

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto Politécnico

Tadeu Aguiar Lisboa

Análise de componentes principais aplicada a ruído eletroquímico

Nova Friburgo 2015

Tadeu Aguiar Lisboa

Análise de Componentes Principais Aplicada a Ruído Eletroquímico

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Prof. Dr. Ricardo Fabbri

Nova Friburgo 2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

L769 Lisboa, Tadeu Aguiar.

Análise de componentes principais aplicada a ruído eletroquímico / Tadeu Aguiar Lisboa.- 2015.

73 f. : il.

Orientadores: Ivan Napoleão Bastos e Ricardo Fabbri. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Aço – Corrosão - Teses. 2. Aço - Modelos matemáticos - Teses. 3. Aço - Métodos estatísticos - Teses. 4. Analise de componentes principais - Teses. 5. Analise eletroquímica - Teses - Teses. 6. Corrosão eletrolítica. 7. Analise condutimetrica - Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Fabbri, Ricardo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU620.19:669.14.018.8

| Autorizo, apenas para fins acadêmicos e o | científicos, a reprodução total ou pa | arcial |
|--|---------------------------------------|--------|
| desta dissertação, desde que citada a fonte. |). | |
| | | |
| Assinatura | Data | _ |

Tadeu Aguiar Lisboa

Análise de Componentes Principais Aplicada a Ruído Eletroquímico

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Aprovada em 02 de março de 2015.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador) Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Ricardo Fabbri (Orientador) Instituto Politécnico – UERJ

Profa. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Francisco José Pereira Lopes Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo

RESUMO

LISBOA, Tadeu Aguiar. *Análise de componentes principais aplicada a ruído eletroquímico.* 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

Neste trabalho foi utilizado um método matemático para classificar registros de potencial e corrente de ensaios de corrosão na técnica de amperimetria de resistência nula (ZRA). Foi aplicado o método estatístico de múltiplas variáveis simples chamado Análise dos Componentes Principais (PCA), cujo objetivo principal foi identificar padrões nestes dados de ruído eletroquímico. Foram testados o aço carbono UNS G10200, os aços inoxidáveis austenítico UNS S31600 e o superduplex UNS S32750 em meios de ácido sulfúrico (5% H₂SO₄), cloreto férrico (0,1 mol/L FeCl₃) e hidróxido de sódio (0,1% NaOH). Os ensaios foram replicados com oito repetições para se ter reprodutibilidade e conhecimento dos aspectos estatísticos envolvidos. Os resultados mostraram que aanálise de componentes principais pode ser utilizada como uma ferramenta para analisar sinais de ruído eletroquímico, identificando os "clusters" dos comportamentos potencial-tempo, corrente-tempo e acessoriamente identificar os "outliers"dos registros temporais.

Palavras-chave: Análise de componentes principais. Amperimetria de resistência nula. Ruído eletroquímico.

ABSTRACT

LISBOA, Tadeu Aguiar. *Principal component analysis applied to electrochemical noise*. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

In this study, a mathematical method was used to classify potential and current records of electrochemical noise tests in zero resistance ammeter (ZRA) configuration. The statistical method of multiple simple variables called Principal Components Analysis (PCA) was applied to identify patterns in these electrochemical noise data. The carbon steel UNS G10200, the austenitic stainless steels UNS S31600 and the super duplex UNS S32750 were tested in the solutions of sulfuric acid (5% H₂SO₄), ferric chloride (0.1 mol/L FeCl₃) and sodium hydroxide (0.1% NaOH). The tests were replicated with eight repetitions to obtain reproducibility of the relatedstatistical aspects. The results showed that the principal components analysis could be used as a tool to analyze electrochemical noise signals, identifying behavior clusters of potential-time, current-time and also identifying the outliers in time domain.

Keywords: Principal components analysis.Zero resistance ammeter.Electrochemical noise.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 – Metal com suas regiões anódicas e catódicas12 |
|---|
| Figura 2 – Dois metais idênticos, imersos em um eletrólito13 |
| Figura 3 – Célula Eletroquímica29 |
| Figura 4 – Fluxograma das principais etapas do PCA31 |
| Figura 5 – Curvas de Polarização dos aços 316, 32750 e 102034 |
| Figura 6 – Densidade espectral de potência com frequências de amostragem de |
| 2Hz e 20 Hz36 |
| Figura 7 – Resultado do PCA para 3 componentes principais40 |
| Figura 8 – Resultado do PCA para um componente principal40 |
| Figura 9 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 0,1 mol/L FeCl $_{\rm 3}$ 42 |
| Figura 10 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 0,1% NaOH43 |
| Figura 11 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 5% H_2SO_4 44 |
| Figura 12 - Primeiro e segundo componentes para o aço UNS S31600 nas 3 |
| soluções45 |
| Figura 13 - Primeiro e terceiro componentes para o aço UNS S31600 nas 3 |
| soluções46 |
| Figura 14 - Segundo e terceiro componentes para o aço UNS S31600 nas 3 |
| soluções46 |
| Figura 15 – Primeiro e segundo componentes para o aço UNS S31600 com os |
| centroides47 |
| Figura 16 – Componentes principais para o aço UNS S31600 com os centroides |
| 48 |
| Figura 17 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 1020 em solução de |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ 49 |
| Figura 18 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 1020 em solução de |
| 0,1% NaOH50 |
| Figura 19 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 1020 em solução |
| 5% H ₂ SO ₄ 51 |
| Figura 20 - Primeiro e segundo componentes para o aço UNS G10200 nas 3 |
| soluções 52 |

| Figura 21 – Primeiro e terceiro componentes para o aço UNS G102000 nas 3 |
|---|
| soluções52 |
| Figura 22 – Segundo e terceiro componentes para o aço UNS G10200 nas 3 |
| soluções53 |
| Figura 23 - Primeiro e segundo componentes para o aço UNS G102000 com |
| centroides54 |
| Figura 24 – 1° e 3° componentes para o aço UNS G102000 com os centroides 55 |
| Figura 25 – 2° e 3° componentes para o aço UNS G102000 com os centroides 55 |
| Figura 26 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ 56 |
| Figura 27 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução |
| 5% H ₂ SO ₄ 57 |
| Figura 28 – Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de |
| 0,1% NaOH58 |
| Figura 29 – 1° e 2° componentes para o aço UNS S32750 nas 3 soluções59 |
| Figura 30 – 1° e 3° componentes para o aço UNS S32750 nas 3 soluções60 |
| Figura 31 – 1° e 2° componentes para o aço UNS S32750 com os centroides61 |
| Figura 32 – 1° e 3° componentes para o aço UNS S32750 com os centroides61 |
| Figura 33 – Primeiro componente vs. Segundo componente para todos os aços |
| nas três soluções62 |
| Figura 34 – Primeiro componente vs. Terceiro componente para todos os aços |
| nas três soluções63 |
| Figura 35 – Ruído de potencial com os polinômios característicos de quinto grau |
| para o aço UNS S32750 em solução de 5% H ₂ SO ₄ 65 |
| Figura 36 – Ruído de corrente com os polinômios característicos de quinto grau |
| para o aço UNS S32750 em solução de 5% H ₂ SO ₄ 65 |
| Figura 37 – Resíduos após a remoção do drift66 |
| Figura 38 – Resultado da análise dos componentes principais para os sinais de |
| ruído eletroquímico com a remoção do drift67 |
| Figura 39 – 1° e 2° componentes para os sinais de resíduos de ruído |
| eletroquímico68 |
| |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 – Composição química dos aços (%m/m) | 26 |
|---|----|
| Tabela 2 – Temperatura utilizada nos ensaios | 30 |
| Tabela 3 – Tempo utilizado nos ensaios | |

LISTA DE ABREVIATURAS

| CWT | Transformada Contínua de Wavelet |
|------|------------------------------------|
| DC | Comportamento Contínuo |
| DSP | Densidade Espectral de Potência |
| EVD | Decomposição de autovalores |
| OCP | Potencial de Circuito Aberto |
| PCA | Análise de Componentes Principais |
| PREN | PittingResistanceEquivalentNumber |
| SVD | Decomposição em Valores Singulares |

Amperimetria de Resistência Nula

ZRA

SUMÁRIO

| | INTRODUÇÃO | 10 |
|-------|--|----|
| 1 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 11 |
| 1.1 | Amperimetria de Resistência Nula (ZRA) | 11 |
| 1.2 | Ruído Eletroquímico | 12 |
| 1.2.1 | Modos de Medida | 14 |
| 1.2.2 | Interpretação dos Dados | 15 |
| 1.3 | Drift | 20 |
| 1.4 | Análise de Componentes Principais (PCA) | 21 |
| 1.4.1 | Decomposição em valores singulares | 22 |
| 1.4.2 | Propriedades de uma matriz de dados | 23 |
| 1.4.3 | PCA utilizando SVD | 24 |
| 2 | OBJETIVOS | 25 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 3.1 | Composição Química dos Aços | 26 |
| 3.2 | Preparo das Amostras | 27 |
| 3.3 | Preparo das Soluções | 27 |
| 3.4 | Equipamentos | 28 |
| 3.4.1 | Controle da célula eletroquímica | 28 |
| 3.5 | Modelagem Computacional do PCA | 31 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1 | Curvas de Polarização | 33 |
| 4.2 | Densidade Espectral de Potência | 35 |
| 4.2.1 | Sinais eletroquímicos | 36 |
| 4.3 | Análise de Componentes Principais | 39 |
| 4.3.1 | Registros temporais sem a remoção do drift | 41 |
| 4.3.2 | Registros temporais com a remoção do drift | 64 |
| | CONCLUSÃO | |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 71 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |

INTRODUÇÃO

O monitoramento de processos corrosivos em instalações industriais visa acompanhar o efeito de parâmetros operacionais que possam modificar a intensidade da corrosão. Dentre os métodos possíveis, o de ruído eletroquímico atrai bastante atenção pois pode-se obter o potencial e a corrente sem necessidade de se polarizar fortemente. Porém, a interpretação dos resultados é mais complexa, exigindo métodos matemáticos e computacionais mais elaborados.

Neste trabalho foram levantadas curvas experimentais de potencial-tempo e corrente-tempo para diversos sistemas liga metálica e meio corrosivo na configuração de amperimetria de resistência nula (ZRA). O comportamento em corrosão no potencial de corrosão indicou corrosão generalizada (em toda extensão da superfície metálica), passivação (formação de um óxido/hidróxido na superfície metálica) e corrosão localizada (corrosão em regiões específicas do material). A partir desses registros, foi utilizado um método matemático para classificar registros de potencial e corrente de ensaios de corrosão na técnica de amperimetria de resistência nula.

Nos últimos 40 anos, a técnica de ruído eletroquímico tem recebido cada vez mais interesse em aplicações de laboratório e de campo, devido a sua sensibilidade para monitoramento de corrosão localizada. Uma das coisas mais importantes para esta técnica é escolher um método apropriado para analisar os registros para se obter a informação relacionada com a corrosão (Huang et. al., 2008).

Foi aplicado um método estatístico de múltiplas variáveis simples chamado Análise dos Componentes Principais (PCA), cujo objetivo principal foi identificar padrões nos dados de ruído eletroquímico.

O PCA é essencialmente, após uma translação dos dados, uma transformação ortogonal do sistema de coordenadas onde estão os dados, seguida de uma projeção ortogonal. As novas coordenadas podem descrever os dados em dimensão reduzida. As direções principais do conjunto de dados correspondem à base do subespaço sobre o qual os mesmos são projetados e são ordenadas segundo um critério de relevância na sua capacidade explicativa dos dados, e as componentes principais de um dado correspondem aos coeficientes da projeção na base das direções principais (dos Santos, 2014).

1REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A corrosão ocorre pela degradação dos materiais pelo ambiente. Grande parte desse processo ocorre por meio de reações eletroquímicas. Assim, a medida da intensidade das reações eletroquímicas é bastante relevante para estimar a intensidade do processo corrosivo e também conhecer o mecanismo que o governa. Dentre os métodos possíveis, o ruído eletroquímico no modo amperimetria de resistência nula atrai bastante atenção pois permite monitorar o processo sem a necessidade de impor o controle sobre a interface eletroquímica.

1.1Amperimetria de Resistência Nula (ZRA)

A amperimetria de resistência nula é uma técnica passiva, ou seja, não impõe aos eletrodos nenhuma polarização ou perturbação e, desta maneira, busca-se medir a variação natural de corrente ou de potencial de dois ou mais eletrodos expostos a um meio corrosivo (Jamboet al., 2009).

Esta técnica de monitoramento da corrosão só se tornou possível após o avanço nos aparelhos utilizados, o potenciostato, de modo a possuir circuitos eletrônicos especiais com nível de ruído eletrônico bastante baixo.

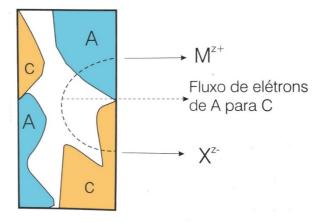
Até aproximadamente na década de 1980 os sinais estocásticos de baixa intensidade originados dos processos corrosivos passavam despercebido e não eram tratados como dados importantes no estudo da corrosão. Hoje, com este avanço da tecnologia, pode-se ter uma leitura real do processo eletroquímico da corrosão, ou seja, com esta técnica de monitoração é possível acompanhar a corrosão de um equipamento em um dado meio. Para isso é importante saber interpretar adequadamente os dados obtidos com esta técnica, o que não é muito simples.

1.2Ruído Eletroquímico

Os dados de ruído eletroquímico utilizados para estudo da corrosão foram descritos pela primeira vez por Iverson e Tygai, em 1968 (Cottis, 2001). Este método se desenvolveu com o avanço da eletrônica que permitiu a filtragem, medição e análise dos valores de baixa amplitude de potencial e corrente.

O ruído eletroquímico pode ser entendido mais claramente observando-se a Figura 1. Nela, supõe-se uma peça metálica imersa em um meio corrosivo que, como todos os metais, possui diferenças microestruturais tais como: mais de uma fase metalúrgica, contornos de grão, inclusões, tensões internas, etc. Esta anisotropia propicia a existência de microscópicas pilhas galvânicas distribuídas ao longo da superfície imersa do metal. Tais pilhas são formadas por regiões anódicas e catódicas que se modificam ao longo do tempo, ou seja, aparecem, desaparecem, invertem seu potencial ou formam novas combinações de pilhas (Jambo et al., 2009). Todo este processo é estocástico e espontâneo.

Figura 1 – Metal com suas regiões anódicas e catódicas



Legenda: (A) - sítios anódicos; (C) - sítios catódicos.

Fonte: JAMBO et al., 2009, p. 228.

Assim, se duas amostras idênticas em forma, material e área são colocadas em um mesmo eletrólito e ligadas por um fio condutor, embora os materiais sejam

idênticos, a configuração dos sítios eletroquímicos dos dois metais nunca será igual (Figura 2), pelo menos no curto prazo.

em um eletrólito

Figura 2 – Dois metais idênticos, imersos

Fonte: JAMBO et al., 2009, p. 229.

Esta diferença entre os sítios causa uma passagem de corrente de um sítio para outro, nos sentidos descritos a seguir. Se a reatividade anódica total de I for superior que a do eletrodo II, o sentido da corrente será de I para II. De modo semelhante, se a reatividade catódica total de I for superior a de II, o sentido da corrente será de II para I. Esta mudança de sentido da corrente ocorre várias vezes e pode haver inversão temporal da condição de anodo para catodo, já que os metais são virtualmente idênticos.

Segundo Jambo et al (2009), no caso de corrosão uniforme, pode-se supor que ambos os metais flutuam em uma média de corrente e, portanto, não existem saltos significativos de corrente. Já para a corrosão localizada eventos com correntes elevadas e com duração bem definida podem ocorrer, ou seja, do início da corrosão puntiforme até sua possível passivação, correntes bem características são geradas.

Além da corrente, o potencial varia com o tempo pois vários processos superficiais ocorrem, como a formação de filmes e sua quebra. Pode-se então caracterizar o ruído eletroquímico como uma flutuação temporal, randômica e espontânea, do potencial ou da corrente devido aos processos corrosivos.

A partir da literatura, é comumente aceito que o ruído eletroquímico é geralmente um resultado de mudanças nos estados de superfície de um eletrodo metálico, como, por exemplo, a repartição e reparação de filmes superficiais. Portanto, o ruído eletroquímico pode fornecer informações valiosas sobre reações eletroquímicas complexas em uma condição não-estacionária. Este fato permite que este método seja aplicado no estudo de fissuras na superfície do metal, pite, contornos de grão e corrosão em geral (Rios et al., 2013).

1.2.1Modos de Medida

Para a medição do ruído eletroquímico é necessário montar, seja em campo ou em laboratório, uma célula eletroquímica contendo eletrodos e um aparelho de medição. É importante que o aparelho que mede a corrente possua resistência interna nula, de modo a não limitar o fluxo de corrente entre os eletrodos. Já pela mesma razão, o circuito usadopara medir o potencial deve possuir impedância infinita.

A ligação entre o aparelho e os eletrodos poderá ser feita em configurações diferentes de ZRA, sendo que as mais comuns são (Jambo et al., 2009):

- I.Um voltímetro ligado a dois eletrodos de um mesmo metal;
- II.Um amperímetro ligado a dois eletrodos de um mesmo metal;
- III.Um amperímetro e um voltímetro ligados em paralelo a dois eletrodos de um mesmo metal:
- IV.Um amperímetro ligado a dois eletrodos de um mesmo metal e um voltímetro ligado a um desses eletrodos e a um terceiro eletrodo de um mesmo metal.

Esta IV forma de ligação, foi utilizada porGirija et al. (2005). Nela, dois eletrodos são tidos como eletrodos de trabalho para que o ruído de corrente seja medido entre eles. Já o terceiro eletrodo é tido como eletrodo de referência, onde o ruído de potencial é medido entre ele e um dos outros dois eletrodos.

Uma outra possibilidade é a substituição de um dos eletrodos de trabalho por um outro metal mais nobre, fazendo com que o sentido da corrente seja do eletrodo de trabalho para o metal mais nobre.

A configuração de ZRA é bastante usada pois não ocorre nenhuma regulação da interface eletroquímica, de modo que a corrente e o potencial variam livremente sem imposição de potencial ou corrente pelo potenciostato. Ressalta-se que apesar dessa preferência de estudo no modo ZRA, existem possibilidades de se estudar sistemas eletroquímicos com imposição de potencial ou corrente. Entretanto, essas configurações são menos usadas uma vez que procura-se, tanto quanto possível, estudar flutuações espontâneas pois são as que ocorrem mais corriqueiramente em casos reais de corrosão metálica. A configuração sem regulação é mais interessante para o uso do monitoramento industrial da corrosão.

1.2.2 Interpretação dos Dados

Com os registros de sinais temporais de ruído eletroquímico (potencial e corrente), vários métodos podem ser utilizados para analisar os dados. A seguir esses métodos de interpretação são apresentados.

1.2.2.1Análise no Domínio do Tempo

Os métodos independentes da sequência dos dados podem ser descritos como métodos estatísticos.

1.2.2.1.1Momentos

Momentos são um conjunto generalizado de parâmetros estatísticos derivados de um experimento. O enésimo momento n de um experimento é dado por:

$$Ordem\ do\ momento = \frac{\sum_{k=1}^{N} x[k]^{n}}{N} \tag{1}$$

Onde x[k] será a késima medida de x e N é o número total de dados no experimento (Cottis, 2001).O primeiro momento é claramente a média. Momentos mais altos, são relacionados com outros parâmetros estatísticos, como a variância (para o segundo momento). Porém, os altos momentos são muito influenciados pela média e é comum na prática utilizar o momento com média nula. Este momento central($n_{central}$) é obtido subtraindo a média dos sinais e depois calculando o momento, conforme a equação (2).

Ordem de momento_{central} =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k]^n - \bar{x})^n}{N-1}$$
 (2)

O segundo momento central equivale à variância. O expoente n utilizado, calcula os parâmetros relacionados e é conhecido como a ordem do momento. O denominador da equação 2 é igual a N-1 pois o uso da média para amostragem reduz o número de graus de liberdade por 1.

A média, a variância e o desvio-padrão são amplamente empregados nas análises de ruído eletroquímico. O desvio-padrão (raiz quadrada da variância) é o parâmetro mais natural para descrever a "amplitude" do sinal de ruído. É importante considerar que a frequência de amostragem pode influir no desvio-padrão. Em geral, incluindo uma gama maior de frequências na medição, conduzirá a um aumento do desvio-padrão pois pode haver no cálculo contribuição de outras componentes do sinal original.

1.2.2.1.2Assimetria

Assimetria é um dado estatístico de terceira ordem e é calculado pelo terceiro momento central.

Assimetria =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k]^{n} - \bar{x})^{3}}{(N-1)(\bar{x[k]^{2}})^{\frac{3}{2}}}$$
(3)

A equação (3) normaliza o valor obtido de tal modo que a assimetria é uma descrição adimensional na medida em que a distribuição de valores são assimétricos sobre a média. O erro padrão da estimativa da assimetria é relativamente grande, ele pode ser estimado em $\sqrt{6/N}$ para uma distribuição normal,onde N é o número de amostras. No caso de um registro típico de sinal temporal de ruído consistindo de 10800 amostras, o erro padrão na assimetria será, portanto, 0,024 (Cottis, 2001).

1.2.2.1.3Curtose

Curtose é um parâmetro estatístico de quarta ordem e é obtidoa partir do quarto momento central, portanto:

Curtose =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k]^{n} - \bar{x})^{4}}{(N-1)(\bar{x}[k]^{2})^{2}}$$
(4)

A curtose para uma distribuição normal é igual a 3, e é comum apresentar o valor da curtose normalizada, após a subtração de 3.

Curtose normalizada =
$$\frac{\sum_{k=1}^{N} (x[k]^n - \bar{x})^4}{(N-1)(\overline{x[k]^2})^2} - 3$$
 (5)

Isto pode levar a alguma confusão, e o termo "curtose normalizada" é sugerido para indicar (curtose - 3). Se oerro padrão da estimativa da curtose é grande, emprega-se $\sqrt{24/N}$ para obter a distribuição normal (Cottis, 2001).

Estatísticas de maiores ordens que a curtose podem ser utilizadas, porém na prática o erro padrão do valor estimado torna-se tão grande que o seu uso não é importante.

1.2.2.2Análise no Domínio da Frequência

1.2.2.2.1Densidade Espectral de Potência

A densidade espectral de potência(DSP) também é um método dependente da sequência com que os dados são obtidos ao longo do tempo, porém, preferiu-se separá-lo dos demais métodos devido a sua importância.

O método da DSP é utilizado na interpretação dos resultados de sinais estacionários de ruído eletroquímico, como também para a verificação dos equipamentos e, por exemplo, a validação dos filtros *anti-aliasing*. Assim, a banda de frequência não deve sofrer interferência das frequências mais elevadas que geram o erro de *aliasing* (Bastos, 2000).

As fontes mais comuns de interferências nos sinais são as linhas de energia em corrente alternada. Essa forma de interferência é facilmente distinguida do ruído eletroquímico, mas pode significar problemas. Se a interferência apresentar uma amplitude maior do que a do ruído que está sendo medido, isso pode sobrecarregar o sistema, vindo a saturar o amplificador, fazendo-o parar de funcionar adequadamente. O efeito de *aliasing*, por exemplo, pode transformar o sinal de 50 ou 60 Hz para uma frequência menor, o que pode ser confundido com uma oscilação de baixa amplitude. Mesmo que isso seja reconhecido como uma contaminação, esse sinal é difícil de ser removido. Assim sendo, todo o esforço deve ser feito para minimizar a presença de interferências no sistema (Domingues, 2010).

Com a DSP, é estimada a potência presente em várias frequências inclusas em sinais temporais de ruído eletroquímico. Este conjunto de frequência é calculado com auxílio de programas especializados (Ritter et al., 2012) e pode ser usado para validar os filtros passa alta do potenciostato utilizado nos experimentos. Para que o filtro *anti-aliasing* esteja funcionando, a frequência máxima (frequência de Nyquist) deve ser igual à metade da frequência utilizada nos experimentos.

1.2.2.2.2Transformada de Wavelet

A transformada de Wavelet é uma alternativa à análise tempo-frequência, em especial quando o sinal é não-estacionário. A análise tempo-frequência utiliza dois parâmetros que são o tempo t e a frequência ξ . Em Wavelet, por sua vez, os parâmetros são o tempo t e a escala a. Ao contrário da transformada de Fourier que possui translações em frequência para funções em \mathbb{R} , a transformada de Wavelet possui dilatações dadas pela equação (6) (Dias, 2014):

$$D_a s(t) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} s\left(\frac{t}{a}\right) \tag{6}$$

Onde, $a \in \mathbb{R}$, $a \neq 0$, e o operador D_a age sobre funções de \mathbb{R} . As dilatações D_a mantém invariante a forma da função s, porém elas mudam a escala de tal função.

A transformada de Fourier de $D_a s(t)$ é dada pela equação (7).

$$\widehat{D_a s(\xi)} = \frac{1}{a} \hat{s}(\xi) \tag{7}$$

Transformada contínua de Wavelet (CWT) de uma função (sinal) s com respeito a uma wavelet ψ é definida pela equação (8).

$$T_{(a,b)}s(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} s(t)\psi^*\left(\frac{t-b}{a}\right)dt$$
 (8)

1.2.2.3Representação tempo-frequência

A análise tempo-frequência é bastante útil quando o sinal é não-estacionário, nesses casos, representações tanto no domínio do tempo quanto no domínio da frequência isoladamente não conseguem fornecer as informações que caracterizam o sinal em questão. Assim, pode-se dizer que uma função no domínio tempo indica

como a amplitude do sinal muda no tempo e sua representação no domínio da frequência permite saber quantas vezes essas mudanças ocorrem.

A transformada de Fourier do sinal não pode descrever de maneira adequada a forma como o conteúdo espectral do sinal varia com o tempo, sendo crítica no caso de sinais não-estacionários.Para contornar tal incoveniente é introduzido na base da análise da transformada de Fourier a variação adequada das mudanças do conteúdo espectral, como uma função também do tempo.

De um modo geral o principal objetivo da análise tempo-frequência é determinar a concentração de energia no domínio tempo-frequência, ou seja, fornecer uma representação conjunta tempo-frequência do sinal(Dias, 2014).

1.3Drift

O drift é a tendência a variação de baixa frequência encontrada em sinais, podendo se parecer com um comportamento contínuo (DC). SegundoBertocci et al. (2002),na análise de ruído eletroquímico, quando se extrai informações estatísticas a partir de registros das flutuações durante o tempo (corrente ou potencial), muitas vezes o sinal de amostragem não parece ser estacionário, pelo menos dentro do tempo de medição. Este sinal é dito "drifting", e uma vez que o cálculo de o desvio padrão ou da densidade espectral de potência pressupõe um processo estacionário, é necessário aplicar algum procedimento para a entrada sinal, de modo a eliminar a contribuição do que é comumente chamado de drift.

Um exemplo deste comportamento ocorre quando um sinal pode ser estacionário, mas ele pode conter componentes de frequências inferiores a f₀=1/T, onde T é o tempo máximo de aquisição do sinal, ou pode haver alterações lentas no sistema em estudo causando o drift, sendo esta variação linear ou não. Em muitos casos de estudos da corrosão, a deterioração progressiva dos eletrodos pode causar a falta de estacionariedade nos sinais extraídos. A eliminação do drift emprega filtro passa alta, onde dados dos sinais inferiores a uma certa frequência são eliminados dos sinais.

1.4Análise de Componentes Principais (PCA)

Este método de análise foi inventado por Pearson (1901) e Hotelling (1933) (Madsen et al., 2004). A análise de componentes principais (PCA) é usada para identificar os componentes principais ortogonais (autovetores), que servem para expora parte mais importante de um conjunto de dados, em um novo sistema de coordenadas. Cada componente principal é uma combinação linear das variáveis originais. O primeiro componente é orientado na direção da maior variância possível (ou seja, é responsável pelo máximo de variabilidade nos dados) e passa através do centro de dados. O segundo componente encontra-se na direção da próxima maior variância, passa através do centro de dados, e é ortogonal ao primeiro componente e assim por diante para os demais componentes principais.

O PCA clássico baseia-se na decomposição de uma matriz de covariância/correlação (Geladi et al., 1986), decomposição de autovalores (EVD) ou pela decomposição de matrizes dos dados reais, usando a decomposição de valores singulares (SVD). Comparado com a EVD, a SVD é um método mais robusto, confiável e preciso, sem necessidade de calcular a matriz de covariância entrada/correlação. Do ponto de vista numérico, SVD é bem conhecido pela sua estabilidade e convergência, até mesmo em problemas mal condicionados. Em geral, qualquer matriz quadrada m X m pode ser decomposta conforme descrito porMadsen et al. (2004),através da equação (9).

$$A = U\Lambda U^T \tag{9}$$

Onde U é a matriz ortogonal (matriz de vetores unitários normais $UU^T = I$) e Λ é a matriz diagonal. As colunas da matriz U são os autovetores da matriz A e os elementos diagonais da matriz Λ são os autovalores da matriz A. Se A é definido como positivo, os autovalores serão também positivos. Multiplicando a equação (9) por U tem-se:

$$AU = U\Lambda U^T U = U\Lambda \tag{10}$$

Esta equação (10) pode ser reescrita definindo a iésima coluna de U por u_i e os autovalores por $\lambda_i = \Lambda_{ii}$.

$$Au_i = \lambda_i u_i \tag{11}$$

1.4.1 <u>Decomposição em valores singulares</u>

Uma matriz real $B(n \times m)$, onde n>m, pode ser decomposta em:

$$B = U\Gamma V^T \tag{12}$$

Onde U é uma matriz n X m com colunas ortogonais ($UU^T=I$), enquanto V é uma matriz ortogonal m X m ($VV^T=I$) e Γ é uma matriz diagonal m X m com elementos positivos ou iguais a zero, chamados valores singulares.

A partir de B, pode-se escrever duas matrizes simétricas, BB^T e B^TB e decompô-las nas equações (13) e (14):

$$BB^T = U\Gamma V^T V\Gamma U^T = U\Gamma^2 U^T \tag{13}$$

$$B^T B = V \Gamma^2 V^T \tag{14}$$

Agora, será mostrado que BB^T (n X n) e B^TB (m X m) possuem m autovalores iguais e os outros n-m (lê-se n menos m) autovalores serão iguais a zero.

A partir da decomposição feita nas equações (13) e (14), é possível identificar que os autovetorespara B^TB são as colunas de Ve os autovalores os elementos da diagonal de Γ . Chamando os autovetoresde v e os elementos diagonais por γ , obtem-se:

$$B^T B v = \gamma^2 v \tag{15}$$

Multiplicando ambos os lados por B:

$$BB^TBv = \gamma^2 Bv \tag{16}$$

Assim, tem-se um autovetoru = Bv, um autovalor γ^2 para B^TB e é demonstrado que BB^T (n X n) e B^TB (m X m) possuem m autovalores iguais.

Para provar que n-m autovalores serão iguais a zero, será considerado um autovetorde BB^T, u_\perp dado que $BB^Tu_\perp = \beta_\perp u_\perp$, que é ortogonal aos m autovetores u_\perp já determinados, ou seja, $U^Tu_\perp = 0$. Utilizando $BB^T = U\Gamma^2U^T$, imediatamente observa-se que os autovalores β_\perp serão iguais a zero.

$$BB^T u_{\perp} = U\Gamma^2 U^T u_{\perp} = 0u_{\perp} \tag{17}$$

1.4.2 Propriedades de uma matriz de dados

Um vetor aleatório x (com x_j componentes e j=1, ..., n) possui uma distribuição de probalidade P(x). Uma amostra de P(x) é definida como x^i (com i=1,...,m). Para uma matriz X, com j linhas e i colunas tem-se que cada componente $X_{j,i} = x_j^i$.

A média do vetor x, poderá ser calculada pela equação 18:

$$\overline{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} x^i \tag{18}$$

e a matriz de covariância C, por:

$$C = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} (x^{i} - \bar{x})(x^{i} - \bar{x})^{T}$$
(19)

que na forma matricial após a remoção da média, $X_{j,i}:=X_{j,i}-\overline{x}_j$, será dado por:

$$C = \frac{1}{m}XX^T \tag{20}$$

1.4.3PCA utilizando SVD

A decomposição em valores singulares (SVD) pode ser utilizada para encontrar os componentes principais de uma matriz *X* da seguinte forma:

$$X = U\Gamma V^T \tag{21}$$

cuja matriz de covariância será:

$$C = \frac{1}{n}XX^T = \frac{1}{n}U\Gamma^2U^T \tag{22}$$

Neste caso, U é uma matriz n X m. Como com a SVD os valores singulares são ordenados em ordem decrescente, tem-se que, se n < m, as primeiras n colunas de U corresponderam aos autovalores ordenados da matriz de covariânciaC. Se m \geq n, as primeiras ncolunas de U corresponderão aos autovalores diferentes de zero da matriz de covariância C. Assim, a matriz Y com os resultados do PCA será igual a(Madsen et al., 2004):

$$Y = \overline{U}^T X = \overline{U}^T U \Gamma V^T$$
 (23)

Onde \overline{U}^T U é uma matriz n X m onde a diagonal é igual a um e os outros elementos são iguais a zero. Os métodos aqui descritos podem ser usados para analisar sinais de ruídos eletroquímicos, independentes da sua estacionaridade.

A análise de componentes principais foi utilizada por Legros et al. (2010) para desvendar correlações não aparentes entre emissões acústicas e fenômenos físico-químicos que ocorrem dentro de uma célula, abrindo caminho para uma ferramenta inovadora e não-invasiva de diagnóstico online.

20BJETIVOS

O principal objetivo dessa dissertação foi classificar registros de potencial e corrente de ensaios de corrosão na técnica de amperimetria de resistência nula (ZRA) utilizando um método estatístico de múltiplas variáveis simples chamado Análise dos Componentes Principais (PCA).

3MATERIAIS E MÉTODOS

Foram testados os materiais:

- Aço-carbono UNS G10200;
- Aço austenítico UNS S31600;
- •Aço inoxidável superduplex UNS S32750.

As soluções a seguir foram empregadas nos ensaios:

- Ácido sulfúrico (5% H2SO4);
- •Cloreto férrico (0,1 mol/L FeCl3);
- •Hidróxido de sódio (0,1% NaOH).

A temperatura dos ensaios foi controlada com um termostato. Por simplicidade, os aços serão doravante denominados 1020 (UNS G10200), 316 (UNS S31600) e 32750 (UNS S32750). Estas soluções foram empregadas por Girija et al. (2005).

Foram realizados 8 ensaios para cada grupo aço/solução para se ter reprodutibilidade e conhecimento dos aspectos estatísticos. Posteriormente, foi modificado um programa computacional que estima os componentes principais para cada um dos ensaios.

3.1Composição Química dos Aços

A composição química dos aços empregados neste trabalhos pode ser vista na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química dos aços (%m/m)

| | С | Si | Mn | Р | S | Cr | Ni | Cu | Мо | N | Fe |
|-------|----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 316 | 0,020 | 0,3 | 1,81 | 0,034 | 0,024 | 16,55 | 10,03 | 0,38 | 2,09 | 0,073 | Balanço |
| 32750 | 0,020 | 0,340 | 0,830 | 0,026 | <0,001 | 24,57 | 6,680 | - | 3,750 | 0,260 | Balanço |
| 1020 | 0,186 | 0,106 | 0,509 | 0,003 | 0,030 | 0,022 | 0,013 | 0,017 | 0,002 | - | Balanço |
| | <u> </u> | | | | | | | | | | |

Fonte: O autor, 2015.

3.2Preparo das Amostras

As amostras foram preparadas de modo que a área exposta ao meio corrosivo fosse igual a 31,6 mm² para todas as amostras. Para isso, elas foram revestidas com teflon com exceção da área exposta.

Antes dos ensaios, as amostras de cada metal eram lixadas, com lixas de granulação 100, 200, 300, 500 até chegar a lixa de granulação igual a 600. Após esta etapa, a parte que fica exposta a corrosão foi lavada com água deionizada, foi aplicado álcool e depois seca com ar aquecido. Todas as etapas descritas anteriormente foram repetidas para todas as amostras antes de cada novo ensaio.

3.3Preparo das Soluções

As soluções apresentadas a seguir foram escolhidas para simular um meio ácido, salino e básico e com isso promover corrosão ativa, passivação e corrosão localizada (Girija et al., 2005).

•Ácido sulfúrico (5% H₂SO₄) – Meio Ácido

A solução de ácido sulfúrico, foi preparada acrescentando 50 ml de H_2SO_4 em 1000 ml de H_2O para obter a concentração de 5% de H_2SO_4 .

•Cloreto férrico (0,1 mol/L FeCl₃) – Meio com cloreto

A solução de cloreto de ferro(III), foi preparada acrescentando 27,3 gde FeCl₃·6H₂O em 1000 g de H₂O para obter a concentração de 0,1 mol/L de FeCl₃.

•Hidróxido de sódio (0,1% NaOH) - Meio Básico

A solução de soda cáustica, foi preparada acrescentando 1,00 g de NaOH em 1000 g de H2O para obter a concentração de 0,1% de NaOH.

3.4Equipamentos

O Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da UERJ possui equipamentos modernosque possibilitaram a realização dos experimentos desde a preparação das soluções e amostras até a análise microscópica.

Os principais equipamentos utilizados foram o Potenciostato – *GamryInstruments* – modelo *Reference 600 –Potentiostat/galvanostat/ZRA*, controlador de temperatura –Banhotermostatizado TE2005 – Tecnal, e eletrodos de calomelano saturado e de sulfato de prata.

3.4.1 Controle da célula eletroquímica

A regulagem da célula eletroquímica pode ser feita de três principais formas. Na primeira forma de controle, potenciostática, impõe-se o controle do potencial eletroquímico v, medido entre o eletrodo de referência e o de trabalho, como um valor constante v = vo. Na segunda forma, galvanostática, impõe-se que o valor da corrente i seja constante, i = io. A terceira forma de controle é feita utilizando resistência negativa (Nogueira, 1997) destinada a interfaces com múltiplos estados estacionários. Neste caso, o controle do potencial é feito em função dacorrente que circula entre os eletrodos e pelo controle de impedância negativa (Gabrielli, 1984). Neste trabalho, propôs-se uma configuração ZRA diferente daquele apresentado no item 1.2.1, foram utilizados apenas dois eletrodos do mesmo metal para a medição do ruído de corrente, conforme mostrado na Figura 3. Para a medição do ruído de potencial, foi utilizado um eletrodo padrão de referência, de

calomelano saturado para as soluções neutras e com cloreto, e de cobre-sulfato de cobre para a de ácido sulfúrico.

Figura 3– Célula Eletroquímica

Eletrodo de Referência

Eletrodo 1

Eletrodo 2

Fonte: O autor, 2015.

Para cada ensaio, foi estabelecida uma temperatura constante, conforme Tabela 2. Nela, é possível observar que para a solução de FeCl₃ foi empregada uma temperatura superior à das outras soluções e igual a 60 °C. A explicação para essa temperatura ter sido diferente se deve à necessidade de aguardar um tempo muito longo para que o processo de corrosão se iniciasse. Com o objetivo de diminuir o tempo dos ensaios, foi elevada a temperatura apenas para a solução de FeCl₃, conforme mostrada Tabela 2.

Tabela 2- Temperatura utilizada nos ensaios

| Solução | Aço | Temperatura (°C) |
|------------------------------------|-------|------------------|
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 316 | 60 |
| 0,1 % NaOH | 316 | 25 |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 316 | 25 |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 32750 | 60 |
| 0,1 % NaOH | 32750 | 25 |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 32750 | 25 |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 1020 | 60 |
| 0,1 % NaOH | 1020 | 25 |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 1020 | 25 |

Fonte: O autor, 2015.

A frequência de amostragem dos ensaios foi definida como 2,00 Hz, ou seja, a cada segundo dois pares de corrente e potencial de ruído eletroquímico foram armazenados. Foi estabelecido também que os ensaios durariam 5400 s, totalizando 10800 pontos obtidos em cada experimento. A Tabela 3 resume os tempos de exposição utilizados nos ensaios.

Tabela 3– Tempo utilizado nos ensaios

| Solução | Aço | Tempo para estabilizar em circuito aberto (s) | Tempo de ensaio (s) | |
|------------------------------------|-------|---|------------------------|--|
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 316 | 5400 | | |
| 0,1 % NaOH | 316 | 3600 | | |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 316 | 5400 | | |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 32750 | 5400 | | |
| 0,1 % NaOH | 32750 | 3600 | 5400 s | |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 32750 | 5400 | | |
| 0,1 mol/L FeCl ₃ | 1020 | 5400 | | |
| 0,1 % NaOH | 1020 | 3600 | | |
| 5 % H ₂ SO ₄ | 1020 | 5400 | | |
| Fonto: O autor 2015 | | | | |

Fonte: O autor, 2015.

3.5Modelagem Computacional do PCA

O programa utilizado neste trabalho foi adaptado de um programa fornecido por Fabbri (2012). O Fluxograma 1 que descreve as principais etapas do programa para analisar os componentes principais da matriz de dados coletados nos ensaios é apresentado a seguir na Figura 4.

Grupo Classificação "teste" Grupo Resultado Projeção ortogonal no Espaço espaço de características Vetorial por centróide (Componentes principais) Treinamento Resultado Exemplos grupo 1 Espaço de grupo 2 Análise de PCA características Vetorial Agrupamento principais grupo 9 Processo Científico -Melhorias; -Análise de experimentos sem outliers; -Teste de hipóteses.

Figura 4 – Fluxograma das principais etapas do PCA

Fonte: O autor, 2015.

O fluxograma apresenta as principais etapas realizadas pelo programa computacional para classificar os ensaios utilizando o método matemático de análise de componentes principais.

Primeiramente, para cada grupo de dados selecionados como pertencentes a base de treinamento do programa, é aplicado o PCA para reduzir a dimensão dos dados do espaço vetorial original para o espaço de características principais. Nesta dissertação, este espaço é o \mathbb{R}^3 , ou seja, foram calculados os 3 primeiros componentes principais para cada um dos sinais de ruído eletroquímico.

Em seguida, para cada ensaio selecionado para ser testado com o programa, também foram reduzidos os dados para o espaço de características principais em \mathbb{R}^3 . Foram calculados os centroides dos componentes principais para cada conjunto aço/solução da base de treinamento. Para cada ensaio selecionado como teste, foram comparadas as distâncias entre eles e os centroides dos dados da base de treinamento.

O resultado do programa é a classificação do dado selecionado como teste, de forma que a identificação do aço e solução é feita pela distância entre os componentes principais do teste e dos conjuntos do grupo de treinamento. O teste foi classificado como sendo o mesmo aço e solução do centroide mais próximo à ele.

O resultado foi a classificação de qual o aço e a solução dos experimentos utilizados como teste. No item 4 serão apresentados os resultados deste classificador e discutida a sua eficiência.

4RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, serão expostos os resultados das curvas de polarização, que mostramo comportamento estacionário para cada tipo de metal em cada umas das soluções analisadas. Em seguida, serão mostrados os resultados de densidade espectral de potência realizados e será feita uma análise dos componentes principais dos ensaios de ruído eletroquímico, descrevendo e comparando os nove diferentes grupos, de aço e solução, utilizados aqui. Além disso, será mostrado como este método pode ajudar na interpretação dos registros temporais de ensaios de ruído eletroquímico.

4.1 Curvas de Polarização

A curva de polarização potenciostática apresenta o comportamento global da superfície em função do potencial aplicado. Deste modo é possível notar se há tendência à dissolução uniforme, passivação ou corrosão localizada de cada metal em solução.

Na figura 5 são mostradas as 9 curvas de polarização para os aços 1020 (UNS G10200), 316 (UNS S31600) e 32750 (UNS S32750), nas soluções de 5 % H_2SO_4 , 0,1 mol/L FeCl₃ e 0,1 % NaOH, cujos potenciais hidrogeniônicos (pHs) são estimados, respectivamente, em 0,27, 2,17 e 12,40.

Em pH 12,40 os metais tendem a passivar e os valores dos picos de corrente têm pequena amplitude. Estas soluçõessão bastante usadas em Girija et al (2005) pois permitem separar os tipos predominantes de corrosão.

Nota-se da figura 5 que nas curvas G, H e I para o aço-carbono 1020, o potencial de corrosão foi bem menor que para os demais. Além disso, a corrente para as curvas G e H foram as mais elevadas. A curva I mostra claramente a passivação do aço 1020 em solução de 0,1% NaOH.

Para as curvas D, E e B, o potencial de corrosão foi praticamente igual, cerca de 295 mV vs. ECS, porém há uma pequena diferença entre as densidades de

correntes para cada curva, onde para a curva B foi 9,6 nA/cm² e para curva D foi de 0,6 µA/cm².

As menores correntes críticas ocorreram para os aços 32750 e 316 em solução de 0,1% NaOH. Na verdade, observou-se que os dois aços se comportaram muito semelhantemente em todas as soluções.

100m Η 10m G 1_m D 100µ 10µ A- 316 FeCl₃ B- 316 H₂SO₄ 1μ 316 NaOH F D- 32750 FeCl₃ 100n E- 32750 H₂SO₄ - 32750 NaOH В G- 1020 FeCl₃ 10n H- 1020 H₂SO₄ 1020 NaOH 1n -700m -350m 350m -1 700m 1 E(V vs ECS)

Figura 5 – Curvas de Polarização dos aços 316, 32750 e 1020

Fonte: O autor, 2015.

As curvas C e F apresentam também uma pequena região onde a corrente ficou estável com o aumento do potencial, mostrando indício da passivação dos aços na solução de 0,1% de NaOH. A partir 700mV vs ECS ocorre a produção de oxigênio levando ao aumento na densidade de corrente. Este fato mostra o porquê de em torno de 700mV vs ECS ocorrer um aumento na densidade de corrente para os aços nas soluções. Para as curvas A e G, esse aumento da densidade não é facilmente percebido devido a diferença de escala, onde a densidade de corrente se encontra entre 50 a 100 mA/cm², diferente das outras curvas onde a densidade de corrente é por volta de 100 mA/cm².

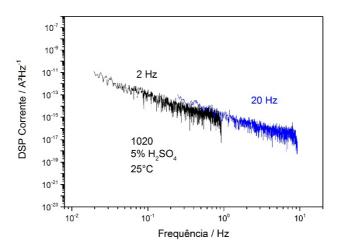
Para a solução de 0,1 mol/L FeCl₃ as curvas A, D e G mostram que o aço 32750 é realmente o mais resistente e o 1020 o menos resistente a corrosão nesta solução. O potencial de corrosão para o 1020 foi de -565 mV vs. ECS, enquanto para o aço 32750 foi de 290 mV vs. ECS.

4.2Densidade Espectral de Potência

Girija et al. (2005) removeram o *drift* antes de calcular a densidade espectral de potência, mas não descreveram o critério usado nessa operação. No cálculo da densidade espectral de potência, no modo clássico, ou seja global, assume-se que o sinal seja pelo menos estacionário no sentido fraco. Esta condição de estacionaridade, no sentido fraco, significa que os registros temporais têm média constante e que a função de auto correlação são dependentes do tempo relativo entre os instantes da função de auto correlação. Com isso já é possível obter a densidade espectral de potência. Um dos objetivos do trabalho de Girija et al. (2005) foi identificar o expoente de decaimento da potência com a frequência e então correlacionar este expoente com o tipo de corrosão.

No presente trabalho, foram feitos testes com o aço UNS G102000 em solução de H₂SO₄, um com frequência de amostragem igual a 2 Hz e outro com frequência de 20 Hz e os resultados estão apresentados na figura 6. Podemos observar que para a frequência de 2 Hz, quando a frequência se aproximou de 1 Hz, houve um forte decaimento na frequência e com exatamente 1 Hz houve o corte na aquisição dos dados.

Figura 6 – Densidade espectral de potência com frequências de amostragem de 2Hz e 20 Hz



O mesmo ocorreu com os dados do experimento feito com frequência de amostragem igual a 20Hz. Como nesse caso, a frequência de Nyquist é igual a 10 Hz, observa-se o decaimento ao se aproximar de 10 Hz até que o corte na aquisição dos dados ocorresse. Os testes apresentados na Figura 6, provaram que o filtro *anti-aliasing* utilizado nos experimentos deste trabalho estavam funcionando corretamente, com uma forte supressão das componentes acima da frequência de Nyquist.

4.2.1Sinais eletroquímicos

Sinais de potencial e de corrente eletroquímica são medidos levando-se em consideração os regimes, transiente e estacionário, do sistema eletroquímico. Logo após a imersão da liga metálica no meio corrosivo, ocorrem reações, devido à mudança da exposição ao ar para a solução onde a corrosão, de fato, ocorre. Existe, por isso, uma alteração do potencial de eletrodo até se atingir o estado estacionário.

O regime transiente, também chamado de potencial de circuito aberto, é caracterizado pela alteração do valor médio e também, pela ocorrência de

flutuações, de curta duração do sinal de potencial eletroquímico. Nesta fase nenhuma medida é realizada, a menos do monitoramento do sinal em circuito aberto, ou seja, sem nenhum controle externo por meio do potenciostato ou do galvanostato. Esta fase é sempre executada nos ensaios eletroquímicos de corrosão, porém pouco investigada devido à natureza transiente que dificulta o emprego da maioria dos ensaios. Nesta fase a interface modifica-se para ajustar o novo ambiente causado pelo eletrólito. No presente trabalho, os dados referente ao tempo de aquisição de sinais de potencial de circuito aberto foram desconsiderados da análise com o PCA.

Em geral, uma elevação do potencial significa uma melhoria do estado da superfície ou uma despolarização da reação catódica (Homborg et al., 2014). Já uma redução do potencial, por sua vez, pode significar uma piora do estado da superfície, com uma corrosão ou dissolução do óxido formado previamente ao ar. Além dessas modificações de grande amplitude, podem surgirflutuações de pequena amplitude e duração que são usualmente desprezadas.

Um aprofundamento da análise do sinal nesta fase não é usualmente realizado, devido ao forte componente transiente. Entretanto, o sinal raramente se comporta de modo puramente monotônico, mas apresenta flutuações momentâneas que indicam a existência de fenômenos. A análise, nestes casos, é sempre qualitativa, como realizado por Moradi et al.(2014). Além disto, não há sinal de corrente, pois o circuito elétrico está aberto e a corrente que passa pelo eletrodo de referência é nula.

Após esta etapa assume-se que a interface eletroquímica comporta-se de modo estável. Em geral, é nesta etapa que as medidas da curva de polarização, impedância eletroquímica, etc. são realizadas. Para o presente caso de ruído eletroquímico, é medida a corrente que percorre os dois eletrodos idênticos e também o potencial do par. Apesar de idênticos, ocorrem reações momentâneas em um ou em outro eletrodo, que são registradas no ruído eletroquímico.

Tem-se assim uma assimetria entre os eletrodos mas de duração limitada (Curioni et al., 2013). A longo prazo a média das intensidades dos fenômenos medidos é igual, e por isso comportam-se de modo simétrico. Há, deste modo, os sinais de potencial e também de corrente. Um dos interesses ao analisar o ruído eletroquímico é identificar qual tipo de correlação existe entre estes dois sinais, uma

vez que, não são influenciados pelos processos que ocorrem no eletrodo. Nesta fase há a medida de corrente que flui entre os dois eletrodos e mede-se o potencial do par formado pelos dois eletrodos nominalmente idênticos.

Para o estudo dos sinais eletroquímicos, foram escolhidos sistemas que representem diferentes tipos de fenômenos associados à corrosão de aços. Essa abordagem foi usada por alguns autores como em (Girija et al., 2005). Nesta referência o aço inoxidável 304 foi testado por amperimetria de resistência nula (ZRA) para os casos de passivação (0,1 % NaOH), corrosão uniforme (5 % H₂SO₄) e corrosão localizada, como pite (0,1 M FeCl₃). A fase após o OCP, corresponde assim ao acoplamento de duas amostras do mesmo aço mas numa configuração que permite monitorar simultaneamente o potencial do par e a corrente que flui entre as amostras. Esta configuração simula a corrosão tal como ocorre em sistemas reais em superfícies isoladas. Na presente dissertação, os sistemas estudados foram aço 316 (UNS S31600) em 0,1 mol/L FeCl3, 0,1 % NaOH e 5 % H2SO4. Além disso, testaram-se nestas soluções dois aços bastante distintos, um aço-carbono do tipo 1020 (UNS G10200) que não deve resistir àcorrosão nesses meios, e um aço inoxidável superduplex 32750 (UNS S32750) com elevado PREN (Pitting Resistance Equivalent Number). O PREN indica o número equivalente de Resistencia à corrosão por pites (corrosão localizada) considerando o efeito benéfico dos principais elementos de liga (Bastos et al., 2007).

Como o valor médio varia com o tempo de exposição, optou-se por usar um polinômio de quinto grau, que se mostrou adequado para a retirada do drift (Bertocci et al, 2002). Ainda que se possa notar que o valor médio do sinal varia com o tempo, o uso do método de média móvel (*movingaverage*) não apresentou bons resultados conforme descritos em (Bertocci et al., 2002; Tan et al., 1996) pelo menos no tocante a ruído eletroquímico. Posteriormente, Homborg et al. (2012) utilizaram a transformadadewavelets para retirar o drift em sinais de ruídoeletroquímico, porém, como a interpretação do que é efetivamente subtraído do sinal original é complexa, optou-se por usar o método polinomial. Quando se usa Wavelet para retirar o *drift* não há, de modo direto, o reconhecimento das frequências em relação aos coeficientes.

A análise estatística dos transientes de corrente e potencial no domínio do tempo é sempre interessante pela simplicidade, embora possa ser trabalhosa

e,algumas vezes, adotam-se critérios arbitrários na escolha dos picos representativos. Adicionalmente ao cálculo da densidade espectral, Girija et al. (2005) usaram a razão entre o desvio-padrão de potencial e o desvio-padrão de corrente para estimar a resistência em ruído.

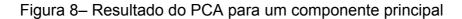
4.3 Análise de Componentes Principais

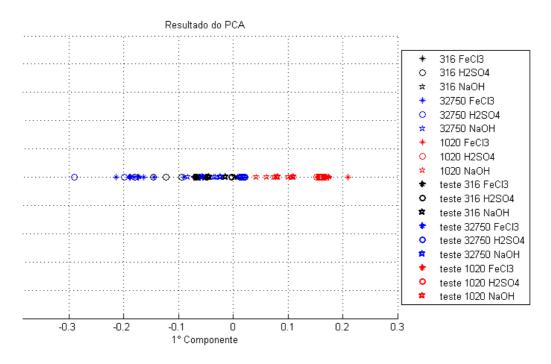
Após o período de potencial de circuito aberto, quando se atinge a condição estacionária da interface, iniciou-se o monitoramento do potencial do par e da corrente que flui entre os eletrodos. Foram obtidos oito ensaios para cada condição. Os registros temporais são apresentados nesta seção com a análise dos componentes principais destes registros.

Esta técnica permite calcular as diversas ordens de componentes. Sendo as de mais baixa ordem as de maior importância. Assim, pode-se apresentar os resultados de forma unidimensional, bidimensional, tridimensional e de demais ordens. Em geral, o primeiro e o segundo componentes são responsáveis pelo maior conteúdo de informação do sinal e, por isso, os mais utilizados. Como exemplo, na Figura 7 são mostrados os resultados do PCA para os três principais componentes. No caso de apenas um componente conter a maior parte do conteúdo da informação do sinal, pode-se apresentá-lo em uma disposição unidimensional, conforme Figura 8.

Resultado do PCA 316 FeCl3 316 H2SO4 0.2 316 NaOH 32750 FeCl3 0.1 32750 H2SO4 32750 NaOH 0 3° Componente 1020 FeCl3 1020 H2SO4 -0.1 1020 NaOH teste 316 FeCl3 -0.2 teste 316 H2SO4 teste 316 NaOH -0.3 teste 32750 FeCl3 teste 32750 H2SO4 -0.4 teste 32750 NaOH teste 1020 FeCl3 teste 1020 H2SO4 0.6 teste 1020 NaOH 0.4 0.2 0.2 0 -0.2 -0.2 2° Componente 1° Componente

Figura 7 – Resultado do PCA para 3 componentes principais





4.3.1 Registros temporais sem a remoção do drift

Neste tópico, serão expostos os resultados da implementação do PCA sobre os sinais temporais de ruído eletroquímico sem que fossem feitos tratamento nos dados.

Um máximo de 72 registros temporais (3 aços x 3 soluções x 8 réplicas) é esperado, porém, só se considerou transientes cujas ocorrências no tempo coincidiram para a corrente e o potencial para um dado ensaio. Deve-se ressaltar que apesar do potencial e da corrente serem grandezas, respectivamente, intensiva e extensiva, a corrente é tratada em ruído eletroquímico sem a normalização pela área da amostra (A/cm²). Isto decorre do fato de haver uma incerteza sobre a área útil onde ocorre um evento eletroquímico localizado, como por exemplo, uma bolha, ou uma dissolução localizada etc. Deste modo, as unidades de interesse são tratadas simplesmente como V e A.

Foi montada uma matriz 21600 x 72, onde cada coluna corresponde aos 21600 pontos para cada ensaio, sendo que os 10800 primeiros correspondem aos sinais de ruído de potencial e os 10800 últimos aos sinais de ruído de corrente.

A sequência de apresentação dos resultados será a seguinte:

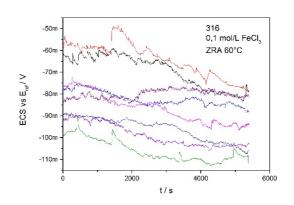
- aço inoxidável 316 em solução 0,1 mol/L FeCl3, 5 % H2SO4 e 0,1 % NaOH;
- aço-carbono 1020 em solução 0,1 mol/L FeCl₃, 5 % H₂SO₄ e 0,1 % NaOH;
- aço inoxidável superduplex 32750 em solução 0,1 mol/L FeCl₃, 5 % H₂SO₄ e 0.1 % NaOH.

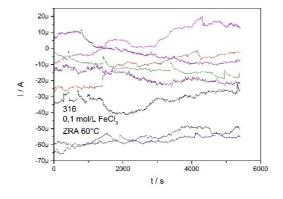
4.3.1.1PCA aplicada aos sinais de ruído eletroquímico do aço UNS S31600

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados os registros temporais dos sinais de ruído eletroquímico para o aço UNS S31600 nas soluções de 0,1 mol/L FeCl₃, 5% H₂SO₄ e 0,1% NaOH. Comparando os resultados dos sinais de ruído eletroquímico, para este aço nestas soluções, observa-se aparentemente que nas Figuras 9 e 10 ocorreu uma semelhança em todas as curvas, principalmente para a

solução de NaOH.Porém, mais abaixo será mostrado que uma destas curvas não é tão semelhante as demais quanto parece.

Figura 9–Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 0,1 mol/L FeCl₃





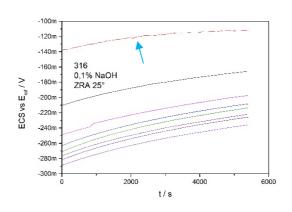
Fonte: O autor, 2015.

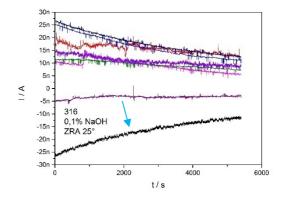
Para os sinais de ruído de potencial eletroquímico para o aço 316 em solução de 0,1% de NaOH, é possível ver um aumento no potencial semelhante para todas as curvas. Para os sinais de ruídos eletroquímico, a corrente tende a zero com o tempo, mostrando uma possível passividade do aço 316 nesta solução, o que já era esperado devido ao pH muito básico para esta solução. Analisando apenas estes sinais, não foi possível identificar qualquer diferença significativa entre os sinais. Apenas quando foram analisados os componentes principais que foi identificado um experimento divergente dos demais. Nas Figuras 12, 13 e 14 um pontoestá afastado dos demais e foi sinalizado por uma seta em azul. Para este sinal diferente dos

outros sinais é dado o nome *outlier*. Em estatística, *outlier*, ou valor atípico, é uma amostra que apresenta um grande afastamento de outras amostrasda mesma série (que não pertence a ela), ou que é inconsistente. A existência de *outliers* implica, tipicamente, em erros na interpretação dos resultados dos testes estatísticos aplicados as amostras.

Ao retornar a análise dos sinais de ruído eletroquímico, verificou-se que estes *outlier* eram justamente as curvas que se encontravam mais afastadas dos demais sinais de ruído eletroquímico.

Figura 10-Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 0,1% NaOH





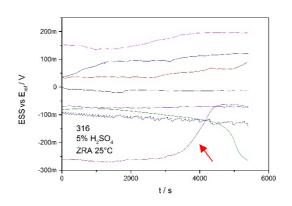
Fonte: O autor, 2015.

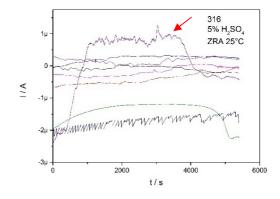
Observa-se também, tanto na curva de sinal de potencial, como também na de corrente para o aço 316 em solução de 5% H₂SO₄,que para um dos sinais a curva resultante é muito diferente das outras. Este fato foi corretamente interpretado e apresentado pelo PCA nas Figuras 12, 13 e 14. Nelas existe um ponto que é

totalmente distinto dos outros. Assim, foi confirmada a existência de mais um *outlier* nos sinais de ruído eletroquímico do presente trabalho.

Para que fosse testado o classificador dos sinais de ruído eletroquímico, o *outlier*da Figura 11 foi tomado como teste para verificar a eficácia do classificador.Com os resultados foiconcluído que o PCA é uma ferramenta não só para identificar padrões e reduzir a dimensão dos sinais, mas também é um modelo que pode ser utilizado para identificar facilmente *outliers* em qualquer tipo de sinal, neste caso, nos sinais de baixa amplitude do ruído eletroquímico.

Figura 11– Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 316 em 5% H₂SO₄



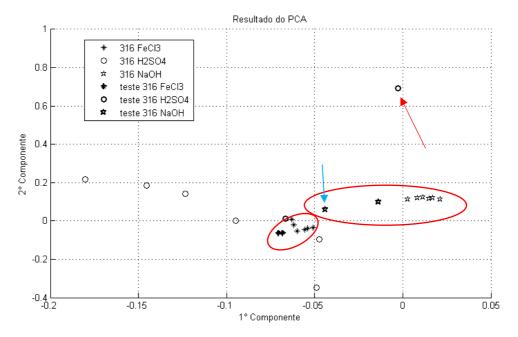


Fonte: O autor, 2015.

Nos resultados apresentados nas Figuras 12, 13 e 14, é possível notar facilmente os agrupamentos dos resultados do PCA para o aço UNS S31600 nas soluções de 0,1 mol/L de FeCl₃ e 0,1% de NaOH. As semelhanças nos sinais de ruído eletroquímico para as Figuras 9 e 10, já citadas acima, são realçadas quando

observa-se os resultados do PCA, onde as elipses apresentadas nas Figuras 12 e 13realçam os agrupamentos obtidos do processamento com o PCA.

Figura 12– Primeiro e segundo componentes para o aço UNS S31600 nas 3 soluções



Fonte: O autor, 2015.

Para a solução de 5% de H₂SO₄, Figura 13, houve uma dispersão muito grande nos resultados do PCA. Esta maior dispersão mostra que a variância dos sinais de ruído eletroquímico foi maior para esta solução. Isto não significa que houve um erro no PCA para a solução de 5 % H₂SO₄. Apenas mostra que para esta solução como a variância foi maior, a escala das Figuras 12, 13 e 14 teve que ser aumentada para apresentar os dados desta solução. Se, por exemplo, fossem removidos os resultados para a solução de 5 % H₂SO₄ e reajustada a escala, os resultados para as soluções de 0,1 mol/L de FeCl₃ e 0,1 % NaOH também estariam representados na Figura de forma mais dispersa.

Figura 13– Primeiro e terceiro componentes para o aço UNS S31600 nas 3 soluções

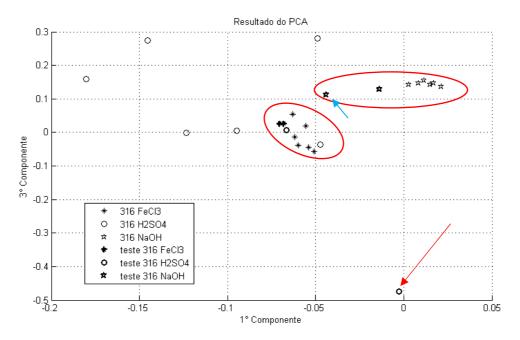
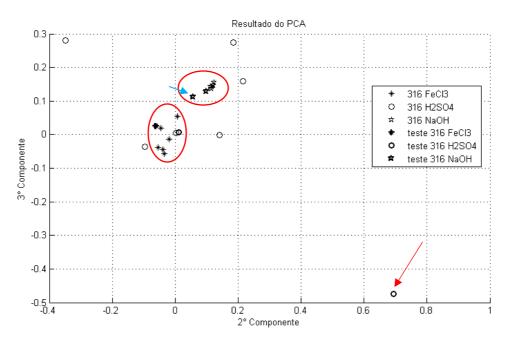


Figura 14 – Segundo e terceiro componentes para o aço UNS S31600 nas 3 soluções



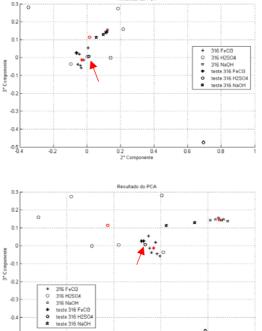
O classificador teve como objetivo tentar automatizar a análise dos resultados. Foram calculados os centroides dos 6 resultados do PCA utilizados para comparar com os sinais escolhidos como testes. Para cada um dos testes, foi calculada a distância para todos centroides, inclusive dos outros aços. Para a menor distância encontrada, foi classificado como o aço e a solução testada o mesmo aço e solução do centroide mais próximo do teste. Os centroides, considerando apenas o aço 316, são apresentados em vermelho nas Figuras15 e 16.

Figura 15– Primeiro e segundo componentes para o aço UNS S31600com os centroides

Fonte: O autor, 2015.

Com este classificador proposto, obteve-se 50% de acerto nos seis testes para o aço 316, sendo que em solução de 0,1mol/L de FeCl₃ o acerto foi de 100%. Já para a solução de 1% H₂SO₄, os dois testes deram errados. O primeiro já foi explicado acima, possivelmente ocorreu um erro durante a execução do ensaio gerando um *outlier*. Porém o segundo, é evidente que o resultado se aproximou mais do centroide para os experimentos em solução de 0,1mol/L de FeCl₃. O mesmo ocorre para os resultados em 2D para o 2° componente vs. 3° componente e 1° componente vs. 3° componente, como mostrado na Figura 16.

Figura 16– Componentes principais para o aço UNS S31600 com os centroides



O cálculo do centroide para este aço facilitou a análise e visualização de possíveis *outliers*, pois ficou mais claro os experimentos que se afastaram mais do centroide do conjunto aço/solução no qual eles fazem parte. Além disso, ficou mais fácil de verificar a proximidade destes *outliers* com outros grupos aço/solução.

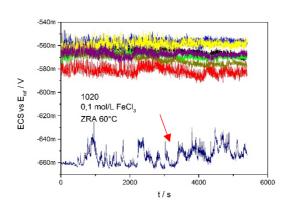
4.3.1.2PCA aplicada aos sinais de ruído eletroquímico do aço UNS G10200

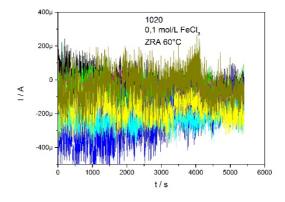
A análise dos componentes principais para os sinais temporais de ruído eletroquímico do aço UNS G10200, em meio as soluções de 0,1 mol/L FeCl₃, 5% H₂SO₄ e 0,1% NaOH, foi feita de forma semelhante à realizada para o aço UNS S31600.

Comparando as curvas dos sinais de ruído de potencial e ruído de corrente para a solução de FeCl₃, foi identificado com o PCA que a curva sinalizada na Figura

17 pode ser considerada um *outlier*. Uma possível origem pode ser a descida por gravidade da solução onde se localiza o eletrodo de referência, pois a 60°C a referência está afastada para não se aquecer. Entretanto, não se observou no momento do ensaio se este fato ocorreu.

Figura 17-Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 1020 em solução de 0,1 mol/L FeCl₃



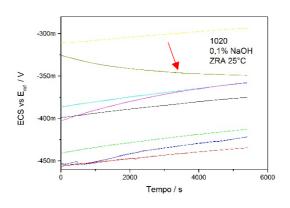


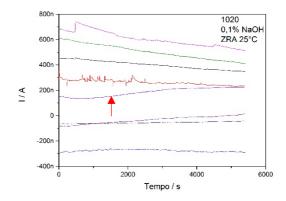
Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 18 são apresentados os sinais de ruído eletroquímico para a solução de 0,1% NaOH, onde observa-se que a curva com a indicação feita com uma seta, apresenta uma tendência de redução do potencial médio, diferentemente das demais. Por ela estar localizada entre as outras curvas de mesmo sinal, ela poderia passar sem ser notada, por ser mais difícil de ser identificada, mais até do que ocorreu com o aço 316 em solução de 0,1 mol/L de FeCl₃. Porém, o PCA conseguiu identificar uma diferença para esta curva, conforme realçado com uma

seta nas Figuras 20, 21 e 22, e assim foi confirmado que houve mais um *outlier* nos experimentos.

Figura 18– Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 1020 em solução de 0,1% NaOH

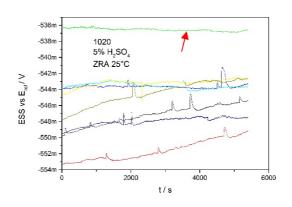


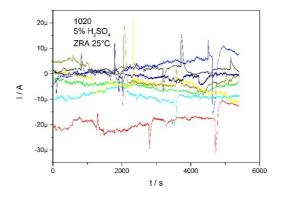


Fonte: O autor, 2015.

Para a solução de H₂SO₄, aparentemente a curva sinalizada na figura 19 seria um *outlier*, porém com a análise do PCA não foi identificada nenhuma diferença entre esta curva para as demais do mesmo grupo aço/solução.

Figura 19– Ensaio de ruído eletroquímico $para\ o\ aço\ 1020\ em\ solução$ $5\%\ H_2SO_4$





As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os resultados em 2D do PCA para o aço 1020 nas três soluções utilizadas neste trabalho. Nas figuras 20 e 21, é possível identificar claramente o agrupamento dos dados para cada uma da soluções.

Figura 20–Primeiro e segundo componentes para o aço UNS G10200 nas 3 soluções

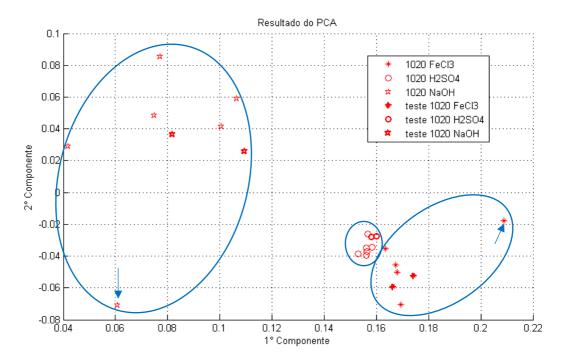
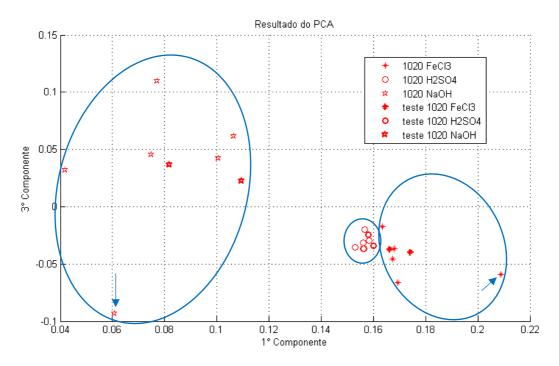


Figura 21–Primeiro e terceiro componentes para o aço UNS G102000 nas 3 soluções



Como na Figura 22, são apresentados o segundo e terceiro componentes dos sinais, que trazem menos informações do sinal de origem e possuem maior variância, o agrupamento dos sinais não ficou bem definido.

Resultado do PCA 0.15 1020 FeCI3 1020 H2SO4 1020 NaOH teste 1020 FeCl3 teste 1020 H2SO4 teste 1020 NaOH 0.05 3° Componente 0 -0.05 -0.04 0.04 0.06 0.08 -0.06 -0.020.02 0.1 2° Componente

Figura 22–Segundo e terceiro componentes para o aço UNS G10200 nas 3 soluções

Fonte: O autor, 2015.

A mesma tentativa de automatizar a identificação dos testes através de um classificador foi realizada para o aço UNS G10200. Desta vez houve um acerto de 100% na identificação dos seis experimentos testes para selecionados. Ao verificar as Figuras 23, 24 e 25, notam-se que os caso-testes são realmente mais próximos dos centroides (em azul) cujo aço e solução são eles próprios. Entretanto, foi sinalizado nas Figuras 23 e 24 que para o aço 1020 em solução de 0,1 mol/L de FeCl₃ um dos ensaios se aproximou mais do centroide para a solução de 5 % de H₂SO₄. Caso este ponto tivesse sido tomado como teste, ele não seria identificado corretamente.

Este ponto não foi considerado como *outlier* pois ele está disperso em torno do centroide da mesma forma que os outros sinais, com distância para o centroide até menor que eles, porém o seu primeiro componente foi menor que os outros.

Como na Figura 17 não foi identificado claramente mais nenhum *outlier*, além do já citado, fica confirmado que apesar da proximidade com os sinais da solução de 5% de H_2SO_4 , o ponto destacado nas Figuras 23, 24 e 25 não é um *outlier*.

Figura 23–Primeiro e segundo componentes para o aço UNS G102000 com centroides

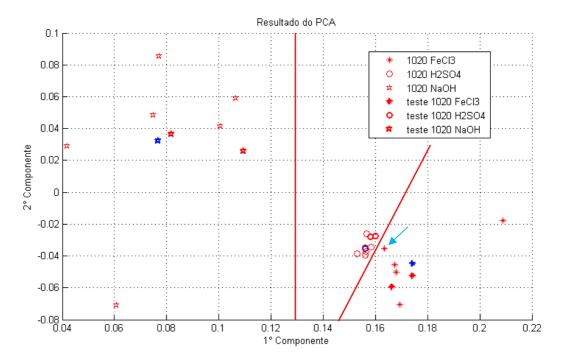


Figura 24– 1° e 3° componentes para o aço UNS G102000 com os centroides

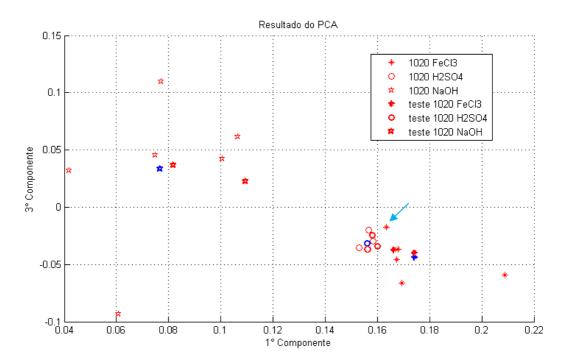
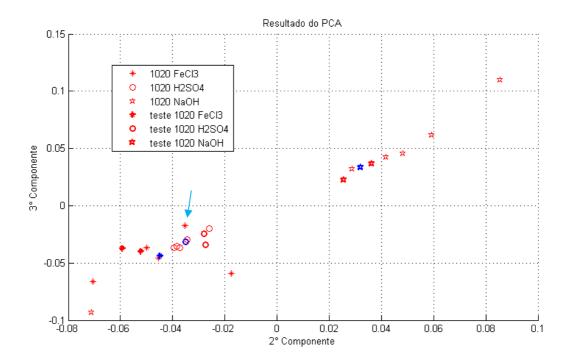


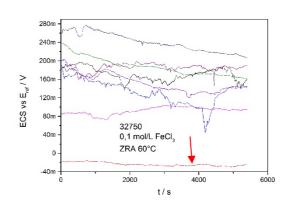
Figura 25– 2° e 3° componentes para o aço UNS G102000 com os centroides

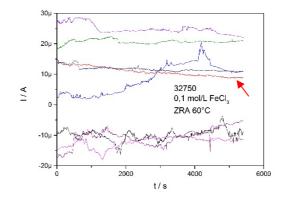


4.3.1.3PCA aplicada aos sinais de ruído eletroquímico do aço UNS S32750

Para o aço UNS S32750, será feita a mesma análise que foi feita anteriormente. Na Figura 26, estão representadas as curvas para os ensaios de ruído eletroquímico do aço 32750 em solução de 0,1 mol/Lde FeCl₃. Ao verificar estas curvas, percebe-se que não há uma semelhança definida nas mesmas. Ao contrário de sinais anteriormente mostrados, para o aço 32750 em solução de 0,1 mol/L FeCl₃ alguns sinais se apresentaram mais ruidosos, mostrando esta não uniformidade dos resultados. Apenas uma das curvas de ruído eletroquímico possui potencial negativo, esta curva foi sinalizada com uma seta na Figura 26 e a análise de seus componentes principais também foi marcada nas Figuras 29 e 30.

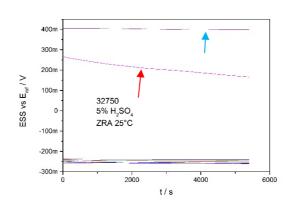
Figura 26–Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de 0,1 mol/L FeCl₃

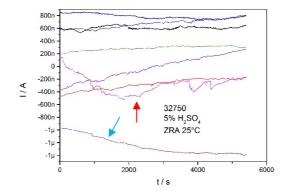




A Figura 27, apresenta as curvas de ruído de potencial e ruído de corrente para o aço UNS S32750 em solução de 5% H₂SO₄. Na imagem da esquerda da Figura 27, é possível notar que seis das oito curvas possuem potencial praticamente constante em torno de -200 mV. Duas curvas se destacam nesta imagem, uma apresenta linearidade de potencial em torno de 400 mV e outra decai de 250 mV até 150 mV. Da diferença destas duas curvas para as demais, pode-se concluir que elas se tratam de dois *outliers*, que serão melhor comparadas abaixo com o uso dos componentes principais. A curva de ruído de potencial, também mostra que dois dos ensaios são diferentes dos outros. Um deles possui uma diminuição da corrente, enquanto a maioria aumenta a corrente com o tempo. Já o outro ensaio, oscilou a corrente durante o período de aquisição dos dados de ruído eletroquímico. Estes dois ensaios estão marcados com uma seta na Figura 27.

Figura 27–Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução 5% H₂SO₄

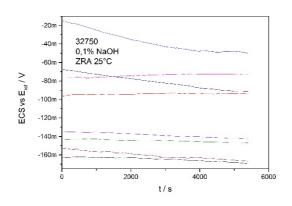


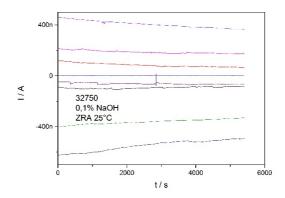


Para os ensaios com o aço UNS S32750 em solução de 0,1% de NaOH, observa-se na Figura 28 que duas curvas apresentam um decaimento do potencial mais acelerado que as outras.

A análise de componentes principais será feita primeiro para a solução de 0,1% de NaOH, onde nas Figuras 29 e 30 não foi possível visualizar uma dispersão significativa nos resultados que indicasse a presença de *outlier*.

Figura 28–Ensaio de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de 0,1% NaOH





Fonte: O autor, 2015.

Para o aço 32750 em solução de 0,1 mol/L FeCl₃, houve a maior dispersão dos resultados nas Figuras 29 e 30.Assim, é confirmado o que já havia sido destacado que para esta solução os sinais de ruído eletroquímico não apresentaram uma semelhança definida. Já para a curva destacada na Figura 26 com uma seta, foi concluído que ela é um possível *outlier*, conforme indicado na Figura 29. Como o

primeiro componente apresenta a maior variância dos resultados, observa-se nas Figuras 29 e 30 que para este *outlier* o primeiro componente é o maior dentre todos os outros dos ensaios em solução de 0,1 mol/L de FeCl₃.

Resultado do PCA 0.1 0.05n 2° Componente -0.05 女 -0.1 32750 FeCl3 -0.1532750 H2SO4 32750 NaOH teste 32750 FeCl3 -n 2 teste 32750 H2SO4 teste 32750 NaOH -0.25 <u>-</u> -0.3 -0.25 -0.2-0.15-0.1 -0.05 0.05 0 1° Componente

Figura 29 – 1° e 2° componentes para o aço UNS S32750 nas 3 soluções

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados da análise dos componentes principais para aço 32750 em solução de 5% de H₂SO₄ das Figuras 29 e 30 mostram que para seis dos resultados a variância foi pequena em comparação com as outras soluções. Porém, como já foi comentado, para dois ensaios de ruído eletroquímico os resultados foram muito diferentes dos outros. Esta questão, apontada anteriormente, é confirmada com os dois pontos completamente afastados do grupo de componentes principais para o aço 32750 em solução de 5% de H₂SO₄. Esses dois pontos caracterizam mais dois *outliers*, podendo ter sido causados por falhas na montagem dos experimentos, falha no polimento das amostras ou outra forma externa que tenha afetado os resultados finais.

Para este trabalho foi utilizado o cálculo do centroide para classificar os testes. Sendo assim, como os dois *outliers* não foram utilizados como teste, eles fizeram parte do grupo de 6 resultados do PCA utilizados para o cálculo do centroide

e assim, deslocaram o centroide para a esquerda, conforme Figuras 31 e 32. A utilização do centroide para classificar os testes não se mostrou satisfatória. É possível notar que ele se localizou próximo ao centroide para a solução de 0,1% NaOH, gerando um erro na classificação dos dados que se localizam mais próximos deste centroide e não eram de fato os testes realizados com o aço 32750 em solução de NaOH.

Resultado do PCA 0 3° Componente 32750 FeCl3 32750 H2SO4 -0.332750 NaOH teste 32750 FeCl3 teste 32750 H2SO4 -0.4teste 32750 NaOH -0.5 L -0.3 -0.25 -0.05 0.05 1° Componente

Figura 30 – 1° e 3° componentes para o aço UNS S32750 nas 3 soluções

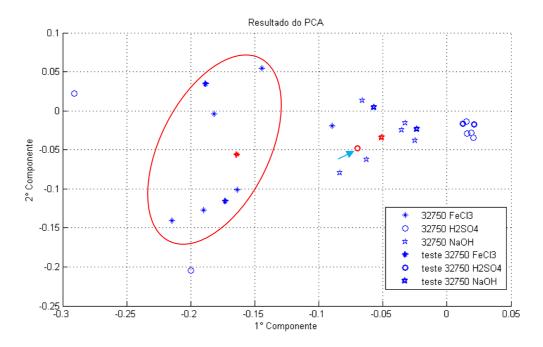
Fonte: O autor, 2015.

Os centroides para os resultados da análise dos componentes principais do aço UNS S32750 nas três soluções utilizadas neste trabalho são mostrados nas Figuras 31 e 32. Nelas, é possível ver mais claramente que o centroide para a solução de 5% H₂SO₄ está deslocado da maioria dos componentes principais para esta solução devido aos dois *outliers* que foram considerados no cálculo do centroide.

Ao usar o classificador, para o aço superduplex UNS S32750 obteve-se um acerto de 33% dos testes selecionados. Vale a pena ressaltar que os dois *outliers*para a solução de 5% de H₂SO₄ não foram utilizados como um dos seis

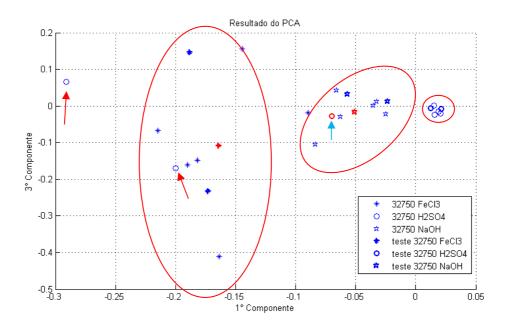
testes escolhidos. Caso tivessem feito parte dos testes, o acerto do classificador seria inferior a 33%.

Figura 31–1° e 2° componentes para o aço UNS S32750 com os centroides



Fonte: O autor, 2015.

Figura 32–1° e 3° componentes para o aço UNS S32750 com os centroides



Os resultados para o aço UNS S32750 foram os piores obtidos com o classificador por centroide. Até agora foram analisados os componentes principais separados pelo tipo de aço analisado nas três soluções propostas por Girija et al, (2005). Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os resultados para os componentes principais dos três aços nas três soluções. Assim, é possível notar que os resultados se misturam entre diferentes aços em diferentes soluções. Apenas a região para o aço 1020 ficou bem definida. Este resultado foi verificado perfeitamente com o classificador, pois ao tentar classificar os resultados dos ensaios de ruído eletroquímico para o aço 1020, obteve-se o maior número de acertos.

Resultado do PCA 316 FeCl3 316 H2SO4 0 316 NaOH 32750 FeCl3 32750 H2SO4 32750 NaOH 1020 FeCl3 1020 H2SO4 2° Componente 1020 NaOH teste 316 FeCl3 teste 316 H2SO4 teste 316 NaOH 0.2 Ö teste 32750 FeCl3 0 teste 32750 H2SO4 teste 32750 NaOH 0 teste 1020 FeCl3 teste 1020 H2SO4 teste 1020 NaOH -0.2-0.4 L -0,4 -0.3-0.2-0,1 0.2 0.3 Componente

Figura 33 – Primeiro componente vs. Segundo componente para todos os aços nas três soluções

Fonte: O autor, 2015.

Com as Figuras 33 e 34 fica mais fácil explicar o porquê de os resultados para o aço 32750 terem sido os piores. Fica evidente que para este aço, ocorreu uma maior variação do primeiro componente, que guarda os dados de maior importância para os sinais de ruído eletroquímico. É possível observar também que os componentes do aço 32750 se mistura com os do aço 316, justificando os erros ocorridos ao tentar classificar os dois aços.

O aço inoxidável 316 e o aço superduplex 32750 são materiais metálicos que possuem boas propriedades contra a corrosão. Este fato pode ser uma das razões da proximidade dos componentes principais para os dois aços. Mas observandomais atentamente, percebe-se que as maiores divergências ocorreram na solução de 5% de H₂SO₄.

Resultado do PCA 0.3 316 FeCl3 316 H2SO4 0.2 316 NaOH 32750 FeCl3 32750 H2SO4 0.1 32750 NaOH 1020 FeCl3 1020 H2SO4 3° Componente 1020 NaOH teste 316 FeCl3 -0.1 teste 316 H2SO4 teste 316 NaOH teste 32750 FeCl3 -0.2teste 32750 H2SO4 teste 32750 NaOH -0.3teste 1020 FeCl3 teste 1020 H2SO4 teste 1020 NaOH -0.4 -0.5 L -0.4 0.3 -0.3 -0.2 -0.1 0 0.1 1° Componente

Figura 34– Primeiro componente vs. Terceiro componente para todos os aços nas três soluções

Fonte: O autor, 2015.

O classificador pode ser aprimorado para um refinamento maior nas comparações entre os testes e a base de dados de um conjunto aço/solução. Porém, analisando visualmente os componentes principais, é possível determinar os agrupamentos, identificar *outliers* e definir quais aços possuem uma maior uniformidade no sinais de ruído eletroquímico quando estão imersos em determinada solução.

4.3.2 Registros temporais com a remoção do drift

Muitos sinais reais apresentam média variável durante a realização dos experimentos, ou mesmo, durante o registro do sinal para posterior processamento. Este valor médio é aqui chamado de tendência ou, como é usualmente conhecido em inglês, drift. Existem muitos modos de se realizar a remoção do drift dos sinais, e nesta dissertação apenas a subtração do polinômio de quinto grau foi empregada.

Com o objetivo de verificar se a remoção do drift poderia melhorar a análise dos sinais de ruído eletroquímico, propôs-se a eliminação de drift utilizando um polinômio de quinto grau, conforme feito porBertocci et al. (2002).

Nas Figuras 35 e 36são mostrados, junto com as curvas dos ensaios de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de 0,1 mol/L de FeCl₃, os polinômios de quinto grau característicos para cada curva. Não serão apresentados os resultados para as outras combinações entre aço e solução pois não é o objetivo deste capítulo. Aideia aqui é exemplificar como o polinômio de quinto grau pode representar uma curva. Já na Figura 37 é possível ver o resultado da remoçãodo polinômio de grau cinco das curvas de ruído eletroquímico para o aço 32750 em solução de 0,1 mol/L de FeCl₃.Aos dados, após a remoção do polinômio de quinto grau, foram dados o nome de resíduo de potencial e resíduo de corrente.

Figura 35 – Ruído de potencial com os polinômios característicos de quinto grau para o aço UNS S32750 em solução de 5% H₂SO₄

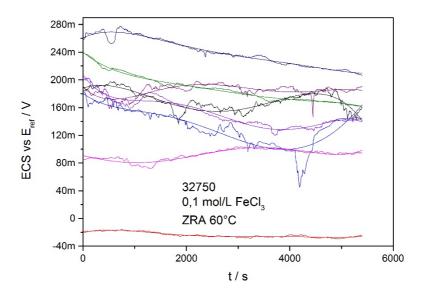


Figura 36– Ruído de corrente com os polinômios característicos de quinto grau para o aço UNS S32750 em solução de 5% H₂SO₄

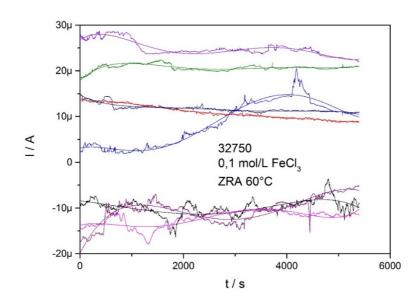
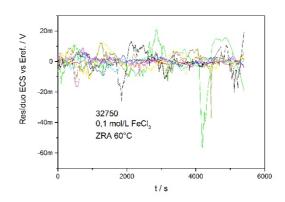
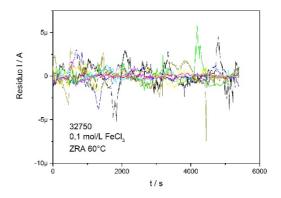


Figura 37 – Resíduos após a remoção do drift





Aos 72 grupos de aço e solução, foram removidos seus polinômios de quinto grau, mais significativos, empregando um programa computacional e nos resultados de resíduos foi aplicado o PCA.O resultado é apresentado em três dimensões para os três primeiros componentes principais na Figura 38.

Resultado do PCA 316 FeCl3 316 H2SO4 316 NaOH 0 32750 FeCl3 0.3 32750 H2SO4 0.2 32750 NaOH 1020 FeCl3 0.1 1020 H2SO4 Ω 1020 NaOH Ö teste 316 FeCl3 3° Componente -0.1teste 316 H2SO4 -0.2 teste 316 NaOH teste 32750 FeCl3 -0.3 teste 32750 H2SO4 teste 32750 NaOH -0.4teste 1020 FeCl3 -0.5 teste 1020 H2SO4 teste 1020 NaOH -0.6 -0.7 0.4 0.2 -0.4 1° Componente 2° Componente

Figura 38 – Resultado da análise dos componentes principais para os sinais de ruído eletroquímico com a remoção do drift.

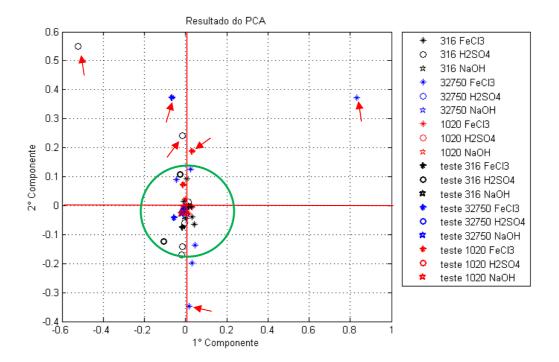
A principal finalidade do estudo da remoção do drift era avaliar como o PCA se comportava com a remoção do drift. Para outros métodos de análise dos sinais de ruído eletroquímico, como por exemplo a densidade espectral de potência, é essencial a remoção do drift. Girija et al. (2005) removeram o drift para identificar o expoente de decaimento da potência com a frequência e então correlacionar este expoente com o tipo de corrosão.

Ao iniciar a análise dos componentes principais sem o drift foi constatado que não houve nenhuma melhoria nos resultados do PCA. Ocorreu o inverso, os componentes principais calculados ficaram muito próximos uns dos outros, dificultando a identificação dos testes com o classificador, que teve um acerto inferior a 40%.

Esta foi a primeira impressão da análise dos componentes principais dos resíduos dos sinais de ruído eletroquímico. Investigando-se mais detalhadamente os resultados, percebeu-se que os *outliers* ficaram mais evidentes nos resultados do PCA com a remoção do polinômio de quinto grau. A Figura 39 mostra esses

resultados e nela foi traçada uma circunferência com centro na origem. O raio desta circunferência foi determinado de tal forma que os pontos externos à circunferência fossem considerados *outliers* e os internos, válidos para os experimentos.

Figura 39 – 1° e 2° componentes para os sinais de resíduos de ruído eletroquímico



Fonte: O autor, 2015.

Comparando-se os resultados do PCA, com os sinais não-tratados com o PCA, com a remoção do drift através do polinômio de quinto grau, e com os ensaios originais de ruído eletroquímico foi possível chegar a uma conclusão interessante sobre a análise dos componentes principais dos resíduos dos sinais de ruído eletroquímico. A Figura 39 mostrou que os melhores resultados, ou seja, os ensaios para um aço em uma solução que ficaram mais próximos, estão apresentados em torno da origem do par ordenado primeiro componente e segundo componente. Todos os pontos afastados desta aglomeração foram exatamente os resultados que no item 4.3.1 foram considerados *outliers*.

Sendo assim, para identificar com maior facilidade os *outliers* foram implementadas as seguintes etapas. Primeiro, identificou-se os polinômios

característicos de quinto grau para cada curva de resultados dos experimentos. Em seguida, esta curva foi subtraída dos sinais brutos de ruído eletroquímico para se obter os resíduos de ruído de corrente e de potencial em função do tempo. Por fim foi aplicado o método estatístico de múltiplas variáveis simples chamado Análise dos Componentes Principais (PCA).

CONCLUSÃO

Os resultados da densidade espectral de potência comprovaram que os filtros anti-aliasing do potenciostato utilizado para a aquisição dos sinais de ruído eletroquímico funcionaram corretamente como filtro passa-baixa, realizando o corte das frequências acima da metade da frequência de amostragem.

As curvas de polarização apresentaram o comportamento global das superfícies do aço-carbono UNS G10200, aço inoxidável UNS S31600 e do aço superduplex UNS S32750 nas soluções de 5% H₂SO₄, 0,1 mol/L FeCl₃e 0,1% NaOH mostrando a tendência à dissolução uniforme, passivação ou corrosão localizada de cada metal em solução.

O objetivo deste trabalho foi alcançado, com a criação de um classificador para sinais temporais de ruído eletroquímico utilizando a análise de componentes principais empregando o SVD (decomposição em valores singulares). Uma característica que foi desenvolvida durante o trabalho foi a percepção de que o PCA (análise de componentes principais) pode ser utilizado também como ferramenta de identificação de *outliers* em diferentes tipos de sinais, basta saber correlacionar os resultados do PCA com os sinais sem tratamento, que no caso foram os sinais dos experimentos de ruído eletroquímico na configuração amperímetro de resistência nula.

Os melhores resultados obtidos em se tratando de classificação por meio de *cluster* bem definidos forampara o aço UNS G10200. Já os piores ocorreram com o aço UNS S32750.

O emprego do polinômio dequinto grau não melhorou os resultados do classificador como era esperado. Porém, o seu uso se mostrou muito eficiente para identificação de *outliers*. Com o método proposto neste trabalho, é possível identificar *outliers*nos sinais tratados. Assim o PCA empregado com a remoção do drift pode ser utilizado como filtro dos resultados de experimentos não só na área de engenharia de corrosão, sendo uma forma de identificar alterações que poderiam não ser notadas a menos que o método fosse aplicado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Emprego da Entropia de Tsallis na análise dos sinais de ruído eletroquímicos aqui apresentados.
- Emprego de métodos automáticos para eliminação de *outlier*s devido a artefatos de medida.
- Aperfeiçoamento do método utilizado pelo classificador para a automatização da identificação dos grupos aço/solução utilizados como teste.
- Substituição do uso dos centroides para a classificação dos testes por um método mais sofisticado para a comparação entre os grupos aço/solução.
- Utilização de outros métodos, como por exemplo o Wavelet para o tratamento dos dados antes da análise dos componentes principais.

REFERÊNCIAS

BASTOS, I.N. et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. *ScriptaMaterialia*, v. 57, n. 10, p. 913-916, 2007.

BASTOS, I. N. et al. Influence of aliasing in time and frequency electrochemical noise measurements. Journal of the Electrochemical Society, v. 147, n. 2, p. 671-677, 2000.

BERTOCCI, U. et al. Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise. *Corrosion*, v. 58, n. 4, p. 337-347, 2002.

CHENG, Y.F. et al. Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes. *ElectrochimicaActa*, v. 45, n. 11, p. 1763-1771, 2000.

COTTIS, R.A. Interpretation of electrochemical noise data. *Corrosion Science*, v. 57, n. 3. p. 265–285, 2001.

CURIONI, M., et al. An alternative to the use of a zero resistance ammeter for electrochemical noise measurement: Theoretical analysis, experimental validation and evaluation of electrode asymmetry. *Corrosion Science* v. 77, p. 281-291, 2013.

DIAS, F.L. *Um esquema de Fourier local para análise tempo-frequência de sinais não-estacionários aplicado a ruído eletroquímico*. 2014. 175 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DOMINGUES, H. C. Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico. 2010. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

DOS SANTOS, L. M. *Mapeamento de difusão no reconhecimento e reconstrução de sinais*. 2014. 171 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FABBRI, R.; BRUNO, O.M.; COSTA, L.F. *Scilab and SIP for Image Processing*. Disponível em: < http://arxiv.org/pdf/1203.4009.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2015.

GABRIELLI, C. *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. [s.l.]: Schlumberger Instruments, 1984. Technical Report N. 004/83.

GELADI, P. et al. Partial least square regression: A tutorial. *AnalyticaChimica Acta*, v. 185, p. 1-17, 1986.

GIRIJA, S., et al. Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method. *Materials Science & Engineering*, v. A 407, p. 188-195, 2005.

HOMBORG, A.M. et al. Detection of microbiologically influenced corrosion by electrochemical noise transients. *ElectrochimicaActa*, v. 136, p. 223-232, 2014.

HOMBORG, A.M. et al. Time-frequency methods for trend removal in electrochemical noise data. *ElectrochimicaActa*, v. 70, p. 199-209, 2012.

HUANG, J. Y., et al. Cluster and discriminant analysis of electrochemical noise statistical parameters. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 2218–2223, 2009.

HUET, F. *PSD calculationprogramme*. Disponível em: http://ecg.web.psi.ch/guideline/PSDcalculator.html >. Acessoem: 01 ago. 2014.

JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. *Corrosão*: fundamentos, monitoração e controle. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2009. p. 227-236.

LEGROS, B. Acoustic emission: Towards a real-time diagnosis technique for proton exchange membrane fuel cell operation. *Journal of Power Source*, v. 195, p. 8124–8133, 2010.

MADSEN, R.E. et al. Singular value decomposition and principal component analysis. 2004. Disponível em: <www2.imm.dtu.dk/pubdb/views/edoc...php/.../pdf>. Acessoem: 01 ago. 2014.

MANSFELD, F., et al.. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. *ElectrochimicaActa*, v. 46, p. 3651-3664, 2001.

MORADI, M., et al. Effect of marine pseudoalteromonas sp. on the microstructure and corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 84, p. 103-112, 2014.

NOGUEIRA, R.P. *Tratamento estocástico de uma interface metal eletrólito sob desprendimento de hidrogênio em meio alcalino*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

RIOS, E. C. Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. *ElectrochimicaActa*, v. 124, p. 211-217, 2014.

RITTER, S., et al. Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices. *Materials and Corrosion*, v. 63, n. 4, p. 297-302, 2012.

TAN, Y.J., et al. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ena). *Corrosion Science*, v. 38, n. 10, p. 1681-1695, 1996.