

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**DIAGNÓSTICO DE CORROSIVIDADE EM ELETRODO DE ATERRAMENTO
ELÉTRICO COBREADO**

**CURITIBA
2013**

CLEBERSON LOPES DO NASCIMENTO

**DIAGNÓSTICO DE CORROSIVIDADE EM ELETRODO DE ATERRAMENTO
ELÉTRICO COBREADO**

**Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção de grau de Mestre. Área de
concentração: Materiais Metálicos, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência
dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Co-orientador: Prof. Dr. Alysson Nunes Diógenes**

**CURITIBA
2013**

-
- N244d Nascimento, Cleberson Lopes do
Diagnóstico de corrosividade em eletrodo de aterramento elétrico cobreado /
Cleberson Lopes do Nascimento. – Curitiba, 2013.
114f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.
Orientador: Haroldo de Araújo Ponte -- Co-orientador: Alysson Nunes Diógenes.
Bibliografia: p. 112-114.
- 1.Sistema Elétrico (Aterramento). 2. Corrosividade. 3. Eletroquímica. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Diógenes, Alysson
Nunes. IV. Título.

CDD: 660.29724

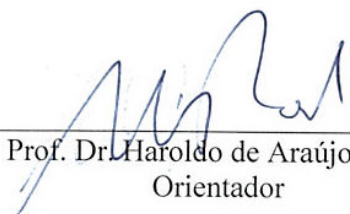


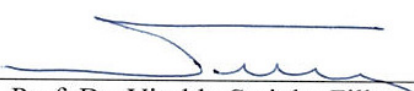
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos trinta dias do mês de julho de 2013, na Sala do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quadragésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Viviana Cocco Mariani (PUC-PR). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **CLEBERSON LOPES DO NASCIMENTO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Diagnóstico de Corrosividade em Eletredo de Aterramento Elétrico Cobreado.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 30 de julho de 2013.


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador


Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho
Examinador


Prof.ª Dr.ª Viviana Cocco Mariani
Examinadora

“Aquele que tenta perscrutar com humildade e perseverança os segredos das coisas, ainda que disto não tome consciência, é como que conduzido pela mão de Deus, que sustenta todas as coisas, fazendo que elas sejam o que são.”

Concílio Vaticano II (*Gaudium et Spes* 36)

RESUMO

A confiabilidade de um sistema elétrico e a segurança da vida das pessoas depende do perfeito funcionamento do aterramento elétrico e de seus materiais empregados. Neste contexto a durabilidade de um eletrodo de aterramento cobreado consiste no tempo que decorre da sua instalação propriamente dita no solo até à instalação de processos de corrosividade em sua camada de recobrimento que irá proporcionar a descontinuidade elétrica e o consequente aumento da resistência ôhmica de aterramento. Como os eletrodos de aterramento encontram-se diretamente em contato com o solo, com a ação da água e / ou de outros contaminantes, eles sempre operam em condições de corrosão.

Visto a dificuldade para a visualização do estado físico dos eletrodos de aterramento por encontrarem-se enterrados o presente trabalho aborda a análise experimental para concepção de sensoriamento eletroquímico com o objetivo de diagnóstico de corrosão / formação de óxido instalado sobre a superfície de um eletrodo de aterramento cobreado. Com este intuito foi desenvolvida uma metodologia para diagnóstico da corrosividade através do estudo em uma célula eletroquímica composta de três eletrodos e com a utilização de técnicas eletroquímicas caracterizou-se os parâmetros elétricos do eletrodo de cobre em estados de superfícies distintas: polido e oxidado.

Palavras chave: Eletrodo de aterramento elétrico cobreado, monitoramento de corrosão, técnicas eletroquímicas, célula eletroquímica.

ABSTRACT

The reliability of a power system and the safety of people's lives depend on the perfect functioning of the electrical grounding materials and their employees. In this context the durability of a grounding electrode coppered is the time that elapses from your actual installation in the ground until the installation process to corrosivity its coating layer that will provide the electrical discontinuity and the consequent increase in ohmic resistance grounding. As the grounding electrodes are directly in contact with the ground, with the action of water or other contaminants, always operate in corrosive conditions.

The present paper deals the analysis of experimental design for electrochemical sensing with the purpose of diagnosing corrosion / oxide formation installed on the surface of a copper-plated grounding electrode because the difficulty to visualize the physical state of grounding electrodes find themselves buried. For this purpose was developed a methodology for diagnosing corrosivity through study in an electrochemical cell consisting of three electrodes and the use of electrochemical techniques characterized the electrical parameters of the copper electrode in states of different surfaces: polished and oxidized.

Keywords: Electric grounding electrode copperweld, corrosion monitoring, electrochemical techniques, electrochemical cell.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Diferença de potencial em um sistema de aterramento que deveria apresentar equipotencialização.....	17
Figura 1.2 – Queima de componentes de placa eletrônica de computador devido a possível causa de funcionamento inadequado do sistema de aterramento.....	18
Figura 1.3 – Eletrodos de aterramento em cobre corroídos.....	18
Figura 1.4 – Eletrodos de aterramento do tipo Cooperweld, conectados entre si formando uma malha de aterramento.....	19
Figura 1.5 – Corrosão instalada em eletrodo de aterramento de cobre retirado do solo.....	19
Figura 2.1 – Esquema de aterramento TNS.....	25
Figura 2.2 – Esquema de aterramento TNC.....	26
Figura 2.3 – Esquema de aterramento TT.....	26
Figura 2.4 – Método de Wenner para medição de resistividade de solo.....	28
Figura 2.5 – Tratamento químico do solo.....	32
Figura 2.6 – Padronização de haste de aço cobreada.....	38
Figura 2.7 – Pilha eletroquímica contextualizada.....	41
Figura 2.8 – Corrosão galvânica evidenciada através da formação de pilha galvânica.....	43
Figura 2.9 – Aterramento de BT com condutor em aço e haste em cobre.....	44
Figura 2.10 – Malha de aterramento em zonas de solos distintos.....	45
Figura 2.11 – Mesmo solo com distintas concentrações de sais e umidade.....	46
Figura 2.12 – Ação termogalvânica em haste profunda.....	47
Figura 2.13 – Aeração diferencial em solo poroso.....	47
Figura 2.14 – Correntes elétricas de fuga presentes no solo provocando corrosão em uma malha de aterramento elétrico.....	49
Figura 2.15 – Estrutura da dupla camada elétrica.....	51
Figura 2.16 – Medição da curva de polarização.....	56
Figura 2.17 – Função de excitação do potenciostato para varredura linear.....	57
Figura 2.18 – Curva de polarização.....	60
Figura 2.19 – Curva monologarítmica de polarização.....	61
Figura 2.20 – Medição da impedância eletroquímica.....	64

Figura 2.21 – Função de excitação do potenciostato para varredura em frequências.	65
Figura 2.22 – Curva Lissajous utilizada pelo método de impedância eletroquímica.	65
Figura 2.23 – Circuito elétrico equivalente da interface metal-eletrólito.	66
Figura 2.24 – Circuito elétrico equivalente com a parcela referente ao efeito da impedância Warburg.	68
Figura 2.25 – Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo.....	69
Figura 2.26 – Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo contemplando a parcela referente ao efeito da impedância difusional semi infinita.	70
Figura 2.28 – Diagrama de Bode do ângulo de fase pela frequência para um processo corrosivo.	72
Figura 3.1 – Diagrama de blocos dos parâmetros elétricos do sistema eletroquímico proposto: (a) eletrodo de cobre em estado polido e (b) eletrodo de cobre em estado oxidado.....	74
Figura 3.2 – Diagrama de Pourbaix a 25°C para um sistema Cu-H ₂ O.	75
Figura 3.3 – Célula eletroquímica convencional a três eletrodos.	76
Figura 3.4 – (a) Eletrodo de trabalho em cobre, (b) eletrodo de referência em calomelano saturado por KCl, (c) eletrodo auxiliar em platina espiralada.....	77
Figura 3.5 – Célula eletroquímica constituída.	78
Figura 3.6 – Ensaio de voltametria de varredura linear.....	79
Figura 3.7 – Ensaio de espectroscopia por impedância eletroquímica.	80
Figura 4.1 – Detalhe da extrapolação do semicírculo em altas frequências do diagrama de Nyquist visando à determinação da resistência de polarização para o eletrodo de cobre polido.....	91
Figura 4.2 – Circuito equivalente para a célula eletroquímica com superfície de eletrodo de trabalho em cobre polido.....	93
Figura 4.3 – Detalhe da extrapolação do semicírculo em altas frequências do diagrama de Nyquist visando à determinação da resistência ôhmica da película oxidada para o eletrodo de cobre.....	99
Figura 4.4 – Circuito equivalente para célula eletroquímica com eletrodo de cobre oxidado.....	100

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 2.1 – Faixa de valores usuais de resistividade de certos tipos de solos.....	30
Tabela 2.2 – Grau de corrosão do solo em função da resistividade elétrica.	33
Tabela 2.3 – Eletrodos de aterramento convencionais.	36
Tabela 2.4 – Série eletromotiva dos metais a 25°C.	42
Gráfico 4.1 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.	82
Gráfico 4.2 – Voltamograma potenciodinâmico de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de potenciais de 50 mV.s ⁻¹	83
Gráfico 4.3 – Voltamograma potenciodinâmico da superfície de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de potenciais de 1 mV.s ⁻¹	85
Gráfico 4.4 – Região de resistência de polarização de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹	86
Gráfico 4.5 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.	88
Tabela 4.1 – Dados coletados durante espectroscopia por impedância eletroquímica para eletrodo de cobre polido em célula eletroquímica.....	89
Gráfico 4.6 – Diagrama de Bode de magnitude de impedância versus frequência para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.	89
Gráfico 4.7 – Diagrama de Bode de fase em graus versus frequência para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.....	90
Gráfico 4.8 – Diagrama de Nyquist de impedância real versus impedância imaginária para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.	90
Gráfico 4.9 – Amperograma de formação de filme passivante sobre o eletrodo de cobre durante 30 minutos com taxa de varredura de potenciais de 10 mV.s ⁻¹ ...	94
Gráfico 4.10 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.	95

Tabela 4.2 – Dados coletados durante espectroscopia por impedância eletroquímica para eletrodo de cobre oxidado durante 30 minutos em célula eletroquímica. ..96	96
Gráfico 4.11 – Diagrama de Bode de magnitude de impedância versus frequência para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.97	97
Gráfico 4.12 – Diagrama de Bode de fase versus frequência para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.....97	97
Gráfico 4.13 – Diagrama de Nyquist de impedância real versus impedância imaginária para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.....98	98
Tabela 4.3 – Valores em densidade de corrente complexa para o sistema eletroquímico com eletrodo de cobre polido sob excitação de tensão eficaz de 0,707 V em frequências. 103	103
Tabela 4.4 – Valores em densidade de corrente complexa para sistema eletroquímico com eletrodo de cobre oxidado sob excitação de tensão eficaz de 0,707 V em frequências. 103	103
Gráfico 4.14 – Excitação em tensão alternada para as diferentes frequências de oscilação. 104	104
Gráfico 4.15 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 50 Hz. 104	104
Gráfico 4.16 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 60 Hz. 105	105
Gráfico 4.17 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 100 Hz. 105	105
Tabela 4.5 – Valores de densidade de corrente experimentais para o sistema eletroquímico em estudo sob excitação de tensão oscilante eficaz de 0,707 V. 107	107

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AT	Alta tensão
BT	Baixa tensão
CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
CNC	Comando numérico controlável
PE	Condutor de proteção
PEN	Condutor com função de proteção e de neutro
PLC	Programador lógico controlável
CI's	Circuitos integrados
COPEL	Companhia Paranaense de Energia Elétrica
EC	Contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar
EIE	Espectometria de impedância eletroquímica
EMI	Electromagnetic Interference
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EA	Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
MRT	Monofásico com retorno pela terra
MIT	Manual de instruções técnicas
NBR	Normas Brasileiras
NM	Normas Mercosul
Ph	Potencial hidrogeniônico ou potencial hidrogênio iônico
RPL	Resistência de polarização linear
OCP	Open Circuit Potential
SPDA	Sistema de Proteção contra Descargas Atmosféricas

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS	x
LISTA DE SIGLAS	xii
SUMÁRIO	xiii
CAPÍTULO 1 - PROPOSTA	15
1.1 INSTIGAÇÃO.....	16
1.2 JUSTIFICATIVA.....	18
1.3 OBJETIVOS.....	19
1.3.1 OBJETIVO GERAL.....	19
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
1.4 MÉTODOS DE PESQUISA	20
1.5 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO.....	20
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 NORMATIZAÇÃO BRASILEIRA.....	22
2.1.1 SISTEMA ELÉTRICO DE BAIXA TENSÃO.....	22
2.1.2 ATERRAMENTO ELÉTRICO SEGUNDO A NBR 5410 E NBR 5419.....	22
2.1.3 ESQUEMAS DE ATERRAMENTO ELÉTRICO CONFORME NBR5410.....	23
2.1.3.1 SISTEMA TN-S:	24
2.1.3.2 SISTEMA TN-C:	25
2.1.3.3 SISTEMA TT:	26
2.2 MEDIÇÃO DO ATERRAMENTO ELÉTRICO	27
2.2.1 MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE DO SOLO.....	27
2.2.2 MÉTODO DE WENNER	28
2.3 SOLO.....	29
2.3.1 RESISTIVIDADE DO SOLO	29
2.3.2 TRANSPORTE IÔNICO PELO SOLO	31
2.3.3 TRATAMENTO QUÍMICO DO SOLO	31
2.3.4 CORROSIVIDADE DO SOLO.....	33
2.4 ELETRODO DE ATERRAMENTO.....	34

2.4.1 MATERIAIS DE SISTEMAS DE ATERRAMENTO	37
2.4.1.1 COBRE.....	37
2.4.1.2 AÇO COBREADO	37
2.4.1.3 ALUMÍNIO	38
2.4.1.4 AÇO.....	39
2.5 CORROSÃO EM SISTEMAS DE ATERRAMENTO ELÉTRICO	39
2.5.1 REAÇÃO DE CORROSÃO	40
2.5.2 ELETRONEGATIVIDADE DE METAIS.....	41
2.5.3 HETEROGENEIDADE DOS MATERIAIS QUE COMPÕE O SISTEMA DE ATERRAMENTO ELÉTRICO	43
2.5.4 HETEROGENEIDADE DOS SOLOS ABRANGIDOS POR MALHAS DE ATERRAMENTO	44
2.5.5 HETEROGENEIDADE DEVIDO A CONCENTRAÇÃO DE SAIS, UMIDADE E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DO SOLO	46
2.5.6 AERAÇÃO DIFERENCIAL	47
2.5.7 AÇÃO DE CORRENTES ELÉTRICAS DISPERSAS NO SOLO (CORRENTES DE FUGA OU CORRENTES PARASITAS)	48
2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE PESQUISA	50
2.6.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA	50
2.6.1.1 ELETRODO DE TRABALHO (ET)	52
2.6.1.1.1 ELETRODO DE COBRE	52
2.6.1.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA (ER)	52
2.6.1.2.1 ELETRODO DE CALOMELANO.....	53
2.6.1.2.2 ELETRODO DE PRATA - CLORETO DE PRATA	53
2.6.1.3 CONTRA ELETRODO OU ELETRODO AUXILIAR (EA)	54
2.6.2 ELETRÓLITO	54
2.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA ESTUDO DE PROCESSOS CORROSIVOS	55
2.7.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)	55
2.7.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	56
2.7.3 MEDIÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO	56
2.7.3.1 FUNÇÃO DE EXCITAÇÃO PARA VARREDURA LINEAR.....	57
2.7.4 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)	58
2.7.5 MODELAMENTOS GRÁFICOS	59
2.7.5.1 VOLTAMOGRAMA DE POLARIZAÇÃO.....	59

2.7.5.2 VOLTAMOGRAMA DE POLARIZAÇÃO MONOLOGARÍTMICA.....	60
2.8 MÉTODO DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	61
2.8.1 SISTEMAS ELÉTRICOS ALTERNADOS E IMPEDÂNCIA	63
2.8.2 MEDIÇÃO DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	64
2.8.2.1 FUNÇÃO DE EXCITAÇÃO PARA VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS	64
2.8.3 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	66
2.8.4 MODELAMENTOS GRÁFICOS	68
2.8.4.1 DIAGRAMA DE NYQUIST	69
2.8.4.2 DIAGRAMA DE BODE.....	71
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
3.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA	75
3.1.1 DETERMINAÇÃO DO ELETRÓLITO DE PASSIVAÇÃO	75
3.1.2 DETERMINAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	76
3.1.2.1 DETERMINAÇÃO DOS ELETRODOS	77
3.1.2.2 CONSTITUIÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	78
3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS	78
3.2.1 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS.....	78
3.2.2 EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	79
3.2.3 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS....	80
3.3.1 EQUIPAMENTO ADOTADO.....	80
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL LINEAR ...	81
4.1.1 ENSAIO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP).....	81
4.1.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	82
4.1.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)	84
4.2 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS.....	87
4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ELETRODO DE COBRE POLIDO	87
4.2.3 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O ELETRODO DE COBRE POLIDO.....	93
4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ELETRODO DE COBRE OXIDADO	94
4.2.5 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O ELETRODO DE COBRE OXIDADO	100

4.3 RESPOSTA DO SISTEMA ELETROQUÍMICO A APLICAÇÃO DE SINAL OSCILANTE EM FREQUÊNCIAS	101
4.3.1 EXCITAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	101
4.3.2 RESPOSTA DO SISTEMA EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE POLIDO	102
4.3.3 RESPOSTA DO SISTEMA EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE OXIDADO	103
4.3.4 COMPARATIVO GRÁFICO ENTRE AS RESPOSTAS DO SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ESTADOS DISTINTOS DE SUPERFÍCIES DO ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE	103
4.3.5 COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL EXPLORATÓRIA.....	106
4.3.5.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA GERAÇÃO DO SINAL DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIA	106
4.3.5.2 RESPOSTAS EXPERIMENTAIS EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	107
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	109
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

CAPÍTULO 1 - PROPOSTA

Com as inovações tecnológicas advindas da eletrônica de potência, microeletrônica e telecomunicações o aterramento elétrico vem desempenhando papel chave na proteção, confiabilidade e qualidade de energia dos sistemas elétricos, seja no âmbito residencial, comercial e industrial, dada sua importância na segurança à vida das pessoas e dos animais.

No contexto técnico aterrar significa constituir uma ligação intencional e de baixa impedância com a terra, o qual fornecerá um caminho adequado para a circulação de correntes, necessária para garantir o melhor desempenho da instalação elétrica. Por se encontrarem enterrados e de difícil inspeção visual, os sistemas de aterramentos tendem a ser esquecidos, sendo somente percebidos quando problemas oriundos do aumento da resistência de aterramento gerem problemas de queimas de equipamentos, choques elétricos inesperados, falhas na atuação de dispositivos de comando e proteção, etc.

A importância do sistema de aterramento visa proporcionar que um dado sistema de energia elétrica opere corretamente, através de uma adequada continuidade de serviço, com desempenho seguro do sistema de proteção e garantia dos limites de níveis de segurança pessoal, apresentando também como objetivos principais (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995):

- Obtenção de valor da resistência de aterramento a mais baixa possível, para correntes de falta a terra;
- Manutenção dos gradientes de potenciais produzidos pelas correntes de falta a terra dentro de limites de segurança;
- Atuação sobre os equipamentos de proteção para que sejam mais sensibilizados e isolem rapidamente as falhas a terra;
- Proporcionar um caminho de escoamento para terra de descargas atmosféricas;
- Escoamento das cargas estáticas geradas nas carcaças dos equipamentos;
- Utilização da terra como retorno de corrente em sistemas elétricos MRT¹;

¹ MRT – Sistema elétrico monofásico de retorno pela terra, utilizado na distribuição rural, as quais geralmente estão afastadas de centros robustos de distribuição de energia elétrica.

Outros objetivos do sistema de aterramento abordam a qualidade de energia elétrica, sendo observáveis (DECKMANN e POMILIO, 2011):

- Redução do risco de sobretensões nas fases;
- Aumento da segurança contra descargas ao toque;
- Redução do risco de mau funcionamento de equipamentos;
- Diminuição do risco de falta sustentada de fase;
- Detecção da presença de harmônicas múltiplas de três;
- Viabilização do atendimento de cargas monofásicas sem desequilibrar as tensões.

Já (MORENO e COSTA, 2011) afirmam que em uma instalação elétrica de baixa tensão, o aterramento e a equipotencialização são partes fundamentais para a garantia do funcionamento adequado dos sistemas de proteção contra choques elétricos, sobretensões, descargas de origem atmosféricas e de origens eletrostáticas, além de auxiliar a garantir o funcionamento adequado aos equipamentos de tecnologia de informação: computadores, centrais telefônicas, modems, controladores lógicos, etc.

1.1 INSTIGAÇÃO

Nos dias atuais a energia elétrica tornou-se um bem indispensável a vida e a segurança das pessoas, logo um funcionamento inadequado do aterramento é prejudicial ao sistema elétrico como um todo, como por exemplo a ausência da atuação da proteção realizada por fusíveis, disjuntores, etc, os efeitos de uma máquina que gere choques elétricos ao operador e que apresente resposta lenta.

Tão logo a inoperabilidade de um aterramento elétrico ou a presença de falhas acarretam transtornos de ordem econômica, pessoal e principalmente de segurança a vida das pessoas. Neste contexto a seguir encontram-se elencados problemas referentes a um mau funcionamento do sistema de aterramento (CAPELLI, 2007):

- Excesso de EMI gerado, ruídos e sinais espúrios indesejados;
- Quebra de comunicação entre máquinas e PC (PLC, CNC, etc...) em modo on-line, principalmente se o protocolo de comunicação for RS 232;

- Aquecimento anormal das etapas de potência de inversores e conversores, advindo a danos a sistemas motorizados;
- Em caso de computadores pessoais, funcionamento irregular com constantes “travamentos” e por fim queima;
- Falhas intermitentes, que não seguem um padrão, as quais podem ocasionar queima de CI's ou placas eletrônicas sem razão aparente, mesmo sendo elas novas e confiáveis;
- Interferências na imagem com a presença de ondulações em equipamentos com monitores de vídeo.

A figura 1.1 vem elucidar os diversos problemas enumerados através da constatação de uma diferença de potencial de 1,1V presente sobre um esquema de aterramento elétrico em baixa tensão do tipo TNS, onde os condutores de neutro e terra são distintos porém conectados a uma mesma malha de aterramento, dita superfície equipotencializada².



Figura 1.1 – Diferença de potencial em um sistema de aterramento que deveria apresentar equipotencialização.

O conceito de aterramento elétrico também envolve o contato das carcaças de todos os equipamentos energizados com a terra através de condutores, com o objetivo de levar todos esses componentes a ficarem no potencial mais próximo

² O trabalho elétrico realizado sobre uma superfície equipotencial é sempre nulo e o campo elétrico é constante, logo o potencial elétrico é constante, neste caso como a referência é a terra, propriamente dita, logo deveria ser zero.

possível do potencial de terra, ou seja, zero volts, e de tal sorte dar provimento a equipotencialização a este sistema elétrico no qual estão inseridos (MORENO e COSTA, 2011). A figura 1.2 apresenta a provável queima de equipamentos devido a um mau funcionamento do sistema de aterramento.

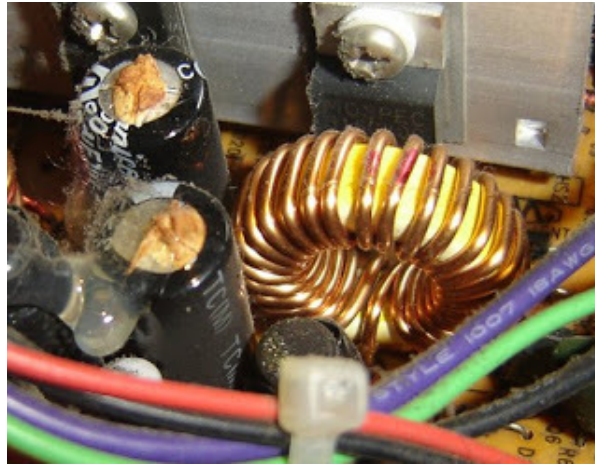


Figura 1.2 – Queima de componentes de placa eletrônica de computador devido a possível causa de funcionamento inadequado do sistema de aterramento.

1.2 JUSTIFICATIVA

Um dos principais fatores que proporcionam maior influência no aumento do valor da resistência de aterramento e conseqüentemente acarreta os diversos problemas anteriormente mencionados é a corrosividade a qual os eletrodos de aterramento cobreados estão submetidos.



Figura 1.3 – Eletrodos de aterramento em cobre corroídos.

1.3 OBJETIVOS

Como já discutido um sistema de aterramento elétrico funcional tem como parâmetro essencial um baixo valor de resistência de aterramento, o qual aumenta sob um processo corrosivo instalado. A motivação de estudo consiste na análise de estado físico de corrosividade instalada em um eletrodo de aterramento cobreado presente em sistemas elétricos de baixa tensão sob regime de operação, linha viva, do qual encontra-se enterrado e em difícil inspeção visual.



Figura 1.4 – Eletrodos de aterramento do tipo Cooperweld, conectados entre si formando uma malha de aterramento.

1.3.1 OBJETIVO GERAL

Propor um método de avaliação da presença de óxidos instalados sobre eletrodo de aterramento cobreado utilizado para aterramento em sistemas elétricos de baixa tensão.



Figura 1.5 – Corrosão instalada em eletrodo de aterramento de cobre retirado do solo. (Adaptado de MORENO e COSTA, 2011)

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Frente as considerações elencadas a abordagem do trabalho estará alicerçada sobre os seguintes aspectos:

- Analisar o comportamento de estado eletroquímico do cobre nesta célula a ser desenvolvida;
- Determinar os parâmetros elétricos da superfície do cobre nesta célula eletroquímica;
- Avaliar e analisar a corrosividade do cobre através de metodologia a ser desenvolvida para sensoriamento de diagnóstico;

1.4 MÉTODOS DE PESQUISA

A pesquisa a ser realizada será de caráter teórico experimental, conforme bibliografia existente com ênfase nos seguintes aspectos:

- Modelamento através da constituição de uma célula eletroquímica para análise e caracterização comportamental do cobre nos distintos estados de superfície;
- Aplicação de técnicas eletroquímicas tradicionais: voltametria por varredura linear e espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) para contextualização dos parâmetros elétricos do cobre no sistema eletroquímico envolvido;
- Analisar o efeito desta metodologia desenvolvida, atestando sua eficácia;
- Conclusões e pareceres.

1.5 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

A dissertação constará de cinco capítulos, sendo que no primeiro, introdução geral, terá a descrição do problema, a justificativa, os objetivos geral, específicos e os métodos de pesquisa. O segundo capítulo destina-se à revisão bibliográfica, que terá o embasamento teórico necessário para o entendimento da corrosão em sistemas de aterramento, no qual serão abordados os seguintes assuntos: sistemas

de aterramentos normatizados, medições e materiais utilizados, tipos e características de solos, processos corrosivos em sistemas de aterramento e técnicas eletroquímicas para caracterização de materiais em sistemas corrosivos.

No terceiro capítulo será apresentada a metodologia científica e os materiais utilizados para os procedimentos do modelo proposto para diagnóstico de um sistema corrosivo para o cobre. No quarto capítulo será descrita a parte experimental e apresentará os resultados obtidos, bem como a análise e as discussões dos resultados. Por fim o quinto capítulo descreverá as conclusões finais e informações pertinentes ao prosseguimento do trabalho.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para o desenvolvimento do projeto proposto faz-se necessário previamente uma abordagem de cunho teórico do sistema de aterramento elétrico. Logo é necessário discorrer sobre parâmetros e valores da normatização brasileira para sistemas de aterramento em baixa frequência e tensão. Posteriormente serão analisados os sistemas de medições e materiais utilizados para aterramento, tipos e características de solos e corrosão em sistemas de aterramento.

2.1 NORMATIZAÇÃO BRASILEIRA

A normatização Brasileira se estabelece através de leis que são normas jurídicas e normas técnicas da ABNT que consistem em boas práticas de engenharia.

2.1.1 SISTEMA ELÉTRICO DE BAIXA TENSÃO

Segundo portaria nº 505 da ANEEL de 2001 o sistema elétrico brasileiro possui geração e distribuição trifásica em corrente alternada com frequência de rede de 60 Hz, sendo definido:

- Baixa tensão, valores de tensão inferiores a 1000 V_{CA};
- Média tensão, valores de tensão de 1000 V_{CA} até 69 kV_{CA};
- Alta tensão, valores de tensão acima de 69 kV_{CA}.

2.1.2 ATERRAMENTO ELÉTRICO SEGUNDO A NBR 5410 E NBR 5419

Segundo a normatização brasileira vigente, NBR 5410 – Instalações Elétricas de Baixa Tensão, não há um valor específico para a resistência, R , de aterramento elétrico, sendo que apenas evidencia uma expressão matemática para determinação de seu valor máximo.

$$R = \frac{U_L}{I_A} \quad (2.1)$$

Sendo U_L a tensão de toque, 50 V, e I_A a corrente de atuação de dispositivo de proteção residual (valores comercialmente compreendidos entre 30 mA a 500 mA). Ao aplicar o equacionamento acima, a resistência do aterramento elétrico segundo a NBR 5410 apresenta valores compreendidos entre 1,7 k Ω e 100 Ω . Já a NBR 5419 – Proteção de Estruturas Contra Descargas Atmosféricas recomenda um valor máximo de 10 Ω . Elucidado em normas e nas boas práticas de engenharia a necessidade da equipotencialização sobre dado sistema de aterramento, é geralmente adotado como referência em projetos elétricos qualquer valor até 10 Ω , já que é normatizado e atende ambas as normas.

2.1.3 ESQUEMAS DE ATERRAMENTO ELÉTRICO CONFORME NBR5410

Para análise de esquemas de aterramento elétrico em baixa tensão é necessária a abordagem das referências de alimentação elétrica da concessionária distribuidora e das massas em relação à terra. A classificação é realizada por letras, como segue (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995):

A primeira letra especifica a situação da alimentação em relação à terra:

- T - A alimentação, lado fonte, tem um ponto diretamente aterrado;
- I - Isolamento de todas as partes vivas da fonte de alimentação em relação à terra ou aterramento de um ponto através de uma impedância elevada.

Já a segunda letra especifica a situação das massas (carcaças) das cargas ou equipamentos em relação à terra:

- T - Massas aterradas distintas, isto é, independente do aterramento do lado da fonte;
- N - Massas ligadas ao ponto de aterramento do lado da fonte, sendo que em corrente alternada o ponto aterrado é normalmente o ponto de neutro;
- I - Massa isolada, isto é, não aterrada.

Outras letras apresentam a forma da ligação do aterramento da massa do equipamento, usando o sistema de aterramento da fonte.

- S - Separado, isto é, o aterramento da massa é realizado com um condutor distinto do condutor de neutro, chamado de condutor PE;
- C - Comum, isto é, o aterramento da massa do equipamento é realizado através do condutor de neutro, cuja nomenclatura agora é PEN.

A ABNT através da norma NBR 5410 de 2004 refere em suas subseções 6.3.3.1.1, 6.3.3.1.2, e 6.3.3.1.3 aos possíveis esquemas de aterramento que podem ser realizados.

Nos tópicos 2.1.3.1 e 2.1.3.2 são apresentados desmembramentos do sistema TN que são os esquemas mais comuns nas mais diversas instalações, pois o sistema TN é equipotencializado, ou seja, todos os terminais terra estão ligados em um mesmo potencial. Já o tópico 2.1.3.3 irá apresentar o esquema de aterramento TT o qual não é equipotencializado, ou seja, cada equipamento tem sua própria haste de terra. Outro esquema de aterramento referendado em norma é o IT, no qual o neutro é ligado a terra por meio de uma impedância, e se destina a casos específicos, nos quais o contínuo fornecimento de energia é vital, a ponto de postergar ao máximo o momento de atuação dos dispositivos de proteção, sendo necessário para este caso um sistema supervisorio ancorado por equipe de emergência sob falta. Geralmente empregado em salas de cirurgia, unidades de terapia intensiva e outras situações de suporte à vida, tão logo é conhecido como IT médico.

Segundo (CAPELLI, 2007) com exceção do sistema IT o esquema de aterramento mais indicado depende de cada instalação. Pois os esquemas equipotencializados têm a vantagem de serem os mais seguros, pois não há possibilidade de haver diferença de potencial entre “terras”, mesmo na presença de uma descarga atmosférica. A desvantagem, entretanto, é que uma máquina que gere harmônicas ou ruído elétrico pode interferir no bom funcionamento de equipamentos sensíveis, tais como CNC, PLC, etc, utilizando-se para isso do próprio condutor de terra como meio de transporte. Tal fato não acontece com o sistema TT, pois as hastes são isoladas e o trânsito de harmônicas e ruídos são praticamente eliminados, no entanto, pela mesma razão uma descarga atmosférica pode gerar diferença de potencial entre os “terras”, vindo a torná-lo menos seguro.

2.1.3.1 SISTEMA TN-S:

Através da figura 2.1 observa-se que o condutor de neutro é aterrado logo na saída do transformador e levado até a carga. Paralelamente, outro condutor identificado como PE é utilizado como fio terra, e então é conectado à carcaça (massa) do equipamento.

Pode-se observar que há dois condutores diferentes ligados a haste de aterramento, sendo que um condutor possui a funcionalidade de neutro para o sistema elétrico e outro condutor possui a finalidade de proteção (terra). Algo notório é que nesta topologia o sistema de aterramento apresenta a equipotencialização dos eletrodos de aterramento para a instalação, isto é, mantém-se o potencial zero para o neutro e para a proteção (terra).

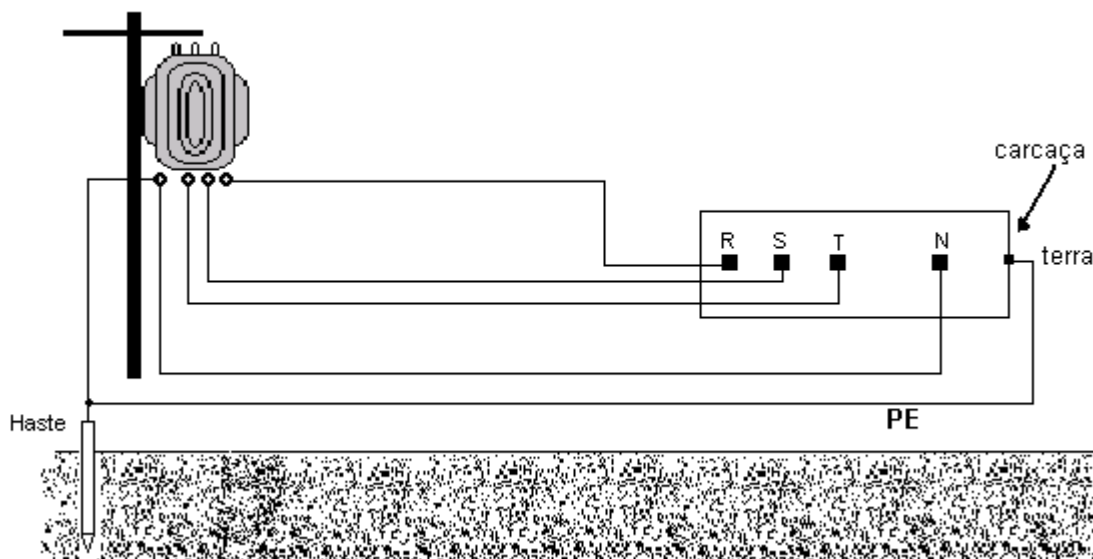


Figura 2.1 – Esquema de aterramento TNS.
(Adaptado da norma NBR 5410, 2004)

2.1.3.2 SISTEMA TN-C:

Esse sistema, embora normatizado, não é muito aconselhável, pois os condutores de terra e de neutro ao sistema de aterramento são constituídos pelo mesmo condutor, e o rompimento de tal condutor pode acarretar danos e riscos ao patrimônio e a vida (CAPELLI, 2007).

A identificação do condutor agora é PEN e não PE como o esquema anterior. Pode-se notar pela figura 2.2 que, após o neutro ser aterrado na entrada, ele próprio é ligado ao neutro e à massa do equipamento. O maior problema que este sistema estabelece é que próximo ao eletrodo de aterramento, a tensão entre a terra e este condutor é praticamente nula, já na medida em que se afasta da origem da instalação, a tensão entre o eletrodo de aterramento e o condutor PEN aumenta, logo há queda de tensão sobre este condutor (MORENO e COSTA, 2011).

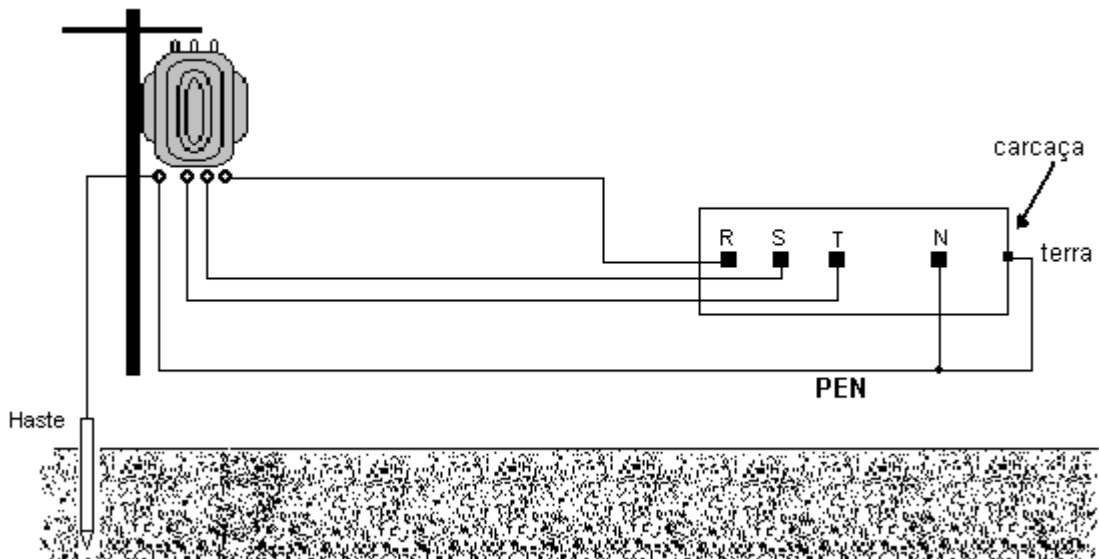


Figura 2.2 – Esquema de aterramento TNC.
(Adaptado da norma NBR 5410, 2004)

2.1.3.3 SISTEMA TT:

Esse sistema é o mais eficiente de todos para subsistemas eletroeletrônicos que necessitam do potencial de referência de terra para circuitos de controle e comando (CAPELLI, 2007). Na figura 2.3 vemos que o neutro é aterrado logo na saída e segue, como neutro, até a carga (equipamento). A massa do equipamento é aterrada com uma haste própria, independente da haste de aterramento do neutro.

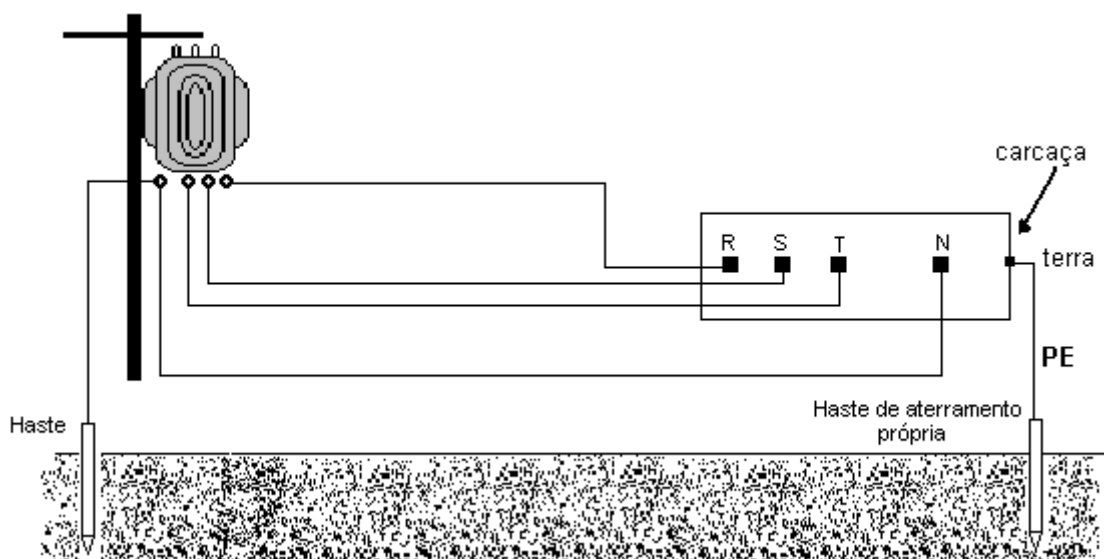


Figura 2.3 – Esquema de aterramento TT.
(Adaptado da norma NBR 5410, 2004)

2.2 MEDIÇÃO DO ATERRAMENTO ELÉTRICO

A verificação das condições elétricas para instalação de um sistema de aterramento é necessário para obtenção da decisão correta de instalação visando a adequação da normatização vigente, já apresentada. Logo a medição do aterramento elétrico constitui-se a principal ferramenta de resposta, a qual é apresentada a seguir.

2.2.1 MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE DO SOLO

Segundo (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995) os métodos de medição são resultados da análise de características práticas das equações de Maxwell do eletromagnetismo, aplicadas ao solo.

A conceituação de resistividade do solo pode ser entendida como a resistência elétrica medida entre as faces opostas de um cubo de dimensões unitárias (aresta L de 1 m, área das faces A de 1 m²) preenchida com este solo, conforme expressão da eletrodinâmica já conhecida (VISAGRO FILHO, 2002).

$$\rho = \frac{R.A}{L} \quad (2.2)$$

Sendo:

- ρ - resistividade, em $\Omega.m$;
- R - resistência, em Ω ;
- A - área, em m²;
- L - comprimento, em m.

Tão logo se verifica que um solo apresenta sua resistividade dependente das dimensões do sistema de aterramento, pois a dispersão de correntes elétricas atinge camadas profundas com o aumento da área envolvida pelo aterramento. Neste caso é necessário conhecer a resistividade aparente que o solo apresenta para o aterramento pretendido, pois a resistividade do solo espelha suas características geoeletricas (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995).

Para tanto o levantamento dos valores de resistividade do solo são realizadas

através de medições em campo com a utilização de métodos de prospecção geométricas, dentre os quais são citados pela bibliografia em geral: Método de Wenner, Método de Lee e Método de Schlumbeger – Palmer. Aceito universalmente para medições de resistividade do solo, o método de Wenner será enfatizado neste trabalho.

2.2.2 MÉTODO DE WENNER

O método consiste na utilização de um Megger, instrumento de medida de resistência que possui quatro terminais, dois de corrente e dois de potencial. O equipamento, através de sua fonte interna, injeta corrente elétrica, I , entre as duas hastes externas que estão conectadas aos terminais de potencial C_1 e C_2 .

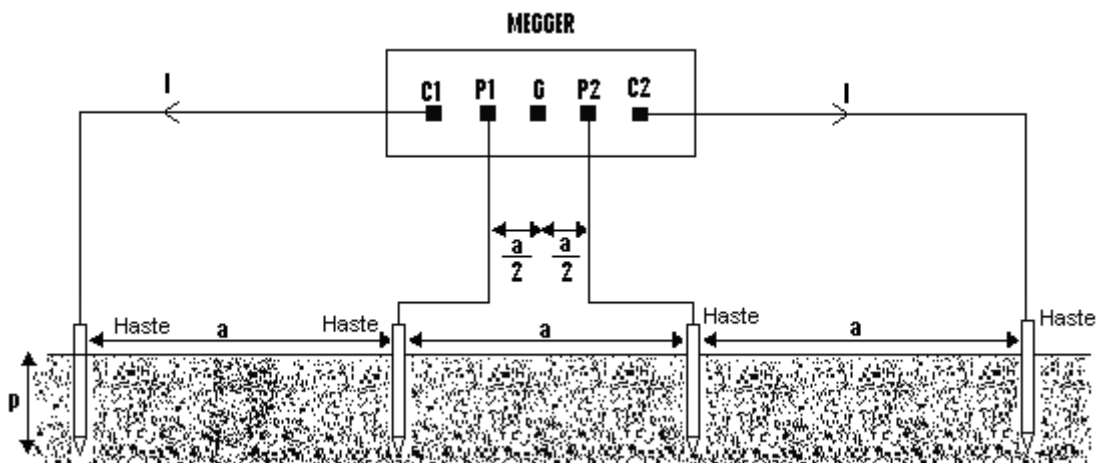


Figura 2.4 – Método de Wenner para medição de resistividade de solo.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995)

Sendo:

- R - Leitura do Megger da resistência ôhmica do solo, em Ω ;
- a - Espaçamento das hastes cravadas no solo, em m;
- p - Profundidade das hastes cravadas no solo, em m.

Com as informações do valor da resistência de terra, R, e ancorada numa equação de Palmer utiliza-se a expressão matemática a seguir para determinação da resistividade aparente, ρ , de determinado solo.

$$\rho = 2\pi.a.R \quad (2.3)$$

2.3 SOLO

O conhecimento de processos corrosivos existentes nos solos é de fundamental importância para o estudo e aplicações de técnicas de combate à corrosão, tais como, a aplicação de revestimentos protetores e proteção catódica ou por corrente impressa aos materiais enterrados (JUCÁ, 2004).

O solo constitui-se a camada mais superficial da crosta terrestre, e é composta por sais minerais dissolvidos na água intersticial, seres vivos e rochas em decomposição, sendo que há muitas variações de terreno para terreno dos elementos presentes no solo. A classificação brasileira de solos apresenta 13 ordens de solos, os quais são: Argissolo, Cambissolo, Chernossolo, Espodossolo, Gleissolo, Latossolo, Luvisolo, Neossolo, Nitossolo, Organossolo, Planossolo, Plintossolo e Vertissolo (EMBRAPA, 2006).

Já a velocidade de corrosão não é muito influenciada por pequenas variações na composição ou microestrutura do material metálico, sendo mais influente a natureza e o tipo de solo. Devem ser destacados os parâmetros participantes da ação corrosiva do solo como a aeração, o teor de umidade, o valor de pH, o potencial redox, a resistividade elétrica, as condições climáticas, a heterogeneidade do solo e a presença de sais solúveis, gases e microorganismos (GENTIL, 2003).

Mas o item mais importante para determinação da resistividade do solo diz respeito à granulometria e a natureza do solo, os quais se apresentam classificados em solos arenosos, solos siltosos, solos argilosos, latossolos, solos lixiviados, solos negros das planícies e das pradarias, solo árido, solos de montanhas e solos orgânicos (VISACRO FILHO, 2002).

2.3.1 RESISTIVIDADE DO SOLO

Como apresentado a resistividade elétrica do solo é um dos fatores mais importantes no processo corrosivo sobre metais enterrados. Como a resistividade elétrica é diretamente proporcional à resistência elétrica, quanto menor seu valor, mais facilmente proporciona a formação de pilhas corrosivas e maior é a facilidade para o fluxo de correntes parasitas (UHLIG, 1948).

Vários fatores influenciam na resistividade do solo, sendo importante ressaltar (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995):

- Tipo de solo e mistura de diversos tipos de solos;
- Solos constituídos por camadas estratificadas com profundidades e materiais diferentes;
- Teor de umidade;
- Temperatura;
- Compactação e pressão;
- Composição química dos sais dissolvidos na água retida;
- Concentração de sais dissolvidos na água retida.

A tabela 2.1 descrita por (VISACRO FILHO, 2002) apresenta a variação dos valores de resistividade apresentados para alguns tipos de solos.

Tabela 2.1 – Faixa de valores usuais de resistividade de certos tipos de solos.

Tipo de Solo	Resistividade ($\Omega.m$)
Lama	5 a 100
Húmus	10 a 150
Limo	20 a 100
Argilas	80 a 330
Terra de jardim	140 a 480
Calcário fissurado	500 a 1000
Calcário compacto	1000 a 5000
Granito	1500 a 10000
Areia comum	3000 a 8000
Basalto	10000 a 20000

Conforme observado anteriormente à resistividade do solo é importantíssima para os valores de resistência de um sistema de aterramento, tensões de passo e contato. Entretanto conforme observado na tabela 2.1 para um mesmo solo há uma enorme variação destes valores, devido aos fatores já enumerados.

Neste contexto em solos que apresentam elevada resistividade elétrica a condutância³ dos eletrodos de aterramento é muito inferior em relação a solos de baixa resistividade, fato este que atesta que para uma mesma magnitude de corrente de dissipação o gradiente de potencial é muito maior em solos que apresentam alta resistividade elétrica (VISACRO FILHO, 2002).

³ Condutância – o inverso da resistência elétrica, unidade no SI, Siemens.

2.3.2 TRANSPORTE IÔNICO PELO SOLO

O solo apresenta três propriedades físicas distintas as quais são elencadas (MACANHÃO e LIMA, 2005):

- Fase sólida, composta por partículas minerais formando uma estrutura porosa, no qual os poros são denominados vazios, e os elementos que o compõe são denominados sólidos;
- Fase líquida, formada pela água;
- Fase gasosa, composta pelo ar, que se apresenta nos espaços vazios do solo.

São diversos os fatores que afetam o transporte, o destino e a transformação de espécies iônicas no solo, sendo difícil e complexo o entendimento de como os íons podem ser mobilizados e o que acontece após sua mobilização. Já os processos envolvidos no transporte de metais no meio poroso podem ser classificados como processos químicos que estão relacionados à interação íon-solo, isto é, a transferência dos íons da solução por partículas sólidas ou vice versa e a processos físicos que descrevem a movimentação física através do espaço poroso (DELGADO, 1991).

Na fração inorgânica do solo os principais minerais encontrados são compostos dos anions sulfato, cloreto, haleto, carbonato, sulfito, óxido, hidróxido, óxi-hidróxido, fostato, siliconato e aluminossilicato. Já na fração orgânica do solo são encontrados os resíduos orgânicos formados por tecidos de plantas e animais em vários estágios de decomposição, tecidos microbianos vivos, substâncias não húmicas como aminoácidos, gorduras, carboidratos, e substâncias húmicas⁴ (STEVENSON, 1994).

2.3.3 TRATAMENTO QUÍMICO DO SOLO

Como todo sistema de aterramento depende totalmente das condições, características e resistividade aparente do solo, então uma das maneiras de diminuir a resistência elétrica do aterramento é alterando as características do solo com

⁴ Substâncias húmicas: são ligadas à atividade de enzimas e microrganismos do solo sobre o material orgânico incorporado, cuja principal fonte é constituída pelos resíduos vegetais.

procedimentos de tratamento químico, visando atingir os valores padrões. Os materiais empregados para um bom tratamento do solo devem ter as seguintes características (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995):

- Excelente higroscopia (facilidade em absorver água).
- Não lixiviação⁵, não corrosividade e não toxicidade;
- Baixa resistividade elétrica;
- Estabilidade química no solo;
- Não causar dano à natureza.

Atualmente são comercializados e utilizados os seguintes produtos e compostos químicos para realização do tratamento de solos de alta resistividade:

- Bentonita: material argiloso, não corrosivo (pH alcalino) que absorve facilmente a água, retendo a umidade, de boa condução de eletricidade e baixa resistividade (1,2 a 4 $\Omega.m$);
- Earthron: material líquido de lignosulfato (principal componente da polpa da madeira) mais um agente geleificador a sais inorgânicos que não é solúvel em água e não corrosivo, quimicamente estável e cujo efeito é de longa duração.
- Gel: mistura de diversos sais, quimicamente estável, não solúvel em água, higroscópico, não é atacado por ácidos contidos no solo.

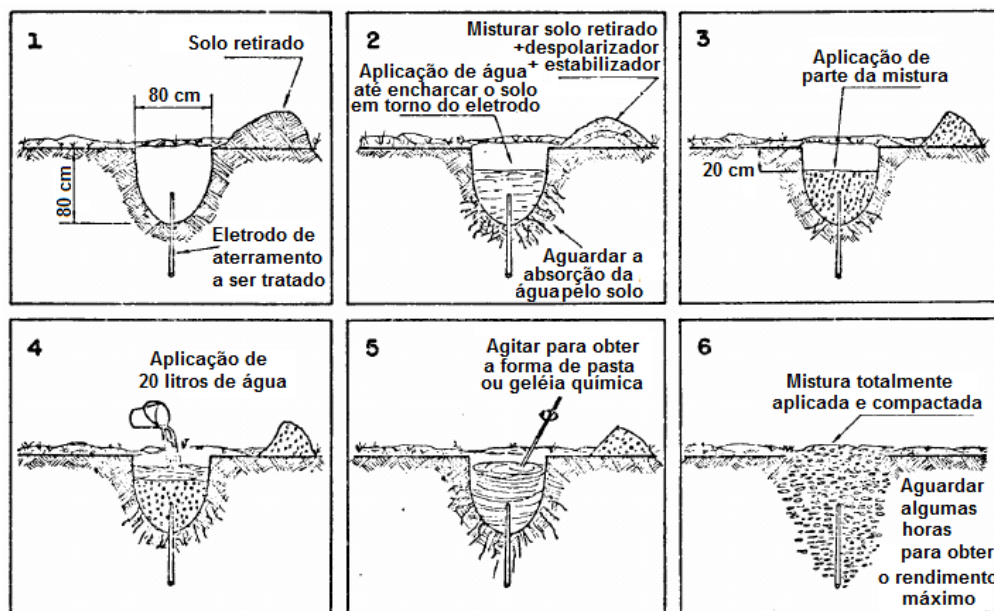


Figura 2.5 – Tratamento químico do solo.
(Adaptado MIT 163104 da Copel, 2004)

⁵ Lixiviação: Processo de extração de determinada substância presente em componentes sólidos através de sua dissolução num líquido.

Entretanto segundo a norma de aterramento em redes de distribuição da Copel o processo de tratamento químico do solo que vislumbra a diminuição de sua resistividade apresenta o problema da utilização de produtos químicos, anteriormente elencados, que não são estáveis ao longo do tempo e seus subprodutos são facilmente lixiviados (lavados) pela ação da chuva no solo. Nestas condições verifica-se um acréscimo sobre o valor da resistência de aterramento com o tempo, devido à lixiviação do produto aplicado. Além disso, esses produtos normalmente atacam o material constituinte da malha (hastes e condutores), provocando corrosão e oxidação e, portanto, aumentando de qualquer forma o valor da resistência de aterramento.

2.3.4 CORROSIVIDADE DO SOLO

Como já mencionado a ação corrosiva do solo está diretamente correlacionada com suas características físico-químicas, microbiológicas e também associadas às condições que dado sistema de engenharia coexiste, depende e opera, quais sejam: fundações de estruturas civis, tubulações metálicas enterradas, malhas e eletrodos de aterramento elétrico, sendo que ainda pode ser potencializada pela combinação de mais de uma dessas características (MORENO e COSTA, 2011).

O trabalho desenvolvido por (NEVEUX, 1968), tabela 2.2, estabelece uma avaliação da corrosividade do solo através da relação entre a resistividade elétrica no solo em que se situa e seu grau de agressividade. Ele observa que há perigo certo quando a resistividade for menor que 1000 Ω .cm, há incerteza na faixa de 1000 e 5000 Ω .cm e não há perigo algum quando maior que 5000 Ω .cm.

Tabela 2.2 – Grau de corrosão do solo em função da resistividade elétrica.

Grau de Agressividade	Resistividade (Ω.cm)
Extremamente agressivo	<1000
Fortemente agressivo	1000 a 2000
Moderadamente agressivo	2000 a 3500
Pouco agressivo	3500 a 5000
Ligeiramente agressivo	5000 a 10000
Não agressivo	>10000

2.4 ELETRODO DE ATERRAMENTO

O eletrodo de aterramento é um condutor ou conjunto de condutores enterrados no solo e eletricamente ligados a terra. As normas brasileiras estabelecem que quando o aterramento utilizar eletrodo de aterramento convencional a seleção e instalação dos componentes do aterramento devem obedecer (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995):

- O tipo e a profundidade de instalação dos eletrodos de aterramento devem ser tais que as mudanças nas condições do solo não aumentem a resistência do aterramento dos eletrodos acima do valor exigido;
- O projeto do aterramento deve considerar o possível aumento da resistência de aterramento dos eletrodos devido à corrosão;
- Resistam às solicitações térmicas, termomecânicas e eletromecânicas;
- Sejam adequadamente robustos ou possuam proteção mecânica apropriada para fazer face às condições de influências externas;
- Apresente baixo valor de resistência e impedância de aterramento;
- Tenha distribuição espacial conveniente.

Para uma haste cravada verticalmente em um solo homogêneo deve apresentar um valor de resistência elétrica que pode ser determinada pela expressão matemática a seguir (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995):

$$R_{1haste} = \frac{\rho}{2\pi L} \cdot \ln\left(\frac{4L}{D}\right) \quad (2.4)$$

Sendo:

- R_{1haste} – resistência elétrica apresentada por uma haste de aterramento, sem interferências de outras hastes, em Ω ;
- ρ – resistividade aparente do solo, em $\Omega \cdot m$;
- L – comprimento da haste, em m;
- D – diâmetro da circunferência equivalente à área da secção transversal da haste, em m.

Nem sempre o aterramento com uma única haste fornece o valor da resistência desejada. Neste caso pode-se utilizar como parâmetros que influenciam na redução do valor da resistência elétrica (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995):

- Aumentar o diâmetro da haste;
- Dispor as hastes em paralelo;
- Aumentar o comprimento da haste;
- Reduzir a resistividade aparente do solo com práticas de tratamento químico no solo.

Pode-se observar também pela equação matemática 2.4 que a mesma diz respeito ao formato da cavidade e a geometria que a haste se dispõe no solo, tão logo o fluxo formado pelas linhas de corrente elétrica que entram ou saem do solo se utilizam da forma da cavidade. Neste caso R_{1haste} , refere-se tão somente à resistência elétrica da forma geométrica do sistema de aterramento interagindo com o solo, sendo que tal valor representa somente uma parcela da resistência do aterramento de um equipamento.

A resistência total vista pelo aterramento de um equipamento, ou a resistência de aterramento conta ainda com as seguintes parcelas (VISACRO FILHO, 2002):

- Em escalas menores: a resistência da conexão do cabo de ligação com o equipamento, a impedância do cabo de ligação, a resistência da conexão do cabo de ligação com o sistema de aterramento empregado;
- Em parcelas consideráveis: a resistência do material que forma o sistema de aterramento, a resistência de contato do material com a terra, a resistência da cavidade geométrica do sistema de aterramento com a terra (R_{1haste}) e a resistência da terra.

A norma brasileira NBR 5410 - Instalações Elétricas de Baixa Tensão não determina a obrigatoriedade de qual material a ser empregado como eletrodo de aterramento, sendo que atualmente os eletrodos mais utilizados são (KINDERMANN e CAMPAGNOLO, 1995):

- Tipo Copperweld: é uma barra de aço de secção circular onde o cobre é fundido sobre a mesma;
- Tipo encamisado por extrusão: a alma em aço é revestida por um tubo de cobre através do processo de extrusão;

- Tipo Cadweld: o cobre é depositado eletroliticamente sobre a alma de aço trefilado de secção circular por eletrodeposição em camadas de 20 e 254 microns;
- Haste de cantoneira de ferro zincado (em desuso).

Como anteriormente mencionado a norma brasileira da ABNT NBR 5410, a qual possui como um de seus principais objetivos dar provimento a regulamentação das instalações elétricas com fornecimento em tensão secundária apresenta algumas características de eletrodos convencionais de aterramentos, conforme informado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Eletrodos de aterramento convencionais.
(Adaptado da NBR 5410, 2004)

Tipo de Eletrodo	Dimensões mínimas	Observações
Tubo de aço zincado	2,40 m de comprimento e diâmetro nominal de 25 mm	Enterramento totalmente vertical
Perfil de aço zincado	Cantoneira de (20mmx20mmx3mm) com 2,40 m de comprimento	Enterramento totalmente vertical
Haste de aço zincado	Diâmetro de 15 mm com 2,00 ou 2,40 m de comprimento	Enterramento totalmente vertical
Haste de aço revestida com cobre	Diâmetro de 15 mm com 2,00 ou 2,40 m de comprimento	Enterramento totalmente vertical
Haste de cobre	Diâmetro de 15 mm com 2,00 ou 2,40 m de comprimento	Enterramento totalmente vertical
Fita de cobre	25 mm ² de seção, 2 mm de espessura e 10 m de comprimento	Profundidade mínima de 0,60 m. Largura na posição vertical
Fita de aço galvanizado	100 mm ² de seção, 3 mm de espessura e 10 m de comprimento	Profundidade mínima de 0,60 m. Largura na posição vertical
Cabo de cobre	25 mm ² de seção e 10 m de comprimento	Profundidade mínima de 0,60 m. Posição horizontal
Cabo de aço zincado	95 mm ² de seção e 10 m de comprimento	Profundidade mínima de 0,60 m. Posição horizontal
Cabo de aço cobreado	50 mm ² de seção e 10 m de comprimento	Profundidade mínima de 0,60 m. Posição horizontal

2.4.1 MATERIAIS DE SISTEMAS DE ATERRAMENTO

Conforme informação da tabela 2.3, as características dos principais materiais utilizados em sistemas de aterramentos são elencadas nos subtópicos que se sucedem.

2.4.1.1 COBRE

Cobre é o metal mais utilizado na eletricidade em geral e também em sistemas de aterramento devido a sua elevada condutividade e por sua posição privilegiada na tabela eletromotiva, maior tendência de comportar-se como cátodo em relação a outros metais presentes no solo e apresentar maior resistência frente a solos corrosivos (VISACRO FILHO, 2002).

Entretanto malhas de aterramento constituídas em cobre formam células galvânicas em potencial, caso estejam enterradas próximas a estruturas de aço e tubulações metálicas, promovendo a corrosão destes, e em outras situações tendem a corrosividade, a ser apresentadas na sequência deste trabalho.

2.4.1.2 AÇO COBREADO

É o estado material das principais hastes encontradas no mercado, tendo como alma do eletrodo o aço e camada de revestimento em cobre. Para sistemas elétricos de CA e surtos de altíssima frequência, devido a fenômenos atmosféricos e chaveamentos de rede o efeito pelicular⁶ explica a condução pela camada de cobre externa. Entretanto o grande problema percebido em malhas de aterramento com aço cobreado é a corrosão, devido principalmente a duplicidade de materiais de potenciais eletromotivos distintos empregados em cada haste (MORENO e COSTA, 2011).

Neste contexto a norma NBR 13571 que titula-se: Haste de Aterramento Aço Cobreada e Acessórios da ABNT, apresenta a normatização vigente das características técnicas referente aos eletrodos de aterramento cobreados, sendo a figura 2.6 representativa desta padronização.

⁶ Efeito Pelicular ou Efeito Skin: Em sistemas elétricos oscilantes é o comportamento apresentado na condução de corrente elétrica pelas extremidades ou bordas de um condutor cilíndrico.

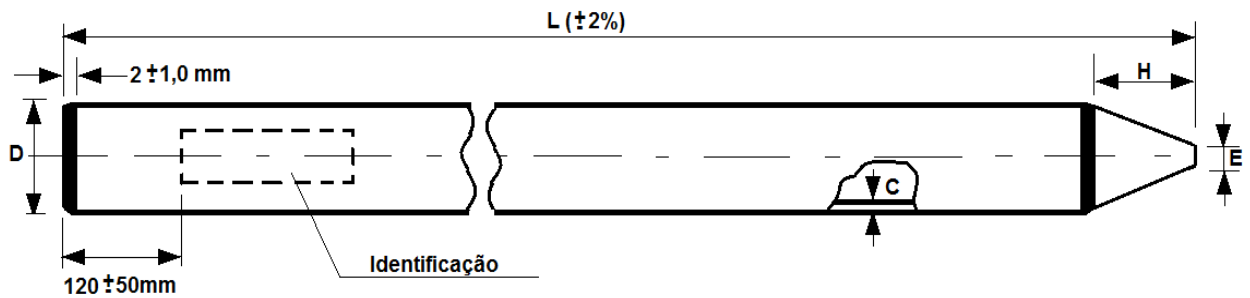


Figura 2.6 – Padronização de haste de aço cobreada.
(Adaptado NBR 13571,1996)

As letras representam:

- C – espessura de revestimento do cobre, em m;
- D – diâmetro da haste de aterramento, em m;
- E – diâmetro de ponta da haste de aterramento, em m;
- H – dimensão de ponta da haste de aterramento, em m;
- L – comprimento da haste de aterramento, em m.

A presente normatização em suas subseções 5.4.1, 5.4.2 e 6.6.2 especificam que a haste deve ser protegida contra corrosão por um revestimento uniforme de cobre, obtida pelo processo de eletrodeposição e ter espessura de revestimento em cobre, apresentada na figura 2.6 como a dimensão C , não inferior a 0,254mm e que este mesmo revestimento protetor de cobre deve ser suficientemente plástico e maleável afim de acompanhar a deformação do núcleo no ensaio de dobramento, não devendo apresentar fissuras, deslocamentos, rachaduras e enrugamentos.

Já o material trefilado da barra cilíndrica do núcleo da haste, alma, deve ser em aço carbono, ABNT 1010/1020 em conformidade com a norma da ABNT NBR NM 87 de 2000 - Aço Carbono e Ligados para Construção Mecânica - Designação e Composição Química.

2.4.1.3 ALUMÍNIO

Utilizado geralmente em aterramentos de equipamentos cuja carcaça é também em alumínio ou ligas de alumínio, porém apresenta susceptibilidade a corrosão em alguns tipos de solos, sendo que sua camada superficial formada após corrosão torna-se uma péssima condutora de corrente elétrica. Outro fato importante

a mencionar é que em sistemas elétricos de CA a corrosão gradual do alumínio é muito mais efetiva em relação aos outros materiais. Devido a sua posição na tabela eletromotiva, o alumínio apresenta comportamento de ânodo em relação a um meio eletrolítico com metais encontrados enterrados. Para este caso o alumínio deve ser utilizado como eletrodo de aterramento após minuciosa investigação.

Segundo (MORENO e COSTA, 2011) uma das diferenças mais marcantes entre o cobre e o alumínio está na forma de realizar as conexões entre condutores e a haste. Pois quando exposto ao ar, a superfície do alumínio é imediatamente recoberta por uma camada invisível de óxido, de difícil remoção e altamente isolante, sendo que em condições normais ao prover conexão entre um condutor de alumínio e uma haste também em alumínio é como se estivéssemos colocando em contato dois metais isolados eletricamente, ou seja, não haveria um bom contato elétrico entre eles. Logo em conexões em alumínio, um bom contato somente é conseguido através do rompimento desta camada de óxido, função esta obtida somente através da utilização de conectores de pressão apropriados.

2.4.1.4 Aço

Também é utilizado em sistemas de aterramento, principalmente em concepções de vários sistemas aterrados equipotencializados que apresentam SPDA estrutural, ou o chamado vergalhão *rebar*. Devido a sua grande tendência a corrosão, geralmente se utiliza aço galvanizado a fogo.

2.5 CORROSÃO EM SISTEMAS DE ATERRAMENTO ELÉTRICO

Corrosão origina-se do latim “*corrodere*”, que significa destruição gradativa ao longo do tempo, associada à degradação das propriedades dos metais à ação do meio. Tal fato deve-se ao processo natural que o metal apresenta a retornar ao seu estado primitivo, ou seja, estado mineral (GENTIL, 2003).

Já (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995) afirma que em sistemas de aterramento elétrico tal ação reduz a durabilidade de seus materiais constituintes e principalmente desempenho e confiabilidade. Neste contexto a corrosão em sistemas de aterramento elétrico está associada à corrosão metálica, que é a

transformação de um material ou liga metálica pela interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo o qual resulta na formação de produtos de corrosão e na libertação de energia. Quase sempre a corrosão metálica, devido ao mecanismo eletroquímico, está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio num meio condutor.

Ainda segundo (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995) os sistemas de aterramento são constituídos por materiais condutores à base de metais e estando sob um meio eletrolítico, terra, o processo de corrosão sempre estará presente, pois condutores, hastes e conexões enterradas em solo (meio eletrolítico), sofrerão os efeitos da corrosão alicerçados pelos seguintes fatores enumerados:

- Heterogeneidade dos materiais que formam o sistema de aterramento;
- Heterogeneidade dos solos abrangidos por malhas e sistemas de aterramentos;
- Heterogeneidade do tipo e concentração de sais, matéria orgânica e umidade do solo no qual o sistema de aterramento se encontra presente;
- Variação de temperatura no sistema de aterramento;
- Aeração diferencial;
- Ação de correntes de fuga ou parasitas.

2.5.1 REAÇÃO DE CORROSÃO

Para realização do processo de corrosão eletroquímica é necessária à presença dos quatro elementos a seguir, os quais agrupados em condições propícias formarão a pilha eletroquímica (GENTIL, 2003):

- Eletrodo anódico: o qual libera os seus íons positivos para o meio eletrolítico, gerando excesso de elétrons, associado ao potencial negativo;
- Eletrodo catódico: elemento que não se dissolve na reação eletroquímica, sendo considerado o eletrodo protegido, logo se estabelece como potencial positivo;
- Eletrólito: meio no qual se processa a reação de formação de íons;
- Ligação externa: meio físico que propicia a condução dos elétrons do ânodo para o cátodo.

Devido à circulação da corrente elétrica o processo de corrosão sempre realizar-se-á sobre o ânodo, isto é, no potencial negativo. O ânodo dissolve o seu metal gerando elétrons e mantendo o potencial negativo. Logo os íons positivos são liberados ao eletrólito, caracterizando a corrosão. Neste caso pode-se generalizar que o eletrodo que sofrerá o processo de corrosão será sempre o eletrodo que recebe ânions da solução eletrolítica.

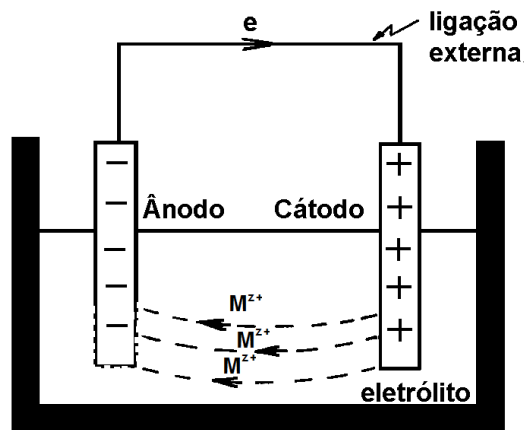


Figura 2.7 – Pilha eletroquímica contextualizada.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

Salienta-se que em dado sistema de aterramento elétrico a resistência de terra funciona como eletrólito da pilha eletroquímica formada, logo é ela quem limita o fluxo de corrente. Portanto solos com baixa resistividade podem resultar em altas correntes, propiciando elevada corrosão galvânica (MORENO e COSTA, 2011).

2.5.2 ELETRONEGATIVIDADE DE METAIS

Os metais apresentam como característica principal a eletropositividade, ou seja, é a tendência que um átomo possuiu em perder elétrons, entretanto a eletronegatividade dos metais está associada à diferença de potencial que irá ocasionar uma intensidade de corrente elétrica que percorrerá metais diferentes, proporcionando a reação de corrosão. A tabela 2.4 mostra a série eletromotiva dos metais, tendo como padrão o potencial do elemento hidrogênio, que apresenta o valor referencial de zero nesta série (MORENO e COSTA, 2011).

Tabela 2.4 – Série eletromotiva dos metais a 25°C.
(MORENO e COSTA, 2011)

Metal	Potencial (V)	Comportamento	
Bário	2,90	Extremidade anódica (básica)	
Cálcio	2,87	↓	
Sódio	2,71		
Magnésio	2,40		
Alumínio	1,70		
Zinco	0,76		
Níquel	0,23		
Chumbo	0,12		
Ferro	0,04		
Cobre	-0,34		
Prata	-0,80		
Mercúrio	-0,80		
Ouro	-1,50		Extremidade catódica (nobre)

Esta tabela eletromotiva estabelece uma análise da corrosão galvânica que ocorre quando dois materiais diferentes, imersos em um meio apropriado (eletrólito) formam uma pilha eletroquímica. Atualmente os eletrodos de cobre, utilizados em aterramentos, apresentam sérios efeitos em seus valores de resistência elétrica devido a processo de corrosão constituídos em estruturas⁷ de ferro ou de aço, que pertençam a sistemas de proteção contra descargas atmosféricas e se encontram eletricamente conectadas a aqueles.

Com este intuito esta composição elenca que o cátodo será o metal eletricamente mais negativo entre dois metais constituídos em diferentes pontos na série eletromotiva. Neste ponto o cobre apresenta uma condição de destaque em relação aos demais metais, estando mais próximo da extremidade nobre da série eletromotiva, o que elucida um maior comportamento catódico frente a processos eletroquímicos envolvendo os demais metais. Nota-se ainda pela série eletromotiva que na formação de pilhas eletroquímicas galvânicas formadas no solo pode ocorrer à indução da corrosividade nos mais diversos materiais metálicos existentes que se encontram enterrados em proximidade, e sob o estabelecimento de condições favoráveis, o processo corrosivo torna-se inevitável.

⁷ Estruturas de ferro ou aço: Menciona-se o fato de geralmente encontrarem-se enterrados em proximidades aos eletrodos de aterramento, tubulações de ferro (água ou gás) e estruturas em aço de sapatas e fundações de prédios, torres ou estruturas civis.

No contexto anteriormente elucidado, o exemplo a seguir dado pela figura 2.8 vislumbra a análise do funcionamento da série eletromotiva de diferentes metais frente a um processo ambientado de corrosão galvânica através de distintos sistemas de engenharia funcionais que coexistem enterrados no solo, quais sejam: fundação estrutural de uma edificação, tubulação de água e ou gás e aterramento elétrico. A posição relativa de cada metal na série eletromotiva determina a diferença de potencial presente entre estes dois metais e que é responsável pela circulação de uma corrente elétrica que sai da tubulação de ferro (ânodo) para o eletrodo de aterramento (cátodo). No caso em questão, o potencial do ferro é $+0,04V$ e o potencial do cobre $-0,34V$, o que resulta em uma diferença de potencial entre ambos de $0,38V$ e que possibilita a circulação de uma corrente elétrica, estabelecendo dessa maneira a corrosividade (MORENO et COSTA, 2011).

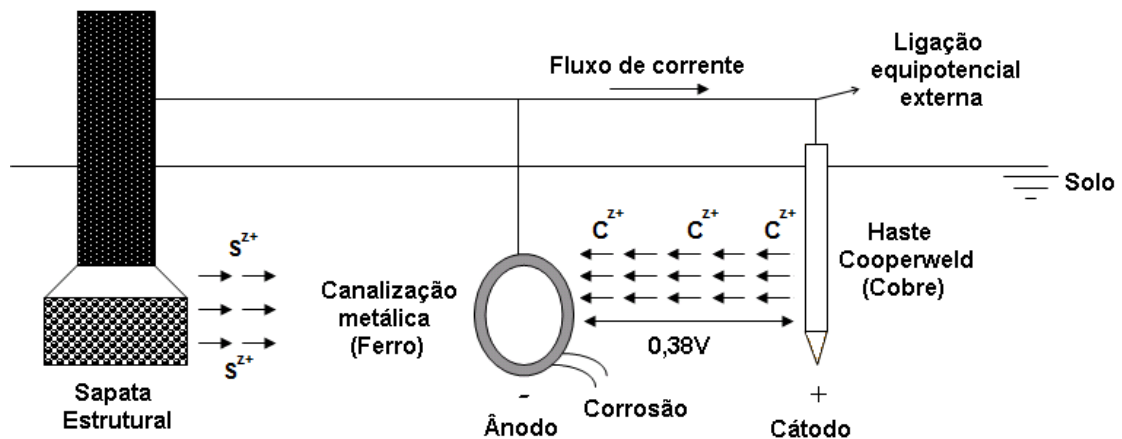


Figura 2.8 – Corrosão galvânica evidenciada através da formação de pilha galvânica. (Adaptado de MORENO e COSTA, 2011)

2.5.3 HETEROGENEIDADE DOS MATERIAIS QUE COMPÕE O SISTEMA DE ATERRAMENTO ELÉTRICO

Um dos grandes problemas existentes em sistemas de aterramento é a utilização de materiais de diferentes metais, os quais apresentam eletronegatividades diferentes e que possibilitam a geração da força eletromotriz para formação da pilha eletroquímica.

Um exemplo clássico, conforme figura 2.9, consiste no aterramento comum de transformadores para baixa tensão, sendo que o mesmo é realizado por um condutor de descida, geralmente em aço ou ferro, conectado a hastes de

aterramento cobreados. Como o solo contém sais dissolvidos em água, têm-se assim a formação de eletrólito e conseqüentemente a pilha eletroquímica está formada através do fluxo de elétrons (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995).

Outro exemplo é a utilização de metais diferentes quando da conexão entre o condutor de aterramento a haste, geralmente utiliza-se como conectores materiais como o bronze e o latão que em conectividade com o cobre formam o sistema de aterramento elétrico. Logo se observa a grande tendência para evolução da corrosão do sistema envolvido devido aos distintos materiais empregados, sendo que deste fato a realização desta conexão através de solda exotérmica em relação à conexão com conectores configura-se a melhor opção.

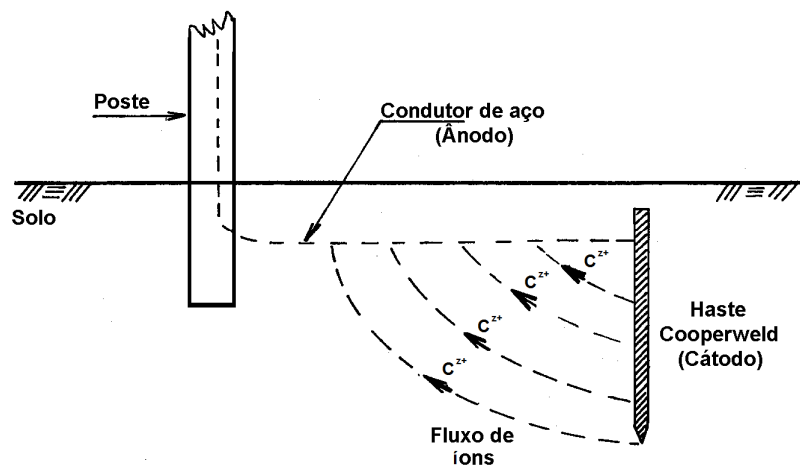


Figura 2.9 – Aterramento de BT com condutor em aço e haste em cobre.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

2.5.4 HETEROGENEIDADE DOS SOLOS ABRANGIDOS POR MALHAS DE ATERRAMENTO

Este caso ocorre quando uma área grande no solo é provida pelo sistema de aterramento, pois sendo o solo heterogêneo, cada parte tem diferentes concentrações e distribuição de matéria orgânica, sais, temperatura e umidade, apresentando verdadeiras zonas anódicas e catódicas na região ao qual o aterramento está contido (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995).

Na figura a seguir verifica-se que os elétrons saem da malha pela zona catódica e entram na zona anódica. Logo, verifica-se que os metais que compõem a malha de terra na zona anódica, serão corroídos, e os da zona catódica serão protegidos. A região de solo com menor resistividade apresentar-se-á como zona

anódica, logo será a área onde ocorrerá o processo de corrosão. Entretanto como a malha encontra-se conectada, logo equipotencializada, a corrosão realizada sobre determinada zona anódica elevará o valor da resistência de aterramento da própria malha.

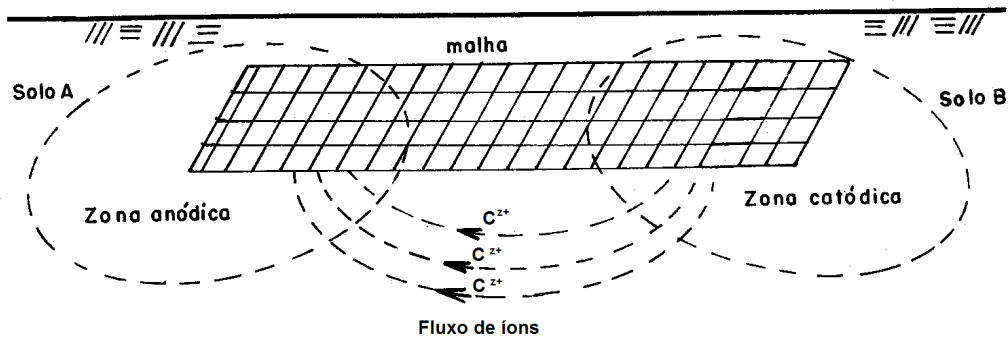


Figura 2.10 – Malha de aterramento em zonas de solos distintos.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

Outro fato interessante referente a estes sistemas de aterramento em malhas, da qual apresentando corrosividade sob determinado eletrodo contido nesta malha poderá vir acarretar um aumento da tensão de passo⁸ na própria malha existente, proporcionando a não equipotencialização do sistema e conseqüente queima de equipamentos e riscos de choques elétricos. Fato importante a salientar é que em aterramentos profundos, a haste transpõe várias camadas de solos com composições distintas, gerando várias regiões anódicas e catódicas sobre um mesmo eletrodo.

O caso apresenta enorme complexidade sobre um sistema de distribuição de energia elétrica com fornecimento em tensão secundária, ou seja, distribuição em baixa tensão com neutro contínuo, pois como há uma grande diversidade de aterramentos distribuídos por toda a cidade que abrangem áreas com solos distintos e hastes cravadas para cada imóvel, em numerosos sistemas de aterramentos diferentes e normatizados: TNC, TNCS, TNS e TT, ocorrem à formação de várias pilhas eletroquímicas e por estes sistemas não encontrarem-se ligados, ou seja, equipotencializados, as correntes de fuga percorrem todos estes diferentes sistemas de aterramento que coexistem neste sistema elétrico não isolado.

⁸ Tensão de passo: Máxima diferença de tensão elétrica (potencial) a que está submetida uma pessoa ao andar nas proximidades de um sistema de aterramento.

Estas correntes circulando pelo solo irão corroer os metais contidos em áreas de regiões anódicas, quais sejam eletrodos de aterramento, tubulações de ferro (água ou gás), sapatas e ferragens de edificações, viadutos, tanques enterrados, torres de telecomunicações, etc; logo, todos os metais que estão em áreas de solos com menores resistividades.

2.5.5 HETEROGENEIDADE DEVIDO A CONCENTRAÇÃO DE SAIS, UMIDADE E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DO SOLO

Este tópico vem novamente alicerçar a ideia de que material de mesma natureza e em malha de aterramento e que possua equipotencialidade elétrica garantida, situado em região do solo de menor resistividade, isto é, sob uma zona anódica, será corroído. Pois apesar de termos um solo que apresente a mesma natureza ao longo da malha, a diferença de concentrações de soluções, tipos de sais e umidade produzem estas zonas anódicas e catódicas, (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995), conforme apresenta a figura 2.11.

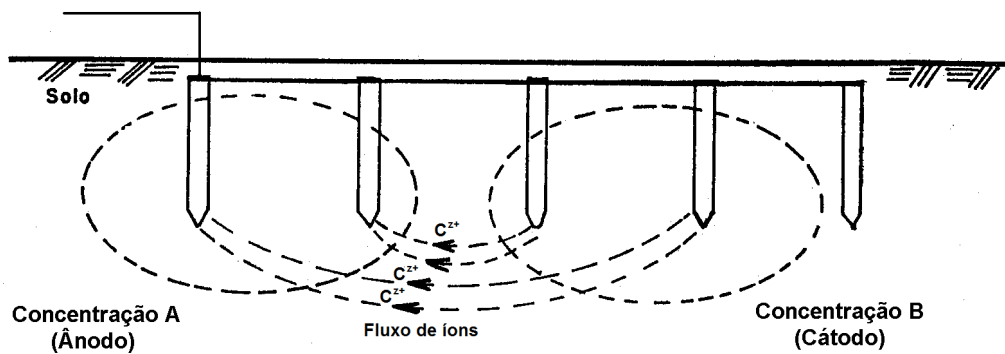


Figura 2.11 – Mesmo solo com distintas concentrações de sais e umidade.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

Já quando um sistema de aterramento encontra-se em regiões com temperaturas distintas, tem-se a ação termogalvânica, sendo que a região com temperatura superior agirá como ânodo, e será corroída, e a região mais fria será protegida.

Tal situação é principalmente condicionada a hastes longas e aterradas em grandes profundidades. A figura 2.12 apresenta esta condição.

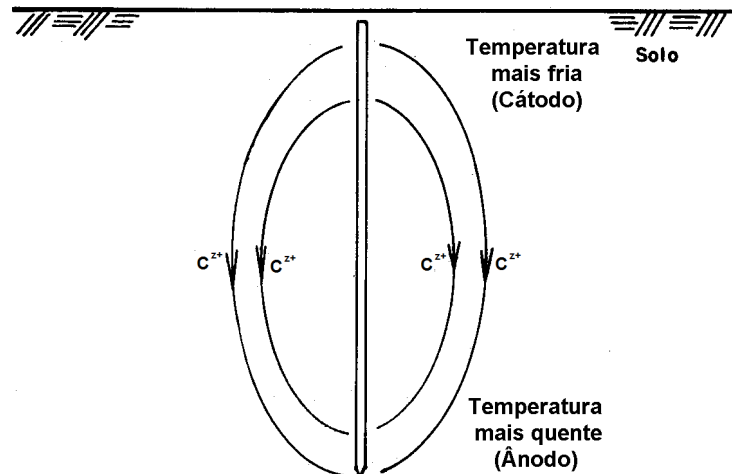


Figura 2.12 – Ação termogalvânica em haste profunda.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

2.5.6 AERAÇÃO DIFERENCIAL

É mais pronunciado em solos porosos, pois nestes solos com aeração diferente, tem-se a formação de eletrólitos diferentes, criando as regiões anódicas e catódicas, logo a pilha eletroquímica formada por aeração diferencial é devido a diferença de concentração de oxigênio (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995).

Neste caso, a região mais aerada da haste é o cátodo e a menos aerada conseqüentemente será o ânodo, ou seja, a região corroída. Logo a corrosão em um aterramento profundo, construído de um mesmo material, ocorre na parte da haste mais enterrada no solo, conforme visualizada na figura 2.13.

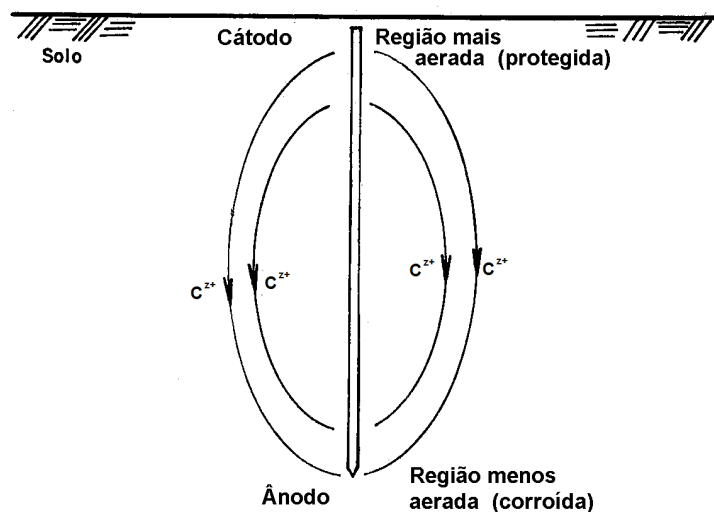


Figura 2.13 – Aeração diferencial em solo poroso.
(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

Tal fato é extremamente preocupante, pois quanto mais profundo a haste de aterramento encontrar-se instalada maior é a dificuldade de verificação da corrosão instalada, devido à região corroída se estabelecer na parte da haste mais distante do solo e difícil visualização.

2.5.7 AÇÃO DE CORRENTES ELÉTRICAS DISPERSAS NO SOLO (CORRENTES DE FUGA OU CORRENTES PARASITAS)

Como o solo configura-se o grande potencial zero, ou seja, referencial para qualquer sistema elétrico gerado em relação a ele, há correntes provenientes de diversas fontes geradoras. Estas correntes dispersas (correntes de fugas ou parasitas) procuram os caminhos de menor resistência, tais como encanamentos metálicos, trilhos de transporte ferroviário ou metrô, tubulações, sapatas e ferragens, condutores enterrados quaisquer, solos de menor resistividade e principalmente sistemas de aterramento, conforme se observa na figura 2.14 (CAPELLI, 2007).

Tais correntes dispersas no solo podem apresentar-se de qualquer tipo, ou seja, contínuas, pulsantes, alternadas. Com relação à corrosão as correntes contínuas, são mais atuantes que as correntes alternadas, sendo que a ordem de grandeza para uma corrente elétrica contínua de mesmo valor, a corrente alternada⁹ contribui somente com 1% da corrosão que a corrente contínua. Deste fato é importante salientar que correntes contínuas são as grandes motivadoras para sistemas corrosivos através da formação da pilha eletroquímica (VISAGRO FILHO, 2002).

As fontes geradoras de correntes dispersas nos solos que possuem mais abrangência são (KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995):

- Correntes galvânicas devido a pilhas eletroquímicas formadas no solo, geradas através dos processos anteriormente mencionados;
- Correntes devido à tração elétrica de corrente contínua em sistemas de transporte ferroviário ou metrô, com retorno pelos trilhos;
- Corrente alternada em retorno pela terra, sistemas rurais em MRT;

⁹ Valor eficaz: O valor eficaz de qualquer corrente elétrica periódica é igual ao valor da corrente contínua que, passando por uma mesma resistência entrega a esta a mesma potência.

- Corrente telúrica, geradas pelas variações de campos magnéticos provenientes da movimentação do magma terrestre;
- Corrente contínua em sistema de transmissão em CC através do estabelecimento de bipolos, com retorno pela terra;
- Correntes alternadas provenientes de curto-circuito em sistemas de energia elétrica com a existência de correntes de sequência zero¹⁰.

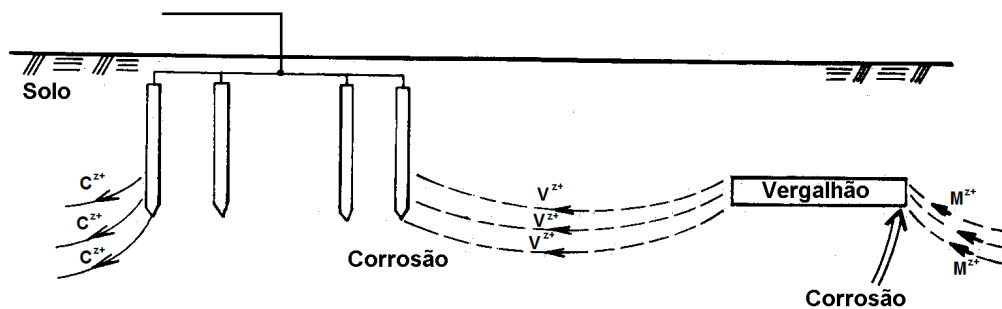


Figura 2.14 – Correntes elétricas de fuga presentes no solo provocando corrosão em uma malha de aterramento elétrico.

(Adaptado de KINDERMANN e CAMPGNOLO, 1995)

Notadamente os pontos onde estas correntes de elétrons entram no condutor formarão uma região anódica, a qual sofrerá corrosão e a região catódica, protegida, será a região formada pelas partes onde o fluxo de elétrons deixa o condutor.

Percebe-se que sistemas de aterramento sempre se encontrarão sob ação de potenciais de corrosividade, dado que a rede de distribuição secundária de energia das cidades é concebida para atuar em esquemas de aterramentos TN e TT, os quais apresentam os mais variados tipos de metais funcionando como eletrodos de aterramento enterrados sob as mais diversas composições de solos que conseqüentemente apresentam resistividades elétricas diferentes, somado a proximidade de tubulações de água, gás e outros subsistemas existentes, como sapatas e estruturas civis enterradas. Outro fato é o descaso existente nos projetos de malhas, seja devido à omissão frente a uma análise profunda no estudo do solo e dos materiais utilizados, emprego e disposição de hastes, e a eventuais substâncias químicas presentes no solo que comprometam seu estado físico e atacam o metal responsável pela condutividade e escoamento das cargas elétricas à terra.

¹⁰ Correntes de sequência zero: Típicas de sistemas elétricos que envolvam a referência de terra, na análise de curto-circuito em sistemas elétricos desequilibrados as correntes de sequência zero permitem que a corrente elétrica de curto-circuito circule pela terra.

2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE PESQUISA

Visando o desenvolvimento do método para diagnóstico da corrosividade de um eletrodo de aterramento cobreado busca-se a concepção de uma metodologia para sensoriamento do estado físico do mesmo sem a necessidade de desenterrá-lo.

Dessa forma procura-se mapear um sistema corrosivo induzido e controlado, no qual o cobre seja o elemento em estudo, para tanto os ensaios eletroquímicos são as ferramentas ideais para a avaliação do comportamento deste metal frente à corrosão em diferentes meios. Neste intuito a análise do funcionamento de um sistema eletroquímico constituído por sua célula eletroquímica e suas técnicas de varredura linear de potenciais e de espectroscopia por impedância eletroquímica serão discutidas neste tópico.

2.6.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Segundo (WOLYNEC, 2003) quando um metal é mergulhado em uma solução aquosa ocorre uma reação com formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Logo ocorre a criação de um campo elétrico dentro da solução devido a tais elétrons carregarem eletricamente o metal, fazendo com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto há o estabelecimento de uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada dupla camada. A estrutura mais aceita para a dupla camada é concebida na figura 2.15 (WEST, 1970).

Tal configuração apresenta a dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a um capacitor elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons espalham-se por uma distância de aproximadamente um micrômetro. O plano *P*, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano *Q*, que forma a região em que os íons não solvatados, sem a bainha de solvatação¹¹, ou parcialmente solvatados

¹¹ Solvatação: Consiste no fenômeno químico que ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova substância. As moléculas do soluto são rodeadas pelo solvente.

podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno (WOLYNEC, 2003).

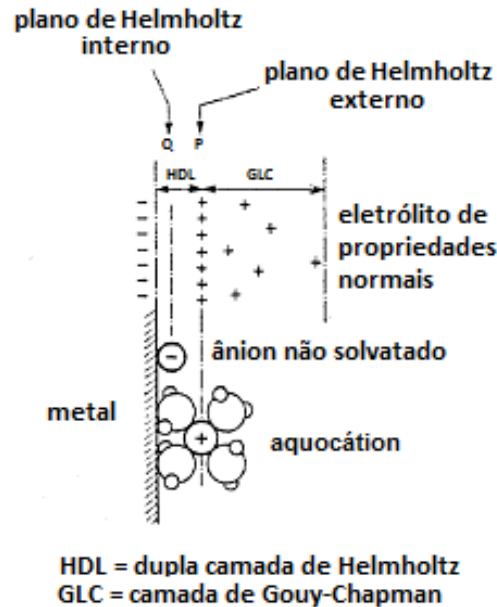


Figura 2.15 – Estrutura da dupla camada elétrica.
(WOLYNEC, 2003)

Fato é que durante um processo corrosivo, a interface eletrodo-eletrólito adquire uma estrutura especial, na qual fatores como a segregação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução, a interação entre os íons da solução e moléculas de água, a adsorção de íons no eletrodo de trabalho e os processos difusionais e migracionais de espécies iônicas, ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento do processo de corrosão, tal interface foi apresentada anteriormente é chamada de dupla camada elétrica. Sob a dupla camada elétrica aparece uma diferença de potencial, que permite a definição do potencial do eletrodo que caracteriza a passagem de corrente entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho (MAREK, 1992).

Para uma célula eletroquímica convencional, durante um processo de redox, deve se considerar o movimento de cátions, ânions e quaisquer outras espécies capazes de se movimentar. A difusão é devido ao gradiente da concentração e a migração ao efeito de campo elétrico. Desta forma enquanto a difusão ocorre para todas as espécies, a migração afeta somente espécies carregadas, devido à existência de dipolos permanentes ou dipolos induzidos (GIROTTI, 1998).

A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como o grau de agitação da solução, a quantidade e a presença de outros íons, além dos íons M^{z+} e outros. Logo um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

2.6.1.1 ELETRODO DE TRABALHO (ET)

Conforme (WOLYNEC, 2003) informa que o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). Logo o eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica representa o eletrodo ao qual consiste o foco de estudo da análise eletroquímica, constituindo o objeto de análise comportamental em uma célula eletroquímica a ser determinada em condições específicas e cujo potencial de corrosão vai ser medido. Em determinados regimes de análise de varreduras de potenciais pode apresentar comportamento de ânodo ou cátodo dependendo da aplicação cíclica durante o ensaio potenciodinâmico.

No subtópico é apresentado o eletrodo de trabalho com o metal que será abordado por este trabalho e cuja análise comportamental será estudada.

2.6.1.1.1 ELETRODO DE COBRE

Consiste no metal objeto de estudo, ou seja, haste de aterramento cobreada de alta camada, em torno de 254 μm . Para as atividades exploratórias de caracterização experimental será utilizado um eletrodo em cobre no qual consistirá de uma barra cilíndrica em cobre eletrolítico. O seu potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,316 V a 25 °C (WOLYNEC, 2003).

2.6.1.2 ELETRODO DE REFERÊNCIA (ER)

É o eletrodo que ligado à solução em medição por uma membrana porosa, ou ponte salina é capaz de, através de uma reação química conhecida em concentração bem definida, fornecer um potencial elétrico padrão para uma medida de gradientes de potenciais. Neste aspecto os eletrodos com esta propriedade mais utilizados são de hidrogênio, calomelano, prata-cloreto de prata e mercúrio-sulfato mercurioso (WOLYNEC, 2003).

A função do eletrodo de referência é fornecer um valor de potencial constante à célula eletrolítica. Tal fato torna-se necessário por que a diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo varie devido à mudança na resistência elétrica da solução durante a varredura de potenciais, o que ocorre devido à cinética de transferência de massa e redução dos íons. Neste caso a carga é flutuante na frente do eletrodo de trabalho provocando um potencial efetivo diferente daquele imposto entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho.

Deste modo, outros potenciais podem ser medidos em relação a este potencial de referência. É indispensável que este eletrodo possua um potencial de referência estável com a temperatura e o tempo. Também não devem ocorrer reações químicas envolvendo os componentes do eletrólito e o eletrodo de referência. Desta forma é possível manter constante o sobrepotencial imposto ao eletrodo de trabalho.

2.6.1.2.1 ELETRODO DE CALOMELANO

Segundo (GEMELLI, 2001) é o eletrodo de referência mais utilizado em laboratório, dado principalmente à dificuldade de preparação e da utilização do eletrodo de hidrogênio.

É o eletrodo o qual consiste de mercúrio coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito salino contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado, o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V a 25 °C (WOLYNEC, 2003).

2.6.1.2.2 ELETRODO DE PRATA - CLORETO DE PRATA

É o eletrodo que apresenta prata revestida por AgCl, tal eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam traços de íons cloreto na solução. Já outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo em dimensões reduzidas, como exemplo um fio fino de prata. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,2225 V a 25 °C (WOLYNEC, 2003).

2.6.1.3 CONTRA ELETRODO OU ELETRODO AUXILIAR (EA)

Em uma célula eletroquímica a três eletrodos, o eletrodo auxiliar serve para permitir conexão elétrica de forma que uma corrente possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho, permitindo o fluxo de corrente necessária para manter a eletrólise no eletrodo de trabalho. Os eletrodos auxiliares normalmente são feitos de materiais inertes na faixa de potencial que se deseje trabalhar, tais como metais nobres ou carbono-grafite, a fim de evitar a sua dissolução durante a varredura de potencial em frequências (GENTIL, 2003).

2.6.2 ELETRÓLITO

Eletrólito é toda a substância que dissociada ou ionizada, origina íons positivos, cátions e íons negativos, ânions, pela adição de um solvente ou aquecimento. Desta forma torna-se um condutor de eletricidade, transportando elétrons (GENTIL, 2003). Já a solução eletrolítica é a solução que contém os íons livres derivados do eletrólito, tão logo o eletrólito dissocie parcialmente, estes íons coexistem em equilíbrio com este eletrólito. Devido à existência de íons livres, a solução eletrolítica tem a capacidade de conduzir a corrente elétrica. Neste contexto pode apresentar-se como:

- Solução eletrolítica aquosa é aquela cujos íons foram solvatados pela água;
- Solução eletrolítica ígnea é aquela cujos íons foram liberados por aquecimento (processo de fusão).

Geralmente as soluções de eletrólitos são formadas quando um sal é colocado em um solvente como a água e os componentes individuais dissociam devido às interações termodinâmicas entre as moléculas de solvente e soluto, em um processo chamado solvatação. Outro fator preponderante é que o eletrólito deve possuir algumas características para que possa ser escolhido como solvente de um sistema eletroquímico. Lista-se a seguir, algumas propriedades importantes e apreciáveis (MINH,1985):

- Elevado potencial de decomposição;
- Boa condutividade iônica e propriedades solventes;
- Baixa corrosividade, pressão de vapor, viscosidade e densidade;

- Ponto de fusão compatível com as temperaturas de trabalho.

2.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA ESTUDO DE PROCESSOS CORROSIVOS

As principais técnicas eletroquímicas para caracterização de processos corrosivos, apresentadas pela bibliografia recorrente, são descritas a seguir.

2.7.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Segundo (WOLYNEC, 2003) quando um metal que sofre corrosão em uma solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, tal potencial é referido como o potencial de corrosão do metal. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a curva de polarização catódica. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto.

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que passivam¹², apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. Já nos casos em que o metal não está sofrendo um processo corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal (PONTE, 2003).

¹² Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade, mais catódico ou mais nobre, devido à formação de uma película de produto de corrosão. Diz-se que um metal está passivado quando ele possui em sua superfície uma fina camada protetora de óxido ou hidróxido de 2 a 3 η m (GEMELLI, 2001).

2.7.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Em um sistema corrosivo denomina-se polarização quando um metal é desviado de sua condição de equilíbrio sendo a causa provinda de vários fatores de origem externa, já discutidos nos subtópicos anteriores, a qual altera a espontaneidade do sistema. O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de corrosão, ou de equilíbrio, apresenta interesse prático e teórico. A quantização de tal desvio, ou a polarização do sistema corrosivo em estudo, pode ser determinada através da aplicação de potenciais ao metal em estudo, no caso o cobre. Tão logo uma subtensão em relação ao potencial de equilíbrio apresenta a ocorrência de reações catódicas e o oposto, ou seja, a sobretensão em relação ao potencial de equilíbrio do sistema propicia a ocorrência de reações anódicas (PONTE, 2003).

2.7.3 MEDIÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO

Visando impor ao material metálico um potencial diferente do seu potencial de corrosão torna-se necessária a varredura de potenciais com a utilização de um potenciostato, que é um equipamento eletrônico de controle da tensão aplicada, figura 2.16 a seguir, sobre uma célula eletroquímica composta a três eletrodos.

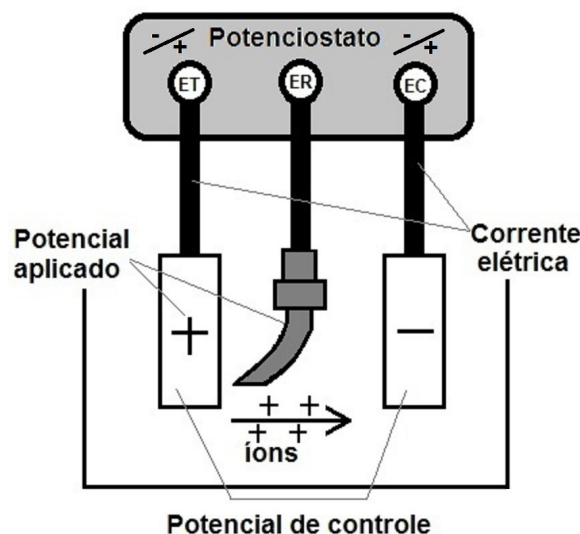


Figura 2.16 – Medição da curva de polarização.
(Adaptado de WOLYNEC, 2003)

2.7.3.1 FUNÇÃO DE EXCITAÇÃO PARA VARREDURA LINEAR

O método de varredura linear de potenciais é largamente utilizado para estudo de processos eletroquímicos que envolvam oxidação e redução. O método consiste em, a partir de um potencial inicial (E_i) variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura (v) constante durante um determinado tempo. A varredura dos potenciais realizados na célula eletroquímica possui como função de excitação a expressão dada a seguir:

$$E(t) = E_i + v.t \quad (2.5)$$

Sendo:

- $E(t)$ a resposta do potencial no tempo, em V;
- E_i o potencial inicial para a varredura, em V;
- v a velocidade de varredura em V/s;
- t o tempo de varredura em s.

Logo pela figura 2.17 observa-se que a velocidade de varredura representa a taxa de potencial aplicada no tempo.

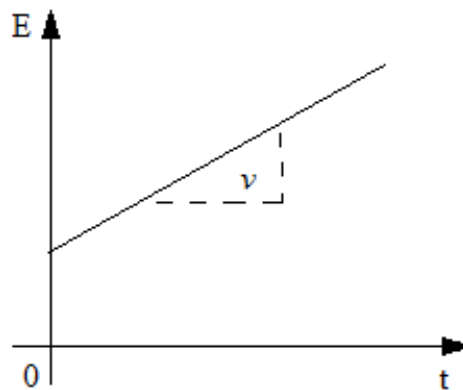


Figura 2.17 – Função de excitação do potenciostato para varredura linear.
(Microquímica Automação Ltda)

Ou de acordo com a expressão diferencial apresentada (PONTE, 2003):

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (2.6)$$

2.7.4 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)

Conforme a norma internacional ASTM G-59 de 1997 a resistência de polarização linear indica a resistência a qual um material exposto a determinado eletrólito oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo. Baseia-se no fato de que sobre o potencial de corrosão, E_{corr} , a densidade de corrente registrada em função do potencial aplicado apresenta uma variação linear, cujo declive corresponde ao inverso da resistência de polarização, R_p .

A técnica da resistência à polarização linear é simples e rápida, pois consiste na aplicação de pequenas variações de potencial, da ordem de 10 a 20 mV em torno do potencial de corrosão, para que se obtenha resposta em corrente o mais linear possível. O objetivo desta técnica é o de determinar a resistência a que um dado material exposto em determinado meio oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo (WOLYNEC, 2003).

A técnica teve origem no trabalho de Stern e Geary em 1957. Sua concepção está baseada no fato de que, em torno do potencial de corrosão, as parcelas anódicas e catódicas da corrente global num sistema eletroquímico são iguais, resultando em uma corrente global nula. Dessa forma, aplicando pequenas diferenças de potencial em torno do potencial de corrosão e medindo-se as correntes a elas associadas, é possível a determinação da resistência à polarização linear R_p do eletrodo. Ainda de acordo com norma acima mencionada a resistência de polarização é definida como a inclinação da curva de polarização obtida a uma baixa velocidade de varredura no ponto em que $i=0$, conforme equação diferencial parcial em determinadas condições de contorno que resultam na expressão numérica a seguir apresentada (PONTE, 2003):

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0, v \rightarrow 0} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2.7)$$

Onde:

- R_p é a resistência à polarização linear em $\Omega \cdot \text{cm}^2$;
- ΔE é variação da tensão em torno do potencial de corrosão, em V;
- Δi é a variação da densidade de corrente lida para cada variação de tensão varrida, em $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Já a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada à resistência de polarização através do coeficiente de Stern-Geary, como indicado na equação (PONTE, 2003):

$$i_{corr} = \frac{B \cdot 10^6}{R_p} \quad (2.8)$$

Sendo:

- B , em V, é o coeficiente de Stern-Geary;
- i_{corr} em $A \cdot cm^{-2}$.

O coeficiente de Stern-Geary está diretamente relacionado aos coeficientes das rampas anódica e catódica da curva de Tafel, sendo equacionada a seguir:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.9)$$

Onde:

- β_a , em V/década, é o coeficiente da inclinação anódica de Tafel;
- β_c , em V/década, é o coeficiente da inclinação catódica de Tafel.

2.7.5 MODELAMENTOS GRÁFICOS

Com o intuito de demonstrar a análise experimental os seguintes gráficos podem ser representados (WOLYNEC, 2003):

- Representação da curva de polarização através de um gráfico de E versus i ;
- Representação da curva de polarização, representada através de um diagrama monologarítmico de E versus $\log |i|$.

2.7.5.1 VOLTAMOGRAMA DE POLARIZAÇÃO

Para uma melhor visualização da influência da polarização em relação à densidade de corrente representa-se graficamente um diagrama de potencial de eletrodo, E , versus a densidade de corrente, i . A figura 2.18 a seguir ilustra as curvas

de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a , que se refere à parcela de densidade de corrente anódica, assume valores positivos, e i_c , que representa à parcela de densidade de corrente catódica, valores negativos. Tão logo se observa no diagrama que no potencial de equilíbrio E_e a densidade de corrente, i , assume valor nulo (PONTE, 2003).

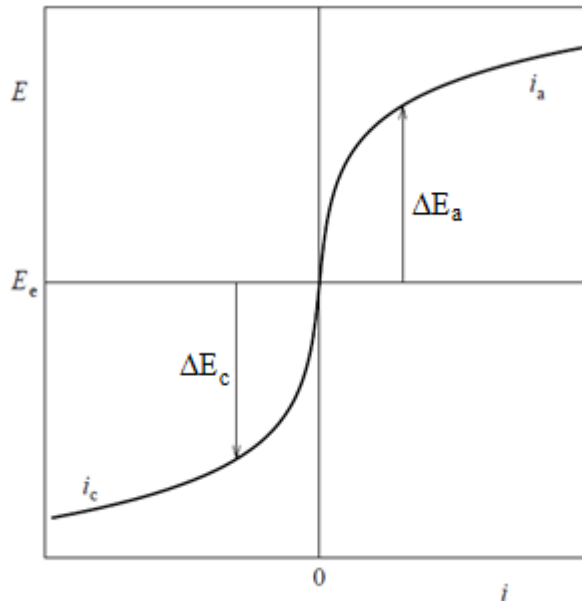


Figura 2.18 – Curva de polarização.
(Adaptado de WOLYNEC, 2003)

2.7.5.2 VOLTAMOGRAMA DE POLARIZAÇÃO MONOLOGARÍTMICA

Abordando a equação de Tafel, que é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E versus $\log |i|$. A vantagem desse diagrama está em que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é uma reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação anteriormente discutidos. Logo os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i é a interseção das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e (PONTE, 2003).

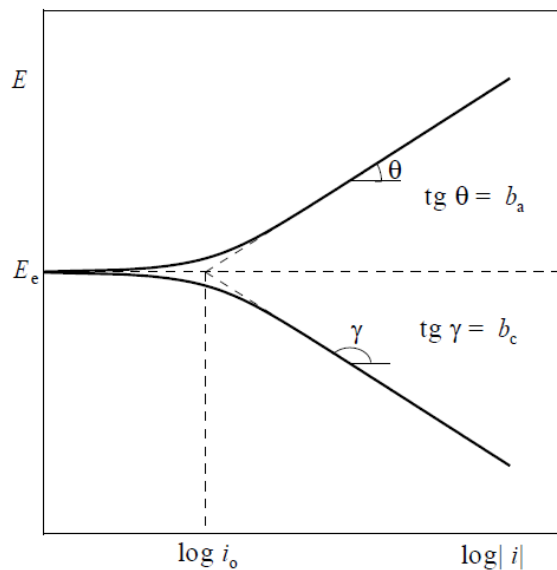


Figura 2.19 – Curva monologarítmica de polarização.
(WOLYNEC, 2003)

2.8 MÉTODO DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Visando a investigação do eletrodo em estudo frente um ambiente agressivo a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência constitui-se um excelente método para análise. Tal método foi descrito por (MANSFELD, 1988) é conhecido como método de espectroscopia de impedância eletroquímica ou impedância eletroquímica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é muito utilizada como um instrumento eficaz para o estudo e compreensão da corrosão de metais, constituindo-se, atualmente, em uma das ferramentas mais empregadas pelos pesquisadores para a investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas.

Tal técnica baseia-se na aplicação de uma onda perturbadora, em potencial ou em corrente, de pequena amplitude e com aplicação em diferentes frequências sobre um eletrodo de trabalho em estado estacionário, permitindo assim o cálculo da impedância como a razão entre a perturbação e a resposta do sistema submetido a esta perturbação. Este método é amplamente utilizado em caracterizações de sistemas eletroquímicos, determinação da contribuição de processos individuais no eletrodo ou eletrólito, investigação da dinâmica de cargas acumuladas ou móveis nas regiões de interface, estudos de propriedades intrínsecas ou estímulos externos que influenciem na condutividade de um sistema, entre outras aplicações (EG&G).

A grandeza impedância ou resistência pode ser considerada como uma oposição ao fluxo de elétrons. Em um circuito de corrente contínua, apenas a resistência produz este efeito, pois as reatâncias apresentam-se como elementos que abrem o circuito, no caso de capacitores, ou que representam curto circuito, no caso de indutores. Já em circuitos de corrente alternada, existe a presença de outros dois elementos, a capacitância e a indutância. A impedância de um circuito em corrente alternada é a combinação de todos estes elementos elencados: resistência, capacitância e indutância. A oposição ao fluxo de elétrons causado pela capacitância e indutância é denominada de reatância, simbolizada por Z_i e medida em Ω (MANSFELD, 1988).

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes (WOLYNEC, 2003):

- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas através de uma mesma medida;
- Aplicação de sinais de pequena amplitude que não ocasionem perturbação as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudo das reações de corrosão e consequentes taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.

Por se tratar de um método eletroquímico de extrema sensibilidade, a impedância eletroquímica apresenta três critérios de confiabilidade sumo importantes (MAREK, 1992):

- Manutenibilidade da linearidade da resposta temporal do processo eletroquímico em estudo, ou seja, o sistema não sofrerá nenhum tipo de perturbação externa a qual não esteja envolvida quando da aplicação do método, tais como vibrações, oscilações de tensão, etc;
- Causalidade, isto é, uma única resposta à perturbação do sistema deve necessariamente corresponder a um único estímulo imposto a este mesmo sistema;
- Estabilidade temporal, que condiz respeito ao sistema em permanecer estável no tempo, ou seja, com suas características físicas não variantes.

2.8.1 SISTEMAS ELÉTRICOS ALTERNADOS E IMPEDÂNCIA

Em um circuito elétrico alternado, o potencial elétrico, E , varia com o tempo, t , de acordo com a expressão ondulatória:

$$E(t) = E_{pk} \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.10)$$

Sendo E_{pk} o valor de pico da magnitude da tensão aplicada e ω a velocidade angular desta onda, onde $\omega = 2\pi \cdot f$, sendo f a frequência com que o sistema elétrico alternado oscila, medida em hertz. Em um circuito a resposta da aplicação desta tensão resulta na corrente elétrica que também oscila no tempo, conforme o equacionamento a seguir:

$$I(t) = I_{pk} \cdot \text{sen}(\omega t \pm \phi) \quad (2.11)$$

Sendo I_{pk} o valor de pico da magnitude da resposta da corrente e ϕ a defasagem angular da corrente em relação ao potencial, conhecido como ângulo de fase. Tão logo a relação entre as duas grandezas apresentadas condiz respeito à proporção elucidada na lei de Ohm, que apresenta a impedância Z , em Ω .

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (2.12)$$

Da teoria de circuitos elétricos e do estudo dos números complexos pode representar a impedância eletroquímica como:

$$Z = Z_r \pm jZ_i \quad (2.13)$$

Onde Z_r condiz respeito à parte real da impedância complexa Z , ou seja, apresenta a parcela de componente elétrico com característica resistiva. Já jZ_i é à parte imaginária, ou a parcela referente a reatância da impedância que pode ter natureza capacitiva ou indutiva, dependendo do sinal deste termo.

Já a defasagem angular que expressa o atraso ou adiantamento entre as ondas de tensão e corrente é representada pela equação 2.14.

$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (2.14)$$

E desta forma a impedância, em ohms, pode-se apresentar com notação de fasor¹³:

$$Z = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \angle \pm \phi \quad (2.15)$$

2.8.2 MEDIÇÃO DA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A medição da impedância eletroquímica é realizada com a resposta em corrente alternada à célula eletroquímica através de aplicação de uma tensão também alternada. O potencial alternado a uma determinada faixa de frequências é aplicada ao eletrodo de trabalho através da ação de um potenciostato, figura 2.20.

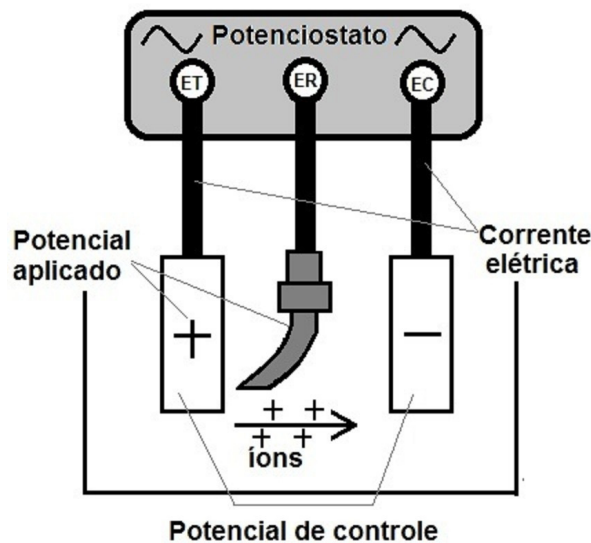


Figura 2.20 – Medição da impedância eletroquímica.
(Adaptado de WOLYNEC, 2003)

2.8.2.1 FUNÇÃO DE EXCITAÇÃO PARA VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS

A função de excitação refere-se à forma do sinal de potencial de entrada que aplicado sobre o sistema irá receber determinado sinal de resposta em corrente. A

¹³ Fasor: é a representação no tempo invariante de uma função senoidal, no caso, impedância, de amplitude Z , frequência ω e fase ϕ .

varredura de potencial em frequências, ou espectroscopia por impedância eletroquímica, realizada sobre uma célula eletroquímica possui como função de excitação a expressão dada na equação 2.10, representada na figura 2.21.

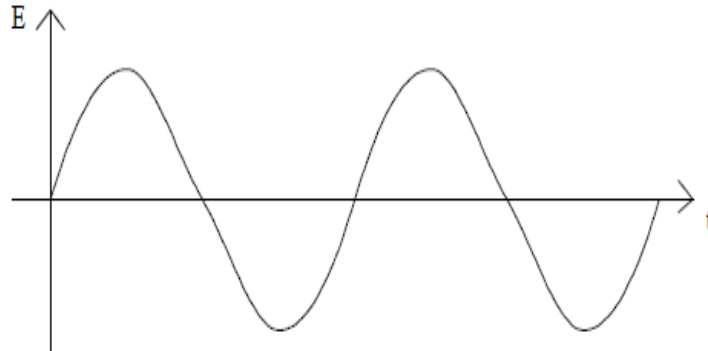


Figura 2.21 – Função de excitação do potenciostato para varredura em frequências.

A curva oval que apresenta a função excitação imposta ao sistema eletroquímico e sua curva de resposta a tal sinal, concebidas através do método da impedância eletroquímica é representada pela curva Lissajous¹⁴, figura 2.22.

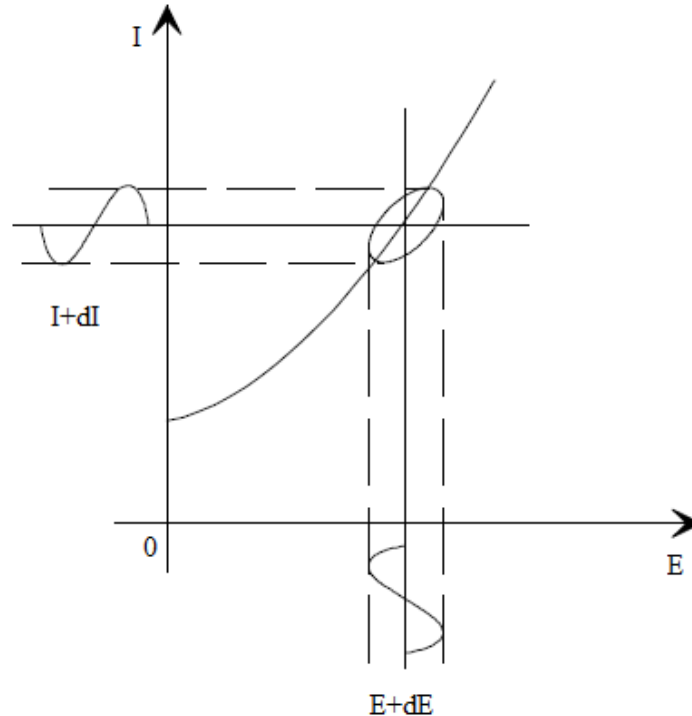


Figura 2.22 – Curva Lissajous utilizada pelo método de impedância eletroquímica. (GAMRY INSTRUMENTS)

¹⁴ Curva Lissajous: representa uma curva elipsoide produzida por um sistema de equações paramétricas que descreve um complexo movimento harmônico, no caso as funções dadas através das equações 2.10 e 2.11.

2.8.3 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Como já mencionado o método de impedância consiste na aplicação de um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência. Neste caso a interface metal-eletrólito de um eletrodo de trabalho pode ser modelada por um circuito elétrico equivalente, conforme mostrado a seguir.

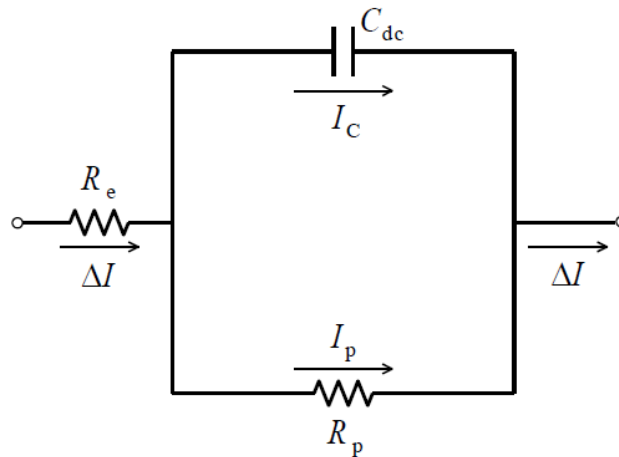


Figura 2.23 – Circuito elétrico equivalente da interface metal-eletrólito. (WOLYNEC, 2003)

Os componentes elencados no circuito representam (WOLYNEC, 2003):

- R_e – resistência ôhmica do eletrólito, a qual representa um processo físico de transferência de carga, ou seja, é a resistência associada ao fluxo de corrente no eletrólito, condutor iônico, é dependente da solução iônica, da concentração de íons, do tipo de íons e da temperatura;
- R_p – resistência de polarização que é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, a qual representa um processo físico de transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo de trabalho e que determina a taxa de reação de corrosão, tão logo está aliada à densidade de corrente faradaica para transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo/eletrólito em um dado momento;
- C_{dc} – capacitância da dupla camada, considerado como um capacitor verdadeiro, pois ele representa uma distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado temos as cargas do metal e de outro, as cargas dos íons no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman.

Ao se aplicar, entre os terminais desse circuito, uma diferença de potencial ΔE teremos um fluxo de corrente ΔI , que se bifurcará nas correntes I_p e I_c .

Tão logo é possível demonstrar que a impedância equivalente do circuito em evidência pode ser dada por (WOLYNEC, 2003):

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (2.16)$$

Multiplicando pelo conjugado complexo obtém-se a equação a seguir:

$$Z = \left(R_e + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} \right) - j \left(\frac{\omega R_p^2 C_{dc}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} \right) \quad (2.17)$$

Eliminando ω da equação acima, apresenta-se uma equação de um círculo de raio $0,5.R_p$ e centro no eixo $Z_r = R_e + 0,5.R_p$.

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.18)$$

Em um processo de corrosão que pode ser representado pelo circuito equivalente da figura 2.23, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$, determinados pela técnica de impedância em corrente alternada, deverão satisfazer a expressão 2.18 (WOLYNEC, 2003).

Entretanto em alguns casos para o modelamento proposto pela figura 2.23 há o surgimento de mais uma componente, a chamada impedância de Warburg, Z_w , em ohms, a qual faz alusão à continuidade do processo corrosivo, sendo esta parcela devida ao controle por transporte de massa por difusão resultada do transporte de espécies devido à ação de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração das substâncias envolvidas (TICIANELLI et GONZALEZ, 2005).

O circuito elétrico equivalente para este novo modelo, o qual contempla a presença da impedância de Warburg é apresentado na figura 2.24.

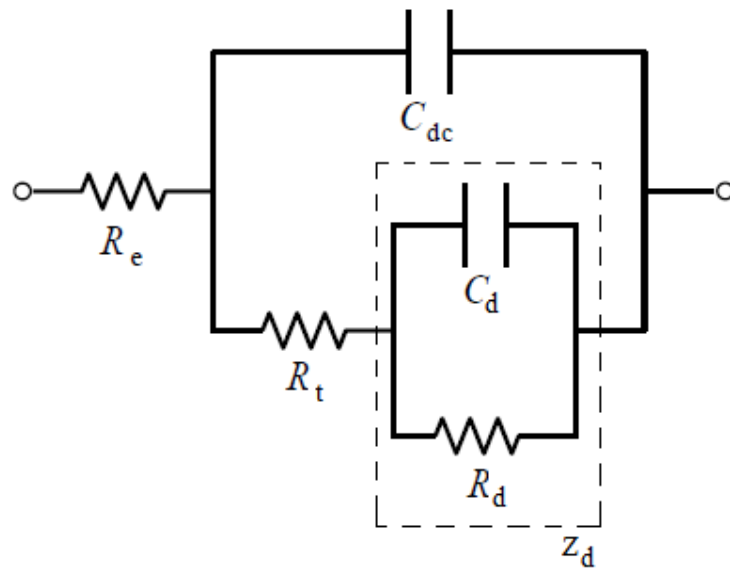


Figura 2.24 – Circuito elétrico equivalente com a parcela referente ao efeito da impedância Warburg. (Adaptado de WOLYNEC, 2003)

Nota-se que a impedância de Warburg, Z_d , apresenta mais dois componentes que podem se associados à elementos de circuitos elétrico, sendo uma parcela relativa ao domínio real, resistência e a outra relativa ao domínio imaginário, reatância, denominadas (WOLYNEC, 2003):

- R_d – pseudo-resistor ôhmico relativo a processo difusional de espécies¹⁵ devido a ação de um gradiente de concentração;
- C_d – pseudo-capacitor referente a processo migracional de espécies carregadas devido a existência de um gradiente de potencial.

2.8.4 MODELAMENTOS GRÁFICOS

De forma a expressar a análise experimental os seguintes gráficos podem ser representados (WOLYNEC, 2003):

- Representação de Nyquist, representação em diagrama de um semicírculo de eixos $-Z_i$ versus Z_r ;
- Representação linear, quando a representação através de semicírculo não é viável devido à dispersão dos resultados;
- Representação monologarítmica, através da plotagem dos gráficos de Z_r versus $\log \omega$ e de $-\omega.Z_i$ versus $\log \omega$;

¹⁵ Espécies: nomeação genérica dada a espécies elementares: átomos, grupo de átomos, moléculas.

- Representação de Bode, construídas através do \log da magnitude de Z versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$.

Comumente as representações de Nyquist e de Bode são amplamente utilizadas nos trabalhos acadêmicos e são descritos a seguir.

2.8.4.1 DIAGRAMA DE NYQUIST

O diagrama de Nyquist consiste em uma série de pontos representado a grandeza e a direção do vetor impedância para uma dada frequência. O diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde se encontra no eixo das abscissas a parcela real, componentes resistivos; e no eixo das ordenadas a parcela imaginária, que consiste nos componentes indutivos e capacitivos.

O diagrama de Nyquist apresenta algumas vantagens, sendo a principal que o formato do gráfico torna fácil à visualização dos efeitos das resistências ôhmicas presentes no processo eletroquímico. Permitindo assim a fácil realização da extrapolação do semicírculo para a esquerda, caso tenham-se dados suficientes a altas frequências, tocando-se o eixo real para leituras de R_e , R_t e R_d .

Para um processo corrosivo que satisfaz o circuito elétrico equivalente da figura 2.23 e, portanto, a equação 2.18, o diagrama de Nyquist terá o aspecto indicado na figura 2.25 a seguir no qual se observa a semicircunferência já discutida nos equacionamentos.

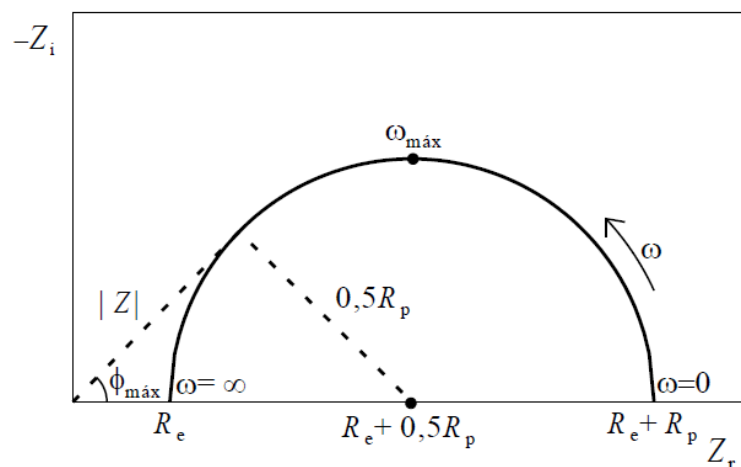


Figura 2.25 – Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo. (WOLYNEC, 2003)

Pelo diagrama verifica-se que a representação é um semicírculo de raio $0,5.R_p$ e centro em $R_e + 0,5.R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega=0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que ω é crescente, os pontos se deslocam para a esquerda, passando pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$.

Já para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e , tendo então validado a expressão:

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C_{dc} \cdot R_p} \quad (2.19)$$

E o valor da resistência de polarização, R_p , pode ser determinado também a partir do máximo valor do ângulo de fase $\phi_{m\acute{a}x}$, correspondente ao valor de magnitude de Z através da relação a seguir:

$$R_p = 2 \cdot |Z| \cdot \text{tg} \phi_{m\acute{a}x} \quad (2.20)$$

Já para um processo corrosivo que satisfaz o circuito elétrico equivalente da figura 2.24, com a presença da impedância de Warburg, o diagrama de Nyquist apresentará a configuração apresentada a seguir.

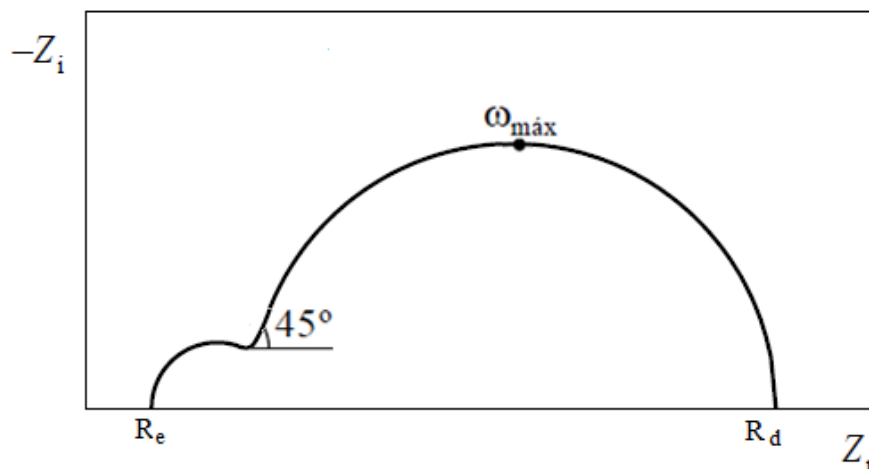


Figura 2.26 – Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo contemplando a parcela referente ao efeito da impedância difusional semi infinita.
(Adaptado de WOLYNEC, 2003)

2.8.4.2 DIAGRAMA DE BODE

O diagrama de Bode consiste num plano de eixos ortogonais, onde se encontram no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância, em ohms, e o ângulo de fase, em graus; e no eixo das abcissas, o logaritmo da frequência angular, em rad/s ou frequência em Hz. Tão logo os diagramas de Bode de módulo da impedância e de fase representam formas de caracterização de sinais no domínio da frequência. Em circuitos de corrente alternada o módulo da impedância é dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (2.21)$$

Observa-se no diagrama da figura 2.27 que para frequências intermediárias, o módulo de Z é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais, uma reta com declive $s=-1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega=1$, ou $\log \omega=1$, pois se pode provar que neste caso o módulo de $Z = \frac{1}{C_{dc}}$.

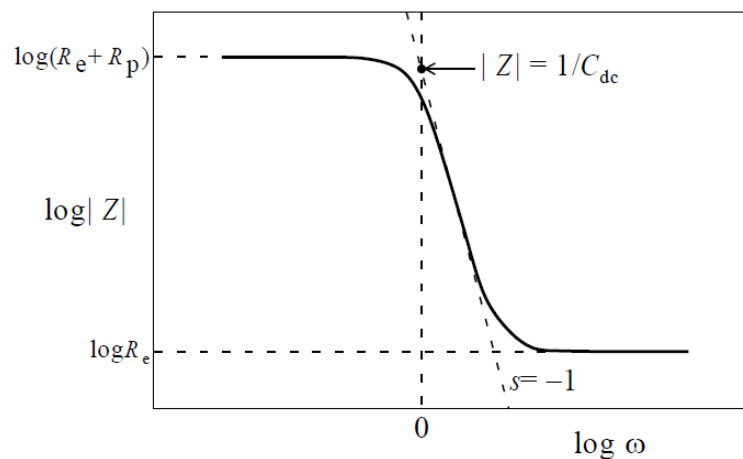


Figura 2.27 – Diagrama de Bode típico dos valores de impedância pela frequência para um processo corrosivo. (WOLYNEC, 2003).

Tão logo a representação da figura 2.27 considera-se a base do sistema de monitoramento de corrosão proposta por (HARUYAMA et TSURU, 1981), que

orienta a determinação do módulo de Z a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama de Bode.

Já outra representação típica do diagrama de Bode refere-se a diagramação do ângulo de fase pelo logaritmo da frequência, conforme vislumbra a figura a seguir.

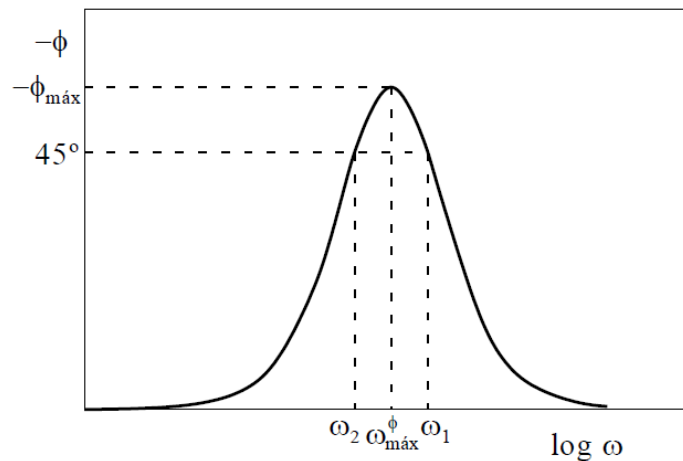


Figura 2.28 – Diagrama de Bode do ângulo de fase pela frequência para um processo corrosivo. (WOLYNEC, 2003).

A qual apresenta para o ângulo de defasagem de fase:

$$\phi = \arctg \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_e + R_p + R_e (\omega C_{dc} R_p)^2} \right] \quad (2.22)$$

Desta forma verifica-se que para $\phi_{máx}$ é o máximo ângulo de fase mencionado na representação de Nyquist e o valor de ω que o determina é designado como $\omega_{máx}^{\phi}$. Os valores ω_1 e ω_2 são os valores de ω correspondentes ao valor de $\phi = -45^\circ$, e eles podem ser determinados a partir da equação a seguir como sendo iguais a:

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2.R_e.C_{dc}} \pm \frac{1}{2.R_e.R_p.C_{dc}} \cdot \sqrt{R_p^2 - 4.R_e.R_p - 4.R_e^2} \quad (2.23)$$

As equações 2.22 e 2.23 podem ser utilizadas para calcular os valores de R_p , R_e e C_{dc} . Quando R_p e R_e se apresentam com mesma magnitude, a análise dos dados de impedância com base na representação de Bode é difícil visualização. Tão logo o valor de máximo de fase é dado por:

$$\phi_{m\acute{a}x} = \arctg \left[\frac{R_p}{2 \cdot \sqrt{R_e \cdot (R_e + R_p)}} \right] \quad (2.24)$$

A frequ\^encia m\^axima \^e obtida quando:

$$\omega_{m\acute{a}x}^\phi = \frac{1}{C_{dc} \cdot R_p} \cdot \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_e}} \quad (2.25)$$

Nota-se pelas equa\~oes 2.24 e 2.25, que se R_p for mantido constante e o valor de R_e for aumentado, tanto $\phi_{m\acute{a}x}$ como $\omega_{m\acute{a}x}^\phi$ ir\~ao diminuir.

Sabido \^e que nem sempre \^e poss\^ivel realizar medidas em frequ\^encias muito baixas, devido a ru\^idos e sinais esp\^urios, as quais s\~ao necess\^arias para a obten\~cao do semic\^irculo para um sistema com taxa de corros\~ao muito baixa e ou devido a uma elevada capacit\^ancia, a representa\~cao de Bode pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequ\^encia para o ponto de inflex\~ao em $\phi=45^\circ$ e, dessa forma, permitir a determina\~cao de R_p .

Segundo (MANSFELD, 1988) o diagrama de Bode representa a alternativa que permite a visualiza\~ao de tempos de medidas mais longos associados com as determina\~oes em baixa frequ\^encia. Al\^em disso, o gr\~afico de $\log |Z|$ versus $\log \omega$, alcan\~ca uma extrapola\~ao mais precisa dos dados em frequ\^encias mais altas, sendo o formato apresentado pelo diagrama de Bode muito \^util quando os dados dispersos impedem o ajuste adequado do semic\^irculo de Nyquist.

Em geral, o diagrama de Bode fornece uma descri\~ao mais sucinta dos sistemas eletroqu\^imicos com comportamento dependente da frequ\^encia que o diagrama de Nyquist, no qual os valores das frequ\^encias est\~ao impl\^citos.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Sob o aspecto de analisar e propor uma metodologia para diagnóstico do estado corrosivo de um eletrodo de aterramento cobreado enterrado presente em sistemas elétricos energizados o presente capítulo discorre sobre a concepção dos materiais e métodos de pesquisa para modelamento do sensoriamento do estado de corrosividade através da constituição dos parâmetros elétricos do metal em estados distintos de superfície em um sistema eletroquímico induzido e monitorado, conforme aspectos apresentados no diagrama abaixo.

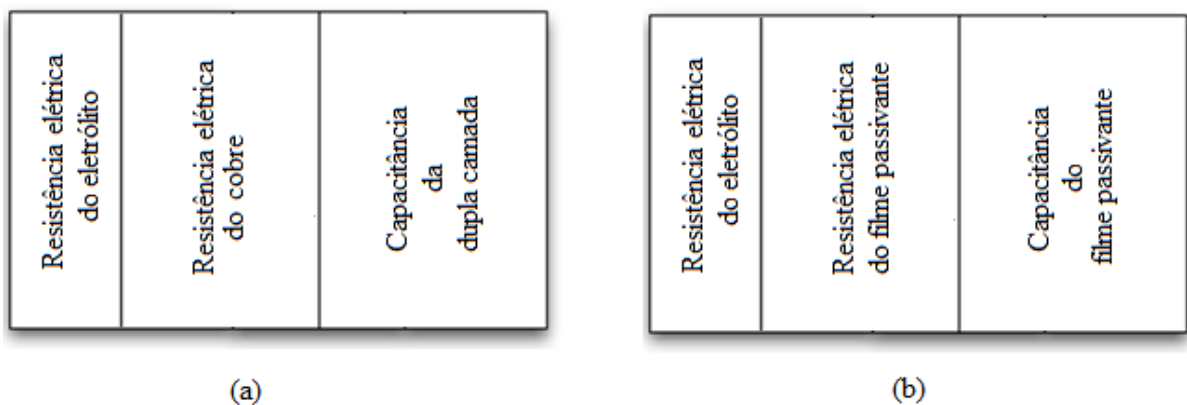


Figura 3.1 – Diagrama de blocos dos parâmetros elétricos do sistema eletroquímico proposto: (a) eletrodo de cobre em estado polido e (b) eletrodo de cobre em estado oxidado.

Para tanto o levantamento dos parâmetros elétricos do metal em estados distintos seguirá a sequência experimental de ensaios e levantamento de dados:

- Determinação das condições de contorno para estudo da célula eletroquímica a ser desenvolvida: eletrólito e eletrodos;
- Caracterização do comportamento da célula eletroquímica através de voltametrias em circuito aberto e varredura linear de potenciais;
- Caracterização do comportamento da célula eletroquímica nas regiões de polarização e oxidação do cobre, através do estudo por voltametrias de impedância eletroquímica;
- Modelagem dos circuitos elétricos da célula eletroquímica em condições de polarização e oxidação do cobre;
- Modelo proposto de circuito eletroquímico nas condições pré-estabelecidas;

- Verificação experimental da resposta do modelo proposto a sinais elétricos induzidos em frequência determinadas.

3.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Neste tópico será discutida a constituição da célula eletroquímica a qual possibilitará a experimentação que visará à caracterização do metal de estudo.

3.1.1 DETERMINAÇÃO DO ELETRÓLITO DE PASSIVAÇÃO

Com a finalidade de levantar os parâmetros elétricos do cobre em regiões de polarização e oxidação verificou-se a necessidade de determinação do eletrólito que possibilitará a análise referida de forma a obter as regiões de redox do cobre de forma clara e distintas em determinadas condições. Neste contexto o controle das variáveis termodinâmicas é essencial, logo a determinação do eletrólito deve possuir como referência o diagrama de Pourbaix para o cobre em solução aquosa, o qual representa graficamente as possíveis fases de equilíbrio estáveis do metal em estudo.

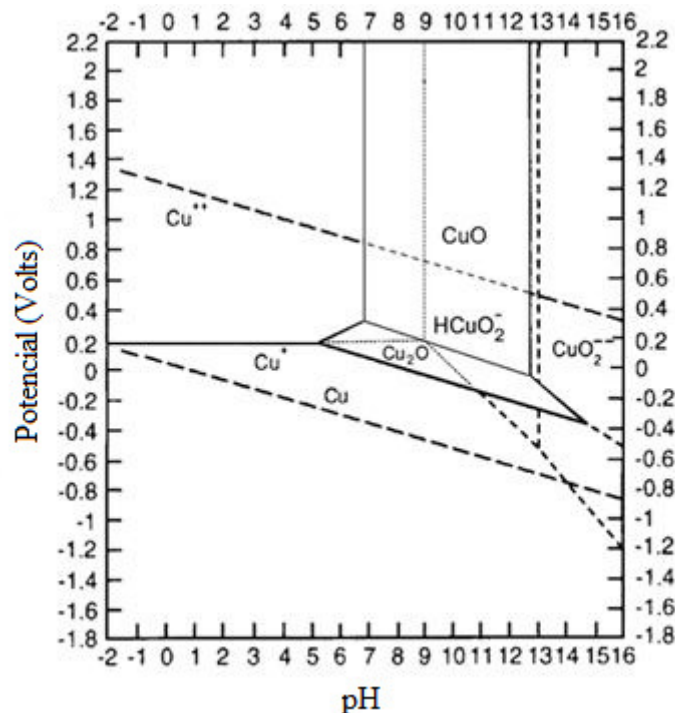


Figura 3.2 – Diagrama de Pourbaix a 25°C para um sistema Cu-H₂O.
(Adaptado de STEIGERWALD ET AL., 1995)

Os diagramas de Pourbaix se constituem verdadeiros mapas termodinâmicos ou diagramas de fases isotérmicos onde se pode encontrar as condições de determinado metal de estudo imposto em um sistema de corrosão sob função de seus potenciais eletroquímicos e pH. Logo é de se esperar a existência deste metal nas diferentes formas físico-químicas quando em contato com o meio aquoso, seja em estado metálico, iônico (dissolvido), ou ainda sub produtos formados pela corrosão em forma de óxidos ou hidróxidos.

De acordo com o diagrama de Pourbaix da figura 3.2 para um sistema de cobre em água, o metal é mais susceptível à corrosão se o eletrólito é altamente ácido, isto é, com pH inferior a 5, ou altamente básico, com pH superior a 12,5.

Neste caso o eletrólito deverá constituir ao sistema um pH entre 6 a 12, pois é favorável a análise esperada, uma vez que apresenta uma maior probabilidade da ocorrência da passivação do eletrodo e conseqüentemente a formação de filme passivante, Cu_2O ou CuO , evitando a dissolução de cobre das áreas de reentrâncias do eletrodo estacionário de trabalho. Dentre deste contexto optou-se como eletrólito um sal inorgânico solúvel em água, o bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , com pH de 8,3 em solução de água deionizada¹⁶, com concentração de 84,01 g/L ou 1M a 25°C.

3.1.2 DETERMINAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

O sistema eletroquímico desenvolvido será composto por uma célula eletroquímica a três eletrodos estacionários de intercalação iônica presentes em uma cuba eletrolítica de vidro pirex.

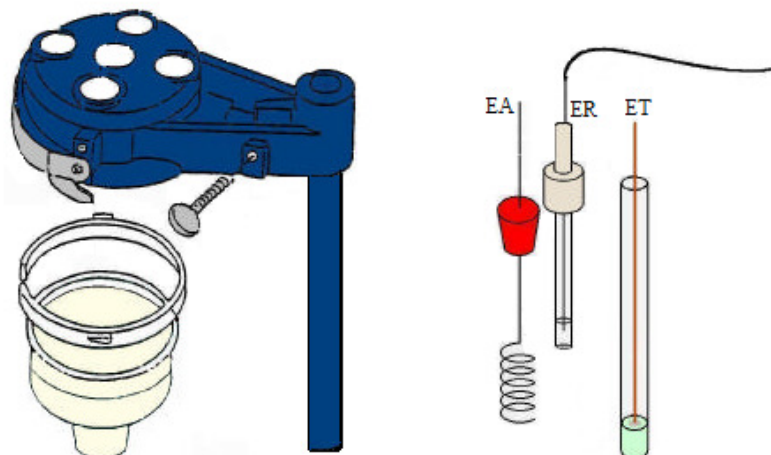


Figura 3.3 – Célula eletroquímica convencional a três eletrodos.

¹⁶ Deionização é um processo comumente utilizado em laboratórios e indústria para produzir solventes puros, isentos de íons, com grande destaque para a água.

A figura 3.3 propõe o sistema em referência, para o qual se adotará uma cuba de vidro Pirex™, modelo K0064, com capacidade para 50 a 100 ml de eletrólito e uma tampa contendo cinco orifícios, modelo RDE0010, que possuem função de sustentação dos eletrodos estacionários, os quais ficarão submersos pelo eletrólito.

3.1.2.1 DETERMINAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos a serem utilizados são especificados a seguir.

- Eletrodo de trabalho em camada fina porosa de cobre eletrolítico, pureza $\geq 99,96\%$, com diâmetro de circunferência de 4 mm e área de superfície exposta em solução de $\pi \cdot (2 \cdot 10^{-3})^2 = 12,56 \mu\text{m}^2 = 0,1256 \text{ cm}^2$ em capilar recipiente contendo resina selante em seu terminal;
- Como a solução determinada apresenta pH de 8,3 optou-se pela utilização do eletrodo de referência em calomelano saturado $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ imerso em eletrólito de KCl ;
- Eletrodo auxiliar em platina, metal inerte quimicamente e mais nobre que o cobre, com área espiralada visando possuir maior superfície de abrangência e dessa forma permitir a sua não polarização através da manutenibilidade de potencial constante.

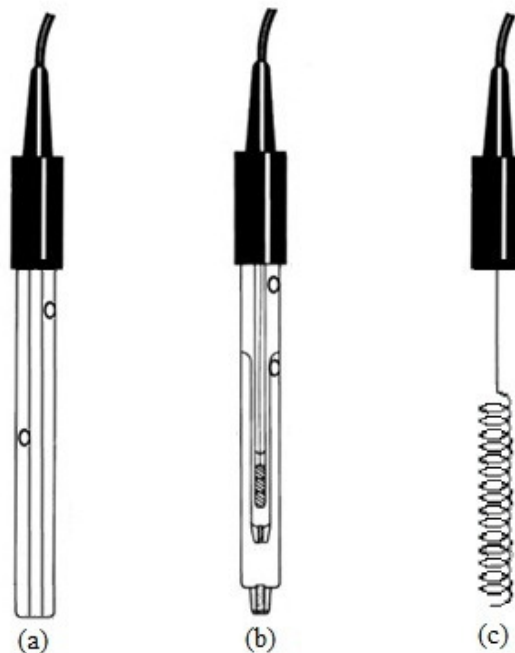


Figura 3.4 – (a) Eletrodo de trabalho em cobre, (b) eletrodo de referência em calomelano saturado por KCl, (c) eletrodo auxiliar em platina espiralada.

3.1.2.2 CONSTITUIÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica constituída é apresentada na figura a seguir, sendo que todos os ensaios experimentais foram realizados em ambiente controlado e monitorado à temperatura de 21 °C e umidade relativa do ar em torno de 50%. Já as condições do eletrólito foram monitoradas durante o início de cada ensaio, sendo realizada através da utilização de um pH-metro WTW, modelo 330i.

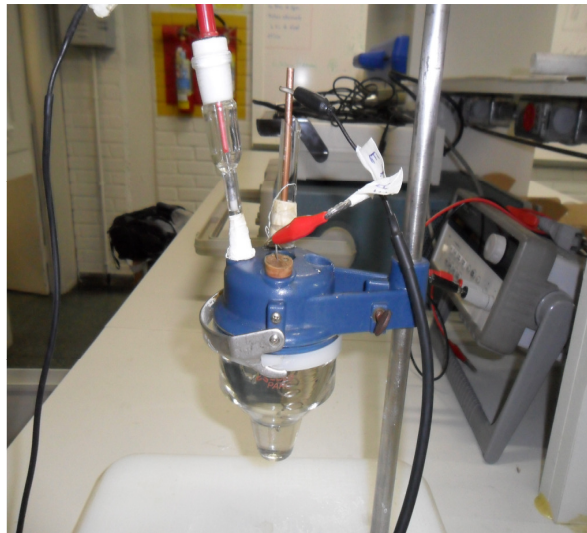


Figura 3.5 – Célula eletroquímica constituída.

3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

A caracterização do eletrodo de cobre será realizada através do uso das técnicas eletroquímicas tradicionais já discutidas e elencadas.

3.2.1 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA LINEAR DE POTENCIAIS

A metodologia de ensaios a ser aplicada apresentará a sequência a seguir, tendo como objetivos:

- Realização de ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), conforme a norma ASTM G-59 de 1997 para determinação do potencial de equilíbrio do sistema misto constituído;
- Voltametria por varredura de potencial linear a taxa de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com variação de potenciais entre -1V a 1V para conhecimento do comportamento redox do

metal na célula eletroquímica. Tal técnica busca informações qualitativas e quantitativas do sistema eletroquímico constituído sendo obtida a partir do registro de curvas de densidade de corrente e de potenciais. Na voltametria o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é o parâmetro de controle sendo variado de forma sistemática com intuito de realizar uma reação redox sobre eletrodo de estudo. Já a densidade de corrente é resultante da transferência de elétrons que ocorre durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas, existentes sobre a superfície do eletrodo de trabalho;

- Determinação da resistência a polarização linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação do comportamento linear do cobre em torno do potencial de E_{corr} e com velocidade de varredura mínima, de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para garantir o equilíbrio das reações.

3.2.2 EQUIPAMENTO UTILIZADO

O equipamento a ser utilizado para a realização da voltametria por potencial linear é composto por um potenciostato e galvanostato da Microquímica Automação Ltda, modelo MQPG-01, acoplado a uma interface MQI12/8PC-C e a um *software* aplicativo MQPG-EXE, que permite a realização de várias técnicas de análise eletroquímica. A figura 3.6 a seguir apresenta a constituição do sistema eletroquímico em referência com a utilização do referido equipamento para a realização do ensaio de varredura de potenciais.

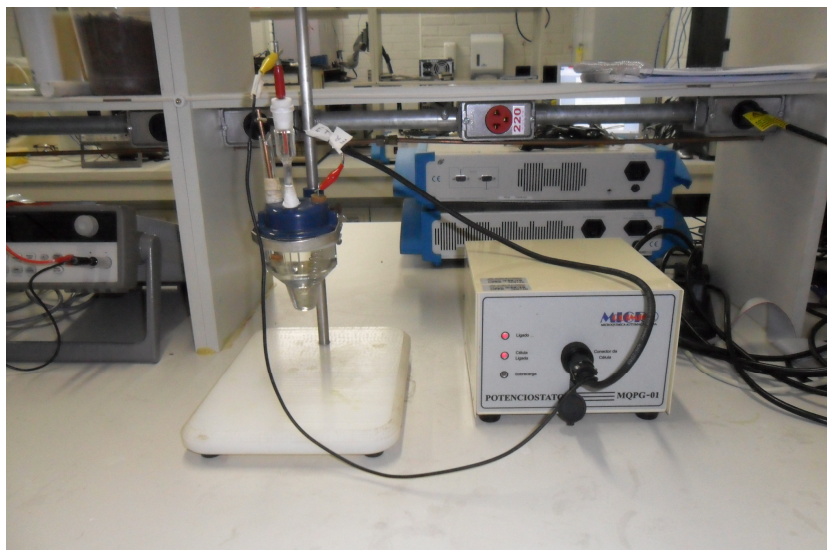


Figura 3.6 – Ensaio de voltametria de varredura linear.

3.2.3 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS

Já a fase da caracterização propriamente dita dos parâmetros elétricos do cobre com abrangência de todos seus componentes de circuito será realizada através do ensaio a seguir descrito:

- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que tem como princípio básico a aplicação de um potencial alternado controlado em diversas faixas de frequências, tendo como resposta valores de corrente alternada, podendo obter-se desta forma uma relação direta entre tais grandezas e conseqüentemente o valor da impedância.

3.3.1 EQUIPAMENTO ADOTADO

Para a realização da espectroscopia de impedância eletroquímica será utilizado um equipamento com controles potenciostático, galvanostático e ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) da Gamry Instruments, modelo de referência 600, com interface a computador via USB acoplado a *software* aplicativo ESA 410.

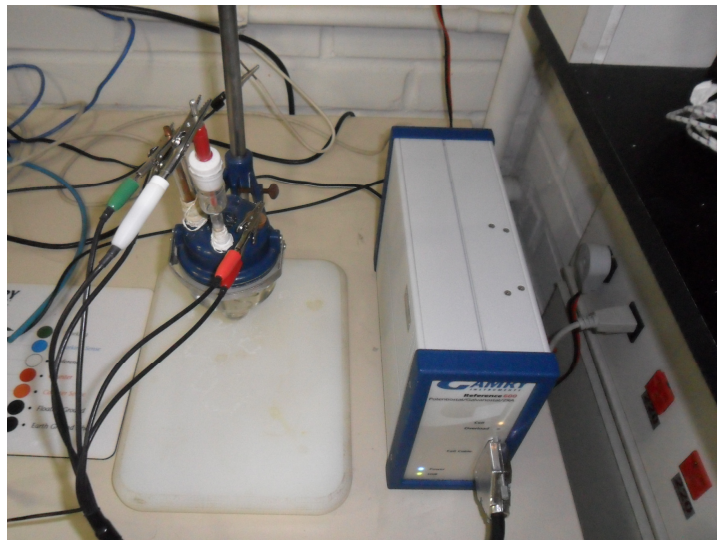


Figura 3.7 – Ensaio de espectroscopia por impedância eletroquímica.

Com o intuito da obtenção da repetibilidade experimental e conseqüente credibilidade científica a coleta dos dados durante os experimentos e todos os procedimentos durante os ensaios exploratórios foram realizados com intenção da duplicata experimental com foco na minimização de erros.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Determinadas a célula eletroquímica, seus eletrodos e eletrólito, bem como a metodologia das técnicas de ensaios, apresenta-se neste capítulo os resultados e as discussões obtidas na caracterização do comportamento do cobre nas distintas configurações de estado de superfície em solução aquosa de 1 mol de bicarbonato de sódio visando constituir o modelo de diagnóstico proposto.

4.1 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL LINEAR

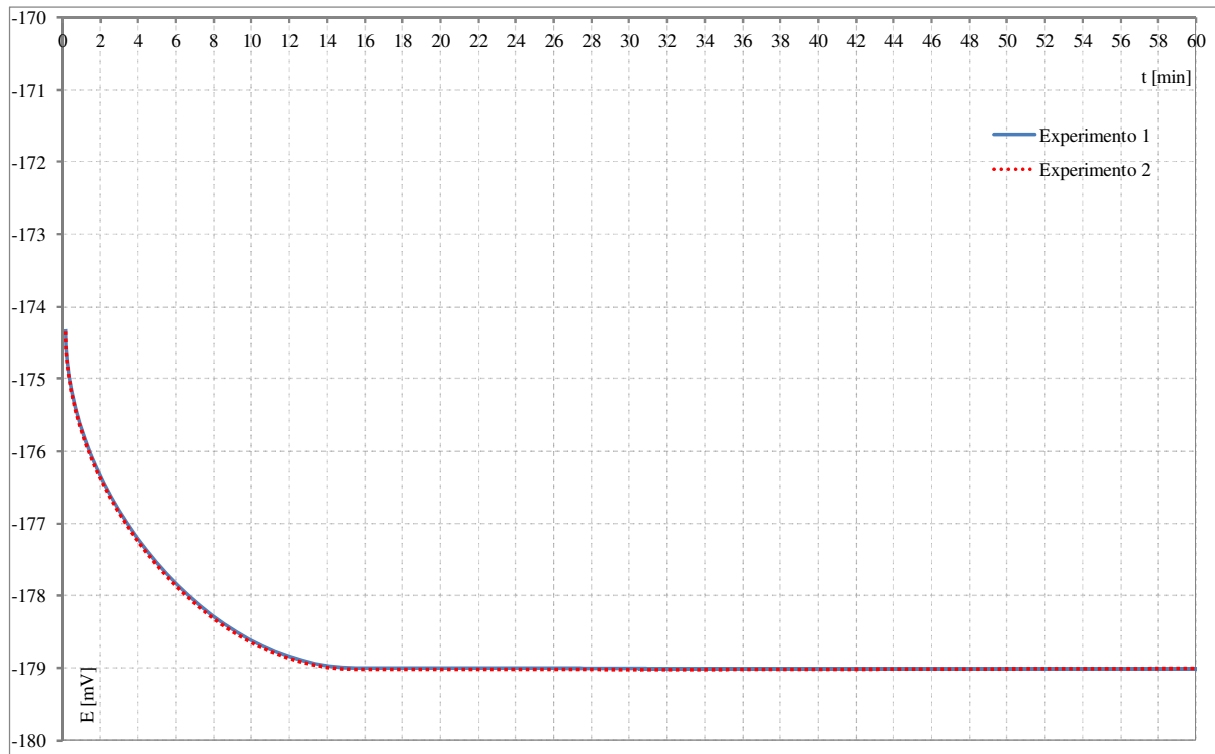
Inicialmente realizou-se o ensaio de potencial em circuito aberto (OCP) para posterior realização da voltametria de varredura linear com excitação diferencial triangular entre potenciais visando obter e analisar o comportamento redox do cobre na célula eletroquímica constituída.

4.1.1 ENSAIO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

De acordo com a norma ASTM G-59 de 1997 com o intuito de determinar o valor de potencial de equilíbrio da célula eletroquímica caracterizada realizou-se a medição de potencial de circuito aberto durante o decorrer de tempo de uma hora objetivando-se a atingir o patamar de potencial de equilíbrio do sistema misto em estudo.

Realizaram-se inicialmente o controle do pH do eletrólito e o tratamento da superfície de contato do eletrodo de trabalho com a finalidade de remoção de óxidos e impurezas pré-existentes através de polimento mecânico desta área de superfície envolvida através da utilização de lixa d'água com granulometria 600 e posterior lavagem com jato de água deionizada. Já os demais eletrodos presentes na célula eletroquímica também foram lavados com jato de água deionizada e a partir de então, ocorreu à composição da célula eletroquímica para a realização do ensaio. O gráfico 4.1, destacado na próxima página, apresenta o voltamograma de OCP realizado para o sistema em evidência.

Gráfico 4.1 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.



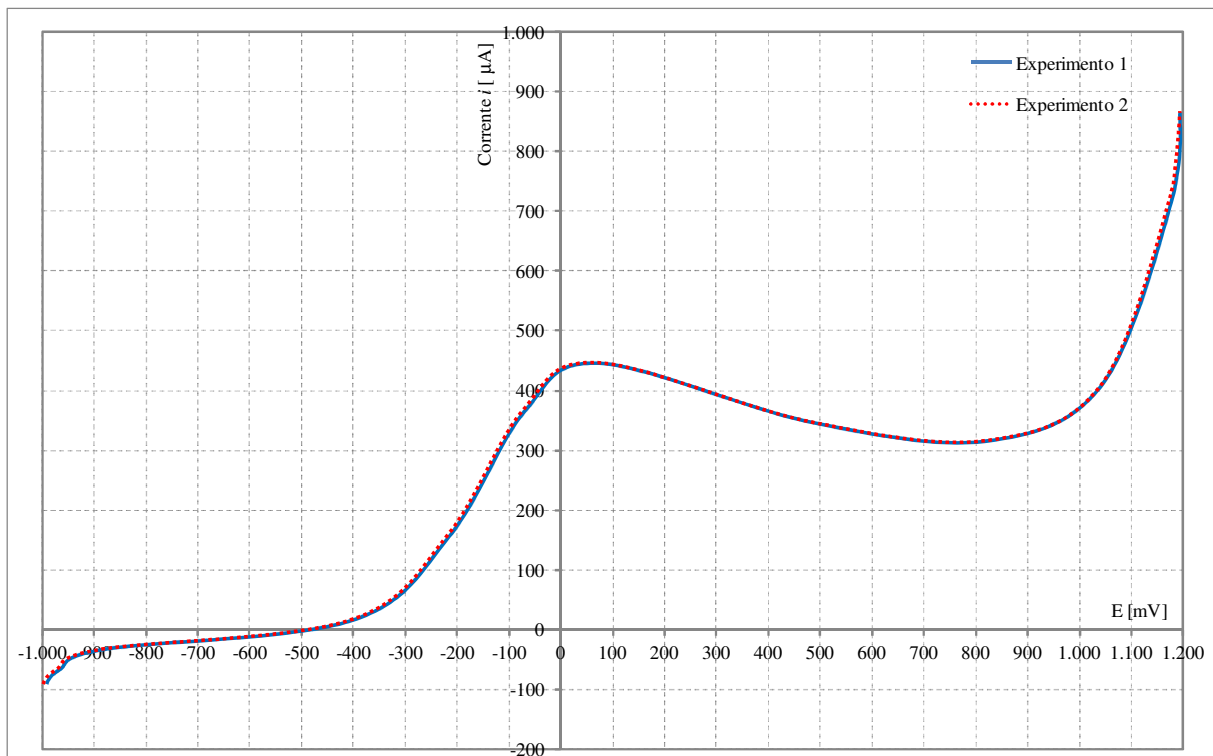
A mediana dos dados obtidos apresentou como valor do potencial de equilíbrio (E_0) de -179 mV para o eletrodo de cobre em relação ao eletrodo de referência em calomelano saturado em solução aquosa de um mol de bicarbonato de sódio. Para o sistema referencial eletroquímico, ou seja, em relação ao potencial de referência do eletrodo padrão de hidrogênio, que é de 242 mV em relação ao eletrodo de calomelano, o potencial de equilíbrio da célula eletroquímica é em torno de -421 mV .

4.1.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

Em ambiente controlado a temperatura de 21 °C e umidade relativa do ar em torno de 50% foi realizada a voltametria de varredura linear com função de excitação com potencial triangular pelo tempo com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, conforme apresentado na figura 4.2, sendo a varredura de potenciais compreendidas entre -1V a 1,2V com tempo para início de varredura de 30s, visando prover equilíbrio inicial das reações químicas do conjunto constituído. O volume de eletrólito utilizado em cada experimento foi em torno de 80 ml e não foi renovado.

Com os parâmetros pré-estabelecidos no potenciostato foi realizada a varredura de potenciais objetivando determinar o comportamento corrosivo do eletrodo de trabalho frente à célula eletroquímica constituída. O voltamograma a seguir apresenta a varredura dos potenciais, com o intuito de obter credibilidade à experimentação exploratória, a mesma foi obtida em duplicata.

Gráfico 4.2 – Voltamograma potenciodinâmico de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de potenciais de 50 mV.s^{-1} .



Através do presente voltamograma observa-se que para varredura de potenciais entre valores de -1V à aproximadamente -500 mV ocorre um comportamento catódico pelo eletrodo de cobre, já a partir de -500 mV ocorre um comportamento anódico, com valor de potencial de corrosão (E_{corr}) para o sistema misto na faixa de -500 mV. Tão logo quando o eletrodo de cobre ultrapassa tal valor de potencial passa a apresentar uma densidade de corrente anódica reduzida ou inexpressiva, que corresponde a um processo de corrosão desprezível, logo o metal está iniciando a etapa de passivação, ou seja, processo que resulta na formação de uma película de óxido altamente aderente e fina sobre a superfície do metal, que age como uma barreira protetora contra a continuação do processo de corrosão.

Nessa curva também se observa que entre potenciais compreendidos entre os valores de -400 mV a 50 mV o metal sofre uma dissolução crescente conforme prossegue a varredura de potenciais. A partir de aproximadamente 50 mV, a parcela de corrente atinge um ponto de máximo e depois há uma diminuição apreciável deste valor, instalando-se a passividade. A partir daí, por um intervalo de potenciais maiores, a corrente apresenta um suave declínio, quase constante, o que demonstra que ela não está sendo mais comandada pela varredura dos potenciais. Tal valor de corrente que continua circulando através da interface eletrodo/solução na presença do filme passivante mostra a presença da continuidade do processo da reação eletroquímica. Como esta corrente é razoavelmente constante ao longo do tempo e a espessura do óxido também se mantém constante, pode-se supor que há uma contínua formação de óxido na interface metal/óxido e uma equivalente dissolução do óxido na interface óxido/solução.

Já a partir de aproximadamente 800 mV aparece um ponto de mínimo na curva, constata-se então a ocorrência de uma forte oscilação da corrente sob o sistema com a verificação de um aumento brusco deste parâmetro, que é devido à etapa de transpassividade do metal propriamente dita, a qual corresponde à transformação de um óxido que se formou sobre o metal durante a passividade e que agora se transforma em íon solúvel ou provavelmente em outro óxido.

4.1.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL)

A resistência de polarização linear indica a resistência ôhmica a qual o cobre exposto à solução aquosa de bicarbonato de sódio oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo. Desta forma, tal qual como enunciada pela lei de ohm, quanto maior o valor da resistência de polarização, maior a dificuldade do material em sofrer corrosão quando da aplicação de um potencial, fato este que é esperado pelo cobre devido a sua posição apresentada na tabela 2.4, página 42, de eletromotividade de metais e sua grande utilização comercial no setor elétrico frente aos demais metais.

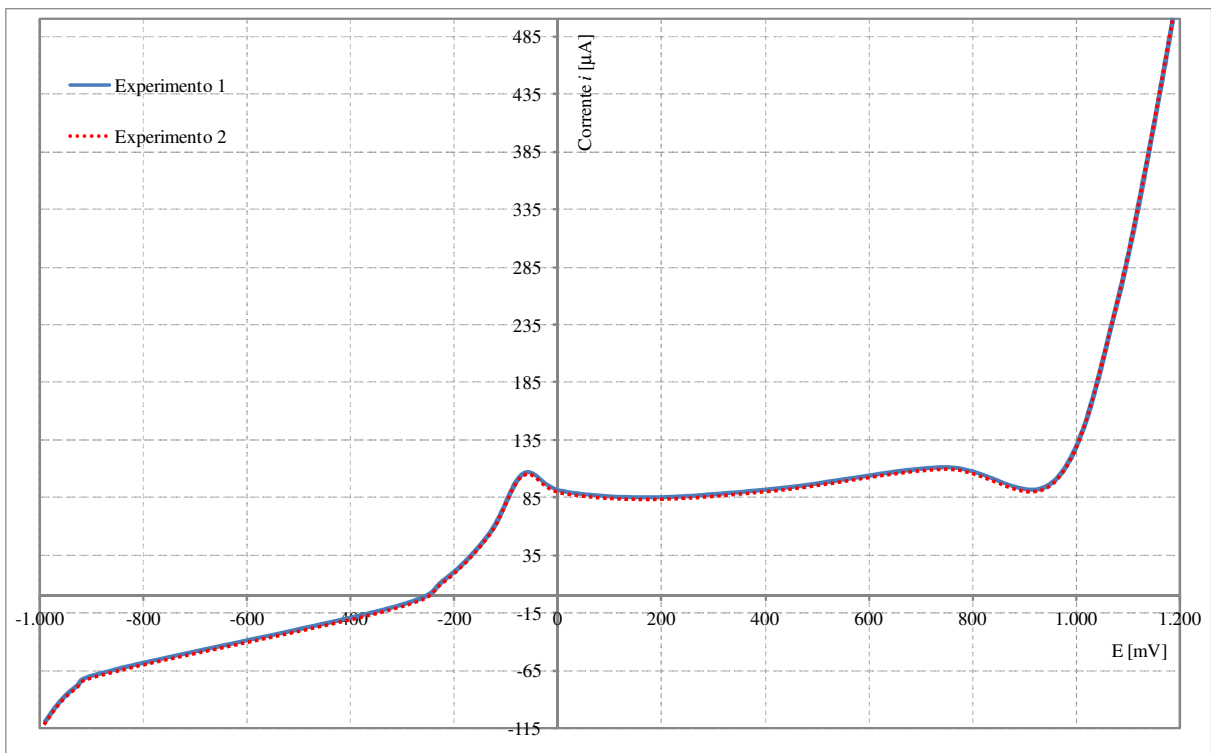
Com a finalidade de se determinar o valor de resistência de polarização do sistema em estudo, determinou-se a curva de polarização em uma estreita faixa de sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão, com o intuito que a presente curva potenciodinâmica obtida esteja compreendida na região de comportamento

linear para uma taxa de varredura tendendo a zero, como o determinado pela equação 2.7 e a normalização da ASTM.

A figura 4.3 apresenta o levantamento da curva potenciodinâmica experimental traçada sob uma baixa velocidade de varredura, em torno de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, o qual visa a garantia do equilíbrio das reações cinéticas envolvidas ao longo da varredura, ou seja sob regime quase estático. No início dos ensaios foi realizada pausa de tempo de 30s no potencial de -1 V com intuito de obter um equilíbrio nas reações químicas iniciais de ativação.

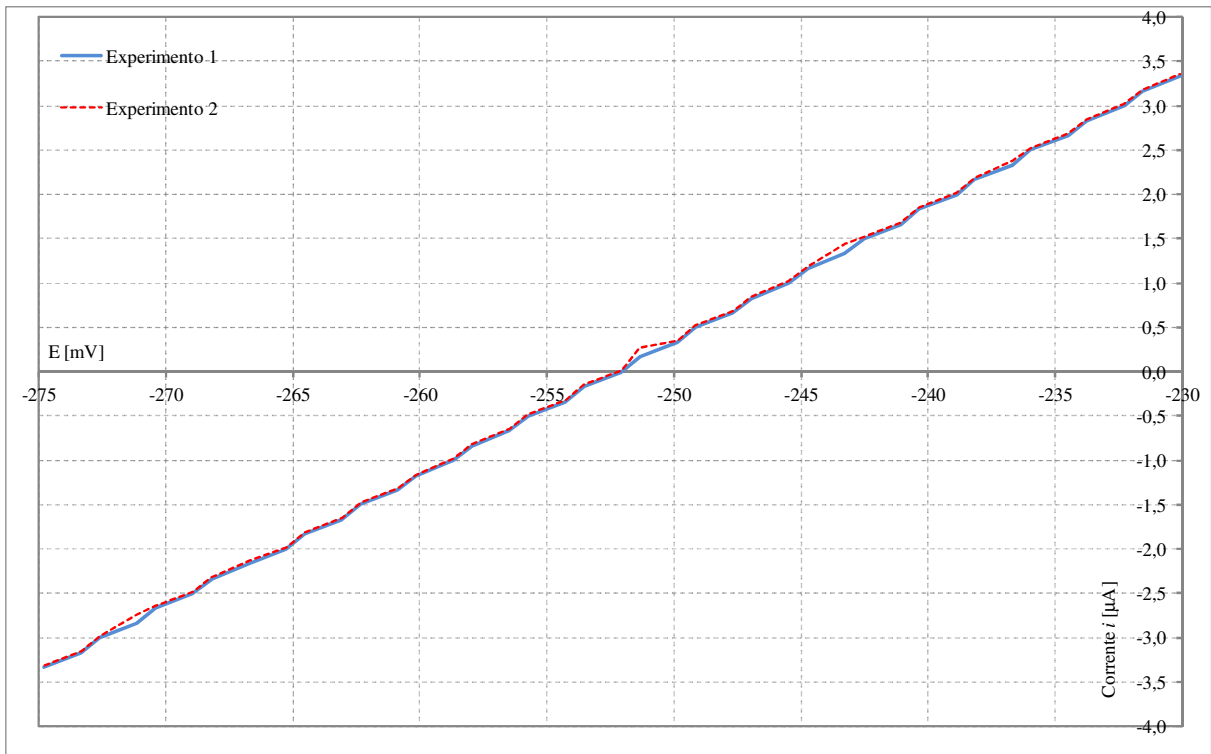
Observa-se no presente voltamograma que na região de polarização do eletrodo de cobre na célula eletroquímica ocorre uma linearidade entre as grandezas envolvidas de potencial e de corrente.

Gráfico 4.3 – Voltamograma potenciodinâmico da superfície de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de potenciais de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Levantado o voltamograma sob taxa de varredura de potenciais de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pode-se então determinar numericamente o valor da resistência de polarização para uma estreita faixa de potenciais compreendida entre $\pm 20 \text{ mV}$ em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) do sistema eletroquímico misto, que para esta faixa de varredura é de -240 mV. Neste intuito o gráfico 4.4 apresenta esta região em foco.

Gráfico 4.4 – Região de resistência de polarização de eletrodo de cobre em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Do gráfico retiram-se os seguintes dados:

$$\Delta E = -232\text{m} - (-272\text{m}) = 40\text{mV}$$

$$\Delta i = 3,333\mu - (-3,333\mu) \cong 6,667\mu\text{A}$$

Da equação 2.7 obtêm-se o valor da resistência de polarização que é o valor do coeficiente angular das retas apresentadas no gráfico 4.4.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{40\text{m}}{6,667\mu} \cong 6 \text{ k}\Omega.$$

O valor da resistência de polarização corrigido para o total de área exposta do eletrodo de cobre, que é de $0,1256 \text{ cm}^2$, apresenta valor de:

$$R_p = 6\text{k}\cdot 0,1256 \cong 753,6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2 \quad (4.1)$$

O valor de resistência encontrada pelo método da resistência à polarização linear (RPL) determina a resistência ôhmica efetiva da interface metal/solução, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para o valor de densidade de corrente medida.

Tão logo este valor deverá ser encontrado quando da aplicação de varredura de potencial controlado em frequências, na faixa de frequências muito altas, onde o comportamento do eletrodo de trabalho durante a varredura deste potencial apresenta tendência à linearidade, devido principalmente à similaridade da aplicação de um potencial contínuo, pois a onda senoidal de potencial aplicado em tais frequências apresentam seu período muito pequeno, ou seja, frequências altas.

4.2 ANÁLISE VOLTOMÉTRICA POR VARREDURA DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIAS

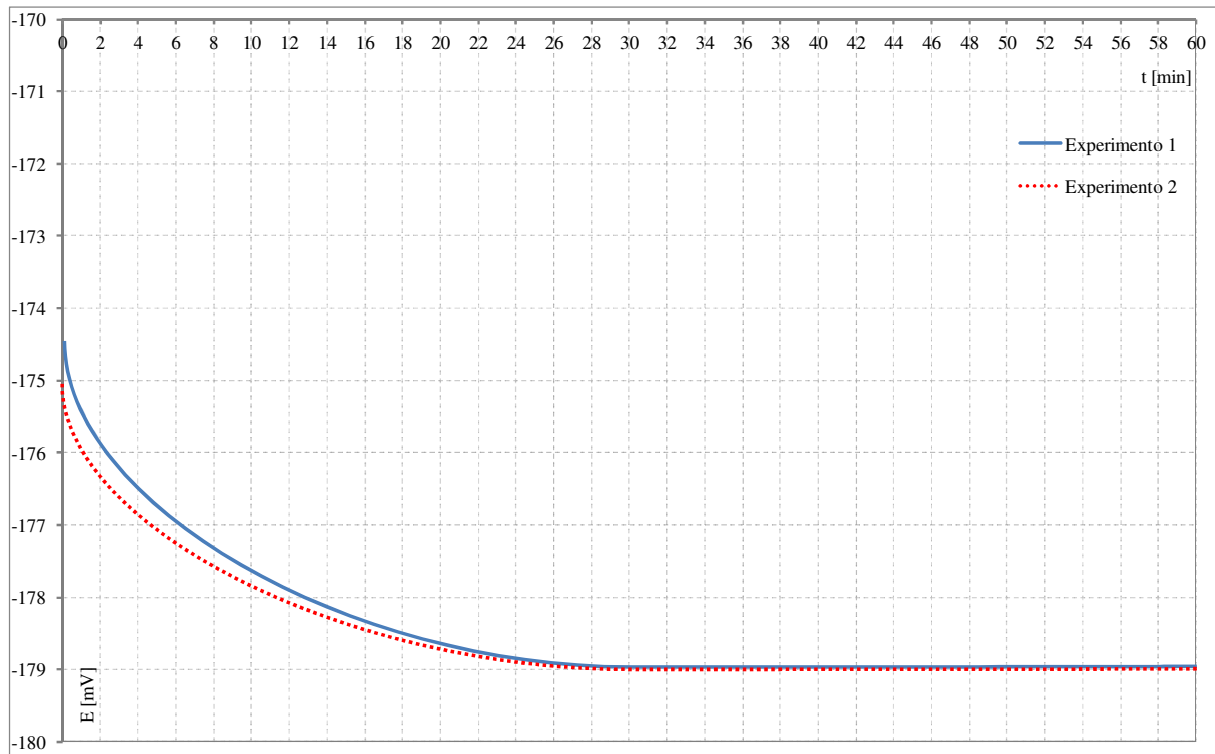
Em continuidade ao levantamento dos parâmetros elétricos das superfícies do eletrodo de cobre em condições distintas: polida e passivada na célula eletroquímica de estudo, conduziu-se a análise através da utilização da técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica.

Tal caracterização possibilita obter o modelo de comportamento elétrico mais preciso da superfície do eletrodo de trabalho visando proporcionar a busca das parcelas de reatâncias reativas deste circuito, as quais são totalmente dependentes de sistemas oscilantes em frequência.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ELETRODO DE COBRE POLIDO

Para o estudo do comportamento do eletrodo de trabalho em cobre polido em varredura de potencial em frequências foi realizado ensaio de potencial em circuito aberto (OCP) durante um período de 60 minutos, voltamograma apresentado pelo gráfico 4.5, com a finalidade de se determinar o potencial de equilíbrio da célula eletroquímica para a configuração de eletrodo de cobre polido.

Gráfico 4.5 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.



Conforme observado no voltamograma o potencial de circuito aberto (OCP), que apresenta o valor de potencial de equilíbrio da célula, para o eletrodo de trabalho em cobre polido em relação ao eletrodo de referência em calomelano saturado na célula eletroquímica em foco é de -179 mV, valor este já encontrado no subitem 4.1.1, gráfico 4.1, quando do ensaio de OCP que visava obter o comportamento do cobre na célula eletroquímica através de aplicação de varredura de potenciais linear.

Neste contexto realizou-se a análise da espectroscopia por impedância eletroquímica com aplicação deste valor como potencial de *off-set*¹⁷ durante a varredura em frequências compreendidas na faixa de 0,01 Hz a 10000 Hz. Os valores coletados durante o ensaio já se apresentam todos corrigidos através da inserção do valor da área do eletrodo de trabalho que é de 0,1256 cm² na interface de entrada de dados quando da realização da varredura em frequências, tal fato propicia obter os dados com valores reais.

¹⁷ Potencial de *off-set*: valor de tensão que deve ser aplicada sobre o sistema eletroquímico de forma que a resposta seja zero, ou seja, de forma que não haja reações eletroquímicas no processo determinadas por perturbações.

Os dados coletados durante a fase exploratória dos ensaios de espectroscopia por impedância eletroquímica são apresentados na tabela 4.1 e nos diagramas de Bode e Nyquist, gráficos 4.6 a 4.8.

Tabela 4.1 – Dados coletados durante espectroscopia por impedância eletroquímica para eletrodo de cobre polido em célula eletroquímica.

Frequência [Hz]	$Z_{\text{real}} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$		$Z_{\text{imag}} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 1	Experimento 2
10000	27,09	27,66	-8,13	-8,53
1000	48,64	51,93	-63,46	-63,73
100	248,44	246,29	-191,32	-190,82
10	588,07	585,85	-349,94	-348,77
1	1353,29	1350,77	-850,88	-848,89
0,1	3274,36	3263,35	-1658,13	-1656,40
0,01	6027,98	6027,30	-646,41	-645,92

Salienta-se que a parcela real de impedância constitui-se a atuação de uma resistência ôhmica e a parcela imaginária de impedância por um componente elétrico com propriedade reativa, ou seja, a capacitância do material em estudo.

Gráfico 4.6 – Diagrama de Bode de magnitude de impedância versus frequência para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.

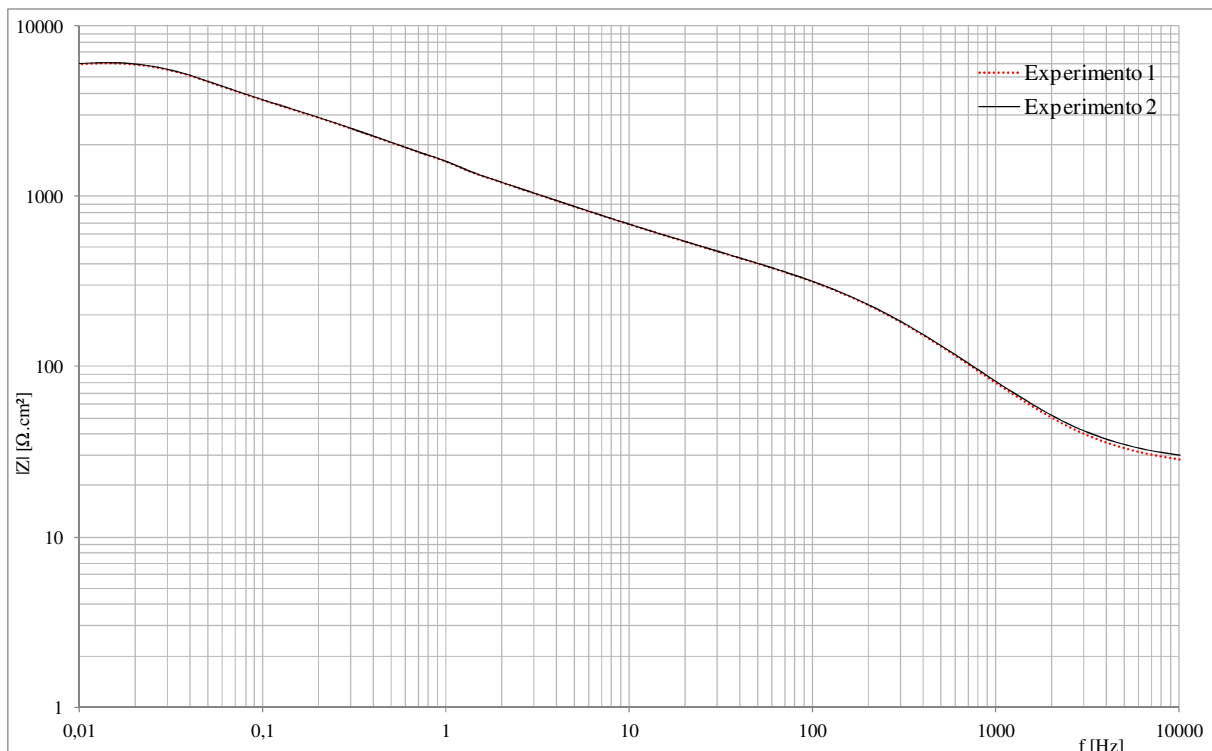


Gráfico 4.7 – Diagrama de Bode de fase em graus versus frequência para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.

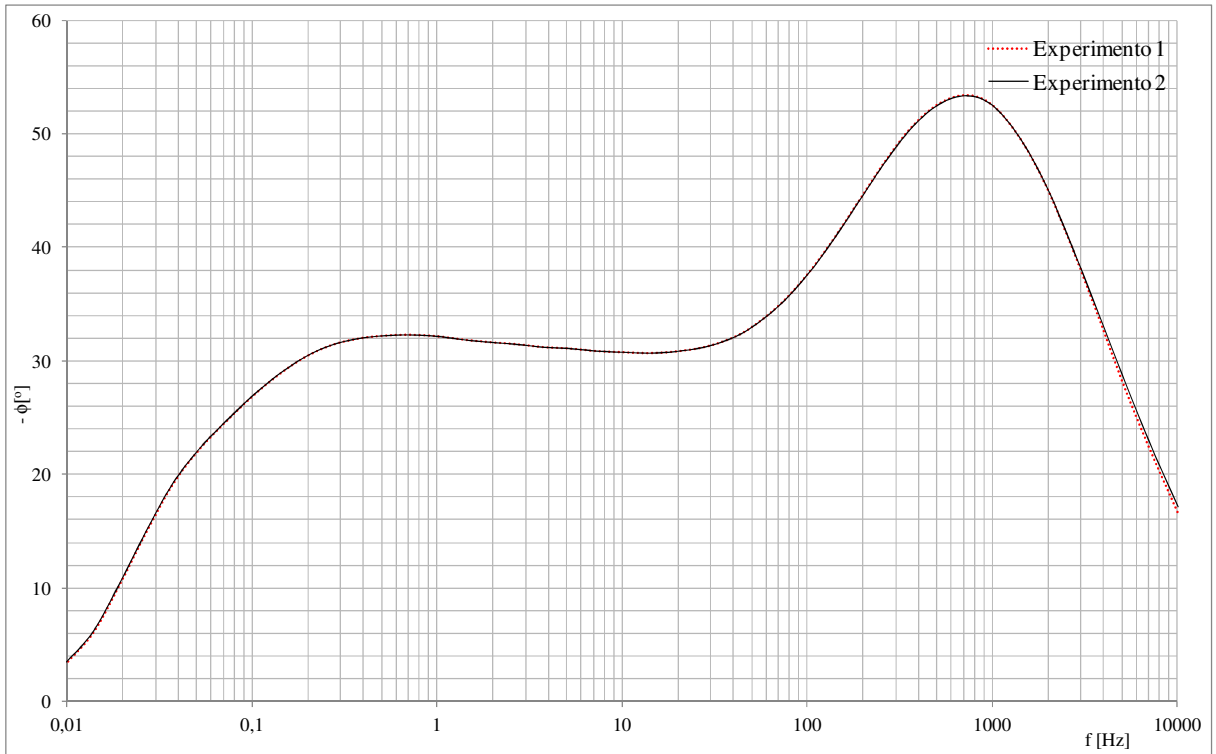
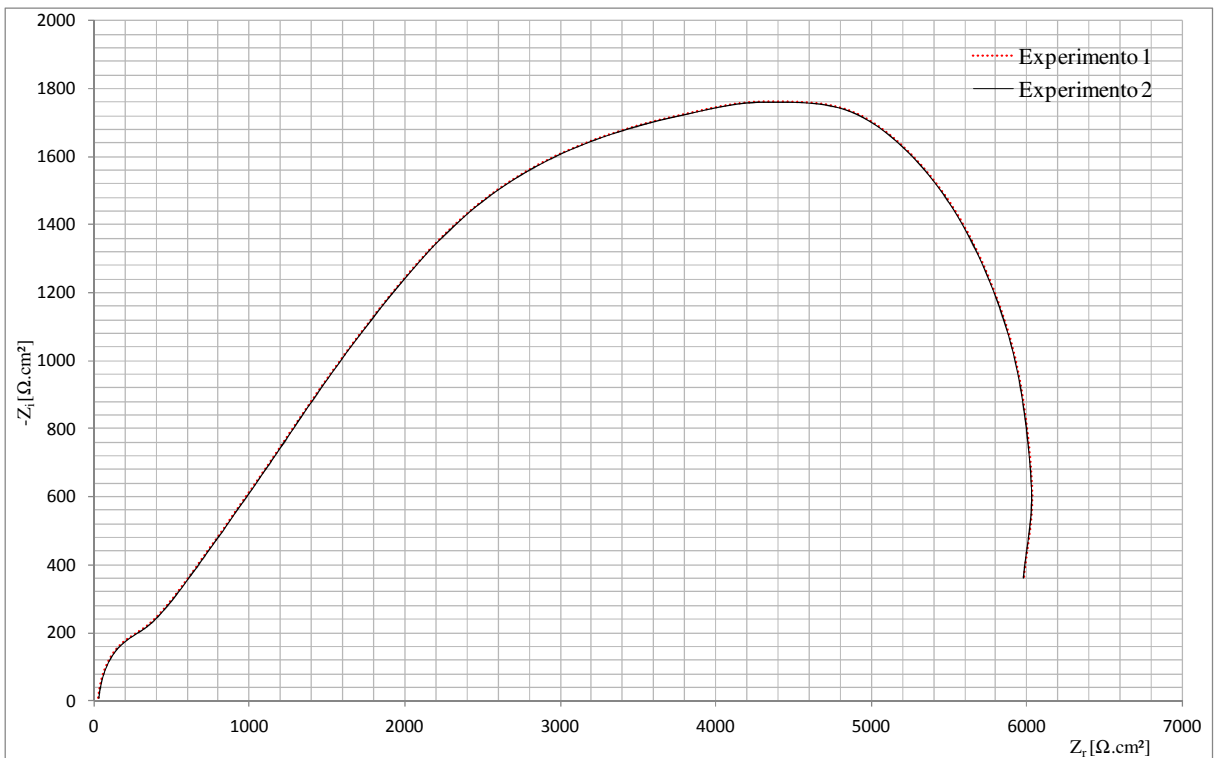


Gráfico 4.8 – Diagrama de Nyquist de impedância real versus impedância imaginária para eletrodo de cobre polido em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.



Através do diagrama de Bode da magnitude de impedância pela varredura em frequências observa-se que o valor da resistência ôhmica do eletrólito é obtido em frequências muito altas, no caso 10000 Hz, obtendo-se o valor de $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Já analisando o diagrama de Nyquist verifica-se um valor de $780,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor encontrado na extrapolação do semicírculo do primeiro ponto de máximo até o encontro com o eixo horizontal, o qual representa a somatória dos valores das resistências ôhmicas de eletrólito e de polarização. Logo a resistência de polarização ou de transferência de carga é de $753,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, tal qual como o valor encontrado no tópico 4.1.3 para o valor da resistência de polarização. A figura 4.1 apresenta a análise realizada para determinação destes valores, conforme preceitos discorridos no subitem 2.8.4.1.

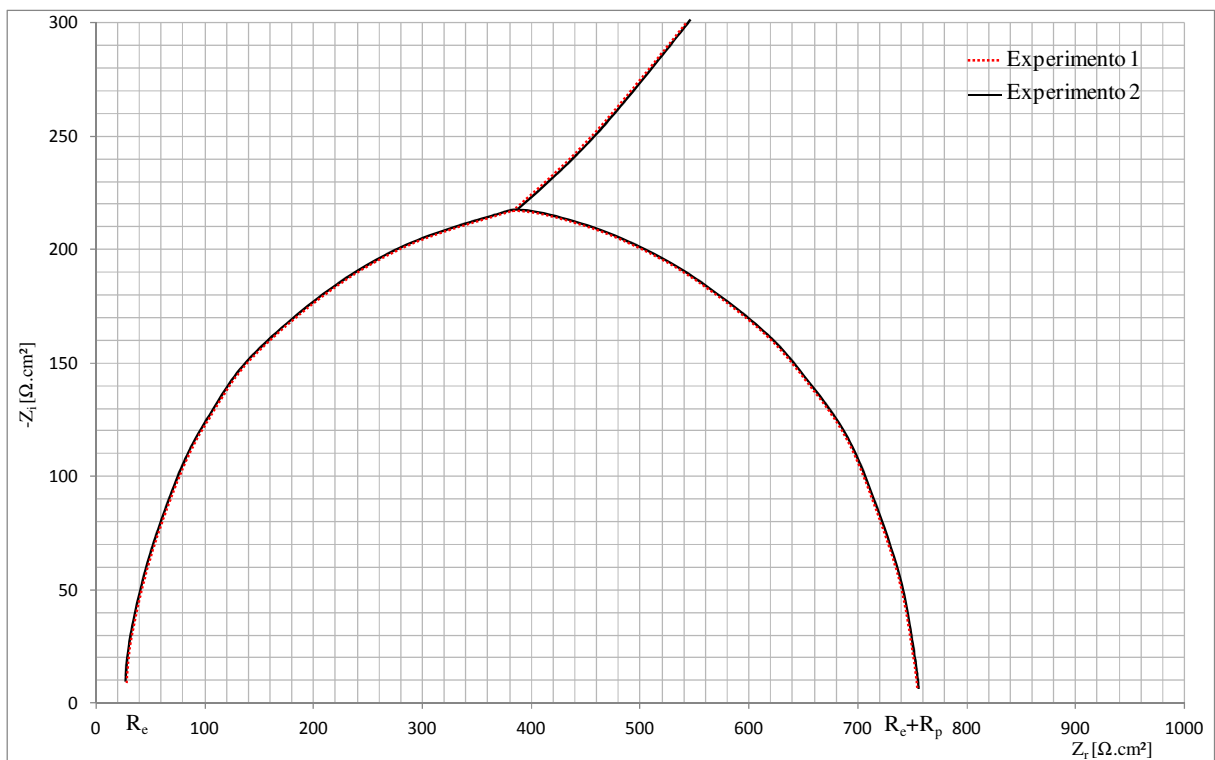


Figura 4.1 – Detalhe da extrapolação do semicírculo em altas frequências do diagrama de Nyquist visando à determinação da resistência de polarização para o eletrodo de cobre polido.

Retornando ao diagrama de Bode em magnitude de impedância para baixas frequências o valor da resistência ôhmica obtida é de $6027 \Omega \cdot \text{cm}^2$, situada na frequência de 0,01 Hz, este valor refere-se à somatória das resistências do eletrólito, de polarização ou transferência de carga e difusional devido a transporte de massa,

sendo esta, pertencente à parcela real da impedância de Warburg. Logo o valor da pseudo-resistência difusional é de 5246,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Já nos diagramas representativos nos gráficos 4.7 e 4.8 notam-se dois arcos capacitivos distintos sendo que o arco mais achatado, em baixa frequência, indica o controle migracional realizado por transporte de massa, já o outro arco capacitivo em alta frequência refere-se a fenômenos de transferência de carga na superfície. Logo tais arcos constituem-se objeto para determinação de dois elementos de circuito com características elétricas de capacitância sobre o sistema eletroquímico em referência. É importante salientar que o valor de capacitância¹⁸ para o eletrodo de cobre no sistema eletroquímico em que o mesmo coexiste não varia com a frequência e sim o que varia com a frequência é a reatância capacitiva do metal.

O arco que apresenta o pico mais pronunciado, em altas frequências, é como se fosse um capacitor verdadeiro representando o processo físico da dupla camada, sendo considerando como uma distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. É como se representasse um lado do capacitor às cargas de cobre e de outro as cargas dos íons no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman, já discutidos previamente. O dielétrico é constituído pelos ligantes dos íons, ou moléculas polares de água do eletrólito. Já o arco mais acentuado, em baixas frequências, é um pseudocapacitor devido à ação migracional por transporte de massa, ou parcela reativa da impedância de Warburg, verificado no diagrama de Nyquist através da observação do pronunciamento de um ângulo de 45° após a caracterização da capacitância da dupla camada.

Conforme observações anteriores conclui-se que o valor da capacitância da dupla camada é obtido pela aplicação do equacionamento 2.19 apresentado. Tão logo o valor da capacitância da dupla camada é atribuído ao ponto de máximo em altas frequências no diagrama de Bode, gráfico 4.7, constituída durante a fase experimental na frequência de 725 Hz e calculada a seguir.

$$Z_i = \frac{1}{\omega_{\text{máx}} \cdot C_{dc}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\text{máx}} \cdot C_{dc}}$$

$$C_{dc} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 725 \cdot 80,97}$$

¹⁸ Capacitância: a propriedade que possui os corpos materiais em armazenar cargas elétricas e consequentemente energia elétrica através do estabelecimento de campo elétrico.

$$C_{dc} \cong 2,71 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (4.2)$$

O valor da pseudo-capacitância devido a transporte de massa migracional é obtida no ponto de máximo do pico mais achatado do diagrama de Bode de fase, em baixa frequência, valor este obtido em ensaio de 0,72 Hz, logo:

$$Z_i = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x} \cdot C_d} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{m\acute{a}x} \cdot C_d}$$

$$C_d = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 0,72 \cdot 1357,97}$$

$$C_d \cong 435 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (4.3)$$

4.2.3 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O ELETRODO DE COBRE POLIDO

Com os dados levantados e em acordo com o modelo proposto na figura 2.24 o circuito equivalente para o eletrodo de cobre polido na célula eletroquímica em referência é apresentado a seguir. Observa-se que o circuito elétrico apresenta a parcela relativa à transferência de cargas e uma parcela relativa a processos de transporte de massa ocorridos durante a varredura de potencial em frequências.

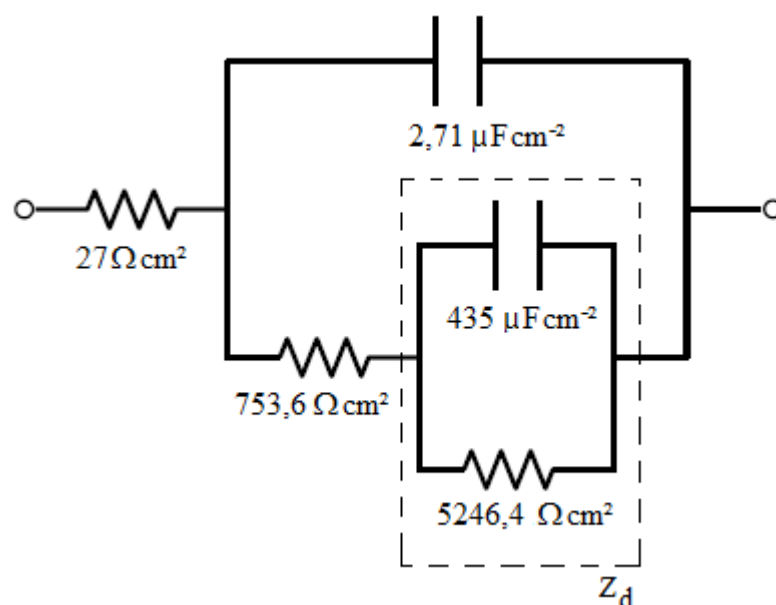


Figura 4.2 – Circuito equivalente para a célula eletroquímica com superfície de eletrodo de trabalho em cobre polido.

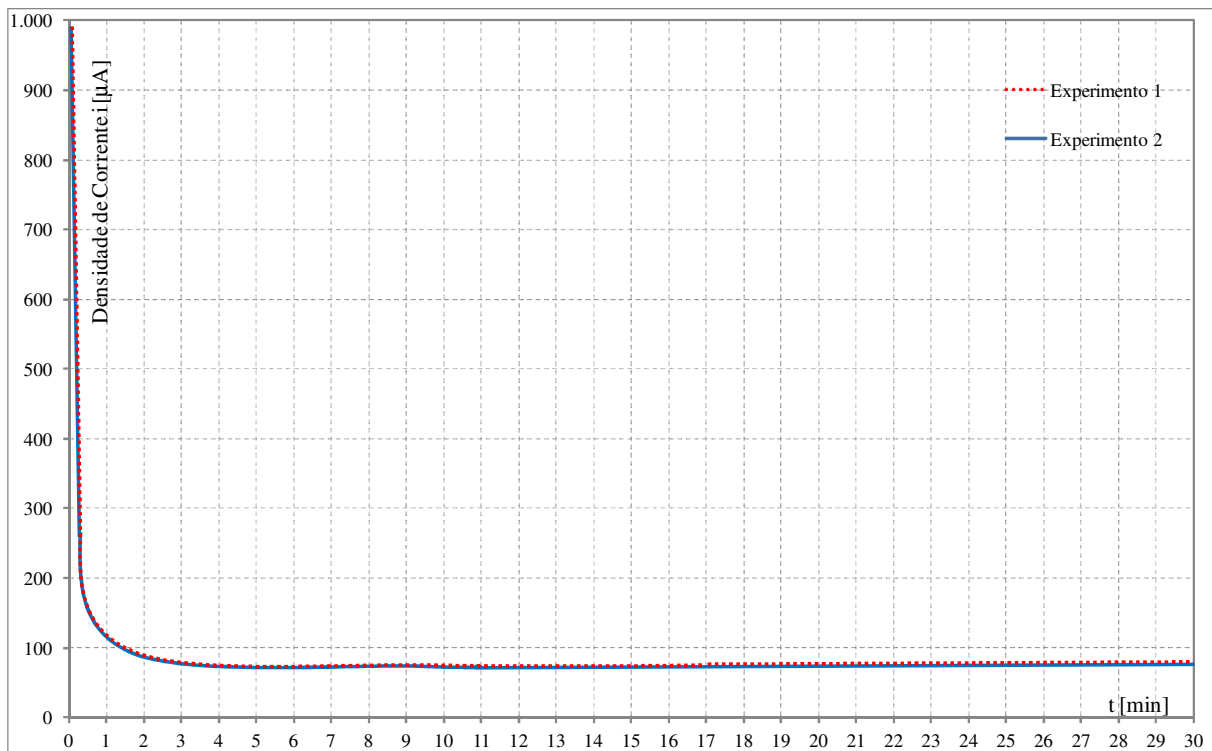
4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O ELETRODO DE COBRE OXIDADO

Com a expectativa de caracterizar o comportamento elétrico do eletrodo de cobre em estado oxidado através do processo de nucleação de película passivante em sua superfície, adotar-se-á a mesma ideia preconizada no tópico 4.2.3.

Para tanto conforme apresentado nos gráficos 4.2 e 4.3, durante o ensaio potenciodinâmico linear realizado em diferentes velocidades de varredura, na faixa de potencial de 300 mV o eletrodo de cobre presente na célula eletroquímica se apresenta em regime de passivação e conseqüentemente formação de óxido sobre sua superfície. Desta forma com o intuito da análise através de espectroscopia por impedância eletroquímica sobre esta condição de superfície providenciou-se primeiramente a obtenção desta película sobre esta faixa de potencial.

O amperograma apresentado no gráfico 4.9, a seguir, representa o processo de obtenção e conseqüente estabilização do filme oxidante formado sobre a área de contato do eletrodo de cobre na célula eletroquímica.

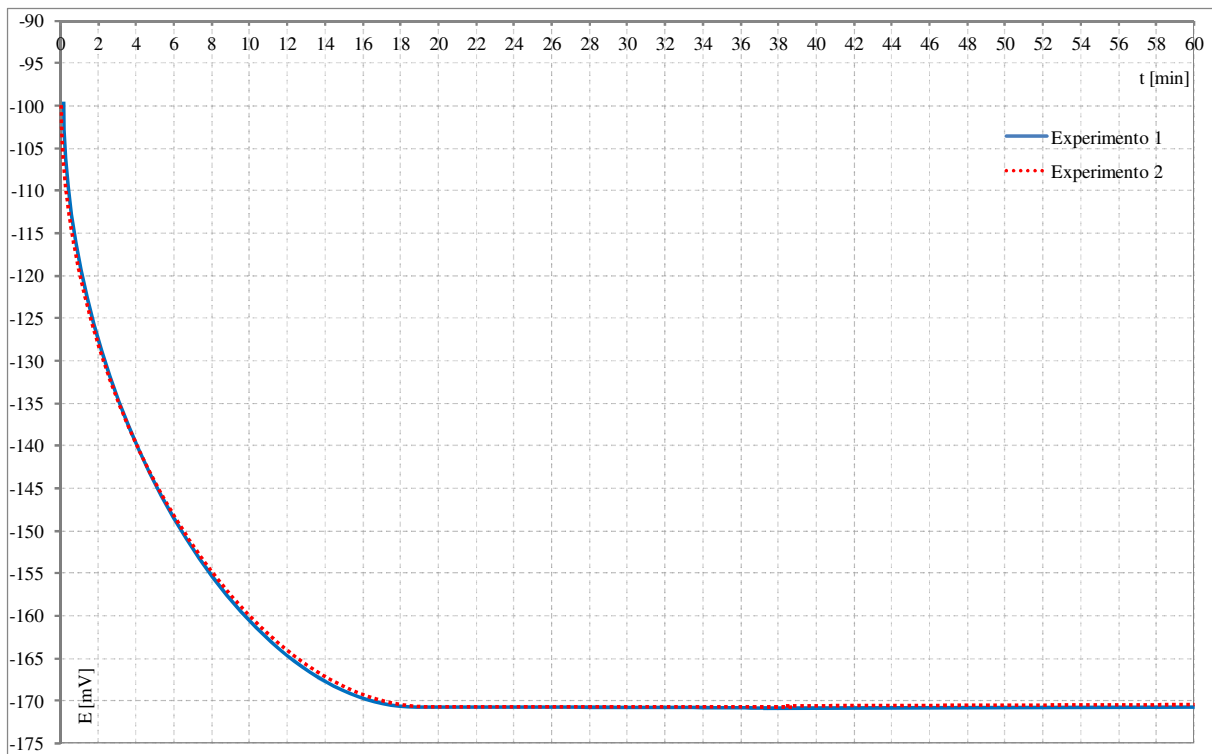
Gráfico 4.9 – Amperograma de formação de filme passivante sobre o eletrodo de cobre durante 30 minutos com taxa de varredura de potenciais de 10 mV.s^{-1} .



Durante o ensaio para a formação da película passivante foi inicialmente realizada uma pausa de tempo de 30s no potencial inicial de -1V visando obter garantias da atenuação e equilíbrio sobre a cinética das reações químicas iniciais de ativação da célula eletroquímica. Logo após a densidade de corrente sofre um brusco decaimento quando da varredura de potenciais na faixa de -1V a 300 mV e aproximadamente após dois minutos de ensaio ocorre à estabilização sobre o potencial desejado de 300 mV, findando a nucleação do filme passivante sobre o eletrodo de trabalho no decorrer de 30 minutos. A velocidade de varredura linear de potenciais utilizada para o ensaio foi a mais baixa possível, de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com objetivo de equilíbrio das reações químicas envolvidas no processo.

Formada a película passivada de óxido sobre a superfície do eletrodo de cobre permitiu-se então realizar o ensaio em circuito aberto (OCP) para a determinação do potencial de equilíbrio da célula eletroquímica nesta nova configuração de estado.

Gráfico 4.10 – Voltamograma em circuito aberto de eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.



O valor encontrado de potencial de equilíbrio para esta nova configuração de estado é de -171 mV, em torno de -8 mV em relação ao estado polido.

Este potencial será utilizado como potencial de *offset*, ou seja, o potencial elétrico a ser aplicado sobre a célula eletroquímica onde as reações químicas não sejam ativadas por diferenças de potenciais e que não sejam representativas para uma mudança eventual das características da superfície do eletrodo de trabalho durante a varredura em frequências, provendo em dar continuidade ao processo corrosivo. Tal monitoramento visa tão somente à caracterização dos parâmetros elétricos desta nova situação de estado sem ter continuidade no processo corrosivo do eletrodo de trabalho.

Da mesma forma como demonstrado para o eletrodo em superfície de cobre polido apresenta-se na tabela 4.2 os dados coletados durante os ensaios de espectroscopia por impedância eletroquímica para os quais, a seguir, são traçados os mapas de Bode e Nyquist, gráficos 4.11 a 4.13, para a célula eletroquímica em estudo com o eletrodo de trabalho em cobre com superfície recoberta por filme nucleado. Os valores de impedância elencados foram todos inicialmente corrigidos através da inserção do valor de área do eletrodo de trabalho que é de 0,1256 cm² no *layout* de entrada de dados do equipamento quando da realização de varredura em potencial de frequências.

Tabela 4.2 – Dados coletados durante espectroscopia por impedância eletroquímica para eletrodo de cobre oxidado durante 30 minutos em célula eletroquímica.

Frequência [Hz]	$Z_{real} [\Omega \cdot cm^2]$		$Z_{imag} [\Omega \cdot cm^2]$	
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 1	Experimento 2
10000	27,81	28,27	-25,55	-25,37
1000	108,91	109,15	-201,43	-200,44
100	758,88	756,81	-580,08	-578,08
10	1655,27	1650,34	-764,36	-763,75
1	3139,65	3137,12	-1182,33	-1181,76
0,1	4762,71	4760,67	-1329,04	-1327,66
0,01	6657,06	6655,34	-1598,28	-1596,74

Observa-se que os valores encontrados na condução das duas experimentações realizadas são muito próximos, fato este que sempre se buscou durante a realização das experimentações.

Gráfico 4.11 – Diagrama de Bode de magnitude de impedância versus frequência para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.

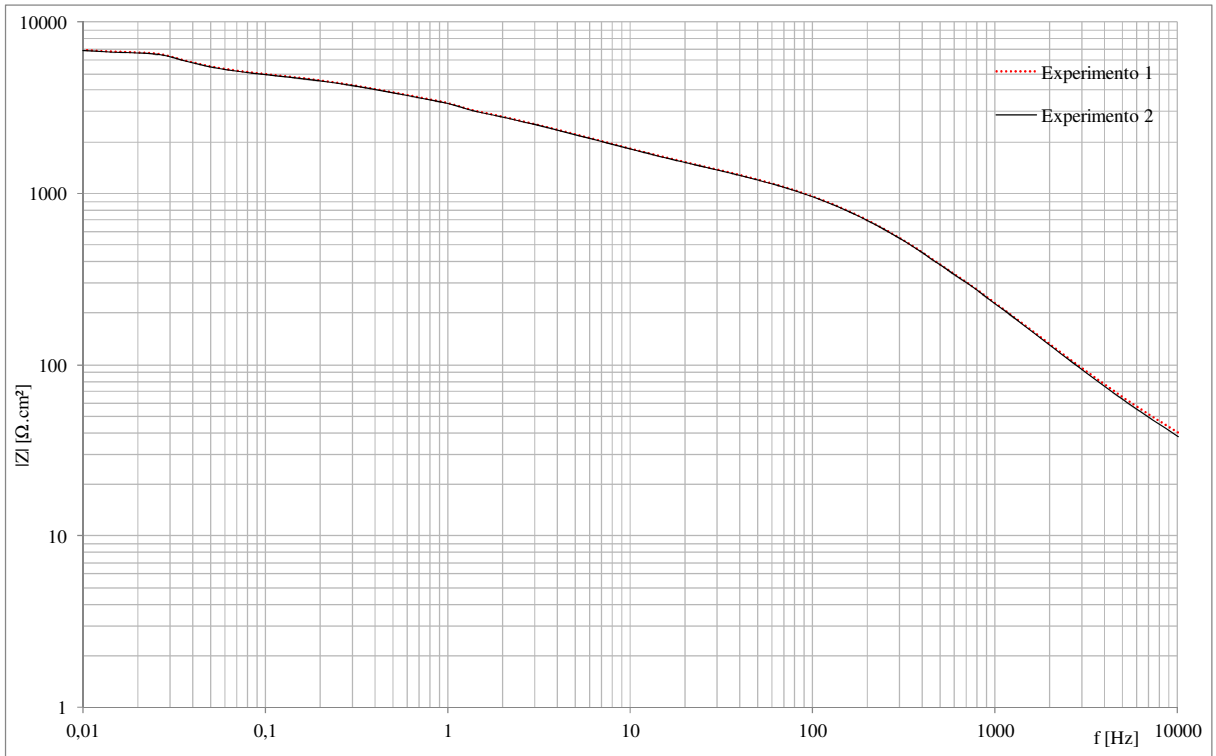


Gráfico 4.12 – Diagrama de Bode de fase versus frequência para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.

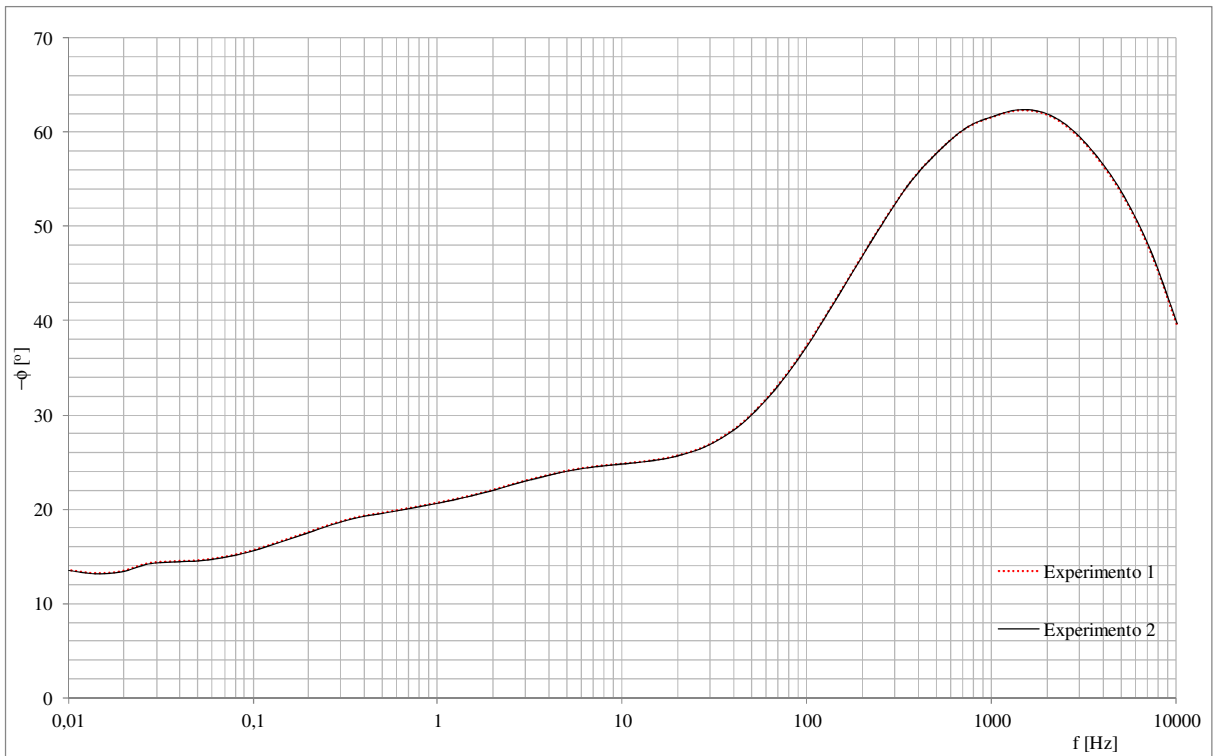
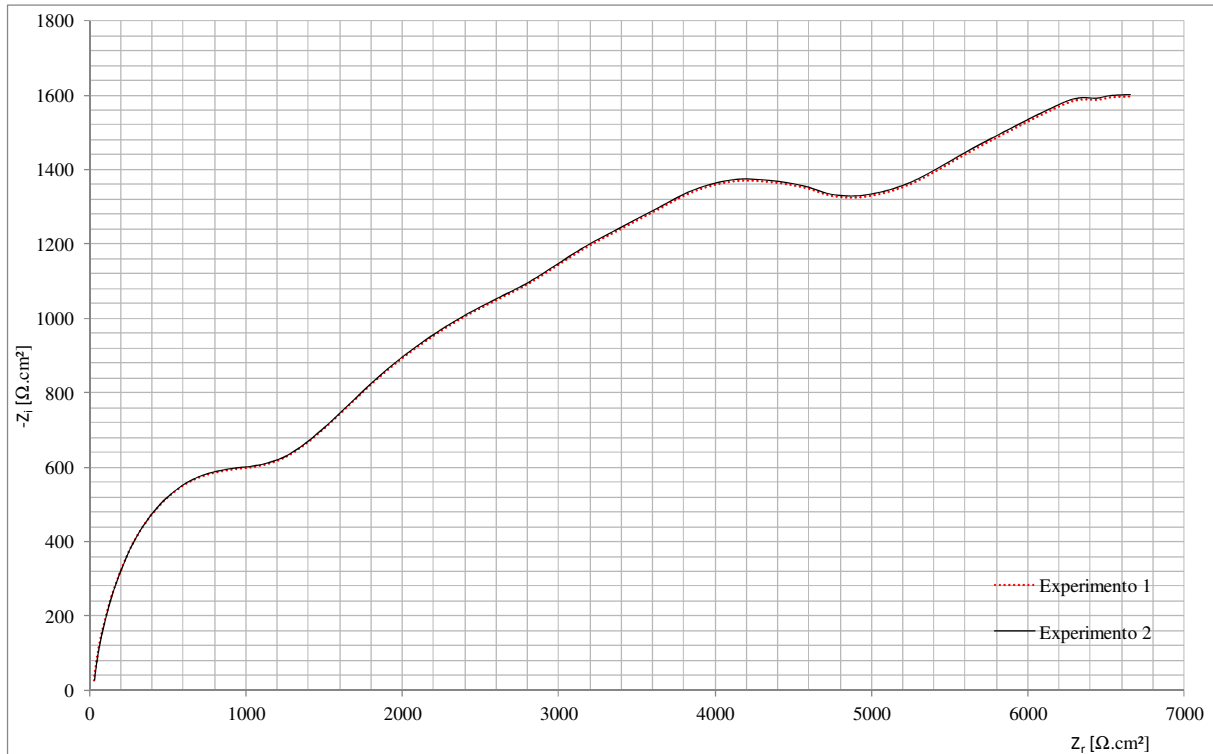


Gráfico 4.13 – Diagrama de Nyquist de impedância real versus impedância imaginária para eletrodo de cobre oxidado em solução aquosa de 1M de bicarbonato de sódio.



É notório observar na faixa de altas frequências do diagrama de magnitude de impedância pela varredura em frequências, gráfico 4.11, que o valor da resistência ôhmica do eletrólito apresentou valores próximos aos valores encontrados durante o ensaio com a superfície do eletrodo de cobre polido, conforme figura 4.6. Sendo que o valor da resistência ôhmica do eletrólito é obtido em frequências muito altas, no caso em 10000 Hz, obtendo-se novamente valor muito próximo a $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$, já constatado anteriormente.

A figura, 4.3, retrata em detalhes a região de varredura em altas frequências, na qual é realizada a extrapolação do semicírculo referente ao processo cinético de reação por transferência de cargas presente na interface metal e da solução eletrolítica. Trata-se do primeiro ponto de máximo (pico) apresentado no mapa de Nyquist, sendo observável um valor médio tendendo para $2100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, referindo-se à somatória das parcelas das resistências ôhmicas de eletrólito e da película de óxido passivada formada. Verifica-se assim, que o valor da resistência ôhmica do filme de óxido formado é de $2073 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor este aproximadamente três vezes maior em magnitude do que o valor de resistência ôhmica de polarização, o qual foi obtido no subtópico 4.1.3 e ratificado na caracterização do tópico 4.2.2.

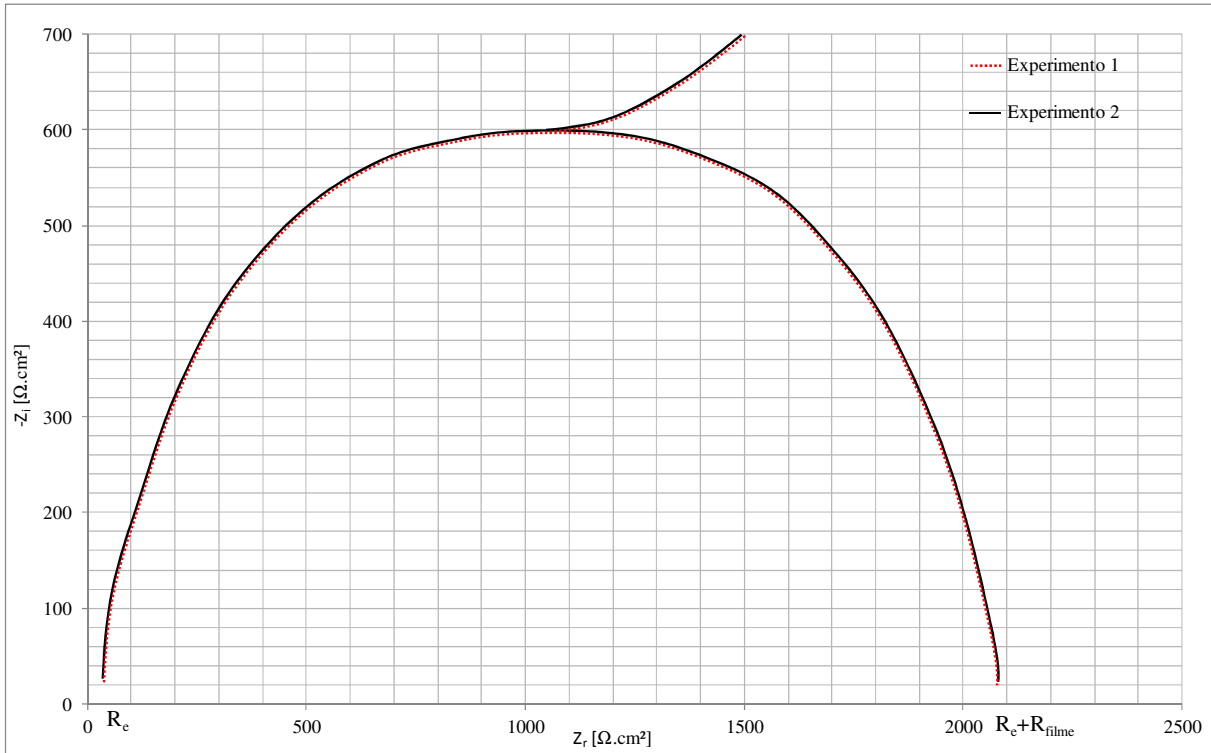


Figura 4.3 – Detalhe da extrapolação do semicírculo em altas frequências do diagrama de Nyquist visando à determinação da resistência ôhmica da película oxidada para o eletrodo de cobre.

Na região de baixas frequências o valor da resistência equivalente obtida é a somatória das parcelas de resistências ôhmicas do eletrólito, do filme oxidante formado e da parcela difusional por transporte de massa. Neste caso para a faixa de frequência de 0,01 Hz o valor médio de resistência ôhmica encontrado foi de 6660 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, contanto o valor da pseudo-resistência por transporte de massa difusional é este valor subtraído dos demais valores já determinados anteriormente, correspondendo a 4587 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os subsídios para determinação dos dois elementos de circuito com características capacitivas sobre o sistema eletroquímico em foco são retirados dos diagramas de Bode de fase e de Nyquist. O valor da capacitância da dupla camada é atribuído ao ponto de máximo (pico), conforme gráfico 4.12, na frequência próxima de 1600 Hz, calculada a seguir.

$$Z_i = \frac{1}{\omega_{\text{máx}} \cdot C_{\text{filme}}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\text{máx}} \cdot C_{\text{filme}}}$$

$$C_{\text{filme}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 1600 \cdot 85,02}$$

$$C_{\text{filme}} \cong 1,17 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (4.4)$$

E o valor da pseudo-capacitância devido ao transporte de massa migracional de espécies é o ponto de máximo atribuído na região de baixas frequências no diagrama de Nyquist:

$$Z_i = \frac{1}{\omega_{\text{máx}} \cdot C_{\text{dfilme}}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\text{máx}} \cdot C_{\text{dfilme}}}$$

$$C_{\text{dfilme}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 0,02 \cdot 1196,75}$$

$$C_{\text{dfilme}} \cong 6,90 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (4.5)$$

4.2.5 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA O ELETRODO DE COBRE OXIDADO

Para este caso o circuito equivalente para o eletrodo de cobre oxidado na célula eletroquímica referente é representado a seguir.

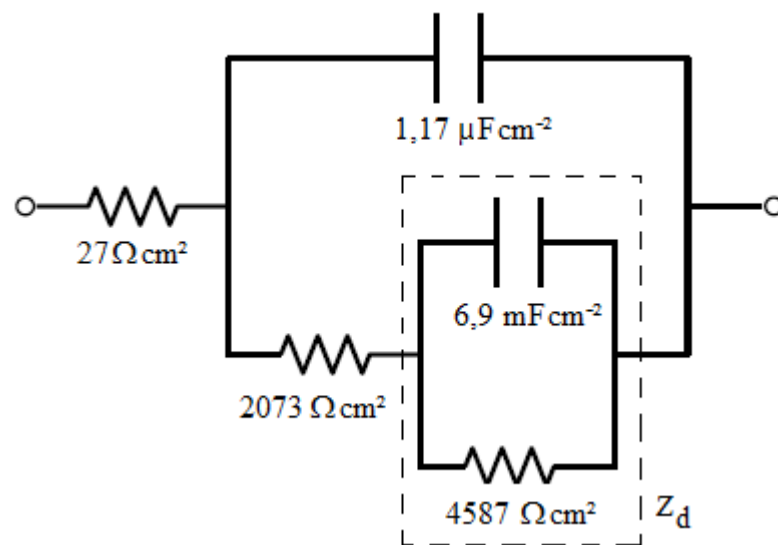


Figura 4.4 – Circuito equivalente para célula eletroquímica com eletrodo de cobre oxidado.

Em relação ao circuito elétrico equivalente para o eletrodo de cobre polido há significativo ganho entre os valores de resistências ôhmicas na região de transferência de cargas, no caso entre as resistências de polarização do eletrodo polido e da resistência de filme nucleado, sendo que a relação comparativa entre os componentes elétricos com características reativas de dupla camada dos circuitos equivalentes não apresentaram diferenças significativas.

Já as parcelas reativas da impedância Warburg, referentes à migração de espécies por transporte de massa apresentaram diferenças significativas, distinção de grandeza na ordem do milhar. Entretanto a interpretação dos fenômenos de transporte de massa em eletrodos modificados com a deposição de filmes finos não possui uma modelagem clássica ou um tratamento generalista discutido profundamente em trabalhos, logo esta região é apenas considerada neste trabalho na modelagem dos distintos circuitos de estados de superfície do eletrodo de trabalho e não será discutida.

4.3 RESPOSTA DO SISTEMA ELETROQUÍMICO A APLICAÇÃO DE SINAL OSCILANTE EM FREQUÊNCIAS

Desenvolvido a modelagem e a parametrização dos distintos estados da superfície do eletrodo de trabalho em cobre no sistema eletroquímico conceituado, este item irá descrever os procedimentos e a testabilidade da verificação da resposta do sistema sobre condições de contorno pré-estabelecidas.

4.3.1 EXCITAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

Percebe-se grande deslocamento entre os valores de impedância nos diferenciados estados de superfície do eletrodo de trabalho durante a varredura de potencial em frequências, notadamente visível nos diagramas de Bode por magnitude de impedância e de fase que ocorre sobre a faixa de frequências compreendida entre 10 Hz a 200 Hz, sendo a maior percepção de amplitude diferencial atingida na frequência de 100 Hz.

Com este intuito busca-se a aplicação de um sinal de entrada com potencial elétrico nessa faixa de frequência que apresente a obtenção de resposta ao sistema de ganho em sobressinal e que conclua qual estado físico atual a superfície de um eletrodo de cobre se encontra. Seja para uma entrada em tensão senoidal de pico de 1 V, sob dada frequência angular, ω , em rad/s, a forma de onda:

$$E(t) = E_{pk} \cdot \text{sen}(\omega t) = 1 \cdot \text{sen}(\omega t) \text{ V} \quad (4.4)$$

O valor eficaz desta onda oscilante de tensão:

$$E_{ef} = \frac{E_{pk}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cong 0,707 \text{ V} \quad (4.5)$$

Na forma trigonométrica polar com referência angular de zero grau:

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{E} &= E_{ef} \angle 0^\circ \\ \overset{\circ}{E} &= 0,707 \angle 0^\circ \text{ V} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Considerando a impedância com natureza capacitiva, logo o ângulo de fase apresenta sinal negativo e o valor de corrente complexa a ser encontrada, deverá ser:

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{E} &= Z \cdot \overset{\circ}{I} \\ \overset{\circ}{I} &= \frac{0,707 \angle 0^\circ}{|Z| \angle -\phi^\circ} \cong |I| \angle \phi^\circ \text{ A} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Sob a forma oscilante de sinal, com ϕ representado a defasagem angular entre as ondas de tensão e de corrente, tem-se:

$$I(t) = I_{pk} \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \text{ A} \quad (4.8)$$

4.3.2 RESPOSTA DO SISTEMA EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE POLIDO

Para uma entrada de sinal em tensão oscilante conforme estabelecido no equacionamento 4.5 e utilizando-se dos valores de impedância complexa coletados experimentalmente através dos diagramas de Bode e Nyquist dos gráficos 4.6 a 4.8, o valor de densidade de corrente esperada é apresentada na tabela 4.3. Verifica-se nesta mesma tabela que o ângulo de potencial encontra-se atrasado em relação ao ângulo de corrente, ou seja, nota-se claramente a natureza capacitiva da superfície do eletrodo de cobre nos distintos sistemas eletroquímicos em estudo.

Tabela 4.3 – Valores em densidade de corrente complexa para o sistema eletroquímico com eletrodo de cobre polido sob excitação de tensão eficaz de 0,707 V em frequências.

Frequência [Hz]	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	I [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]
50	365 $\angle -30,80^\circ$	1,94 $\angle 30,80^\circ$
60	320 $\angle -32,40^\circ$	2,21 $\angle 32,40^\circ$
100	290 $\angle -34,60^\circ$	2,44 $\angle 34,60^\circ$

4.3.3 RESPOSTA DO SISTEMA EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE OXIDADO

Da mesma forma para o eletrodo em cobre recoberto com a fina camada de óxido nucleada, os valores de impedância complexa são retirados dos diagramas de Bode e Nyquist dos gráficos 4.11 a 4.13, sendo os valores esperados de densidade de corrente apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 4.4 – Valores em densidade de corrente complexa para sistema eletroquímico com eletrodo de cobre oxidado sob excitação de tensão eficaz de 0,707 V em frequências.

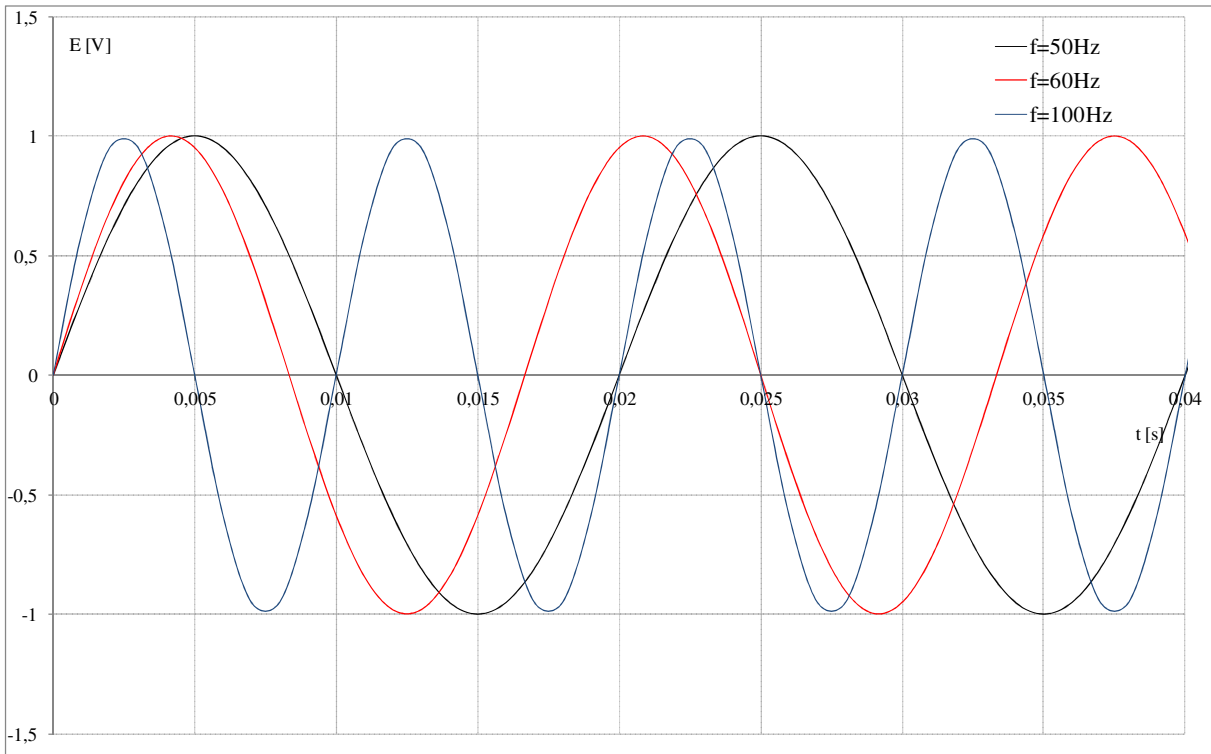
Frequência [Hz]	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	I [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]
50	1200 $\angle -30,00^\circ$	0,59 $\angle 30,00^\circ$
60	1076 $\angle -33,40^\circ$	0,66 $\angle 33,40^\circ$
100	955 $\angle -37,40^\circ$	0,74 $\angle 37,40^\circ$

Observa-se que a resposta angular, ou seja, a diferença entre as defasagens angulares entre as densidades de corrente e tensão apresentadas nas tabelas 4.3 e 4.4 são praticamente insignificantes nestas faixas de frequência, fato este que atesta que em corrente alternada sistemas corrosivos encontram grande dificuldade de instauração e ocorrência.

4.3.4 COMPARATIVO GRÁFICO ENTRE AS RESPOSTAS DO SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ESTADOS DISTINTOS DE SUPERFÍCIES DO ELETRODO DE TRABALHO EM COBRE

Conforme equacionamento dado em 4.4, o gráfico 4.14 a seguir, apresenta as formas de onda oscilantes de tensão aplicada nas diferentes frequências em estudo.

Gráfico 4.14 – Excitação em tensão alternada para as diferentes frequências de oscilação.



Já os gráficos 4.15 a 4.17 apresentam as respostas em densidade de corrente nas frequências evidenciadas pelo gráfico 4.14.

Gráfico 4.15 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 50 Hz.

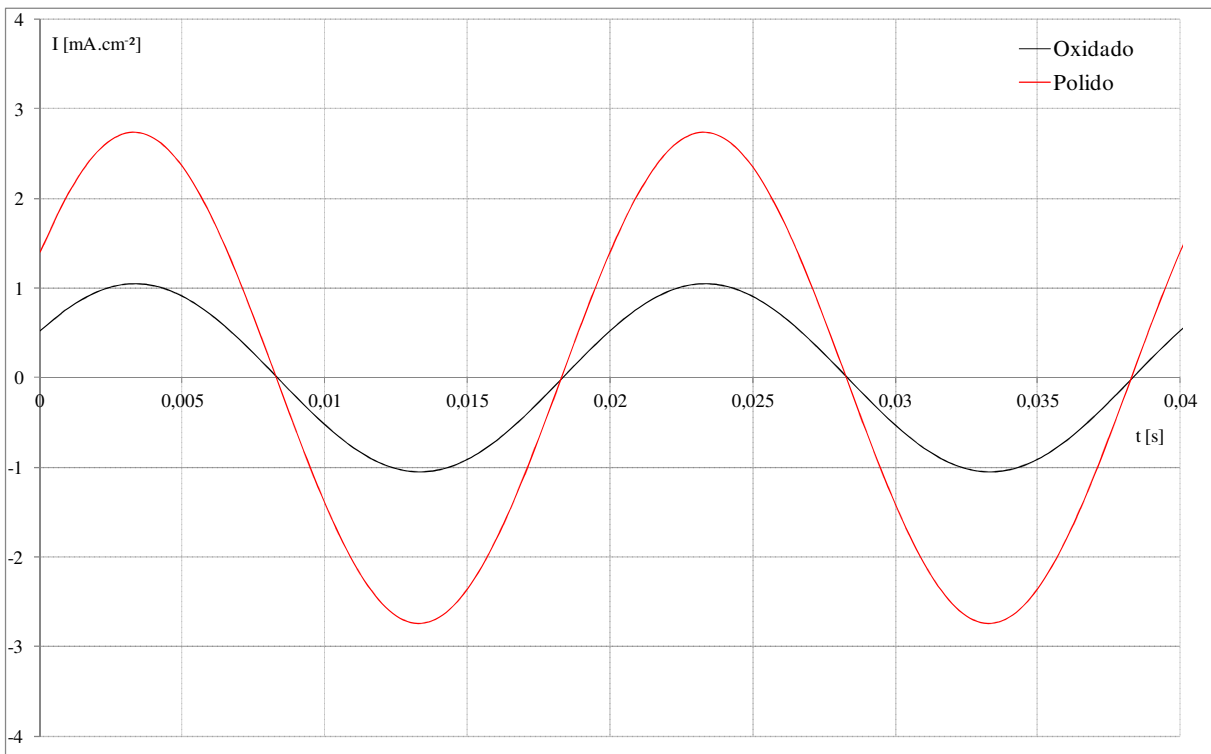


Gráfico 4.16 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 60 Hz.

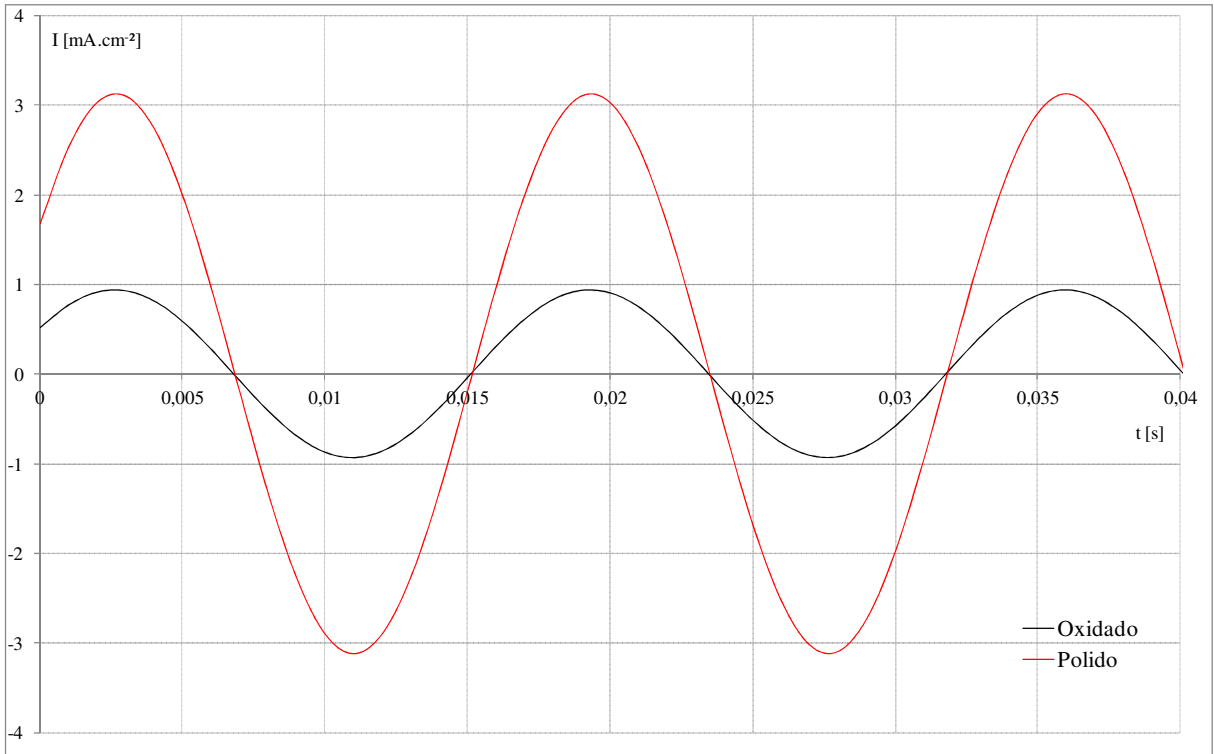
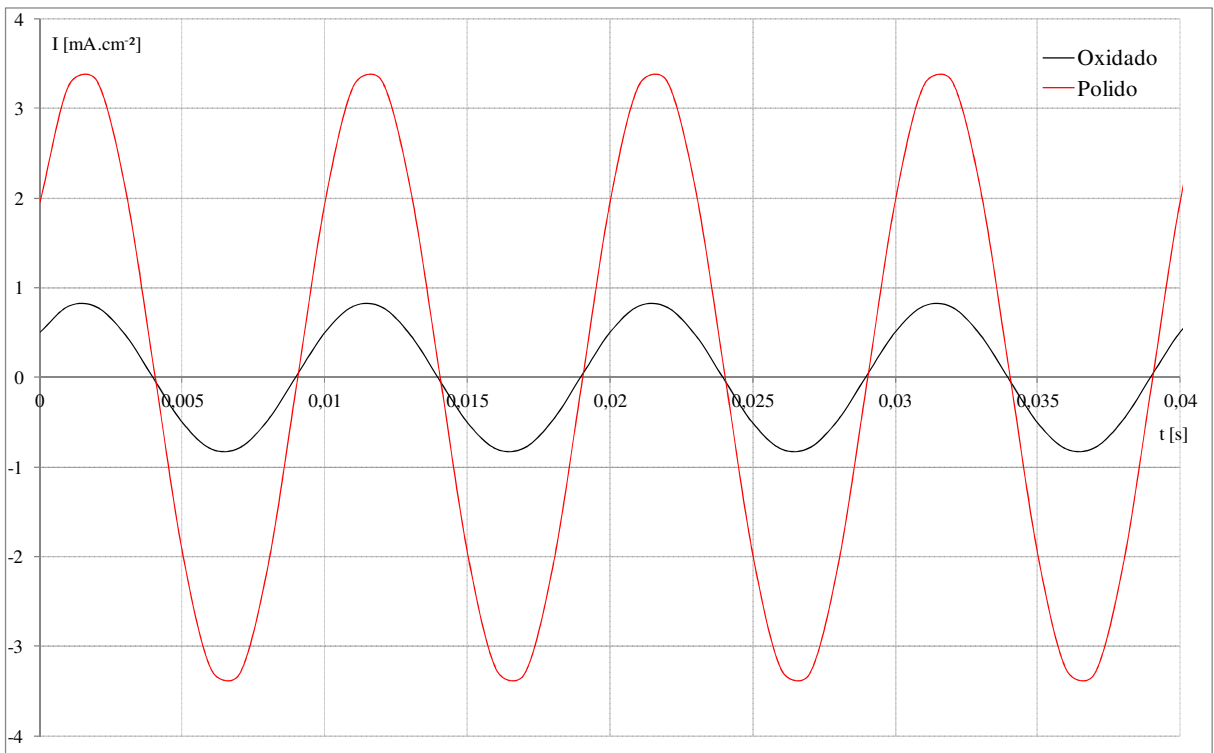


Gráfico 4.17 – Resposta em densidade de corrente para o sistema eletroquímico oscilante na frequência de 100 Hz.



Frente ao observado nos gráficos verifica-se que as respostas temporais em densidades de corrente nas três frequências em estudo para o sistema eletroquímico em questão não apresenta diferença expressiva na defasagem angular, ou fase entre as grandezas envolvidas. É também de mesma forma observável a ocorrência de ganhos significativos em amplitude de densidade de corrente nos distintos estados de superfície do eletrodo de trabalho em cobre: polido e oxidado nas três faixas de frequências, sendo que a resposta em amplitude de densidade de corrente que apresentou maior deslocamento se encontra na faixa de frequência de 100 Hz, a qual representa um ganho de sinal em amplitude de aproximadamente três vezes entre os diferentes estados de superfície do eletrodo de cobre em estudo.

Já contextualizando através dos preceitos descritos pela lei de ohm, se observa que para dado valor de tensão eficaz constante, obtém-se um valor de densidade de corrente maior para o eletrodo em superfície polida do que para o eletrodo com filme passivante formado, o que comprova o menor valor de resistência ôhmica daquele em relação a este, ou seja, *conditio sine qua non*, pois se há uma película oxidada formada sobre a superfície de cobre conseqüentemente há uma maior resistência ôhmica oferecida pelo eletrodo a um dado sistema excitante.

4.3.5 COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL EXPLORATÓRIA

Com o intuito de verificação deste ganho real na amplitude de sinal para o sistema eletroquímico em referência realizaram-se ensaios experimentais vislumbrando a comprovação do elucidado nos subitens anteriores.

4.3.5.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA GERAÇÃO DO SINAL DE POTENCIAL EM FREQUÊNCIA

O equipamento utilizado para a realização do ensaio de geração de sinal de tensão eficaz em determinada frequência foi o potenciostato e galvanostato da Microquímica Automação Ltda, modelo MQPG-01, acoplado a uma interface MQI12/8PC-C e ao *software* aplicativo MQPG-EXE, utilizando na função potenciostato.

Fato importante a mencionar é que o equipamento apresenta somente a resposta em amplitude de sinal, não apresentando a defasagem angular entre as

ondas oscilantes de tensão e de densidade de corrente, logo não se pode dessa forma visualizar a defasagem angular entre esses sinais. Como o tópico anterior esclareceu a diferença de fase é consideravelmente desprezível, logo a visualização desta característica torna-se não significativa.

4.3.5.2 RESPOSTAS EXPERIMENTAIS EM DENSIDADE DE CORRENTE PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO

Sobre o equipamento apresentado foi ajustado à geração de uma onda senoidal com valor eficaz de 0,707V, ou seja, 1 V em amplitude oscilante de pico nos diferentes períodos já contextualizados para os distintos estados de superfície do eletrodo em cobre: polido e recoberto por película oxidada, apresentado os resultados em corrente conforme tabela abaixo.

Convém mencionar que o equipamento apresenta a resposta em corrente, tão logo para obter o valor em densidade de corrente eficaz de eletrodo torna-se necessária à correção do valor da leitura obtida através da multiplicação da área total de abrangência do eletrodo de trabalho de cobre em solução na célula eletroquímica que é de 0,1256 cm².

Tabela 4.5 – Valores de densidade de corrente experimentais para o sistema eletroquímico em estudo sob excitação de tensão oscilante eficaz de 0,707 V.

Frequência [Hz]	Polido		Oxidado	
	Lido <i>i</i> [μA]	Corrigido <i>I</i> [mA.cm ⁻²]	Lido <i>i</i> [μA]	Corrigido <i>I</i> [mA.cm ⁻²]
50	239,90	1,91	69,10	0,55
60	276,30	2,20	79,10	0,63
100	303,90	2,42	89,20	0,71

Os valores coletados durante a análise experimental apresentam erro marginal até seis por cento em relação aos valores teóricos apresentados no tópico anterior. Tal fato deve estar associado a problemas de origem nos contatos elétricos entre os condutores e componentes ou outro fator de natureza de processamento de sinal realizado pelo equipamento.

Fato é que para os valores coletados verifica-se a possibilidade de ganho real em amplitude de sinal de densidade de corrente sobre o eletrodo de cobre na célula

eletroquímica constituída para superfícies em estados distintos: polido e oxidado; e dessa forma atesta-se a possibilidade real comportamental do metal em estudo para realização de diagnóstico sobre seu estado.

A aplicabilidade desse feito possibilita a análise de estado para um eletrodo de aterramento de cobre enterrado através da excitação de sinal oscilante de tensão em dada frequência e com coleta do sinal de resposta em densidade de corrente, permitindo dessa forma, saber se o estado do metal que se encontra enterrado está em processo de corrosão (óxido formado), isto é, se pode perceber através de ganho real em amplitude de sinal o estado físico do eletrodo de aterramento.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Este trabalho pretendeu estudar e propor uma metodologia para diagnóstico e sensoriamento de estado corrosivo de superfície para um eletrodo cobreado de aterramento enterrado no solo através da determinação do seu comportamento elétrico em regime de experimentação exploratória de um sistema eletroquímico adotado. A caracterização foi concebida através da constituição desta célula eletroquímica com enfoque inicial na determinação das diretrizes comportamentais termodinâmicas do eletrólito utilizado no sistema, bem como a definição dos três eletrodos a serem implantados. O sistema em referência foi composto a três eletrodos, tendo o cobre como eletrodo de trabalho e uma solução de concentração de 1 mol de bicarbonato de sódio como eletrólito. Desta forma se procedeu a determinação dos parâmetros elétricos da superfície do eletrodo de cobre em condições distintas de estados físicos: polido e passivado, sendo realizadas através da aplicação de técnicas eletroquímicas avançadas de análise, como a varredura linear de potenciais e a espectroscopia por impedância eletroquímica.

Neste contexto obteve-se a base para as parametrizações elétricas da superfície do eletrodo de cobre em estados de polimento e de película oxidada, proporcionando as observações comportamentais experimentais necessárias da célula eletroquímica em diferentes regimes operacionais para a concepção da metodologia. Dessa maneira obteve-se a possibilidade para realização de monitoramento através da constituição de um sensor eletroquímico que visa diagnosticar eletricamente o estado do eletrodo através da aplicação em sua superfície de um determinado sinal elétrico em tensão oscilante em dada frequência com intuito de obtenção de resposta de sinal de saída em densidade de corrente elétrica sem a necessidade de retirada do eletrodo de aterramento do solo e sob operação em sistema energizado, condição esta extremamente complexa.

Outro fato bastante importante a salientar é que o valor da resistência ôhmica do eletrólito é suficientemente pequena em relação às demais resistências ôhmicas encontradas, quais sejam de polarização e de película de filme passivante, e dessa forma não afeta os processos de transferência de carga elétrica entre as reações anódicas e catódicas para ambos estados de superfície do eletrodo de cobre.

Já para estes diferentes estados de eletrodo de trabalho em cobre, objeto de estudo em diagnóstico, observou-se na região de análise de transferência de cargas elétricas valores de resistências ôhmicas diferentes, sendo que para o eletrodo oxidado o valor da resistência ôhmica apresentou uma amplitude três vezes maior que para o mesmo parâmetro do eletrodo com superfície polida, sendo que as capacitâncias de dupla camada apresentaram valores muito próximos. Este fato comprova que a corrosão é fortemente efetivada através de diferença entre potenciais contínuos, já que a diferença de fase, típico da diferença entre potenciais alternados, foi extremamente insignificante e nada representativo durante os procedimentos exploratórios experimentais.

Na fase de transporte de massa a parcela reativa, pseudo-capacitância, da impedância de Warburg apresentou uma diferença de grandeza da ordem de milhar entre os distintos estados de eletrodo, tal fato confirma que com a formação da película de óxido, o processo migracional do transporte de massa é de certa forma limitante sobre a velocidade do processo corrosivo do eletrodo, pois apresenta intenso campo elétrico em relação à pseudo-capacitância encontrada na varredura em baixas frequências para a superfície de eletrodo polido. Já o modo difusional de transporte de massa, representada pela parcela resistiva da impedância de Warburg apresentou um menor valor de resistência ôhmica para a superfície com filme passivante indicando um maior movimento das espécies químicas envolvidas na reação devido há um maior gradiente da concentração existente.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho e implantação do modelo apresentado se sugere:

- Investigar a formação de diferentes filmes passivantes em outros meios corrosivos como carbonatos, sulfatos, etc...;
- Avaliação através do método proposto com testabilidade para as altas frequências, acima de 10 kHz;
- Implementar este sensor a dois eletrodos constituídos por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar através de uma célula eletroquímica contida externamente por um cabeçote de instrumentação com conexão a haste de aterramento e com cabo em conexão a um emissor de sinal de entrada e coleta de resposta via computador;
- Constituir o eletrólito estudado de bicarbonato de sódio em estado de gel, sob concentração molar de 1 mol na célula química de sensoriamento em duas lâminas uma interna ao cabeçote e outra sobre aplicação no eletrodo de aterramento;
- Realizar estudo do distanciamento entre tais eletrodos, visando minimizar o efeito da resistência ôhmica do eletrólito, e conseqüentemente a desativação de reações químicas iniciais;
- Proceder programa via computador para aplicação e coleta de sinais elétricos senoidais, já parametrizados neste trabalho;
- Calibração do sistema eletroquímico constituído através do eletrodo de referência, com observação das variáveis de contorno termodinâmicas envolvidas no sensoriamento, sendo principalmente atentadas as condições de temperatura;
- Implantação prática através de ensaios em campo, observando a eficácia em condições termodinâmicas próximas as que regem a experimentação proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES DE SOUZA, José Rubens. **Instalações Elétricas em Locais de Habitação**. São Paulo: MM Editora Ltda, 2007. 124p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 5410 – Instalações Elétricas de Baixa Tensão**. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 5419 – Proteção de Estruturas Contra Descargas Atmosféricas**. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 13571 – Haste de Aterramento Aço Cobreada e Acessórios**. 1996.

ASTM. **Standard practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**. G 102 – 89, 1989.

ASTM. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. G 59 – 97, 1997.

ASTM - STP1188 - **Electrochemical impedance – Analysis and interpretation**, 1993.

CAPELLI, Alexandre. **Energia Elétrica para Sistemas Automáticos da Produção**. São Paulo: 1ª Edição, Editora Érica Ltda, 2007. 320p.

COPEL. Manual de Instruções Técnicas. **MIT 163104 - Aterramento de Redes de Distribuição**. Curitiba, 2004. 41p.

DECKMANN, Sigmar Maurer & POMILIO, José Antenor. **Avaliação da Qualidade de Energia Elétrica**. São Paulo, 2011.

DELGADO, C.W. **Mecanismo de Transporte de Metais Pesados**. Salvador, UFBA, 1991.

DUTRA, A.C & NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate a Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 3ª Edição. 1999.

EG&G. Princeton Applied Research. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Application Note AC-1, p. 2.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

FASTWELD <<http://www.fastweld.com.br>>, acessado em janeiro 2011.

FLUKE DO BRASIL

<<http://www.fluke.com/Fluke/brpt/Solutions/EarthGround/noções-básicas-sobre-aterramento.htm>>, acessado em dezembro 2010.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 4ª Edição, 2003.

GIROTTI, E. M. **Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnica e modelos teóricos**. Campinas: Unicamp, 1998.

HARUYAMA, S. & TSURU, T. “**A Corrosion Monitor Based on Impedance Method**”. In: **STP 727: Progress in Electro-chemical Corrosion Testing**. Pittsburg, ASTM, 1981, pp. 167-186.

JUCÁ, J.F.T. **Unsaturated Soils**. Volume 3, Recife. Balkema, 2004.

KINDERMANN, Geraldo & CAMPAGNOLO, Jorge Mário. **Aterramento Elétrico**. Porto Alegre: 3ª Edição, Sagra DC Luzzato, 1995. 214p.

MACANHÃO, P. & LIMA, M. **Experimentos de solos: Conhecendo a composição do solo e suas diferentes texturas**. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR. Curitiba, 2005.

MANUAL DE INSTRUÇÕES TÉCNICAS DA COPEL. **Aterramento de Redes de Distribuição**. Curitiba: Revisão 15/01/2004. 41p.

MANSFELD, F. **Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion**. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 14, p. 1891 -1897, 1993.

MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion – Introduction**. ASM HANDBOOK – 4ª Impressão: Corrosion, volume 13. 1992.

MINH, N.Q. **Extraction of Metals by Molten Salt Electrolysis: Chemical Fundamentals and Design Factors**. *J. Metals*, v.37, n. 1, p. 28-33,1985.

NEVEUX, M. **La Corrosion des Conduites d'Eau et de Gas – Causes et Remèdes**. Éd. Eyrolles, Paris p. 169-170, 1968.

PONTE, Haroldo A. **Fundamentos da Corrosão**. Curitiba: Apostila de Eletroquímica Aplicada e Corrosão - UFPR, 2003.

POURBAIX, M., **Atlas of Electrochemical of Equilibria in Aqueous Solutions**. Houston: NACE, 1974.

TICIANELLI, Edson A. & GONZALEZ, Ernesto R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2Ed. São Paulo: Edusp. 2005.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry, Genesis, Composition Reactions**. 2Ed. New York: John Wiley. 1994, 250 p.

STEIGERWALD, J.M., MURARKA, S.P., GUTMANN, R.J., DUQUETTE, D.J. **Chemical Processes in the Chemical Mechanical Polishing of Copper**. Materials Chemistry and Physics, Vol. 41, 1995. pp. 217-228.

STERN M. AND GEARY, A. **A theoretical analysis of the shape of polarization curves**. Journal of electrochemical society/57, vol.104, nº1

MORENO, Hilton & COSTA, Paulo Fernandes. **Aterramento Elétrico**. PROCOBRE Brasil. São Paulo, 2011.

VISACRO FILHO, Silvério. **Aterramentos Elétricos: Conceitos básicos, técnicas de medição e instrumentação e filosofias de aterramento**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002. 160p.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 1-47.

UHLIG, H. H. **The Corrosion Handbook**. Editora John Wiley & Sons. New York, 1948.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, Edusp, 2003.