 mostra que no potencial de 300 mV os eletrodos apresentaram grande atividade logo nos primeiros instantes e diminuição intensa desta com o aumento do tempo, enquanto os eletrodos sob potencial de 250 e 200 mV apresentaram atividade moderada nos primeiros instantes e continuaram a produzir eventos até o final do experimento, fazendo com que as curvas do gráfico se tornassem mais suaves.

É evidente que assim como era esperada maior atividade, também era esperado que o maior número de pites estáveis acontecesse nos potenciais mais próximos ao potencial de pites E_p . A figura 54 mostra que 65% dos eletrodos excitados com 300 mV x SCE produziram pites estáveis. Pode ser observado também que depois dos primeiros 100 s 55% dos eletrodos já estavam sob corrosão enquanto que nos eletrodos sob 250 mV pouco menos de 20% e nos eletrodos sob 200 mV menos de 10% .

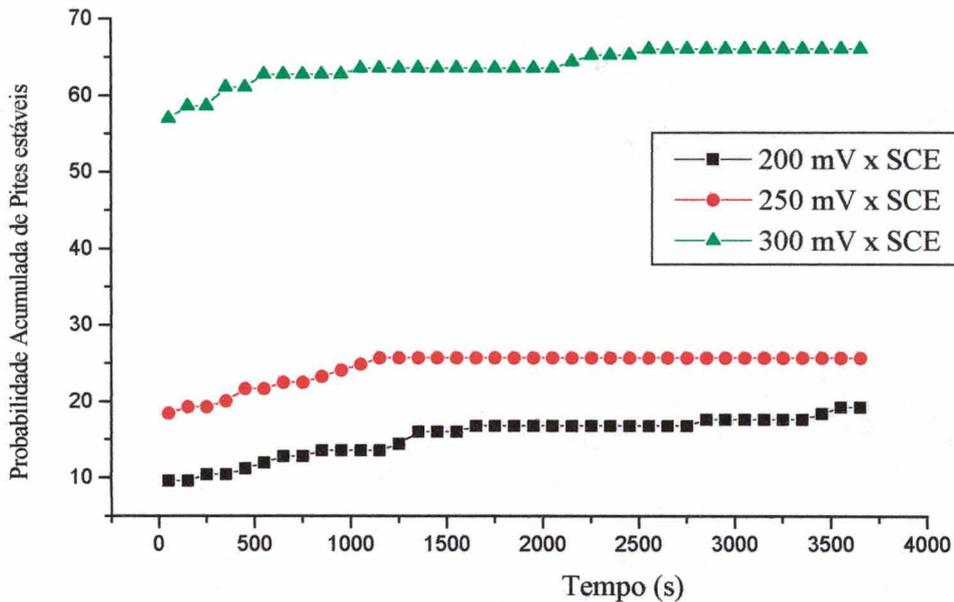


Figura 54 – Probabilidade acumulada de pites estáveis gerados em potenciais de 200, 250 e 300 mV x SCE em NaCl 3000 ppm (resultado relativo ao número total de experimentos no mesmo potencial).

Assim como na seção dos experimentos potenciodinâmicos, tentou-se observar o comportamento dos eletrodos simulando uma superfície quando um ou mais eletrodos estivessem sendo perturbados. Isso permitiu alcançar conclusões mais precisas sobre a influência de um determinado ponto em corrosão sobre toda a superfície do eletrodo.

Nas próximas figuras, será mostrada a evolução dos eletrodos com o tempo. Cada coluna representa um experimento e cada linha representa um incremento no tempo. Se um eletrodo muda de branco para cinza, é porque ele passou a corroer estavelmente e a corrente apresentou valores maiores que $2,5 \mu\text{A}$ – valor de suturação da placa conversora A/D. As figuras 55, 56 e 57 representam os experimentos nos quais um potencial foi aplicado em todos os eletrodos. Estes ensaios são livres de perturbação externa e servirão para comparar com os demais experimentos que foram excitados.

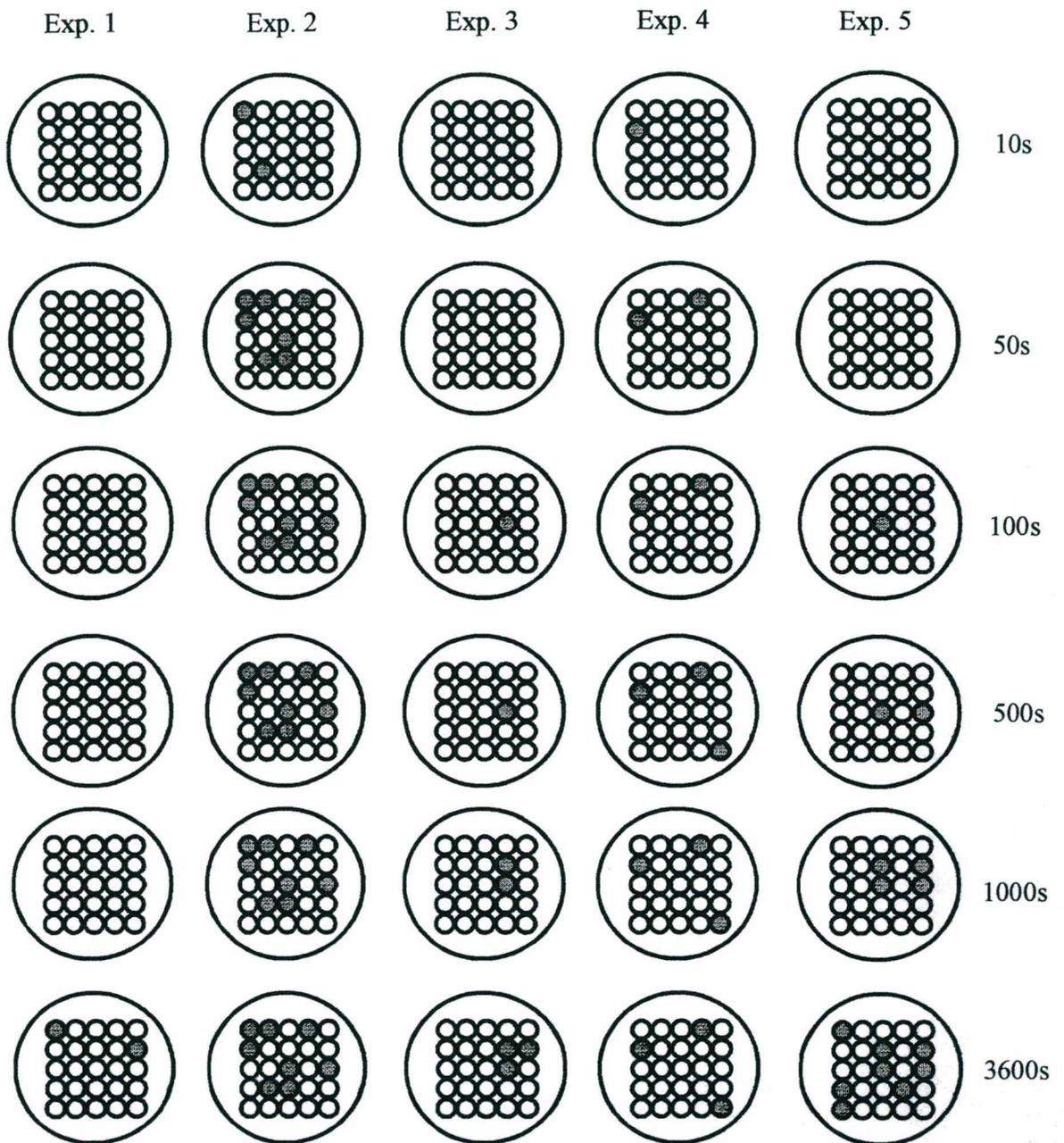


Figura 55 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 25 eletrodos

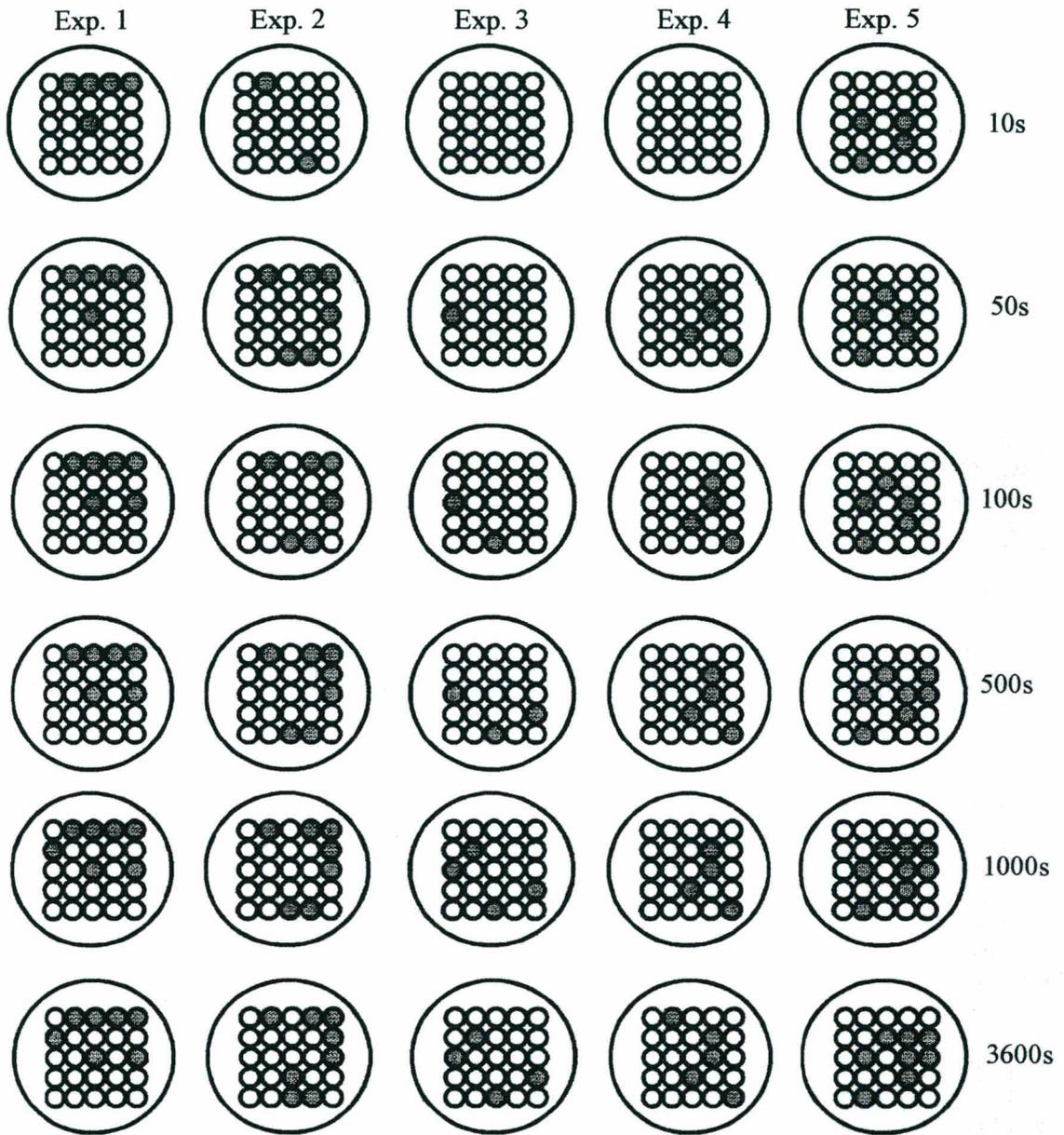


Figura 56 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 250 mV em 25 eletrodos

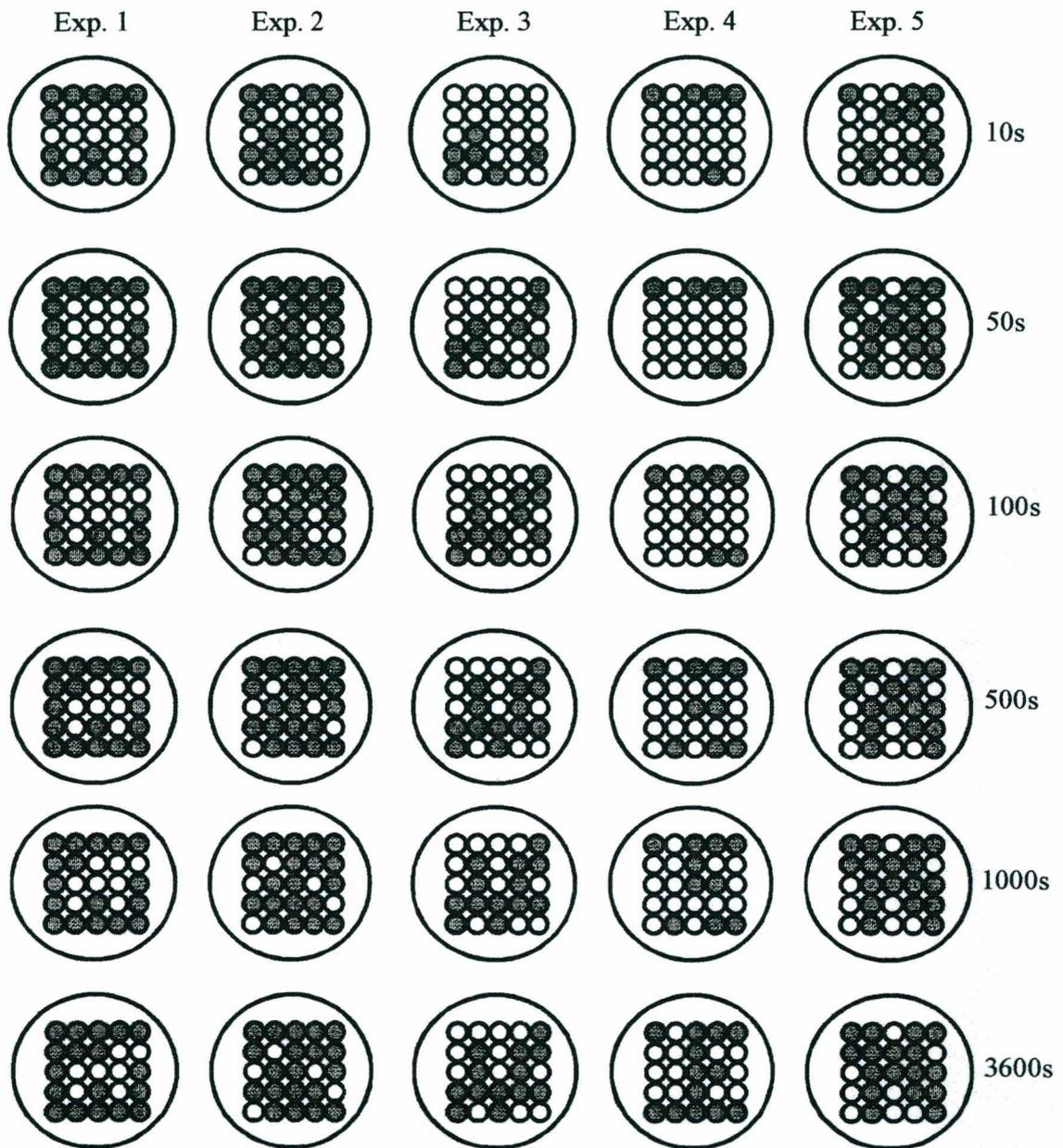


Figura 57 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para cinco experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 25 eletrodos

As figuras 55 a 57, não só indicam que a corrosão foi mais intensa em potenciais mais altos, como não apresentaram nenhuma evidência de que um determinado ponto sob corrosão seja capaz de influenciar a vizinhança. Em nenhum dos experimentos ficou claro que existe tendência de formação de pites em eletrodos próximos ou mais afastados de determinado ponto sob corrosão. Entretanto, isso não é suficiente para provar que não existe interações entre os eletrodos. Com o intuito de estudar a influência da concentração de espécies e o conseqüente decréscimo do valor do pH nas redondezas de um eletrodo sob forte corrosão, foi aplicado um potencial suficientemente alto em um eletrodo, a fim de causar intensa dissolução e conseqüentemente intensa densidade de corrente. As figuras 58, 59 e 60 mostram a evolução do arranjo de eletrodos no tempo, depois de ter sido aplicado potencial de 1 volt no eletrodo central por 10 minutos. Após este período o eletrodo foi desligado e um potencial constante foi aplicado nos 24 eletrodos restantes.

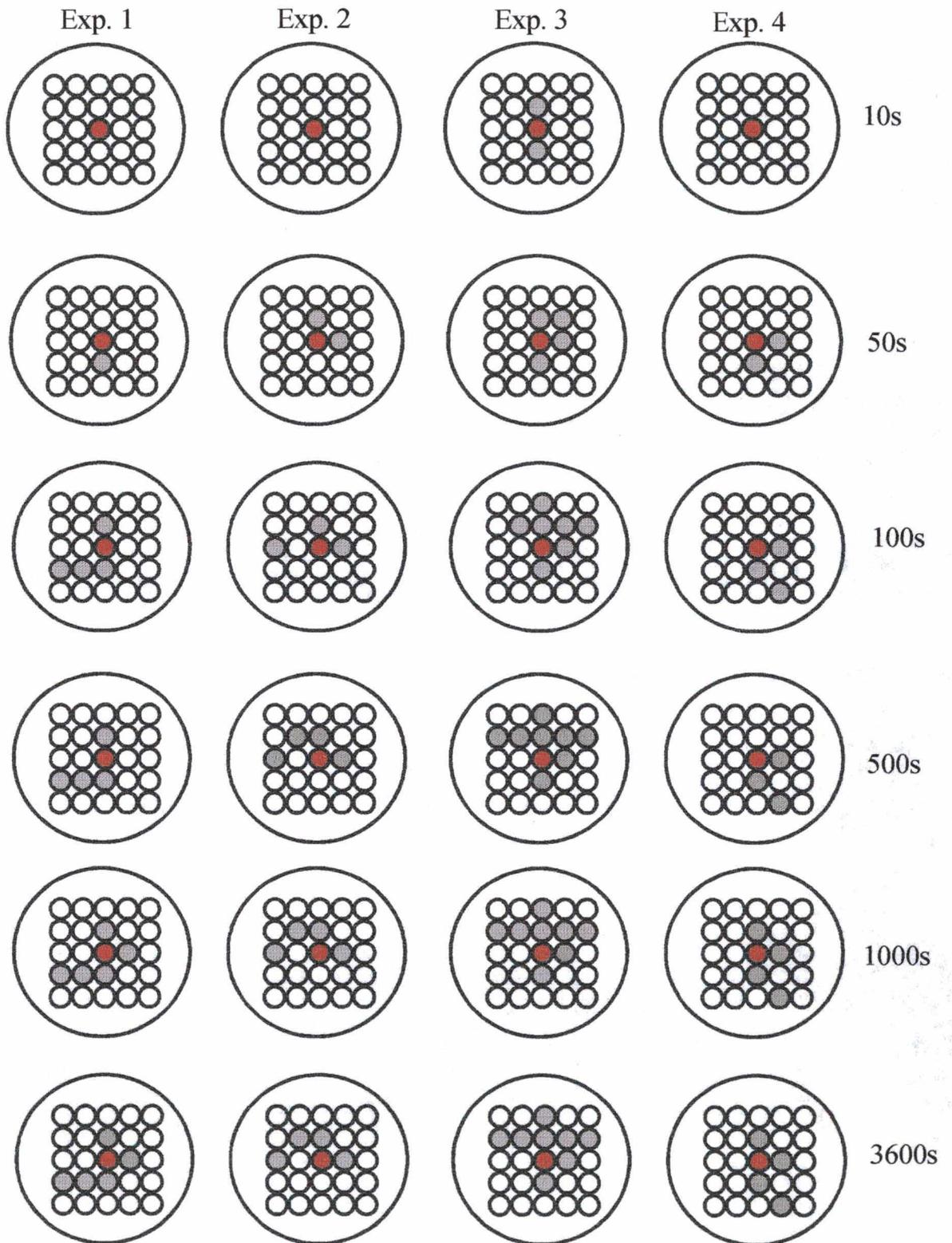


Figura 58 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais for aplicados 200 mV em 24 eletrodos, após corrosão intensa do eletrodo central por 10 minutos.

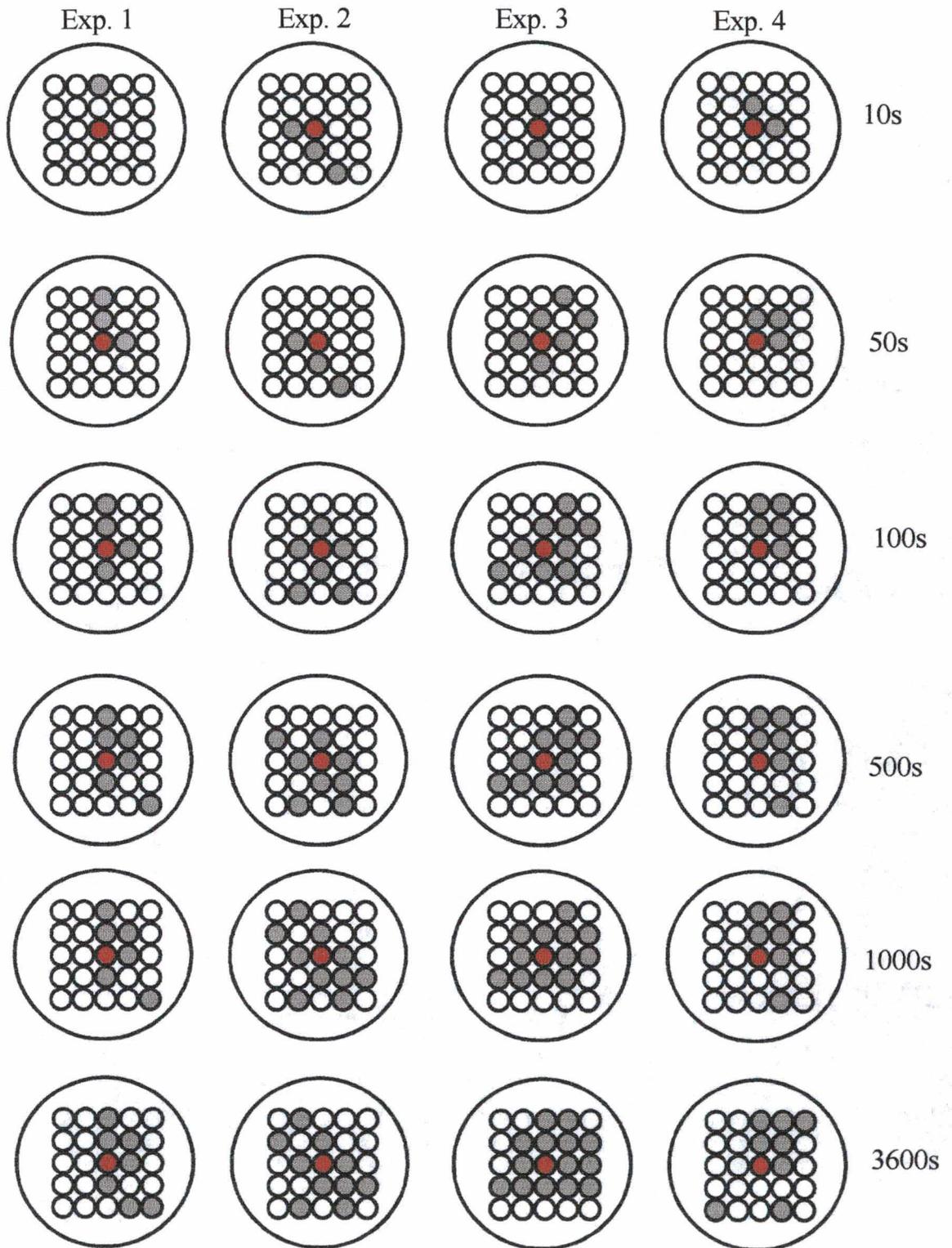


Figura 59 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 250 mV em 24 eletrodos, após corrosão intensa do eletrodo central por 10 minutos.

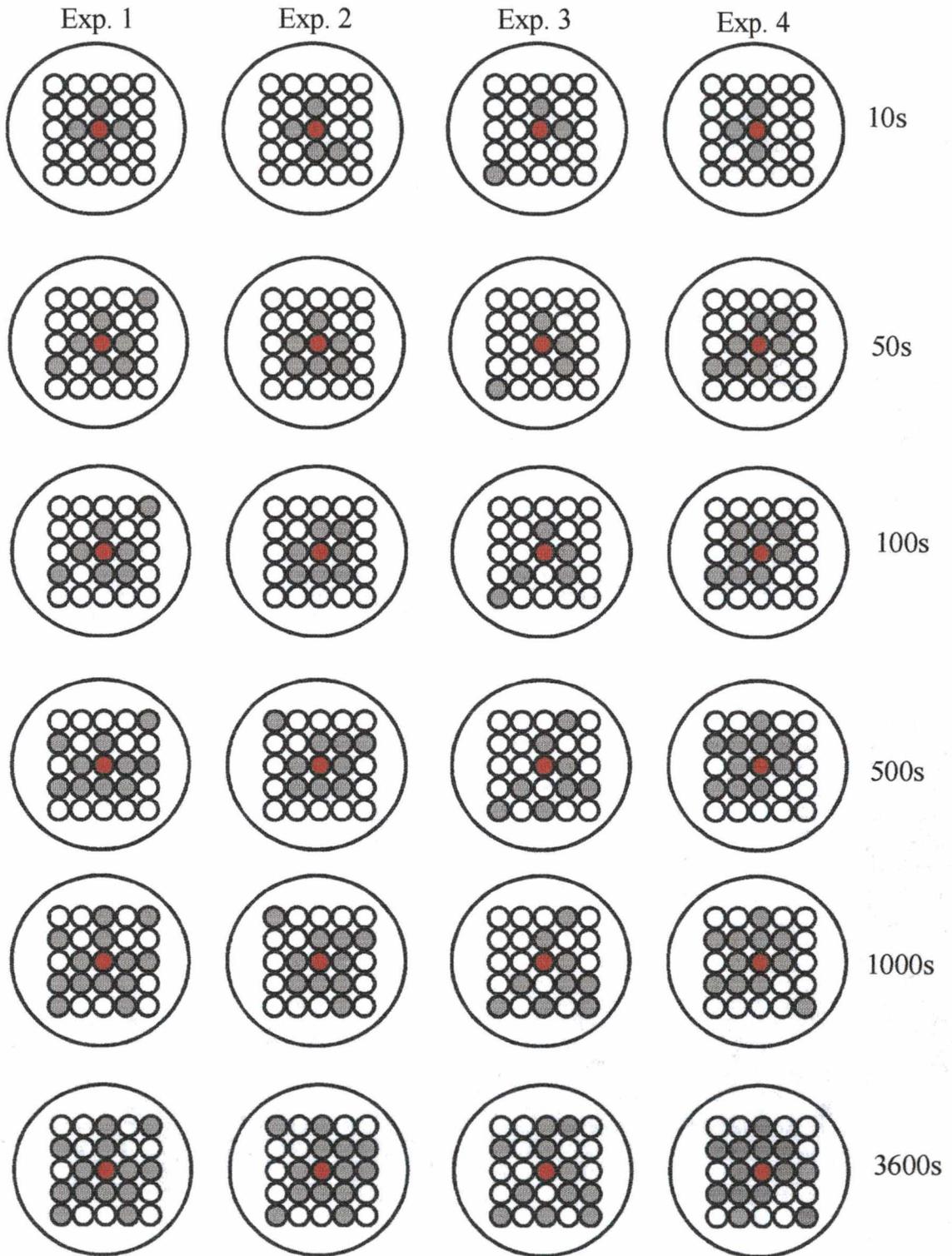


Figura 60 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 24 eletrodos, após corrosão intensa do eletrodo central por 10 minutos.

As figuras 58, 59 e 60 mostram que a formação de pites estáveis acontece com mais frequência nas redondezas de um ponto que corroeu intensamente. Isso leva à conclusão de que o fator concentração de espécies, ou o produto da corrosão, contribui para formação de novos pites.

Especulando-se uma situação real, o efeito do produto de um pite em uma superfície contribui para que novos pites surjam. Esta hipótese pode então ser estendida para o caso dos pites metaestáveis, assumindo-se a seguinte suposição: “A probabilidade de existir corrosão em um determinado ponto é mais alta quanto maior a quantidade de produtos de corrosão nas redondezas deste ponto”.

Entretanto, além do efeito dos produtos da corrosão, ainda existe o efeito do campo elétrico produzido pelo arranjo de cargas. A fim de estudar mais a fundo este efeito foi aplicado o potencial de 1 volt no eletrodo central enquanto os 24 eletrodos restantes foram submetidos a um potencial constante. O resultado destes experimentos pode ser visto nas figuras 61 a 63.

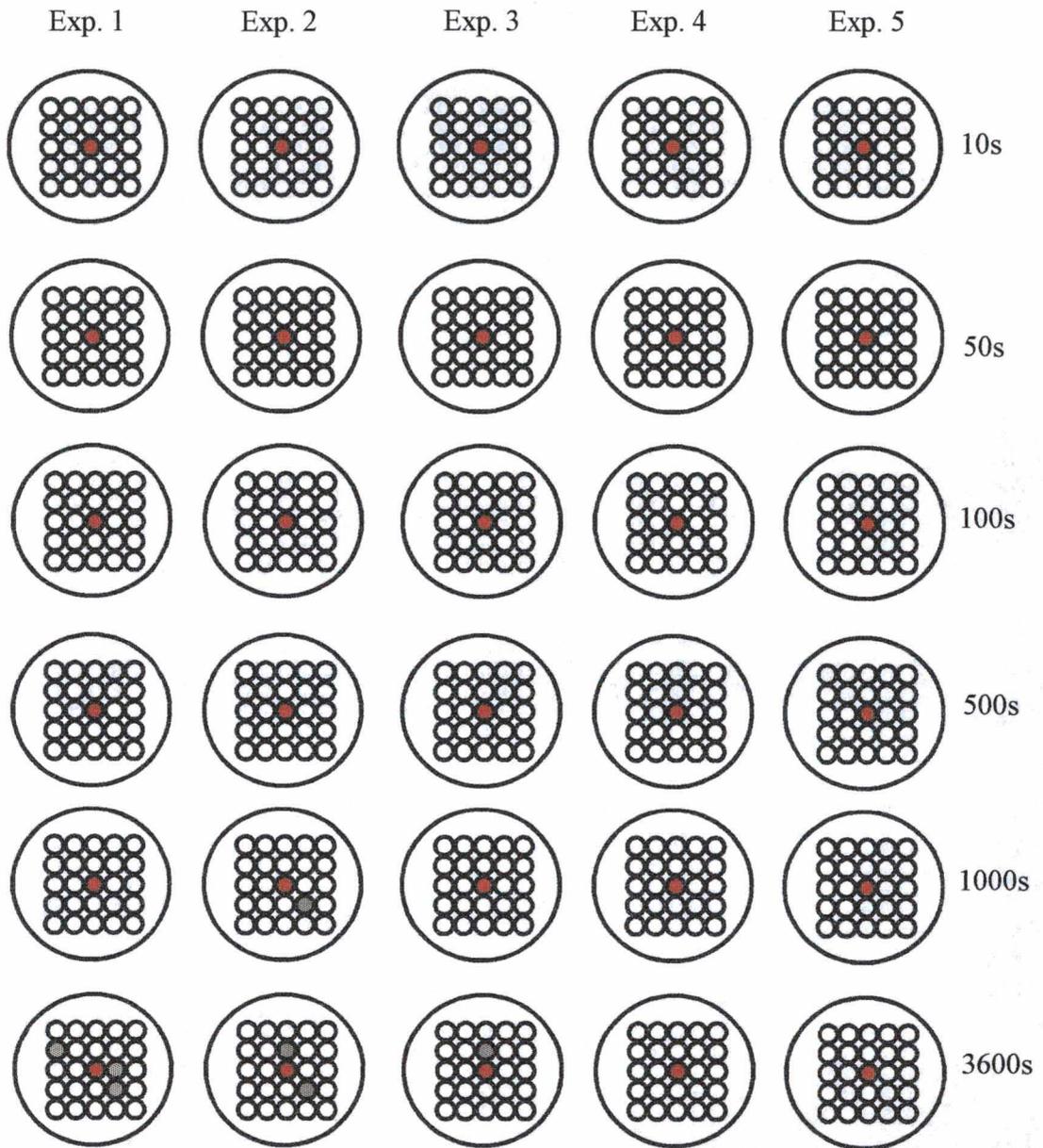


Figura 61 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt.

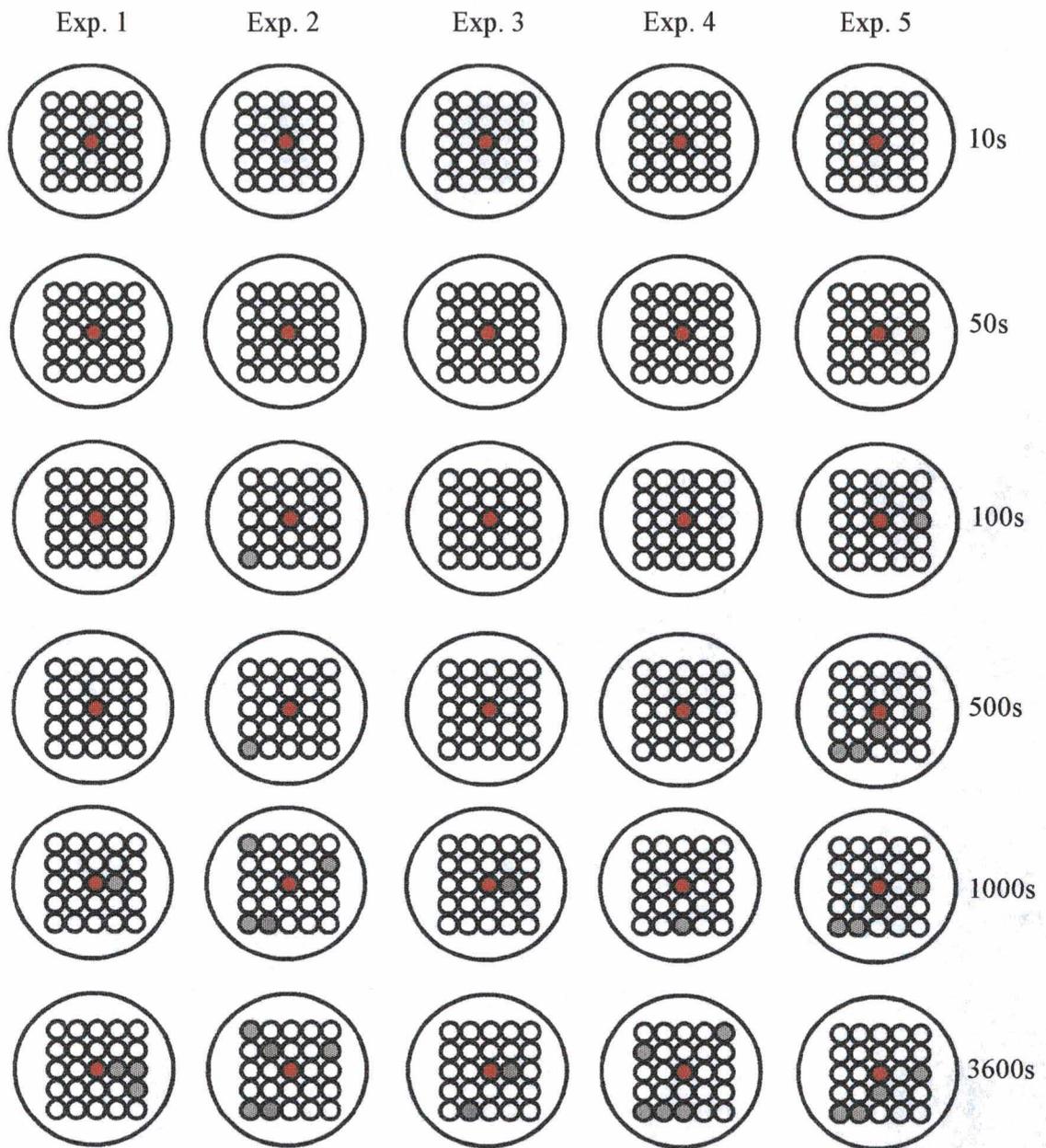


Figura 62 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt.

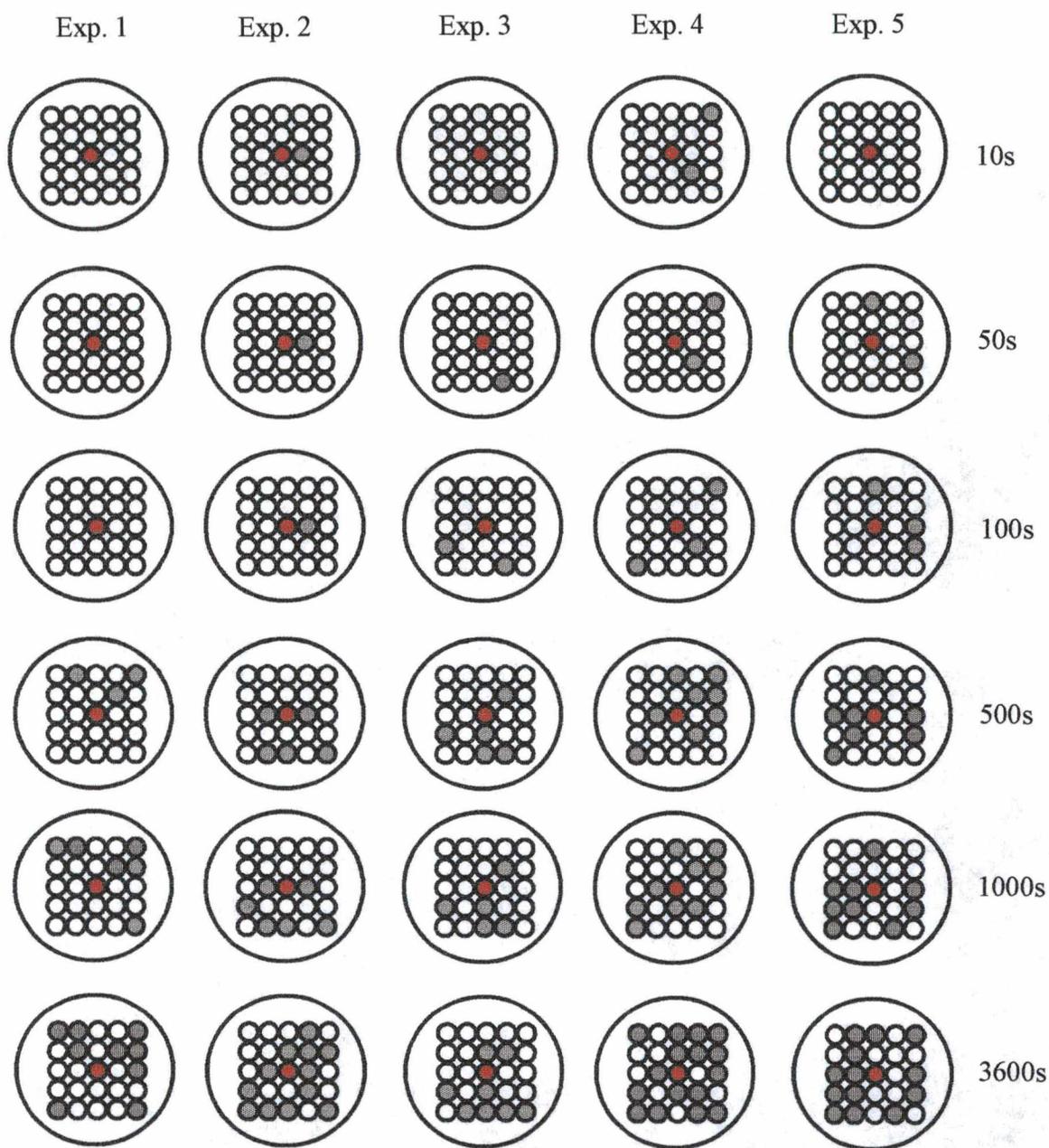


Figura 63 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 400 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt.

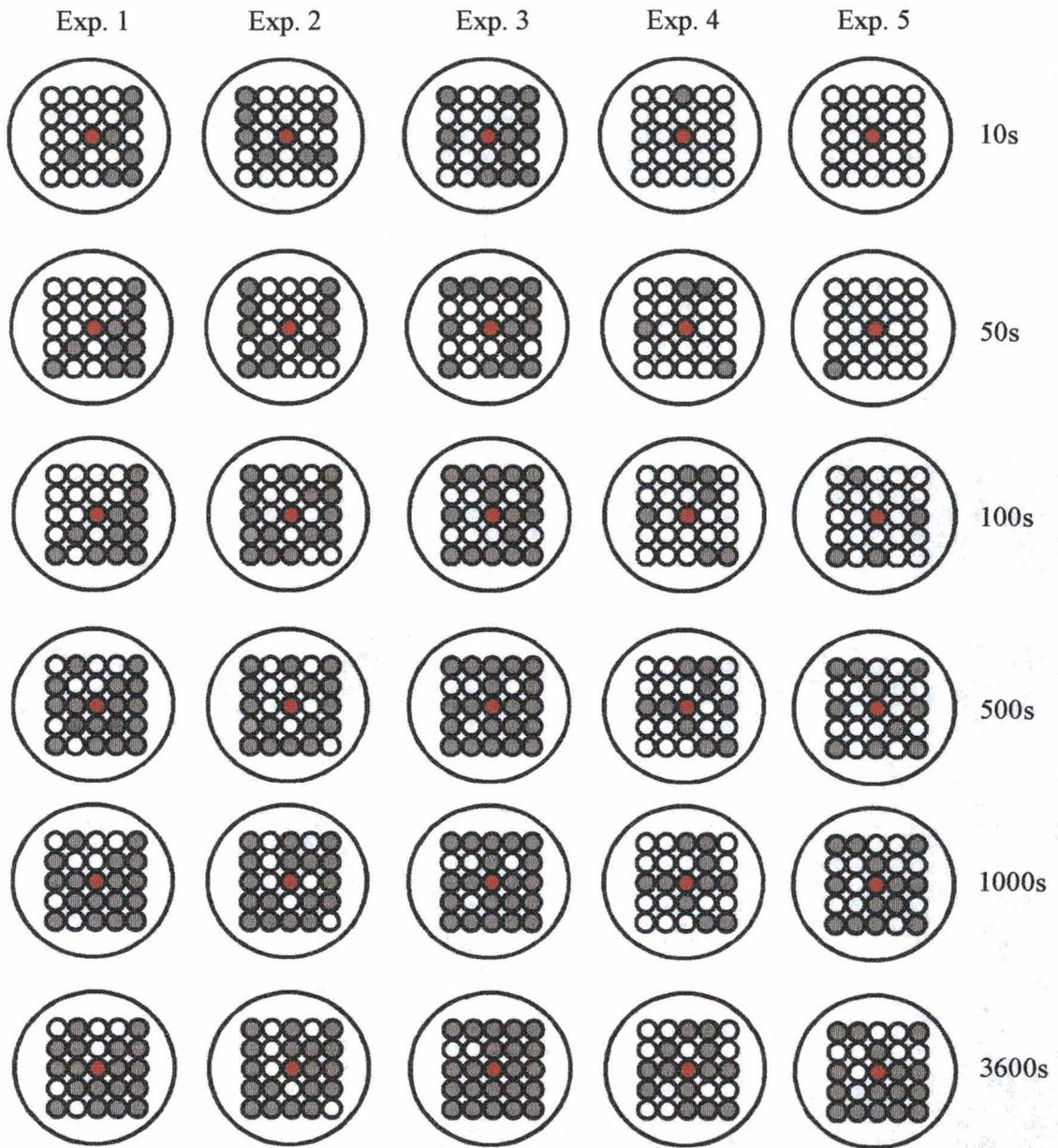


Figura 64 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 500 mV em 24 eletrodos, enquanto o eletrodo central estava sob potencial de 1 volt.

Neste último tipo de experimento, pode-se primeiramente verificar que é preciso um potencial mais alto para causar pites estáveis nos 24 eletrodos do que nos casos anteriores. Isso pode ser constatado fazendo-se uma comparação com o caso onde foi aplicado o mesmo potencial nos outros tipos de experimentos.

Fazendo-se uma análise espacial, pode-se verificar que apesar de inúmeras vezes os pites estáveis iniciarem em eletrodos afastados ao eletrodo central, esse comportamento não fica claro, pois em muitos outros casos, ainda são formados pites estáveis próximos ao eletrodo central, que está sob potencial de 1 volt. Este fenômeno pode ser devido ao fato de que neste experimento, o efeito da concentração de espécies é forte o suficiente para mascarar o efeito do campo elétrico.

A fim de verificar apenas o efeito do campo elétrico, foi então projetado outro tipo de experimento, no qual ao invés de excitar apenas um eletrodo, foi excitada uma linha inteira de eletrodos (5). É óbvio que o efeito da concentração também é intensificado, porém a geometria (linha) favorece a análise, principalmente na linha mais próxima à linha de eletrodos excitada (figuras 65 a 68).

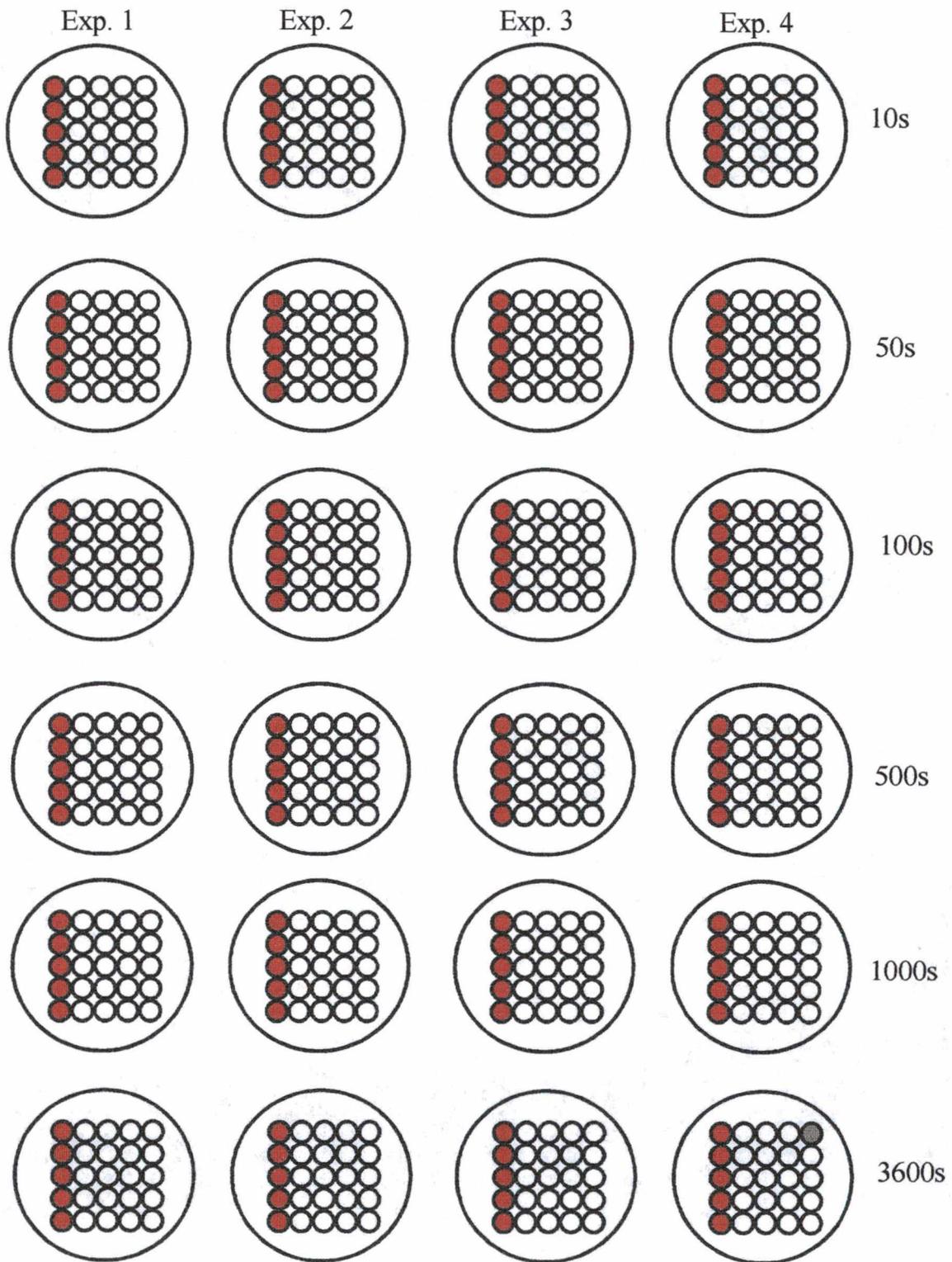


Figura 65 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 200 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt.

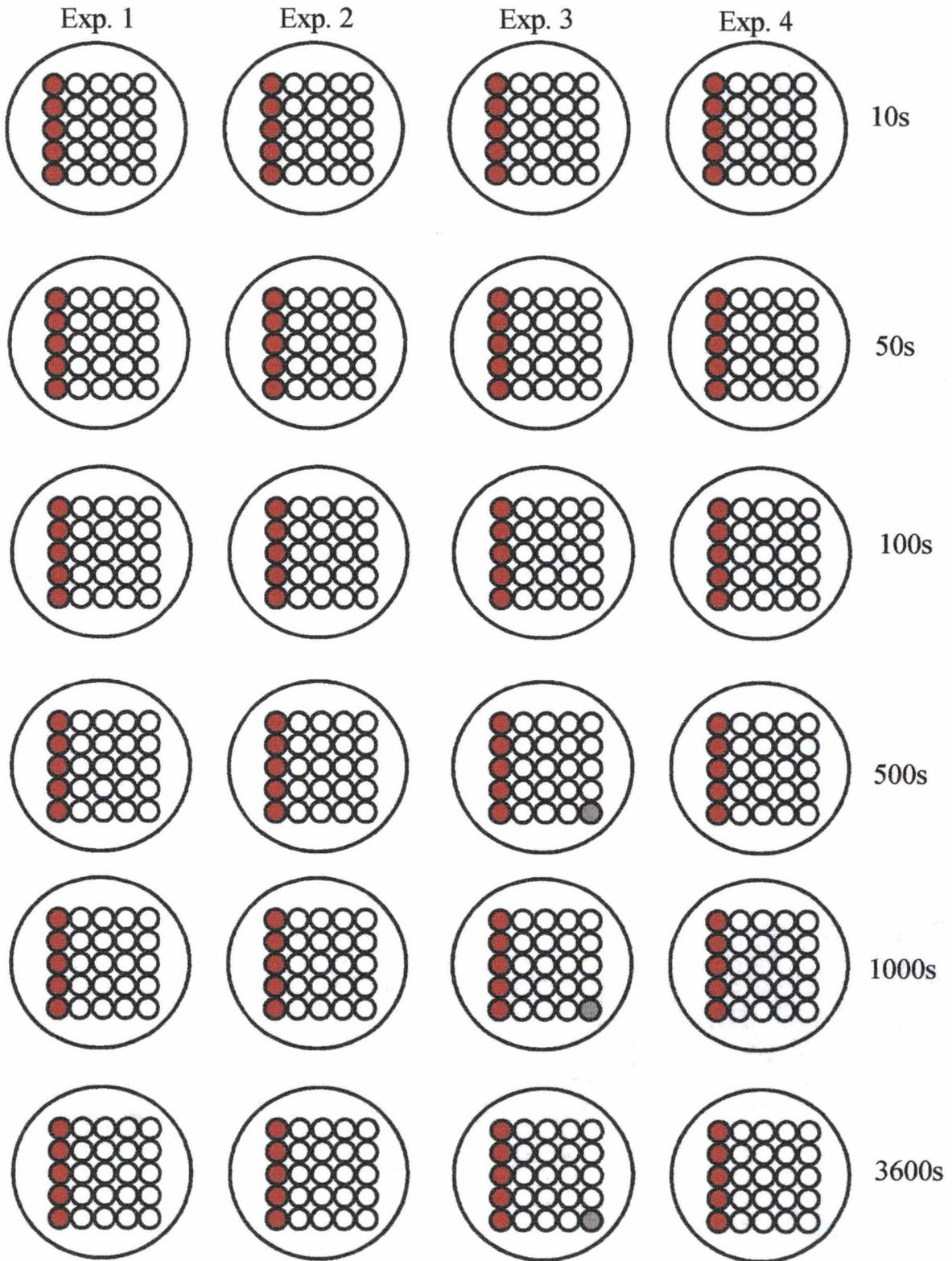


Figura 66 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 300 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt.

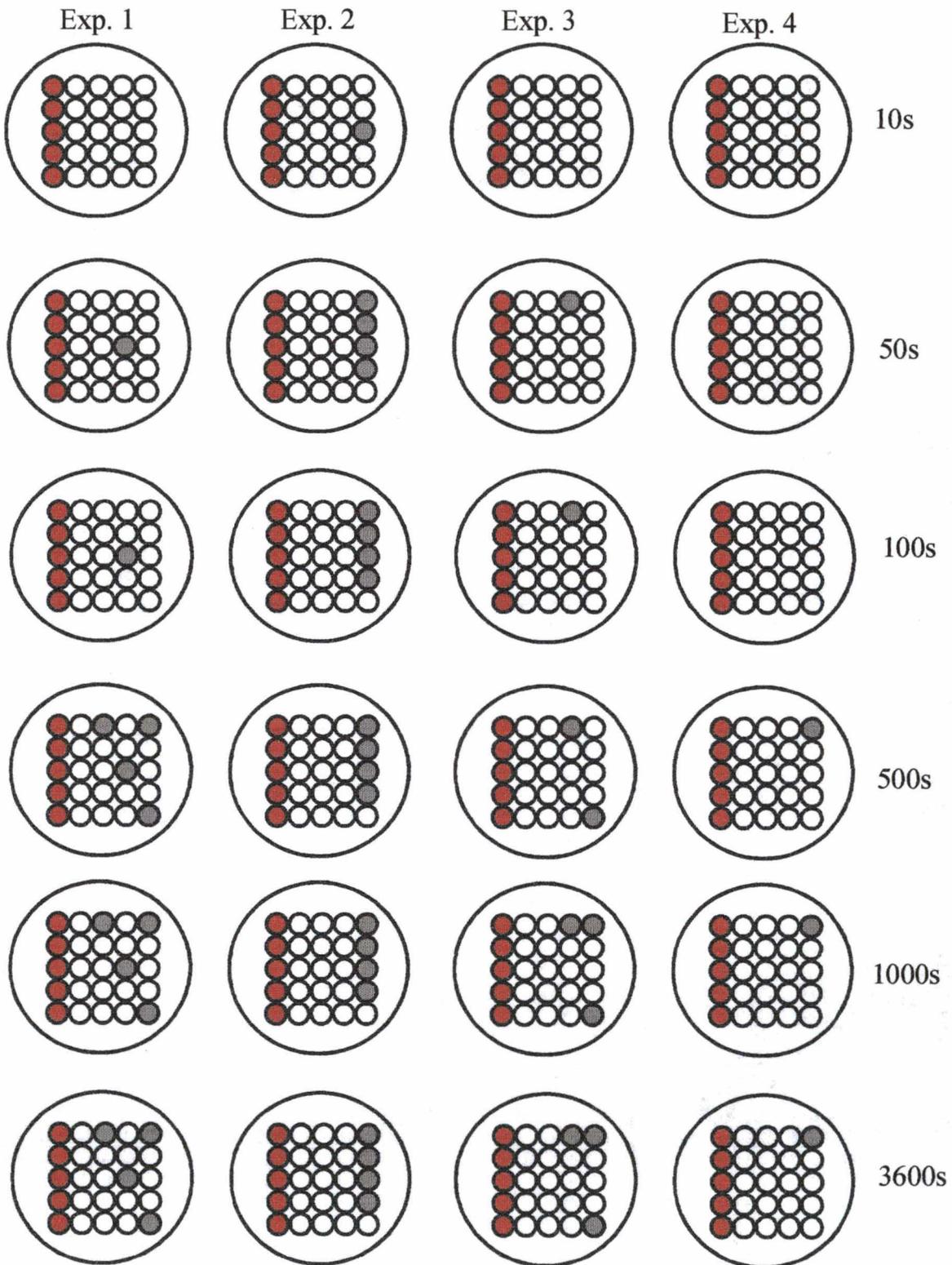


Figura 67 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os experimentos nos quais foram aplicados 400 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt.

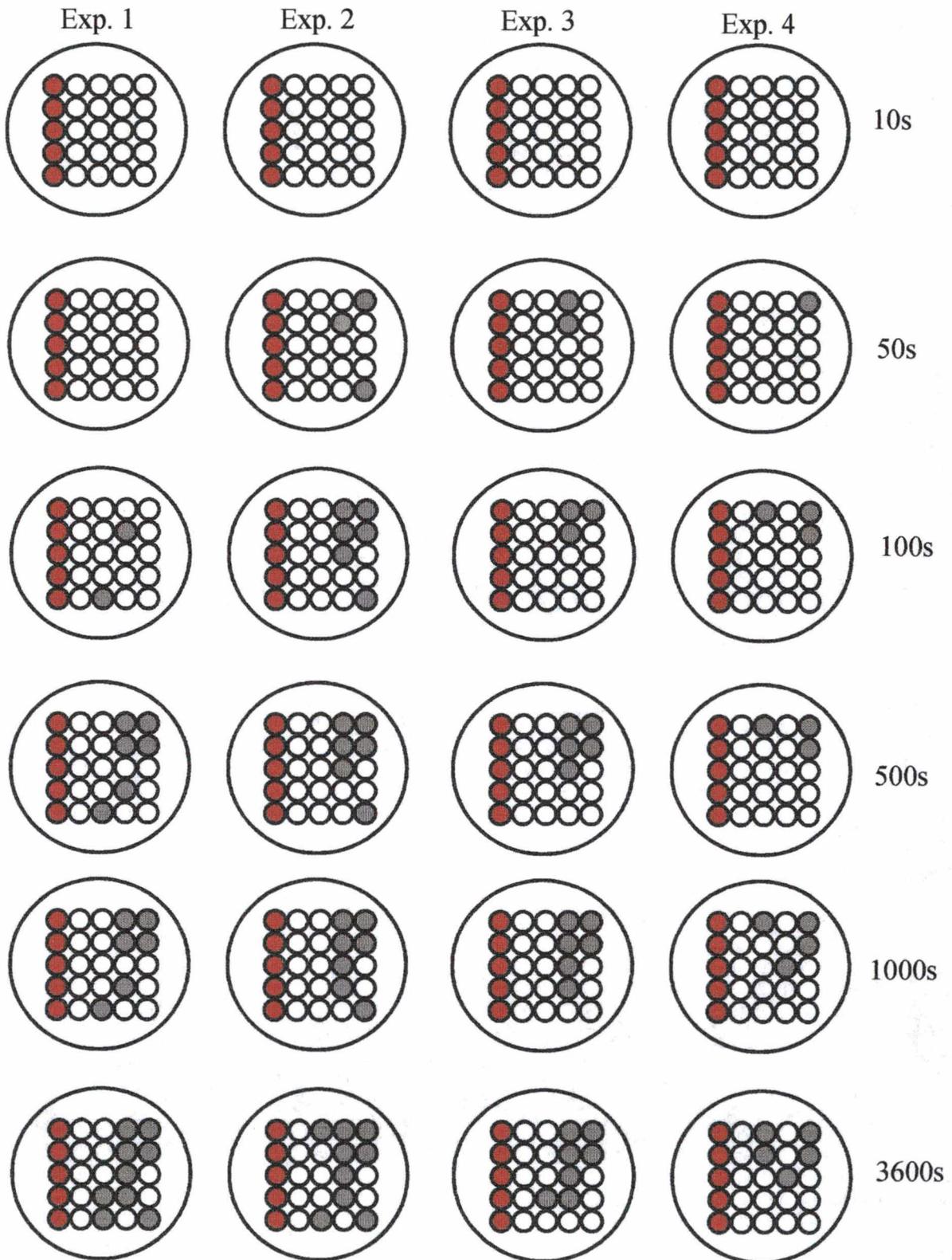


Figura 68 – Representação dos eletrodos que geraram pites estáveis para os nos quais foram aplicados 500 mV em 20 eletrodos, enquanto uma linha de eletrodos estava sob potencial de 1 volt.

Nestes experimentos, nos quais uma coluna inteira foi excitada com 1 volt, fica evidenciado que o efeito do campo elétrico é de impedir a formação de pites estáveis nas proximidades de um ponto sob corrosão. Esta conclusão é facilmente perceptível nas figuras 65 a 68, já que em nenhum dos casos, o arranjo apresentou corrosão na primeira linha depois dos 5 eletrodos sob potencial de 1 volt. Os experimentos potencioestáticos confirmaram as tendências observadas nos experimentos potenciodinâmicos nos quais a concentração tem o efeito de aumentar a tendência de corrosão enquanto o campo elétrico provoca o efeito contrário.

5.3. Conclusões

Os resultados deste capítulo mostraram que mesmo que a nucleação de pites seja um fenômeno randômico, a propagação deste pite ou o surgimento de novos pites tem ao menos influência de fatores determinísticos.

Dois fatores foram identificados como tendo efeito na probabilidade de propagação de eventos - pites estáveis ou metaestáveis: a) concentração de espécies produzidas pelo metal em corrosão, que tem influência positiva, ou em outras palavras, a probabilidade de ocorrer um evento em um determinado ponto aumenta se um evento está ocorrendo nas vizinhanças deste ponto; b) o campo elétrico causado pelo deslocamento de cargas na interface do metal solução tem efeito negativo, em outras palavras, a probabilidade de ocorrer um evento diminui quanto maior o campo elétrico provocado por um evento.

Estes resultados são notáveis, uma vez que são capazes de provar que o processo de propagação de pites não pode ser tratado como um simples processo de Poisson, já que neste, um evento é completamente independente do seu passado. Além disso, tanto a concentração como o potencial podem ser descritos analiticamente, o que abre a possibilidade de escrever um novo modelo teórico. O capítulo 6 apresenta um modelo, levando em conta os fatores determinísticos e estocásticos.

Capítulo 6 – Modelo para a Geração de Pites Estáveis e Metaestáveis

6.1. Introdução

O estudo de processos eletroquímicos, especificamente corrosão por pites, vem sempre acompanhado por resultados dispersos, mesmo quando as condições experimentais são extremamente controladas¹²⁰. Esta faixa de dispersão é geralmente dependente das condições experimentais (concentração de espécies agressivas, superfície dos eletrodos, temperatura, material dos eletrodos, entre outros). Um exemplo disso pode ser observado nos resultados de varredura de potencial para obtenção do potencial de pites, no qual variações de até 1,5 volts podem ser encontradas.

Processos de corrosão de metais como aço inox são interessantes porque na maior parte do tempo e na maior parte do metal não ocorre corrosão, ao contrário, o metal está passivado e estável. Geralmente corrosão localizada como pites, frestas, corrosão intergranular ou corrosão por fadiga são imprevisíveis no que diz respeito ao local e ao tempo de iniciação. Por isso o tratamento estatístico é apropriado para a descrição de um processo desta natureza¹²¹. Isso tem despertado o interesse de muitos pesquisadores^{86-89,91,99,120,122}, que têm proposto modelos matemáticos estocásticos para descrever estes fenômenos.

Em 1976 Shibata e Takeyama^{88,99} aplicaram a mesma teoria estocástica desenvolvida para fratura de vidros frágeis, assumindo que o processo de geração de pites tem as características de um processo estocástico de Markov¹²³. Em outras palavras, a probabilidade futura da geração de pites não depende do que aconteceu no passado, mas é completamente especificada desde que se conheça a probabilidade de geração no presente. Eles encontraram a seguinte relação:

$$P(t) = e^{-\int_0^t \lambda(t) dt} \quad (144)$$

Onde $P(t)$ é a probabilidade do eletrodo não sofrer corrosão por pites e $\lambda(t)$ a taxa de geração de pites.

A equação (144) é especialmente interessante pela sua simplicidade, ainda mais se $\lambda(t)$ for independente do tempo t . Mankowski e Blanc¹¹⁸, recentemente fizeram uma revisão teórica e a verificação experimental desta técnica, apontando suas vantagens e limitações. Concluíram que juntamente com técnicas analíticas e observações com o microscópio, a análise da corrosão por pites utilizando-se este modelo é bastante útil para o melhor entendimento dos mecanismos eletroquímicos envolvidos neste tipo de corrosão. Pode-se observar que a equação (144) é fundamentada na taxa $\lambda(t)$, que deve ser determinada experimentalmente.

Em 1985, Williams *et al.*^{86,87}, observaram que a probabilidade de ocorrer um determinado evento era afetada quando algumas condições mudavam no interior da célula e intuitivamente montaram um novo modelo. Os autores modelaram o processo de pites como uma série de eventos randomicamente distribuídos no tempo e no espaço sobre uma superfície de metal. Cada evento resultava em uma corrente local que evoluía com o tempo de acordo com as regras impostas (iguais para todos eventos) e a corrente total era obtida somando-se as correntes locais. Os autores consideraram que os eventos eram nucleados com frequência λ ($s^{-1}cm^{-2}$) numa área a cm^2 e tinham probabilidade μ de morrer. Os eventos que sobrevivessem até um tempo crítico τ_c não morreriam e cada evento teve um tempo de indução τ_i , durante o qual a corrente local não aumentou. Ainda de acordo com o modelo, os pites são instáveis quando nucleados pela primeira vez e se tornam estáveis apenas após a passagem do tempo crítico τ_c . Os autores chegaram a seguinte equação, que descreve o número de pites estáveis no tempo $t > \tau_c$:

$$\langle n \rangle = \lambda a (t - \tau_c) e^{(-\mu \tau_c)} \quad (145)$$

Um fato interessante deste modelo é que os autores previram uma realimentação, onde a corrente causada pelos eventos (pites estáveis ou não) tinha relação com a taxa de eventos $\lambda(t)$.

Apesar de não terem medido o efeito, os autores previram que a concentração e o potencial de um evento era capaz de exercer influência sobre os próximos eventos.

Em 1987, Bertocci⁹¹ analisou os sinais de corrente gerados por metais em diferentes soluções aquosas e concluiu que além dos eventos mudarem muito de um experimento para outro, eles não seguiam o modelo de Poisson. Em outras palavras, um evento não era totalmente independente do outro. O autor então propôs um novo modelo:

$$p(t) = 1 - e^{-\int_t^{t+\Delta t} \lambda(u) du} \approx 1 - e^{-\lambda(t)} \quad (146)$$

A novidade deste modelo, ficou por conta de uma função, a qual o autor chamou de função memória que descrevia o rastro deixado pelos eventos atuais a partir do tempo $t+\Delta t$. Esta função era calculada e os próximos valores de $\lambda(t)$ assim como a constante de tempo do sinal de corrente eram influenciados pelo passado do sistema (valores dos parâmetros em t^{n-1}).

Em 1997, Hudson *et al.*¹¹⁹, fortemente influenciados por Bertocci⁹¹, aperfeiçoaram o mesmo modelo. Estes autores ainda definiram uma equação para função memória dependente da corrente, simulada por uma exponencial decrescente (sinal característico de Al em solução aquosa de NaCl). Finalmente eles definiram uma função para taxa de geração de eventos onde foi acoplada a função memória. Simulações foram feitas e os resultados mostraram a dependência dos eventos atuais de eventos passados.

Apesar de intuitivamente corretos, os modelos apresentados possuem excessivo empirismo. Como foi mostrado no capítulo 5, a concentração de espécies e o potencial têm efeitos que influenciam na probabilidade de eventos futuros.

Neste capítuloⁱ será apresentada uma extensão dos trabalhos de Bertocci⁹¹ e Hudson *et al.*¹¹⁹ A função memória, ao invés de empírica, será definida como a soma dos efeitos da concentração e do potencial calculados de suas equações analíticas. Uma simulação por

ⁱ Este trabalho foi realizado em conjunto com o professor J. L. Hudson e a candidata a PhD Tracy Lunt no Depto de Eng. Química da Universidade da Virgínia (UVA – *University of Virginia* – Charlottesville VA - USA)

computador foi implementada e os resultados deste modelamento são apresentados no decorrer do presente capítulo.

6.2. Modelo de Poisson

Antes de descrever o modelo utilizado nas simulações, é interessante rever algumas características do modelo de Poisson¹²³. Um processo de Poisson é uma seqüência de eventos randomicamente espaçados no tempo. A taxa de um processo de Poisson é a média do número de eventos por unidade de tempo (considerando-se um longo período).

A probabilidade de n eventos ocorrerem em um processo de Poisson é descrita por:

$$P(n,t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} \quad (147)$$

Onde λ é a taxa e t é o tempo. Para dois intervalos de tempo não coincidentes $[t_1, t_2]$ e $[t_3, t_4]$, o número de ocorrências em $[t_1, t_2]$ é independente do número de ocorrências em $[t_3, t_4]$.

Quando a probabilidade de não ocorrer nenhum evento é plotada em relação ao tempo a distribuição da probabilidade de Poisson é reduzida a uma distribuição exponencial.

$$f(t) = \lambda e^{-\lambda t} \quad (148)$$

e conseqüentemente:

$$\lambda = \frac{f(t)}{e^{-\lambda t}} \quad (149)$$

6.3. Modelo Proposto

O modelo proposto é composto pelos seguintes ingredientes:

Variação de massa ou concentração da substância ativadora $C(\bar{z}, t)$ e diferença do potencial elétrico na interface metal-solução $U(t)$.

É possível ocorrer apenas um pite por elemento de área. Entretanto um pite pode ser substituído por outro mais recente. Os parâmetros de localização e instante de início de cada evento serão registrados e salvos.

Cada evento será responsável por um pico de corrente de forma exponencial crescente:

$$i = k \left(e^{\frac{t-t_0}{\tau}} - 1 \right) \quad (150)$$

onde os limites das constantes k e τ são determinados através da análise dos experimentos (que assumem valores randômicos dentro dos limites impostos).

As equações podem então ser montadas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \gamma(C_b - C) + D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + \beta \sum i(t-t_0) \delta(\bar{z} - \bar{z}_i) \quad (151)$$

Esta equação é uma adaptação da equação geral de transferência de massa⁵⁴. Basicamente ela representa a mudança na concentração com a variação do tempo em uma determinada localidade. Sua primeira parcela representa a diferença de concentração na superfície do metal e no interior da solução. A segunda parcela é relativa à difusão. No caso, ela foi resolvida para direção x variando e a direção y fixa, portanto a variação de concentração nesta direção é nula. A terceira parcela é resultado da geração de eventos. Para ser completa, esta equação deveria ainda incluir as parcelas de migração e convecção, que por motivos de simplificação foram desprezadas neste trabalho.

Os coeficientes da equação da concentração tomaram os seguintes valores (apêndice C):

$$\gamma = 0,2 \text{ s}^{-1}$$

$$D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\beta = 104 \text{ mol}/(C.1)$$

Para o caso do potencial é possível calcular a equação que rege o processo considerando a interface metal-solução de acordo com o modelo elétrico clássico⁵⁴ da figura 69:

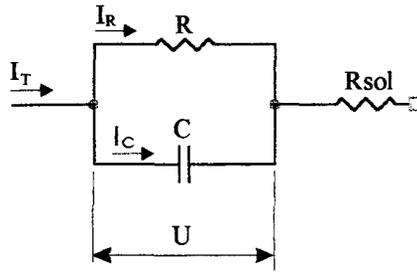


Figura 69 – Equivalente elétrico da interface metal-solução

Sabendo-se que o potencial U é o potencial de interesse (potencial na interface metal-solução) e sabendo-se que a corrente no capacitor é:

$$I_C = C \frac{\partial U}{\partial t} \quad (152)$$

é possível então fechar a malha, pois:

$$(I_T - I_C)R = U \quad (153)$$

conseqüentemente:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{I_T}{C} - \frac{U}{RC} \quad (154)$$

que adaptado para o modelo proposto chega a sua forma final:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{C} \sum_j i(t-t_j) - \frac{U}{RC} \quad (155)$$

O somatório das correntes representa a soma das correntes individuais (cada incremento espacial) a cada incremento de tempo. Foram feitos ensaios de espectroscopia (vide apêndice B) e as constantes R e C puderam então ser determinadas:

$R = 4427812$ que foi arredondado para $4.5 \text{ M}\Omega$

$C = 126 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ que foi arredondado para $130 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$

Entretanto, o comportamento da resistência R não é constante e como será apresentado na seção de simulações, uma outra estratégia teve de ser definida.

As equações da concentração e do potencial são responsáveis pela parcela de realimentação do processo. Em outras palavras, a cada avanço no tempo a concentração de cada elemento de área e o potencial do metal são recalculados.

Depois de calcular a concentração e o potencial é preciso detectar a ocorrência de novos eventos. A probabilidade de ocorrer um evento é $\lambda \Delta t \Delta x$, onde λ é a taxa de eventos, Δt o intervalo de tempo e Δx o incremento espacial. Falta apenas definir a equaçãoⁱⁱ para λ :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + e^{\frac{m_0 - (\alpha_c C - \alpha_p U)}{h}}} \quad (156)$$

Esta equação descreve a dependência da taxa de eventos (e conseqüentemente da probabilidade) com a concentração e o potencial. Definindo

$$m = \alpha_c C - \alpha_p U \quad (157)$$

Onde m é a função memória com os valores α_c e α_p definidos por 150000 e 10 respectivamente (apêndice C). Ainda $\lambda_0=0,3$ $m_0=30$ e $h=10$. Pode-se então fazer um gráfico da equação (156) (figura 70). O valor máximo da função é limitado por $\lambda_0=0,3$, enquanto $m_0=30$ e $h=10$ mudam a sensibilidade da função λ para a variação do valor de memória (deslocamento no eixo das abscissas e inclinação da curva).

ⁱⁱ Além de estar bem fundamentada na referência 122, a escolha desta equação foi fortemente influenciada pelo fato deste trabalho ter sido realizado no laboratório dos autores da mesma.

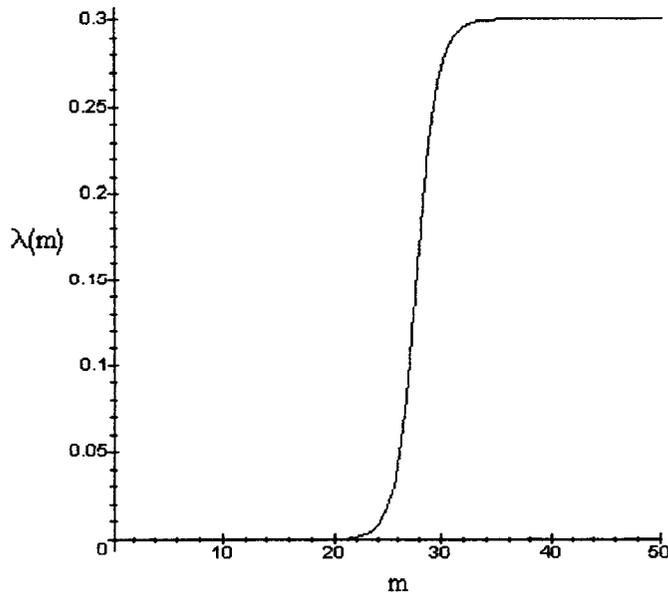


Figura 70 – Variação de λ em função do fator memória composto pela concentração e potencial simultaneamente.

6.4. Simulações

As simulações foram feitas através de um programa de computador que implementou as equações (150) a (157). Quando este programa determina a ocorrência de um evento, um pico de corrente é gerado e seu tempo inicial e posição são registrados (pois este evento terá influência nos próximos). A forma do pico de corrente foi baseada nos dados reais. Verificou-se que o comportamento típico do sistema aço inox AISI 316 em 3000 ppm de NaCl é gerar picos que podem ser ajustados por uma exponencial crescente, de modo que a relação de intensidade da corrente pelo tempo (base) é de aproximadamente $2,5 \mu\text{A}$ para 8 segundos. Inicialmente a intensidade da corrente foi programada para ter um valor máximo definido por:

$$I_{\max} = I(e^1 - 1) \quad (158)$$

Onde I é uma variável randômica. Da mesma forma, a constante de tempo da exponencial τ é dependente de I e definida por:

$$e^{\frac{t-t_0}{\tau}} \Rightarrow \tau = I \frac{8}{2,5} \quad (159)$$

Um exemplo de simulação de um sistema de baixa atividade pode ser visto nas figuras 71 a 74. Os parâmetros usados nesta simulação foram $W_o=0,3$, $M_o=30$, $\text{Alpha}_p=10$, $\text{Alpha}_c=150000$, $\text{Delta}_x=0,01$, $\text{Delta}_t=0,1$, $R= 4427812 \Omega$, $C= 120 \mu\text{F}$

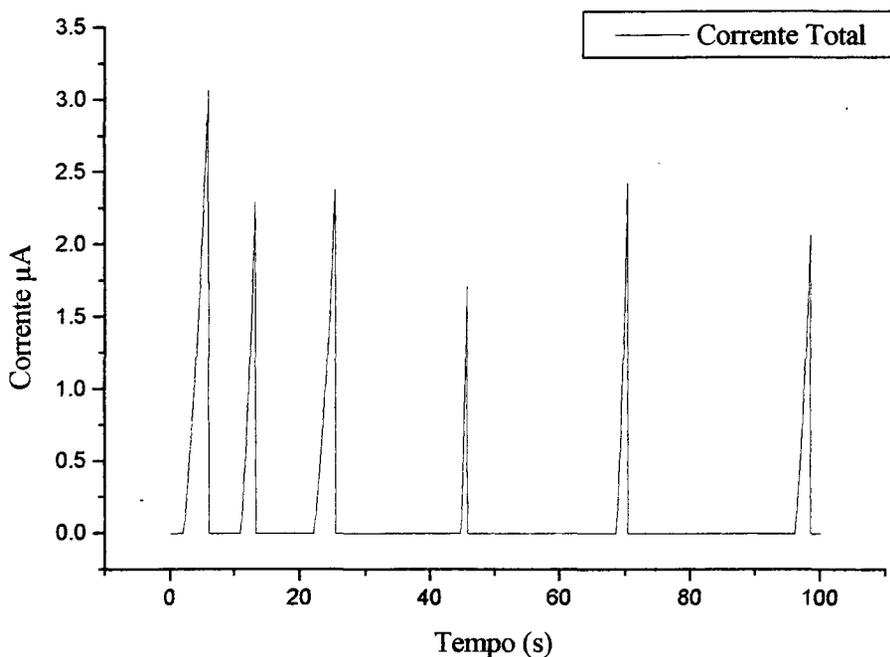


Figura 71 – Corrente gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade

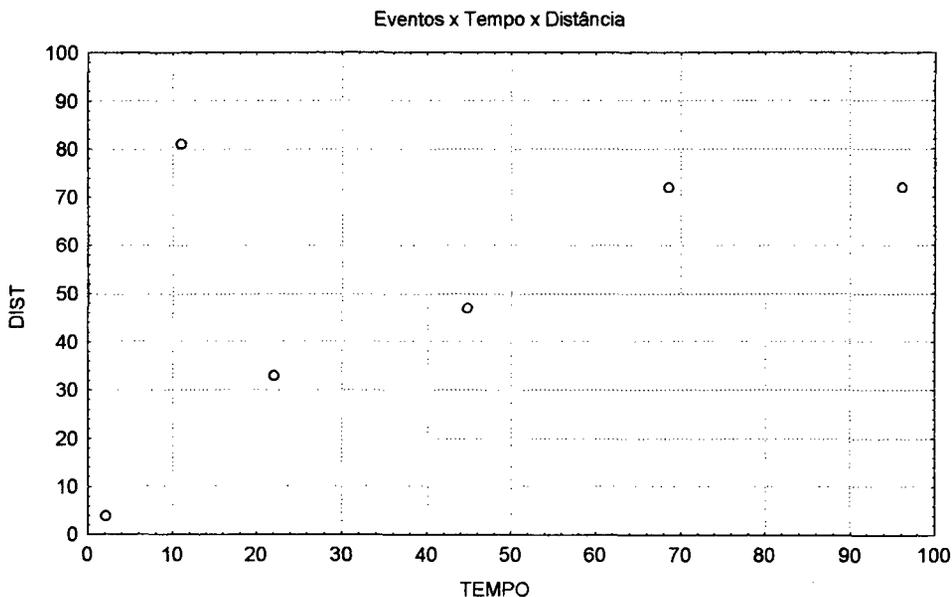


Figura 72 – Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade

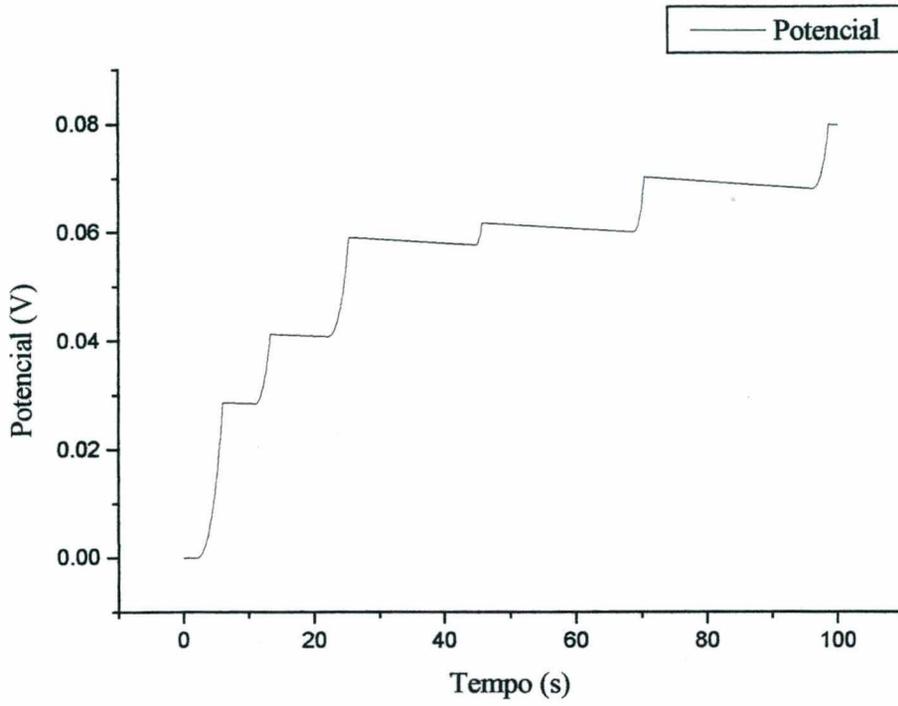


Figura 73 – Potencial gerado pela simulação de um sistema de baixa atividade

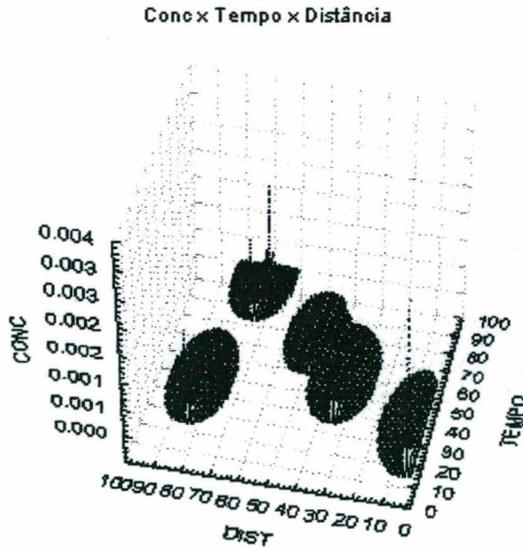


Figura 74 – Evolução da concentração gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade.

Um detalhe importante deve ser observado na figura 73 que mostra o gráfico do potencial. O valor da constante de tempo, dada pelo capacitor e pelo resistor fez com que o sinal ficasse muito lento. Isso por sua vez fez com que o potencial se tornasse extremamente sensível à variação de corrente. De certa forma este comportamento é correto no instante inicial, depois disso o potencial deveria ser rápido o suficiente para não acumular valores absurdos. A explicação física para isto é o rompimento da camada de passivação e a conseqüente queda da resistência. Assim foi preciso encontrar um valor médio adequado para R. A solução implementada neste trabalho foi fazer R variar entre dois valores: o mínimo de 2000Ω e máximo de 100000Ω . Estas grandezas foram escolhidas empiricamente e o valor máximo foi baseado nos valores máximos de R_n observado no capítulo 4 para o sistema aço inox em NaCl 3%.

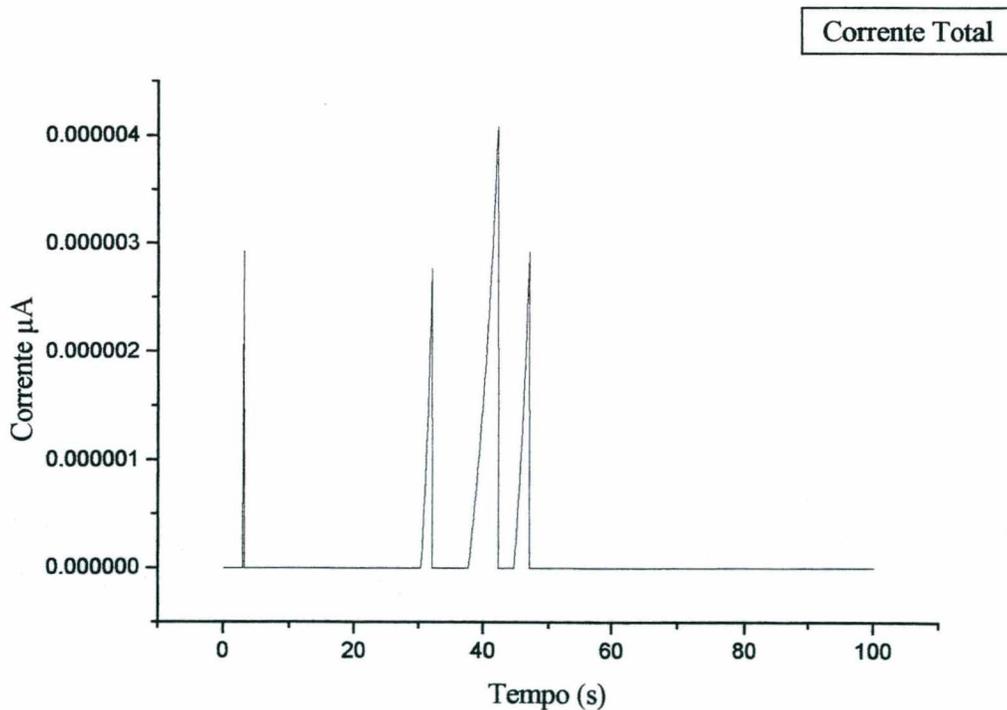


Figura 75 – Corrente total para um sistema com baixa atividade com o parâmetro R ajustado.

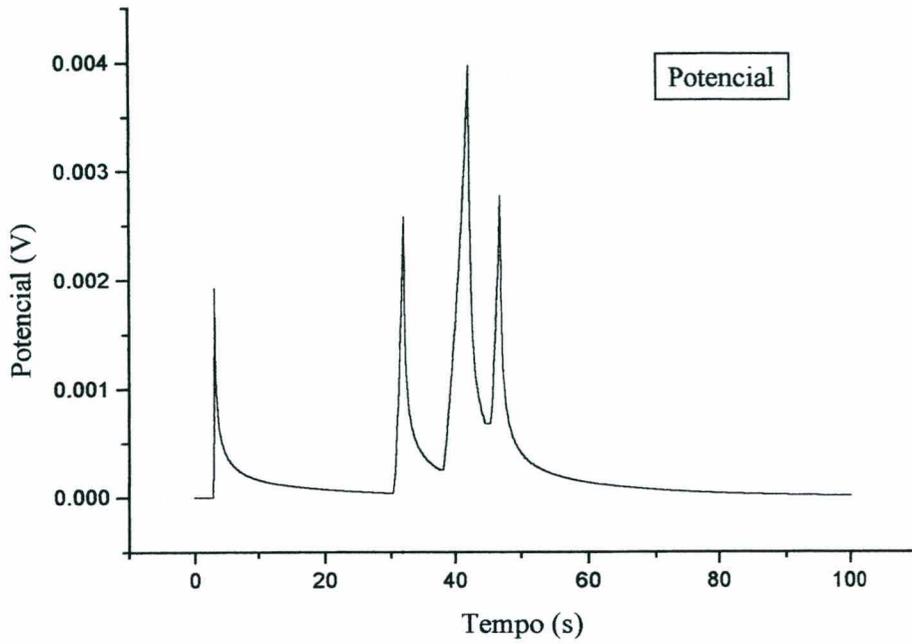


Figura 76 - Potencial para um sistema com baixa atividade com o parâmetro R ajustado.

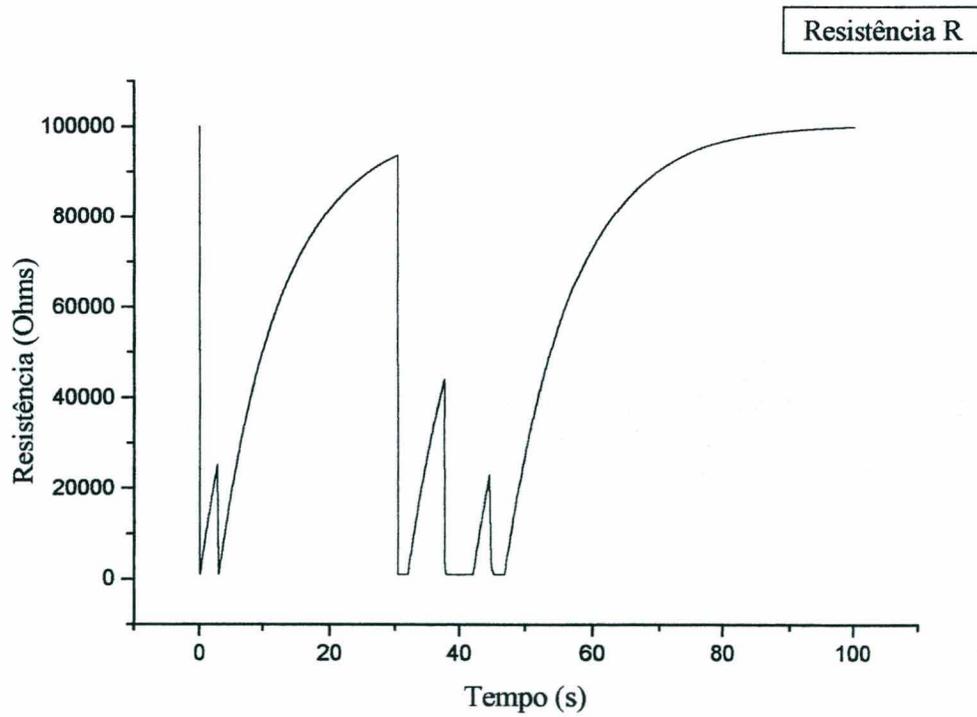


Figura 77 – Evolução da resistência R no tempo.

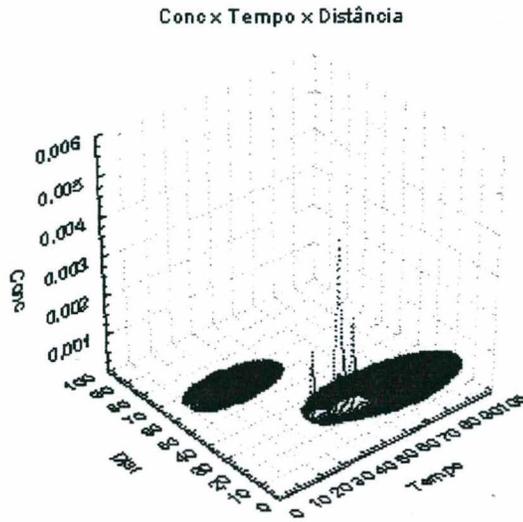


Figura 78 – Evolução da concentração de um sistema de baixa atividade com R ajustado.

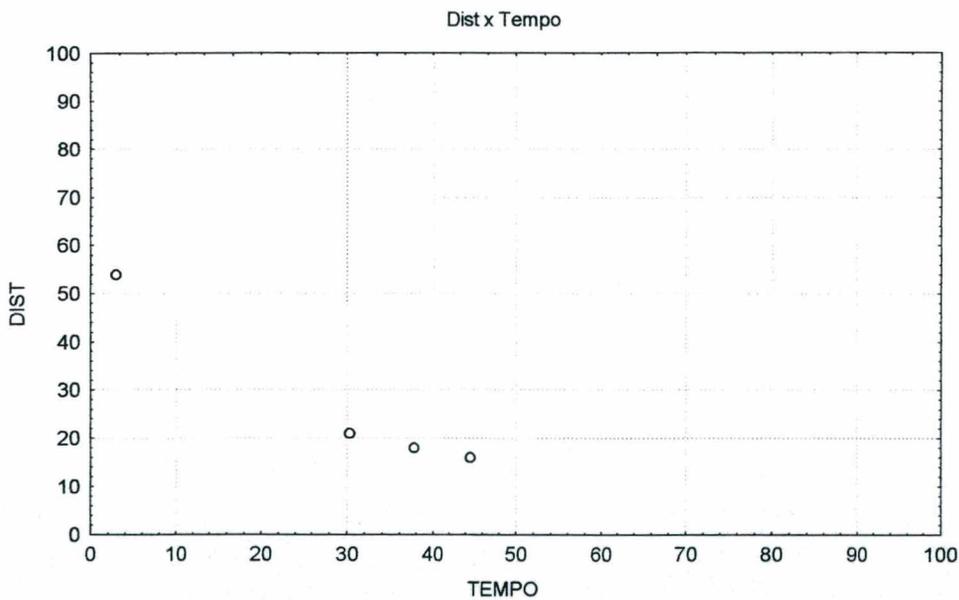


Figura 79 – Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema de baixa atividade com o parâmetro R ajustado.

Um exemplo de simulação de um sistema com alta atividade pode ser visto nas figuras 80 a 85. Os parâmetros usados nesta simulação foram $Wo=10$, $Mo=30$, $Alpha_p=10$, $Alpha_c=150000$, $Delta_x=0,01$, $Delta_t=0,1$, $R= 4427812 \Omega$, $C= 120 \mu F$

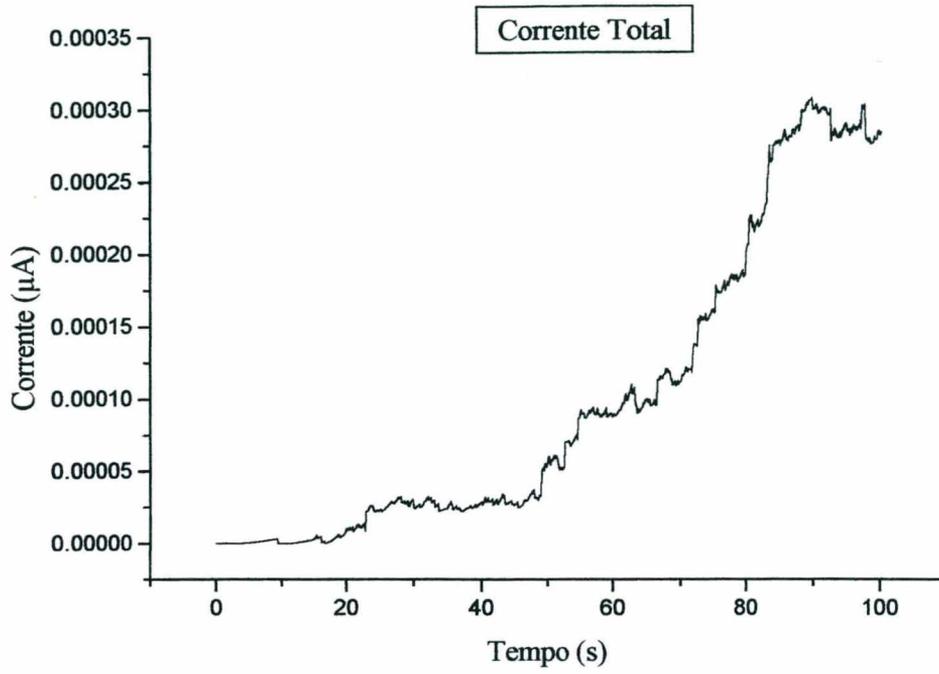


Figura 80 – Corrente total para um sistema bastante ativo.

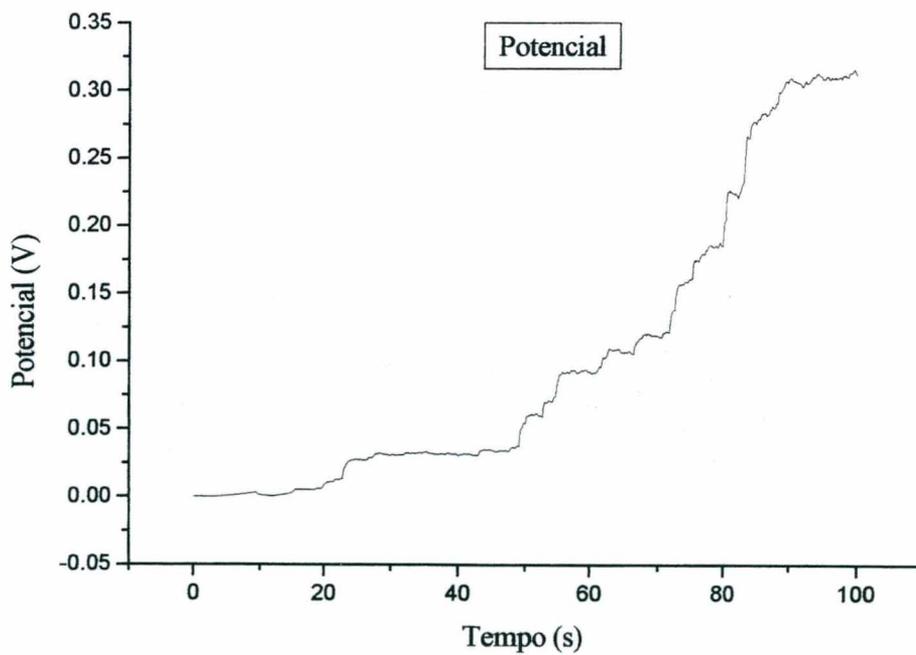


Figura 81 – Potencial de um sistema bastante ativo.

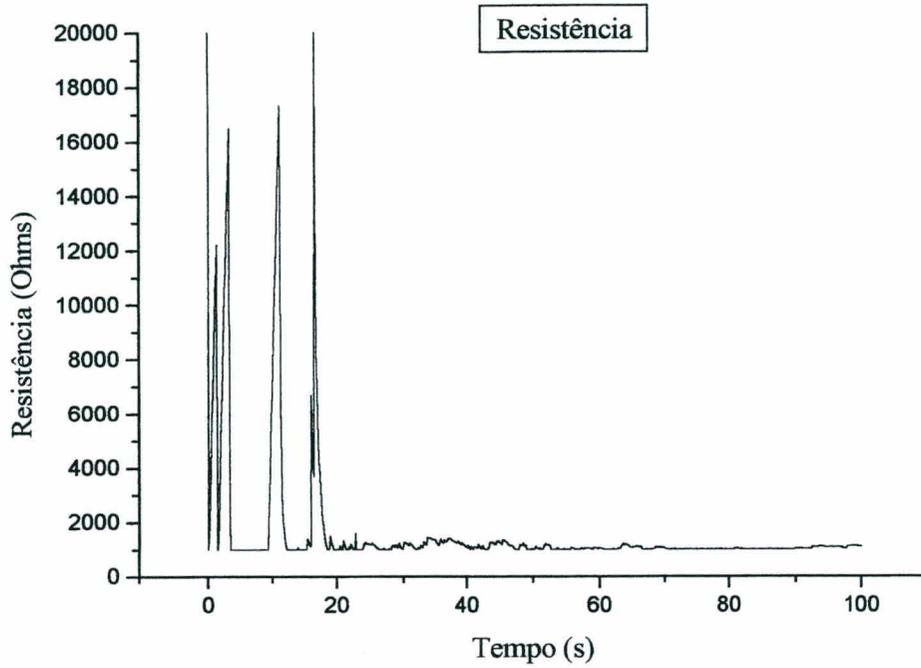


Figura 82 – Evolução da resistência R no tempo para um sistema bastante ativo.

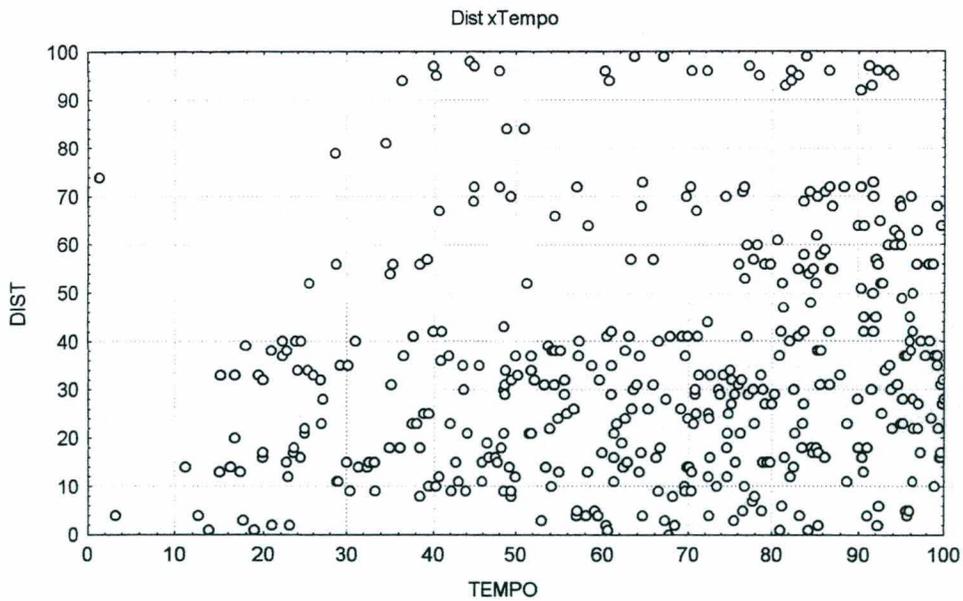


Figura 83 – Disposição espaço-temporal gerada pela simulação de um sistema com alta atividade com o parâmetro R ajustado.

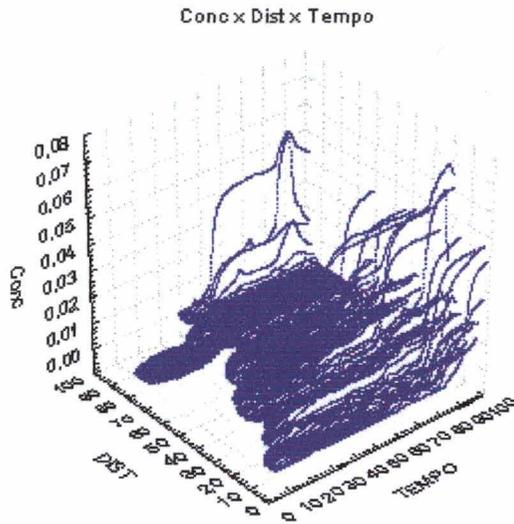


Figura 84 – Evolução da concentração num sistema bastante ativo

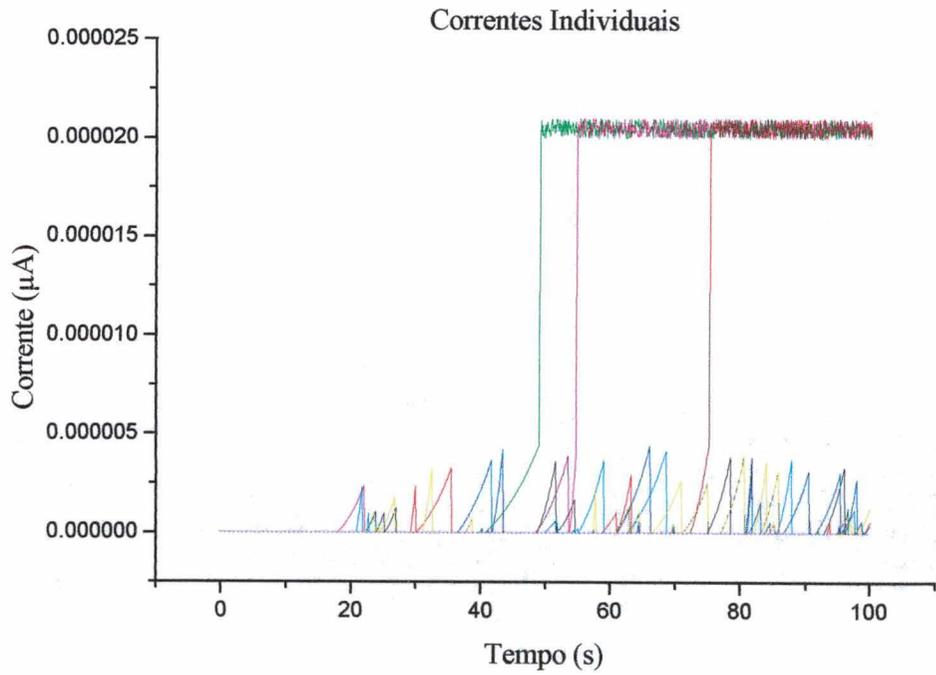


Figura 85 – Detalhe das correntes individuais, para diferentes elementos de área no mesmo tempo

As figuras 80 a 85 mostram as simulações feitas para um sistema bastante ativo. É interessante observar que a corrente total é a soma das correntes individuais em um determinado tempo. A figura 85 mostra o detalhe das correntes individuais de 16 elementos de área. Três destes elementos geraram pites estáveis o que fez com que a corrente se estabilizasse em um patamar mais elevado. Uma listagem e um fluxograma detalhado do programa usado para gerar estes dados podem ser vistos no apêndice D.

6.5. Conclusões

As técnicas de análise de sistemas eletroquímicos têm evoluído significativamente nos últimos 20 anos devido à automação dos processos de medida com o uso do computador. Foi mostrado neste capítulo que a utilização de um modelo numérico simulado em computador pode reproduzir satisfatoriamente um processo real.

O modelo proposto apresentado neste capítulo tem como principais características: a) dependência da probabilidade de ocorrer um evento com a concentração de espécies; b) dependência da probabilidade de ocorrer um evento com o potencial gerado na interface metal-solução. Tais fatores fazem com que este modelo se diferencie do modelo de Poisson.

Além disso foram implementadas rotinas para gerar pites estáveis e metaestáveis simulando um sistema real. Finalmente, foi implementado um método para variar a resistência R do modelo da interface metal-solução conforme observado na prática.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

7.1. Conclusões Gerais

O presente trabalho procurou cobrir temas pouco explorados concernente a RE. Para isso foi realizado um estudo cuidadoso do “estado da arte”, pelo qual pôde-se verificar que apesar de terem evoluído muito nos últimos anos, as técnicas de RE ainda podem ser muito aprimoradas.

Em uma das partes do presente estudo fez-se uma avaliação aprofundada das técnicas de medida de RE utilizando-se 3 eletrodos livres de qualquer perturbação externa para medição da taxa de corrosão. O estudo foi executado nos domínios tempo e frequência e a partir dele pôde-se concluir:

- O parâmetro Resistência de Ruído, quando aplicado com 3 eletrodos idênticos, não é uma função linear das impedâncias individuais destes eletrodos, introduzindo desta maneira erros nas medidas.
- O parâmetro R_n , resistência de ruído calculado com os dados tratados no tempo, além de ser mais simples que R_{sn} e R_{sn0} (resistência espectral de RE), produziu resultados de taxas de corrosão mais próximos das taxas calculadas com LPR e perda de massa.
- As maiores discrepâncias de R_n com LPR e perda de massa foram medidas em sistemas com baixas taxas de corrosão (onde a relação sinal - ruído é baixa).
- Os parâmetros R_{sn} , e R_{sn0} em geral produziram taxas de corrosão maiores que as medidas por LPR e perda de massa.
- Os parâmetros R_n , R_{sn} , e R_{sn0} são muito sensíveis a interferências externas, o que requer extremo cuidado em suas aplicações, sendo recomendado inclusive comparações com outras técnicas quando possível.
- O parâmetro R_n , de uma maneira geral, foi fiel às outras técnicas de medida e mostrou-se uma poderosa ferramenta para medir taxas de corrosão.

- As técnicas de RE são vantajosas em processos nos quais interferências causadas por técnicas intrusivas mascaram as medidas ou em processos que necessitam de monitoramento *online*.

Em outra parte do trabalho procurou-se estudar o processo de propagação de corrosão por pites, utilizando-se a corrente (ECN) gerada pela aplicação de potencial em eletrodos imersos em uma solução de NaCl. Foram verificados os efeitos das variáveis concentração de espécies químicas (geradas pelo processo de corrosão) e do potencial na interface metal-solução. As medidas feitas em um arranjo de 25 eletrodos mostraram que:

- O fenômeno de geração de pites não segue um simples processo de Poisson.
- A probabilidade de geração de eventos aumenta nas redondezas de um ponto com alta concentração de espécies (produto de corrosão).
- A probabilidade de geração de eventos diminui com o aumento do campo elétrico.

Finalmente, um modelo matemático foi proposto para descrever o processo de geração de pites metaestáveis e estáveis. Um programa de computador foi implementado, do qual pode-se concluir que:

- É possível reproduzir as tendências de propagação de pites e portanto simular comportamentos de sistemas adequando as variáveis do modelo.

7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Um dos problemas mais comuns observado nas medidas é a saturação do conversor A/D e dos amplificadores de tensão ou corrente. Uma melhoria neste sentido pode ser feita com:

- Construção de um sistema automático de ganho dos amplificadores. Atuando nos mesmos com a mudança dos resistores de realimentação e no programa instalado no computador com a mudança das variáveis de cálculo.
- Construção de um sistema de transmissão de dados sem fio para medidas em campo.

A primeira parte do trabalho apresentou resultados experimentais para determinação da taxa de corrosão em aço inox e aço carbono. A fim de analisar outros sistemas e catalogar resultados sugere-se também:

- Repetir os experimentos feitos em aço inox e aço carbono em outras soluções e outros metais como Alumínio por exemplo.
- Aplicar as mesmas técnicas para análise dos aços em concreto armado.
- Aplicar as mesmas técnicas em diferentes tipos de corrosão como SCC, *mitigation* e outros.

Neste trabalho foi proposto e implementado um programa de computador para simular a geração de pites. Sugere-se:

- Definir parâmetros para um determinado sistema e com a utilização do programa definir as probabilidades de ocorrer falha por pites em um determinado tempo.

O programa implementado é unidimensional, ou seja, o gradiente da concentração foi resolvido apenas para uma direção. Sugere-se:

- Estender a resolução do problema para duas dimensões, podendo assim ser analisada uma superfície.

Finalmente, este estudo não preocupou-se com a análise do campo elétrico produzido por um pico de tensão. Sugere-se:

- Resolver a equação de Laplace para determinação do gradiente de potencial nas redondezas de um pite, verificando assim as influências que o mesmo terá na sua vizinhança
- Utilizar uma máquina com maior poder de processamento e analisar o modelo proposto em grandes intervalos de tempo.

Contribuição Original

- Análise teórica do modelo do equivalente elétrico para uma célula com três eletrodos idênticos e determinação do parâmetro resistência de ruído no domínio tempo em função das fontes internas de ruído, da capacitância e resistência da dupla camada e da resistência da solução.
- Os resultados das medições feitas com eletrodos de aço inox 304 L e aço ao Carbono mostraram que o parâmetro resistência de ruído, para o caso de corrosão uniforme, correlaciona-se satisfatoriamente bem com as técnicas de polarização linear (LPR) e perda de massa.
- Os resultados das medições feitas com eletrodos de aço inox 304 L e aço ao Carbono mostraram que o parâmetro resistência de ruído produziu resultados mais confiáveis de taxa de corrosão que o parâmetro resistência de ruído espectral desenvolvido no domínio frequência.
- Com utilização de um arranjo de 25 eletrodos polidos no topo e encapsulados com epoxi foi observado que quanto maior a concentração de espécies produzidas pelos produtos da corrosão por um pite, maior a probabilidade de ocorrer corrosão por pites nas redondezas.
- Para esta mesma configuração foi observado que quanto maior o potencial produzido, menor a probabilidade de ocorrer corrosão por pites nas redondezas.
- Um modelo matemático baseado em fatores determinísticos e estocásticos foi montado a fim de descrever o processo corrosão por pites.
- A simulação do modelo matemático através de um programa de computador produziu resultados bastante semelhantes a resultados reais observados na corrosão localizada por pites.

Bibliografia

1. <http://www.nace.org/naceframes/Government/costcorindex.htm>
<http://www.battele.org/pr/12corrode.html>
2. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. Hemus Editora, 1988.
3. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística <http://www.ibge.gov.br>
4. Ponte Hercílio Luz. *Jornal Diário Catarinense*, Florianópolis, 13 mai. 1997. Caderno Especial.
5. IVERSON W. P. Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 115, p. 617, 1968.
6. BLANC, G., GABRIELLI G., KEDDAM M. Measurement of the Electrochemical Noise by a Cross Correlation Method. **Electrochim. Acta**, v. 20, p. 687, 1975
7. BLANC, G., EPELBOIN, I., GABRIELLI, G., KEDDAM, M. Electrochemical Noise Generated by Anodic Dissolution or Diffusion Processes. **J. Electroanal. Chem.**, v.75, p. 97, 1977
8. EPELBOIN, I., GABRIELLI, G., KEDDAM, Raillon L., *ibid.* v. 93, p. 155, 1978.
9. BLANC, G., GABRIELLI, G., KSOURI, M., WIART, R., *ibid.* v. 105, p. 389, 1979.
10. BLANC, G., GABRIELLI, G., KSOURI, M., WIART, R., **Electrochim. Acta**, v. 23, p.337, 1978.
11. GABRIELLI, G., KSOURI, M., WIART, R., **J. Electroanal. Chem.**, v. 86, p. 234, 1978.
12. OKAMOTO, G., SHIBATA, “Passivity of Metals”, in *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series*, Princeton, NJ. R. P. Frankenthal and J. Krueger, Editors, p. 646, 1978.

13. OKAMOTO, G., SUGITA, T., NISHIYAMA, S., TACHIBANA, K., in "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Staehle R, W., and Okuda H., Editors, p. 106, NACE, Houston, 1976.
14. BERTOCCI, U., Applications of a Low Noise Potentiostat in Electrochemical Measurements. **J. Electrochem. Soc.**, v. 127, p. 1931, 1980
15. BERTOCCI, U., Separation Between Deterministic Response and Random Fluctuations by Means of the Cross-Power Spectrum in the Study of Electrochemical Noise. **J. Electrochem. Soc.**, v. 128, p. 520, 1981.
16. BERTOCCI, U., KRUGER, J., Studies of Passive Film Breakdown by Detection and Analysis of Electrochemical Noise. **Surf. Sci.**, v. 101, p. 608, 1980.
17. BERTOCCI, U., MULLEN, J. L., YE, X. E. **Passivity of Metals and Semiconductors**. Amsterdam: Froment M. Editor, 1983. 229p.
18. HLADKY, K., DAWSON, J. L., The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise. **Corros. Sci.**, v. 21, p. 317, 1981.
19. HLADKY, K., DAWSON, J. L., *ibid.*, v. 22, p. 231, 1981.
20. HAGYARD T., PRIOR, M. J., **Trans. Faraday Soc.**, v. 57, p. 2288, 1961.
21. SMIALOWSKA, S., JANIK-Czchor. **Localized Corrosion**. Houston: Staehle R. W., Brown B. F., Krueger J. Ed., 1974. 353p.
22. KEIZER, G., SCHERSON, D., **J. Phys. Chem.**, v. 84, p. 2025, 1980.
23. JORNE J., **Electrochim. Acta**, v. 28, p. 1713, 1983.
24. GABRIELLI, G., HUET, F., KEDDAM, M., OLTRA, E., PALLOTTA, C. **Passivity of Metals and Semiconductores**. Elsevier: M. Froment Amsterdam The Netherlands, 1983.
25. HLADKY, K., US Patent N° 4.575.678, 11 mar. 1986

26. EDEN, D. A., HLADKY, K., JOHN, D. G., Electrochemical Noise – Simultaneous Monitoring of Potential and Current Noise Signals from Corroding Electrodes. CORROSION86 – NACE , Houston, n. 274, 1986.
27. STERN, M., GEARY, A. L., Electrochemical Polarization. **J. Electrochem. Soc.**, v. 104, p. 56, 1957.
28. EDEN, D. A., JOHN, D. G., DAWSON, J. L. International Patent WO 87/07022 World Intellectual Property Organization. 1987
29. URUCHURTU, J.C., DAWSON, J. L., Noise Analysis of Pure Aluminum Under Different Pitting Conditions. **Corrosion**, v. 43, p. 19, 1987.
30. SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., Crevice Corrosion Studies on Stainless Steel Using Electrochemical Noise Measurements. **Corrosion**, v. 22, p. 21, 1987.
31. SEARSON, P. C., DAWSON, J. L., Analisis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes Under Open-Circuit Conditions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, p. 1908, 1988.
32. ROBERGE, P.R, BEAUDION, R., SASTRI, V. S. Electrochemical Noise for Field Applications. **Corrosion Science**, v. 29, p. 1231, 1989.
33. MIYATA, Y., HANDA, T., TAKAZAWA, H. An Analisis of Current Fluctuations during Passive Film Breakdown and Repassivation in Stainless Alloys. **Corrosion Science**, v. 31, p. 465, 1990.
34. GABRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M., OLTRA, R. A Review of the Probabilistic Aspects of Localized Corrosion. **Corrosion**, v. 46, p. 266, 1990.
35. ROTHWELL, A. N., WALSH, T. G., COX, W. M., CAPCIS MARCH Ltd., On-Line Corrosion Investigation and Surveillance Chemical Plant Case Studies. In: CORROSION91 – NACE , Cincinnati, Ohio, USA, paper 170, 1991.

36. EDEN, D. A., ROTHWELL, A. N., DAWSON, J. L., CAPCIS MARCH Ltd., Electrochemical Noise for Detection of Susceptibility to Stress Corrosion Cracking. In: CORROSION91 – NACE , Cincinnati, Ohio, USA, paper 444, 1991.
37. ROTHWELL, A. N., EDEN, D. A., CAPCIS MARCH Ltd., Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms. In: CORROSION92 – NACE , Cincinnati, Ohio, USA, paper 223, 1992
38. LUMSDEN, J. D., KENDING, M. W., JEANJAUET, S. Electrochemical Noise for Carbon Steel in Sodium Chloride Swolutions-Effect of Chloride and Oxygen Activity. In: CORROSION92 – NACE , Houston,TX, USA, paper 224,1992
39. MONTICELLI, C., BRUNORO, G., FRIGNANI, A., TRABANELLI, G., Evaluation of Corrosion Inhibitors by Electrochemical Noise Analisys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, p. 706, 1992.
40. XIAO H., MANSFELD, F., **J. Electrochem. Soc.**, v. 141 p. 2332, 1994.
41. ROBERGE, P. R., Analisys of Spontaneous Electrochemical Noise for Corrosion Studies. **J. of Applied Electrochemistry**, v. 23, p. 1223, 1993.
42. ROBERGE, P. R.,Analisys of Electrochemical Noise by the Stochastic Process Detector Method. **Corrosion**, v. 50, p. 502, 1994.
43. LEGAT, A., ZEVIK, C. The Electrochemical Noise of Mild and Stainless Steel in Various Water Solutions. **Corrosion Sci.**, v. 35, p. 1661, 1993.
44. BERTOCCI, U., HUET, F. Noise Analisys Applied to Electrochemical Systems **Corrosion**, v. 51, p. 131, 1995.
45. MANSFELD, F., CHEN, C., LEE, C.C., XIAO, H.The Effect of Asymmetric Electrodes on the Analisys of Electrochemical Impedance and Noise Data. **Corrosion Science**, v. 38, p. 497, 1996.

46. FUKUDA, T., MIZUNO, T. The Evaluation of Pitting Corrosion from the Spectrum Slope of Noise Fluctuation on Iron and 304 Stainless Steel Electrodes. **Corrosion Sci.**, v 38, p. 1085, 1996.
47. TAN, J. Y., BAILEY, S., KINSELLA, B. **Corrosion Sci.**, v 38, p. 1681, 1996.
48. KELLY, R. G., INMANM, M. E., HUDSON, J. L., **Analisy of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions.** In: **Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.** J.R Kerns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson Editors, 1996. 101p.
49. BERTOCCI, U., GABRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M. Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements Parte I. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 1, p. 31, 1997.
50. BERTOCCI, U., GABRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M., ROUSSEAU, P. Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements Parte II. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 1, p. 37, 1997.
51. BERTOCCI, U., GABRIELLI, C., HUET, F., **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 8, p. 2786, 1997.
52. BERTOCCI, U., HUET, F., JAOLU, B., ROUSSEAU, P. Computer Simulations in the Analysis of Electrochemical Noise. In: **CORROSION99 – NACE** , Houston, TX, USA, paper 208, 1999
53. BOKRIS, J. O. M., **Modern Electrochemistry.** Barcelona: Reverte, 1979-80.
54. BARD A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods.** New York: Wiley, 1980.
55. WAGNER, C. W., TRAUD, W., **Z. Elektrochem.**, v. 44, p. 391, 1938.
56. BONHOEFFER, K. F., JENA, W. **Z. Elektrochem.**, v. 55, p. 151, 1951.

-
57. SIMMONS, E. J. **Corrosion**, v. 11, P. 255, 1955.
 58. SKOLD, R. V., LARSON, T. E. **J. Corrosion**, v. 13, p.139, 1957.
 59. MANSFELD, F. **Advances in Corrosion Science and Technology**. 6. ed. New York: M.G. Fontana R.W. Staehle Plenum Press, 1976. 164 p.
 60. KAESCHE, Z. Die Korrosion der Metalle. **Z. Metallkunde**, Berlin, v. 61 p. 94, 1970.
 61. VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics**. New York: Academic Press, 1967.
 62. OLDHAM, K. B., MANSFELD, F. **Corrosion Sci.**, v. 13, p. 813, 1973.
 63. OLDHAM, K. B., MANSFELD, F. **Corrosion**, v. 27, p. 434, 1971.
 64. MANSFELD, F., OLDHAM, K. B. **Corrosion Sci.**, v. 11, p. 787, 1971.
 65. BIERWAGEN, G. P. Calculation of Noise Resistance from Simultaneous Electrochemical Voltage and Current Noise Data **J. Electrochem Soc.**, v. 141, n. 11, p. 1155, 1994.
 66. OCHI, M. K. **Applied Probability and Stochastic Process in Engineering and Physical Sciences**. New York: Wiley, 1990.
 67. CHEN, J. F., BOGAERTS, W. F. The Physical Meaning of Noise Resistance. **Corrosion Sci.**, v. 37, n. 11, p. 1839, 1995.
 68. TAN, J. Y., **J. of Corr. Sci. and Eng.**, v 1, n. 11, 1998.
(<http://www.cp.umist.ac.uk/JCSE/vol1/paper11>)
 69. TAN, J. Y., BAILEY, S., KINSELLA, B. Factors Affecting the Determination of Electrochemical Noise Resistance. **Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 469, 1999.
 70. MANSFELD, F., XIAO, H. Electrochemical Noise and Impedance Analysis of Iron in Chloride Medium. In: **Electrochemical Noise Measurement for Corrosion**

- Applications.** J.R Kerns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson Editors, 1996. p. 59
71. BRUSAMARELLO, V., LAGO A., FRANCO, C. V. Analysis of Different Methods to Calculate Electrochemical Noise Resistance Using a Three-Electrode Cell **Corrosion**, 2000 (No prelo).
 72. KEARNS, J. R., EDEN, D. A., YAFFE, M. R., FAHEY, J. V., REICHERT, D. L. ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement. In: **Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.** J.R Kerns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson Editors, 1996. p.446.
 73. National Operational Amplifiers Databook, p. 1995.
 74. Applications Handbook, Burr-Brown, p. 1994.
 75. FONTANA, M. G., GREENE, N. D., **Corrosion Engineering.** New York: McGraw-Hill Book Co., 1967.
 76. MITTELSTADT, F. G., FRANCO, C. V., MUZART, J.L.R., SOUZA, A.R., CARDOSO, L. P. **J. Materials Science**, v. 31, p. 431, 1995.
 77. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM, Designation: G1-90, 1994.
 78. MANSFELD, F., XIAO, H. Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity. **J. Electrochem. Soc.**, v. 8, n. 140, p. 2205, 1993.
 79. REICHERT, D. L. Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosion Rates. In: **Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.** J.R Kerns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson Editors, 1996. p. 79

-
80. EDEN, D. A. Electrochemical Noise – The First Octaves. In: CORROSION98, Houston, n. 386, 1998.
 81. MANSFELD, F., XIAO, H., EDEN, D. A., Comments. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, n. 5, 1994.
 82. BIERWAGEN, G. P., HUET, F. Comments. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 8, 1995.
 83. HUDSON, J. L., TSOTSIS, T. **Chem. Eng. Sci.**, v. 49, p. 1493, 1994.
 84. HUDSON, J. L., BASSET, M. R. **Reviews in Chemical Engineering**, Freund, v. 7, p.109, 1991
 85. WILLIANS, D. E., STEWART, J., BALKWILL, P.H. Critical Factors in Localized Corrosion G. S. Frankel and R. C. Newman Ed. PV-92-9, 36, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1992)
 86. WILLIANS, D. E., WESTCOTT, C., FLEISHMANN, M. Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels - Part I. **J. Electrochem. Soc.**, v. 132, p. 1796, 1985.
 87. WILLIANS, D. E., WESTCOTT, C., FLEISHMANN, M. Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels - Part II. **J. Electrochem. Soc.**, v. 132, p. 1804, 1985.
 88. SHIBATA, T., TAKEYAMA, T. Stochastic Theory of Pitting Corrosion. **Corrosion NACE**, v. 33, p. 243, 1977.
 89. SHIBATA, T. Stochastic Studies of Passivity Breakdown. **Corrosion Science**, v. 31, p. 413, 1990.
 90. FLEISHMANN, M., LABRAM, M., GABRIELLI, C., SATTAR, A. **Surface Sci.**, v. 101, p. 583, 1980.

91. BERTOCCI, U. Statistic of Localized Breakdown Noise. **Proceedings of the Second International Conference on Localized Corrosion**, NACE. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska, Editors p.127, 1987.
92. BERTOCCI, U., LEIGH, S., VAN ORDEN, YANG, G. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society*, v. 84, p. 521, 1987.
93. BERTOCCI, U., KOIKE, M., LEIGH, S., QIU, F., YANG, G. A Statistical Analysis of the Fluctuations of the Passive Current **J. Electrochem. Soc.**, v. 133, p. 1782, 1986.
94. KENDING, M., JEANJAQUET S., MAHONEY, M. **CORROSION NACE**, St. Louis, n. 383, 1988.
95. PRIDE, S.T., SCULLY, J. R., HUDSON, J. L. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. **J. of Electrochem. Soc.**, v. 141, p.3028, 1994.
96. PRIDE, S.T., SCULLY, J. R., HUDSON, J. L. Analysis of Electrochemical Noise from Metaestable Pitting in Aluminum, Aged Al-2%Cu and AA2024-T3. In: **Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications**. J.R Kerns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D.L. Reichert, J.L. Dawson Editors, 1996. p. 307
97. REIGADA, R., SAGUES, F., COSTA, M. F. **J. Chem. Phys.**, v. 101, p. 2329, 1994.
98. SHIBATA, T. **Trans. ISIJ.**, v. 23, p. 785, 1983.
99. SHIBATA, T., TAKEYAMA, T. Pitting Corrosion as a Stochastic Process. **Nature**, v. 260, p. 315, 1976.
100. PISTORIUS, P. C., BURSTEIN, G. T. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 341, p. 531, 1992.

101. HOLLIGER, R., BOHNI, H. Proceedings of the Symposium on Computer Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data. M. W. Kending, U. Bertocci and J. Strutt Ed., PV 85-3 , 200, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1984
102. FRANKEL, G. S., STOCKERT, L., HUNKELER, F., BOHNI, H. Metastable Pitting of Stainless Steel. *Corrosion*, v. 43, p. 429, 1987.
103. GABRIELLI, C., KEDDAM, M., KRATI, M., PALLOTA, C. Transient Techniques in Electrochemistry, PV 85-3 The Electrochemical Society Proceedings Series Pennington, NJ, p. 210 1985
104. SHARLAND, S. M., BISHOP, C. M., BALKWILL, P. H., STEWART, J. Localized Corrosion, H. Isaacs, S. Smialowska, U. Bertocci, J. Kruger, Ed. p. 109, NACE-9, Houston, Tx (1990)
105. LUNT, T. BRUSAMARELLO, V., SCULLY, J. R., HUDSON, J. L. Interactions Among Localized Corrosion Sites Investigated with Electrode Arrays. In: JOINT INTERNATIONAL MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Honolulu, Oct. 1999.
106. OPPENHEIM, A. V., SCHAFER, R. **Discret-Time Signal Processing**. New York: Prentice-Hall International, Inc,
107. HISAMATSU, Y., YOSHII, T., MATSUMURA, Y. Localized Corrosion, NACE 3 Staehle E. W., Brown B. F., Kruger J., Agrawal A., Ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas 3 p. 427, 1974
108. SATO N. **J. Electrochemical Soc.**, v.129, p. 255, 1982.

-
109. WILLIAMS, D. E., FLEISHMANN, M., STEWART, J., BROOKS, T. Electrochemical Methods in Corrosion Research, Duprat M., Ed., Materials Science Forum, **8** p. 151, 1986
 110. DAUFIN, G., PAGETTI, J., LABBE, J. P., MICHAEL, F. **Corrosion**, v. 41, n.º 9, p. 533, 1985.
 111. GABRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M. **Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion**. M. G. S. Ferreira and C. A. Melendres Edtors, 1991. 190p.
 112. STREHBLOW Proc. 9th Int. Cong. On Metallic Corros. National Research Council, Ottawa, Canada, 2, p.99, 1984
 113. STOCKERT, L., BOEHNI, H. Proc. 8th European Corr. Cong., Centre Francais de la Corrosion, Paris 2, p. 22, (1985)
 114. STOCKERT, L., BOEHNI, H. Submitted to **Die Umschau**, (No prelo)
 115. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel**, New York: John Wiley & Sons, 1979.
 116. OKADA, T. A Theoretical Analisis of the Electrochemical Noise during the Induction Period of Pitting Corrosion in Passive Metals. **J. Electroanal. Chem**, v. 297 p. 349, 1991.
 117. STOCKERT, L., HUNKELER, F., BOEHNI, H. **Corrosion**, v. 41, n. 11, p. 676, 1985.
 118. MANKOWSKI, G., BLANC C. Statistical Analysis of Nucleation and Propagation of Pits. **Electrochemical Society Proceedings**, v. 17, p.563, 1998.

119. WU B., SCULLY, J. R., HUDSON, J. L., MIKHAILOV, A. S. Cooperative Stochastic Behaviour in Localized Corrosion. **J. Electrochem. Soc.**, v. 144, n. 5, p. 1614, 1997.
120. HONG, H. P. Application of the Stochastic Process to Pitting Corrosion **Corrosion J.**, v. 55, n. 1, p. 10, 1999.
121. SCHWENK, W. **Corrosion**, v. 20, n. 4, p. 129, 1964.
122. HORI, M. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 14, p. 1444 , 1959.
123. GIRAULT, M. **Stochastic Processes Springer**. Verlog New York Inc., 1966.

Apêndice A – Circuitos Eletrônicos

1. Circuito Eletrônico

Uma das vantagens das técnicas de medida de sinais de RE é a simplicidade do equipamento. Normalmente, um simples amplificador de corrente e de tensão podem ser montados com um custo abaixo de U\$50,00. Um exemplo de amplificador de corrente (conhecido também como ZRA) pode ser visto na figura a1:

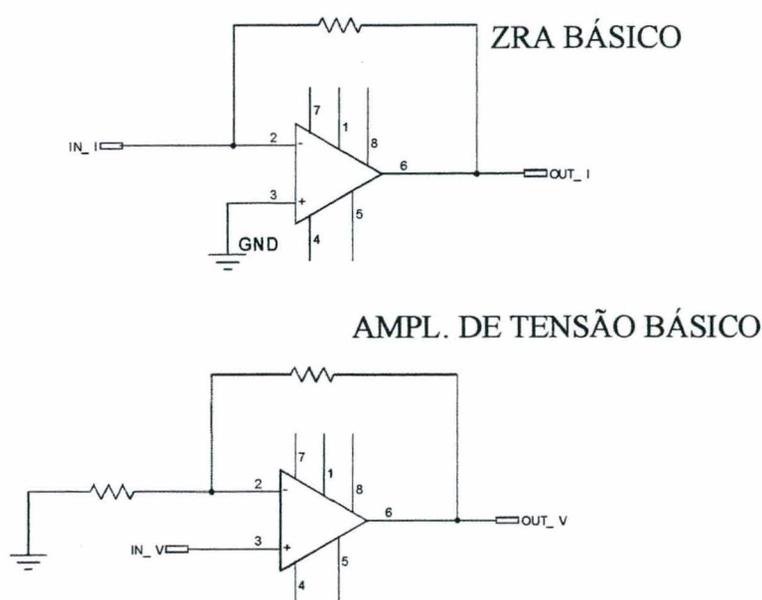


Figura a1 – Amplificadores de corrente (ZRA) e tensão básicos

Apesar destas configurações funcionarem, é bastante conveniente implementar uma possível mudança de ganho dos amplificadores. A razão disso é que os sinais de tensão e corrente de ruído variam de amplitude com o passar do tempo. Por exemplo, se um eletrodo de aço inox começa a formar um pite os sinais de tensão e corrente podem alcançar valores muito maiores daqueles apresentados quando sua superfície estava passivada e intacta. Estes sinais são amplificados e muitas vezes alcançam o limite do amplificador, fenômeno conhecido como

processo de saturação do circuito. O aparelho passa a trabalhar em uma região não linear e conseqüentemente sua saída apresenta dados incorretos.

O ideal seria um controle automático de ganho pelo próprio sistema, desta forma o usuário não precisaria se preocupar com este detalhe. Entretanto a construção de um sistema com esta característica teria um custo muito elevado. Isso acontece principalmente porque um sistema microprocessado capaz de controlar o ganho dos amplificadores deveria se comunicar com o computador que por sua vez deveria estar controlando a placa de conversão A/D ao mesmo tempo que monitoraria a amplitude dos sinais. Cada vez que a saturação ocorresse, este programa deveria mandar um sinal de volta ao sistema microprocessado para mudança de resistores de ganho ao mesmo tempo em que atualizaria os seus parâmetros para salvar os dados com a amplitude correta.

Neste trabalho, optou-se pela utilização de um sistema microprocessado, sem comunicação com o computador. Porém há a intenção de implementar esta característica em trabalhos futuros. No circuito empregado (figura 2a e 2b) existem dois canais de medição de tensão e dois de corrente com quatro opções de ganho cada um. Quando o sistema é ligado, um *display* pede ao usuário que entre com os ganhos desejados do canal através de um teclado.

Apesar de não terem sido utilizadas neste trabalho, características de controle de temperatura e monitoramento de válvulas (assim como saídas e entradas digitais) foram previstas como implementações futuras.

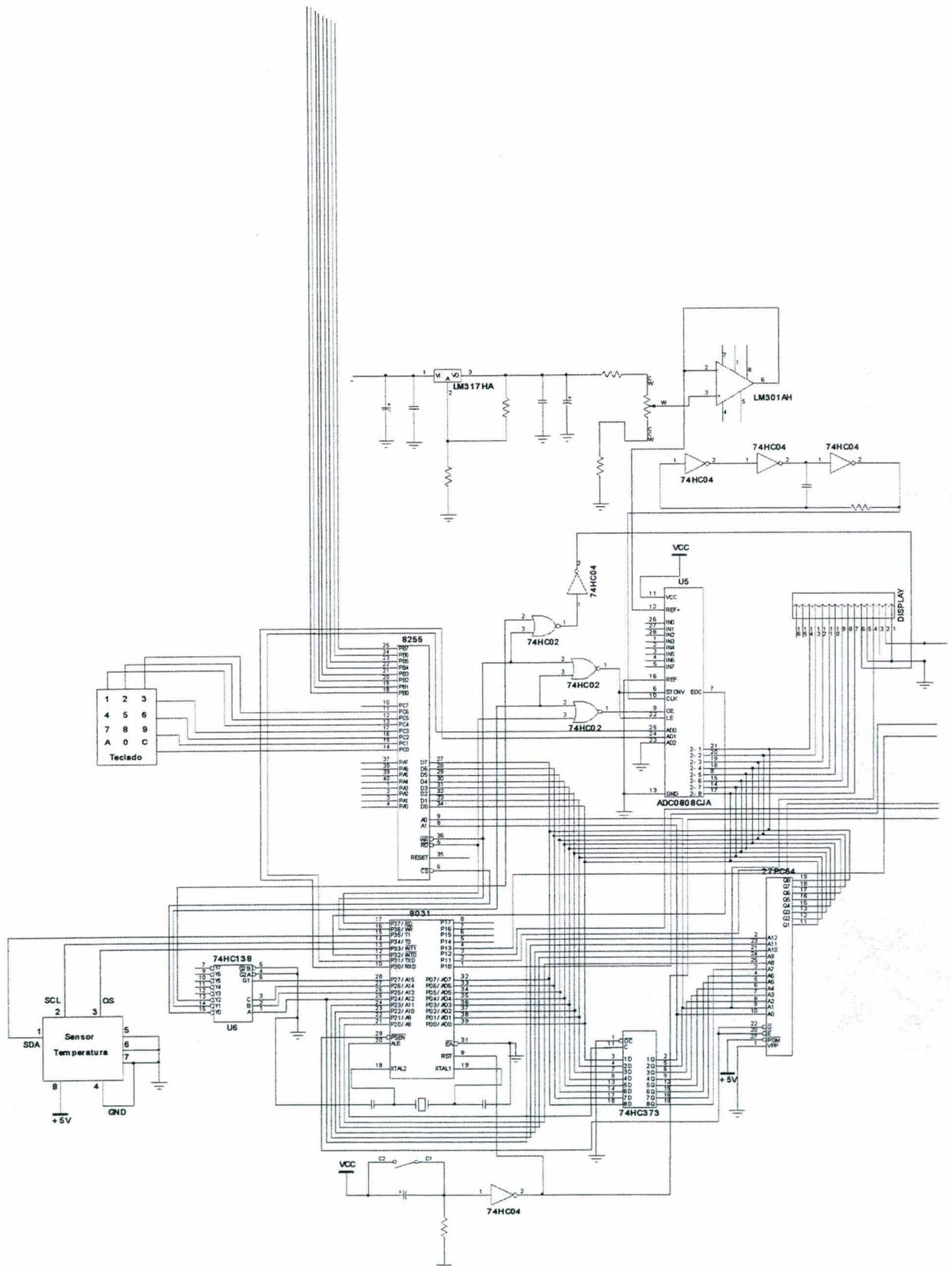


Figura 2a – Esquema do circuito utilizado (parte I)

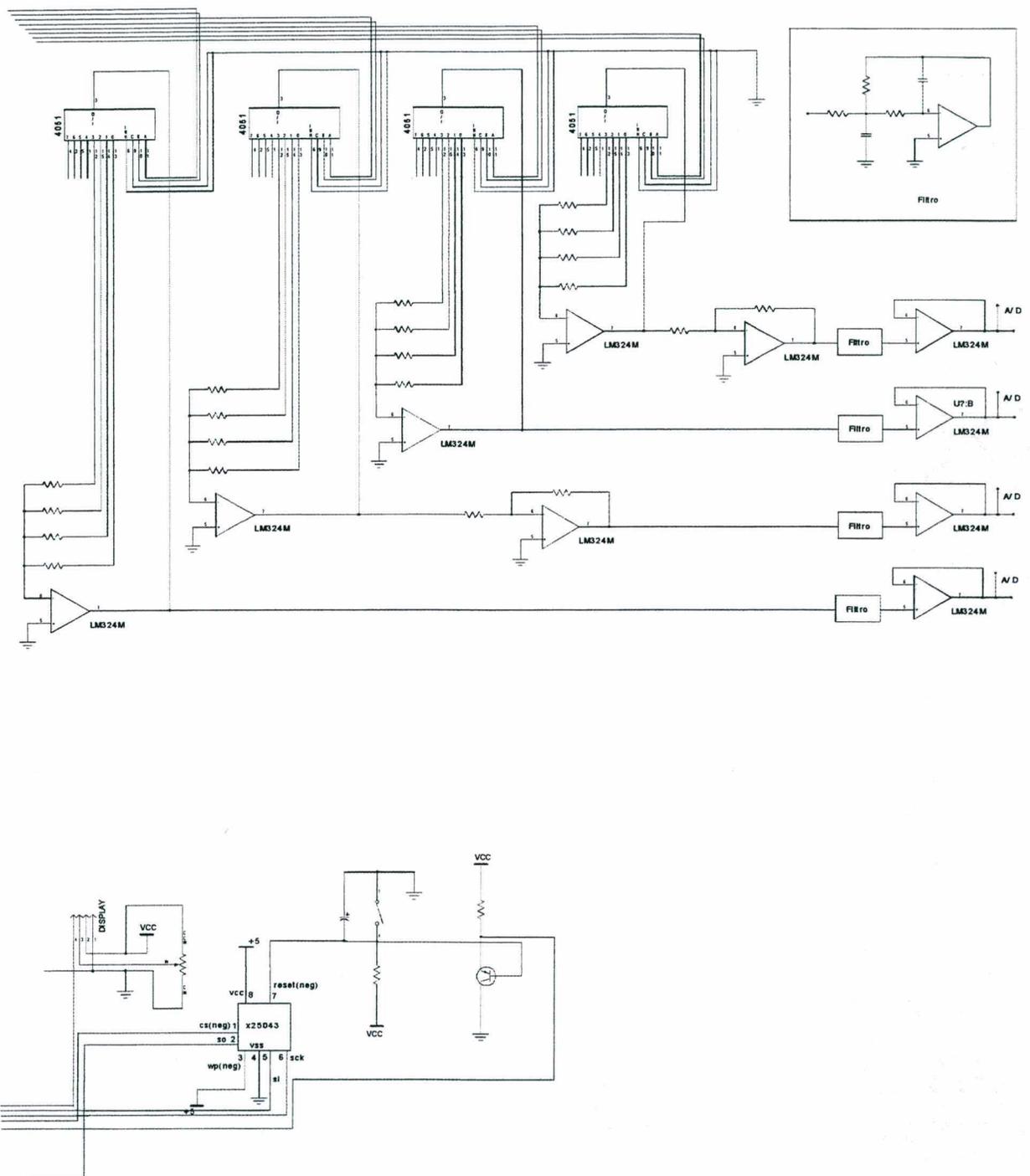


Figura 2b – Esquema do circuito utilizado (parte II)

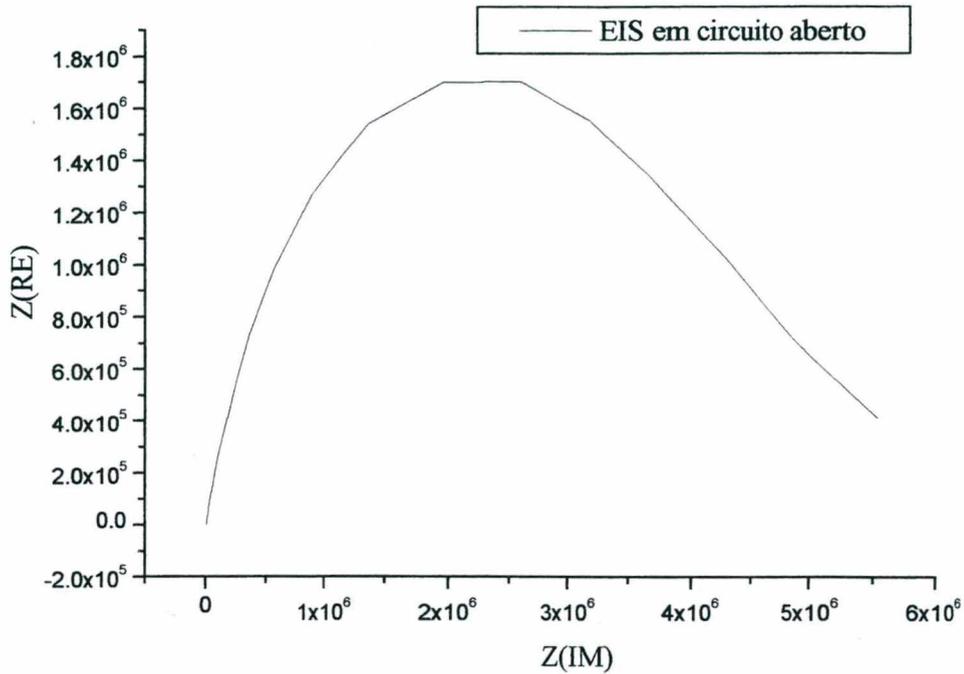
Por ser um sistema microprocessado, o mesmo tem um programa de controle que pode ser facilmente alterado para a implementação de novas funções no sistema, inclusive o de comunicação com o computador.

Apêndice B – Resultado dos Experimentos de Espectroscopia de Impedância

1. Diagramas

Experimento 1 :

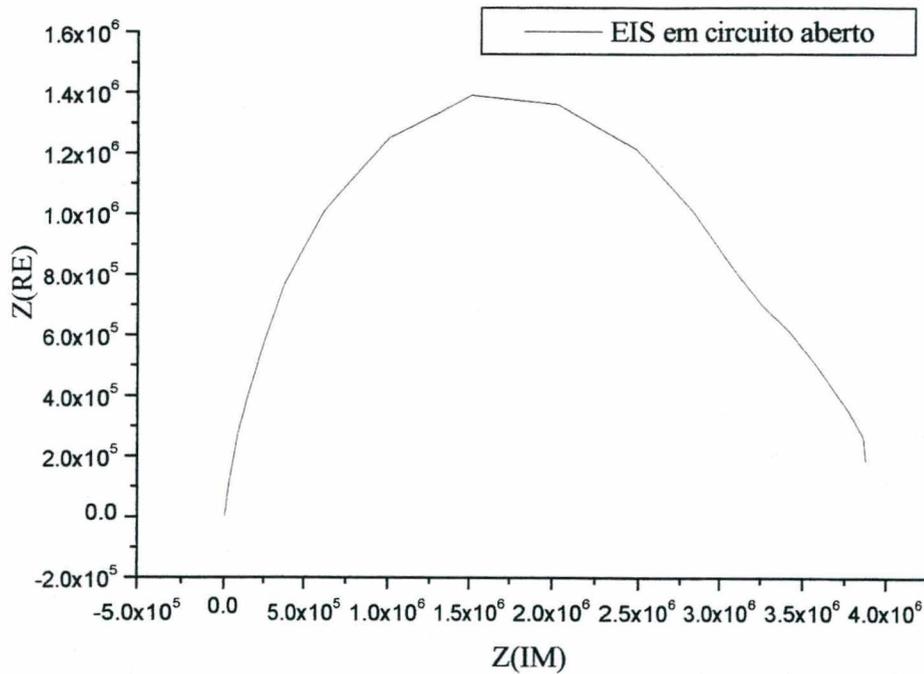
Freq	Z (RE)	Z(IM)
0.010	5531126	-413012
0.015	5317651	-507440
0.024	5089505	-610964
0.037	4851612	-722931
0.058	4604490	-850381
0.090	4329731	-1000876
0.140	4026247	-1149514
0.218	3652173	-1343134
0.339	3185932	-1551199
0.527	2596622	-1697537
0.820	1953062	-1696226
1.274	1364427	-1537321
1.980	890027.3	-1270480
3.077	562630.3	-982710
4.781	355329.8	-728280
7.429	246286.9	-542988
11.544	152926	-371335
17.938	99045.36	-263330
27.873	67404.68	-186683
43.309	45663.44	-131866
67.295	31145.58	-92455.2
104.564	21454.48	-64608.1
162.473	15404.23	-44640.4
252.452	11441.82	-30688.7
392.264	8938.61	-20945.1
609.506	7343.61	-14141.2
947.060	6343.00	-9674.3
1471.556	5714.54	-6556.8
2286.525	5307.47	-4435.4
3552.836	5046.38	-3044.4
5520.447	4863.30	-2109.4
8577.750	4702.97	-1479.2
13328.23	4589.80	-1114.8
20709.6	4488.24	-824.2
32178.87	4387.81	-669.9
50000	4326.89	-566.2



Experimento 2:

Freq	Z (R)	Z(IM)
0.010	3873847	-188981
0.015	3855850	-266242
0.024	3769643	-352147
0.037	3678442	-422475
0.058	3558021	-514377
0.090	3414717	-612683
0.140	3246577	-703187
0.218	3058952	-834668
0.339	2819097	-1011022
0.527	2481106	-1211363
0.820	2027934	-1360330
1.274	1507586	-1389453
1.980	1002997	-1250124
3.077	620545.7	-1013066
4.781	372576	-765145
7.429	248773.1	-578620
11.544	137891.6	-387873
17.938	84231.43	-273599
27.873	56680.08	-189395
43.309	37442.85	-130934
67.295	25539.28	-90196.5
104.564	17609.76	-62147.3
162.473	12876.46	-42457
252.452	9624.78	-28974.5

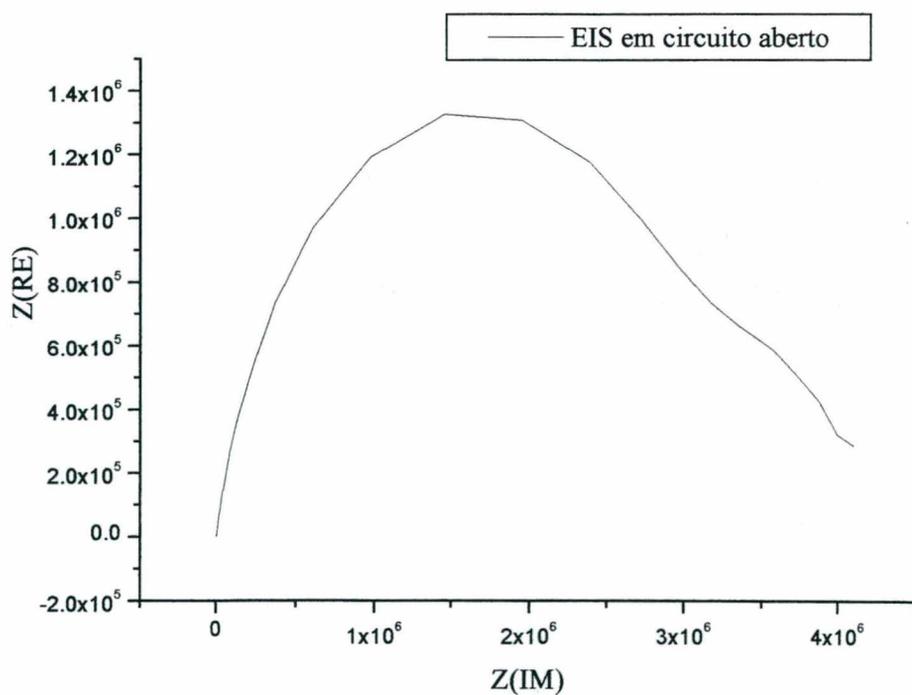
392.264	7576.60	-19670
609.506	6268.74	-13283
947.060	5404.95	-9083.2
1471.556	4834.71	-6165.6
2286.525	4464.93	-4192.8
3552.836	4178.70	-2868.9
5520.447	4038.44	-2001.6
8577.75	3898.60	-1413.2
13328.23	3781.58	-1055.0
20709.6	3692.92	-803.3
32178.87	3584.73	-646.3
50000	3528.18	-551.5



Experimento 3:

Freq	Z(RE)	Z(IM)
0.010	4098917	-285944
0.015	3990788	-320220
0.024	3873509	-422813
0.037	3733259	-498617
0.058	3563531	-588368
0.090	3349060	-660794
0.140	3165140	-735217
0.218	2963727	-844229
0.339	2716394	-997374
0.527	2383266	-1175468
0.820	1946042	-1307263

1.274	1450337	-1325410
1.980	971492.7	-1192473
3.077	605658.6	-968356
4.781	367064.3	-733254
7.429	248277.6	-558642
11.544	136643	-372175
17.938	86005.79	-262722
27.873	57865.17	-182556
43.309	38574.05	-126790
67.295	26294.49	-87730.3
104.564	18145.01	-60541.6
162.473	13212.78	-41552.3
252.452	9843.38	-28441.8
392.264	7718.78	-19423.3
609.506	6321.54	-13112.5
947.060	5405.39	-9001.55
1471.556	4844.09	-6108.31
2286.525	4452.73	-4169.44
3552.836	4182.02	-2874.64
5520.447	4011.51	-2005.47
8577.75	3854.39	-1421.66
13328.23	3729.98	-1066.17
20709.6	3632.25	-809.56
32178.87	3520.10	-660.77
50000	3448.15	-568.84



Cada experimento gerou 36 pontos. A varredura de frequência foi feita de 0,01 Hz a 50 KHz. Cada ponto plotado é o resultado de uma média de oito medidasⁱ.

Para o cálculo da capacitância e da resistência, foi utilizado o modelo da figura 69. Escolheu-se então os pontos com maiores componentes imaginárias para os três experimentos. Com os valores de máxima e mínima frequência foi possível calcular a resistência da solução R_{sol} e de R .

Uma vez que a impedância do esquema elétrico da figura 69 pode ser calculada:

$$Z' = \frac{R}{1 + sRC} + R_{sol} \quad (b1)$$

Onde s representa a componente que depende da frequência. Como R e R_{sol} são conhecidos, pode-se simplificar esta equação:

$$Z = \frac{R}{1 + sRC} \quad (b2)$$

Calculando o módulo, substituindo s por $j2\pi f$ (aqui j representa o número complexo e f a frequência) e por fim isolando C :

$$C = \frac{\sqrt{\left(\frac{R}{|Z|}\right)^2 - 1}}{2\pi Rf} \quad (b3)$$

Aplicando-se a equação (b3) nos três experimentos apresentados, calculando-se a média dos valores e dividindo-se pela área do eletrodo chegou-se ao valor inicialmente utilizado neste trabalho, 130 μF . A resistência R também foi calculada em cada experimento e feita a média chegou-se ao valor de 4,5 $\text{M}\Omega$.

ⁱ Estas medidas foram feitas no Laboratório de *Material Science* junto a *Univerty of Virginia UVA* em Charlottesville VA - USA

Apêndice C – Determinação de Coeficientes

1. Equação para Geração dos Picos de Corrente

A equação (150) define a forma da corrente presente no modelo utilizado. Basicamente, o modelo tenta reproduzir o comportamento real desta variável. Inicialmente é considerada uma forma de corrente com intensidade e tempo de vida gerados randomicamente também, entretanto dentro de limites. No caso das simulações apresentadas o limite de corrente máxima foi de 5 μA (a constante K na equação 150). Desta forma a intensidade da corrente terá um valor randômico entre 0 e 5 μA . A constante de tempo τ definida na equação (150) é um valor dependente da intensidade (para evitar altas intensidades e grandes constantes de tempo). A estratégia adotada foi gerar mais um número randômico entre 0 e o valor da intensidade multiplicado por um fator de proporcionalidade que garantisse que o limite da corrente fosse 5 μA .

Uma característica muito interessante da simulação implementada é a detecção de um pite estável. O mecanismo empregado é uma corrente de limiar de 4,5 μA . Em outras palavras, se a corrente atingir 4,5 μA este pite torna-se estável com uma corrente de 20 μA ou então tem 5% de chances de repassivar novamente e desaparecer como qualquer pite mestaestável (estes valores são resultado de observação de comportamentos típicos). Detalhes do mecanismo aqui descrito pode ser observado no apêndice D, onde o fluxograma e o código do programa escrito em C++ foi apresentado.

2. Coeficientes da Equação de Concentração

Considerando que $C_b=0$ é aproximadamente zero. A equação (151) tem basicamente três coeficientes que precisam ser determinados:

γ , D e β .

Fazendo-se uma análise de unidades da equação (151) tem-se:

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}\right) = \left(\frac{1}{\text{s}}\right)\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) + \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)\left(\frac{1}{\text{cm}^2}\right) + \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{Coul}}\right)(A) \quad (\text{c1})$$

onde as unidades para

$$\gamma = \frac{1}{s} \quad (c2)$$

$$D = \frac{cm^2}{s} \quad (c3)$$

$$\beta = \frac{mol}{l \cdot C} \quad (c4)$$

O coeficiente de difusão foi determinado por ser típico da solução utilizada:

$$D = 2 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \quad (c5)$$

O incremento do comprimento da barra Δx escolhida foi de 0,01 cm, por ser suficientemente menor que o comprimento total. Considerando-se que o primeiro e o segundo termos da equação (151) são aproximadamente iguais, pode-se estimar γ :

$$\gamma \approx \frac{D}{\Delta x^2} = \frac{2 \times 10^{-5}}{(0,01)^2} = 0,2 \frac{1}{s} \quad (c6)$$

A fim de calcular β é preciso converter 1 A:

$$A = \frac{C}{s} \cdot \frac{1e^-}{1,6 \times 10^{-19} C} \cdot \frac{1H^+}{1e^-} \cdot \frac{1molH^+}{6,022 \times 10^{23} H^+} = 1,038 \times 10^{-5} \frac{molH^+}{s} \quad (c7)$$

Isto é, $1,038 \times 10^{-5}$ mol de H^+ são produzidos por A (corrente). Levando em conta um elemento de volume v :

$$v = 0,01 \cdot 1cm \cdot 0,01cm \quad (c8)$$

finalmente é possível estimar β :

$$\beta = \frac{1,038 \times 10^{-5} \left(\frac{molH^+}{cm^3 C} \right)}{1 \times 10^{-4}} \cdot \frac{1000cm^3}{1l} = 104 \frac{molH^+}{l \cdot C} \quad (c9)$$

Por fim o incremento de tempo utilizado foi de 0,1 s em um intervalo total de 100 segundos. Este parâmetro foi escolhido principalmente em função dos limites do computador utilizado.

3. Coeficientes da Equação de Geração de Eventos

Os coeficientes da equação (156) foram escolhidos empiricamente para possibilitar que a curva da figura (70) adquirisse a forma desejada, permitindo o comportamento biestável. Como consequência de observações em experimentos reais os seguintes parâmetros foram definidos intuitivamente:

$$\alpha_c = 150000$$

$$\alpha_p = 10$$

Estes valores limitam a variação da função memória m - equação (157) entre 0 e 100.

Além destes ainda foram definidos:

$$\lambda_0 = 0,3$$

$$m_0 = 30$$

$$h = 10$$

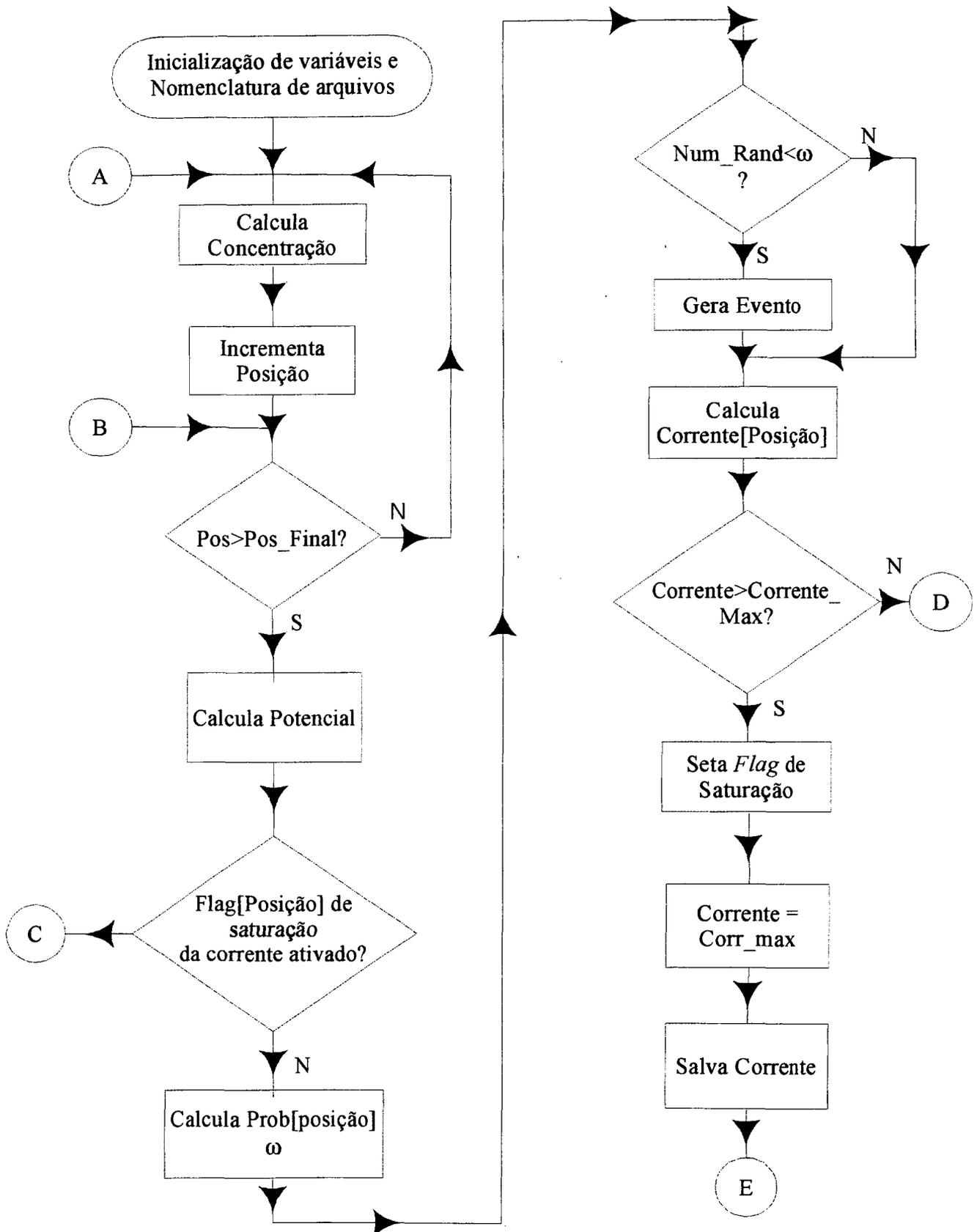
Algumas características dos parâmetros da equação (156) podem ser relacionadas:

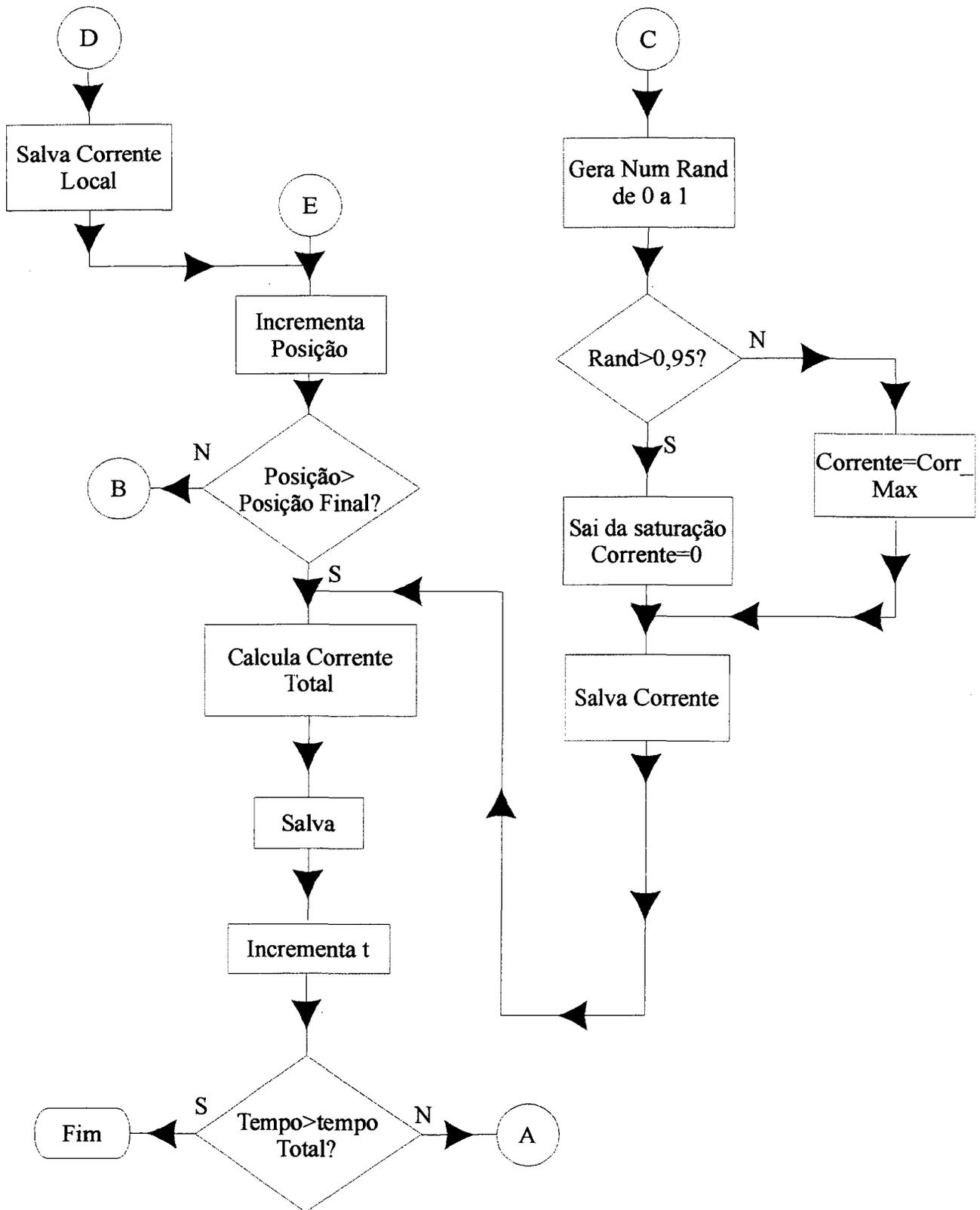
- Incrementando $h \rightarrow \lambda$ também cresce
- Incrementando $m_0 \rightarrow \lambda$ decresce
- Incrementando $m \rightarrow \lambda$ também cresce

Esta equação (156) é de fundamental importância dentro do modelo proposto e deverá ser mais estudada a fim de fundamentar melhor seus parâmetros.

Apêndice D – Fluxograma e Listagem do Programa de Simulação

1. Fluxograma





2. Listagem do Programa em C++

```

/*****

    Model of Pitting Simulation
    Originally by: Bin Wu
    Alterations (1) by: Tracy Lunt
    Alterations (2) by: Valner Brusamarello
    Last Updated: 12/99

*****/

#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>

/***** GLOBAL VARIABLES *****/
float Beta;
float Lambda;
float Teta;
float j0;
float const Delta_t=0.1;
float Capacitor;
float Resist_Charge;
float m0; /*initial moment*/
float h; /*constant */
float we0; /*initial weight*/
unsigned int Total_Number_Delta_D;
float * Pos_In_Time_Current = new float[150]; //armazena o tempo t em que ocorreu o ultimo
pico
float * Intensidade = new float[150];
float * Tempo_Vida = new float[150];
unsigned int * Flag_Saturacao = new unsigned int[150];
float Cte_Para_Calcular_Tempo_Vida; // baseado em dados coletados
float Intensidade_maxima_corrente;
float Valor_Corrente_Saturacao;
float Percentagem_Para_Saturar;
/*****
/***** FUNCTIONS PROTOTYPE *****/
/*****

double Concentration(float *Conc,int Posicao,float Tempo_Total);
double Potential(float Pot,float Tempo_Total);
double Soma_Correntes(float Tempo_Total);
float Taxa(float Alpha_C,float Alpha_P,float *Array_Conc,unsigned int Position,
float Potential);
double Pico_Corrente(float Tempo_Total,unsigned int Posicao);

```

```

/*****
/***** PROGRAM *****/
/*****

main()
{
char fileName_Conc[80];
char fileName_Pot[80];
char fileName_Events[80];
char fileName_Current[80];
char fileName_Conc_x_Time[80];
float Gama;
float Delta_x;
float Const_Diffusion;
float Time;
float Total_Time;
float Alpha_c,Alpha_p;
float Calc_Conc;
double Calc_Pot;
double Local_Current;
float rdom;
double Total_Current;
float Auxiliar;
float Auxiliar_Tempo;
float Ultimo_Valor;

float Intensidade_Corrente;// I=Intensidade_Corrente*(e-1);
float * C_Actual = new float[1000];// concentracao no tempo t
float * C_Advance = new float[1000]; // concentracao no tempo t+1
//float P_Actual; //Potencial no tempo t
double P_Advance; // Potencial no tempo t+1
float * Taxa_Calc = new float[1000];

cout << "Nome do Arquivo que Armazena Conc : ";
cin >> fileName_Conc;
cout << "Nome do Arquivo que Armazena Potencial : ";
cin >> fileName_Pot;
cout << "Nome do Arquivo que Armazena info sobre Eventos: ";
cin >> fileName_Events;
cout << "Nome do Arquivo que Armazena Corrente Total : ";
cin >> fileName_Current;
cout << "Nome do Arquivo que Armazena Conc_x_Time : ";
cin >> fileName_Conc_x_Time;

/*****/

Valor_Corrente_Saturacao=0.000020;

```

```

Percentagem_Para_Saturar=0.9;
we0=10;//.3;
m0=30;
Alpha_c=150000;
Alpha_p=10;
Total_Time=100; //define o tempo total a ser calculado
Total_Number_Delta_D=100;
Const_Diffusion=0.00002;
//Delta_t=0.1;
Delta_x=0.01;
h=10;
Gama=0.25;
Beta=104;//0.104;
Time=0.0;
Capacitor=0.000130; // valor do capacitor=130uF
Resist_Charge=100000;//4427812;//2000;// valor da resist na dupla camada
Ultimo_Valor=4427812;
Intensidade_maxima_corrente=5;// Este é o valor máximo!! 5uA
Cte_Para_Calcular_Tempo_Vida=0.3125;//2,5 uA/8 segundos
//Basicamente foi considerada uma forma de corrente com Intensidade
//gerada randomicamente e seu tempo de vida tambem, porem dependente
//do valor da intensidade (regra de proporcionalidade)
Lambda=Delta_t*Const_Diffusion/(Delta_x*Delta_x);
Teta=(1-Delta_t*Gama-2*Lambda);
Intensidade_Corrente=Intensidade_maxima_corrente/(exp(1)-1);//Isso faz a
//intensidade maxima da corrente=5
randomize();

//*****
//***** Abertura de Arquivos *****
//*****

ofstream fout_Conc(fileName_Conc,ios::app);//abre arquivo para colocar tempo,posição,conc
    if (!fout_Conc)
    {
        cout << "Unable to open " << fileName_Conc << " for appending.\n";
        return(1);
    }
ofstream fout_Pot(fileName_Pot,ios::app);//abre arquivo para colocar tempo; potencial
    if (!fout_Pot)
    {
        cout << "Unable to open " << fileName_Pot << " for appending.\n";
        return(1);
    }
ofstream fout_Events(fileName_Events,ios::app);// abre arquivo para colocar tempo; pos; 1 ou 0
    if (!fout_Events)
    {
        cout << "Unable to open " << fileName_Events << " for
appending.\n";

```

```

        return(1);
    }
    ofstream fout_Current(fileName_Current,ios::app);//abre arquivo para colocar tempo;
    corrente_pos1, corrente_pos2,... corrente total

        if (!fout_Current)
        {
            cout << "Unable to open " << fileName_Current << " for
    appending.\n";
        }
    ofstream fout_Conc_x_Dist(fileName_Conc_x_Time,ios::app);//abre arquivo para colocar
    tempo, conc1,conc2...

        if (!fout_Conc_x_Dist)
        {
            cout << "Unable to open " << fout_Conc_x_Dist << " for
    appending.\n";
        }

    /*******
    /******* Carga de Condiçoes Iniciais e *****/
    /******* Condiçoes de Contorno *****/
    /*******

    for(int i=0;i<=Total_Number_Delta_D;i++)
    {
        C_Actual[i]=0;
        Pos_In_Time_Current[i]=0;
        Intensidade[i]=0;
        Tempo_Vida[i]=0;
    }
    P_Advance=0;

    /*******
    /******* Inicio do Calculo da Probabilidade *****/
    /*******

    do {
        fout_Conc_x_Dist << Time << ";";
        for(int Position=1;Position<Total_Number_Delta_D;Position++)
            {
                //laco para avanco no espaco
                Calc_Conc=float(Concentration(C_Actual,Position,Time));//Calc Conc
                C_Advance[Position]=Calc_Conc;//Salva Concentraçao
                if(Calc_Conc>=.000000001)
                    fout_Conc << Time << ";" << Position << ";" << Calc_Conc << ";"<< "\n";//Salva Conc em
    arquivo
                else
                    fout_Conc << Time << ";" << Position << ";" << " " << ";"<< "\n";
                fout_Conc_x_Dist << Calc_Conc << ";";
            }
    }

```

```

fout_Conc_x_Dist << "\n";
Calc_Pot=Potential(P_Advance,Time);
P_Advance=Calc_Pot;
fout_Pot << Time << "," << Calc_Pot << "," << Resist_Charge << "\n"; //Salva Pot em arquivo e
termina linha
Time+=Delta_t; // Ja que foram calculadas todas as funcoes
// dependentes de tempo pode-se avançar em Time

//*****
//Neste ponto Conc e Potencial estão calculados
//Falta agora entrar na equação para o cálculo da taxa de
//eventos e então gerar um numero randomico e comparar
//*****

for(int Position=0;Position<=Total_Number_Delta_D;Position++)
{
if(Flag_Saturacao[Position]==1)
{
rdom=rand()*1.0/RAND_MAX;
if(rdom>0.999) //vai parar saturacao
{
Flag_Saturacao[Position]=0;
}
}
else
{
Taxa_Calc[Position]=Delta_x*Delta_t*Taxa(Alpha_c,Alpha_p,C_Advance,Position,P_Advance
);
//Taxa_Calc[Position]=Delta_t*Taxa(Alpha_c,Alpha_p,C_Advance,Position,P_Advance);
rdom=rand()*1.0/RAND_MAX;
if (rdom<Taxa_Calc[Position])
{
Pos_In_Time_Current[Position]=Time; //Salva o tempo t em que o pico ocorreu
fout_Events << Time << "," << Position << "," << "1" << "\n";
rdom=rand()*Intensidade_Corrente/RAND_MAX;
Auxiliar=rdom/Cte_Para_Calcular_Tempo_Vida;
rdom=rdom/1000000;
Intensidade[Position]=rdom; //determina j0
rdom=rand()*Auxiliar/RAND_MAX;
Tempo_Vida[Position]=rdom;
}
else (fout_Events << Time << "," << Position << "," << " " << "\n");
} // fim do else do teste de saturacao
} //fim do laço for
fout_Current << Time << ",";
for(int Position=0;Position<Total_Number_Delta_D;Position++)
{

```

```

Local_Current=Pico_Corrente(Time,Position);
fout_Current << Local_Current << ";";
}
Total_Current=Soma_Correntes(Time);
fout_Current << Total_Current << ";" << "\n";
//faz o calculo da resistencia
if(Total_Current!=0) Resist_Charge= Calc_Pot/Total_Current;
if(Resist_Charge<1000)
{
    Resist_Charge=1000;
    Auxiliar_Tempo=Time;
}
if((abs(Resist_Charge-Ultimo_Valor))>100000) Auxiliar_Tempo=Time;
if((Resist_Charge>100000)||(Total_Current==0))
Resist_Charge=100000-99000*exp((-Time+Auxiliar_Tempo)/10);
Ultimo_Valor= Resist_Charge;
//atualiza o vetor Concentração atual
for(int Position=0;Position<=Total_Number_Delta_D;Position++)
{
    C_Actual[Position]=C_Advance[Position];
}
}while(Time<Total_Time);

```

```

fout_Conc.close();//fecha arquivo para colocar Conc
fout_Pot.close();//fecha arquivo para colocar potencial
fout_Events.close();//fecha arquivo para colocar Informação sobre eventos
fout_Current.close();//fecha arquivo para colocar corrente
fout_Conc_x_Dist.close();
delete [] C_Actual;
delete [] C_Advance;
delete [] Taxa_Calc;
}

```

```

//*****
//***** FUNCTIONS *****
//*****

```

```

//*****
// Concentration (array da conc no t-1, a posição desejada, tempo )
// esta função resolve a equação diferencial relativa a concentracao levando
// em conta a difusao, os picos de corrente na posicao e a diferenca de conc
//centracao na superficie e no interior da solucao
//retorna a concentracao atual do elemento (posicao no array)
//*****

```

```

double Concentration(float *Conc,int Posicao,float Tempo_Total)
{

```

```

double Conc_t_x;

Conc_t_x=Lambda*Conc[Posicao-1]+Teta*Conc[Posicao]+Lambda*Conc[Posicao+1];

if (Pos_In_Time_Current[Posicao]!=0)
    {
    Conc_t_x=Conc_t_x + Beta*Pico_Corrente(Tempo_Total,Posicao);
    }
return Conc_t_x;
}

/*****
// Potencial (Potencial atual, tempo )
// Esta funcao resolve a equação diferencial ordinaria para o calculo do
// potencial na superficie do eletrodo
// retorna o valor atualizado do Potencial
*****/

double Potential(float Pot,float Tempo_Total)
    {
    double Pot_t_x;
    double Corrente_Total;
    Corrente_Total=Soma_Correntes(Tempo_Total);
    //Resist_Charge=1/Corrente_Total;
    Pot_t_x= (Delta_t/Capacitor)*Corrente_Total+
    (1-Delta_t/(Resist_Charge*Capacitor))*Pot;
    if(Pot_t_x>100)
    cout << Pot_t_x;
    return Pot_t_x;
    }

/*****
// Soma_Correntes (tempo)
// retorna a soma das correntes que ainda estão ativas (ja que a forma da)
// corrente é exponencial crescente e depois de um tempo ela é zero
*****/

double Soma_Correntes(float Tempo_Total)
    {
    double Soma_Curr=0;
    unsigned int Posicao;
    for(Posicao=0;Posicao<Total_Number_Delta_D;Posicao++)
    Soma_Curr+=Pico_Corrente(Tempo_Total,Posicao);
    return Soma_Curr;
    }

/*****
// Taxa (const alphac, const alphaP, todo o array no tempo t, posicao no array
// potencial)

```

```

// a funcao calcula a taxa w de eventos em funcao da concentracao e do
// potencial
// Retorna o valor calculado da taxa w
//*****

float Taxa(float Alpha_C,float Alpha_P,float *Array_Conc,unsigned int Position,
float Potential)
{
    float Taxa,Memoria;
    Memoria=Alpha_C*Array_Conc[Position]-Alpha_P*Potential;
    Taxa=we0/(1+exp((m0-Memoria)/h));
    return Taxa;
}

//*****
// Pico_Corrente(Tempo, Posicao) Esta funcao calcula o valor da corrente numa
// determinada posicao num determinado tempo
// Usa o Tempo e a posicao como parametros e devolve um float do valor
//*****

double Pico_Corrente(float Tempo_Total,unsigned int Posicao)
{
    float Rand;
    double Valor_Corrente;
    float Const;
    if(Flag_Saturacao[Posicao]!=1)
    {
        Const=Tempo_Total-Pos_In_Time_Current[Posicao];//calcula valor para o ponto
        if((Const<Tempo_Vida[Posicao])&&(Const>=0))// se o pite ainda existe
        {
            Valor_Corrente=Intensidade[Posicao]*(exp(Const/Tempo_Vida[Posicao])-1);
        }
        else
        Valor_Corrente=0;//se o evento não existe, a corrente é zero
        if(Valor_Corrente>Percentagem_Para_Saturar*Intensidade_maxima_corrente*.000001)
        {
            Valor_Corrente=Valor_Corrente_Saturacao;//se saturou a corrente é alta
            Flag_Saturacao[Posicao]=1;
        }
        return Valor_Corrente;
    }
    else // se esta saturado entra aqui diretamente
    {
        Rand=rand()*1.0/RAND_MAX;
        Valor_Corrente=Valor_Corrente_Saturacao+Rand*.000001;
        return Valor_Corrente;
    }
}

```

3. Descrição dos Parâmetros

Este programa simula a geração de eventos (pites metaestáveis e ou estáveis) em uma barra com 100 elementos de área. A evolução temporal se dá em 100 segundos com incrementos de 0,1 segundo por passo.

Quando executada a versão compilada deste código, o programa pede o nome de 5 arquivos:

A. Nome do Arquivo que Armazena Conc :

Este arquivo salva os valores de concentração x tempo e tem 3 colunas: tempo; posição; conc.

B. Nome do Arquivo que Armazena Potencial :

Este arquivo salva os valores do potencial gerado na interface metal – solução e tem duas colunas: tempo; potencial.

C. Nome do Arquivo que Armazena info sobre Eventos:

Este arquivo salva informação sobre ocorrência ou não de eventos. Existem três colunas: tempo, pos, 1 ou 0 (se evento ocorreu 1 senão 0)

D. Nome do Arquivo que Armazena Corrente Total :

Este arquivo armazena as correntes individuais e corrente total na forma de colunas : tempo, corrente_pos1, corrente_pos2,... corrente total

E. Nome do Arquivo que Armazena Conc_x_Tempo :

Este arquivo salva a concentração num outro formato: Tempo, conc1, conc2,... conc_do último elemento, de modo que cada coluna represente um incremento de distância na barra (da esquerda para a direita).

O restante dos parâmetros são ajustados manualmente como constantes antes de compilar o código.