



HAL
open science

ESTUDO DA CORROSÃO DO COBRE EM MEIOS DE SULFATO E DE CLORETO COM AUXÍLIO DO MICROELETRODO COM CAVIDADE E DE UMA MICROCÉLULA.

Marina Martins Mennucci

► **To cite this version:**

Marina Martins Mennucci. ESTUDO DA CORROSÃO DO COBRE EM MEIOS DE SULFATO E DE CLORETO COM AUXÍLIO DO MICROELETRODO COM CAVIDADE E DE UMA MICROCÉLULA.. Other. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Portuguese. NNT: . tel-00806658

HAL Id: tel-00806658

<https://theses.hal.science/tel-00806658>

Submitted on 4 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MARINA MARTINS MENNUCCI

ESTUDO DA CORROSÃO DO COBRE EM MEIOS DE SULFATO E
DE CLORETO COM AUXÍLIO DO MICROELETRODO COM
CAVIDADE E DE UMA MICROCELULA.

São Paulo
2011

MARINA MARTINS MENNUCCI

ESTUDO DA CORROSÃO DO COBRE EM MEIOS DE SULFATO E
DE CLORETO COM AUXÍLIO DO MICROELETRODO COM
CAVIDADE E DE UMA MICROCÉLULA.

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.
(Thèse présentée pour obtenir le
grade de Docteur de l'Université
Pierre et Marie Curie).

São Paulo
2011

MARINA MARTINS MENNUCCI

ESTUDO DA CORROSÃO DO COBRE EM MEIOS DE SULFATO E
DE CLORETO COM AUXÍLIO DO MICROELETRODO COM
CAVIDADE E DE UMA MICROCÉLULA.

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.
(Thèse présentée pour obtenir le
grade de Docteur de l'Université
Pierre et Marie Curie).

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Hercílio
Gomes de Melo

Orientador: Prof. Dr. Vincent
Vivier

Co-Orietadora: Prof^a. Dr^a. Idalina
Vieira Aoki

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de março de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Mennucci, Marina Martins

Estudo da corrosão do cobre em meios de sulfato e de cloreto com auxílio do microeletrodo com cavidade e de uma micro-célula / M.M. Mennucci. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011. 264 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Corrosão (Prevenção e controle) 2. Cobre 3. Eletroquímica (Técnicas) 4. Pátina (Revestimento e superfície) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dr^a. Isolda Costa por ter me apresentado ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.

À Profa. Dr^a. Idalina Vieira Aoki por ter sido minha orientadora no período que o Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo não podia me orientar.

Ao Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo, pela amizade, pelos puxões de orelha, pelo aprendizado, pela oportunidade do doutorado tanto no Brasil quanto na França.

Ao Dr. Vincent Vivier, pela amizade, pela ajuda nos momentos de dificuldade, pelas broncas, pelo aprendizado, por sempre ter tempo.

À CAPES pelo suporte financeiro tanto no Brasil (PROEX) quanto na França (Bolsa Colégio Franco-Brasileiro).

À profa. Dr^a. Virginia Costa pela amizade, pelo apoio em terra estrangeira, por ter sempre um convite interessante.

Ao Mestre Eng. Antônio Carlos Neto de Jesus, da empresa ELUMA, por ter cedido o cobre utilizado neste trabalho.

Aos amigos do LEC: Profa. Dr^a. Isabel Correia Guedes, Prof. Dr. Augusto Camara Neiva, Teresa, Tato, Serginho, Paty, Rocio, Jean, Vera, Isabella, Glorys, Luis, Paulo, Camila e o Fernando.

Aos amigos da USP: Maysa Terada, Michele (Mi), Helena, Hellen, Aninha, Carol, Fernando P. Capeloza, Manoel, Rodrigo.

Aos amigos do LISE: Roxana, Dao, Mercedes, Ronny, Jean, Zoulikha, Nizar, Myriam, Peng, Loan, Nabila, Huong, Mariele, Rebeca, Silvia, David e Geronimo.

Aos ITA do LISE: Stephan, Marie-Claude, Axel, Isabelle, Véronique, Martine, Daniel, Françoise, Omar.

Aos pesquisadores do LISE : Vincent Vivier, Suzanne Joiret, Hisasi Takenouti, François Huet, Eliane Sutter, Claude Deslouis, Catherine Debiemme-Chouvy, Hubert Cachet.

Aos amigos da "Maison du Brésil": Maricota (provinces de France), Solveig (409), Marcelo (510), Rodrigo (502), Paula (317), Rodrigo (215), Jean (210), Rodrigo (406), Pedro (506), Giorgia e Sabiniano (519), Mariana e João (501), Helder (506), Marcelo (520), Laila (510), Max, Leandro (405), Rosangela (320), Marina (305), Jana, Ferrão, André e Ricardo (501), Vera e Aécio (319), Pedro (213), Agnes (211), Daniel, Lericé, Paulo (danois).

Aos Amigos: Sil, Bi, Mi, Ju, Tha, Tha, Fil, Bio, Cebola, Flá, o Cris, a Mano.

Ao Cássio Alan Abreu Albernaz por ter paciência em ler e lidar com o impossível.

Aos meus pais e irmão, por tudo, principalmente a paciência!!!!

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vi.
Lista de Tabelas.....	xv.
Resumo.....	xvii.
Resume.....	xviii.
Abstract.....	xix.
Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	
1.1 Introdução.....	20.
1.2 Objetivos.....	23.
Capítulo 2 – Revisão de literatura	
2.1. Cobre.....	25.
2.2. Corrosão atmosférica.....	26.
2.2.1. Chuvas.....	28.
2.2.2. Umidade relativa e tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica (tempo de molhamento).....	31.
2.2.3. Ventos.....	36.
2.2.4. Temperatura.....	37.
2.3. Principais poluentes e seu efeito na corrosão atmosférica do cobre.....	38.
2.4. Corrosão do cobre quando imerso em diferentes eletrólitos.....	51.
2.4.1. Cobre em sulfato.....	53.
2.4.2. Cobre em cloreto.....	56.
2.4.3. Cobre em amônio.....	65.
2.5. Uso de técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento de pátinas de cobre.....	69.
2.6. Sulfatos de Cobre.....	78.
2.7. Uso de técnicas eletroquímicas locais para o estudo da corrosão em monumentos pertencentes ao patrimônio histórico.....	84.
2.7.1. Emprego de Microcélulas no Estudo do Comportamento Eletroquímico de Materiais.....	87.
2.7.2. Microeletrodo com cavidade.....	94.
2.8. Técnicas de caracterização.....	101.
2.8.1 DRX (difração de raios X).....	101.
2.8.2. Raman.....	103.
2.8.3. Microscopia e Microanálise.....	105.
Capítulo 3. Materiais e Métodos	
3.1. Preparação das amostras.....	113.
3.2. Produção da pátina.....	114.
3.3. Soluções.....	114.

3.4. Ensaio Eletroquímico.....	115.
3.5. Caracterização por Difração de Raios-X (DRX).....	121.
3.6. Microespectrometria Raman.....	122.
3.7. Condições para as análises por MEV – EDS.....	122.
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	
4.1 Caracterização da pátina.....	124.
4.1.1 Microespectrometria Raman.....	124.
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX).....	129.
4.1.3 MEV/EDS.....	131.
4.2. Estudo do comportamento eletroquímico utilizando técnicas clássicas: Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	139.
4.2.1. Cobre.....	139.
4.2.1.1. Cobre em solução de NaCl 0,5 M.....	140.
4.2.1.2 Cobre em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 M.....	163.
4.2.1.3 Cobre em solução de (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5 M.....	175.
4.2.2 Comportamento eletroquímico do cobre recoberto com pátina de sulfato.....	183.
4.2.2.1 Cobre com pátina em solução de NaCl 0,5 M.....	183.
4.2.2.2 Cobre com pátina em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 M.....	189.
4.2.2.3 Cobre em solução de (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5 M.....	194.
4.2.2.4 Emprego de uma microcélula para o estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do cobre com pátina de sulfato em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 M.....	200.
4.2.3 Uso de um microeletrodo a cavidade para investigar a estabilidade eletroquímica da camada de pátina de sulfato.....	214.
4.2.3.1 Brocantita em solução de NaCl 0,5 M.....	215.
4.2.3.2 Brocantita em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 M.....	224.
4.2.3.3 Brocantita em solução de (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5 M.....	229.
Capítulo 5 – Conclusões.....	232.
Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros.....	235.
Referências Bibliográficas.....	236.
Fontes Consultadas.....	264.

Lista de Figuras

Capítulo 2

- Figura 2.1 - escoamento (*runoff*) do cobre acumulado durante exposição em área urbana versus tempo de exposição. O período marcado A representa um verão relativamente seco, e os períodos marcados B representam períodos de inverno..... p.30.
- Figura 2.2 – Parâmetros meteorológicos de uma região do Chile selecionada para o estudo com o tempo (período 1970-2003): máxima velocidade do vento e precipitação média de chuva..... p.37.
- Figura 2.3 – Esquema das possíveis composições de pátinas formadas por exposição atmosférica em função da concentração de $\text{SO}^2/\text{SO}_4^{-2}$ ou de Cl^- e o tempo de exposição.....p.40.
- Figura 2.4 – Efeito do complexante sobre o perfil de variação da energia livre química G através da interface metal-eletrólito. Linha cheia: íon complexo, linha interrompida: aquo-ion..... p.66.
- Figura 2.5 – Curvas de polarização esquemáticas de um metal M formando um aquo-íon e um íon complexo.....p.66.
- Figura 2.6 – Foto ilustrativa da brocantita.....p.80.
- Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Cu-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$p.81.
- Figura 2.8 – Esquema ilustrativo da formação dos cristais de brocantita na superfície da cuprita e reações envolvidas na formação da brocantita.....p.81.
- Figura 2.9 – Foto ilustrativa de um cristal de antlerita.....p.82.
- Figura 2.10 – Microeletrodo duplo para medir o gradiente local do potencial ac.....p.89.
- Figura 2.11 - Célula *in situ* fixa.....p.93.
- Figura 2.12 – Célula *in situ* com varredura..... p.93.
- Figura 2.13 – Tipos de capilar de microcélula com sua fixação na amostra, geometria e possíveis locais de eletrodo de referência e contra eletrodo.... p.94.
- Figura 2.14 - (a) Esquema geral do CME; (b) ampliação do topo.....p.96.
- Figura 2.15 – Desenho esquemático da difusão para o processo que está sendo aprisionado em um microeletrodo com cavidade.....p.96.
- Figura 2.16 – Desenho esquemático de um microeletrodo com cavidade.....p.96.

Figura 2.17 - Difração de raios X por um cristal.....	p.102.
Figura 2.18 – Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas.....	p103.
Figura 2.19 – Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.....	p.105.
Figura 2.20 – Dimensões que podem ser alcançadas por diferentes instrumentos de observação.....	p.106.
Figura 2.21 – Esquemas representativos dos microscópios óptico, eletrônico de varredura e de transmissão.....	p.107.
Figura 2.22 - Comparação entre espectros de EDS e espectros de WDS.....	p.112.

Capítulo 3

Figura 3.1 – Imagem do banho termostaticado: (a) o banho e (b) as amostras dentro dos béqueres.....	p.114.
Figura 3.2 – Imagem da célula eletroquímica utilizadas para a realização dos ensaios de imersão.....	p.116.
Figura 3.3 – Esquema representativo da microcélula eletroquímica – 1) Microcélula com o capilar; 2) calibre de tensão; 3) bomba com seringa; 4) Potenciostato (C= contra eletrodo, R=eletrodo de referência, W= eletrodo de trabalho).....	p.117.
Figura 3.4 – Foto da microcélula eletroquímica acoplada ao calibre de tensão, à bomba com uma seringa e ao potenciostato.....	p.118.
Figura 3.5 – Imagem da microcélula eletroquímica destacando os 3 eletrodos (referência, contra e trabalho).....	p.118.
Figura 3.6 – Micrografias Ópticas do microeletrodo de Ag (a) antes e (b) depois da formação do AgCl.....	p.119.

Capítulo 4

Figura 4.1 – Micrografia obtida por MO da amostra de cobre com antlerita, com os dois cristais, o verde (a circunferência no centro da imagem) e o branco (restante da imagem).....	p.125.
---	--------

Figura 4.2 - Espectro Raman da antlerita com cuprita obtido sobre amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C.....	p.125.
Figura 4.3 – Espectros Raman da região branca da antlerita. Amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C. Amostra sem restrição ao oxigênio atmosférico.....	p.126.
Figura 4.4 – Espectros Raman da região verde da antlerita. Amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C. Amostra sem restrição ao oxigênio atmosférico.....	p. 126.
Figura 4.5 – Espectros Raman (a) cuprita; (b) antlerita; (c) brocantita.	p.127.
Figura 4.6 – Micrografia obtida por MO da amostra de cobre com brocantita.....	p.129.
Figura 4.7 - Espectro Raman da brocantita com cuprita obtido sobre amostras de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C, com béquer vedado com <i>parafilm</i>	p.129.
Figura 4.8 - Espectros DRX (com varredura de 10° a 90° com passo de 0,002°) da antlerita. Legenda: a= antlerita, b= brocantita, o= cuprita e c= cobre.....	p.130.
Figura 4.9 - Espectros DRX (com varredura de 10° a 90° com passo de 0,002°) da brocantita. Legenda: a= antlerita, b= brocantita, o= cuprita e c= cobre.....	p.131.
Figura 4.10 - Imagens por MEV da antlerita formada sobre a amostra de cobre imersa em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias. Condição sem restrição ao acesso de oxigênio.....	p.132.
Figura 4.11 - Imagens por MEV da brocantita formada sobre a amostra de cobre imersa em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.....	p.132.

- Figura 4.12 – Imagens de MEV de amostras de cobre cobertas com (a, c, e) antlerita, (b, d) brocantita e (f) antlerita-brocantita.....p.134.
- Figura 4.13 – Fotografia das amostras de cobre com diferentes tempo de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°Cp.135.
- Figura 4.14 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do cobre (amostra 2) após imersão durante 2h, 2d e 14d na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l.....p.135.
- Figura 4.15 – (a) Micrografia obtida por MEV de um cristal de brocantita formado após imersão durante 2h de imersão do cobre na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l. (b) Cristal teórico apresentado por Fitzgerald et al. (2006).....p.136.
- Figura 4.16 - Micrografia obtidas por MEV da seção transversal da amostra de cobre com brocantita formada após 14 dias de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l.....p.137.
- Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra de cobre recoberta com a camada de brocantita: (a) e mapeamentos EDS dos principais elementos da camada: (b) em laranja, a resina, elemento C; (c) em amarelo, o sulfato, elemento S; (d) em azul, o óxido e o sulfato, elemento O; (e) em verde, o sulfato, o óxido e o substrato, elemento Cu.....p.138.
- Figura 4. 18 – Esquema representativo do substrato e do produto de corrosão em contato com o eletrólito. Espessura típica da camada de óxido entre 2 e 5 nm).....p.140.
- Figura 4.19 – (a) Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de NaCl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,8 V e depois até +0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Sendo o primeiro ciclo em vermelho, o terceiro em verde e o quinto em azul; o segundo e o quarto em preto. Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução; (b) destaque do primeiro ciclo.....p.142.

Figura 4.20 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de Na Cl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,8 V e depois até +0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV/s. Diagramas coloridos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas preto após a correção da resistência do eletrólito (5Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução.....p.143.

Figura 4.21 – Voltamogramas entre -1,0 V e +0,15 V para eletrodo de cobre em solução de NaCl 0,1 M. Velocidade de varredura 200 mV/s.....p.148.

Figura 4.22 – Voltamogramas do cobre em solução de NaCl 0,5 M - começando em 0,1 V até -1 V; com velocidade de varredura de 200 mV/s. (a) primeiro ciclo destacando “o laço de nucleação” (b) 5 ciclos obtidos sequencialmente (primeiro em preto, segundo em vermelho, terceiro em azul, quarto em verde e quinto em amarelo).....p.152.

Figura 4.23 – Área do voltamograma cíclico, apresentado na Figura 4.19, a partir da qual foi calculada a carga anódica.....p.159.

Figura 4.24 – Diagramas de Nyquist para o cobre em solução de NaCl 0,5M no E_{corr} com 0 (□), 500 (o) e 1000 rpm (Δ) rpm. Diagramas obtidos após 30 minutos de imersão, tempo necessário para estabilizar o potencial.....p.159.

Figura 4.25 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de Na₂SO₄ 0,5 M. Início da varredura em 0 V a -0,8 V e depois até 0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Em preto (curva 1) os dados originais (sem compensação da queda ôhmica) e em verde (curva 2) diagramas corrigidos para a queda ôhmica (5Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução.....p.166.

Figura 4.26 – Diagramas de impedância para o cobre em solução de Na₂SO₄ 0,5 M no E_{corr} . Diagramas obtidos após diferentes períodos de imersão.p.170.

Figura 4.27 – Circuito Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância do cobre após duas horas de imersão em solução de Na₂SO₄ 0,5 M.....p.170.

Figura 4.28 – Representação esquemática de uma distribuição de impedâncias locais ao longo da superfície de um eletrodo. R_e representa a resistência da solução, C_i e R_i representam respostas locais distribuídas. Adaptado de Huang e colaboradores (2007).....p.171.

Figura 4.29 – Diagrama de impedância para o cobre em solução de Na_2SO_4 0,5M no E_{corr} , após 2 horas de imersão e o seu respectivo ajuste.....p.172.

Figura 4.30 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Início da varredura em 0 V a -0,8 V e depois até 0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Voltamogramas sem compensação da queda ôhmica em preto e com compensação da queda ôhmica em vermelho (5Ω).....p.176.

Figura 4.31 – Voltamogramas do cobre em solução de Na_2SO_4 0,5 M (preto) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M (vermelho), começando em 0V a -0,8 V até 0,6 V; com varredura de 50 mV/s.....p.176.

Figura 4.32 – Diagramas de impedância para o cobre em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 30 minutos, 1 hora, 2 horas de imersão.....p.178.

Figura 4.33 – Diagrama de Nyquist para o cobre após duas horas de imersão na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Na Figura estão indicados os ângulos entre cada uma das retas e o eixo real.....p.179.

Figura 4.34 – Figura ilustrativa do corte transversal do eletrodo de cobre recoberto com a pátina de sulfato.....p.183.

Figura 4.35 – (a) Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brocantita em solução de NaCl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -1,0 V (Ag/AgCl) e depois até +1,0 V (Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 200 mV/s. Diagramas pretos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas coloridos após a correção da resistência do eletrólito (5Ω). Experimento iniciado após duas horas de imersão do eletrodo na solução.....p.185.

- Figura 4.36 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brocantita em solução de NaCl 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 1 e 2 horas de imersão. REF Ag/AgCl.....p.189.
- Figura 4.37 – (a) Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brocantita em solução de Na_2SO_4 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -1,0 V (ESS) e depois até +1,0 V (ESS), com velocidade de varredura de 50 mV/s. Diagramas pretos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas coloridos após a correção da resistência do eletrólito (5Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do eletrodo na solução (b) primeiro ciclo dos voltamogramas.....p.190.
- Figura 4.38 – Voltamogramas para o cobre recém-lixado (vermelho) e recoberto com camada de antlerita (preto) em solução de Na_2SO_4 0,5M. Velocidade de varredura de 50 mV/s..... p.192.
- Figura 4.39 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brocantita em Na_2SO_4 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 1 e 2 horas de imersão no eletrólito teste.....p.194.
- Figura 4.40 – Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brocantita em solução de $(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,6 V (ESS) e depois até +0,6 V (ESS), com velocidade de varredura de 50 mV/s. Experimento iniciado após duas horas de imersão do eletrodo na solução.,10 ciclos consecutivos, os 5 primeiros em preto e os 5 últimos em vermelho.....p.196.
- Figura 4.41 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brocantita em $(NH_4)_2SO_4$ 0,5M no E_{corr} após 1h e 2h de imersão. No diagrama de Nyquist estão apresentadas duas retas com ângulo de 45° e $22,5^\circ$ com o eixo real.....p.198.
- Figura 4.42 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brocantita após 1 e 2 horas de imersão em diferentes eletrólitos.....p.200.
- Figura 4.43 - Imagem por MEV da superfície do cobre mostrando a delimitação da área estudada com a microcélula eletroquímica.....p.201.

Figura 4.44 – Voltametria cíclica local para o cobre em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5M estagnada e aerada.....	p.202.
Figura 4.45 – Medidas de LEIS realizadas com a microcélula no eletrodo de cobre recém-lixado em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5M estagnada e aerada no potencial de corrosão: a) após 1h de imersão, b) após 2h de imersão.....	p.204.
Figura 4.46 – Fotografia (a) e imagem por MEV (b) da brocantita formada sobre a amostra de cobre imersa em solução de CuSO ₄ 5H ₂ O 5 g/l + Na ₂ SO ₄ 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.....	p.205.
Figure 4.47 - Espectros Raman da seção transversal do eletrodo de cobre recoberto com pátina (brocantita) artificial: (a) junto ao cobre metálico e na camada homogênea de óxido, (b e c) nas protuberâncias esféricas.....	p.206.
Figura 4.48 - Imagem por MEV da brocantita sobre a superfície do cobre com separação das duas regiões com comportamentos eletroquímicos diferentes identificados nos ensaios utilizando a microcélula. Pátina formada por imersão em solução de CuSO ₄ 5H ₂ O 5 g/l + Na ₂ SO ₄ 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.....	p.207.
Figura 4.49 – Voltamogramas em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5 M, obtidos com a microcélula, nas duas regiões da amostra de cobre revestida com brocantita identificadas na Figura 4.47: a) região A, b) região B.....	p.209.
Figura 4.50 – Diagramas de Nyquist obtidos em medidas locais (LEIS) utilizando a microcélula nas diferentes regiões da superfície da pátina apresentada na Figura 4.47: a) Região A, b) Região B.....	p.210.
Figura 4.51 – Comparação entre resultados experimentais e simulação numérica do processo difusional hemisférico em baixas frequências observado nas medidas LEIS na região B da amostra de cobre com brocantita.....	p.213.

Figura 4.52 – Figura ilustrativa da localização do metal (Platina) em cinza com uma fina camada de brocantita em pó (verde) e a solução.....	p.215.
Figura 4.53 - Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita logo após imersão em solução de NaCl 0,5M. (a) Varredura iniciada em 0 V (ECS) a -0,8 V e depois até +0,6 V (5 ciclos - vermelho). (b) Varredura iniciada em 0 V (ECS) a -1,0 V e depois até +1,0 V (5 primeiros ciclos - preto e do sexto ao décimo ciclo – verde); com varredura de 50mV/s. As linhas verticais nos diagramas indicam o ponto em que os voltamogramas cruzam o eixo das abscissas (corrente líquida igual a zero).....	219.
Figura 4.54 – Diagrama de Pourbaix para o sistema cobre-cloreto-água a 25° C. [Cu ²⁺] = 10 ⁻⁶ molal, [Cl ⁻] = 0,2 molal.....	222.
Figura 4.55 – Diagramas de Nyquist da brocantita em solução de NaCl 0,5M obtidos no E _{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após 1 hora e 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.....	223.
Figura 4.56 – Diagramas de impedância eletroquímica calculados para poros com diferentes geometrias.....	224.
Figura 4.57 – Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5M, logo após a imersão (preta) e após salvar os 5 primeiros rodou os 5 p últimos (a vermelha). Varredura iniciada em 0V a -0,8V até 0,6V (ESS); com velocidade de varredura de 50mV/s. As linhas verticais nos diagramas indicam o ponto em que os voltamogramas cruzam o eixo das abscissas (corrente líquida igual a zero).....	225.
Figura 4.58 – Diagramas de Nyquist da brocantita em solução de Na ₂ SO ₄ 0,5M obtidos no E _{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após ▽ 1 hora e 30 minutos e Δ 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.....	229.
Figura 4.59 - Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita em solução de (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5M, logo após a imersão. Varredura iniciada em 0V a -0,8V até 0,6V (ESS) (preta - 1) e varredura iniciada em 0V a -1,0 V até +1,0V (ESS) (vermelha - 2); com velocidade de varredura de 50mV/s.....	230.
Figura 4.60 – Diagramas Nyquist da brocantita em solução de (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,5M obtidos no E _{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após □ 1 hora e ○ 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.....	231.

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Propriedades do cobre.....	p. 26.
Tabela 2.2 - Principais produtos de corrosão do cobre, as espécies agressivas responsáveis por sua formação, sua coloração e solubilidade em água a temperatura ambiente	p. 28.
Tabela 2.3 – Energia de estabilização (ΔG_{stab}) para os complexos formados entre os íons de cobre e a amônia.....	p.66.
Tabela 2.4 – Comparação entre EDS e WDS.....	p.112.

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Bandas Raman (wavenumbers) em cm^{-1} dos produtos de corrosão analisados.....	p.127.
Tabela 4.2 – Resultados semiquantitativos de EDS para as amostras de cobre recobertas com pátina de sulfato apresentadas nas Figuras 4.9 (antlerita) e 4.10 (brocantita).....	p.133.
Tabela 4.3 – Potenciais de picos e “ombros” obtidos a partir dos voltamogramas do cobre em solução de NaCl 0,5 M apresentados na Figura 4.20. Dados retirados a partir dos resultados corrigidos para a queda ôhmica.	p.143.
Tabela 4.4 – Valores dos elementos passivos obtidos para o ajuste do diagrama de impedância para o cobre após 2 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 , pelo circuito equivalente da Figura 4.27.....	p.172.
Tabela 4.5 – Potenciais de equilíbrio para os pares redox do cobre em solução aquosa de pH 7,0, $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ M}$ e $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,03 \text{ M}$	p.186.
Tabela 4.6 – Cargas calculadas para cada ciclo anódico (A) e catódico (C) dos voltamogramas apresentados na Figura 4.35. O índice “i” indica o número da varredura.....	p.187.
Tabela 4.7 – Cargas calculadas para cada ciclo anódico (A) e catódico (C) dos voltamogramas apresentados na Figura 4.39, do sexto ao nono ciclo. O índice “i” indica o número da varredura.	p.197.

Tabela 4.8 – Potenciais de equilíbrio padrão (E°) e potenciais de equilíbrio (E_e), na escala do eletrodo de sulfato saturado (ESS) para as reações de redução da brocantita. T = 298K.....227.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a corrosão do cobre e do cobre recoberto com pátina artificial de sulfato quando exposto a soluções contendo espécies agressivas tipicamente encontrados na atmosfera da cidade de São Paulo, especificamente Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ , adicionados, respectivamente como NaCl , Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, e também investigar a estabilidade da pátina nestes meios.

O comportamento eletroquímico foi investigado usando a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica, enquanto a espectroscopia Raman a difração de raios-X e MEV/EDS foram utilizadas para obter informações sobre a composição química e microestrutura das amostras. A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando eletrodos clássicos com grandes áreas expostas, um microeletrodo com cavidade e uma microcélula eletroquímica.

A caracterização microestrutural e química mostrou que a estrutura da pátina era em bicamada composta de uma camada porosa externa principalmente de brocantita e uma camada interna compacta composta de óxido de cobre, o que está de acordo com a microestrutura normalmente encontrada em pátinas de sulfato formadas por exposição exterior.

Os resultados dos testes eletroquímicos com os eletrodos clássicos mostraram que o comportamento do eletrodo era extremamente dependente da composição do eletrólito e que a solução contendo íons amônio é a mais agressiva tanto para o eletrodo nu como para a amostra patinada.

Os experimentos com a microcélula evidenciaram a existência de domínios com diferentes atividades eletroquímicas na superfície da amostra patinada, enquanto o uso do microeletrodo com cavidade mostrou que a pátina de cobre é eletroquimicamente ativa nos três eletrólitos.

Palavras-chave: Corrosão do cobre; Pátina; voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas locais, microeletrodo com cavidade

RESUMÉ

Le but de ce travail est l'étude de la corrosion du cuivre pur et du cuivre recouvert d'une couche de patine artificielle développée dans une solution de sulfate. Ces études ont été menées dans des solutions contenant des espèces agressives caractéristiques de l'atmosphère de la ville de São Paulo (Brésil), à savoir les ions chlorure, sulfate et ammonium, ajoutés respectivement sous forme de NaCl, Na₂SO₄ et (NH₄)₂SO₄, afin d'examiner la stabilité de la couche de patine dans ces milieux.

Le comportement électrochimique a été caractérisé au moyen de voltammétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique, tandis que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse élémentaire EDAX ont été employés pour analyser la composition chimique, structurale et microstructurale des échantillons. La caractérisation électrochimique a été réalisée soit en utilisant des électrodes classiques avec une grande surface de travail, soit en utilisant des techniques de microélectrochimie comme la microélectrode à cavité et la microcellule électrochimique.

Les caractérisations microstructurales et chimiques ont révélé une structure bicouche pour la patine artificielle avec une couche externe poreuse composée principalement de brochantite et une couche interne plus compacte composée d'oxyde de cuivre. Cette structure est conforme à celle des patines de sulfate obtenues dans conditions réelles d'expositions extérieures.

Les résultats des tests électrochimiques avec les électrodes classiques ont montré que le comportement d'électrode dépendait extrêmement de la composition d'électrolyte et que la solution contenant des ions d'ammonium est la plus agressive tant pour le cuivre nu que pour le cuivre recouvert d'une couche de patine.

Les expériences réalisées avec la microcellule ont permis de montrer l'existence de domaines avec des activités électrochimiques très différentes sur la surface patinée, tandis que l'utilisation de la microélectrode de cavité a montré que la patine de cuivre est électrochimiquement active dans les trois électrolytes.

Mots-clés : corrosion de cuivre; patine; voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, mesures locales, microélectrode de cavité

ABSTRACT

The aim of this work was to study the corrosion of bare copper and of copper coated with an artificial patina layer developed in sulfate solution when exposed to solutions containing aggressive specimens normally found in the atmosphere of the city of São Paulo, namely Cl^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ , added as NaCl , Na_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, respectively, and also to investigate the stability of the patina layer in these media.

The electrochemical behavior was characterized by means of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, while Raman spectroscopy, X-ray diffraction and SEM/EDS were employed to gather information about the chemical composition and microstructure of the samples. The electrochemical characterization was performed using classical electrodes with large exposed areas, a cavity microelectrode and an electrochemical microcell.

Microstructural and chemical characterization revealed a bi-layered structure for the artificial patina with a porous outer layer composed mainly by brochantite and an inner more compact copper oxide layer, which is in accordance with the microstructure of sulfate patinas found in outdoor exposures.

The results of the electrochemical tests with the classical electrodes revealed that the electrode behavior was extremely dependent on the electrolyte composition and that the solution containing ammonium ions is the more aggressive both to the bare and to the patinated sample.

The experiments with the microcell evidenced the existence of domains with different electrochemical activities on the patinated sample surface, while the use of the cavity microelectrode showed that the copper patina is electrochemically active in the three electrolytes.

Keywords: copper corrosion; patina; cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, local measurements, cavity microelectrode

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

As obras de arte sempre atraíram a atenção dos homens por seu valor sócio-cultural. No entanto, até pouco tempo atrás, sua preservação não foi motivo de cuidados específicos — talvez pela falta de consciência histórica de que elas representam documentos para o entendimento dos períodos cronológicos do homem (Lago et al., 2006).

As grandes transformações ambientais ocorridas durante o último século têm afetado de forma significativa o patrimônio histórico e cultural exposto à atmosfera. Essa relação, atualmente, tem merecido atenção principalmente devido ao fato de que a maioria dos monumentos com valor histórico está localizada em grandes centros urbanos e exposta diretamente às descargas de poluentes. Assim, materiais metálicos de todas as naturezas, como cúpulas de igrejas, estátuas e fontes, têm sofrido a agressão dos componentes atmosféricos. Para evitar que os monumentos sejam irreversivelmente danificados, provocando grandes danos à nossa memória histórica, torna-se necessário compreender como os principais agentes poluentes agem ao provocar a deterioração.

A necessidade de se conduzir ensaios que possam fornecer subsídios sobre o desempenho e durabilidade de qualquer sistema operacional, seja ele técnico, científico, ou mesmo social, é inquestionável. Isto é particularmente

verdadeiro no caso da durabilidade, elemento-chave de bom desempenho, tanto em termos técnicos como econômicos, de qualquer sistema que utiliza materiais (Wolyneec, 1993). Uma das principais causas da diminuição da durabilidade dos materiais é a corrosão, e uma das mais comuns e frequentes é a atmosférica, pois a maioria dos sistemas, seja sob forma de estrutura ou equipamento, encontra-se exposta diretamente à ação da atmosfera. Assim, a realização de ensaios que envolvam a investigação dos efeitos de agentes atmosféricos sobre a deterioração de metais é de extrema importância (Wolyneec, 1993).

O cobre foi o primeiro metal usado pelo homem. Acredita-se que por volta de 13.000 A.C. ele tenha sido encontrado na superfície da Terra em forma de "cobre nativo", ou seja, o metal em seu estado metálico. Existem registros do uso deste metal para a produção de objetos há mais de 6500 anos na região ao Norte do Golfo Pérsico, entre os rios Tigre e Eufrates, local das primeiras civilizações humanas (Pinto, 2002). Desde então, durante toda a história da humanidade o cobre tem sido um dos metais mais utilizados para a produção de peças metálicas com valor histórico e cultural.

Além da boa resistência à corrosão, a capacidade deste metal em se combinar com outras espécies e íons formando compostos com uma variada gama de cores (Mourey, 1987), talvez seja uma das principais razões para este uso específico, uma vez que o fator estético é de grande importância em uma obra de arte. Devido a estes fatores, atualmente, em todas as metrópoles do mundo, grande número de obras de arte produzidas em cobre e suas ligas se encontram sujeitas à ação de poluentes atmosféricos acelerando de maneira substancial a sua deterioração. Sob estas condições, a corrosão ocorre

principalmente sob filmes de eletrólito extremamente finos, os quais são formados em razão das chuvas ou da condensação da água.

O produto resultante da corrosão atmosférica do cobre é genericamente denominado pátina, e sua composição depende dos componentes encontrados na atmosfera e do tempo de exposição. Entretanto, de acordo com Fitzgerald e colaboradores (1998), os mais importantes componentes das pátinas encontradas sobre o cobre são os sulfatos e os cloretos, sendo que os produtos de alteração formados entre o cobre e estes íons são os responsáveis pela formação da pátina verde tão desejada em objetos de cobre. Para atmosferas urbanas, como a de São Paulo, é comum encontrar pátinas de sulfato, sendo que a brocantita é frequentemente encontrada na superfície de monumentos exteriores expostos a água de chuva (Chiavari et al., 2007).

Técnicas eletroquímicas têm sido amplamente utilizadas para a investigação de fenômenos de corrosão, sendo bastante empregadas para o estudo da corrosão do cobre e de suas ligas nos mais diferentes meios (Trachli et al., 2002; Zucchi et al., 2004; Mori et al., 2005). Entretanto, raramente as mesmas têm sido utilizadas para investigar o comportamento eletroquímico destes metais quando recobertos com camadas de pátinas (Hernandez, 2004; Sandberg et al., 2006; Hernandez, 2007; Hernandez, 2009; Hernandez et al., 2010; Rosales et al., 2010), sendo escassos também os trabalhos em que a preservação do patrimônio histórico é a principal preocupação dos pesquisadores (Leyssens et al., 2005; Pantos et al., 2005; Muresan et al., 2007).

Um dos principais obstáculos para o emprego mais amplo de técnicas eletroquímicas no domínio da arqueometria é a necessidade de se utilizar

amostras relativamente grandes como eletrodos de trabalho. Isto restringe a aplicação neste domínio, já que, quando se trata de obras de arte, raramente estão disponíveis grandes quantidades de amostras para estudo. Assim, a ampliação do uso destas técnicas neste campo da ciência passa necessariamente pelo emprego de metodologias que, a partir de amostras com tamanhos reduzidos, possam fornecer informações relevantes tanto sobre a natureza dos processos interfaciais, como também sobre a estabilidade e composição dos produtos de alteração formados na superfície do metal em razão de sua exposição a diferentes ambientes. Sendo, portanto essencial diminuir o tamanho das amostras estudadas.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar, por meio de técnicas eletroquímicas e de caracterização química e microestrutural, a corrosão do cobre recoberto com pátina de sulfato produzida artificialmente quando exposto a soluções contendo os principais poluentes encontrados na atmosfera da cidade de São Paulo, e investigar a estabilidade do produto de alteração nas mesmas soluções.

Para alcançar esses objetivos, as principais técnicas eletroquímicas empregadas foram: a espectroscopia de impedância eletroquímica; e a voltametria cíclica. Para a caracterização microestrutural foi empregada a microscopia eletrônica de varredura acoplada com a energia dispersiva de raios X. Por sua vez, as principais técnicas de caracterização química empregadas foram: a espectrometria Raman e a difração de raios X.

A originalidade do tema repousa no fato da investigação ter sido realizada em meios que são comuns em metrópoles brasileiras, no uso de uma microcélula que possibilita a análise do comportamento eletroquímico de micro-regiões bem definidas da amostra, e no emprego de um microeletrodo com cavidade para a investigação da estabilidade dos produtos de corrosão quando em contato com os diferentes eletrólitos.

A associação de eletrodos tradicionais e do microeletrodo com cavidade nos ensaios eletroquímicos permitiu estudar o comportamento da pátina com e sem a influência do substrato de cobre.

Capítulo 2 - Revisão da Literatura

2.1. Cobre

O cobre é o material mais empregado no ramo da indústria de eletroeletrônicos, de telecomunicações e da construção civil, o que pode ser atribuído à alta condutividade elétrica e boa resistência à corrosão, sendo que essas aplicações representam cerca de 50% do cobre consumido no Brasil (Aoki, 2006). Devido à sua grande condutividade térmica, o cobre é também frequentemente usado em trocadores e condutores de calor. Comparando os diversos empregos do cobre com os demais metais, pode-se afirmar que ele é o metal com aplicações mais diversificadas na civilização humana, sendo que praticamente todas elas ocorrem em condições de exposição atmosférica (Núñez et al., 2005).

O cobre tem cor marrom avermelhada, brilhante se polido, é maleável e dúctil, é bom condutor de calor e eletricidade. Somente a prata conduz eletricidade melhor do que este metal. Além do mais, é resistente à corrosão em muitos meios (algumas atmosferas industriais, água do mar, soluções salinas em geral, solos, ácidos orgânicos, etc), sendo atacado por ácido nítrico, halogênios, amônia com água e sulfitos.

Quando exposto à atmosfera, o cobre pode se combinar com diferentes ânions formando uma camada de produto de corrosão, genericamente denominada de pátina, que protege o metal de ataque subsequente. Esta camada pode possuir diferentes colorações sendo esteticamente muito agradável (Mourey, 1987). Este último aspecto explica o seu uso em estátuas,

esculturas, ornamentos, prédios monumentais, cúpulas, etc. A Tabela 2.1 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do metal.

Tabela 2.1 - Propriedades do cobre. (http://www.mspsc.eng.br/quim1/quim1_029.shtml)

Grandeza	Valor	Unidade
Massa específica do sólido	8920	kg/m ³
Ponto de fusão	1085	°C
Calor de fusão	13,1	kJ/mol
Ponto de ebulição	2927	°C
Calor de vaporização	300	kJ/mol
Eletronegatividade	1,9	Pauling
Estados de oxidação	+2, +1	-
Resistividade elétrica (20°C)	1,67	10 ⁻⁸ Ω m
Condutividade térmica	401	W/(m°C)
Calor específico	385	J/(kg°C)
Coefficiente de expansão térmica	1,65	10 ⁻⁵ (1/°C)
Coefficiente de Poisson	0,34	-
Módulo de elasticidade	130	Gpa
Velocidade do som	3810	m/s
Estrutura cristalina	cúbica de face centrada	-

2.2. Corrosão atmosférica

Os metais, quando expostos à ação climática, estão sujeitos à corrosão atmosférica, responsável por grande parcela dos custos advindos da deterioração de materiais metálicos (Aoki, 2006). O que irá determinar a corrosividade atmosférica é a presença de elementos agressivos como sais marinhos (maresia) ou poluentes, a quantidade de material particulado, a

umidade relativa do ar e a incidência de chuvas. Assim, o eletrólito não é a atmosfera em si, mas a umidade que condensa na superfície do metal ou então a água de chuva acumulada.

Além dos gases constituintes da atmosfera, oxigênio e nitrogênio, também são encontrados: monóxido e dióxido de carbono, CO e CO₂, ozônio, O₃, dióxido de enxofre, SO₂, trióxido de enxofre, SO₃, monóxido de nitrogênio, NO, dióxido de nitrogênio, NO₂, e, em áreas mais localizadas, gás sulfídrico, H₂S, amônia, NH₃, cloreto de hidrogênio, HCl, fluoreto de hidrogênio, H₂F₂, e cloro, Cl₂. A presença desses gases está principalmente associada aos diferentes tipos de indústrias, bem como aos combustíveis utilizados.

Segundo Panossian (1993), quando o cobre e suas ligas são expostos a atmosferas limpas, à temperatura ambiente, forma-se sobre a superfície uma fina camada de óxido cuproso com pequena quantidade de óxido cúprico. O aumento da espessura desta camada é limitado pela difusão de íons cobre. Porém, como raramente o metal é exposto a atmosferas limpas diversos outros produtos de corrosão podem ser formados. A Tabela 2.2 apresenta os principais produtos de corrosão do cobre, as espécies agressivas responsáveis por sua formação, sua coloração e solubilidade em água a temperatura ambiente (Leygraf e Graedel, 2000; Hernández, 2009). Como será possível notar nos itens que se seguem, a interação entre agentes poluentes pode levar a comportamentos complexos do cobre.

Tabela 2.2 - Principais produtos de corrosão do cobre, as espécies agressivas responsáveis por sua formação, sua coloração e solubilidade em água a temperatura ambiente. (Leygraf e Graedel, 2000; Hernández, 2009).

Espécie Agressiva responsável	Coloração	Produto de corrosão do cobre	Solubilidade
O ₂	Amarronzada	Cu ₂ O (cuprita)	Insolúvel
gás carbônico, CO ₂ ,	Esverdeada	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂ (malaquita)	Insolúvel
gás carbônico, CO ₂ ,	Esverdeada	2 CuCO ₃ .Cu(OH) ₂ (azurita)	Insolúvel
SO ₂ ou sulfatos	Azulado	CuSO ₄ (Chalcocianita)	Solúvel
SO ₂ ou sulfatos	Esverdeada	Cu ₃ (OH) ₄ SO ₄ (antlerita)	Insolúvel
SO ₂ ou sulfatos	Esverdeada	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ (brocantita)	Insolúvel
SO ₂ ou sulfatos	Esverdeada	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ H ₂ O (posnjaquita)	Insolúvel
H ₂ S	Preto	Cu ₂ S (calcocita)	Insolúvel
H ₂ S	Preto	CuS (covelita)	Insolúvel
NH ₃	Azulado	Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	-----
Cl ⁻	Esverdeado	CuCl ₂ . 3Cu(OH) ₂ , atacamita	Insolúvel

Além da presença de poluentes, diversos fatores influenciam a velocidade de corrosão na atmosfera, entre os quais se podem destacar os parâmetros discutidos brevemente a seguir.

2.2.1. Chuvas

No que diz respeito à ocorrência de chuvas, as mesmas podem ser benéficas, pois solubilizam e lixiviam espécies agressivas presentes na superfície metálica, ou então causarem efeitos deletérios, pois aumentam o período de molhamento da superfície aumentando a atividade eletroquímica superficial. Este último fator pode ser agravado se houver frestas ou regiões de estagnação, onde as soluções concentradas em espécies iônicas podem ficar

retidas em contato com a superfície metálica, acelerando ainda mais o processo corrosivo. É importante também destacar que a chuva é um dos principais agentes de aporte de poluentes atmosféricos à superfície do metal, podendo também dissolver quimicamente os produtos de corrosão, levando ao seu escoamento (*runoff*).

Leygraf e colaboradores (1997; 2000) estudaram a taxa de escoamento (*runoff*) superficial do cobre em função do período de exposição. Resultados de medições realizadas durante dois anos em um ambiente urbano são mostrados na Figura 2.1 (Wallinder e Leygraf, 1997). Em contraste com a taxa de corrosão, que é maior no início do período de exposição, foi verificado que a taxa de escoamento do cobre durante a exposição de dois anos se manteve relativamente constante. No entanto, durante os períodos de seca (A) ou de inverno (B), que correspondem a períodos com baixa precipitação pluviométrica, a taxa de escoamento ficou estabilizada. Tendência semelhante também foi observada em cobre com pátina naturalmente formada durante várias décadas. (Wallinder e Leygraf, 1997; Leygraf e Graedel, 2000).

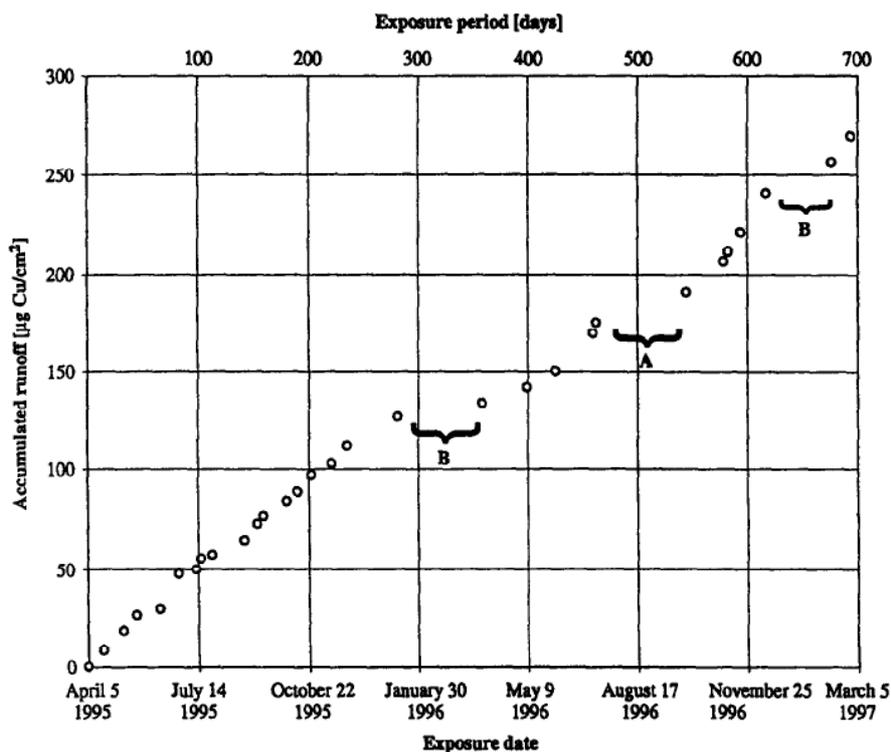


Figura 2.1 - escoamento (*runoff*) do cobre acumulado durante exposição em área urbana versus tempo de exposição. O período marcado A representa um verão relativamente seco, e os períodos marcados B representam períodos de inverno. (Wallinder e Leygraf, 1997).

O escoamento (*runoff*) aumenta com quantidades crescentes de chuva. Medidas realizadas em precipitações (chuvas) naturais e sintéticas revelaram que o montante e a taxa de precipitação pluviométrica são parâmetros mais importantes do que a composição da pátina e sua idade na determinação da taxa de escoamento. Assim, longos períodos chuvosos, mesmo que associados a baixas taxas de precipitação, causam maiores taxas de escoamento do cobre do que períodos chuvosos curtos associados a precipitações intensas. (Leygraf e Graedel, 2000).

2.2.2. Umidade relativa e tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica (tempo de molhamento)

Exceto durante a ocorrência de chuvas, a umidade é o principal agente formador de eletrólito na superfície de metais expostos à atmosfera, principalmente devido à condensação do orvalho. Estima-se que a espessura da camada de água presente sobre uma superfície é de 10 μm quando coberta por orvalho e de cerca de 1 μm em 100 % de umidade relativa (Dante e Kelly, 1993). A influência deste parâmetro na ação corrosiva da atmosfera é acentuada e tem sido investigada na literatura.

Em uma série de artigos em que estudou a corrosão do cobre na presença de partículas submicrométricas de sulfato de amônio depositadas com diferentes níveis de umidade, Lobnig e colaboradores (1993, 1994 e 1998) verificaram que a corrosão aumentava de maneira acentuada com o aumento da umidade. Foi observado também que a corrosão não ocorria quando a umidade relativa era inferior a um valor crítico, denominada umidade relativa crítica, definido como àquele a partir do qual o sal depositado na superfície metálica consegue absorver uma quantidade significativa de água. Neste sentido, já em trabalho desenvolvido em 1923 Evans (Evans, 1923), estudando a “corrosão seca” de metais, verificou que a formação de produtos de corrosão higroscópicos acelerava a corrosão atmosférica de metais devido ao aumento da espessura do filme de umidade “invisível” presente sobre a superfície do metal.

Em uma análise inicial, é evidente que quanto menor o tempo de molhamento da superfície metálica menos intensa a ação corrosiva. Entretanto, em se tratando de corrosão atmosférica, um fator importante é a precipitação

de produtos de corrosão que ocorre durante os períodos de secagem após molhamento intenso. Por exemplo, em período de chuvas, ocorre grande acumulação de eletrólito na superfície do metal, posteriormente, com a incidência do sol, a superfície vai-se tornando gradativamente mais seca. Na presença de espécies agressivas, a primeira etapa (molhamento intenso) é caracterizada por intensa atividade eletroquímica superficial com a entrada de grande quantidade de íons em solução devido à corrosão do substrato e/ou a presença de contaminantes da atmosfera, ou então à eventual solubilização de produtos de corrosão pré-existentes. Por outro lado, durante o período de secagem, dois processos importantes podem ocorrer, inicialmente, a presença da fina camada de eletrólito na superfície facilita o aporte de oxigênio (principal reagente catódico) até a superfície, aumentando a atividade corrosiva (El-Mahdi, 2005), por outro lado, com a progressiva evaporação do eletrólito, a concentração dos íons no eletrólito superficial pode aumentar de maneira importante, fazendo com que o produto de solubilidade dos sais seja atingido, o que leva à precipitação de produtos de corrosão que podem ser protetores, como, especificamente as pátinas de sulfato.

Cheng e colaboradores (2004), estudando a corrosão do alumínio sob eletrólitos finos (*thin layer electrolytes*), verificaram inicialmente um aumento na corrente limite de difusão do oxigênio com a diminuição da espessura da camada de eletrólito sobre o eletrodo de trabalho. Porém, abaixo de uma determinada espessura do eletrólito, os autores observaram uma diminuição na corrente limite, o que foi atribuído à precipitação de hidróxido de alumínio, bloqueando a superfície para a redução do oxigênio.

Leygraf e diferentes colaboradores (2001, 2002, 2002, 2006) verificaram que a taxa de dissolução da pátina é grande durante um evento de chuva, porém, quando se analisa a situação para longos tempos de exposição, a tendência é de espessamento.

Lobnig e colaboradores (1993, 1994) estudaram a corrosão do cobre na presença de partículas submicrométricas de sulfato de amônio em diferentes umidades relativas e em duas temperaturas diferentes: 300 K e 373 K. Os autores verificaram que, para uma mesma umidade relativa, o aumento da quantidade de material particulado no eletrólito aumentava a precipitação de sulfatos básicos de cobre, e que este processo se acentuava com o aumento do tempo de contato do substrato com a umidade contaminada. O enriquecimento do eletrólito em sulfato e em íons cúpricos provenientes da corrosão, associado ao empobrecimento em íons amônio (devido à evaporação), favoreceu a precipitação destes produtos cuja concentração atingiu o produto de solubilidade de diferentes sulfatos de cobre.

Em outro estudo desenvolvido utilizando a mesma metodologia, porém empregando como espécie agressiva partículas submicrométricas de sulfato ácido de amônio, Lobnig e Jankoski (1998), verificaram um aumento do tempo necessário para a precipitação de sulfatos de cobre, o que foi atribuído à maior permanência dos íons amônio e da amônia em contato com o substrato, o que levou à precipitação de sulfatos mistos de cobre e amônio.

Watanabe e colaboradores (2003) estudaram a corrosão do cobre exposto à atmosfera de Tóquio durante períodos de verão e de inverno. Os autores verificaram que a espessura da camada de óxido formada foi maior durante o verão que durante o inverno. Os autores atribuíram estas diferenças

às variações de temperatura, umidade e, também, à quantidade de poluentes depositada, que era muito maior no verão. Efetivamente, observando os dados apresentados no artigo, verifica-se que a umidade relativa bem como a temperatura na cidade de Tóquio são mais elevadas durante o verão, o que deve levar a uma atividade eletroquímica mais intensa na superfície. Estes dois fatores devem ter sido potencializados pela maior quantidade de poluentes detectada na superfície das amostras durante o período de verão.

Hernandez (2009), investigando a consolidação de pátinas artificiais aplicadas sobre o cobre durante períodos intermitentes de molhamento, em solução de NaCl 0,1 M, e de secagem, verificou que a exposição das amostras à atmosfera aberta durante os períodos de secagem favorecia a consolidação da pátina. Por outro lado, o armazenamento das amostras em dessecador dava origem a pátinas pulverulentas. O mecanismo de precipitação de produtos de corrosão devido à presença de umidade foi utilizado pelo autor para explicar o processo. Durante a exposição à atmosfera, a umidade na superfície propiciava a continuidade dos processos corrosivos, aumentando a concentração iônica no eletrólito e provocando a precipitação dos produtos de corrosão, o que contribuía para a consolidação da pátina, melhorando suas características protetoras. Por outro lado, durante o armazenamento no dessecador, a ausência de umidade não dava continuidade ao processo corrosivo, não permitindo a precipitação de produtos de corrosão e conseqüente consolidação das pátinas.

De Oliveira e colaboradores (2009) expuseram amostras de bronze por 8 meses em um ambiente marinho (zona de respingo) na Barra da Tijuca, Rio de Janeiro. A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar a composição

dos produtos de corrosão formados nas amostras, enquanto as propriedades eletroquímicas foram analisadas pela variação do potencial de circuito aberto e por espectroscopia de impedância eletroquímica. As análises e medições foram obtidas a partir de amostras expostas em campo, que eram retiradas periodicamente e comparadas a outras que estavam expostas a testes de laboratório (imersão total e alternada) em 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl. Os resultados de variação do potencial de corrosão, aliados às análises por DRX, mostraram que a natureza química dos filmes obtidos na superfície das amostras expostas em testes de campo foi muito semelhante à obtida nos testes feitos em alternância (molhamento e secagem). Estes últimos testes originaram produtos mais protetores e com potencial de circuito aberto próximo aquele obtido nos testes de campo, mostrando o efeito benéfico de períodos de molhamento e secagem para a consolidação das pátinas.

No que se refere à formação natural das pátinas de sulfato, em ambientes industriais e orla marítima, as mesmas levam geralmente entre cinco a sete anos para se desenvolver completamente. Por outro lado, em ambientes áridos, a pátina pode nunca se formar devido à falta de umidade suficiente para levar o processo de conversão química à sua conclusão. Da mesma forma, superfícies expostas horizontalmente desenvolvem a pátina mais rapidamente do que superfícies inclinadas que, por sua vez, patinam mais rapidamente do que superfícies verticais. A variável crítica, em todos os casos, é o tempo de permanência da umidade sobre as superfícies expostas, e o aumento da concentração de espécies agressivas no eletrólito estagnado.

(http://www.copper.org/applications/architecture/arch_dhb/finishes/finishes.html)

2.2.3. Ventos

Este componente meteorológico pode causar erosão e/ou arrastar, para as superfícies metálicas, agentes poluentes e névoa salina. Dependendo da velocidade e da direção dos ventos, os poluentes podem atingir instalações posicionadas até em locais bem afastados das fontes emissoras. Watanabe e colaboradores (2003) verificaram uma maior deposição de cloretos na superfície de amostras de cobre expostas à atmosfera de Tóquio durante o verão quando comparada ao que ocorria durante o inverno. Os autores justificaram este fato em função de condições meteorológicas particulares (presença de ventos do Sul), que aumentavam o transporte de névoa salina da baía de Tóquio e/ou do Oceano Pacífico para as regiões onde estavam sendo realizados os testes. Este fator contribuiu para que a espessura da camada de produtos de corrosão detectada no verão fosse superior à detectada no inverno.

Vera, Delgado e Rosales (2008) estudaram o comportamento do cobre puro em atmosferas marinha-industrial com grande quantidade de SO₂ para a seleção de materiais para a rede de transmissão elétrica. Foi feito um levantamento dos ventos dessa região, apresentado na Figura 2.2. Os autores notaram que a altura sobre o nível do mar aumenta o efeito da distância da névoa salina, evitando barreiras de condensação, tais como árvores ou edifícios. Verificou-se que a névoa que chegava às amostras produzia um acréscimo do teor de cloretos e da quantidade de água, aumentando o tempo de molhamento, o que foi associado à predominância dos ventos sudoeste e nordeste, vindos do mar. Devido a estes fatores, maiores quantidades de cloretos foram encontradas em amostras expostas em locais situados mais

distantes do mar, porém em maiores altitudes, quando comparadas àquelas expostas a menores distâncias, porém em locais mais baixos.

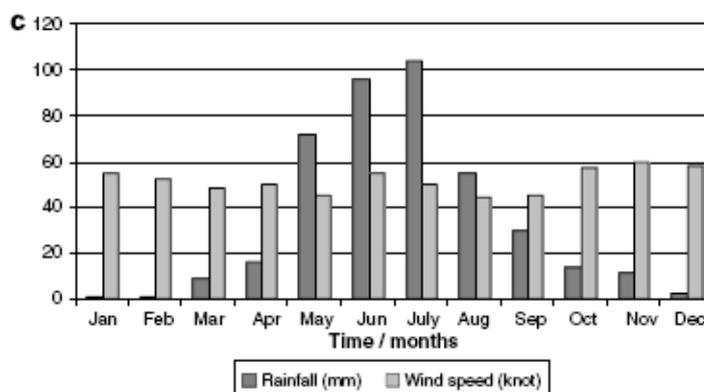


Figura 2.2 – Parâmetros meteorológicos de uma região do Chile selecionada para o estudo com o tempo (período 1970-2003): máxima velocidade do vento e precipitação média de chuva (Vera et al., 2008).

2.2.4. Temperatura

O efeito desta variável pode ser considerado como sendo positivo ou negativo. O aumento da temperatura irá diminuir a possibilidade de condensação de vapor d'água na superfície metálica, a adsorção de gases e a solubilidade do oxigênio, um dos principais agentes oxidantes, estes fatores contribuem para a diminuição da atividade eletroquímica. Porém o aumento da temperatura também aumenta a umidade relativa do ar e a atividade iônica no interior das soluções, diminuindo também a umidade relativa crítica (Lobnig et al., 1994), o que contribui para maior atividade corrosiva. Entretanto, em condições normais de exposição atmosférica, onde raramente a temperatura ultrapassa 45° C, o aumento da temperatura incrementa a atividade iônica acarretando em maiores velocidades de corrosão.

No que diz respeito às pátinas de sulfato, Fitzgerald e colaboradores (1998) verificaram que o aumento da temperatura do eletrólito favorece à precipitação da brocantita, desde que existam condições termodinâmicas (pH, potencial e concentração de reagentes) para a precipitação deste composto.

2.3 - Principais poluentes e seu efeito na corrosão atmosférica do cobre

Os principais poluentes encontrados na atmosfera do mundo são: dióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, ozônio e particulados (Fenger, 1999 e 2009); e na atmosfera de São Paulo são os sulfatos, cloretos (considerados como sendo de origem marinha), nitratos e acetatos (Assis, 2000; Lara et al., 2001; Rocha et al., 2003). Entretanto, segundo Leal (2004), as espécies iônicas mais significativas nas águas de chuva coletadas na região central da cidade de São Paulo foram as de amônio, embora o autor deixe claro que a composição da água de chuva de uma metrópole é extremamente dependente do dia da coleta. Em relação ao pH da água da chuva de São Paulo, segundo Leal (2004) o valor médio foi de 4,99, podendo ser considerada como chuva ácida.

Várias pesquisas foram feitas para explicar a influência dos fatores ambientais e climáticos na corrosão atmosférica dos metais (Tidblad e Leygraf, 1995; Oesch e Faller, 1997; de la Fuente et al., 2008; Mariaca et al., 2008). Durante décadas a caracterização analítica dos produtos de corrosão melhorou, e a consideração mais completa de parâmetros ambientais conduziu a um conhecimento quase completo dos produtos de corrosão. A degradação da maioria dos metais na atmosfera foi atribuída por muito tempo ao efeito

deteriorante do dióxido de enxofre e, em ambientes especiais, aos cloretos, os quais são os poluentes mais extensivamente estudados.

Como já exposto anteriormente, a cuprita forma-se espontaneamente sobre a superfície do cobre exposto à atmosfera, portanto, quando se estuda a corrosão atmosférica deste metal, deve-se sempre considerar que o mesmo se encontra recoberto com uma camada de óxido, ainda que extremamente fina, e que as reações químicas ou eletroquímicas principais envolverão a cuprita. Fitzgerald e colaboradores (1998) afirmam que superfícies de cobre expostas por longos períodos à atmosfera desenvolvem uma camada espessa de cuprita em sua superfície, e que a corrosão atmosférica ocorre via oxidação desta camada.

A camada de óxidos na corrosão atmosférica do cobre pode conter Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, este filme é muito importante contra a corrosão e influencia os processos eletroquímicos em eletrodos de cobre. (Vilche et al., 1997; Srivastava e Balasubramaniam, 2005), e suas propriedades protetoras dependem não apenas da composição química, mas também do seu grau de compactação e adesão ao substrato (Vilche et al., 1997).

O SO_2 é o poluente do ar clássico associado com o enxofre em combustíveis fósseis. A emissão pode ser reduzida usando combustíveis com baixo índice de enxofre, por exemplo, gás natural ou óleo, ao invés do carvão (Fenger, 1999; Fenger, 2009). Segundo Lago et al. (2006) a formação de uma pátina num clima poluído em SO_2 em bronze comercial, iniciar-se-ia com:

- a) ataque generalizado da superfície do metal;
- b) presença na interface de íons, tais como: Cu^+ , Cu^{2+} , CuO_2^{2-} ;

- c) precipitação e oxidação sob a forma de óxidos como: Cu_2O , CuO ;
- d) formação de sulfatos básicos, tais como antlerita e brochantita;
- e) estabilização destes últimos, o que vem a ser denominado a “pátina” propriamente dita.

As possíveis composições de pátinas formadas por exposição atmosférica em função da concentração de $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ou de Cl^- e o tempo de exposição necessário para esta formação estão apresentadas na Figura 2.3 (Leygraf et al., 2002). Hernández (2009) destaca que, normalmente, devido à complexidade das camadas superficiais formadas na atmosfera, vários destes compostos coexistirão na mesma pátina.

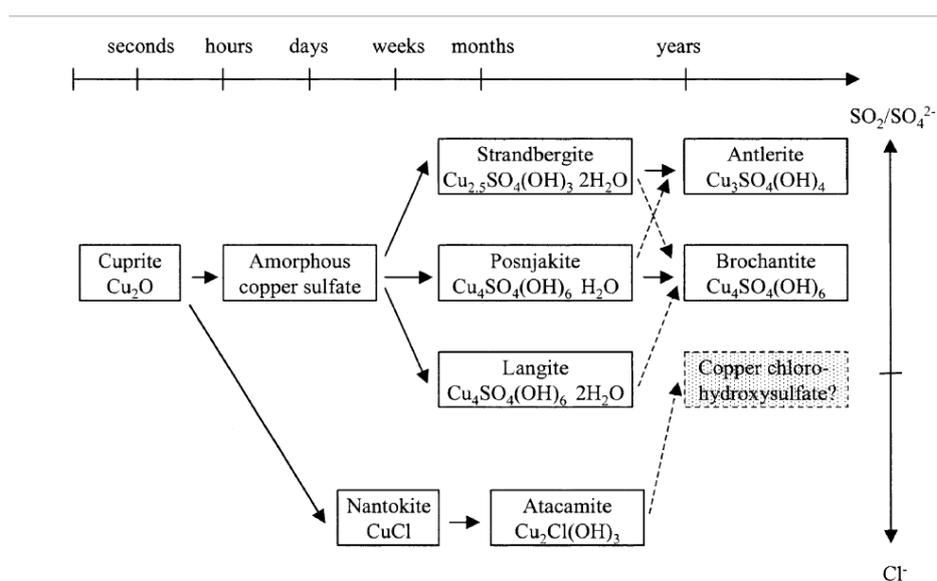
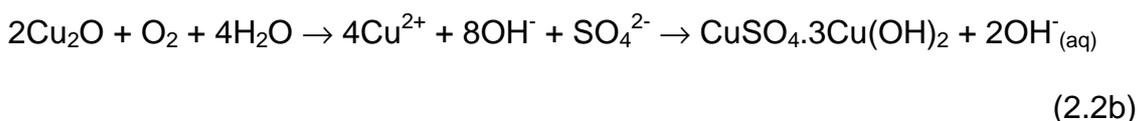
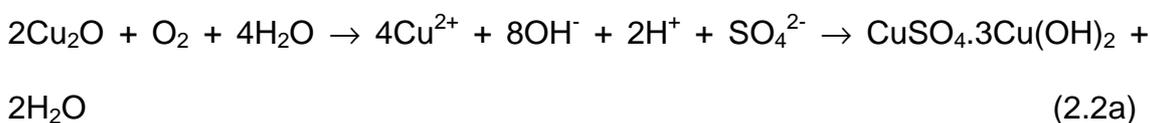


Figura 2.3 – Esquema das possíveis composições de pátinas formadas por exposição atmosférica em função da concentração de $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ou de Cl^- e o tempo de exposição. (Krätschmer; Odnevall; Leygraf, 2002)

A partir do exposto nos parágrafos anteriores é possível deduzir que a formação dos sulfatos básicos de cobre provém da degradação (química ou eletroquímica) da cuprita. Fitzgerald e colaboradores (1998) indicam que a

cuprita pode reagir com íons sulfatos formando a brocantita através das seguintes reações eletroquímicas:



Enquanto na reação (2.1) a brocantita é formada a partir da oxidação da cuprita pelo próprio sulfato, nas reações (2.2a) e (2.2b) o agente oxidante é o oxigênio e a mesma é precipitada quimicamente a partir da solução, sendo que a reação (2.2a) ocorre em meio ácido e a (2.2b) em meio neutro. Ainda, de acordo com os mesmos autores (Fitzgerald et al., 1998), as principais fontes de íons sulfato são: arraste direto pela água de chuva, oxidação do dióxido de enxofre e material particulado. Finalmente, a análise das reações acima permite concluir que a formação das pátinas de sulfato deve ser favorecida pela presença de água.

Fitzgerald e colaboradores (1998) estudaram a formação de sulfatos básicos de cobre (brocantita e posnjaquita) em duas séries de experimentos diferentes. Em uma delas os autores titularam soluções de sulfato de cobre em diferentes concentrações com NaOH, e na outra foi investigada a estabilidade do pó de cuprita em contato com três tipos de água de chuva artificial. Na titulação das soluções de sulfato de sódio foi verificado que a precipitação da brocantita requer uma maior concentração de íons Cu^{2+} em solução que a posnjaquita, e que os dois sulfatos de cobre precipitavam poucos minutos após

o pH da solução atingir o domínio de estabilidade destes compostos, nestes mesmos ensaios foi verificado que concentrações típicas de sulfato encontradas na água de chuva são suficientes para precipitar posnjakita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), uma possível precursora da brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), com uma hora de exposição (molhamento) na superfície da cuprita. Por sua vez, os ensaios com águas de chuva artificiais em contato com a cuprita mostraram que a oxidação deste composto provoca um aumento do pH da solução, o que pode levar à precipitação tanto da posnjaquita quanto da brocantita (esta última favorecida pelo aumento da temperatura). Foi verificado também que o efeito tamponante de ácidos fracos comumente presentes na atmosfera como oxálico, carboxílico e fórmico contribui para a manutenção do pH de equilíbrio para a formação dos dois sulfatos básicos de cobre, evitando a decomposição dos mesmos em tenorita (CuO) pelo aumento do pH. Partindo do princípio de que a superfície do cobre encontra-se revestida com uma camada de cuprita, e que a precipitação tanto da posnjaquita como da brocantita ocorre tão logo o pH atinge seus domínios de estabilidade, os autores concluem que a oxidação da cuprita é a etapa controladora para a precipitação dos sulfatos de cobre. Foi demonstrado também, porém de modo indireto, que o excesso de acidez provocado pela oxidação de excesso de SO_2 pode levar à dissolução da brocantita.

Strandberg com diferentes pesquisadores estudaram a influência de alguns poluentes da atmosfera (SO_2 , O_3 e NO_2) e de contaminantes (NaCl) sobre a estabilidade dos óxidos de cobre (Eriksson et al., 1993; Strandberg e Johansson, 1997a; Strandberg e Johansson, 1997b; Strandberg e Johansson, 1988; Strandberg 1998a; Strandberg 1998). Em todos estes trabalhos foi

verificado que os sulfatos básicos precipitam a partir da oxidação parcial da camada cuprita, e que os mesmos sempre precipitam sobre esta camada formando uma estrutura duplex. Os trabalhos mostraram que a presença de SO_2 , mesmo em concentrações extremamente baixas, pode afetar a estabilidade da camada de óxido levando à corrosão do metal e que a presença de outros poluentes pode potencializar a formação de pátinas de sulfato.

No primeiro trabalho, desenvolvido em 1993 em colaboração com Eriksson e Johansson (1993) foi investigada a corrosão do cobre quando em contato com ar úmido (90% e 70% U.R.) contendo SO_2 , NO_2 e uma mistura dos dois gases na faixa de concentração de sub-ppm (cerca de 0,5). No que se refere ao efeito individual dos dois gases observou-se que o SO_2 é mais agressivo que o NO_2 e que o aumento da umidade relativa acelera o processo corrosivo. Por sua vez, a 90 % de U.R. a combinação dos dois gases provocou um aumento da retenção de SO_2 na superfície do cobre induzindo a uma elevação importante na velocidade de corrosão, o que os autores atribuíram à oxidação do SO_2 pelo NO_2 formando um eletrólito ácido contendo sulfato, que ataca o filme passivo de cuprita provocando corrosão localizada e liberando $\text{HNO}_{2(g)}$. Já quando os ensaios foram realizados em U.R. de 70% não foi detectado efeito sinérgico. Após 4 semanas de exposição ao ar úmido contendo as diferentes combinações de gases os principais produtos de corrosão foram a cuprita e sulfatos básicos de cobre, geralmente observados como crostas cuja remoção revelava a formação de pites, com diferentes composições (presença de nitrato foi verificada em alguns dos produtos de corrosão mas, aparentemente, não sob forma cristalina). Os autores sugerem

que a formação de sulfato básicos de cobre observada nas proximidades dos pites ocorre por reação química entre os íons sulfato e os íons Cu(II). No mecanismo proposto os íons sulfato migram para as regiões anódicas da superfície onde o cobre foi oxidado a Cu(II) pela ação do oxigênio, sendo que este último processo seria facilitado pela dissolução da cuprita pelo eletrólito ácido presente na superfície do cobre, o qual seria mais abundante na presença de NO₂. No artigo também é relatado que o NO₂ reage mais facilmente com a cuprita formada na superfície do cobre que com a cuprita pura e que, quando a U.R. é de 90%, o SO₂ se adsorve à superfície do cobre mesmo quando presente na atmosfera em concentrações tão baixas quanto 0,07 ppm.

Em trabalho publicado em 1997a Strandberg e Johansson estudaram o efeito do SO₂, adicionado na faixa de ppb, sobre o desenvolvimento de pátina preta (Cu₂O) sobre o cobre. Foi verificado que quando a U.R. se encontrava abaixo de 75% o metal mantinha sua aparência brilhante independentemente da concentração de SO₂, o mesmo ocorria quando a concentração de SO₂ era superior a 1 ppm, independentemente da U.R. Por sua vez quando a U.R. era de cerca de 80% (SO₂ < 500 ppb), pontos escuros se desenvolviam na superfície da amostra, sob muitos dos quais foi possível observar o desenvolvimento de pites. Finalmente, quando a concentração de cobre era muito baixa, entre 4 e 69 ppb, e a U.R. alta (aproximadamente acima de 85%) a superfície da amostra ficava completamente escurecida. Os autores explicaram este comportamento através de um mecanismo de passivação da superfície do cobre pelo sulfito quimissorvido sobre a fina camada de óxido que se desenvolve sobre o cobre quando exposto ao ar. Quando a concentração de

SO₂ é elevada existe uma rápida adsorção desta espécie à superfície do cobre hidroxilado e formação de sulfito adsorvido, impedindo a exposição da cuprita ao sulfato formado. Por sua vez quando a U.R. é baixa o sulfito permanece adsorvido não se transformando em sulfato. Em concentrações intermediárias de SO₂ (4 a 69 ppb) e U.R. elevada, o sulfito quimissorvido se desorve formando sulfato, como a quantidade de SO₂ no ar é limitada não ocorre imediata adsorção de SO₂, com a conseqüente recomposição da camada de sulfito, e a fina camada de óxido fica exposta a um eletrólito acidificado levando à precipitação de cuprita (o mecanismo é apresentado no artigo) e escurecimento da superfície. Em todas as condições estudadas o enxofre estava presente principalmente sob a forma de sulfato (é importante destacar que, segundo os autores, o sulfito está presente na superfície como monocamadas adsorvidas).

O efeito do O₃ (máximo de 500 ppb) na corrosão do cobre em contato com uma atmosfera úmida contendo SO₂ (máximo 476 ppb) também foi estudado por Strandberg e Johansson (1997b). Inicialmente é importante ressaltar que os resultados mostraram que a adição de O₃ ao ar úmido puro não causou qualquer aumento significativo da corrosão do cobre. Por outro lado os autores detectaram um aumento importante da corrosão do cobre pela presença do O₃ juntamente com o SO₂ mesmo quando a U.R. era de 70% (nos dois trabalhos anteriores SO₂ + NO₂ (Eriksson et al., 1993) e apenas SO₂ (Strandberg e Johansson, 1997a) a corrosão do cobre era muito baixa nesta umidade). Comparando os resultados obtidos neste trabalho com aquele onde foi avaliado o efeito da mistura SO₂ + NO₂ (Eriksson et al., 1993) os autores concluíram que o O₃ acelera mais fortemente a corrosão do cobre na presença

de SO_2 , o que foi atribuído a um possível efeito oxidante desta molécula sobre o sulfito adsorvido sobre a fina camada de óxido formando sulfato, cujo aumento de concentração cria um eletrólito ácido levando à dissolução do filme de óxido protetor. Comparando a natureza dos produtos de corrosão formados por exposição do cobre à combinação ($\text{SO}_2 + \text{O}_3$) ou ($\text{SO}_2 + \text{NO}_2$), Strandberg e Johansson relatam que na presença de O_3 a formação de cuprita é mais importante que de sulfatos de cobre, o contrário ocorrendo na presença de NO_2 . Os autores também destacam a formação de uma quantidade considerável de sulfatos solúveis quando a mistura $\text{SO}_2 + \text{O}_3$ foi utilizada.

O efeito da presença de SO_2 e de O_3 sobre a corrosão de amostras de cobre pré-tratadas com NaCl também foi avaliado por Strandberg e Johansson (1998). O pré-tratamento consistiu em borrifar a superfície do cobre com solução de etanol 90% saturada com NaCl, a quantidade de cloreto depositada sendo determinada por pesagem após secagem ao ar e armazenamento em dessecador. Os autores verificaram que o NaCl provoca corrosão no cobre em ar puro quando a U.R. é de 70% e 90%, com o ataque corrosivo aumentando com o aumento da U.R., a higroscopicidade de alguns produtos de corrosão do cobre foi utilizada para explicar o intenso ataque quando a U.R. era de apenas 70%. Por outro lado na presença de SO_2 (476 ppb) + NaCl, foi verificado um efeito de aceleração da corrosão quando comparado ao ar contendo apenas SO_2 e uma diminuição quando a comparação foi feita com a amostra apenas pré-tratada com NaCl e exposta ao ar úmido puro (este último efeito tendo sido observado apenas quando quantidades pequenas de cloreto haviam sido depositadas sobre a amostra), o mesmo tipo de resposta foi observado quando a mistura O_3 (500 ppb) + NaCl foi estudada. Por sua vez para a mistura SO_2

(476 ppb) + O₃ (500 ppb) + NaCl, foi verificado que a presença de cloreto em pequenas concentrações sobre a superfície diminui a velocidade de corrosão do cobre quando comparado ao ar úmido contendo apenas SO₂ + O₃, a precipitação de cloretos de cobre (nantoquita e hidróxi-cloretos de cobre) levemente solúveis sobre as regiões anódicas foi utilizada como explicação para este comportamento. Em todas as condições investigadas a cuprita foi o produto de corrosão dominante, juntamente com sulfatos (na presença de SO₂) e cloretos de cobre. Em ar úmido contendo SO₂ + O₃ + NaCl, nas duas U.R.'s investigadas (70% e 90%), foi verificada a formação de antlerita, que não havia sido observado na ausência de NaCl, levando os autores a concluírem que a presença de cloreto favorece a formação desta espécie.

A influência de alguns poluentes do ar sobre a estabilidade da cuprita foi estudada por Strandberg (1998a). Para isto corpos-de-prova de cobre foram expostos a uma mistura de ar atmosférico contendo níveis da ordem de ppb de SO₂, O₃ e NO₂, em uma câmara com umidade relativa ajustada em (90 ± 0,5)% determinada pela mistura do ar seco e do ar úmido. Com relação ao SO₂, foi observado que em ar seco não há deposição mensurável deste gás na superfície da cuprita. Já em umidade relativa de 90%, a quantidade total de SO₂ depositada durante 20 horas de exposição correspondeu a cerca de uma monocamada quimiadsorvida de sulfito na superfície da cuprita hidroxilada. Já em ambiente contendo O₃ como único poluente, foi observado um pequeno consumo de O₃, que foi maior em ambiente úmido comparado às condições secas. Entretanto, a combinação de SO₂ + O₃ em ar úmido aumentou significativamente a sulfatação da cuprita, sendo obtidos, após quatro semanas

de exposição, os hidroxosulfatos $\text{Cu}_{2,5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) e antlerita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$).

A cuprita também pode ser oxidada por íons cloreto de acordo com a seguinte reação (Ferreira et al, 2004):



A influência do NaCl sobre a degradação da cuprita na presença de diferentes poluentes foi estudada por Strandberg (1998b). Para isto amostras recobertas com Cu_2O foram pré-tratadas com NaCl a 10 %, e, em seguida, expostas ao ar úmido contendo SO_2 , O_3 e NO_2 . Observou-se que, após quatro semanas de exposição ao ar puro com umidade relativa de 90 %, há a formação de hidroxicloreto de cobre (atacamita e clinoatacamita) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Entretanto, quando O_3 é adicionado ao ar úmido, além de clinoatacamita, forma-se também a tenorita (CuO), cuja formação pode ser devida à oxidação da cuprita ocasionada pela presença de O_3 . Já a exposição da cuprita pré-tratada com NaCl ao SO_2 mostrou que, em ar úmido, há uma absorção total do SO_2 , enquanto que o mesmo não foi observado em ar seco, levando à formação, em 90 % de umidade relativa, de $\text{Cu}_{2,5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, brocantita, além de hidroxicloreto de cobre. Já quando a cuprita pré-tratada com NaCl é exposta a $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$, forma-se uma pequena quantidade de brocantita.

A tenorita (CuO), de cor preta, é encontrada em menor proporção do que a cuprita em objetos de cobre e suas ligas expostos à atmosfera. Este óxido pode ser originado a partir da oxidação da cuprita pela água (Ferreira et al., 2004):



Ou então a partir da dissolução química da brocantita em pHs elevados (Ferreira et al., 2004; Fitzgerald et al., 1998):



Strandberg (1998a) também estudou a absorção de SO_2 pela tenorita e observou que, na presença de umidade do ar, ela absorve todo o SO_2 durante o primeiro dia de exposição, e que após quatro semanas formam-se os hidroxissulfatos brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) e $\text{Cu}_{2,5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em todas as atmosferas investigadas (SO_2 , $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$, $\text{SO}_2 + \text{O}_3$). Em atmosfera seca contendo SO_2 , o sulfito (gás sulfídrico) absorvido é oxidado a sulfato. Entretanto, em ar úmido ocorre uma rápida reação da tenorita com o SO_2 , onde o sulfito formado é convertido em sulfato solúvel. De acordo com o proposto, em umidade relativa de 90 % é possível a formação de grupos hidroxila (OH^-) na superfície da tenorita, adquirindo esta um caráter básico, fazendo com que o SO_2 reaja rapidamente, formando sulfito. Já a exposição de tenorita à atmosfera úmida contendo apenas NO_2 não ocasionou uma reação considerável, demonstrando que o NO_2 não influencia significativamente na conversão da tenorita. Com isso, pode-se dizer que os hidroxinitratos – como a gerardita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) - são raramente encontrados em ambientes externos, sendo estáveis somente em altíssimas concentrações de nitrato. A partir dos diferentes trabalhos de Strandberg revisados é possível supor que a tenorita pode ser um precursor para a formação de sulfatos básicos de cobre.

A influência do NaCl sobre a estabilidade da tenorita também foi estudada por Strandberg (1998b). O autor pré-tratou amostras de cobre com

solução de NaCl 10 %, expondo-as em seguida ao ar úmido contendo combinações de SO₂, O₃ e NO₂, sendo as mudanças de fase caracterizadas por difração de raios X. Foi observado que a tenorita não reagiu significativamente com o NaCl após quatro semanas, mesmo quando a umidade relativa atingiu 90 %. Não houve reação também quando NO₂ ou O₃ foi adicionado. Porém na tenorita pura observou-se um consumo do O₃ quando a mesma foi exposta a uma atmosfera combinada de O₃ e SO₂.

Watanabe et al. (2007) estudaram a diferença entre pátinas de cloreto e pátinas de sulfato nos primeiros estágios da patinação do cobre. Enxofre foi encontrado na parte externa da pátina como sulfatos cúpricos, tais como: a posnjakita ou brocantita, sendo que esta última aparece apenas após 12 meses de exposição. Já o cloreto foi encontrado na superfície após apenas um mês de exposição. Foi verificado que o cloreto penetra gradualmente a pátina com períodos de exposição maiores, formando complexos de cloreto de cobre cuja concentração se desloca progressivamente para o interior dos produtos de corrosão.

A influência da presença de NaCl na estabilidade da brocantita (Cu₄(OH)₆SO₄) e da antlerita (Cu₃(OH)₄SO₄) foi também estudada por Strandberg neste artigo (1998b). Os resultados demonstraram que os dois compostos reagiram quantitativamente durante a rápida mistura com NaCl (aq), e que nenhum NaCl permaneceu após tratamento. Strandberg (1998b) mostrou também que uma mistura de atacamita e clinoatacamita (Cu₂(OH)₃Cl) reagiu em ar úmido contendo SO₂, formando soluções de CuSO₄.xH₂O e CuCl₂.xH₂O. A mesma reação provavelmente ocorre também na brocantita (Cu₄(OH)₆SO₄)

pré-tratada com NaCl, embora nenhuma transformação de fase tenha sido detectada por difração de raios X nesse estudo.

A principal origem dos nitratos são os combustíveis fósseis, e os mesmos são formados pela oxidação do nitrogênio atmosférico durante a combustão. A maior parte, especialmente de carros, é emitida como NO (não-tóxico) que, subsequentemente, é oxidado na atmosfera ao poluente real NO₂ (Fenger, 1999). O efeito de NO₂ na cuprita foi estudado por Eriksson et al. (1993) que propuseram que a cuprita tem o poder de reduzir o NO₂ na superfície, produzindo HNO₂(g) e nitrito. O efeito do nitrato quando associado ao SO₂ sobre a estabilidade da cuprita e da tenorita também foi estudado, já tendo sido apresentado nos parágrafos anteriores.

2.4. Corrosão do cobre quando imerso em diferentes eletrólitos

Antes de iniciar este item, é importante frisar que quando o cobre recém-tratado superficialmente, por exemplo, após lixamento, é exposto a uma solução eletrolítica, pode-se considerar que a camada de cuprita formada por exposição ao ar é muito fina e que, na prática, oferece muito pouca proteção contra a corrosão. Portanto, nestas condições, o processo de oxidação dominante é a corrosão do próprio metal.

No que diz respeito à reação de redução, como o H⁺ não consegue oxidar o cobre, em condições de aeração natural, o oxigênio dissolvido na solução é o único reagente catódico responsável pela corrosão do cobre (Magaino, 1997). Diversos mecanismos são propostos para a reação de redução do oxigênio (RRO) (Yeager, 1984), tratando-se de processos

complexos que podem envolver a formação de intermediários como hidróxidos, peróxidos, superóxidos, etc. (Lu et al., 2009).

Para o cobre em solução ácida Lu e colaboradores (Lu et al., 2009) afirmam que a RRO pode ocorrer a partir das reações (2.6) ou (2.7), que envolvem a troca de 4 e 2 elétrons, respectivamente, ou então através de uma combinação das duas.



Nestas condições (solução ácida) tem sido sugerido que a presença de O_2 também acelera a dissolução do cobre (Lu et al., 2010), o que está relacionado a possível ocorrência de reações químicas entre o Cu^+ e intermediários formados durante a redução desta molécula (Andersen et al., 1975; Lu et al., 2009). Porém, quando se trata de corrosão atmosférica e também da corrosão em solução neutra, admite-se que a RRO ocorre através da reação (2.8)(Lago de 2006; Eriksson et al., 1993):



Entretanto Balakrishnan e Venkatesan (1979), em estudo sobre a RRO em cobre e latão utilizando voltametria cíclica e um eletrodo rotativo de disco anel sugerem que, em solução de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, esta reação ocorre através de duas reações paralelas, uma envolvendo a redução direta a H_2O ou OH^- e outra envolvendo a redução do O_2 a H_2O_2 .

No que diz respeito à reação de oxidação, devido ao fato do cobre apresentar duas valências, e também pela facilidade que os íons deste metal têm em se combinar com diferentes ânions, formando sais e complexos, a

corrosão do cobre é um fenômeno complexo e tem sido amplamente estudada, com uma vasta literatura disponível. De uma maneira geral, em $\text{pH} > 5,5$ espera-se a formação de produtos de corrosão insolúveis na superfície do cobre. Já Em $\text{pH} < 5,5$ os produtos de corrosão tendem a ser solúveis. (Deslouis et al., 1993; Kear et al., 2004; Lago et al., 2006).

Como o mecanismo de dissolução do cobre é dependente do meio, será apresentada nos próximos subitens uma revisão para cada solução estudada nesta tese.

2.4.1. Cobre em sulfato

Para meios contendo sulfato vários mecanismos de dissolução têm sido propostos, mas é de aceitação geral que a corrosão do cobre começa com a formação de íons Cu^+ que posteriormente se oxidam a Cu^{2+} .

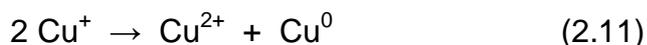
Em solução desaeurada de ácido sulfúrico, e sob polarização anódica nas proximidades do potencial de corrosão, Cordeiro e colaboradores (1993), utilizando um eletrodo de disco rotativo, propuseram que a dissolução do cobre ocorre através de um mecanismo em quatro etapas envolvendo a formação de intermediários adsorvidos que catalisam a reação de oxidação do Cu(I) a Cu(II) . Por sua vez, também em meio ácido, mas em solução estagnada e na região próxima ao potencial de corrosão, Lu e colaboradores (2010) propuseram um mecanismo semelhante àquele de Cordeiro e colaboradores (1993), também envolvendo a formação de intermediários atuando como catalisador, e onde uma das etapas propostas por aqueles autores foi suprimida. Nos dois casos o produto final da oxidação do cobre é o Cu(II) .

Em solução neutra, o mecanismo mais frequentemente aceito envolve uma reação em duas etapas (Crundwell, 1992; Mankowski et al., 1997; Fitzgerald et al., 1998; Scendo, 2007):



A primeira reação é muito mais rápida que a segunda, Pirogov e Zelinsky (2004) citam que este processo é pelo menos 3 vezes mais rápido que a oxidação do Cu^{+} a Cu^{2+} (Pirogov e Zelinsky, 2004), estando em quasi-equilíbrio (Andersen et al., 1975; Scendo, 2007). Logo, a segunda etapa, lenta, controla a velocidade do processo.

Em solução aquosa de sulfato os íons de cobre monovalente (Cu^{+}) não são estáveis. De acordo com a literatura os mesmos existem em equilíbrio reversível muito próximos à superfície do eletrodo (Fitzgerald et al., 1998) ou então como intermediário adsorvido (Andersen et al., 1975; Zelinsky et al., 2004). Jardy e colaboradores (1992) também afirmam que o Cu(I) é estável em meio aquoso apenas se a concentração total deste íon for extremamente baixa ($<10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Assim, quando a corrosão começa a ocorrer e a concentração total de Cu^{+} aumenta na interface, pode acontecer a reação de dismutação dos íons cuprosos formando íons cúpricos em solução (Rahmouni, 2005) de acordo com a reação 2.11. Esta reação consome íons Cu^{+} através de um processo não eletroquímico e contribui para acelerar a corrosão do cobre:



Andersen e colaboradores (1975) também sugerem que em solução de ácido sulfúrico concentrado e aerado os íons Cu^{+} podem ser consumidos

quimicamente através de reação com o O₂ e o H⁺ (equação 2.12). De acordo com os autores, a ocorrência desta reação explica porque as curvas anódicas para o cobre são mais despolarizadas em solução de H₂SO₄ aerada que em desaerada, pois através desta reação o cobre é dissolvido trocando apenas um elétron com o eletrodo, embora o produto de corrosão ainda seja o Cu²⁺. Os mesmos autores citam que em soluções de ácido sulfúrico menos concentradas o Cu⁺ também pode ser consumido pela produção de cuprita.



Outros autores ainda sugerem que uma reação química entre um intermediário de íon cuproso e um intermediário da reação de redução do oxigênio também pode acelerar a dissolução do cobre (Lu et al., 2009).

Portanto, a consulta da literatura permite concluir que, na ausência de halogenetos, independentemente do mecanismo de corrosão e do pH (neutro ou ácido), o íon cobre majoritariamente presente em solução aquosa de sulfato será sempre o divalente, seja ele formado a partir das reações 2.10, 2.11 ou 2.12.

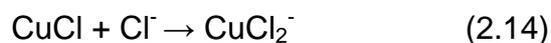
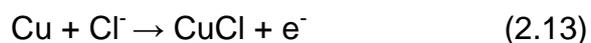
Bertrand e colaboradores (2000) estudaram a corrosão do cobre imerso em vários eletrólitos em condições potenciodinâmica e em temperatura ambiente por microscopia de força atômica eletroquímica (ECAFM) *in situ*. Na solução de Na₂SO₄ (0,1 mol/l e pH 6), só foram encontrados na superfície do metal os óxidos de cobre (CuO e Cu₂O). Estes óxidos, provavelmente, são os responsáveis pela formação do filme passivo, com conseqüente aumento da resistência a polarização, como detectado por Badaway e colaboradores (1995) para o cobre, zinco, chumbo e duas ligas de cobre em meio de sulfato. Estes

resultados estão de acordo com o fato conhecido de que a formação dos diferentes sulfatos de cobre é, em geral, lenta, e com esquemas cinéticos de reação de difícil determinação (Lago et al., 2006). Por isso só foram encontrados óxidos de cobre nestes estudos, pois as pátinas de sulfato demoram no mínimo 5 anos para começarem a se formar em ambiente urbano. Na literatura, existem exemplos de monumentos com mais de 100 anos com pátina ainda em formação (Franey e Davis, 1987). Na maioria dos trabalhos consultados, para ensaios de imersão curtos, os autores não relatam a formação de sulfatos de cobre como sendo formados a partir da corrosão do cobre, sendo a cuprita a espécie formada.

2.4.2. Cobre em cloreto

Na literatura é bem aceito que o cobre, na presença de cloretos, é oxidado formando o complexo solúvel CuCl_2^- (Boden, 1971; Thomas e Tiller, 1972; Bacarella e Greiss, 1973; Lee e Nobe, 1986; Deslouis et al., 1988a; Deslouis et al., 1988b; Tromans e Sun, 1991; Abrantes et al., 1995; Tromans e Silva, 1997; Ferreira et al., 2004; Starosvetshy et al., 2006). Diversos autores (Deslouis et al., 1993; Badawy et al., 1995; Kear et al., 2004; Hernández et al., 2011) admitem que a corrosão do cobre em solução contendo tais ânions acontece de acordo com o mecanismo apresentado a seguir:

-Reação anódica (em duas etapas):



- Reação Catódica:



Segundo Deslouis e colaboradores (1993), a reação anódica é tida como reversível, principalmente devido à rápida complexação dos íons cuprosos pelo cloreto que é altamente favorável termodinamicamente. Por sua vez, a reação catódica é tida como irreversível (Deslouis et al., 1993; Kear et al., 2004).

Tanto em solução neutra como em solução ácida, o controle por difusão na eletrodissolução do Cu tem sido atribuído seja ao transporte de Cl^- para a superfície do metal ou ao transporte do complexo CuCl_2^- para a solução (Deslouis et al., 1993; Kear et al., 2004), e nas proximidades do potencial de circuito aberto admite-se que a corrosão do cobre encontra-se sob controle misto de transferência de cargas (ativação) e de transporte de massa (Lal e Thirsk, 1953).

Deslouis e colaboradores (1988a, 1988b) estudaram o comportamento eletroquímico do cobre em meio neutro de cloretos. Para isso, utilizaram técnicas estacionárias, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e a impedância eletrohidrodinâmica. Nestes trabalhos, a concentração do eletrólito e a velocidade de rotação do eletrodo foram variadas. Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial de corrosão ou em condição de polarização anódica ou catódica. Os autores concluíram que a velocidade de corrosão diminuía com o tempo, o que foi justificado pelo espessamento da camada superficial de produtos de corrosão, e que quanto maior a velocidade de rotação do eletrodo maior a corrente e menor a impedância, indicando controle por transporte de massa. Os autores sugeriram também que o espessamento da camada de produtos de

corrosão não influenciava o transporte de oxigênio até a superfície do eletrodo. Após comparação dos resultados experimentais com modelos previamente propostos para a dissolução do cobre em NaCl, concluíram que a primeira etapa da reação de dissolução do metal (reação 2.13) não se encontrava em quasi-equilíbrio, mas é uma etapa lenta. Assim, no potencial de corrosão, a dissolução do cobre se encontra sob controle misto, difusão-ativação. Nestes trabalhos os autores também verificaram a presença de uma camada de Cu_2O que aumentava de espessura com o tempo de imersão e é originada a partir da hidrólise do CuCl_2^- .

Na literatura existem contradições quanto ao papel dos íons cloreto na dissolução do cobre. Diversos autores relatam que a adsorção dos íons cloreto na superfície do eletrodo de cobre foi detectada em potenciais mais negativos que aqueles da dissolução do cobre (Becerra et al., 1987; Elsner et al., 1988; Benedetti et al., 1995). Becerra e colaboradores (1987) relataram em NaCl 0,1 M a formação da camada adsorvida de cloreto sobre a superfície do cobre em -0,6V (ECS). Elsner e colaboradores (1988) detectaram adsorção de cloreto em 0,3 M NaCl em um potencial mais negativo, aproximadamente -0,8V (ECS). Benedetti e colaboradores (1995) sugeriram que um processo que precede a dissolução ativa é o equilíbrio entre adsorção/dessorção do Cl^- . Por outro lado, Starosvetsky e colaboradores (2006) dizem que Thomas e Tiller (1972) demonstraram por ensaios de polarização que a dissolução do cobre através do complexo CuCl_2^- ocorre em potenciais muito mais positivos que aqueles detectados para a formação do filme de óxido. Porém existe quase um consenso de que em solução aquosa na presença de cloretos a camada de

produtos de corrosão formada sobre o cobre é constituída principalmente de CuCl e Cu_2O .

A maioria dos estudos voltamétricos estudando a corrosão do cobre em meios contendo cloretos tem sido realizada em soluções onde estes íons estão presentes juntamente com outras espécies. Na literatura científica observa-se que os valores dos potenciais de pico variam tanto com as condições experimentais (velocidade de varredura e janela de potencial empregada) como com a composição das soluções. Portanto, nos artigos revisados estes aspectos serão considerados como secundários.

Outro aspecto controverso nos estudos voltamétricos do cobre em soluções contendo cloretos diz respeito a atribuição dos picos a reações de oxirredução específicas, o que se deve à possibilidade de formação de diversos óxidos e cloretos de cobre na região próxima ao potencial de corrosão. Porém, em quase todos os artigos revisados foi apontada a formação de óxidos/hidróxidos de Cu(I) como sendo um dos principais componentes da oxidação do cobre em meios contendo cloretos, o que é confirmado textualmente por Millet e colaboradores (1995), que dizem que óxidos de cobre (I) são os principais componentes da camada de produto de corrosão formada sobre o cobre no potencial de circuito aberto em solução contendo cloretos.

Outro aspecto que parece consensual nos trabalhos revisados é que o aumento da concentração de cloretos favorece à formação de espécies solúveis.

A corrosão por pites do cobre em solução de borato tamponada contendo NaCl foi investigada por Chialvo e colaboradores (1985), como no presente trabalho a corrosão por pites não foi investigada, apenas os aspectos

relativos às curvas voltamétricas serão apresentados. Na ausência de cloretos os voltamogramas (na janela de potencial entre -1,0 V(ECS) a +0,8 V(ECS)) são constituídos por 2 picos anódicos (aquele em potencial menos nobre foi associado à formação de Cu_2O e aquele em potencial mais nobre à formação de CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$) dando origem a um óxido com estrutura duplex que é reduzido em duas etapas, dois picos catódicos, sendo que aquele em potencial mais nobre foi atribuído à redução do CuO ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a Cu_2O . A adição de NaCl provocou um aumento na intensidade dos picos anódicos (proporcional à concentração) e fez aparecer um novo pico (entre os dois primeiros) quando a concentração de cloreto atingiu um valor superior a 0,5 M, o qual foi associado à formação de CuCl . Do lado catódico os autores relatam que os picos atribuídos à redução do Cu_2O e do CuCl se sobrepõem. Finalmente, observa-se que a adição de NaCl desloca para potenciais mais nobres os picos associados à oxidação e à redução do $\text{Cu}(\text{II})$, provavelmente sob a forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Em 1988, Crousier e colaboradores estudaram a dissolução do cobre em solução contendo de NaCl (3%) por voltametria cíclica, os experimentos foram iniciados a partir de potenciais catódicos sem permitir a estabilização do potencial de corrosão. Com o eletrodo parado, os autores descrevem a existência de dois picos anódicos bem definidos que se sobrepõem quando a velocidade de varredura atinge 50 mV/s, sendo que a intensidade e o potencial do pico que aparece em potenciais menos nobres varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando controle por difusão, este pico foi associado à formação do CuCl_2^- (diferentemente da maioria dos trabalhos estes autores admitem que a oxidação do cobre ocorre via formação deste

complexo, que, posteriormente pode formar o CuCl por dissociação). Com relação ao ramo catódico apenas um pico foi observado, cuja intensidade e potencial de pico também variavam linearmente com a velocidade de varredura. Este pico foi associado à redução do CuCl_2^- . Variando o limite anódico dos voltamogramas e mantendo a velocidade de varredura constante os autores demonstraram a formação de um filme de produto de corrosão (caracterizado pela histerese nos voltamogramas), que, após formação, é caracterizado por um equilíbrio entre formação e dissolução dando origem a um patamar de corrente, mas que, no entanto, foi descrito como sendo pouco protetor. Através de ensaios de difração de raios-X com todo o procedimento realizado a vácuo, os autores afirmam que a camada de produtos de corrosão é formada por CuCl cristalizado. Embora falando claramente da existência de um segundo pico anódico os autores não o atribuem à formação de qualquer espécie específica.

Millet e colaboradores (1995) estudaram, por voltametria, a redução da camada de produtos de corrosão formada sobre o cobre após imersão durante diferentes períodos, no potencial de circuito aberto, em solução de NaCl 0,5 M. Foi verificada a presença de apenas um pico catódico, que foi atribuído à redução da cuprita. Com o aumento do tempo de imersão a intensidade da corrente aumenta e o potencial de pico se desloca para valores mais negativos. Este último aspecto foi atribuído a uma mudança nas características condutoras do filme de óxido, detectada por medidas fotoeletroquímicas. Medidas de XPS indicaram a presença de espécies de Cu(II) (óxidos e cloretos) na parte mais externa da camada de produtos de corrosão, embora nenhum pico associado aos mesmos tenha sido evidenciado nos estudos

eletroquímicos. É interessante destacar que Millet e colaboradores, apesar de terem utilizado XPS com resolução angular (*angle resolved*), não detectaram a formação de CuCl na camada de produtos de corrosão formada sobre o cobre, mesmo após 3 dias de imersão, o que é uma indicação de que esta espécie se forma principalmente quando da polarização anódica do eletrodo de cobre.

Monticelli e colaboradores (1998) utilizaram a voltametria cíclica para estudar a corrosão do cobre em águas industriais contendo pequenas quantidades de cloretos além de outros íons. Em pH 3 dois picos de redução foram obtidos sendo aquele em potencial menos negativo atribuído à redução de CuCl e aquele em potenciais mais negativos à redução do oxigênio. Quando o pH da solução foi aumentado para 5,5, o pico de redução em potencial mais positivo tornou-se mais largo. Baseando-se em análise do diagrama de Pourbaix para sistemas semelhantes ao empregado no estudo, os autores propõem que este pico pode estar associado à formação de diversos produtos de cobre, sendo que um dos principais é a cuprita. Aumentando o pH do eletrólito para 7,0, foi observada a presença de um pico anódico bem definido (não presentes nos outros pHs apesar de ter sido utilizada a mesma janela de potencial) e o início de outro pico (em potenciais mais positivos) que foram atribuídos à formação da cuprita e a oxidação desta espécie. Do lado catódico (ainda em pH 7,0) observou-se a presença de dois picos que foram discutidos em termos da redução da malaquita a Cu_2O , com esta primeira espécie tendo sido formada presumivelmente a partir da oxidação da cuprita, já que carbonatos estavam presentes na solução.

Kabasakaloglu e colaboradores (2002) investigaram a corrosão do cobre em meio de NaCl 0,1 M variando o limite anódico da janela de potencial e

empregando velocidade de varredura de 200 mV/s. Foi verificado que o número e a intensidade dos picos catódicos aumenta quando o limite anódico do voltamograma aumenta, o que foi atribuído à possibilidade de redução de diferentes espécies formadas durante a varredura anódica. No limite de potencial anódico investigado (até + 50 mV (ECS)) os autores reportam a formação apenas de espécies de Cu(I), óxidos (Cu₂O e Cu(OH)) e cloreto (CuCl), que seriam reduzidos nos três picos catódicos observados na curva voltamétrica obtida com a maior janela de potencial empregada. De acordo com os autores $E_{\text{red}}(\text{CuCl}) > E_{\text{red}}(\text{Cu}_2\text{O}) > E_{\text{red}}(\text{Cu(OH)})$. Os autores verificaram também que se no limite catódico dos voltamogramas ocorrer a evolução do hidrogênio a corrente anódica começa a fluir em potenciais mais negativos, o que foi atribuído à influência do pH nas reações de oxidação do cobre.

A corrosão do cobre em solução de água do mar sintética com e sem tampão foi estudada por Ferreira e colaboradores (2004). Os resultados dos ensaios voltamétricos mostraram melhor definição dos picos com a diminuição da velocidade de varredura, assim como menores razões Q_A/Q_C , indicando que com velocidades de varredura baixas quase todas as espécies oxidadas durante um ciclo anódico são reduzidas no ciclo catódico subsequente. Por outro lado, em soluções desaeradas contendo apenas cloretos, verificou-se aumento das cargas anódica e catódica com o aumento da concentração da espécie agressiva, confirmando o que é dito na literatura de que a presença de cloretos aumenta a quantidade de espécies solúveis.

Milic e Antonijevic (2009) aplicaram a voltametria cíclica para investigar o comportamento anódico do cobre em meio de tetraborato com e sem cloreto.

Na ausência destes íons os voltamogramas são caracterizados por dois picos anódicos cuja intensidade aumenta com o tempo de imersão. O pico em potenciais menos nobres foi atribuído à formação de Cu^+ , formando cuprita, enquanto aquele em potencial mais nobre à oxidação do Cu_2O a CuO , já o aumento da corrente com o tempo foi atribuído à formação de pites aumentando a área exposta. A adição de cloreto ao meio não alterou a posição dos picos anódicos, porém aumentou a intensidade da corrente do primeiro pico, o que, segundo os autores, está em concordância com o efeito ativador do cloreto na corrosão do cobre, levando-os a propor que nesta região de potencial a cuprita continua a ser formada juntamente com cloreto de cobre. O segundo pico anódico continuou a ser atribuído à formação de espécies de Cu(II) , porém foi verificado que a intensidade do mesmo pode aumentar ou diminuir com o aumento concentração de cloretos, os autores discutiram este aspecto em termos de uma competição entre proteção pela camada de produtos de corrosão, que inclui CuCl , e ativação da corrosão pela formação de complexos.

A atribuição dos picos dos voltamogramas obtidos para o cobre ainda é complicada pela controvérsia que existe sobre a redução dos óxidos de cobre. Em introdução de trabalho onde foi estudada a redução de óxidos de cobre Nakayama e colaboradores (2007) apontam que existem controvérsias sobre qual dos óxidos (Cu_2O ou CuO) reduz em potencial mais elevado e também sobre qual o mecanismo de redução do CuO , se reduz diretamente a Cu ou então se a redução ocorre em duas etapas: $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

2.4.3. Cobre em amônio

As moléculas de água não são os únicos ligantes disponíveis para a formação dos íons em meios aquosos. Diversos ânions e moléculas, como o NH_3 , podem participar da bainha de solvatação primária, que levam à formação de íons complexos, que podem ser mais estáveis que os correspondentes aquo-íons (Wolyneec, 2003).

A Figura 2.4 mostra o efeito dos complexantes sobre o perfil de variação da energia livre química (G) através da interface metal-eletrólito, onde se pode observar que o nível energético do íon complexo $\text{M}^{z+}_{\text{complex}}$ é (ΔG_{stab}), o qual é mais baixo do que o do aquoíon $\text{M}^{z+}_{\text{aq}}$, de modo que a variação da energia livre para a formação do complexo pode ser calculada pela relação abaixo:

$$\Delta G_{\text{complex}} = \Delta G_{\text{aq}} + \Delta G_{\text{stab}} \quad (2.16)$$

- ΔG_{comp} → variação de energia livre para formação do íon complexo (kJ/mol);

- ΔG_{aq} → variação de energia livre para formação do aquoíon (kJ/mol);

- ΔG_{stab} → energia de estabilização do íon complexo (kJ/mol) (Wolyneec, 2003).

Os valores das energias de estabilização para a formação dos íons complexos entre o cobre e a amônia estão apresentados na Tabela 2.3 (West, 1970 apud Wolyneec, 2003). Quando o íon complexo e o complexante residual estão presentes em concentrações unimolares, o potencial de equilíbrio fica mais negativo do que o correspondente potencial de eletrodo padrão do aquo-íon, por uma quantidade (em V) igual ao valor indicado na última coluna (eV) (lembrando que $1 \text{ eV} = 1,60217646 \times 10^{-19}$ joules). Resumindo, a complexação

desloca as curvas de polarização para potenciais mais negativos e aumenta a sobretensão de ativação, como ilustra a Figura 2.5. (Wolyneec, 2003).

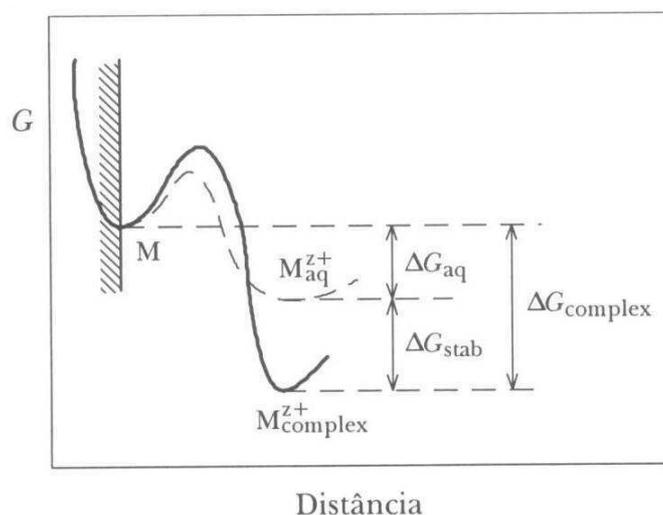


Figura 2.4 – Efeito do complexante sobre o perfil de variação da energia livre química G através da interface metal-eletrólito. Linha cheia: íon complexo, linha interrompida: aquo-íon (Wolyneec, 2003).

Tabela 2.3 – Energia de estabilização (ΔG_{stab}) para os complexos formados entre os íons de cobre e a amônia (West, 1970 apud Wolyneec, 2003).

Complexante	Íon	Íon complexo	ΔG_{stab} (kJ/mol)	ΔG_{stab} (eV)
NH ₃	Cu ⁺	Cu(NH ₃) ⁺ ₂	63	0,65
NH ₃	Cu ²⁺	Cu(NH ₃) ²⁺ ₄	79	0,41

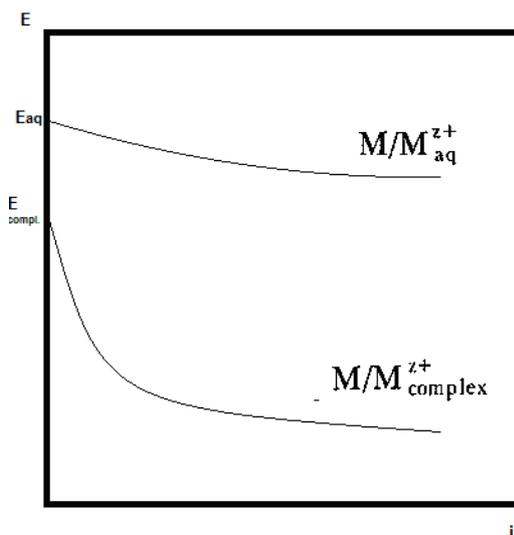


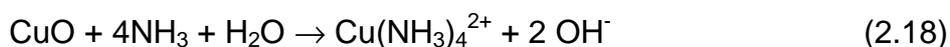
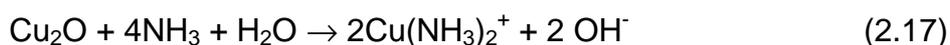
Figura 2.5 – Curvas de polarização esquemáticas de um metal M formando um aquo-íon e um íon complexo (Wolyneec, 2003).

Em geral, encontra-se na literatura que para $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ as fontes atmosféricas consideradas como importantes são: as emissões biogénicas relacionadas à decomposição de matéria orgânica (lixo, esgoto), a eliminação metabólica (inclusive de humanos e animais em geral), a agropecuária intensiva e a queima de biomassa (atividades agrícolas e incêndios florestais).

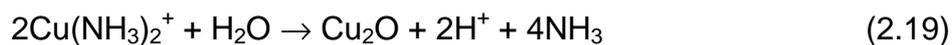
Poucos trabalhos estão disponíveis onde a corrosão do cobre foi investigada em soluções contendo amônio. El-Mahdy (2005), estudando a corrosão do cobre em sulfato de amônio 0,05M com ciclos de molhamento e secagem, mostra que nos primeiros períodos de molhamento e secagem ocorre um aumento da velocidade média de corrosão do cobre, que o autor atribuiu à dissolução do cobre como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Porém, após atingir um valor máximo após um determinado número de ciclos, a velocidade de corrosão sofre um decréscimo e tende a se estabilizar, o que foi atribuído à precipitação de produtos de corrosão. O detalhamento de um ciclo de secagem após molhamento mostra um decréscimo inicial da velocidade de corrosão, atribuído à precipitação de produtos de corrosão, seguido de um aumento que foi creditado pelo autor tanto ao aumento da concentração do eletrólito superficial em sulfato de amônio (devido ao processo de evaporação) quanto à maior facilidade de difusão do oxigênio através do eletrólito fino.

Luo e colaboradores (1997) estudaram a dissolução do cobre em pasta fluída (*slurry*) contendo diferentes sais de amônio. Foi verificado que, em solução de $\text{NH}_4(\text{OH})$ agitada a velocidade de dissolução não é afetada pelo aumento da concentração (um grande aumento ocorre apenas quando o $\text{NH}_4(\text{OH})$ é adicionado até 0,6% em peso), porém aumenta bastante com o aumento da temperatura, obedecendo a uma lei de Arrhenius. Através do

levantamento de curvas de polarização, para esta mesma solução, os autores propuseram que, sob condição estagnante, a corrosão do cobre está sob controle da difusão do oxigênio, exceto quando a concentração de $\text{NH}_4(\text{OH})$ era muito baixa, onde um controle misto foi atribuído. Para confirmar o controle por difusão, utilizando um eletrodo de disco rotativo, os autores verificaram que, no patamar de difusão, a corrente variava linearmente com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo. Foi verificado também que a velocidade de dissolução do cobre em amônio é dependente do tipo de ânion assim $\text{NH}_4(\text{OH}) > \text{NH}_4\text{NO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Os autores propõem também que o amônio pode dissolver a camada de cuprita (Cu_2O) ou de tenorita (CuO) através das seguintes reações:



Em suas investigações sobre a corrosão do cobre na presença de partículas submicroscópicas de sulfato de amônio a 373 K e 300K, Lobnig e colaboradores (1993; 1994) afirmam claramente que a camada de cuprita se torna mais espessa sob estes depósitos. Observações micrográficas feitas na superfície de amostras submetidas à oxidação ao ar com umidade relativa superior à umidade relativa crítica (variável segundo a temperatura), e sobre as quais haviam sido previamente depositadas as partículas de sulfato de amônio, mostraram a formação de uma camada de cuprita (em contato com o cobre) sobre a qual, em algumas regiões, encontrava-se depositado sulfato de cobre (antlerita, brocantita ou posnjaquita, dependendo do valor da umidade relativa e da temperatura). De acordo com estes autores a cuprita pode ser formada a partir da reação do complexo de cobre com amônio ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) com a água:



Em artigo recente Hernandez e colaboradores (Hernandez *et al.*, 2010), estudando a corrosão do cobre em solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro e de São Paulo, propuseram um mecanismo de corrosão que leva em conta o espessamento da camada de cuprita devido à reação 2.19. O espessamento da camada de cuprita com o tempo de ensaio foi confirmado por XPS, sendo esta espessura mais importante na água de chuva sintética da cidade de São Paulo, que continha uma maior quantidade de amônio dissolvido. O espessamento da camada de cuprita pela ação dos íons amônio foi utilizado pelos autores para explicar o aumento da impedância com o tempo de imersão, sendo proposto um mecanismo para o processo.

2.5. Uso de técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento de pátinas de cobre

A camada de produtos de corrosão formada sobre o cobre recebe o nome genérico de pátina. Em grande parte, o uso do cobre na arquitetura e em esculturas é baseado, principalmente, na possibilidade de se obter pátinas com diferentes colorações, o que é importante sob o ponto de vista estético. Devido ao seu mecanismo de formação as pátinas formadas ao ar são quimicamente estruturas complexas, cujas composições estão principalmente relacionadas às espécies encontradas na atmosfera. Porém esta correlação não é direta, uma vez que fatores como solubilidade, estrutura de cristal, reatividades químicas e taxas de formação são importantes.

A escala de tempo para a formação da pátina varia substancialmente com a posição geográfica, e a velocidade de “patinação” aumentou nos últimos anos, pelo aumento dos poluentes na atmosfera (Graedel et al., 1987; Cicileo et al., 2004). Os principais constituintes químicos das pátinas de cobre e de suas ligas, quando expostos a condições atmosféricas, são óxidos e sulfatos de cobre, além de sais orgânicos e inorgânicos do metal, principalmente os cloretos. Como já destacado anteriormente, o produto superficial inicial é a cuprita (Cu_2O), porém em alguns casos pode formar-se também a calcocita (Cu_2S) (Graedel et al., 1987; de la Fuente et al., 2008).

Robbiola e colaboradores (1998) classificam as pátinas de bronze (a principal liga de cobre utilizada para a produção de monumentos históricos) em dois tipos. No primeiro, pátina tipo I, as camadas superficiais de produtos de corrosão são muito protetoras e possuem diferentes cores (azul, do verde ao verde escuro, cinza escuro e em alguns casos cinza metálico). Elas têm aparência lustrosa e brilhante, obtendo assim um aspecto bonito. Essas pátinas são chamadas normalmente na literatura de nobres. Esse tipo de estrutura é caracterizado por produtos de corrosão em bicamada, onde a camada externa possui espessura entre 5 e 50 μm , e, no caso dos bronzes, é caracterizada por uma quantidade muito baixa de cobre (em relação à composição da liga), bastante estanho (em relação à liga), e pela presença de elementos vindos do ambiente corrosivo. A camada interna em contato com a liga possui formato e espessura irregular, é caracterizada pela presença de cobre em teores semelhantes aos encontrados na composição da liga e pela presença de oxigênio como único elemento vindo do ambiente corrosivo. Esta camada pode até não ser observada em função de sua pequena espessura.

O segundo tipo de pátina indicado por Robbiola e colaboradores (1998), denominada tipo II, resulta da corrosão localizada, mas também pode ser consequência de um ataque generalizado com alta taxa de dissolução. Segundo os autores, em ambos os casos, paradoxalmente, as pátinas apresentam estrutura similar e a mesma distribuição de elementos químicos na estrutura dos produtos de corrosão. A característica principal é a presença de grande quantidade de cloreto na interface entre a camada interna e a liga. Demonstrando que, em oposição ao tipo I, este tipo de pátina apresenta a formação de uma camada interna corroída, ligada ao enriquecimento dos produtos de corrosão em ânions cloreto vindos do solo. A superfície das pátinas tipo II é rugosa, e suas cores podem ser vermelha/marrom ou mais frequentemente verde, podendo apresentar mais de duas camadas.

No que diz respeito a estrutura das pátinas de cobre formadas naturalmente na atmosfera, Fitzgerald e colaboradores (1998), através da análise de diversas amostras de pátinas naturais formadas entre 7 e mais de 300 anos de exposição, verificaram que as mesmas consistem tipicamente em duas camadas, sendo que a mais interna é compacta e constituída de cuprita e a externa porosa e apresenta em sua composição sulfatos e/ou cloretos básicos de cobre. No que diz respeito às pátinas de sulfato especificamente, os autores relatam que o desenvolvimento das mesmas é favorecido em regiões onde ocorre acúmulo de eletrólito, como, por exemplo, em reentrâncias.

Técnicas eletroquímicas têm sido utilizadas para investigar o comportamento do cobre e de suas ligas revestidos com pátinas naturais e artificiais em diversos meios (Vilche et al., 1997; Zhang et al., 2002; de Oliveira et al., 2009; Hernandez et al., 2010)., das quais a EIS tem sido a mais

frequentemente empregada. Em geral, tem sido relatado que a presença das pátinas melhora a resistência à corrosão do material (agindo como uma barreira contra os processos corrosivos), e também, nos ensaios de EIS, a ocorrência de arcos bastante achatados, o que reflete substratos complexos. Este último aspecto está de acordo com a estrutura das pátinas, que se desenvolvem de maneira não homogênea (espessura e composição variável ao longo da superfície) e frequentemente sobre substratos bastante rugosos. Na maioria dos trabalhos revisados os diferentes autores utilizaram eletrólitos visando simular a chuva ácida, o que reflete a preocupação com a estabilidade das pátinas frente a este componente.

Rosales e colaboradores (2010) submeteram ligas de cobre à formação de pátina e degradação acelerada em condições laboratoriais bem definidas. Analogias e diferenças entre essas pátinas artificiais e pátinas desenvolvidas em monumentos durante uma exposição prolongada ao ar livre foram discutidas. Um método muito simples para o crescimento de pátina e uma técnica de degradação foram propostos para entender melhor os processos eletroquímicos envolvidos. As pátinas foram analisadas em amostras de várias réplicas usando técnicas destrutivas não aplicáveis a monumentos, devido ao seu valor histórico e cultural. Os autores colocaram amostras de bronze, latão, e cobre puro em um equipamento CEBELCOR tipo de imersão-emersão projetado para testar várias amostras, o qual foi utilizado para provocar o crescimento da pátina sob exposição à luz natural e, simultaneamente, avaliar o efeito barreira das pátinas desenvolvidas para os três metais. A etapa de imersão durou 20 min e o passo emersão 40 min. Água destilada e solução de NaHSO_3 10^{-4} M foi utilizada para simular uma atmosfera rural e uma atmosfera

urbana suave, respectivamente. Cada cubo foi continuamente drenado e preenchido com eletrólito frescos (água destilada ou 10^{-4} M NaHSO₃), a fim de preservar a composição química, durante as sucessivas imersão-emersão dos metais. Também utilizaram curvas de polarização, potencial de circuito aberto e exposição de 4 dias com inclinação de 45° em atmosfera marinha (cidade de Valparaíso) e em atmosfera urbana (Buenos Aires). Os resultados de polarização discutidos ao longo do artigo demonstraram que a proteção conferida pela camada de pátina depende mais de sua composição que de sua espessura.

Muresan e colaboradores (2007) investigaram a proteção conferida por quatro inibidores de corrosão atóxicos a objetos de bronze recobertos por camadas de pátina artificiais formadas por regulação potencioestática. Os testes eletroquímicos foram realizados em solução de bicarbonato e sulfato acidificado, visando simular chuva ácida. A partir das curvas de polarização catódica, aplicando um método de regressão não-linear à equação de Stern-Geary, os autores determinaram a corrente de corrosão em soluções contendo cada um dos inibidores, e, a partir daí, a eficiência de inibição. Os diagramas de impedância apresentaram-se bastante achatados e foram ajustados com um modelo de circuito equivalente com três pares R//CPE em cascata. Os autores associaram cada um dos elementos passivos do circuito a uma propriedade da interface analisada, e a evolução com o tempo de cada um dos elementos passivos do circuito foi acompanhada. Baseado nesta avaliação foi verificado que dos quatro novos inibidores testados apenas dois apresentaram resultados satisfatórios, porém ainda bem inferior ao benzotriazol, inibidor com características tóxicas que deve ser substituído. Para os inibidores que

mostraram desempenho adequado, a melhora do comportamento eletroquímico com o tempo de imersão foi associada ao aumento da resistência de transferência de cargas e à diminuição das reações faradaicas interfaciais, não foram observadas variações significativas da resistência do filme, embora o resultado do ajuste tenha indicado um espessamento do filme protetor (provavelmente de cuprita).

A proteção conferida por um inibidor não tóxico (4-metil-1-(p-tolil)imidazol) ao bronze revestido com três tipos de pátinas artificiais diferentes (duas produzidas por métodos químicos e uma produzida por método eletroquímico) foi avaliada por Marusic e colaboradores (2009) utilizando EIS. Ensaios em função do tempo de imersão foram realizados em solução de sulfato e bi-carbonato acidificado para simular chuva ácida em ambientes urbanos. Todos os diagramas de impedância obtidos apresentaram-se bastante achatados e, de uma maneira geral, houve aumento da impedância com o tempo de imersão para as diferentes pátinas quando imersas em solução contendo inibidor, cujos valores foram superiores aos obtidos na solução sem inibidor, indicando que a molécula testada aumenta a resistência à corrosão das pátinas. Os diagramas de impedância foram ajustados por regressão a um circuito equivalente contendo três pares R//CPE em cascata, e cada elemento passivo do circuito foi associado a uma propriedade da interface. Em função da variação dos parâmetros com o tempo de ensaio os autores propuseram mecanismos físicos de proteção contra a corrosão para cada uma das pátinas estudadas.

A técnica de polarização potenciodinâmica foi empregada por Kosec e colaboradores (2010) para avaliar a proteção contra a corrosão conferida por

dois tipos de inibidores de corrosão a amostras de bronze patinado e imersas em solução levemente ácida (visando simular água de chuva em ambientes urbanos). Os inibidores foram ou dissolvidos (10 mM) no eletrólito teste, ou aplicados diretamente sobre as pátinas após dissolução em etanol, ou então incorporados à formulação do verniz paralóide B-44. Três tipos de pátinas artificiais diferentes foram produzidas: duas por procedimento químico e uma por eletroquímico. Como comparação os autores também apresentaram resultados referentes às pátinas protegidas apenas com cera de carnaúba ou com o paralóide B-44 sem incorporação dos inibidores. De uma maneira geral observou-se que o efeito dos inibidores foi melhor quando os mesmos foram incorporados ao paralóide B-44, seguido da adição direta ao eletrólito teste, enquanto a aplicação direta dos inibidores (por *spray*) sobre o substrato mostrou-se o método menos eficiente. Entretanto houve variações dependendo do tipo de pátina (por exemplo, um inibidor se comportou melhor com um tipo de pátina, enquanto o outro com outra). A partir dos testes realizados os autores concluíram que os inibidores eram eficientes, apesar da deterioração observada nos testes de acelerados de corrosão (testes complementares onde verificou-se a deterioração das propriedades protetoras com o tempo).

Hernández *et al.* (2011, no prelo) estudaram, por EIS, o comportamento eletroquímico de dois tipos de pátinas artificiais em solução de NaCl 0,1M e de água de chuva sintética da cidade de São Paulo através de ensaios de imersão contínuos e intermitentes. Nos ensaios contínuos, nas duas soluções, foi verificado que a impedância praticamente não detectava a camada de pátina, e os diagramas de EIS foram interpretados como sendo devidos à resposta do substrato. Já nos ensaios intermitentes a resposta de EIS caracterizou-se pela

presença de arcos achatados, cuja resposta eletroquímica foi explicada segundo o modelo de eletrodo poroso de De Levie. Nestes ensaios foi também verificado um aumento da impedância com o tempo, o que foi explicado pelos autores como sendo devido à consolidação da camada de pátina. Comparando seus resultados de impedância com outros já disponíveis na literatura, os autores também propõem uma generalização do modelo de eletrodo poroso de De Levie para explicar a resposta de impedância de eletrodos revestidos com pátinas naturais e artificiais.

Estudos por técnicas eletroquímicas das propriedades de pátinas formadas naturalmente são mais difíceis de encontrar na literatura. Este fato pode ser justificado pela já relatada dificuldade em se obter amostras a partir de monumentos históricos. Zhang e colaboradores (2002) utilizaram técnicas eletroquímicas para investigar o comportamento de pátinas formadas naturalmente (16 meses, 138 e 145 anos) e expostas à água de chuva. As curvas de polarização mostraram que a presença das pátinas aumenta o potencial de corrosão, diminui a velocidade de corrosão e também polariza as reações anódica e catódica. Por sua vez os diagramas de impedância apresentaram dois arcos capacitivos bastante achatados (o achatamento foi atribuído à baixa condutividade do eletrólito ou a natureza porosa e desigual das pátinas). A resposta de EIS foi interpretada pelos autores como devido à presença de uma pátina em bi-camada (evidenciada pela análise do corte transversal) e cada arco foi associado à resposta de uma destas camadas. Os diagramas de EIS foram ajustados com circuito equivalente formado por dois pares $R//CPE$ em série, e os valores da resistência R_F foram comparados com os valores de resistência de polarização obtidos a partir das curvas de

polarização. O artigo também apresenta resultados de cálculo da velocidade instantânea de corrosão durante evento de chuva simulado (a partir de diagramas de impedância) utilizando um sistema de bi-eletrodos que foi previamente validado pelos autores por comparação com um sistema clássico de três eletrodos. Segundo os autores os resultados de velocidade de corrosão calculados com esta metodologia concordam com aqueles obtidos em campo. Porém, neste trabalho, como já criticado por Hernández (2009), os eixos do diagrama de impedância não eram ortogonais (mesma escala para o eixo x e o eixo y) e o circuito equivalente foi associado inadequadamente ao modelo físico da interface.

Em outro estudo conduzido pelo mesmo grupo, Sandberg e colaboradores (2006) investigaram o comportamento do cobre revestido com pátinas formada naturalmente por exposição durante 200 anos. Os diagramas de impedância (não apresentados no artigo, mas descritos como sendo constituído por dois arcos capacitivos bastante achatados) foram ajustados por dois pares R//CPE em série, onde, como no artigo precedente do mesmo grupo (Zhang et al., 2002), cada arco foi associado a uma das camadas da pátina (em bi-camada). Os resultados obtidos a partir do ajuste levaram os autores a propor que a camada externa era mais espessa e permeável, enquanto a mais interna era mais fina e mais protetora.

Oliveira e colaboradores (2009) investigaram a formação de pátinas naturais sobre bronze. Para isto amostras foram expostas durante 8 meses em zona de bruma marinha (*splash zone*) no Rio de Janeiro, e que eram periodicamente removidas para avaliação das propriedades eletroquímicas. Paralelamente, amostras também foram submetidas a ensaios de imersão

contínua e alternada em laboratório. O registro do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo mostrou que as amostras submetidas aos ensaios de imersão contínua apresentavam potencial de circuito aberto inferior ao daquelas ensaiadas por imersão alternada, levando os autores a concluir que os produtos de corrosão formados sobre a superfície destas últimas eram mais protetores. Foi verificado também que o PCA das amostras expostas aos ensaios de campo era semelhante ao daquelas submetidas aos ensaios de imersão alternada, assim como a composição da camada de produtos de corrosão (exceto por uma pequena quantidade de cassiterita, SnO_2 , detectada na amostra exposta aos ensaios de campo e não presente naquelas submetidas aos ensaios alternados). Os diagramas de impedância obtidos para todas as amostras (após 180 dias e 240 dias de teste) apresentaram-se bastante achatados e com características de controle por difusão na região em baixas frequências, além do mais foi verificado um aumento da impedância com o tempo de imersão, demonstrando as propriedades protetoras dos diferentes filmes formados. Os autores interpretaram a resposta de impedância em altas frequências como sendo devida à formação de um filme poroso de produtos de corrosão sobre a superfície das amostras.

2.6. Sulfatos de Cobre

Nas últimas décadas, com a ação do homem, a poluição teve um aumento significativo. Em áreas urbanas, os poluentes mais comuns são os SO_x e os NO_x provenientes da queima de combustíveis, sendo o SO_x um dos principais poluentes em grandes aglomerações urbanas, como em São Paulo. Como este poluente, na presença de chuva ácida, é oxidado a sulfito e sulfato,

gerando um eletrólito ácido que ataca a camada de cuprita, é natural encontrar grande quantidade de pátinas de sulfato em monumentos de cobre expostos nestas áreas, o que demonstra a importância de estudar a estabilidade destas pátinas.

Os mais importantes sulfatos básicos que tendem a se formar durante a corrosão atmosférica do cobre são: brocantita $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$], antlerita $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$] posnjakita $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Scott, 2002), esta última em menor quantidade.

A brocantita é o produto de corrosão mais estável e mais comum formado em ligas de cobre expostas à atmosfera contendo poluentes à base de enxofre, conferindo à superfície uma aparência esverdeada (Figura 2.6). Ela é um mineral verde vítreo, monoclinico com dureza Mohs de 2.5 - 4, identificada primeiramente nas minas do banco de Sverdlovsk, nas montanhas Urais da Rússia (Scott, 2002). Considerando o desenvolvimento da camada de pátina natural em cobre, é evidente que a brocantita é o composto chave que precisa ser caracterizado, pois ela é o componente universalmente encontrado em pátinas naturais antigas, representando o estágio final do processo de patinação (Leygraf e Graedel, 2000).

No mínimo há quatro componentes necessários para a formação de brocantita:

(i) suprimento de íons de cobre (corrosão), que depende das propriedades metalúrgicas do metal base;

(ii) a presença de uma camada de água na superfície do cobre ou sobre seus produtos de corrosão. Esta camada pode ser produzida pela adsorção do

vapor de água sob condições de alta umidade ou pode ser originada a partir da chuva;

(iii) uma fonte de enxofre, que pode ser um gás atmosférico, partículas atmosféricas ou por precipitação iônica;

(iv) um oxidante, que pode ser um gás atmosférico ou ainda um componente precipitado (Leygraf e Graedel, 2000).



Figura 2.6 – Foto ilustrativa da brocantita. (www.mindat.org/photos/0394417001137828588.jpg)

De acordo com Fitzgerald e colaboradores (2006), alguns sulfatos podem chegar diretamente à superfície da cuprita pela chuva, mas o suprimento não é suficiente para formar uma grande quantidade de brocantita, sendo a mesma precipitada pela reação (2.20) quando o pH na água aproxima-se da neutralidade, como determinado pelo domínio de estabilidade desta espécie no diagrama de Pourbaix (Figura 2.7). A Figura 2.8 apresenta o esquema reacional para a formação da brocantita na superfície do cobre, bem como a forma esquemática do cristal, como sugerido por Fitzgerald *et al.* (2006).

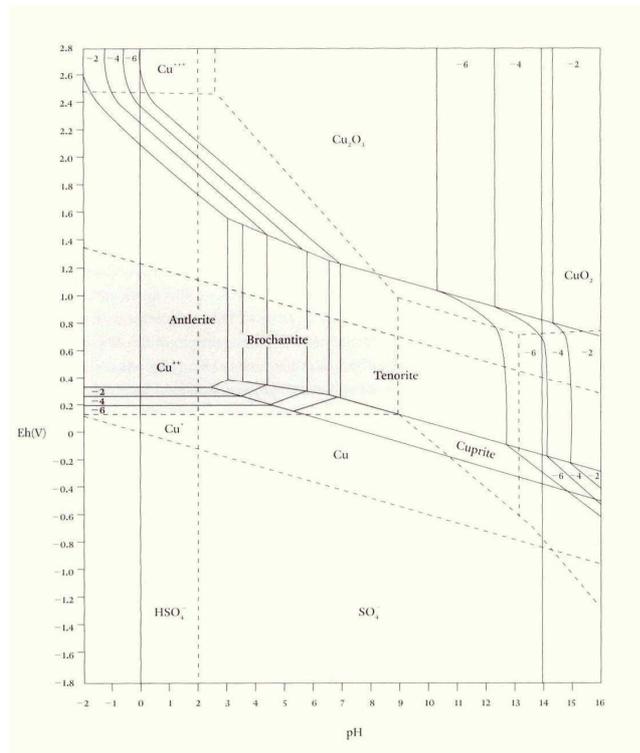
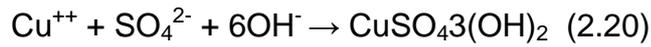


Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-SO₄-H₂O (Pourbaix, 1977, apud Scott, 2002).

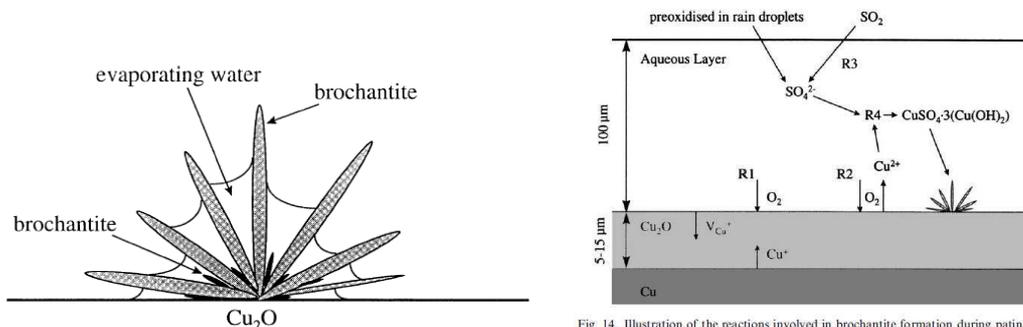


Fig. 14. Illustration of the reactions involved in brochantite formation during patination.

Figura 2.8 – Esquema ilustrativo da formação dos cristais de brochantita na superfície da cuprita e reações envolvidas na formação da brochantita (Fitzgerald et al., 2006).

Como destacado no parágrafo anterior, a brochantita precipita a partir da camada aquosa da superfície devido à dissolução oxidativa da cuprita. Porém, nem toda brochantita adere à superfície do cobre, sendo parte dela dissolvida pelo escape (*runoff*). A quantidade de Cu²⁺ perdida no escape aumenta com a

acidez da água de chuva, ocorrendo pela dissolução da cuprita e da brocantita, e ainda pela lixiviação de Cu^{2+} ou cristais de brocantita por água corrente. Geralmente, a formação de brocantita ocorre no filme estagnado depois da chuva. (Fitzgerald et al., 2006).

A antlerita é um mineral verde vítreo (Figura 2.9), ortorrômbico com a dureza Mohs de 3,5, e foi nomeada em homenagem à mina de Antler em Mohave County, Arizona. (Scott, 2002). Segundo Scott (2002), Vernon, em 1933, foi o primeiro a identificar a antlerita, a qual descreveu como um produto de alteração na pátina formada em telhados de cobre que estavam em exposição por 30 anos, representando condições de exposição mais ácidas.



Figura 2.9 – Foto ilustrativa de um cristal de antlerita. (<http://www.mindat.org/min-268.html>)

A antlerita é frequentemente encontrada em produtos de corrosão do bronze exposto a pH ácido, tendo sua ocorrência aumentada nos últimos anos porque a água de chuva tem se tornado mais ácida desde meados do século XX. Isto sugere que antlerita é um indicador de pH em condições ambientais. O diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-H₂O-sulfato (Figura 2.7) mostra que a antlerita é estável em pHs mais baixos que a brocantita. O grande problema

potencial com a água de chuva com pH baixo é a dissolução das pátinas de sulfato, levando à formação de estrias e deformações da superfície.

Estudos de laboratório mostram que a cuprita e o cobre, em pH 2,5, podem reagir para formar calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que é solúvel, ao invés de brocantita ou antlerita. Em pH superior a 4, a dissolução da cuprita é notavelmente mais lenta do que a dos sulfatos básicos. Os resultados mostram, no entanto, que soluções acidificadas de sulfato de cobre são facilmente produzidas a partir de crostas de corrosão do bronze e substratos de cobre (Scott, 2002).

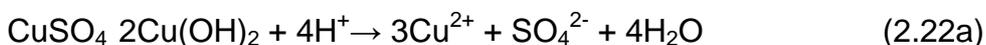
De acordo com Scott (2002) as soluções de água de chuva com diferentes pHs podem dissolver os sulfatos de cobre e influenciar o crescimento da cuprita de acordo com a seguinte reação:



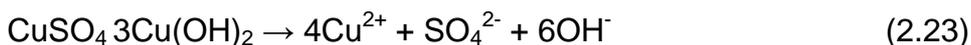
Isto pode ser acompanhado da dissolução dos sulfatos nas camadas mais externas, cuja reação, para a antlerita, pode ser representada por:



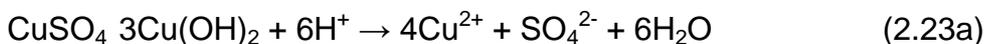
Ou:



E para a brocantita por:



Ou:



A posnjakita é um cristal monoclinico como a brocantita, sendo um mineral verde vítreo ou azul escuro com dureza Mohs menor que a dos outros sulfatos de cobre, entre 2 e 3 (Scott, 2002), sendo essencialmente uma brocantita hidratada. Segundo Scott (2002), Komkov e Nefedov identificaram a posnjakita como um mineral a partir da zona de oxidação de depósitos minerais de tungstênio na região central do Cazaquistão; e Biestek e Drys observaram pela primeira vez em pátinas de cobre.

2.7. Uso de técnicas eletroquímicas locais para o estudo da corrosão em monumentos pertencentes ao patrimônio histórico

Um dos principais obstáculos para o emprego mais amplo de técnicas eletroquímicas no domínio da arqueometria deve-se à necessidade de utilizar amostras relativamente grandes como eletrodos de trabalho, o que restringe a aplicação neste campo, já que, quando se trata de obras de arte, além da necessidade de se manter a integridade do objeto, raramente estão disponíveis quantidades de amostras suficientes para este uso. Desta maneira, na ciência da conservação do patrimônio deve-se privilegiar o uso de técnicas não destrutivas. Portanto, neste domínio da ciência, diferentemente do caso da corrosão industrial, ensaios relevantes devem ser realizados partindo de quantidades muito reduzidas de amostras. Em função destes aspectos, a ampliação do uso de técnicas eletroquímicas na ciência da conservação passa, necessariamente, pela redução do tamanho dos eletrodos de trabalho.

Mesmo quando amostras de dimensões consideráveis encontram-se disponíveis, existe uma forte dependência entre os resultados dos ensaios eletroquímicos e o estado da superfície, sua orientação cristalográfica, os pré-

tratamentos químicos ou eletroquímicos prévios, influência da adsorção de compostos estranhos, e outras variáveis (Scholz e Meyer, 1998), o que pode influenciar a resposta do eletrodo e tornar bastante complicada a interpretação dos resultados. Adicionalmente, devido às necessidades de condutividade elétrica inerente aos experimentos eletroquímicos, algumas vezes a preparação dos eletrodos de trabalho pode ser bastante complexa, exigindo processos de embutimento, o que leva o material a ser analisado a entrar em contato com substâncias estranhas à sua composição e, também, à necessidade de polimento, o que altera a condição da superfície em relação à condição real de exposição. Todos estes aspectos podem servir para explicar porque tais técnicas, embora dispondo de teorias bem desenvolvidas e de instrumentações e ferramentas de análise de alto desempenho, não são tão frequentemente empregadas para a investigação da deterioração de artefatos metálicos pertencentes ao patrimônio histórico-cultural. (Mennucci et al., 2010b).

No que diz respeito aos processos interfaciais, reduzir a área de um eletrodo tem três consequências principais (Fleischmann et al., 1987):

i) as taxas de transporte de massa para e a partir do eletrodo aumentam;

ii) a capacitância da dupla camada elétrica é reduzida devido à menor área superficial;

iii) a queda ôhmica (o produto da corrente pela resistência da solução) é reduzida devido à redução da corrente absoluta.

Todos estes aspectos contribuem para melhorar a relação sinal/ruído, desde que uma instrumentação adequada para captação e amplificação de correntes de pequena magnitude estejam disponíveis.

De acordo com o que está publicado na literatura (*Fleischmann et al.*,1987; Wightman e David, 1989; Aoki, 1993), ocorrem outras mudanças importantes na resposta eletroquímica “convencional” quando eletrodos de pequenas dimensões são utilizados, dentre as quais podemos destacar:

- O voltamograma cíclico se transforma em uma curva do tipo polarográfica, o que facilita o tratamento analítico permitindo, também, o emprego de maiores velocidades de varredura;
- É possível investigar fenômenos eletroquímicos em meios muito resistivos;
- Os experimentos podem ser conduzidos em meios sem eletrólito de suporte, em soluções congeladas, e em fase gasosa.

Outras consequências podem ser citadas, como miniaturização das células, redução de custos de materiais e redução de necessidade de instrumentos eletrônicos. Com eletrodos de tamanho reduzido, novos experimentos podem ser realizados em ambientes nos quais haveria grandes dificuldades para execução de ensaios utilizando eletrodos convencionais (macro-eletrodos). (*Fleischmann et al.*, 1987).

Portanto, a ampliação do uso de técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão de objetos do patrimônio cultural passa necessariamente pelo emprego de metodologias que, a partir de amostras com tamanhos reduzidos (por exemplo, microcélulas eletroquímicas ou microeletrodos com ou sem

cavidade), possam fornecer informações relevantes tanto sobre a natureza dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface como sobre a estabilidade dos produtos de alteração formados na superfície do metal em virtude de sua exposição a diferentes ambientes. (Mennucci et al., 2010b)

2.7.1. Emprego de Microcélulas no Estudo do Comportamento Eletroquímico de Materiais

Eletrodos de trabalho com tamanho convencionais fornecem valores médios agregados dos processos eletroquímicos interfaciais e que correspondem ao total da superfície exposta, que, geralmente, se situa na faixa do milímetro quadrado ao centímetro quadrado. No entanto, para muitos sistemas eletroquímicos, como os estudados em corrosão localizada, a corrente anódica total do eletrodo pode ser dividida em duas contribuições, as quais são atribuíveis a um eletrodo uniforme (por exemplo, a dissolução passiva do metal) em paralelo com um número aleatório de eventos localizados (pites). Portanto, este tipo de arranjo não permite atribuir respostas eletroquímicas a fenômenos únicos e associá-los a um local bem definido na superfície do eletrodo. (Krawiec et al., 2004; Sánchez et al., 2010b).

Os métodos microeletroquímicos, que têm sido desenvolvidos nos últimos anos, se apresentam como técnicas poderosas para estudar as reações oxiredução em escala micro e nanométrica. (Fleischmann et al., 1987; Krawiec et al., 2004).

Desde a década de 90, a técnica LEIS (*Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy*) vem se demonstrando uma poderosa ferramenta

para investigar corrosão localizada em superfícies metálicas e em ligas com revestimento. (Dong et al., 2008; Jorcin et al., 2006).

A espectroscopia de impedância electroquímica local (LEIS) permite caracterizar a heterogeneidade da reação de uma interface. Além disso, a partir da medição do potencial local, é possível definir várias impedâncias locais. Em particular, a impedância ôhmica local, que é uma magnitude dependente da frequência e que ajuda a explicar a presença de um arco indutivo em alta frequência nos diagramas de impedância local. O uso de LEIS permite caracterizar a reatividade dos materiais de duas maneiras: ou através da produção de mapas (cartografia) com uma frequência fixa, ou por diagramas de impedância medidos em pontos diferentes para explicitar as diferenças de reatividade local. (Vivier, 2010).

Os pioneiros na técnica LEIS executada em áreas ativas restritas foram Isaacs e colaboradores (1980,1992 apud Frateur et al, 2008). A técnica foi desenvolvida baseada na suposição de que a impedância local pode ser gerada medindo a densidade de corrente ac na proximidade do eletrodo de trabalho em uma configuração da célula de 3 eletrodos (Frateur et al, 2008). De um ponto de vista prático, isto foi conseguido com uso de um microeletrodo duplo (Figura 2.10) para detectar o gradiente local do potencial ac. A corrente local é obtida da aplicação direta da lei de Ohm (Frateur et al, 2008). Usando este tipo de montagem experimental, os diagramas da impedância sobre um pite ativo foram obtidos permitindo a comparação direta de impedâncias locais e globais.

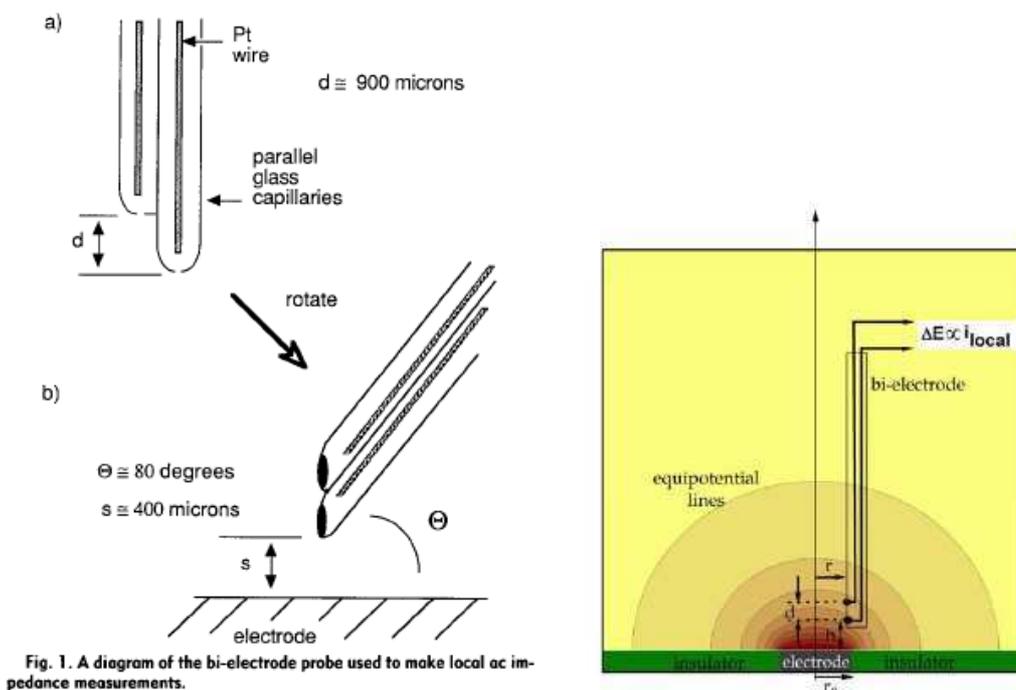


Figura 2.10 – Microeletrodo duplo para medir o gradiente local do potencial ac.

Outros métodos microeletroquímicos também estão sendo utilizados, como por exemplo: SECM (*Scanning ElectroChemical Microscope* – Microscópio Eletroquímico de varredura) (Simões et al., 2007; Simões et al., 2007a; Terada, 2008; Freire et al., 2008; Blanc et al., 2010), Microscopia de Força Atômica *in situ* (*Atomic Force Microscopy* - AFM) (Martin et al., 2008; Birbillis et al., 2009), SRET (*Scanning Reference Electrode Technique* – Técnica do eletrodo de referência de varredura) (Sekine, 1997; Lillard et al., 2006; Oltra et al., 2007), SKP (*Scanning Kelvin Probe* – Sonda Kelvin de varredura) (Rohwerder et al., 2006; Rohwerder et al., 2007; Rossi et al., 2008); SVET (*scanning vibrating electrode technique* – técnica do eletrodo vibratório de varredura)(Simões et al., 2007; Simões et al., 2007a; Terada, 2008; Santana et al., 2010).

Entretanto muitos destes sistemas ainda exigem preparações de células especiais ou empregam grandes volumes de eletrólito, o que os torna inadequados para emprego no domínio da arqueometria. Nesse sentido, o interesse em miniaturizar o tamanho da célula eletroquímica tem aumentado nas últimas décadas. Assim, tanto os microeletrodos constituídos por pequenos fios embutidos (Heinze, 1993; Tur'yan, 1997; Schultze et al., 2005) quanto as microcélulas com capilares (Vogel e Schutze, 1999; Krawiec et al., 2004; Lohrengel, 2004; Vignal et al., 2007; Dubuisson et al., 2007; Krawiec et al., 2008; Murer et al., 2010; Sánchez et al., 2010 a e b), podem fornecer informações valiosas, já que todos os métodos eletroquímicos comuns podem ser implementados para estas técnicas e, em seguida, a avaliação direta dos processos locais de corrosão se torna possível. Entretanto a utilização de microcélulas utilizando capilares apresenta a vantagem de permitir que as análises sejam realizadas na própria superfície a ser estudada sem a necessidade de qualquer preparação especial das amostras.

A idéia básica da utilização de capilares é tratar uma pequena área da superfície investigada bem definida pela microcélula (Lohrengel, 2004). Algumas das possibilidades e as limitações desta técnica têm sido relatadas por diferentes autores (Schutze e Tsakova, 1999; Lohrengel et al., 2000; Lohrengel et al., 2001; Suter e Böhni, 2001; Lohrengel, 2004; Birbilis et al., 2005). A resposta eletroquímica não só pode ser afetada pelo tamanho do eletrodo, mas também pela configuração do sistema eletroquímico. (Sánchez et al., 2010b).

No trabalho de Sanchez e Colaboradores (2010a) a corrosão do cobre foi estudada em meio de cloreto a partir da comparação das técnicas local

(microcélula eletroquímica e um microeletrodo convencional) e global. As medidas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas sobre cobre puro em solução de NaCl 0,1M no potencial de corrosão, utilizando microeletrodos de cobre e capilares de diferentes diâmetros para produzir a micocélula, a fim de comparar os resultados obtidos pelas diferentes configurações. As medidas globais de impedância no potencial de corrosão ($E_{corr} = -0,150 \text{ V (ECS)}$) mostraram que a dissolução do cobre em cobre monovalente foi estabelecida com a formação de um filme de CuCl, e a linearidade em alta frequência foi atribuída à difusão de espécies no filme de CuCl. Já nas medidas locais de impedância eletroquímica no potencial de corrosão ($E_{corr} = -0,110 \text{ V(ECS)}$), para os dois microeletrodos de diferentes diâmetros (60 e 80 μm) obteve-se uma resposta similar nos dois casos, com uma rápida transferência de carga no domínio de altas frequências seguida de uma difusão em médias e baixas frequências, verificou-se também que o aumento do diâmetro do microeletrodo provoca diminuição nos valores de impedância. As medidas de impedância eletroquímica local realizadas com a microcélula também permitiram distinguir os processos de transferência de carga e a difusão nas espécies eletrogeradas na camada de CuCl, e os diagramas também refletiram a mudança no diâmetro dos capilares, entretanto, quando o contra-eletrodo foi afastado da superfície do eletrodo de trabalho verificou-se uma mudança nas frequências características dos arcos. Os autores concluíram que a utilização de microeletrodos ou de microcélula permitiu visualizar os mesmos processos obtidos com um eletrodo global, validando assim o princípio de comparação dos resultados entre as medidas locais e globais.

Para verificar corrosão localizada em alumínio, Birbilis e Buchheit têm utilizado microeletrodos (Birbilis et al., 2005; Birbilis et al., 2006; Paglia e Buchheit, 2008; Birbilis et al., 2009; Cavanaugh et al., 2010; Scamans et al., 2010; Buchhneit e Birbilis, 2010).

Birbilis e colaboradores (2009) estudaram a corrosão da liga de alumínio AA7075 em solução 0,01M NaCl (pH~6,6), este artigo apresenta resultados de AFM "in situ", de impedância local, de resistência de polarização, imagens obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão de varredura (MET). O uso dessas técnicas em conjunto permitiu discriminar diferenças na atividade eletroquímica sobre uma pequena escala de comprimento da superfície da amostra. Verificou que a resposta eletroquímica da matrix era diferente da resposta eletroquímica dos intermetálicos (precipitados).

Birbilis e colaboradores (2005) discutem questões que devem ser consideradas para um bom uso da microcélula eletroquímica. A limitação que tem recebido quase que exclusiva atenção até agora, tem sido a resolução do potenciostato. Assumindo que a impedância de eletrodos passivos está na faixa de 10^5 a $10^6 \Omega\text{cm}^2$, a área do eletrodo de trabalho em poucos μm^2 , isso pode render uma impedância absoluta entre 10^{13} e $10^{14}\Omega$. O que exige instrumentos de medição de alta impedância com uma alta resistência de entrada e baixa corrente de entrada. Por isso, a resolução do potenciostato vai limitar o tamanho do menor diâmetro do capilar para um determinado sistema eletrodo-eletrólito. O efeito da resistência ôhmica nos dados medidos (dada a grande resistência ôhmica associada com o arranjo de microcélulas), o tamanho do capilar como um limitador de corrente (dado o desejo de usar capilares menores), a capacidade de realizar medições de impedância (dado

que resultados de impedância coletados usando uma microcélula permanecem escassos) requer atenção especial, já que eles podem ter um impacto significativo sobre a interpretação dos resultados das técnicas locais.

Como forma de ilustração, a Figura 2.11 mostra uma microcélula eletroquímica *in situ* fixa, na qual não há a possibilidade de varredura, já na Figura 2.12, a microcélula apresentada permite realizar varredura (Suter e Böhni, 2001; Jorcin et al., 2006). A Figura 2.13 mostra vários formatos de capilares que podem ser utilizados em microcélula e como os mesmos são fixados a superfície das amostras (Sánchez, 2010).

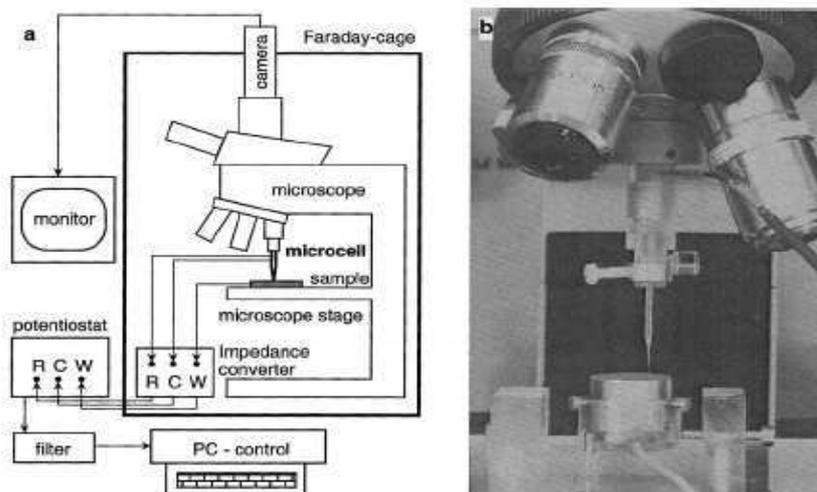


Figura 2.11 - Célula *in situ* fixa (Suter e Böhni, 2001).

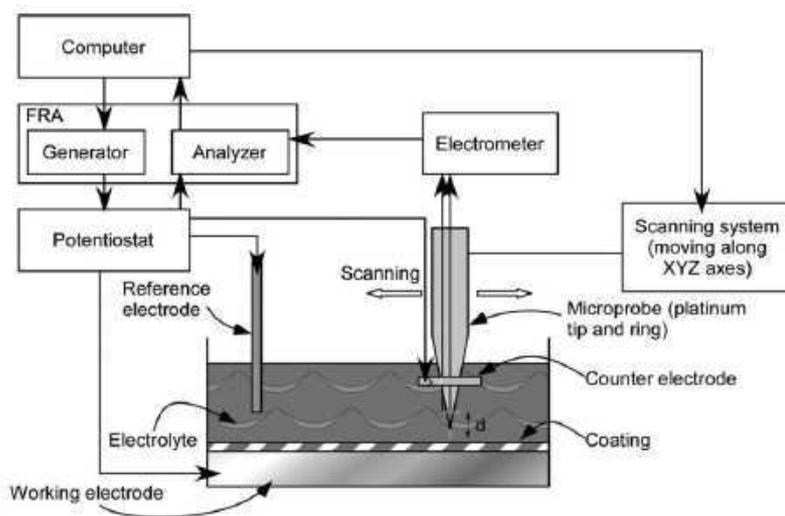


Figura 2.12 – Célula *in situ* com varredura (Jorcin et al., 2006).

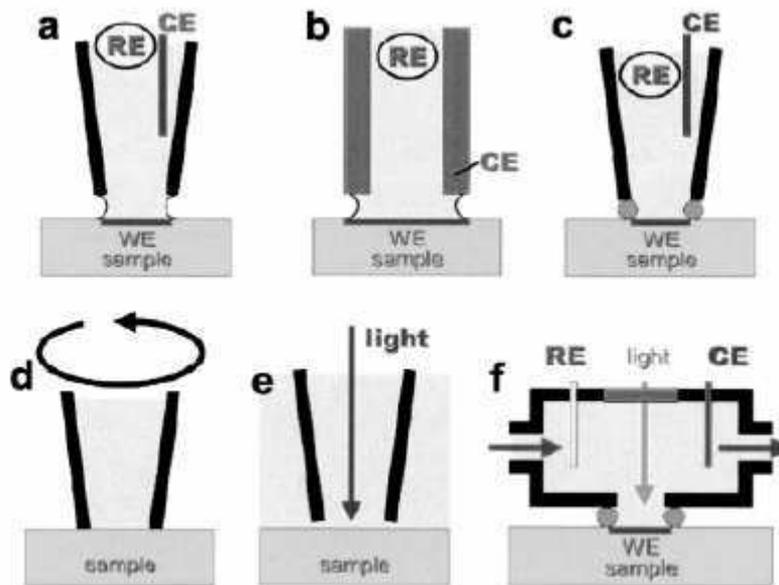


Figura 2.13 – Tipos de capilar de microcélula com sua fixação na amostra, geometria e possíveis locais de eletrodo de referência e contra eletrodo. (Sánchez, 2010)

2.7.2. Microeletrodo com cavidade

Um aspecto relevante para a arqueometria é que, para os monumentos históricos é importante compreender a estabilidade dos produtos de corrosão frente às mudanças ambientais que estão ocorrendo. Isto é importante tanto sob o ponto de vista estético como de preservação dos próprios monumentos, pois, como já destacado anteriormente, a pátina formada durante longos períodos de exposição também exerce a função de barreira contra os processos corrosivos. No estudo da estabilidade de produtos de corrosão, o uso de sistemas de eletrodos convencionais, ainda que sob a forma de microcélula, traz o inconveniente de apresentar uma componente importante devida à corrosão do substrato, neste sentido, o uso do microeletrodo com cavidade pode ser um importante aliado para evitar este problema.

Novas perspectivas são oferecidas pelo microeletrodo com cavidade, como ferramenta para estudos eletroquímicos. Eles são reutilizáveis e não requerem equipamentos eletroquímicos específicos. Além do mais ele é vantajoso para estudar materiais porosos (material de bateria, a reação redox na dispersão de catalisadores e compostos com grande área específica), pela facilidade de inserção do pó na cavidade do microeletrodo. Condições voltamétricas não comuns podem ser trabalhadas (maiores velocidades de varredura (Fleischmann et al., 1987; Wightman e David, 1989; Cachet-Vivier et al., 2001).

Descrição da montagem experimental

O microeletrodo com cavidade (CME- *cavity microelectrode*) consiste em um microeletrodo de platina (com diâmetro tipicamente de algumas dezenas de micrômetros) selado em um tubo de 'vidro grande' (com diâmetro da ordem de uma dezena de milímetros). Para produzir o eletrodo uma cavidade cilíndrica pequena (com aproximadamente 25 μm de profundidade) é obtida por ablação a laser ou por ataque químico do fio de platina. Esta cavidade é preenchida com o produto de alteração coletado usando o eletrodo como um socador num pilão. As Figuras 2.14, 2.15 e 2.16 mostram o esquema do CME (Vivier et al., 2001; Serghini-Idrissi et al., 2005; Chiavari et al., 2007; Mennucci et al., 2010a e b).

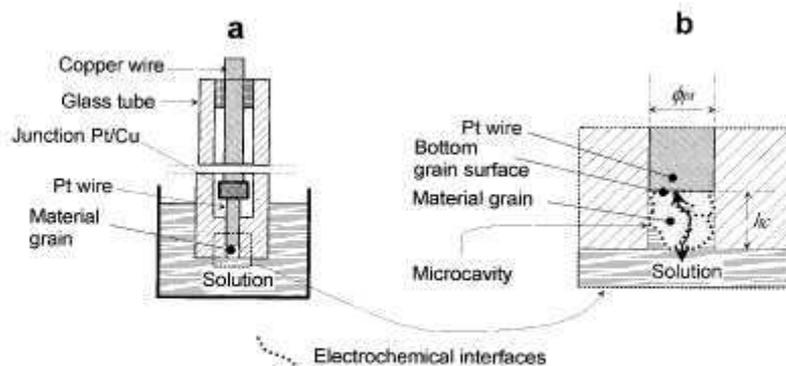


Figura 2.14 - (a) Esquema geral do CME; (b) ampliação do topo (Vivier et al, 2001).

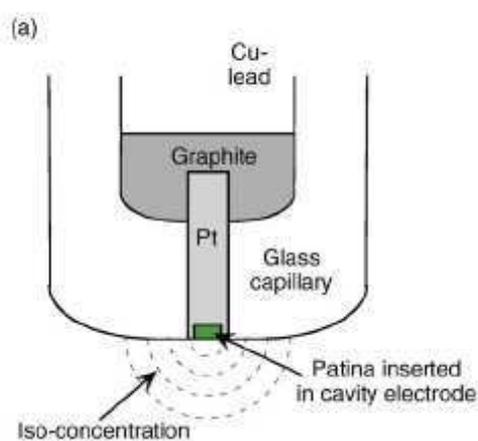


Figura 2.15 – Desenho esquemático da difusão para o processo que está sendo aprisionado em um microeletrodo com cavidade (Serghini-Idrissi et al., 2005).

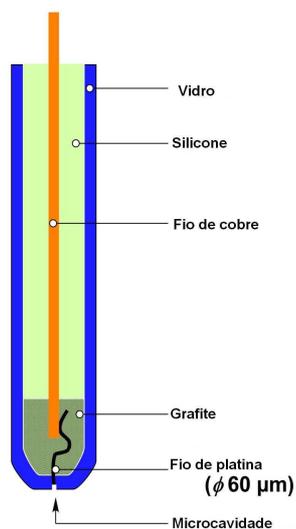


Figura 2.16 – Desenho esquemático de um microeletrodo com cavidade (Mennucci et al., 2010).

Na literatura o CME tem sido utilizado para estudar diversos processos físico-químicos, por exemplo, Vivier et al. estudaram a redução e a oxidação eletroquímicas do Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ através das análises diretas de voltamogramas e de respostas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidas com o CME associadas à espectroscopia Raman (Vivier et al., 2000a; Chachet-Vivier et al., 2001; Vivier et al., 2001). Este tipo de eletrodo também vem sendo usado para estudar o comportamento eletroquímico do pó de polianilina por voltamogramas obtidos em eletrólitos aquosos e não aquosos em pesquisas para a avaliação da potencialidade deste pó como material de bateria (Vivier et al., 2000a). Por sua vez, Umeda et al. (2003) estudaram sistemas de catálise de Pt/C para eletroxidação do metanol através de voltamogramas obtidos com o CME.

Recentemente, o CME também começou a ser empregado para a avaliação do comportamento eletroquímico de produtos de alteração formados em peças metálicas com valor histórico e cultural (Serghini-Idrissi et al., 2005; Chiavari et al., 2007; Rahmouni et al., 2009; Bernard e Joiret, 2009). Este procedimento é muito importante, pois permite caracterizar a resposta eletroquímica da pátina sem qualquer contribuição do substrato metálico.

Serghini-Idrissi et al. (2005), utilizando o CME, estudaram, por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, as propriedades da pátina formada em uma moeda de bronze arqueológico. Como técnicas complementares às eletroquímicas, os autores utilizaram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise por energia dispersiva de raios-X (EDS) e a espectroscopia Raman para a caracterização química e microestrutural do produto de corrosão e do substrato. O material inserido na

cavidade do eletrodo foi a pátina coletada na superfície de moedas pós-império romano encontradas no Marrocos, e a solução eletrolítica utilizada para a realização dos ensaios foi 10g/L $K_2B_4O_7$. A caracterização microestrutural mostrou uma provável dissolução seletiva do Sn e a presença de elementos endógenos e exógenos na camada de pátina. A voltametria cíclica revelou a presença de 3 picos catódicos dos quais dois foram atribuídos aos pares Cu (0)/Cu (I) e Cu(I)/Cu(II) pela análise Raman, *in situ*, dos produtos inseridos na cavidade do microeletrodo, e o terceiro foi atribuído ao óxido de chumbo. Com 5 minutos de imersão fez-se a primeira curva de impedância, mesmo considerando que o eletrodo não se encontrava no estado estacionário, e após seis ciclos de voltametria a segunda. Nas duas curvas foram observados dois arcos capacitivos. Para os diagramas obtidos após seis ciclos foram ajustados vários circuitos equivalentes, que permitiram aos autores propor um modelo de dissolução. O uso do microeletrodo com cavidade permitiu a caracterização da reatividade da pátina livre de toda a contribuição do substrato de bronze.

Chiavari et al (2007) realizaram a caracterização físico-química e eletroquímica dos produtos de corrosão formados em um monumento histórico exposto nas ruas de Paris (monumento a Francis Garnier). Para realizar o estudo os autores retiraram uma amostra de uma camada mais externa (região superficial), de uma camada mais interna de pátina, e por último um pedaço da própria liga de cobre. As amostras foram colocadas na cavidade de um CME e seu comportamento eletroquímico avaliado por voltametria cíclica e EIS. As voltametrias foram realizadas em uma solução de 1g/L de Na_2SO_4 em pH 5,6 e pH 2. Nos ensaios com pH 5,6 nenhum pico foi revelado nos voltamogramas, indicando a não reatividade da pátina nesse pH. Já nos experimentos com pH

2, alguns picos foram observados, mostrando que a pátina é desestabilizada em menores pHs. Os diagramas de Nyquist, como observado nas voltametrias, mostram que apenas a amostra imersa em solução com pH 2 apresentou reatividade, o que fica claro com o aumento da impedância com o aumento do tempo de imersão. Esse aumento ocorre porque as fases menos estáveis se dissolvem gradativamente, deixando apenas a parte menos reativa em contato com a solução, provocando um aumento da impedância devido à diminuição da quantidade de material exposto. Conclui-se que a diminuição do pH desestabiliza a pátina, ou seja, com a diminuição do pH da água da chuva nos grandes centros urbanos a pátina fica reativa.

Rahmouni et al, 2009, com a ajuda de um CME, analisou a eficiência de inibidores de corrosão para pátinas artificiais sintetizadas na superfície de um bronze contemporâneo (Cu-Sn-Pb) com composição similar àquela encontrada em moedas marroquinas de bronze do período pós-romano. Os inibidores testados eram compostos de triazóis. Caracterização da superfície e experimentos eletroquímicos foram realizados tanto na pátina do bronze contemporâneo quanto nas próprias moedas. Para realizar o estudo os autores retiraram amostras da pátina sintética as quais foram colocadas na cavidade do CME, com o comportamento eletroquímico tendo sido avaliado por voltametria cíclica, com taxa de varredura foi 10mV/s, e EIS. O módulo da impedância também aumentou através da adição dos inibidores à solução. Verificou-se que o benzotriazol é o mais eficiente, mas devido à sua periculosidade, o triazol-amino foi considerado ser o mais adequado.

Bernard e Joiret (2009) mostraram que um acoplamento de técnica "*in situ*", como a espectroscopia Raman, com medidas eletroquímicas

permite propor um mecanismo de corrosão e formação da camada de produto de corrosão e avaliar sua estabilidade. Os materiais estudados foram ligas de bronze cobrindo quase toda a existência desse material (objetos da Romênia antes de 800 A.C., bronze romano do Marrocos de 400 D.C. e pó de produtos de corrosão de monumento de Paris do século XIX) e um artefato de aço do século III D.C. e um ferro sintético. Utilizaram voltametria cíclica com velocidade de varredura de 10mV/s, sendo que o eletrodo de trabalho era um microeletrodo com cavidade para separar a contribuição do metal da contribuição da pátina, foram também usados MEV/EDS e espectroscopia Raman. Concluíram que as pátinas estudadas, chamadas nobre, apresentaram sempre uma estrutura de dupla camada, sendo a camada interna de cobre I e óxidos de estanho IV e uma camada externa de sais de cobre II, a natureza dos mesmos depende dos antecedentes (da história) do objeto. A análise estrutural “*in situ*” combinada à técnica eletroquímica em um microeletrodo com cavidade permitiu determinar a reatividade e possibilidade de transformação desta pátina sob variações de meios. Compostos de cobre demonstraram-se sensíveis à oxidação ou redução, mas o efeito benéfico da presença de SnO₂ “amorfo” na pátina de objetos de bronze foi evidenciado. Estas conclusões só se aplicam se não existir a presença de cloreto no interior dos objetos.

Na França existe uma rede de usuários do CME (*Réseau UMEC – Réseau des Utilisateurs de la Microélectrode à Cavité*). De um encontro realizado em 2007 resultou o livro “*Microélectrode à cavité - Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*”, o qual faz um balanço da evolução da técnica desde a criação da

rede em 2000. No primeiro capítulo encontra-se uma visão geral da microeletroquímica de materiais em pó, e as bases teóricas do CME. No livro a técnica é descrita por vários autores à luz de aplicações em áreas tão diversas como caracterização de complexos orgânicos (capítulo 2), eletrocatalise (capítulo 3), armazenamento de energia (capítulo 4), ou identificação de produtos de corrosão (capítulo 5), por exemplo. Ao longo dos capítulos, os diferentes autores descrevem as condições experimentais para a aplicação do CME, enfatizando seus pontos fortes e fracos. Dada a ampla gama de possibilidades oferecidas pelo CME, este livro deve ser considerado como uma ajuda para a compreensão básica sobre a técnica, possibilitando familiarizar-se com um instrumento analítico poderoso. Além do mais, é uma importante fonte de pesquisa para encontrar referências relevantes sobre a temática. Em 10 anos de publicação essa rede possui 29 artigos em diferentes áreas da ciência.

2.8. Técnicas de caracterização

2.8.1 DRX (difração de raios X) (Padilha e Ambrozio, 1985; Kahn, 2010)

Segundo Padilha e Ambrozio F^o (1985), os métodos de difração são de grande importância na análise microestrutural. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais, sendo assim, uma poderosa técnica de caracterização.

Resumidamente, a técnica consiste em incidir um feixe de raios X com uma dada frequência sobre um átomo. Com isso elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente, emitindo raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Quando, os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação

incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras (Padilha e Ambrozio F^o, 1985).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para ocorrer a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\theta$ (Figura 2.17), onde λ é o comprimento de onda, n um número inteiro, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência do raio X (Padinha e Ambrozio, 1985; Kahn, 2010).

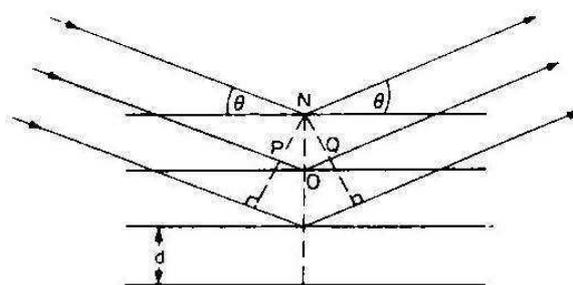


Figura 2.17 - Difração de raios X por um cristal (Padinha e Ambrozio, 1985)

Os difratômetros de raios X são dominados pela geometria parafocal Bragg-Bretano; seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ). A geometria (θ - 2θ) é apresentada na Figura 2.18.

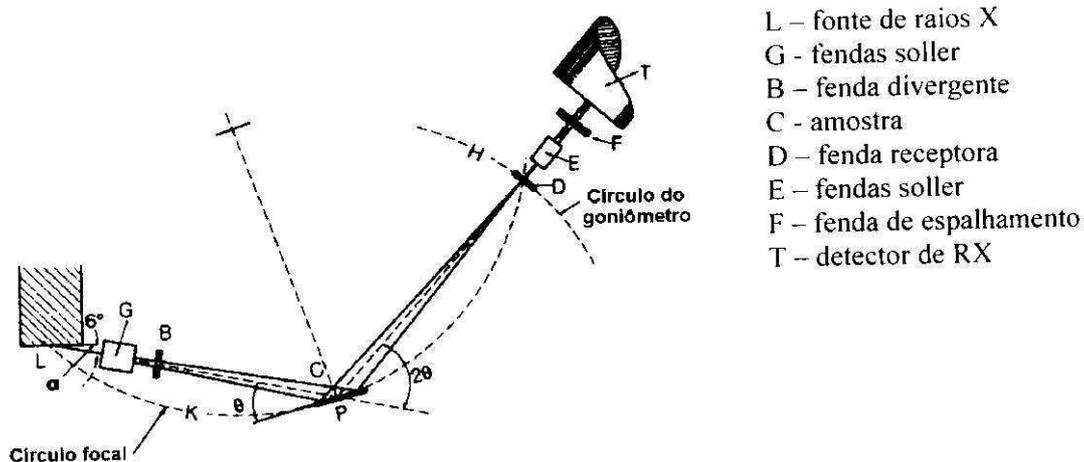


Figura 2.18 – Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, mostrando as diferentes fendas utilizadas. (Kahn, 2010)

2.8.2. Raman (notas de aula QFL-5625-1; Vivier, 2000; notas de aula Escola Eletroquímica IQ-USP)

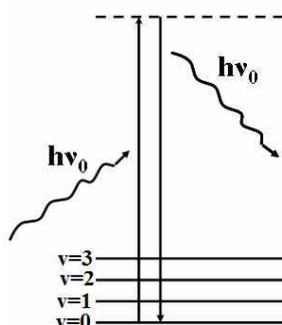
A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona, em poucos segundos, informações químicas e estruturais de quase todos os materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, permitindo assim sua identificação (notas de aula QFL-5625-1, 2008). Sua análise se baseia na incidência de luz monocromática e em determinada frequência.

Ao considerar um meio material iluminado por uma radiação monocromática de frequência ν_0 , que pode ser escolhida no domínio que se estende do ultravioleta ao infravermelho “próximo” (*near infrared*), uma fração significativa dos fótons constituintes deste feixe é transmitida, refletida ou difusa sem mudança de frequência (espalhamento elástico ou Rayleigh). No entanto, em uma pequena quantidade destes fótons difusos observa-se uma mudança de frequência. Este é o espalhamento inelástico ou Raman. A dispersão Rayleigh não revela qualquer informação sobre o material, mas a

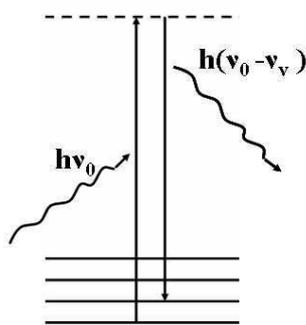
dispersão Raman revela a composição molecular do mesmo. (notas de aula QFL-5625-1, 2008)

As faixas de frequência V_i são independentes da escolha da radiação do feixe, e representam as frequências de vibração das estruturas poliatômicas contidas no ambiente iluminado. A Figura 2.19 ilustra o fenômeno Raman e o fenômeno Rayleigh a partir de um ponto de vista energético (anexo da tese de Vivier, 2000). Cada movimento de vibração de uma estrutura poliatômica corresponde a um valor de energia molecular que é a soma das energias cinética e potencial dos átomos em movimento. A interação de uma estrutura poliatômica com fótons de energia muito maior do que a diferença entre os dois níveis vibracionais leva a um estado instável. Para o sistema retornar a um nível estável, emite um fóton em qualquer direção. Além de espalhamento Rayleigh (V_0), surge uma frequência Raman/Stokes ($V_R = V_0 - V_i$) e uma Raman/anti-Stokes ($V_R = V_0 + V_i$). O espectro Raman se apresenta sob a forma de uma raia de difusão principal (Rayleigh), circundado por um número de raias mais ou menos finas de espectros Raman Stokes e Raman anti-Stokes, as quais são simétricas, mas de diferentes intensidades (Figura 2.19). (Vivier, 2000). Em termos práticos, apenas mudar a frequência ($+V_i$ ou $-V_i$) é interessante, isso porque apresenta-se sempre o espectro Raman, colocando-se a origem das frequências na frequência V_0 e registra-se apenas a parte Stokes mais intensa.

Rayleigh



Raman/Stokes



Raman/Anti-Stokes

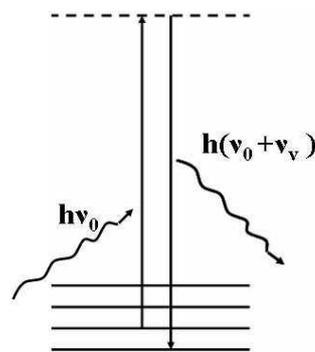


Figura 2.19 – Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.

Vantagens da espectroscopia Raman no estudo de processos eletroquímicos “in situ” (nota de aula A. G. Brolo, 2007)

- O espectro vibracional é específico para cada molécula (como uma digital);
- A radiação visível pode ser usada como excitação, por isso, não há necessidade de elementos ópticos especiais;
- Larga janela espectral de 1 cm^{-1} a aproximadamente 4000 cm^{-1} ;
- Alta resolução espectral e espacial;
- A água tem uma seção transversal Raman baixa. Por isso, experimentos em soluções aquosas têm pouca interferência do solvente.

2.8.3. Microscopia e Microanálise (www.jeol.com, acesso em 2007)

As estruturas dos materiais são em última instância determinadas pelas suas respectivas microestruturas, ou seja, pelos defeitos e constituintes

microestruturais que eles contêm. A importância do conhecimento e das análises quantitativas das microestruturas tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente a microscopia. O interesse por obter uma ampliação da imagem de um objeto é antigo, porém cada aumento deve utilizar um tipo específico de aparelho. A Figura 2.20 mostra as dimensões que podem ser alcançadas por diferentes instrumentos de observação, incluindo o olho humano, e suas relações com a magnitude dos aumentos em um microscópio eletrônico de varredura. Já a Figura 2.21 apresenta um esquema dos três microscópios mais utilizados em estudos de corrosão.

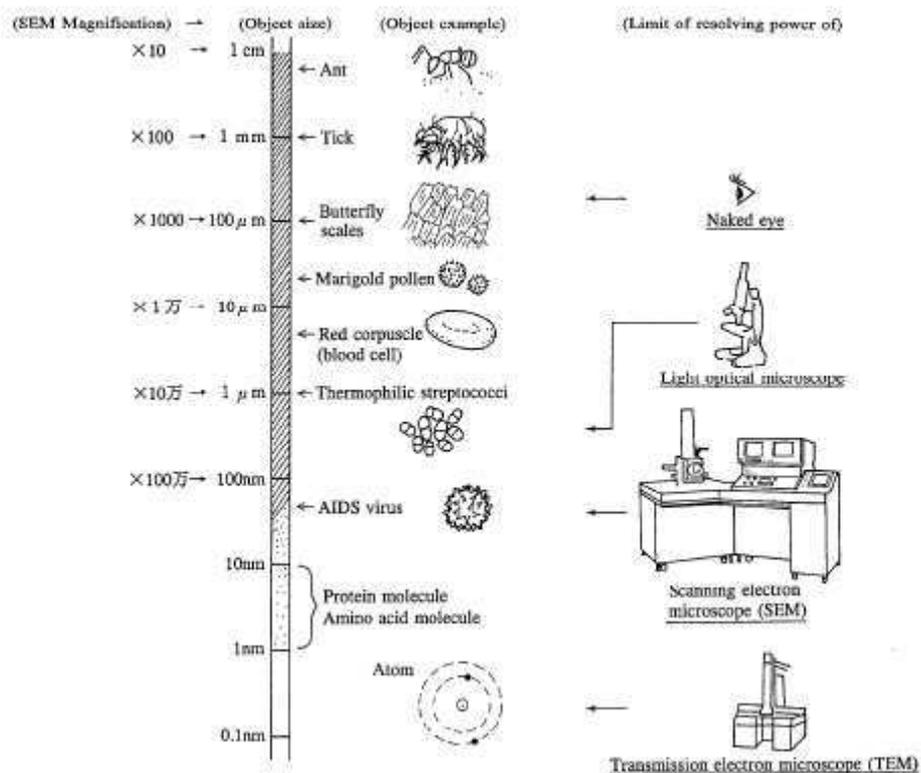


Figura 2.20 – Dimensões que podem ser alcançadas por diferentes instrumentos de observação (Jeol, 2007).

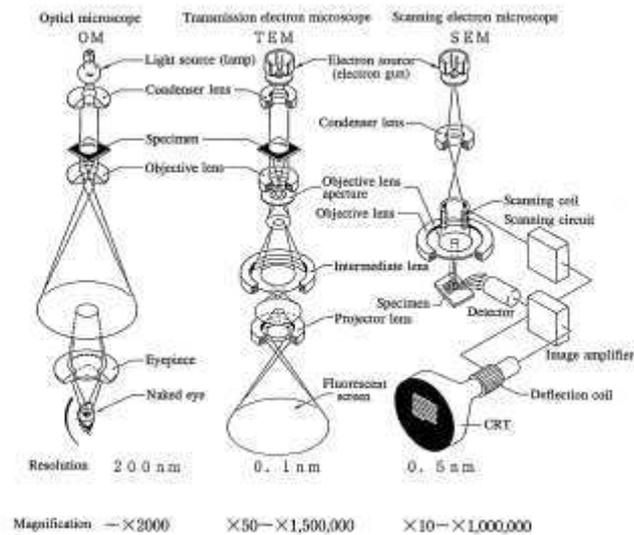


Figura 2.21 – Esquemas representativos dos microscópios óptico, eletrônico de varredura e de transmissão (Jeol, 2007).

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa; já a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como superfície de fratura, e a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase (Padilha e Ambrozio F^o, 1985).

A versatilidade da microscopia eletrônica e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (Aoki, 2006).

Microscopia Óptica

Dois tipos de microscópio óptico são utilizados na análise de materiais: de reflexão, também conhecido como metalúrgico, e de transmissão. O microscópio óptico de transmissão é bastante utilizado na análise de materiais cerâmicos e poliméricos, como por exemplo, no estudo e determinação da fração cristalizada em plásticos e vidros. As regiões cristalinas (opticamente anisotrópicas) podem ser facilmente "separadas" das regiões amorfas (opticamente isotrópicas) com auxílio de luz polarizada. Nos metais e semicondutores a penetração da luz, devido à sua interação com os elétrons de condução, é muito pequena. Nestes casos, utiliza-se exclusivamente o microscópio óptico de luz refletida.

A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comprimento de onda da luz visível, que é relativamente alto. Por microscopia pode-se observar grande parte dos defeitos cristalinos (contornos de grão, contornos de macla e contornos de subgrão) e constituintes microestruturais maiores que 0,5 μm . Materiais bem recozidos podem ter sua densidade de discordâncias determinada pela técnica de cavidades de corrosão. Neste caso, faz-se a contagem da quantidade de locais onde as discordâncias "furam" a superfície do cristal.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Basicamente, existem três grupos de componentes em um microscópio eletrônico de varredura. Primeiro há a coluna eléto-óptica junto com a eletrônica associada, depois, há o sistema de vácuo, incluindo a câmara e o porta amostra, e o grupo final que consiste na detecção do sinal e sistemas de

exibição. A coluna eletro-óptica consiste em um acelerador de elétrons e duas, três ou quatro lentes eletrônicas, dependendo do modelo.

O feixe de elétrons vem de um filamento, que pode ser feito a partir de diferentes materiais, mas cujo mais comum é o de tungstênio. Normalmente, esse filamento é um *loop* de tungstênio que funciona como cátodo. O ânodo, o qual é positivo em relação ao filamento, gera fortes forças atrativas para os elétrons. Isso faz com que estes sejam acelerados através do ânodo e através da coluna, até atingir a amostra.

O feixe de elétrons flui pelas aberturas das lentes que tem como função diminuir o diâmetro do feixe. Como resultado desta diminuição o tamanho do foco sobre a amostra pode chegar a 250 Å ou menos. Incorporado às lentes finais, estão montados dois conjuntos de bobinas magnéticas de varredura que, quando alimentadas por um gerador de varredura adequado, provoca uma deflexão do feixe dentro de certo padrão sobre a superfície da amostra como em um tubo de televisão.

Na coluna de elétrons são incluídos três outros elementos: (i) Um conjunto de aberturas para ajudar a definir o feixe sobre a amostra e evitar contaminação das superfícies das lentes; (ii) um conjunto de bobinas especialmente projetado para eliminar qualquer pequeno astigmatismo que pode ser introduzido no sistema; (iii) um conjunto de bobinas em semi-ciclo ou placas, com os quais uma modulação pode ser sobreposta ao feixe de elétrons.

Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons quanto na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra sob o feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido relativo ao feixe. O feixe de elétrons (feixe primário) interage

com a amostra resultando, entre outros efeitos, emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e, frequentemente, cátodo luminescência.

Quando um MEV é usado, a coluna sempre deve estar no vácuo. Existem muitas razões para isto. Inicialmente, se a amostra está em um ambiente gasoso, um feixe de elétrons não pode ser gerado ou mantido devido à grande instabilidade no mesmo. Adicionalmente, gases podem reagir com a fonte de elétrons, causando a queima, ou fazendo os elétrons ionizarem, o que produz descargas aleatórias e leva à instabilidade no feixe. Finalmente, a transmissão do feixe através da coluna óptica de elétrons também será impedida pela presença de outras moléculas, que podem ser da própria amostra ou do microscópio, podendo formar compostos e condensar sobre amostra, isto poderá diminuir o contraste e esconder detalhes da imagem.

Microanálise

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos, mesmo sabendo-se que apresenta problemas na identificação de C, e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS - *Energy Dispersive Spectrometer*) como do seu comprimento de onda (WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometer*). Os

dois processos podem ser considerados competitivos, mas alguns casos são complementares, dependendo da aplicação.

Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificada em apenas 10 segundos, enquanto cerca de 100 segundos são necessários para avaliar um elemento presente na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia $K\alpha$ do Mn, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10 eV, esta técnica permite obter resultados semi-quantitativos que podem ser bastante úteis para a determinação da composição das fases.

Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia óptica ou eletrônica com informações microcomposicional detalhada. (http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm acesso dia 15/10/2007)

Especificamente, o EDS é usado na obtenção de análise qualitativa rápida de uma amostra desconhecida, enquanto o WDS é preferencial na obtenção de informação quantitativa e análise de traços de elementos leves. A tabela 2.4 e a Figura 2.22 apresentam a comparação entre EDS e WDS.

Tabela 2.4 – Comparação entre EDS e WDS.

Energy Dispersive Spectrometer (EDS)	Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS)
Baixo custo	Alta resolução
Rápido (análise qualitativa)	Alta taxa de contagem de elementos individuais
Análise simultânea multi-elementar de todo o espectro de raios-X (a partir do Na)	Análise pode ser altamente quantitativa
Apresenta o espectro em formato digital	Melhores picos
Alta eficiência na coleta de dados	Análise de uma gama extensa de elementos (Be para U)
Baixa sensibilidade para efeitos geométricos	Alta sensibilidade
Falta de linhas de alta-ordem que são geradas em difração cristalina	Operação a temperatura ambiente

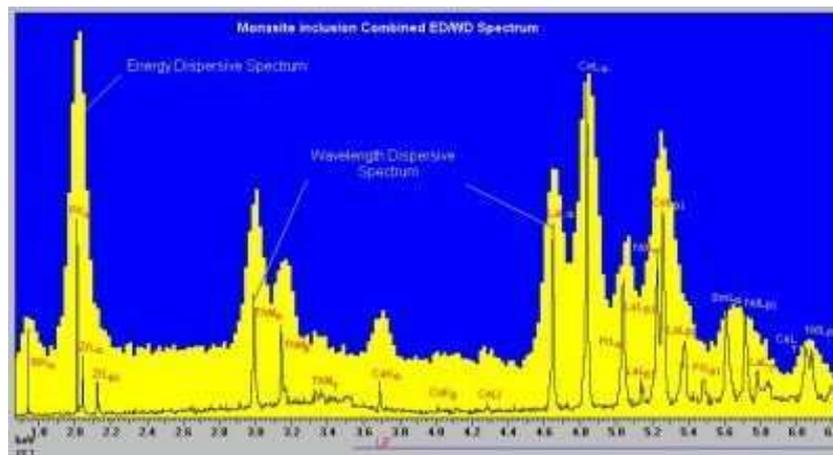


Figura 2.22 - Comparação entre espectros de EDS e espectros de WDS (http://www.tescan.com/an/an_gal03.html)

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Preparação das amostras

O material utilizado foi o cobre puro (99,98%). Eletrodos de trabalho circulares foram preparados a partir de uma chapa com 0,89 cm de espessura e 30 X 30 cm.

Para os ensaios de imersão do cobre sem pátina, usando eletrodos com configuração clássica (macro-eletrodos), após tratamento superficial com lixas de grana 400 e 600, as amostras eram lavadas abundantemente com água e álcool, seguido de secagem com jato de ar quente, e colocadas em um porta-amostras de teflon ou fazia-se na amostra o contato elétrico em uma face e a amostra era colocada em um molde, o qual era preenchido com resina de cura a frio. A área exposta era de 1,00 cm² (porta-amostra) ou 2,01 cm²(resina).

Para os ensaios de imersão do cobre recoberto com a camada de pátina usando eletrodos com configuração clássica (macro-eletrodos), inicialmente o eletrodo de trabalho era colado com resina condutora em um suporte metálico para garantir condução elétrica, sendo o conjunto revestido com pintura cataforética. Após secagem da pintura cataforética em estufa a 150°C por 30 minutos, o metal com o suporte era colocado em um molde e embutido com resina de cura a frio. Em seguida fazia-se o tratamento superficial na face a ser ensaiada como descrito no parágrafo anterior sendo posteriormente produzidas as pátinas (item 3.2). A área exposta era de 1,00 cm² ou 2,01 cm².

3.2. Produção da pátina

A produção das pátinas foi realizada por imersão, após preparação superficial, das amostras em solução $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L + Na_2SO_4 6 g/L a $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ (Gonçalves, 2004) durante 14 dias de imersão, sendo o sistema mantido na temperatura desejada por banho termostatizado. A Figura 3.1 apresenta fotografias do banho durante a preparação das pátinas.

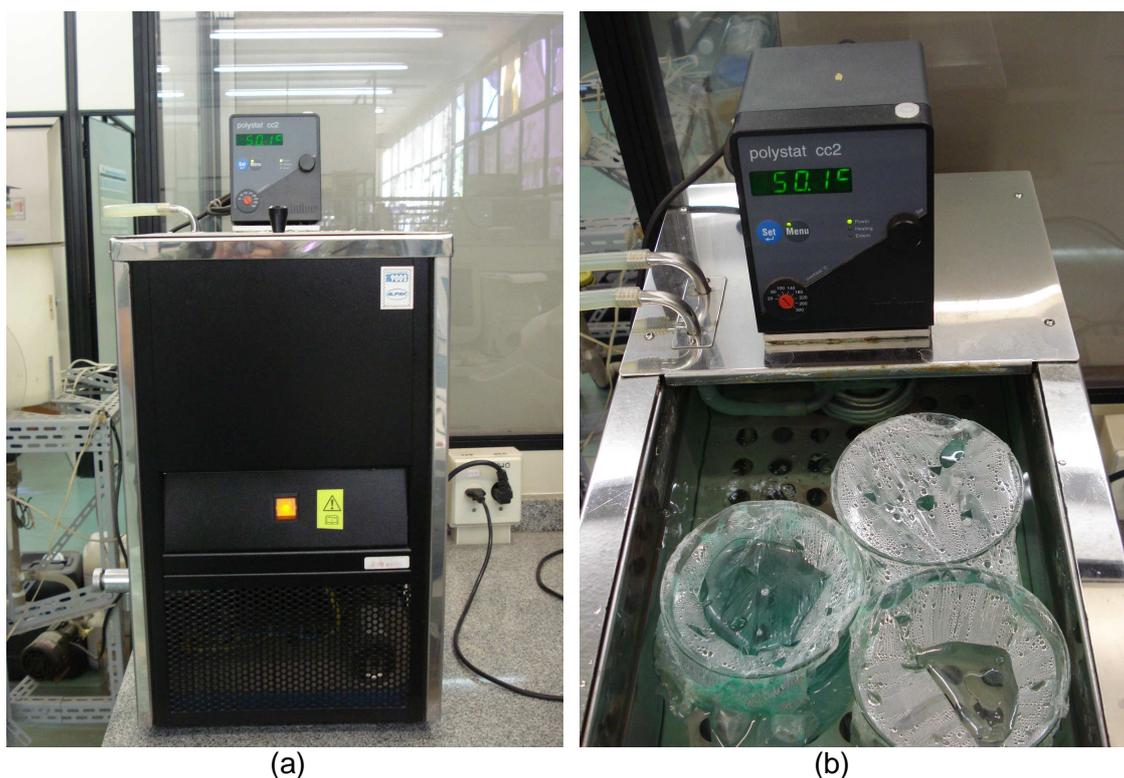


Figura 3.1 – Imagem do banho termostatizado: (a) o banho e (b) as amostras dentro dos béqueres.

3.3. Soluções

As soluções para os ensaios eletroquímicos foram: sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e cloreto de sódio (NaCl), todas na concentração 0,5M. As soluções foram preparadas usando água destilada e deionizada e os reagentes utilizados foram todos de grau analítico.

3.4. Ensaios Eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos adotou-se um sistema de três eletrodos. Para os ensaios em NaCl utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl (+0,2225 V(EPH) a 25°C), saturado com KCl, ou um eletrodo de calomelano saturado (ECS) (+0,242 V(EPH) a 25°C) e fio ou rede de platina como eletrodos de referência e contra-eletrodos, respectivamente. No caso das soluções com sulfato, para evitar a contaminação com íons cloreto, utilizou-se um eletrodo de sulfato mercurioso saturado com K₂SO₄ (+0,64 V(EPH) a 25°C / $V_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4} + 0,44\text{V} = V_{\text{ECS}}$). (Wolyneec, 2003; Bernard e Joiret, 2009).

Ensaios com eletrodos com configuração clássica (macro-eletrodos)

Os ensaios de EIS foram realizados utilizando-se uma interface eletroquímica Solartron SI 1287 acoplada a um analisador de resposta em frequências Solartron SI 1260, ambos acoplados a um computador e controlados pelo software Zplot, ou então um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283, acoplado a um analisador de resposta em frequências Solartron modelo SI 1255B, também controlados pelo programa Zplot. As medidas de EIS foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10⁴ Hz a 10⁻² Hz, aplicando-se perturbação com amplitude de 10 mV e obtendo-se 8 pontos por década. O tempo de estabilização do E_{corr} foi de 30 minutos ou de 1,5 horas. Ensaios utilizando estas configurações foram realizados com eletrodos de cobre com e sem a camada de pátina.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados com um equipamento CHI604B acoplado a um computador e controlado pelo software CHI versão 4.01, revisada em 13/1/2004, ou com uma interface eletroquímica Solartron SI

1287 acoplada a um computador e controlada pelo software Corrware. Todos os ensaios foram realizados iniciando a varredura na direção catódica, partindo de 0 V, e, na maioria deles, os limites catódico e anódico foram estabelecidos como -0,8 V e +0,6 V, respectivamente, com velocidade de varredura de 50mV/s, todos os potenciais sendo estabelecidos em relação à referência utilizada. Ensaios utilizando outras velocidades de varredura e outras janelas de potenciais também foram realizados, os quais, quando pertinente, serão detalhados em cada figura.

Ensaios utilizando estas configurações foram realizados com eletrodos de cobre com e sem a camada de pátina. A Figura 3.2 apresenta uma imagem da célula eletroquímica montada.



Figura 3.2 – Imagem da célula eletroquímica utilizadas para a realização dos ensaios de imersão.

Ensaio com a microcélula

Para estes ensaios foi utilizada uma microcélula fabricada no LISE (*Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques*) UPR (*Unité Propre de Recherche*) 15 du CNRS (*Centre Nationale de la Recherche Scientifique*), ou

seja, de fabricação caseira, a qual está apresentada nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5. A concepção do sistema foi baseada em trabalho anterior de Lohrengel (2004), e os microcapilares comerciais (300 e 500 μm) tratados com silanos foram utilizados como recebidos.

Para a realização dos ensaios foi construído um suporte de acrílico com um furo de dimensões milimétricas em sua base, e pelo qual era introduzido o capilar até este último tocar a superfície da amostra. Para garantir uma área molhada reprodutível e evitar tanto o vazamento quanto a evaporação do eletrólito, uma junta de silicone foi depositada sobre a extremidade aberta do ápice do capilar, sendo que a microcélula era fixada a um calibre de tensão de modo a controlar a força exercida pela ponta do capilar sobre a amostra, assegurando uma pressão constante sobre a junta de silicone.

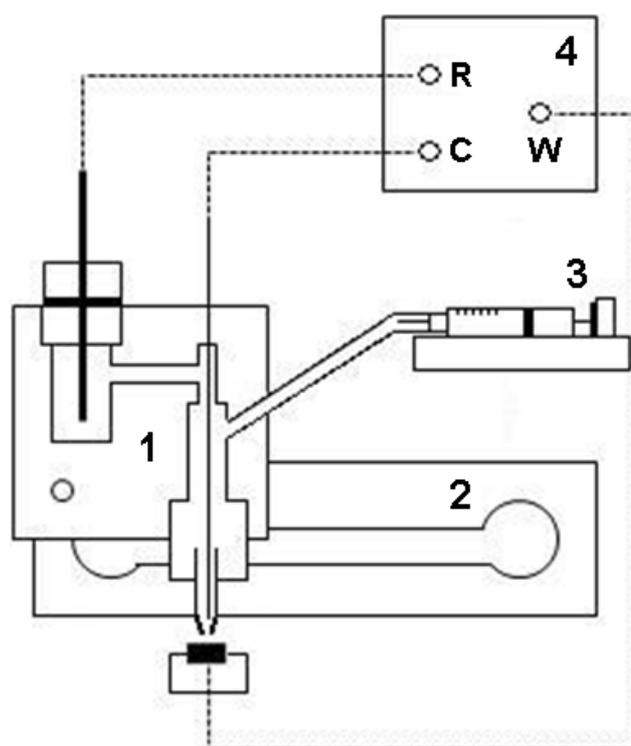


Figura 3.3 – Esquema representativo da microcélula eletroquímica – 1) Microcélula com o capilar; 2) calibre de tensão; 3) bomba com seringa; 4) Potenciostato (C= contra eletrodo, R=eletrodo de referência, W= eletrodo de trabalho). (Sánchez et al., 2010b)

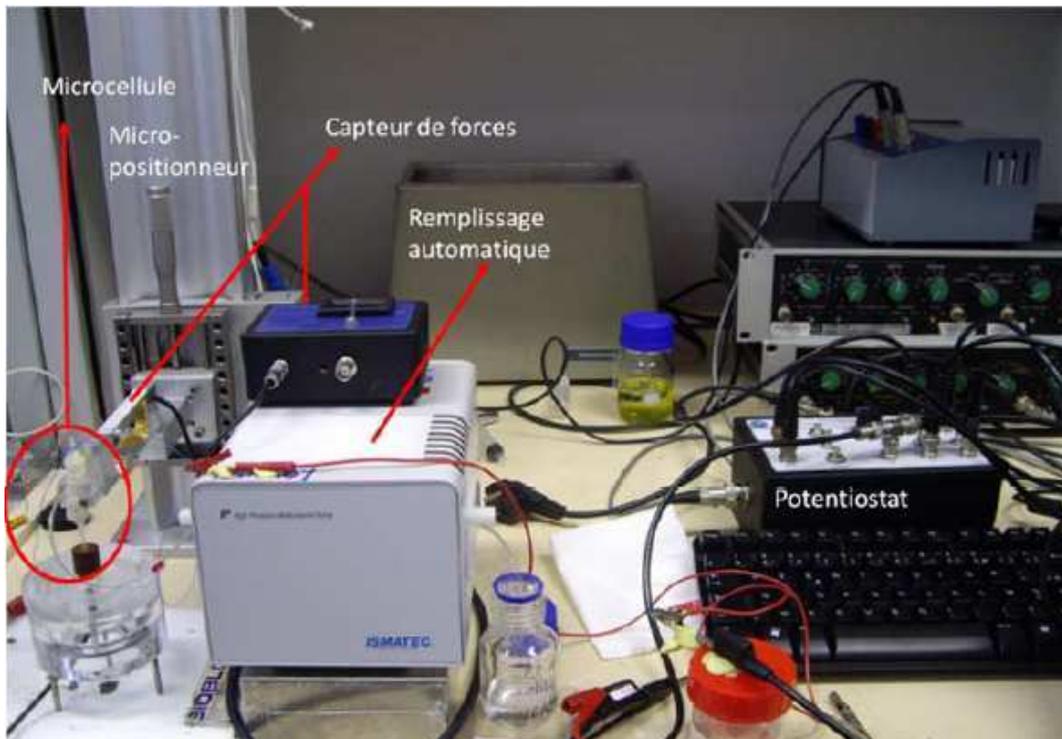


Figura 3.4 – Foto da microcélula eletroquímica acoplada ao calibre de tensão, à bomba com uma seringa e ao potenciostato. (Sánchez et al., 2010a)

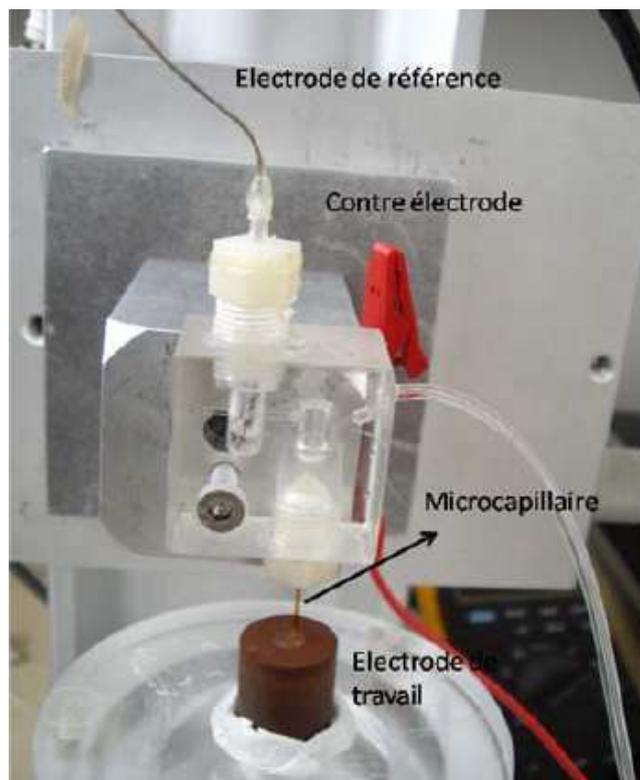


Figura 3.5 – Imagem da microcélula eletroquímica destacando os 3 eletrodos (referência, contra e trabalho). (Sánchez et al., 2010a)

Uma vez fixada as condições de trabalho da microcélula, um eletrodo de referência (consistindo de um fio de Ag com 160 μm de diâmetro anodizado em

solução de KCl (2M) durante 30 minutos (Figura 3.6) (Gabrielli et al., 2006) era introduzido em outro compartimento de acrílico conectado ao primeiro, e o contra-eletrodo (fio de Pt com 100 μm de diâmetro) introduzido no compartimento de acrílico principal. O conjunto era então preenchido com o eletrólito teste (volume total da solução de 0,9 ml), cujo fornecimento era automatizado por uma bomba conectada a uma seringa de modo a manter o volume constante (preenchimento completo do capilar).

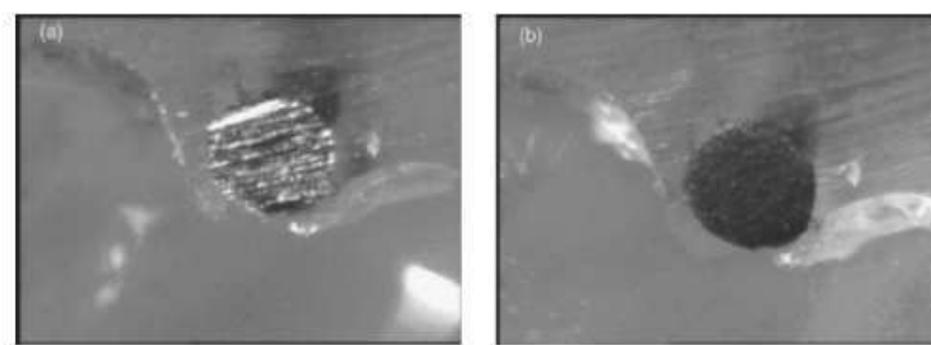


Figura 3.6 – Micrografias Ópticas do microeletrodo de Ag (a) antes e (b) depois da formação do AgCl. (Gabrielli et al., 2006)

É importante destacar que, de modo a evitar a presença de bolhas dentro do tubo do capilar, antes da fase de ajuste da pressão, o mesmo era preenchido com o eletrólito, que ficava retido em seu interior devido ao pequeno diâmetro.

Todas as medidas de EIS foram realizadas no potencial de corrosão com um potenciostato de baixo ruído, construído no LISE, e que permite medições de alta impedância (baixa corrente) em todo o domínio de frequência normalmente investigado em eletroquímica. Os ensaios foram realizados na faixa de frequências entre 10^5 a 10^{-2} Hz, com 7 pontos por década. Aplicou-se uma perturbação com amplitude de 20 mV pico a pico. Tanto a aplicação do

potencial de perturbação como a aquisição dos dados experimentais foi realizado com uma placa de aquisição analógica/numérica (National Instrument) controlada por um software também desenvolvido no LISE.

As medidas eletroquímicas com a microcélula foram realizadas sobre um eletrodo de cobre puro de 5 mm de diâmetro ou então sobre um eletrodo de cobre de 1,6 cm de diâmetro recoberto com brocantita. Os experimentos foram feitos com solução de 0,5 M de Na_2SO_4 .

Ensaio com o Microeletrodo com Cavidade (CME-cavity microelectrode)

Coleta da amostra e Inserção do produto de corrosão na cavidade do CME

Após os 14 dias de imersão dos eletrodos de cobre na solução de patinação (item 3.2) as amostras foram retiradas para a coleta do produto de corrosão formado na superfície do cobre. Esta etapa é muito delicada, e o procedimento deve ser realizado cuidadosamente para evitar a coleta de produto de corrosão indesejável. Como a camada de produto de alteração (no caso específico um sulfato de cobre) tem espessura muito fina, há risco de coletar junto com a mesma um pouco da camada de cuprita que está em contato direto com o substrato. Após coletado, o produto de corrosão era colocado em um cadinho de ágata e a cavidade do microeletrodo preenchida com o produto utilizando o microeletrodo como um pilão, conforme procedimento detalhado descrito no item 2.6 da revisão de literatura, estando o material pronto para análise sem a necessidade de qualquer procedimento adicional.

Para os ensaios com o CME, foi utilizado um equipamento CHI604B acoplado a um computador e controlado pelo software CHI versão 4.01,

revisada em 13/1/2004. As medidas de EIS foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz, aplicando-se perturbação com amplitude de 20 mV e obtendo-se 10 pontos por década. Por sua vez os voltamogramas foram obtidos utilizando o mesmo procedimento empregado nos ensaios com os eletrodos tradicionais (macroeletrodos – item 3.4.).

3.5. Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização por DRX foi utilizado um difratômetro do Laboratório de Caracterização Tecnológica, no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica, de marca Philips, modelo MPD 1880 ou um difratômetro do *Atelier Rayons X* do *Institut des NanoSciences de Paris* do campus *Bouicaut* da *Université Pierre et Marie Curie*, manuseado por Sarah Hidki.

Utilizou-se radiação CuK_{α} com comprimento de onda $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ (tubo de Cu). A varredura foi realizada por degraus, com ângulo inicial de 10° e final de 70° ou 90° , e passo de $0,002^{\circ}$. O tempo de aquisição por passo foi de 1s e a energia empregada 40kV 40mA.

A partir dos espectros foram obtidos os ângulos e as intensidades dos picos. Os valores foram comparados com aqueles catalogados para cerca de 100000 substâncias pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), cujas fichas foram pré-selecionadas com base nos elementos possivelmente presentes (Cu, S, O, H, etc) e identificadas por comparação, com apoio de software da Philips.

3.6. Microespectrometria Raman

As análises foram realizadas em dois espectrômetros diferentes: um LabRAM Jobin-Yvon, acoplado a um microscópio Olympus, e um Omars 89, equipado com um detector CCD acoplado a um microscópio. Os dois equipamentos são equipados com um laser He-Ne para trabalhar em 633 nm e com um laser de argônio oferecendo várias linhas excitatórias, entre as quais 514, 488 e 457 nm. Ambos os equipamentos são do *Laboratoire Interfaces et Systemes Electrochimiques* do CNRS e da *Université Pierre et Marie Curie*. (www.lise.upmc.fr).

3.7. Condições para as análises por MEV – EDS

As observações por MEV foram realizadas em equipamento Philips, equipado com um analisador por energia dispersiva de raios-X, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A maioria das imagens foi obtida com elétrons secundários, com energia do feixe de 20 keV. Ou em equipamento LEICA S 440 com filamento de tungstênio acoplado a um analisador por energia dispersiva de raios-X, este microscópio era controlado por um PC 486 DX, equipamentos do *Laboratoire Interfaces et Systemes Electrochimiques* do CNRS e da *Université Pierre et Marie Curie*.

As análises por EDXA foram realizadas nos microscópios eletrônicos mencionados. A quantificação dos resultados foi feita através de programas do tipo ZAF, que leva em conta a absorção diferenciada pelos diferentes elementos da amostra nos diversos comprimentos de onda gerados pelos diferentes elementos. Para superfícies rugosas ou para composições muito

diferentes daquelas dos padrões de referência utilizados os valores obtidos não devem ser considerados como quantitativos, mas sim apenas como uma base para comparações.

Para observação da seção transversal da amostra de cobre com brocantita, a mesma foi colocada em um porta-amostra, o qual foi preenchido com resina de cura a frio para embutimento. Em seguida, a amostra foi cortada com uma isomet e sofreu evaporação de carbono com ajuda do evaporador térmico de metais e carbono (Cressington 208).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização da pátina

É necessário conhecer bem as características físico-químicas e morfológicas do material para fazer uma boa interpretação dos ensaios eletroquímicos. Com isso, após a produção da pátina (amostras de cobre em imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias), a composição e a microestrutura da mesma foi analisada por microespectrometria Raman, DRX e MEV/EDS.

4.1.1 Microespectrometria Raman

Ao término do processo de pátinação a superfície se apresentava completamente recoberta com uma camada de aparência porosa e com coloração verde claro, cuja observação no microscópio óptico revelou a presença de regiões com duas colorações diferentes: branca e verde; como mostrado na Figura 4.1. O espectro Raman *ex situ* obtido sobre uma região microscópica dos produtos de corrosão está apresentado na Figura 4.2. Dois compostos foram evidenciados, a antlerita, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$, e a cuprita, Cu_2O , sendo esta última identificada em regiões avermelhadas da amostra. Foram também obtidos espectros Raman nas regiões com diferentes colorações identificadas na Figura

4.1, que estão apresentados nas Figuras 4.3 (região branca) e 4.4 (região verde), sendo os mesmos característicos da antlerita (Gilbert et al., 2003; Hayez et al., 2004; Hayez et al., 2005). Nota-se na Figura 4.4 que a banda principal em 988 cm^{-1} se deslocou para 992 cm^{-1} , ocorrendo também o deslocamento em outras frequências mais baixas.

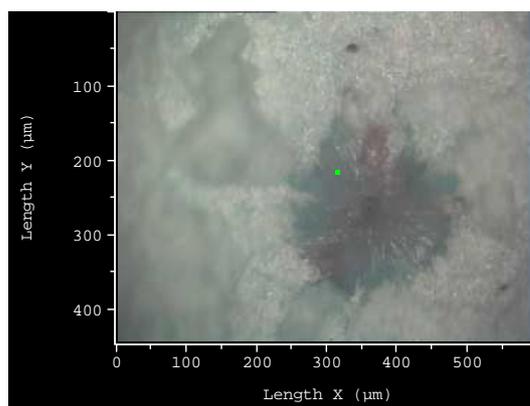


Figura 4.1 – Micrografia obtida por MO da amostra de cobre com antlerita, com os dois cristais, o verde (a circunferência no centro da imagem) e o branco (restante da imagem).

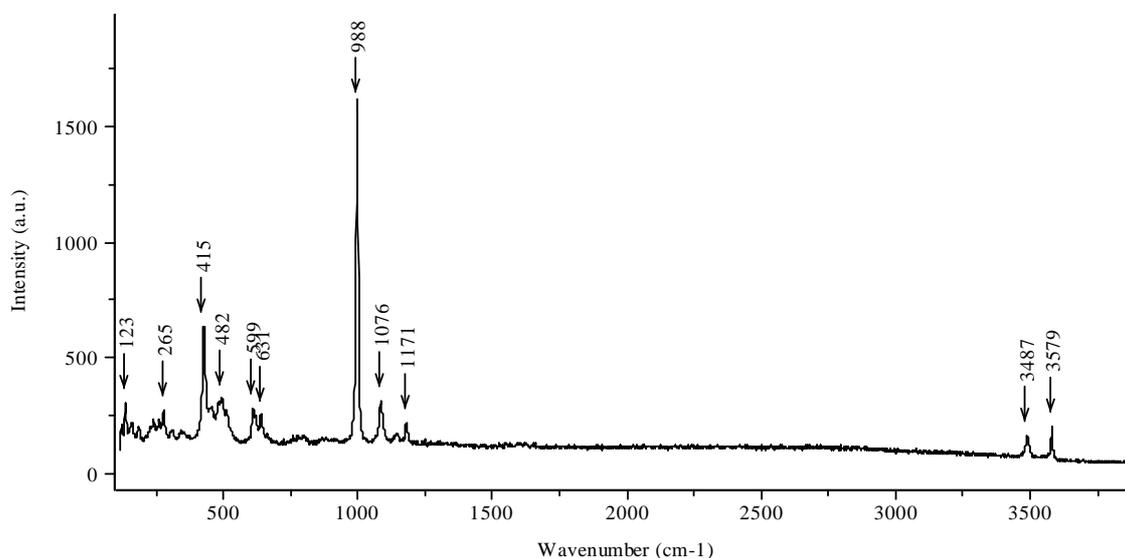


Figura 4.2 - Espectro Raman da antlerita com cuprita obtido sobre amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C .

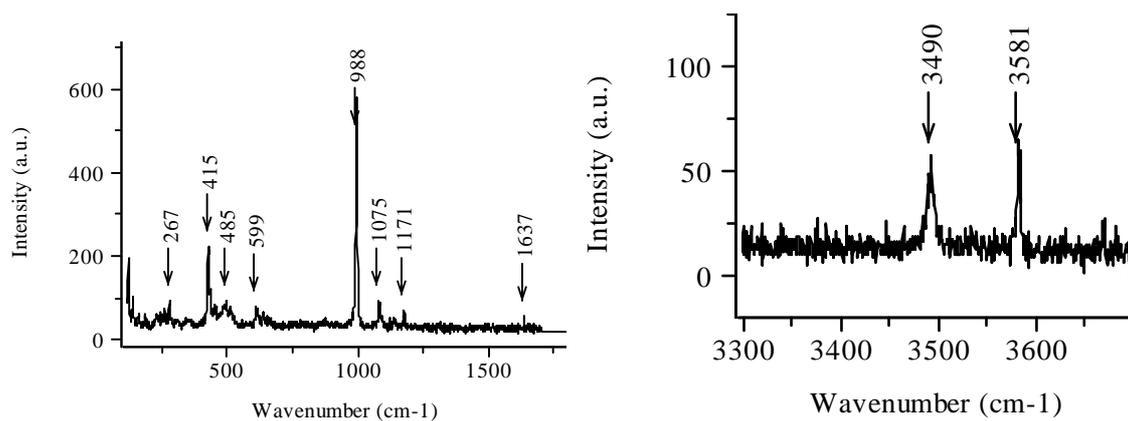


Figura 4.3 – Espectros Raman da região branca da antlerita. Amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C . Amostra sem restrição ao oxigênio atmosférico.

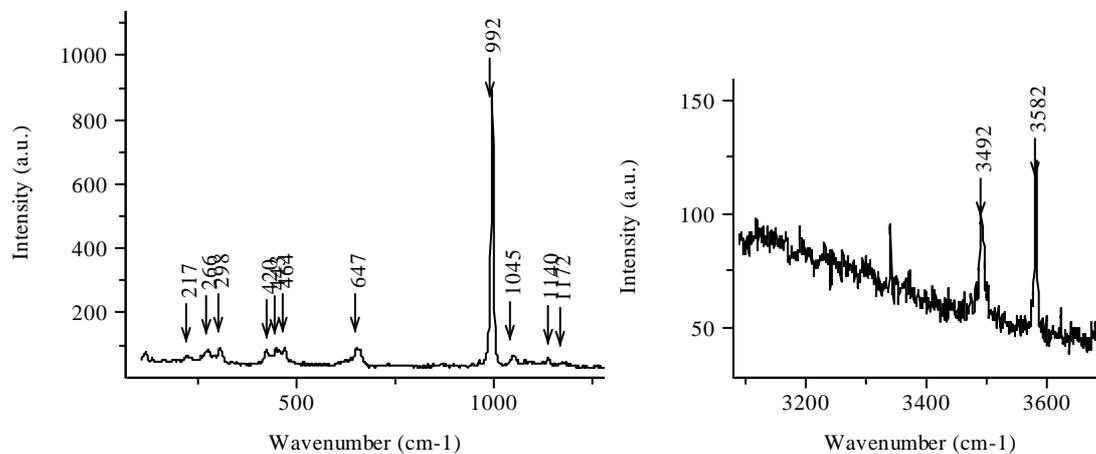


Figura 4.4 – Espectros Raman da região verde da antlerita. Amostra de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C . Amostra sem restrição ao oxigênio atmosférico.

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos, a Figura 4.5 apresenta os espectros dos produtos de corrosão analisados neste estudo, cuprita (a), antlerita (b) e brocantita (c) e a Tabela 4.1 apresenta os valores das bandas desses espectros, ambos tirados da literatura. (Bouchard, 2003)

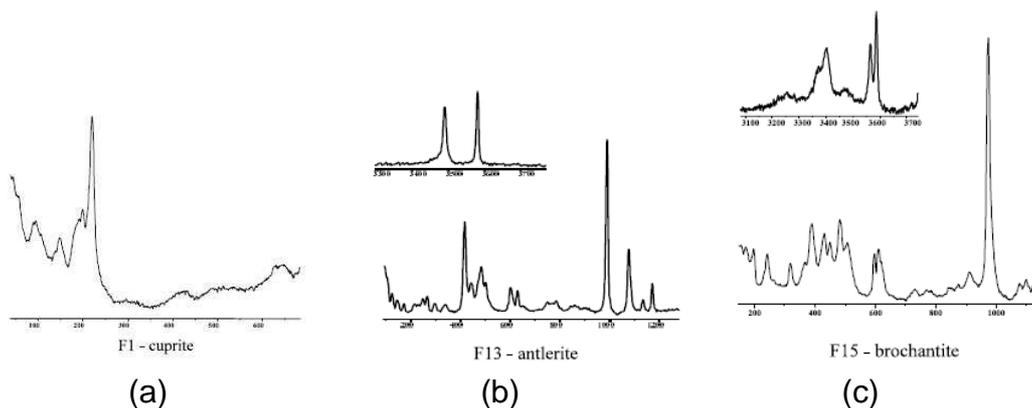


Figura 4.5 – Espectros Raman (a) cuprita; (b) antlerita; (c) brochantita. (Bouchard, 2003)

Tabela 4.1 – Bandas Raman (wavenumbers) em cm^{-1} dos produtos de corrosão analisados (Bouchard, 2003)

Cuprita	Antlerita	Brochantita
638	3579	3585
495	3487	3563
218	1171	3398
195	1133	3369
186	1078	3252
148	989	1125
93	785	1098
55	750	1078
	629	974
	603	911
	501	785
	483	769
	469	730
	444	621
	417	611
	339	597
	297	506
	266	483
	231	449
	172	429
	146	389
	125	366
		319
		243
		233
		195
		171

Nas primeiras amostras preparadas as análises realizadas sobre a pátina formada na face confinada do eletrodo de cobre, voltada para o

fundo do béquer durante os 14 dias de imersão, evidenciaram a formação de um depósito de brocantita, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. (Gilbert et al., 2003; Hayez et al., 2004; Hayez et al., 2005). Em virtude destes resultados, e na tentativa de produzir brocantita, que é mais comum que a antlerita na corrosão atmosférica do cobre (Scott, 2002), mudou-se a metodologia de produção da pátina, já que, aparentemente, uma menor quantidade de oxigênio favorece a formação da primeira. Assim, fecharam-se os béqueres com *parafilm* para diminuir e quase eliminar o oxigênio disponível.

Macroscopicamente, as amostras produzidas segundo a nova metodologia estavam cobertas por uma camada compacta de coloração verde escuro e não mostravam porosidades. Apenas após observação no microscópio óptico é que foi possível constatar a presença de pequenos pontos marrons em meio aos cristais verdes predominantes (Figura 4.6). Sobre estas novas amostras examinadas, dois compostos foram evidenciados, a brocantita e a cuprita (Figura 4.7).

Como já destacado na revisão de literatura, os sulfatos básicos de cobre mais comuns são: brocantita, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, antlerita, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ e posnjakita, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$. Esses minerais se diferenciam pela hidratação (quantidade de OH^- ou número de moléculas de água), a quantidade de cobre e a morfologia dos cristais.

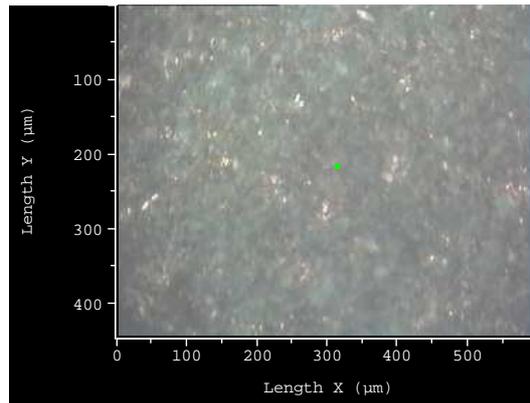


Figura 4.6 – Micrografia obtida por MO da amostra de cobre com brochantita.

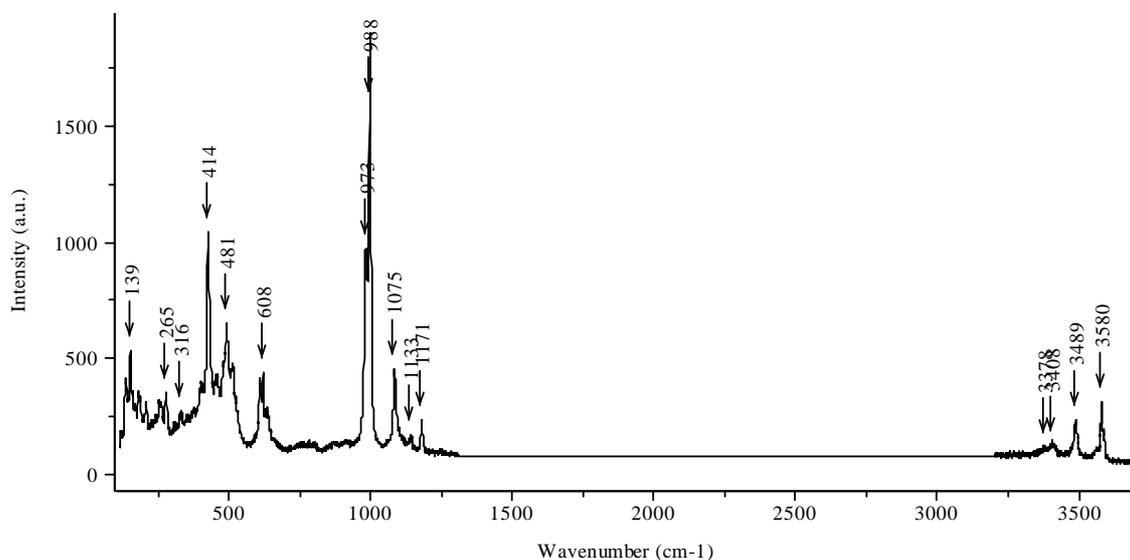


Figura 4.7 - Espectro Raman da brochantita com cuprita obtido sobre amostras de cobre após 14 dias de imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C , com bquer vedado com *parafilm*.

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Sabe-se que a espectrometria Raman pode ter problemas para diferenciar entre os diferentes sulfatos de cobre: como a brochantita, a antlerita ou a posnjankita (Vandenabeele et al., 2007). Para confirmar as identificações realizadas por Raman foi feito DRX das amostras. Os espectros estão apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, nota-se que a largura dos picos é fina, o que é uma característica de produtos bem cristalizados (largura de Debye), o que no caso da brochantita deve ter

vido favorecido pelas condições anaeróbias. Comparando-os com as tabelas JCPDS foi confirmado que as amostras testadas eram realmente antlerita ou brocantita com presença de cuprita. (Sathiyarayanan et al., 1999; Fonsenca et al., 2004; JPCDS: 00-002-1195; 01-076-1621; 00-003-0974; 03-065-3288; 01-077-0199; 00-001-1242). Entretanto, na amostra onde predominava a antlerita (Figura 4.8) foi detectada também uma pequena quantidade de brocantita.

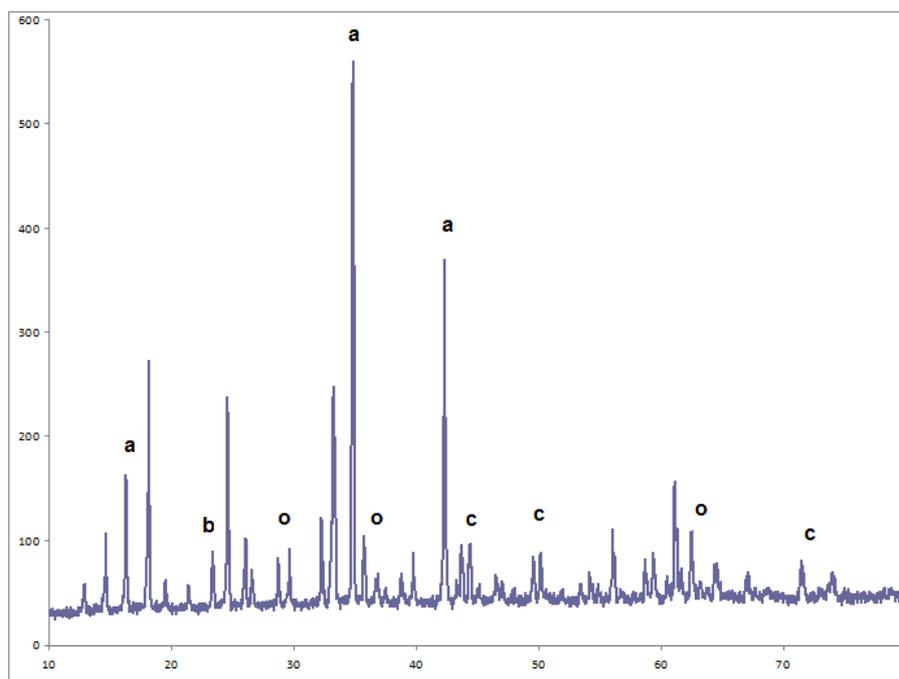


Figura 4.8 - Espectros DRX (com varredura de 10° a 90° com passo de 0,002°) da antlerita. Legenda: a= antlerita, b= brocantita, o= cuprita e c= cobre.

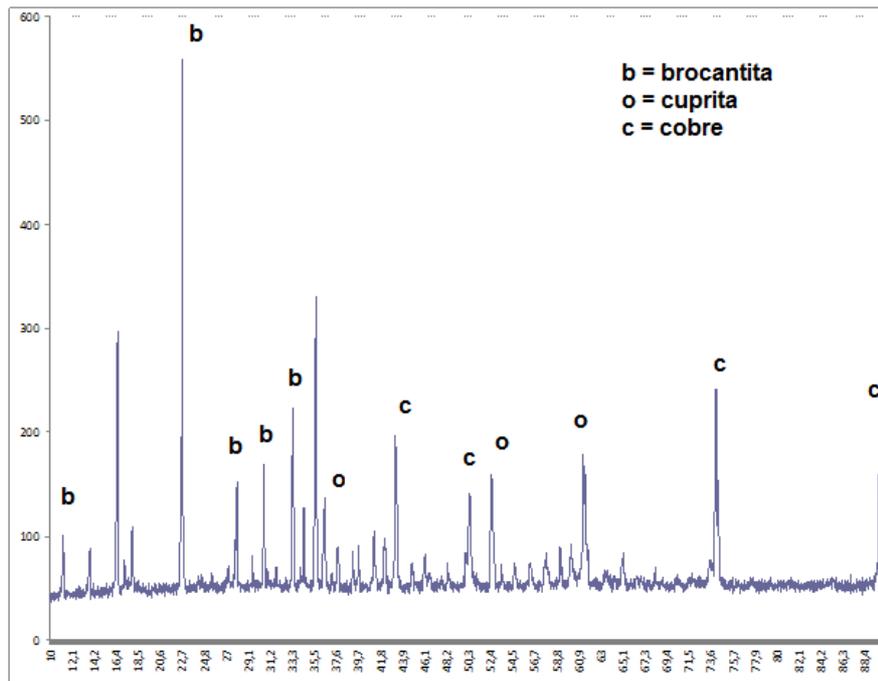


Figura 4.9 - Espectros DRX (com varredura de 10° a 90° com passo de 0,002°) da brocantita. Legenda: a= antlerita, b= brocantita, o= cuprita e c= cobre.

4.1.3 MEV/EDS

As Figura 4.10 e 4.11 mostram, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras obtidas após 14 dias de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C, com exposição total à atmosfera, que favoreceu à formação da antlerita, e com o béquer coberto por *parafilm*, o que favoreceu à formação da brocantita. A Tabela 4.2 compara os resultados semi-quantitativos das análises por EDS tanto para a amostra com antlerita (1) quanto para a amostra com brocantita (2). Em concordância com as composições químicas das mesmas $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ e $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, respectivamente, o teor de cobre foi mais elevado nesta última.

Visualmente (a olho nu), a antlerita tem uma coloração verde claro quase azul e aparência porosa. Já a brocantita tem uma coloração verde forte

e apresenta-se compacta. No MEV, percebe-se que a antlerita apresenta cristais aciculares ou em forma de bastão, este último com morfologia muito semelhante ao cristal apresentado na Figura 2.9 da revisão de literatura. Já a brocantita apresenta cristais triangulares, que crescem verticalmente em aparência de flor, com aparência semelhante ao cristal teórico apresentado por Fitzgerald e colaboradores (2006) e reproduzido na Figura 2.8 da revisão de literatura.

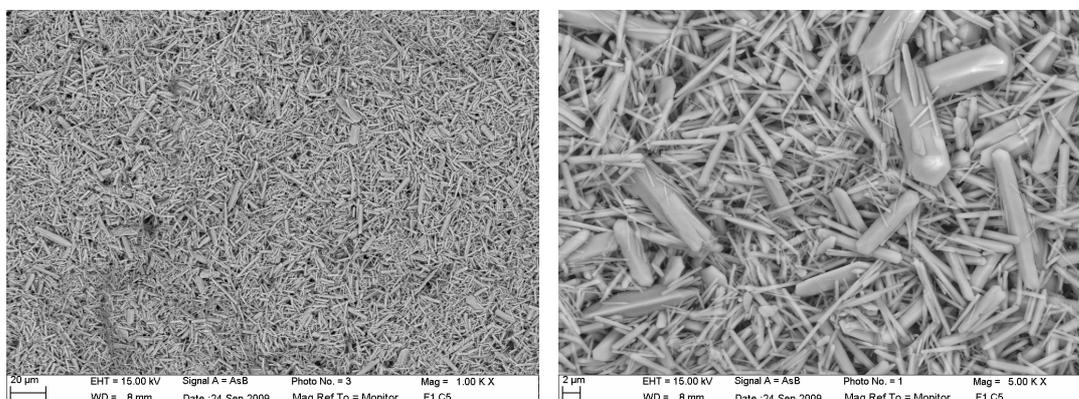


Figura 4.10 - Imagens por MEV da antlerita formada sobre a amostra de cobre imersa em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias. Condição sem restrição ao acesso de oxigênio.

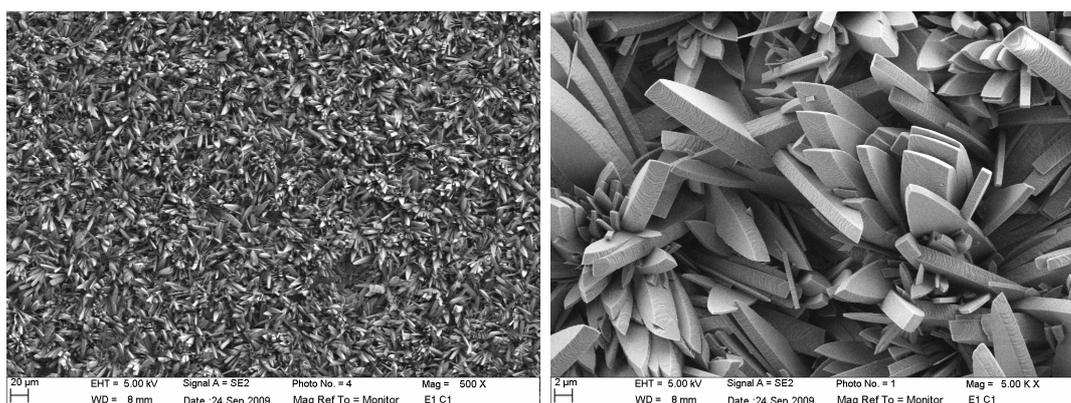


Figura 4.11 - Imagens por MEV da brochantita formada sobre a amostra de cobre imersa em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.

Tabela 4.2 – Resultados semiquantitativos de EDS para as amostras de cobre recobertas com pátina de sulfato apresentadas nas Figuras 4.9 (antlerita) e 4.10 (brocantita).

Amostra	Elementos	Cu	O	S	Total
Antlerita	Wt %	60,37	28,69	10,95	100
Brocantita	Wt %	73,69	19,17	7,14	100

Noli et al (2003) caracterizaram pátinas artificiais fabricadas por tratamento químico de amostras de cobre e doadas pelo *Institute of silicate Chemistry and Archaeometry* da Universidade de Artes Aplicadas (www.dieangewandte.at/) de Viena. A Figura 4.12 apresenta as imagens de MEV obtidas por estes autores de amostras recobertas com antlerita (a, c, e), brocantita (b, d) e antlerita-brocantita (f). Observa-se que as mesmas apresentam morfologia muito semelhante àquelas obtidas neste trabalho, cujas imagens encontram-se apresentadas na Figura 4.10 e 4.11.

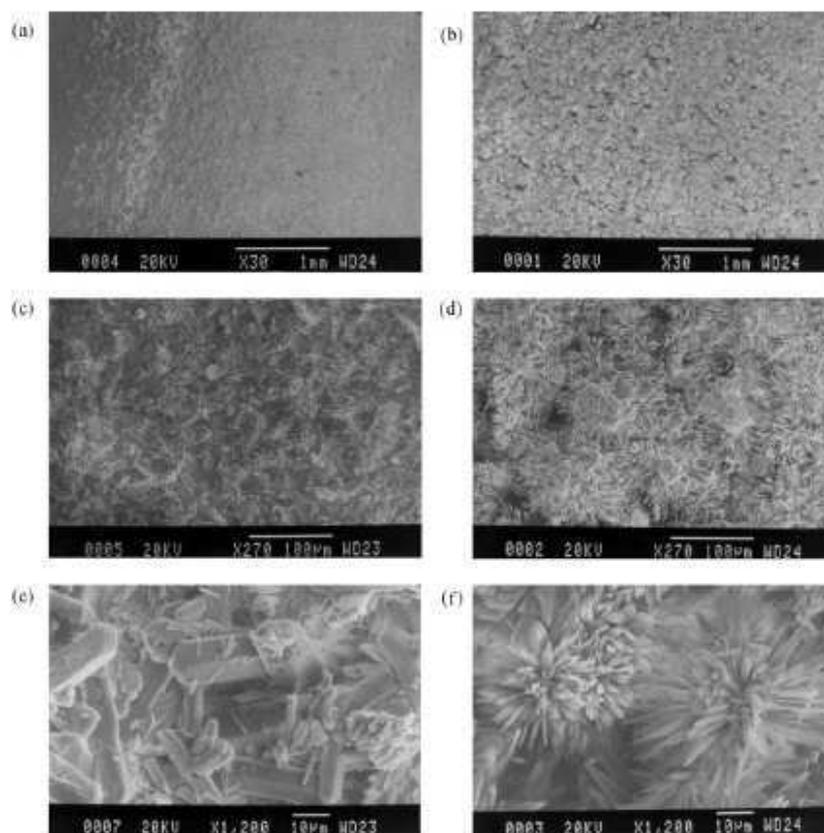


Figura 4.12 – Imagens de MEV de amostras de cobre cobertas com (a, c, e) antlerita, (b, d) brocantita e (f) antlerita-brocantita.(Noli et al, 2003).

A Figura 4.13 apresenta fotografias das amostras de cobre com diferentes tempo de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C . Da esquerda para a direita a primeira imagem apresenta uma amostra de cobre após tratamento da superfície sem imersão na solução, a segunda após 20 minutos de imersão, a terceira após 2 horas, a quarta após 2 dias, a quinta após 7 dias e a sexta e última após 14 dias de imersão. Visualmente, estas amostras só começam a apresentar a coloração verde, típica do sulfato de cobre, a partir de dois dias de imersão na solução, ficando completamente verde e compacta, com quatorze dias de imersão.



Figura 4.13 – Fotografia das amostras de cobre com diferentes tempo de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C

A Figura 4.14 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície do cobre após imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C por 2 horas (Figura 4.12(a)), 2 dias (Figura 4.12(b)) e 14 dias (Figura 4.12(c)). Com apenas 2 horas pode-se observar a formação dos cristais de brocantita ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e a superfície é completamente recoberta com 14 dias de imersão.

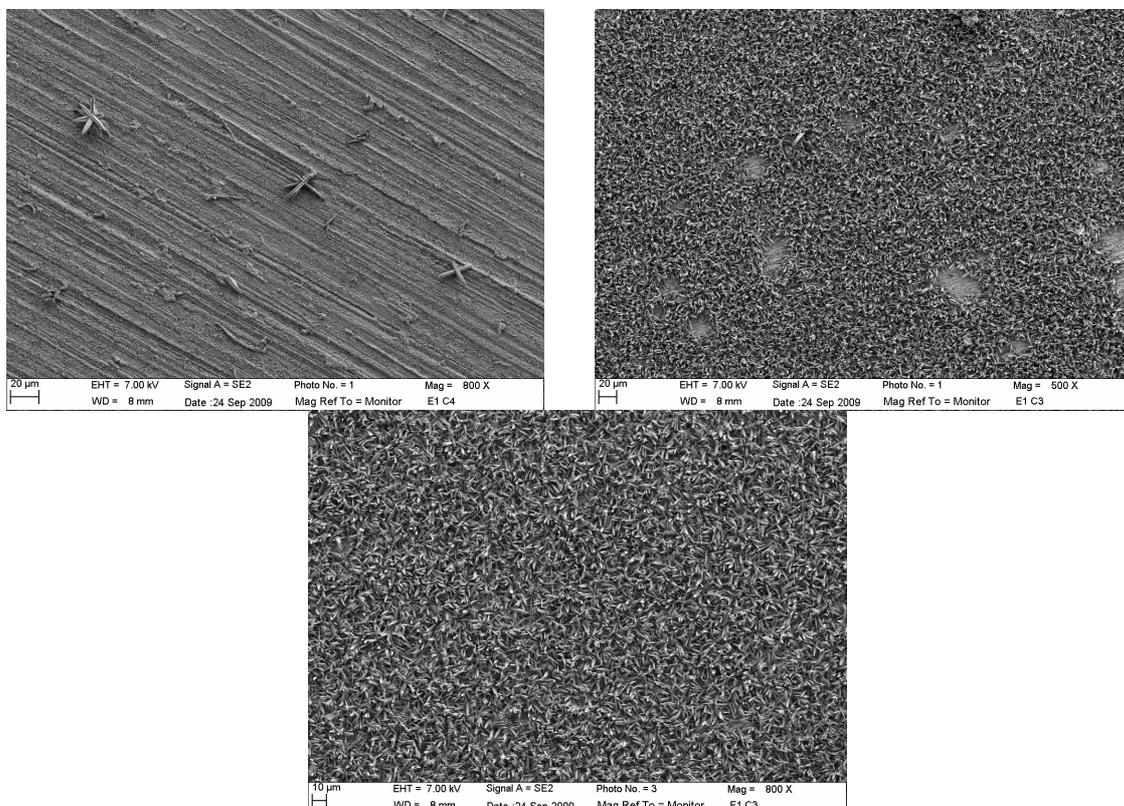


Figura 4.14 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do cobre (amostra 2) após imersão durante 2h, 2d e 14d na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l.

A Figura 4.15 apresenta o detalhe de um cristal de brochantita na superfície da amostra que permaneceu imersa 2h na solução de pátinação, o qual tem o mesmo formato do cristal teórico apresentado por Fitzgerald e colaboradores (2006), e reproduzido novamente nesta Figura.

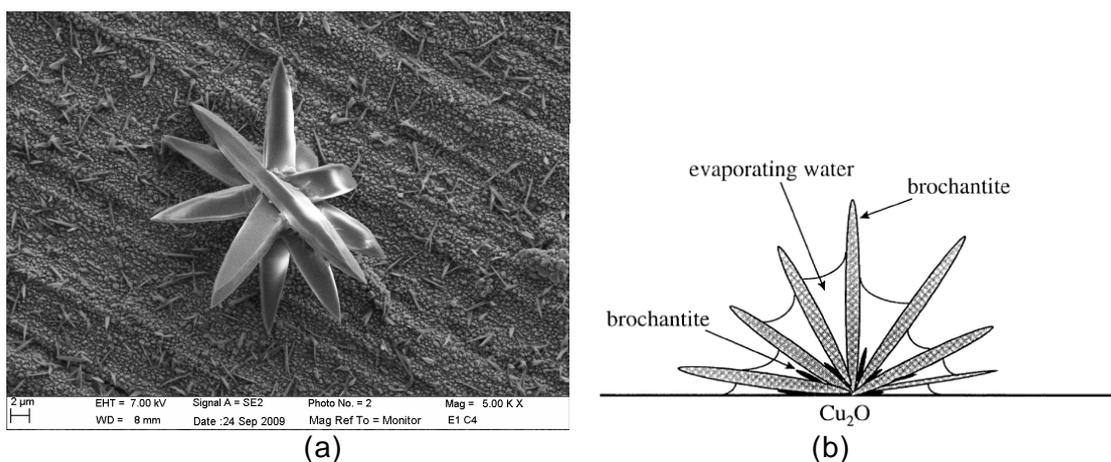


Figura 4.15 – (a) Micrografia obtida por MEV de um cristal de brochantita formado após imersão durante 2h de imersão do cobre na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l. (b) Cristal teórico apresentado por Fitzgerald et al. (2006).

Para determinar a espessura da camada de brochantita foi feito MEV da seção transversal da amostra de cobre recoberta com a pátina, o qual é apresentado na Figura 4.16. Nota-se a formação de uma camada com espessura irregular, onde a maior espessura determinada foi de aproximadamente $21\mu\text{m}$ e a menor de aproximadamente $8\mu\text{m}$, indicando um espessamento heterogêneo da camada, mesmo considerando que as condições de produção das pátinas foram bastante controladas.

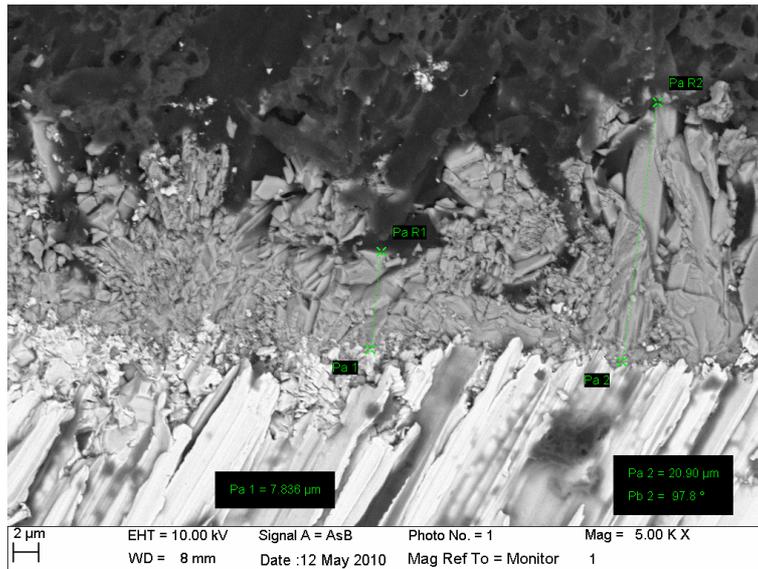
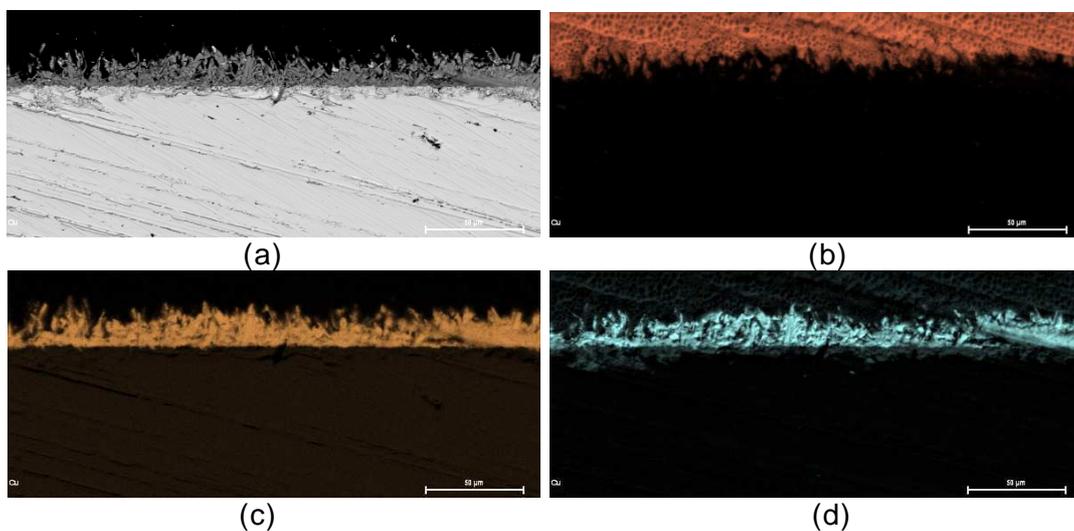
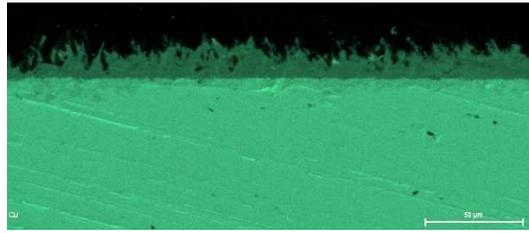


Figura 4.16 - Micrografia obtidas por MEV da seção transversal da amostra de cobre com brochantita formada após 14 dias de imersão na solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l.

Na amostra apresentada na Figura 4.16 também foi feito um mapeamento dos elementos O, S, C, Cu, para identificar a distribuição dos mesmos na camada (Figura 4.17). Nota-se a presença de três regiões: a mais externa de um composto rico em enxofre (brochantita), a segunda camada (mais interna) um óxido (que deve corresponder à cuprita determinada nas medidas de Raman e DRX) e por último o substrato de cobre.





(e)

Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra de cobre recoberta com a camada de brocantita (a) e mapeamentos EDS dos principais elementos da camada: (b) em laranja, a resina, elemento C; (c) em amarelo, o sulfato, elemento S; (d) em azul, o óxido e o sulfato, elemento O; (e) em verde, o sulfato, o óxido e o substrato, elemento Cu.

Conforme discutido na revisão de literatura (capítulo 2), Robbiola e colaboradores (1998) dividem as pátinas em dois tipos – no primeiro, pátina tipo I, as camadas superficiais de produtos de corrosão são muito protetoras, esse tipo de estrutura é caracterizado por um produto de corrosão em bicamada, onde a camada externa possui diferentes cores e entre 5 e 50 μm de espessura. Essas pátinas são chamadas na literatura de nobre, o que demonstra a sua boa resistência a corrosão. No segundo tipo de pátina, tipo II, a característica principal é a presença de grande quantidade de cloreto na interface entre a camada interna e a liga, podendo apresentar mais de 2 camadas de produtos de corrosão. (Robbiola et al., 1998).

Comparando com os resultados das Figuras 4.16 e 4.17, a pátina estudada pode ser classificada como do tipo I, pois apresenta apenas duas camadas de produtos de corrosão (a cuprita e a brocantita) e a camada externa tem entre 8 e 21 μm .

O tipo de microestrutura mostrado nas Figuras 4.16 e 4.17 também concorda com as imagens apresentadas por Fitzgerald e colaboradores (1998) para uma pátina de cobre formada após 150 anos

de exposição atmosférica, sendo que na micrografia apresentada por estes pesquisadores a espessura de cada uma das camadas era visivelmente maior.

4.2. Estudo do comportamento eletroquímico utilizando técnicas clássicas: Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

4.2.1. Cobre

Inicialmente o comportamento eletroquímico de eletrodos de cobre lixados (# 600) foi investigado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nos três eletrólitos: NaCl, Na₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄ todos na concentração 0,5 M. Antes de iniciar a análise dos resultados experimentais é importante ressaltar que, após o processo de lixamento, e antes da imersão no eletrólito para estudo eletroquímico, o eletrodo de cobre permaneceu exposto ao ar. Portanto, o mesmo se encontrava recoberto com uma fina camada de cuprita (tipicamente da ordem de 2 a 5 nm de espessura). Como em todos os ensaios voltamétricos a varredura foi iniciada catodicamente e logo após a imersão do eletrodo no eletrólito teste, será considerado que este procedimento é suficiente para reduzir esta fina camada de óxido, logo para a interpretação destes experimentos considerar-se-á que o cobre nu está em contato direto com a solução, e que camadas presentes na superfície são originadas dos processos eletroquímicos interfaciais. Por outro lado, como os ensaios de EIS foram realizados no potencial de corrosão, e foram iniciados após o tempo necessário para estabilização do potencial (no mínimo uma hora), a presença desta camada poderá ter um papel na resposta eletroquímica do sistema.

Para facilitar a compreensão dos ensaios apresenta-se a Figura 4.18 com um esquema que mostra o substrato e o possível produto de corrosão em contato com o eletrólito, e que estão envolvidos na interpretação dos resultados deste subitem.

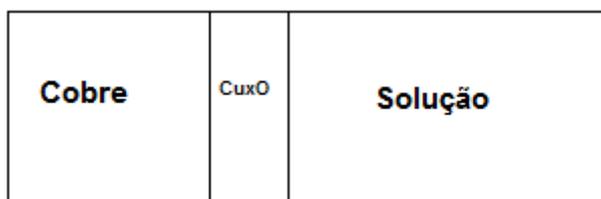


Figura 4. 18 – Esquema representativo do substrato e do produto de corrosão em contato com o eletrólito. Espessura típica da camada de óxido entre 2 e 5 nm).

4.2.1.1. Cobre em solução de NaCl 0,5 M

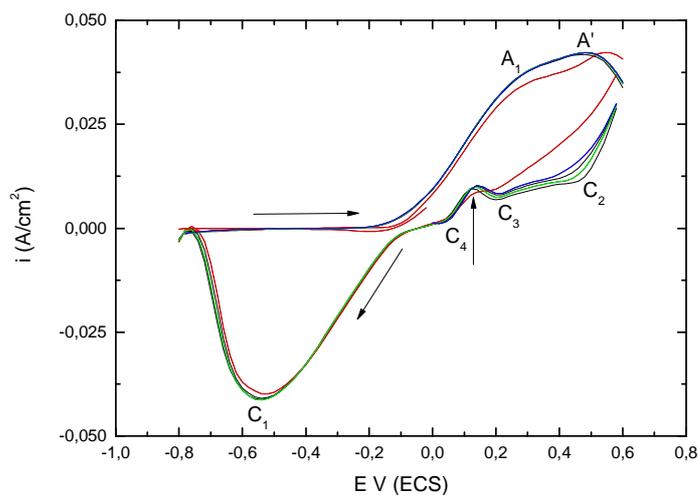
Primeiramente, estudou-se a resposta eletroquímica do cobre puro imerso em solução de cloreto de sódio. Para isso, foram feitos ensaios de voltametria cíclica (Figuras 4.19, 4.20 e 4.22) e de impedância eletroquímica (Figura 4.24).

A Figura 4.19a mostra cinco voltamogramas obtidos sequencialmente, logo após a imersão do eletrodo de cobre na solução de NaCl 0,5 M, com velocidade de varredura de 50 mV/s. A janela de potencial utilizada foi entre -0,8 V e +0,6 V(ECS), com a varredura sendo iniciada no sentido catódico a partir de 0 V(ECS). Em virtude dos elevados valores de corrente, as curvas da Figura 4.18 foram corrigidas para a queda ôhmica na solução considerando a resistência do eletrólito como 5 Ω , os resultados comparativos estão apresentados na Figura 4.20. Este valor de resistência foi determinado de maneira aproximativa a partir do limite em altas frequências dos diagramas de impedância, e considerando um valor que não provocasse deformação

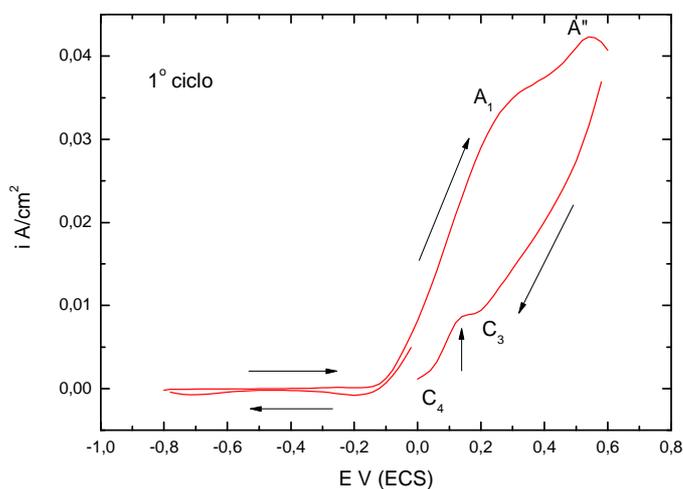
excessiva dos voltamogramas. A correção da queda ôhmica aproxima os picos e permite obter valores mais corretos associados aos potenciais dos mesmos.

Na Figura 4.19b é importante destacar que a primeira varredura catódica, realizada logo após a imersão do cobre no eletrólito (curva vermelha), mostra a ausência de picos, o que confirma a hipótese de um filme muito fino de óxido na superfície do metal, e que não influencia nos resultados experimentais. Isto demonstra também que as espécies reduzidas nas varreduras catódicas subsequentes são oriundas das reações anódicas que acontecem durante o experimento.

Considerando os diagramas apresentados na Figura 4.19a, na varredura catódica observam-se 4 picos, identificados de C_1 a C_4 , sendo que os picos C_2 a C_4 se apresentam como ombros, e uma pequena onda de reativação anódica indicada por uma seta. Já a varredura anódica é caracterizada por um aumento acentuado da corrente que se inicia em aproximadamente em $-0,2$ V (ECS) e tem seu limite $+0,3$ V(ECS), em seguida tem-se uma onda identificada como A_1 , que passa por um pico em aproximadamente $+0,45$ V(ECS) e diminui no limite superior da varredura.



(a)



(b)

Figura 4.19 – (a) Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de NaCl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,8 V e depois até +0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Sendo o primeiro ciclo em vermelho, o terceiro em verde e o quinto em azul; o segundo e o quarto em preto. Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução. (b) destaque do primeiro ciclo.

Considerando as curvas corrigidas para a queda ôhmica, Figura 4.20, além dos ombros C_2 a C_4 , na varredura catódica verifica-se o deslocamento dos picos característicos dos picos A'' e C_1 para potenciais de aproximadamente +0,1 V(ECS) e -0,35 V(ECS), respectivamente. Já a varredura anódica é caracterizada por um aumento acentuado da corrente que

se inicia em aproximadamente -0,2 V (ECS) e tem seu limite em cerca de +0,075 V(ECS) (A_1). Este processo é seguido por um patamar de corrente e por um ombro com potencial aproximado de +0,3 V(ECS) (A'). A aparência destes dois picos indica a sobreposição de dois processos eletroquímicos. Observa-se também que não houve evolução dos diagramas, como aumento/diminuição na intensidade e/ou deslocamento de picos, com o aumento do número de varreduras, indicando a estabilidade do sistema. A Tabela 4.3 apresenta os potenciais associados a cada um dos picos identificados nos voltamogramas com correção da queda ôhmica.

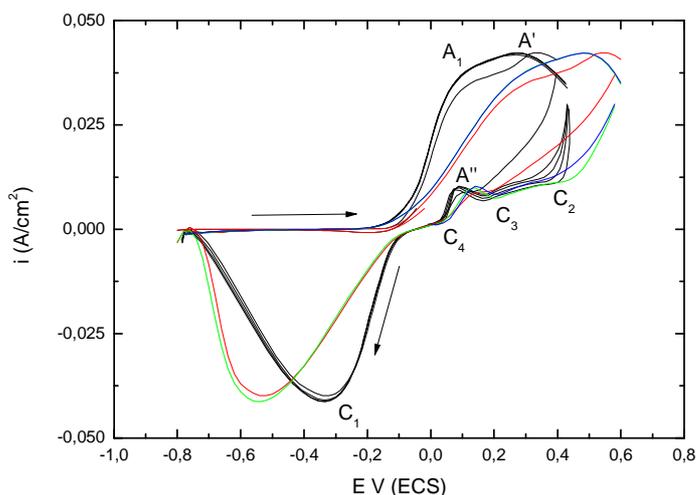


Figura 4.20 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de Na Cl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,8 V e depois até +0,6 V, com velocidade de varredura de 50 mV/s. Diagramas coloridos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas preto após a correção da resistência do eletrólito (5 Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução. (a) Resumo de atribuição dos picos.

Tabela 4.3 – Potenciais de picos e “ombros” obtidos a partir dos voltamogramas do cobre em solução de NaCl 0,5 M apresentados na Figura 4.20. Dados retirados a partir dos resultados corrigidos para a queda ôhmica.

Picos	Potencial (V/SCE)	Potencial (V/EPH)
C_1	-0,350	-0,108
C_2	+0,400	+0,642
C_3	+0,150	+0,392
C_4	-0,065	+0,177
A_1	+0,075	+0,317
A'	+0,300	+0,542
A''	+0,100	+0,342

Os voltamogramas apresentados na Figura 4.20 mostram ainda que a corrente resultante na primeira parte da varredura catódica (do limite superior da janela de potencial até aproximadamente 0 V(ECS)) é anódica e apresenta, para um determinado potencial, valores menores que na varredura na direção anódica. Esta histerese indica a presença de uma camada de produto de corrosão que protege o metal. Porém, como o cobre continua a corroer durante a inversão da varredura, presume-se que esta camada seja defeituosa, isto é, apresente poros, ou seja, pouco aderente (Crousier et al., 1988). Esta hipótese está de acordo com a microestrutura frequentemente reportada para os filmes de produtos de corrosão precipitados sobre o cobre em soluções contendo cloretos, e cuja natureza será discutida posteriormente.

Ainda na parte anódica dos voltamogramas da Figura 4.20, quando da reversão da varredura para o sentido catódico, verifica-se uma queda brusca na corrente. De acordo com a literatura (Devilliers et al., 1986) este tipo de resposta é típico de um processo controlado por resistência ôhmica, e, portanto, a reação correspondente deve estar sendo controlada pela resistência da solução dentro dos poros de um filme defeituoso. Isto também está de acordo com a idéia de formação de filme de produtos de corrosão porosos.

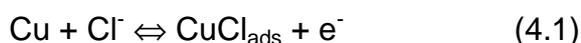
O comportamento de corrosão do cobre em meio aquoso aerado e contendo cloretos é um fenômeno complexo. Inicialmente deve-se considerar que este metal pode se combinar com o oxigênio formando produtos de corrosão (óxidos ou hidróxidos), onde seu estado de oxidação pode ser (I), (II), ou até (III), dependendo do potencial aplicado, e que os óxidos podem existir na forma anidra ou hidratada, podendo possuir também composição não

estequiométrica (Millet et al., 1995; Ferreira et al., 2004). Por sua vez, com os íons cloreto, o cobre também pode se combinar formando sais ou complexos, cujas naturezas e estados de oxidação também são dependentes do potencial aplicado. Outro fator complicador é que, como pode ser verificado em tabela apresentada por Ferreira e colaboradores (Ferreira et al., 2004), os potenciais de equilíbrio para diversos pares redox entre o cobre e seus óxidos e cloretos em solução de NaCl 0,5 M com pH 7 são bastante semelhantes, indicando que estas espécies podem ser formadas paralelamente. A partir destas considerações pode-se supor que os voltamogramas apresentados na Figura 4.20 podem ser resultantes da contribuição de diversas reações de oxirredução, porém apenas as principais serão consideradas nesta discussão.

Os voltamogramas apresentados na Figura 4.20 são qualitativamente semelhantes àqueles descritos por Crousier e colaboradores (1988) para eletrodos de cobre imersos em solução de NaCl 3% quando os diagramas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV/s (igual à adotada no presente trabalho), e que, segundo os autores, são constituídos por apenas um pico anódico e um pico catódico, porém a Figura não foi apresentada no artigo. Porém, para velocidades de varredura bem mais baixas (Figuras apresentadas no artigo) estes autores (Crousier et al., 1988) verificaram que o pico anódico se dividia em dois, mostrando que o pico anódico único obtido com velocidades de varredura mais elevadas era constituído da sobreposição de dois picos. O primeiro pico anódico, em potenciais mais baixos, foi associado por estes autores à formação de CuCl_2^- (no artigo os autores assumem um mecanismo de corrosão diferente para o cobre e afirmam claramente que este complexo é formada a partir de uma reação eletroquímica e que a camada de CuCl é

formada a partir da decomposição do complexo), já o segundo pico (em potências mais elevadas), devido à queda abrupta da corrente observada em sua parte descendente, foi atribuído à precipitação de um filme controlado pela resistência ôhmica (porém a espécie não foi identificada no artigo). Portanto, as semelhanças entre os voltamogramas da Figura 4.20 e aqueles descritos por Crousier e colaboradores (1988) indicam que o pico anódico dos voltamogramas obtidos no presente estudo deve estar relacionado à reação do cobre com cloretos com a possível contribuição da formação de ao menos uma outra espécie.

Na Figura 4.20, na varredura no sentido anódico, a corrente anódica passa a ser predominante a partir do potencial de -0,2 V (ECS), e a curva aumenta de inclinação em um potencial aproximado de -0,1 V (ECS), indicando a ocorrência de dois processos diferentes. Sabe-se que em solução contendo cloretos, e para tempos curtos de imersão, a reação de oxidação do cobre por estes íons ocorre de acordo com o mecanismo apresentado a seguir, sendo o mesmo válido em solução ácida (Barcia et al., 1993) e neutra (Deslouis et al., 1988a e 1988b):



O potencial de equilíbrio padrão da reação (4.1) é $E^0 = -0,104 \text{ V (ECS)}$ (Ferreira et al., 2004). Considerando que a concentração de cloretos em solução é de 0,5 M, $T = 25^\circ\text{C}$, e aplicando a equação de Nernst à reação (4.1), o potencial de equilíbrio passa a ser de -0,086 V(ECS). Este valor está muito próximo àquele onde acontece a mudança de inclinação da corrente anódica

nos voltamogramas da Figura 4.20, e que caracteriza um aumento acentuado da corrente com o potencial. Portanto, nas condições do presente estudo, espécies de cobre combinadas com cloreto devem ser os principais produtos formados durante a varredura anódica a partir do potencial onde ocorre a mudança de inclinação no voltamograma, e a reação (4.1) a principal fonte de corrente anódica.

Kabasakaloglu e colaboradores (2002), obtiveram curvas de voltametria cíclica para o cobre em solução de NaCl 0,1 M, portanto, em solução neutra, em uma janela de potencial entre -1,0 V e 0,15 V (ECS), ou seja, em condições semelhantes às usadas no presente estudo no que diz respeito ao limite catódico da varredura. Os diagramas encontram-se apresentados na Figura 4.21 (Kabasakaloglu, 2002), e mostram que a corrente anódica aumenta bruscamente a partir de aproximadamente -0,15 V (ECS), passando a variar linearmente com o potencial, o que foi atribuído à oxidação do cobre pelo íon cloreto formando um composto de CuCl (denominado pelos autores como CuCl_{ads}). Voltamogramas semelhantes foram obtidos por Ferreira e colaboradores (Ferreira et al., 2004) para o cobre em solução de água do mar sintética tamponada, e o pico anódico foi atribuído pelos autores à formação de espécies óxidos de cobre no estado de oxidação +2 e/ou a cloretos de cobre. Crousier e colaboradores (Crousier et al., 1988) também mostram diagramas semelhantes aos da Figura 4.21 para o cobre em solução de NaCl 3% e com limite semelhante para a varredura anódica, o que foi atribuído à formação eletroquímica de CuCl_2^- , porém, como já ressaltado anteriormente, estes autores assumiram um mecanismo diferente para a corrosão do cobre em meios contendo cloretos.

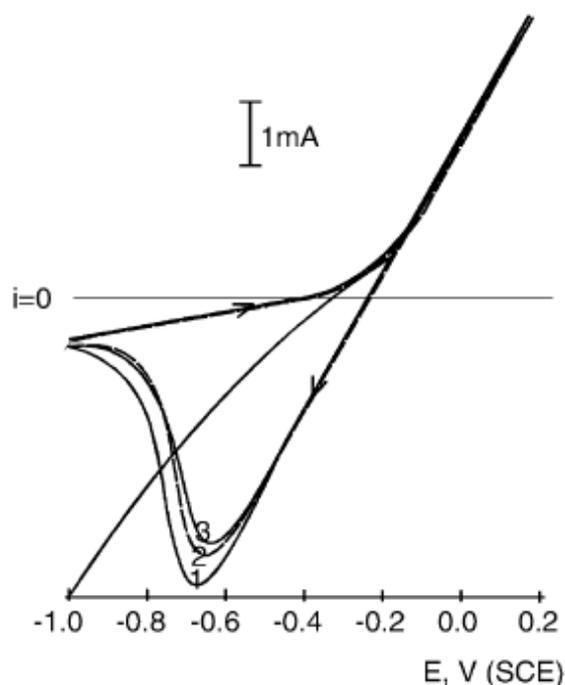


Figura 4.21 – Voltamogramas entre -1,0 V e +0,15 V para eletrodo de cobre em solução de NaCl 0,1 M. Velocidade de varredura 200 mV/s. Figura 3 de Kabasakaloglu e colaboradores (2002).

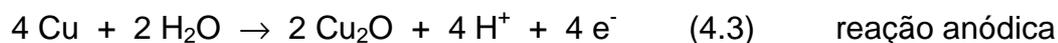
Nos voltamogramas apresentados na Figura 4.21 (Kabasakaloglu et al., 2002) e também naqueles obtidos por outros autores (Crousier et al., 1988; Ferreira et al., 2004), foi verificada a presença de apenas um pico catódico, com forma e potencial de pico semelhantes ao do pico C_1 da Figura 4.20 (nenhum dos autores mencionou a correção dos voltamogramas para a queda ôhmica). Todos estes autores atribuíram o pico catódico à redução da espécie anódica formada durante a varredura precedente.

A partir das considerações apresentadas nos parágrafos anteriores é possível supor que a subida íngreme da corrente anódica (com variação linear da corrente com o potencial) visível na Figura 4.20 possui uma forte contribuição da formação de $CuCl_{ads}$ (de acordo com o mecanismo admitido no presente trabalho e mais fortemente aceito na literatura para a corrosão do cobre em meios contendo cloretos com concentração inferior a 1 M). Por sua

vez o pico de redução C_1 , provavelmente, tem uma contribuição muito importante da redução das espécies formadas a partir das reações (4.1) e (4.2), podendo ser majoritariamente atribuído à redução de espécies formadas a partir de reações entre o cobre e o cloreto.

Outra espécie cuja formação eletroquímica deve ser considerada durante a polarização anódica do cobre é a cuprita (Cu_2O). Bech-Nielsen e colaboradores (2002), verificaram por espectroscopia Auger que a camada de produtos de corrosão formada sobre o cobre em solução de NaCl no potencial de circuito aberto após períodos curtos de imersão era composta por Cu_2O e CuCl. Por outro lado, segundo Millet e colaboradores este óxido é o principal componente da camada de produtos de corrosão formada sobre o cobre quando exposto em potencial de circuito aberto a um meio contendo NaCl, tendo sua espessura aumentada com o tempo (Millet et al., 1995). Em estudo realizado em soluções pouco concentradas em cloretos, carbonatos e sulfatos Monticelli e colaboradores (1998) propõem que em $pH = 5,5$, portanto muito próximo ao empregado no presente estudo, a espécie insolúvel obtida em voltamogramas com limite anódico em $0,0 V(ECS)$ é a cuprita (Cu_2O). Nos resultados apresentados por estes autores (Monticelli et al., 1998) o início do aumento da corrente anódica dos voltamogramas ocorria a partir de $-0,15 V(ECS)$, o qual é muito próximo àqueles apresentados na Figura 4.20. Portanto, resultados publicados na literatura demonstram que a cuprita tem tendências a ser um dos produtos formados quando o cobre é oxidado em soluções contendo cloretos.

De acordo com Lago (Lago et al., 2006), em soluções aquosas contendo oxigênio, o cobre pode ser oxidado a cuprita de acordo com o seguinte mecanismo:



O potencial de equilíbrio padrão da reação (4.3) é de 0,230 V (ECS) (0,471 V (EPH)) (Kabasakaloglu, 2002). Considerando que o pH da solução de trabalho é próximo de 6, que $T = 25^\circ\text{C}$ e aplicando a equação de Nernst, o potencial de equilíbrio desta reação é igual a aproximadamente -0,125 V (ECS). Este valor é muito próximo daquele onde a corrente anódica começa a responder durante a varredura na direção anódica na Figura 4.20. Isto indica que parte da contribuição da corrente anódica dos voltamogramas pode vir também deste processo.

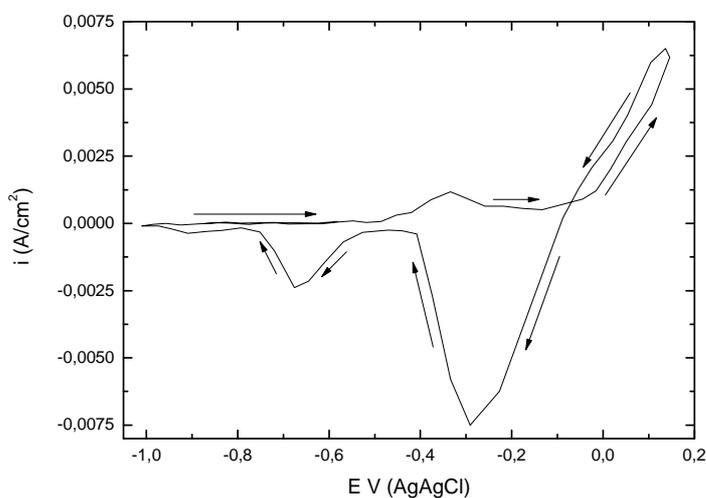
Milic e Antonijevic (2009) investigaram o comportamento de corrosão do cobre em meio de tetraborato de sódio com e sem a presença de cloretos. Nas duas condições foi verificado um pico anódico entre 0,1 e 0,2 V (ECS) (o qual se aproxima do potencial de pico nos voltamogramas corrigidos para a queda ôhmica apresentados na Figura 4.20), cujo potencial era independente da presença de cloretos, e cuja intensidade aumentava com o aumento da concentração destes íons. Baseado, nestes resultados, os autores (Milic e Antonijevic, 2009) atribuíram este pico tanto à formação de Cu_2O como de CuCl .

De acordo com o discutido nos parágrafos anteriores, é provável que, nos voltamogramas da Figura 4.20, o aumento linear da corrente anódica com o aumento do potencial deva-se ao efeito conjunto da formação da cuprita e da reação de oxidação do cobre pelo cloreto. Neste caso, o pico catódico C_1 é composto também pela contribuição da redução das duas espécies. Chialvo e colaboradores (1985) estudando a corrosão do cobre em meio de borato tamponado contendo NaCl na concentração de 0,5 M sugerem esta sobreposição.

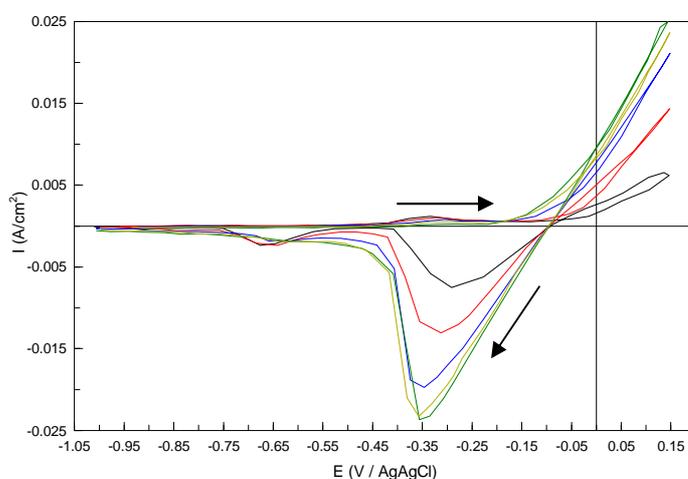
Segundo o relatado em diferentes artigos (Barcia et al., 1993; Kear et al., 2004) para que ocorra a precipitação da camada de CuCl, bloqueando a superfície do eletrodo, é necessário que o potencial anódico atinja um determinado valor. A Figura 4.21 (Kabasakaloglu, 2002), e também os resultados apresentados por outros autores em meios semelhantes (Crousier et al., 1988; Ferreira et al., 2004), mostra que se o limite anódico dos voltamogramas obtidos em NaCl for inferior a +0,15 V(ECS) não ocorre queda na corrente anódica quando da inversão da direção varredura, isto indica que não existe precipitação de um filme protetor sobre a superfície. Como as condições experimentais utilizadas por todos estes autores são semelhantes às empregadas no presente estudo, supõe-se que a formação de CuCl não deve ocorrer de modo significativo em solução de NaCl, se a varredura anódica for limitada a esta região de potencial. Por outro lado, se o potencial anódico for muito elevado, ocorre a precipitação da camada de produto de corrosão como mostrado no limite superior da varredura anódica da Figura 4.20.

Com o intuito de verificar a possibilidade de formação eletroquímica da cuprita a partir da oxidação do cobre, voltamogramas foram obtidos em

condições semelhantes às adotadas por Kabasakaloglu e colaboradores (2002), isto é com varredura entre -1,0 V e +0,15 V (Ag/AgCl) e com velocidade de varredura de 200 mV/s. Os resultados estão apresentados na Figura 4.22.



(a)



(b)

Figura 4.22 – Voltamogramas do cobre em solução de NaCl 0,5 M - começando em 0,1 V até -1 V; com velocidade de varredura de 200 mV/s. (a) primeiro ciclo destacando “o laço de nucleação” (b) 5 ciclos obtidos sequencialmente (primeiro em preto, segundo em vermelho, terceiro em azul, quarto em verde e o quinto em amarelo).

No diagrama da Figura 4.22(a), correspondente ao primeiro ciclo e que não foi corrigido para a queda ôhmica, verifica-se, na varredura anódica, a

ocorrência de um pequeno pico de corrente anódica seguido de um aumento linear da corrente com o potencial, e que, na reversão da direção da varredura de anódica para catódica, o voltamograma forma um “laço”, onde, em uma determinada faixa de potencial, a corrente anódica é maior na varredura na direção catódica que na direção anódica. Este tipo de resposta, denominada “laço de nucleação” (*nucleation loop*), é indicativo da nucleação e crescimento de uma fase, provavelmente o óxido cuproso (cuprita-Cu₂O), e ocorre porque na varredura reversa os cristais continuam a crescer aumentando a área superficial e conseqüentemente a corrente (Danilov et al., 2000).

A atribuição do laço de nucleação da Figura 4.22(a) à precipitação de CuCl não é válida porque, segundo o que se encontra publicado na literatura, esta espécie é formada por um mecanismo de dissolução-precipitação (Crousier et al., 1988). A característica deste último tipo de processo é que quando a varredura anódica é revertida na parte ascendente do voltamograma nunca ocorre um aumento de corrente, mas sim uma queda da mesma (Tilak et al., 1972). É importante destacar que a análise detalhada de uma das curvas apresentadas por Crousier e colaboradores (1988) (curva 1 da Figura 3 – Crousier et al., 1988), que utilizaram condições experimentais muito semelhantes às empregadas no presente estudo, permite detectar a presença de um pequeno laço de nucleação quando a varredura anódica foi invertida em 0,0 V(ECS) que, entretanto, foi ignorada pelos autores. Este fenômeno também parece estar presente no voltamograma obtido por Kabasakaloglu e colaboradores (Kabasakaloglu e colaboradores (2002) e reproduzido na Figura 4.21.

A Figura 4.22(b) apresenta 5 voltamogramas obtidos sequencialmente nas condições empregadas por Kabasakaloglu e colaboradores (2002). Na parte anódica das curvas, verifica-se que, com o aumento do número de ciclos, ocorre uma elevação da corrente, o que pode ser atribuído à ativação das reações (4.1) e/ou (4.2), juntamente com a formação da cuprita. Além do mais, as curvas passam a apresentar aspecto semelhante àquelas da Figura 4.21, e os valores de corrente quando da reversão da direção de varredura de anódica para catódica mostram que, nestas condições experimentais, não ocorre formação de filme protetor, pois praticamente não ocorre diminuição da corrente anódica quando da reversão da direção de varredura.

A evolução da parte anódica dos voltamogramas apresentados na Figura 4.22 com o aumento do número de ciclos permite propor que na primeira varredura a principal espécie formada a partir da oxidação do cobre é a cuprita. Porém com a ativação do eletrodo começa a ocorrer a oxidação do metal pelos íons cloreto, passando esta reação a ser preferencial. Porém mesmo no último voltamograma obtido ainda é possível verificar a ocorrência de um pequeno laço de nucleação quando da reversão da varredura. Supõe-se que esta resposta ocorre porque nas condições empregadas a superfície do eletrodo não se encontra recoberta com a camada de CuCl quando da reversão da varredura.

Os voltamogramas apresentados na Figura 4.22(b) ainda apresentam dois picos catódicos. Observa-se um aumento da área do pico catódico principal, em potenciais mais elevados, com o aumento do número de ciclos, e também o deslocamento do pico para potenciais mais negativos, o que deve estar associado à formação de uma maior quantidade de produtos de corrosão

nos ciclos anódicos crescentes e que estão sendo reduzidos. O comportamento catódico apoia a interpretação da evolução da resposta anódica apresentada nos parágrafos precedentes.

Com relação ao pico catódico secundário da Figura 4.22(b), em potencial de aproximadamente -0,60 V(Ag/AgCl), observa-se que tanto a intensidade como o potencial de pico não variam com o aumento do número de ciclos. Isto indica que o mesmo deve estar associado à redução de uma espécie cuja atividade eletroquímica é constante, sendo, portanto, insensível aos processos que ocorrem durante a varredura anódica.

Em um voltamograma a corrente associada a um pico pode ser calculada pela equação (4.6):

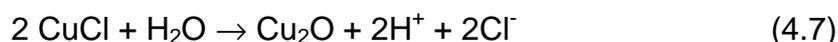
$$i_p = 0,4463nFAC^0 \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (4.6) \text{ (Bard e Faulkner, 2001)}$$

Onde:

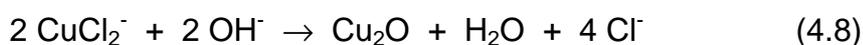
- n → número de elétrons envolvidos no processo redox;
- F → constante de Faraday (96500 C);
- A → área exposta do eletrodo de trabalho (2,1 cm²);
- C⁰ → concentração da espécie em solução;
- v → velocidade de varredura (0,2 V/s);
- D → coeficiente de difusão;
- R → constante dos gases (8,3147 J mol⁻¹ K⁻¹);
- T → temperatura absoluta (298 K).

Considerando que a reação de redução do oxigênio em meio neutro é representada pela reação (4.4) ($n=4$), que o coeficiente de difusão (D) desta espécie em solução é de aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e que a concentração de oxigênio (C^0) na solução é de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$), o valor da corrente de pico é de $2,26 \times 10^{-3} \text{ A}$, o que é muito semelhante àquela determinada no pico da Figura 4.22(a) ($2,39 \times 10^{-3} \text{ A}$). Portanto, o segundo pico catódico foi atribuído à reação de redução do oxigênio. Monticelli e colaboradores (1998), investigando por voltametria a corrosão do cobre em soluções simulando águas industriais aeradas aproximadamente neutras ou ácidas, verificaram a presença de um pico catódico largo e com aparência semelhante ao apresentado na Figura 4.24 em aproximadamente $-0,48 \text{ V}$ (Ag/AgCl) ($-0,45 \text{ V}$ na escala do eletrodo de calomelano saturado utilizada pelos autores). Os autores atribuíram o mesmo à redução do oxigênio, uma vez que ele desaparecia mediante desaeração da solução.

Além do mecanismo eletroquímico, discutido acima, a cuprita também pode ser originada a partir de processos puramente químicos. De acordo com Lago e colaboradores (2006), na presença de água, o CuCl pode ser hidrolisado fornecendo a cuprita segundo a reação (4.7) apresentada a seguir:



A hidrólise do CuCl_2^- também pode dar origem a cuprita (Deslouis et al., 1988a; Millet et al., 1995) que, de acordo com Milic e Antonijevic ocorre segundo a reação (4.8) (Milic e Antonijevic, 2009):



As reações (4.7) e (4.8) são muito importantes para a interpretação dos voltamogramas, já que reagentes gerados a partir da reação anódica de dissolução do cobre pelo cloreto (reações 4.1 e 4.2) podem se converter em cuprita que será reduzida durante a varredura catódica.

Todas estas fontes colaboram para a formação e espessamento da camada de cuprita confirmando sua contribuição no pico catódico dos voltamogramas apresentados na Figura 4.20.

Para a interpretação completa dos voltamogramas resta considerar a pequena onda anódica A'' observada na varredura na direção catódica dos voltamogramas apresentados na Figura 4.20. Finsgar e colaboradores (2007), estudando a corrosão do cobre em meio de NaCl 3%, verificaram a ocorrência de um pico de reativação anódica, semelhante ao pico A'', durante a varredura catódica. Os autores associaram este comportamento não usual à formação de filmes de produtos de corrosão pouco protetores durante a varredura anódica, ou então à presença de regiões onde o cobre não havia sido previamente corroído às quais passam a corroer depois da reversão da varredura. Pico semelhante também foi encontrado por Chialvo e colaboradores (1985) e que foi atribuído à exposição da superfície do cobre em regiões onde óxidos/hidróxidos de Cu(II) haviam sido reduzidos. Neste artigo, um pico catódico foi identificado antes do pico de reativação anódica, e que foi atribuído à redução destes óxidos/hidróxidos de Cu(II), logo é possível que o ombro C₃, identificado na Figura 4.20, seja originário deste processo. Zhang e colaboradores (2002), e Crousier e colaboradores (1988) também verificaram picos de reativação anódica em voltametrias cíclicas obtidas para o cobre em

solução de NaCl 1M e 3%, respectivamente, porém os autores não discutiram sua origem.

Ferreira e colaboradores (2004) apresentam uma série de possíveis reações de oxidação para o cobre na presença de diferentes ânions. A maioria delas leva à acidificação local do eletrólito (geração de H^+). Isto pode gerar filmes defeituosos e menos aderentes que podem também contribuir para a reativação anódica aparente nos voltamogramas da Figura 4.20.

O ombro C_2 deve ser originado da redução de espécies do cobre no estado de oxidação +2 (este ombro será evidenciado também nos resultados com as pátinas de cobre no microeletrodo com cavidade). Quanto ao ombro C_4 não foi possível estabelecer sua origem.

Para verificar a relação entre os processos anódicos e catódicos foram calculadas as áreas catódica e anódica nos voltamogramas. Para o cálculo da carga catódica fez-se a integral do pico C_1 , que resultou em 0,01579 AV como a velocidade de varredura é 50mV/s, a carga é $Q = 0,01579/0,05 = 0,32 \text{ A s} = 0,32 \text{ C}$. Para a parte anódica, a área analisada foi a mostrada na Figura 4.23, onde a somatória das áreas resultou em 0,02655, assim $Q = 0,2655/0,05 = 0,53 \text{ C}$. Com isso a razão entre carga anódica e catódica é 1,65, uma razão muito próxima daquela apresentada por Ferreira e colaboradores (2004) para o cobre em solução de 0,5M NaCl pH7 ($Q_a/Q_c=1,4$). O que significa que nem todas as espécies oxidadas durante a varredura anódica foram reduzidas.

A Figura 4.24 mostra os diagramas de Nyquist do cobre em solução de NaCl 0,5 M no E_{corr} , com diferentes velocidades de rotação do eletrodo, e que foram obtidos após aproximadamente 30 minutos de imersão no eletrólito teste. Os mesmos são muito semelhantes àqueles obtidos por Deslouis e

colaboradores (1988b) para o cobre puro imerso em solução aerada de NaCl 0,5 M e no potencial de corrosão, principalmente nas velocidades de rotação de 500 e 1000 rpm, sendo constituídos de dois arcos capacitivos pobremente resolvidos. Porém, na região de baixas frequências, os diagramas da Figura 4.24 apresentam uma componente indutiva suplementar não presente nos diagramas mostrados por Deslouis e colaboradores (1988b).

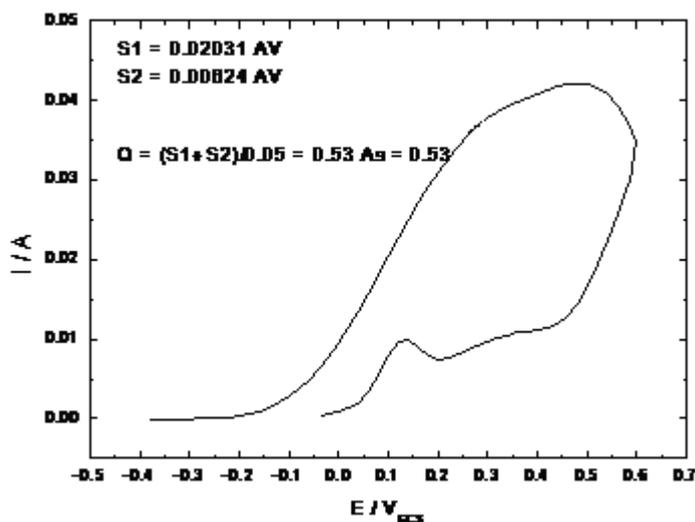


Figura 4.23 – Área do voltamograma cíclico, apresentado na Figura 4.19, a partir da qual foi calculada a carga anódica.

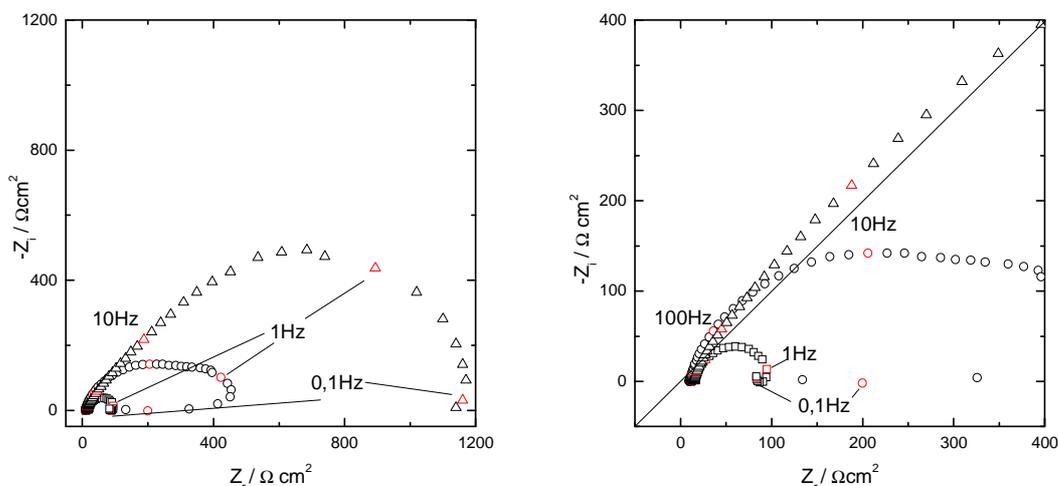


Figura 4.24 – Diagramas de Nyquist para o cobre em solução de NaCl 0,5M no E_{corr} com 0 (\square), 500 (o) e 1000 rpm (Δ) rpm. Diagramas obtidos após 30 minutos de imersão, tempo necessário para estabilizar o potencial.

De acordo com a interpretação clássica para estes fenômenos, o arco capacitivo em alta frequência é atribuído ao carregamento da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de cargas, enquanto o segundo arco capacitivo se deve a um processo controlado por difusão. A aparência achatada do arco alta frequência foi atribuída por Deslouis e colaboradores (1988b) a fenômenos de dispersão de constantes de tempo, porém, recentemente, Hernandez e colaboradores (2010), mostraram que uma contribuição de eletrodo poroso pode ser parcialmente responsável por este achatamento. Sendo que, anteriormente, o modelo de eletrodo poroso já foi demonstrado ser válido para explicar o comportamento de EIS de eletrodos de cobre imersos em solução de HCl (Barcia et al., 2002).

Os diagramas da Figura 4.24 mostram que conforme aumenta a velocidade de rotação do eletrodo a impedância do sistema torna-se mais elevada. Entretanto os diagramas de impedância obtidos por Deslouis e colaboradores (1988b) para o cobre puro, em condições extremamente semelhantes às utilizadas no presente trabalho, mostraram diminuição da impedância com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo. A única diferença aparente entre o procedimento adotado neste trabalho e aquele utilizado por estes autores foi que, no trabalho de Deslouis e colaboradores (1988b), o eletrodo permaneceu imerso na solução durante 16 horas, sendo a rotação aplicada apenas antes dos ensaios de impedância, que foram iniciados quando o potencial atingiu o estado estacionário após o início da rotação. Por sua vez, no procedimento adotado no presente trabalho, o eletrodo permaneceu sob condição de rotação constante, e os diagramas de impedância foram obtidos tão logo o potencial de corrosão atingiu o estado

estacionário (após aproximadamente 30 minutos de imersão), estas diferenças nas condições experimentais podem afetar o crescimento do filme superficial de produtos de corrosão.

No potencial de corrosão, existem duas componentes em paralelo, a anódica e a catódica. O diagrama obtido mostra que o comportamento anódico predomina (comparando com os resultados da tese em andamento (2011) de Zoulikha Khiati a 1000 rpm). O tempo de imersão influencia na espessura da camada de produto de corrosão formada na superfície do cobre, composta por Cu_2O e CuCl . Após 30 minutos de imersão, supõe-se que a camada de produtos de corrosão não está ainda em estado estacionário, portanto os diagramas de impedância caracterizam um sistema que está em evolução. A presença da componente indutiva BF é indicativa da presença de espécies adsorvidas.

A hipótese levantada para explicar as diferenças encontradas é que, enquanto no trabalho de Deslouis e colaboradores (1988b), devido ao elevado tempo de imersão em estado estacionário, a camada de CuCl já esteja recobrendo uma percentagem importante da superfície do eletrodo, fazendo com que a difusão do complexo formado pela reação (4.2) seja a etapa controladora da velocidade de reação. Nesta condição, com grande recobrimento superficial, o aumento da velocidade de rotação do eletrodo afasta os complexos da interface deslocando esta reação para a direita e diminuindo a impedância. Ao mesmo tempo a chegada de cloretos favorece a recomposição da camada – reação (4.1) – e a formação do complexo a partir do CuCl relativamente abundante na superfície. Porém esta reação só irá ocorrer nos locais em que houve dissolução da camada pela reação 4.2, o que

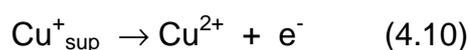
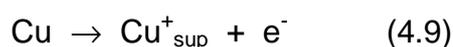
é favorecido pelo aumento da velocidade de rotação do eletrodo. Por outro lado, nas condições empregadas para a obtenção dos diagramas apresentados na Figura 4.24, supõe-se que a camada de CuCl ainda não esteja formada, ou que o recobrimento superficial com esta espécie seja extremamente baixo. Desta maneira, o aumento da velocidade de rotação do eletrodo aumenta o transporte de Cl⁻ até a interface, essencial para a formação da camada de CuCl, aumentando o recobrimento superficial e contribuindo para o aumento da impedância. Magaino (1997), estudando a corrosão do cobre em água de chuva, também verificou, em algumas das condições estudadas, um aumento da impedância com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo, o que foi atribuído ao aumento do transporte de espécies aniônicas até a superfície do eletrodo de cobre, que se combinavam com os íons cúpricos, formando um complexo adsorvido, em um mecanismo semelhante à reação (4.1) apresentada anteriormente. Além do mais, em meio neutro, o oxigênio pode oxidar o cobre formando óxidos cuproso e cúprico. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo aumenta também o aporte de oxigênio favorecendo a formação destes óxidos. Logo, o aumento da impedância pode também ser parcialmente atribuído à possível formação de óxidos.

Um último aspecto a ser abordado com relação aos diagramas de impedância da Figura 4.24 é a presença do arco indutivo BF (os diagramas foram obtidos em tréplica e este aspecto estava presente em todos eles). Para diversos metais a existência de arcos indutivos BF é associada à presença de intermediários adsorvidos (Barcia et al., 1993; Lenderink et al., 1993; D'Elia et al., 1996; Aoki et al., 2001). Alguns autores citam que a dissolução do cobre em meio de cloretos passa pela formação de um intermediário adsorvido (CuCl_{ads})

(Milic e Antonijevic, 2009), os resultados apresentados na Figura 4.24 indicam a existência de tal processo, os quais seriam efetivos durante as primeiras horas de imersão, enquanto a camada de CuCl ainda não se encontra completamente desenvolvida.

4.2.1.2 Cobre em solução de Na₂SO₄ 0,5 M

O mecanismo de eletrodeposição/dissolução do cobre é dependente do meio. Com relação ao comportamento anódico (dissolução), especialmente na ausência de halogenetos, como cloreto, está bem estabelecido na literatura que o metal, ao se oxidar, pode formar íons mono e divalentes. Para meios contendo sulfato, vários mecanismos de dissolução têm sido propostos, mas é de aceitação geral que estes processos começam com a formação de íons Cu⁺ que posteriormente passam a Cu²⁺ (Cordeiro et al., 1993; Mankowski et al., 1997; Scendo, 2007):



Em geral a reação (4.9) é considerada como muito mais rápida que a (4.10) (Scendo, 2007), principalmente nas proximidades do potencial de corrosão (Cordeiro et al., 1993).

Como discutido na revisão de literatura, ainda pode ocorrer a reação de dismutação do Cu(I) (Rahmouni, 2005):



Podem ocorrer também reações entre o Cu(I) e produtos da reação de redução do oxigênio (Andersen et al., 1975), acelerando a corrosão. Portanto como já discutido na revisão da literatura, o íon cobre majoritariamente presente em solução aquosa será sempre o divalente.

Com relação à formação de brocantita a partir de soluções contendo sulfato. Os trabalhos consultados mostram que este sulfato de cobre é formado principalmente a partir da oxidação da cuprita (Fitzgerald et al., 1998; Ferreira et al., 2004), embora Ferreira e colaboradores (2004) indiquem que o mesmo pode ser formado a partir da reação (4.12) apresentada a seguir, e cujo potencial de equilíbrio padrão é - 0,189 V(ESS) (+0,451 V(EPH)).



Por outro lado, diagrama de solubilidade-pH apresentado por Grujicic e Pesic para o sistema aquoso íons cúprico-sulfato (Grujicic e Pesic, 2002) mostra que a precipitação de sulfatos de cobre só é possível quando a concentração de íons cúprico em solução é bastante elevada. O que, de uma certa maneira, explica o longo tempo necessário para a formação das pátinas de sulfato (Fitzgerald et al., 1998).

Considerando que durante os ensaios voltamétricos a superfície do cobre não se encontra recoberta com cuprita, que os íons cúpricos presentes em solução são provenientes apenas da corrosão do substrato, e que, como poderá ser verificado abaixo, o potencial efetivo aplicado ao eletrodo de cobre é apenas ligeiramente superior ao potencial de equilíbrio da equação (4.12), a possibilidade de formação da brocantita não será considerada. No que diz

respeito à posnjaquita, a mesma só é formada preferencialmente em pHs ácidos (Fitzgerald et al., 1998), o que não é o caso para o eletrólito empregado.

A Figura 4.25 apresenta os voltamogramas do cobre obtidos com velocidade de varredura de 50 mV/s logo após imersão em solução 0,5 M de Na_2SO_4 . A janela de potencial utilizada foi entre -0,8 V e +0,6 V(ESS), com a varredura sendo iniciada no sentido catódico a partir de 0 V(ESS). Na Figura estão apresentados 5 diagramas obtidos sequencialmente e que, praticamente, se sobrepõem, estando também representados os voltamogramas onde o efeito da queda ôhmica (5Ω) sobre o potencial aplicado ao eletrodo foi corrigido.

Na janela de potencial investigada os voltamogramas são caracterizados, na região anódica, pelo aumento linear da corrente com o potencial, o que pode indicar a formação de um filme sob controle de resistência ôhmica. Porém, quando da inversão da varredura de anódica para catódica ocorre apenas uma pequena histerese na curva, não ocorrendo queda significativa na corrente anódica, o que, se acontecesse, indicaria que grande parte da superfície estaria recoberta por um filme, com o controle do processo sendo a resistência da solução contida nos poros do filme (Taconi et al., 1974). Desta maneira, os resultados encontrados indicam que, nas condições empregadas, não ocorre a formação de um filme superficial protetor, e que o eletrodo corrói como se sua superfície estivesse nua. Portanto, o mais provável é que, durante a varredura anódica, embora possa haver a formação de algum filme muito fino de sal, o principal processo seja a dissolução do cobre sem qualquer interferência importante deste filme, se o mesmo existir. Para os voltamogramas apresentados, a relação entre carga anódica (Q_A) e a carga

catódica (Q_C) é de aproximadamente 60, o que mostra que grande parte do cobre oxidado fica solubilizado sob a forma iônica.

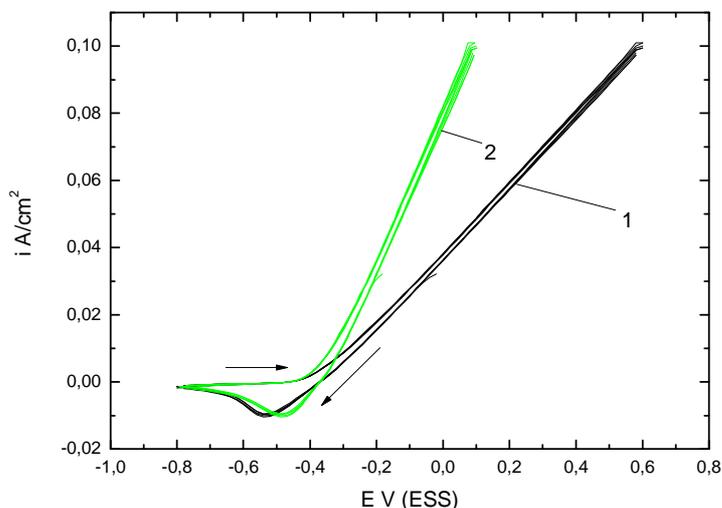


Figura 4.25 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de Na_2SO_4 0,5 M. Início da varredura em 0 V a -0,8 V e depois até 0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Em preto (curva 1) os dados originais (sem compensação da queda ôhmica) e em verde (curva 2) diagramas corrigidos para a queda ôhmica (5Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do cobre na solução.

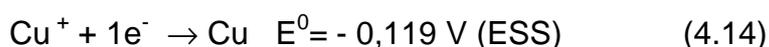
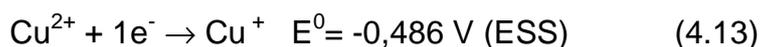
Jardy e colaboradores (1992) investigaram a corrosão do cobre em meio de Na_2SO_4 0,1 M acidificado para pH 1,5 usando microbalança a quartzo. Os autores determinaram que sob condições de baixas densidades de corrente (tipicamente da ordem de $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) o cobre dissolve sob a forma de íons monovalentes. Por outro lado, sob condições de elevadas densidade de corrente (da ordem de $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$), íons divalentes são formados. A comparação destes valores de corrente com aqueles apresentados na Figura 4.25 confirma que, na solução em estudo, a dissolução do cobre ocorre via formação de íons divalentes.

O pico catódico, de pequena intensidade, observado na Figura 4.25, deve estar relacionado com a redução de espécies de cobre na forma do filme

fino e/ou à redução de íons presentes nas proximidades da interface. Voltamogramas obtidos sob controle hidrodinâmico (500 rpm), confirmaram que este pico deve estar associado apenas à redução dos íons dissolvidos nas proximidades da interface, uma vez que a imposição da rotação causou o desaparecimento do mesmo, provavelmente pelo transporte das espécies iônicas formadas para o interior da solução.

Com relação a este processo, redução de íons cobre, desde o trabalho de Conway e Bockris (1961), que demonstraram que energias muito elevadas estariam envolvidas na deposição de cobre a partir da redução direta de íons Cu^{2+} , que se aceita que o processo ocorre em duas etapas monoelétrônicas, que, segundo Vazques-Arenas (2010), pode ou não envolver a formação de um intermediário adsorvido ($\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$).

As reações (4.13) e (4.14) apresentam o potencial de equilíbrio padrão para as etapas monoelétrônicas envolvidas na deposição do Cu (Rahmouni, 2005):



Considerando as atividades das espécies iônicas em solução como sendo de 10^{-6} , uma vez que nenhuma delas estava previamente presente na solução, e aplicando a equação de Nernst, os potenciais de equilíbrio para as reações (4.13) e (4.14) são iguais, respectivamente, a $-0,486 \text{ V (ESS)}$ e $-0,473 \text{ V (ESS)}$, estando ambos muito próximos do potencial de pico apresentado na Figura 4.24, que foi de aproximadamente $-0,480 \text{ V (ESS)}$, após a correção da

queda ôhmica. Portanto, o pico catódico pode estar associado a qualquer uma das reações, ou a ambas.

Considerando o que foi discutido anteriormente neste sub-item, e também na revisão de literatura, que os íons Cu^+ praticamente não são estáveis em solução aquosa, e admitindo que a concentração deste íon nas proximidades da interface é $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (valor utilizado nos cálculos envolvendo a equação de Nernst quando uma espécie iônica não está presente em solução), uma estimativa da quantidade de íons Cu^{2+} nas proximidades da interface pode ser realizada levando-se em conta o valor do potencial onde a onda catódica se inicia na Figura 4.25 (aproximadamente $-0,330 \text{ V(ESS)}$). Admitindo que a reação (4.13) é o primeiro processo que ocorre quando se inicia a redução, e aplicando a equação (4.15 – Eq. de Nernst), o valor calculado para a concentração de Cu^{2+} foi de $4,35 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + \frac{R.T}{n.F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} \right) \quad (4.15)$$

Onde:

- $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ → potencial onde se inicia a onda catódica na Figura 4.24 ($-0,330 \text{ V(ESS)}$);
- $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ}$ → potencial de equilíbrio padrão para a reação (4.13) ($-0,486 \text{ V(ESS)}$);
- a_{Cu^+} → atividade do íon Cu^+ próximo a interface (10^{-6} mol L);
- n → número de elétrons envolvidos no processo redox (1);
- F → constante de Faraday (96500 C);
- R → constante dos gases ($8,3147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

- $T \rightarrow$ temperatura absoluta (298 K).

A Figura 4.26 (a) e (b) apresenta, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode para amostras de cobre imersas em solução de sulfato de sódio 0,5 M. A resposta de impedância foi acompanhada durante 48 horas. Com o aumento do tempo de imersão os diagramas mostraram um ligeiro aumento da impedância, o que pode estar relacionado ao desenvolvimento de um filme de produtos de corrosão, provavelmente de cuprita.

A observação dos diagramas de ângulo de fases de Bode indica que os fenômenos que ocorrem na interface devem ser bastante diferentes à medida que o tempo de imersão aumenta. Para períodos curtos de imersão, é possível visualizar uma constante de tempo em altas frequências, indicando elevada atividade superficial, o que está de acordo com os resultados dos ensaios voltamétricos realizados logo após a imersão do eletrodo na solução. Por outro lado, com o aumento do tempo de imersão, as constantes de tempo são deslocadas para frequências mais baixas indicando um decréscimo na atividade corrosiva, o que é consistente com o desenvolvimento de um filme de produto de corrosão sobre a superfície.

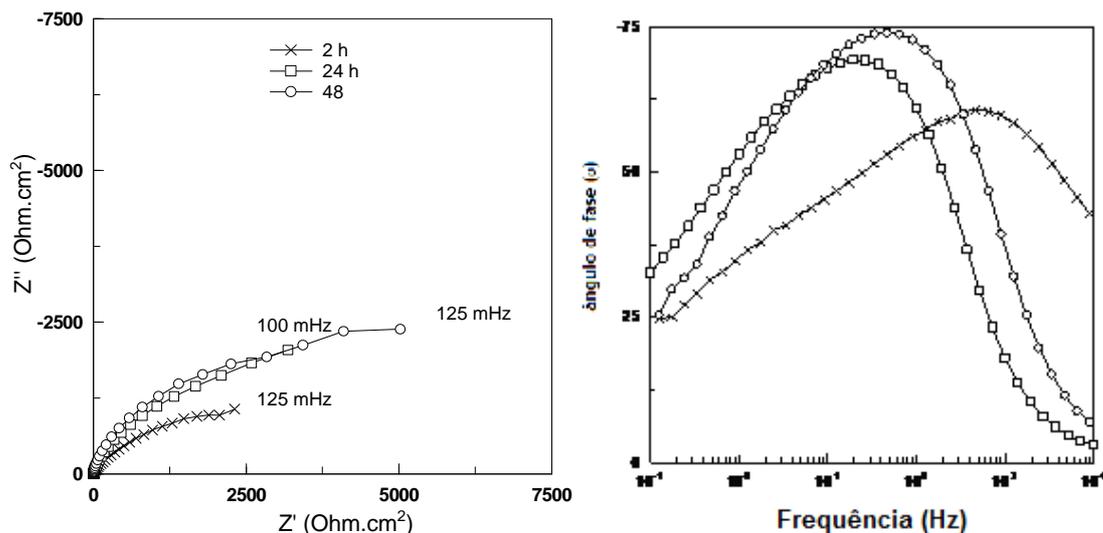


Figura 4.26 – Diagramas de impedância para o cobre em solução de Na_2SO_4 0,5 M no E_{corr} . Diagramas obtidos após diferentes períodos de imersão.

Os resultados de impedância obtidos para o eletrodo de cobre em solução Na_2SO_4 0,5 M após duas horas de imersão foram ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado na Figura 4.27. No mesmo R_s e R_{tc} , representam, respectivamente, a resistência do eletrólito e a resistência de transferência de cargas, enquanto R_2 está associado à resistência de um processo em solução. Por sua vez as duas capacitâncias foram substituídas por elementos de fase constante (CPE) cujos valores e significados físicos serão discutidos a seguir.

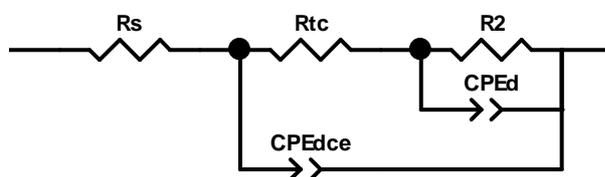


Figura 4.27 – Circuito Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância do cobre após duas horas de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5 M.

A impedância associada a um CPE pode ser calculada pela Eq. (4.16) (Zoltowski, 1998), onde a unidade associada a Q é $Fcm^{-2}s^{(\alpha-1)}$. No ajuste de diagramas de impedância com circuitos equivalentes é comum a substituição de capacitores por CPEs, uma vez que a superfície exposta não pode ser considerada como completamente homogênea, e existe uma distribuição das capacitâncias em torno de um valor médio. A Figura 4.28 adaptada a partir do trabalho de Huang e colaboradores (Huang et al., 2007), mostra um esquema simplificado de distribuição de um conjunto de circuitos R//C ao longo da superfície de um eletrodo, os mesmos são associados a respostas locais. Observa-se que, em função de variações nas propriedades locais, pode existir uma distribuição nos valores de R e de C em torno de valores médios, portanto nem todos os capacitores locais irão apresentar o mesmo valor de capacitância. Em um ensaio de impedância utilizando um eletrodo macroscópico um valor médio de todas estas propriedades é obtido, o que gera diagramas deformados e respostas do tipo CPE.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(j\omega)^\alpha} \text{ (Eq. 4.16) (Zoltowski, 1998)}$$

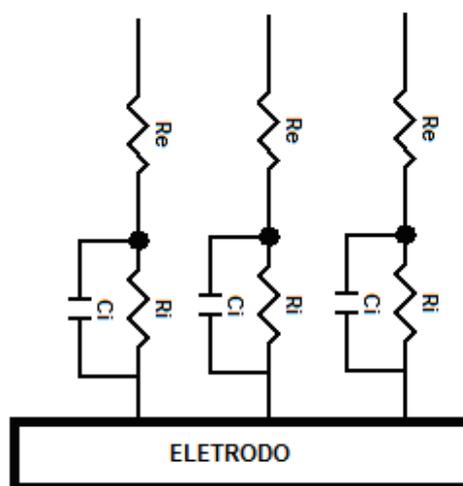


Figura 4.28 – Representação esquemática de uma distribuição de impedâncias locais ao longo da superfície de um eletrodo. R_e representa a resistência da solução, C_i e R_i representam respostas locais distribuídas. Adaptado de Huang e colaboradores (2007).

Os valores obtidos para os elementos passivos do circuito a partir do ajuste realizado estão apresentados na Tabela 4.4, juntamente com os erros associados à estimativa de cada um deles, que foram inferiores a 10%. A comparação entre o ajuste e um diagrama experimental está apresentada na Figura 4.29. Para melhorar a qualidade do ajuste os três últimos pontos em baixa frequência (BF) do diagrama experimental não foram considerados, e, portanto, não estão apresentados nesta Figura. Observa-se um excelente acordo entre os resultados experimentais e os valores ajustados.

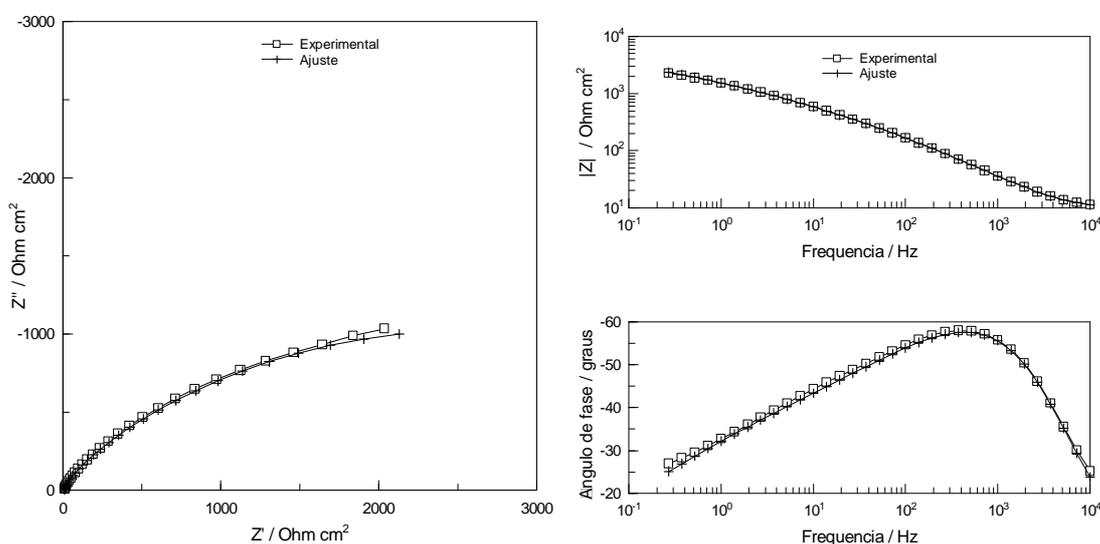


Figura 4.29 –Diagrama de impedância para o cobre em solução de Na_2SO_4 0,5M no E_{CORR} , após 2 horas de imersão e o seu respectivo ajuste com o circuito equivalente da Figura 4.27.

Tabela 4.4 – Valores dos elementos passivos obtidos para o ajuste do diagrama de impedância para o cobre após 2 horas de imersão na solução de Na_2SO_4 , pelo circuito equivalente da Figura 4.27.

R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dce} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)}$)	α_1	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_d ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)}$)	α_2	Chi- quadrado
9.1	54,31	11,2	0,89	5300	200	0,45	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Fixo	8,9	0,94	fixo	1,84	2,76	fixo	Erro %

Analisando os valores dos elementos resistivos apresentados na Tabela 4.4 e suas relações com os fenômenos interfaciais, observa-se que a

resistência de transferência de cargas apresenta valor bem inferior ao elemento resistivo 2, que deve estar relacionado a um processo difusional, como será discutido nos parágrafos que se seguem.

No resultado dos ajustes, o valor do CPE associado ao carregamento da dupla camada elétrica (CPE_{dce}) foi da ordem de $10 \mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)}$, o que é compatível com esta propriedade, usualmente $5 \cdot 10^{-5} \text{ Fcm}^{-2}$, (Orazem et al., 2006) por sua vez o expoente (α) de 0,89 indica um desvio aceitável em relação ao valor que seria adequado para um capacitor puro. Em trabalho recente Jorcin e colaboradores (2006b) apresentaram uma discussão a respeito das possíveis origens da distribuição de capacitâncias encontradas em medidas de impedância. Baseados em considerações de natureza física os autores identificaram dois tipos de distribuição 2-D, resultante da distribuição de potencial e de corrente ao longo da superfície do eletrodo ou de processos lentos de adsorção de espécies carregadas, e 3-D, resultante de efeitos normais à superfície do eletrodo como rugosidade, porosidade e composição variável de um revestimento. Levando-se em conta esta classificação e as características do eletrodo de cobre que está sendo estudado, é provável que a distribuição de capacitâncias seja do tipo 2-D e que tenha origem em heterogeneidades locais na superfície do eletrodo.

O segundo CPE (CPE-d) apresentou expoente igual a 0,45, o que mostra que o mesmo pode ser associado a processos de difusão. Tendo em vista as reações interfaciais discutidas anteriormente, este processo pode ser tanto a difusão do oxigênio até a superfície do eletrodo, como a difusão de Cu^{2+} para o interior da solução. É importante frisar que, para estes elementos de circuito, tentou-se também um ajuste usando um elemento de Warburg, porém

o ajuste do diagrama ao experimental ficou pobre, mesmo considerando que os erros obtidos para a estimativa dos elementos passivos eram da mesma ordem de grandeza daqueles apresentados na Tabela 4.4. De acordo com Campestrini e colaboradores (2001) quando a resistência de difusão se torna muito elevada (no artigo destes autores a mesma foi da ordem de 10^3) o elemento de Warburg pode ser substituído adequadamente por um par R//Q com expoente próximo a 0,5. Na Tabela 4.4 o elemento resistivo associado ao segundo CPE (CPE-d) teve valor de $5000 \Omega \text{ cm}^2$.

O fato de nos diagramas apresentados na Figura 4.29 ter sido necessário apagar os três últimos pontos BF para melhorar a qualidade do ajuste, indica que, possivelmente, outras reações eletroquímicas estão contribuindo para a resposta de impedância do sistema. No potencial de corrosão, onde foram realizados os experimentos, tem-se a ocorrência dos processos anódico e catódico, os dois podendo contribuir para a resposta observada. Lu e colaboradores (2010), investigando a corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico 0,5 M obtiveram, em solução desaerada, diagramas de impedância muito semelhantes aos apresentados na Figura 4.26, tanto em forma como em valores de impedância. Os autores ajustaram os resultados experimentais usando um circuito equivalente muito mais complexo que o apresentado na Figura 4.27, onde foi considerada a resistência de transferência de cargas do O_2 (atribuída ao oxigênio residual). Diversas tentativas foram feitas para ajustar os resultados experimentais obtidos neste estudo com um circuito equivalente semelhante ao utilizado por Lu e colaboradores (2010), porém, apesar de termos conseguido resultados muito satisfatórios em algumas tentativas, os erros associados a estimativa dos

elementos passivos foram extremamente elevados, o que levou ao descarte das tentativas.

4.2.1.3 Cobre em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M

A Figura 4.30 apresenta os voltamogramas obtidos para o cobre imerso em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M com e sem a correção da queda ôhmica (5Ω). A comparação desta Figura com a Figura 4.25 indica que o mecanismo de corrosão do cobre nesta solução deve ser semelhante ao da solução de Na_2SO_4 0,5M, ou seja, via formação de íons Cu^{2+} que, posteriormente, são reduzidos, sendo que grande parte dos íons formados durante a varredura anódica não são reduzidos durante a varredura catódica.

Na Figura 4.31 os voltamogramas experimentais nas soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M e de Na_2SO_4 0,5 M são comparados. Observa-se que a corrente anódica na solução contendo íons amônio foi superior, indicando uma dissolução mais rápida do cobre. A única diferença entre as composições das duas soluções são os cátions que se combinam com os íons sulfato. Na solução contendo amônio o seguinte equilíbrio pode ocorrer:



Portanto, nesta solução, existe amônia dissolvida. Lobnig e colaboradores (1994) propõem que o cobre pode ser oxidado pelo NH_3 através de uma das reações a seguir:



Logo nesta solução as reações (4.18a) e (4.18b) podem ocorrer concomitantemente às reações de dissolução do cobre ((4.9) e (4.10)) contribuindo para acelerar a corrosão a corrosão do metal.

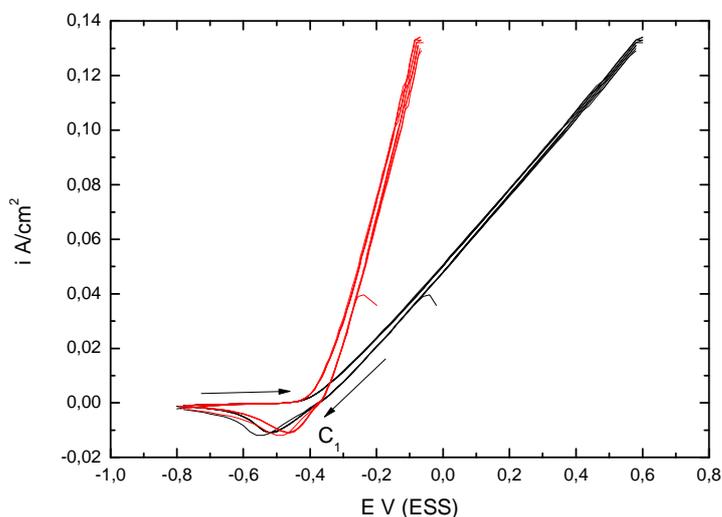


Figura 4.30 – Voltamogramas cíclicos para o cobre em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Início da varredura em 0 V a -0,8 V e depois até 0,6 V; com velocidade de varredura de 50 mV/s. Voltamogramas sem compensação da queda ôhmica em preto e com compensação da queda ôhmica em vermelho (5Ω).

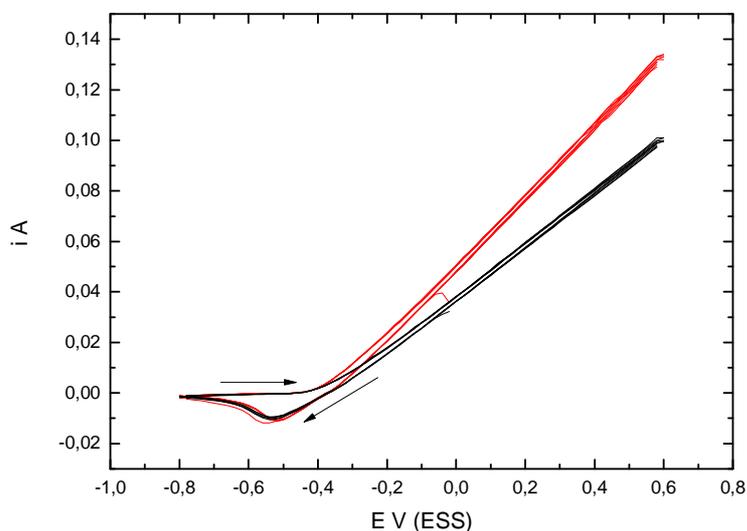
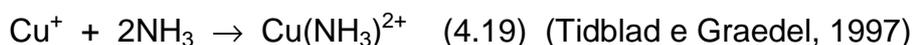


Figura 4.31 – Voltamogramas do cobre em solução de Na_2SO_4 0,5 M (preto) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M (vermelho), começando em 0V a -0,8 V até 0,6 V; com varredura de 50 mV/s.

Além do mais, de acordo com Tidblad e Graedel (1997) na presença de NH_3 pode ocorrer a complexação química dos íons cuprosos pela reação (4.19). Esta reação também contribui para acelerar a corrosão do cobre pois consome íons Cu^+ e desloca para a direita o equilíbrio da reação (4.9).



Os picos catódicos dos voltamogramas da Figura 4.31 possuem aproximadamente a mesma área, indicando que a mesma quantidade de íons cobre é reduzida nas duas soluções. Como as condições hidrodinâmicas empregadas foram as mesmas, é possível supor que o excesso de cobre oxidado durante a varredura anódica na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ encontra-se complexado.

A Figura 4.32 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos no E_{corr} após diferentes tempos de imersão, 30 minutos, 1 hora e 2 horas no eletrólito teste. Nota-se dois arcos capacitivos bastante achatados sendo que aquele em BF indica um controle por difusão. Pode-se descrever a interface por duas zonas de atividades diferentes. Inicialmente, na região em altas frequências, têm-se os fenômenos de transferência de carga na superfície, que não se encontra recoberta com produtos de corrosão protetores (ver análise dos voltamogramas para o Na_2SO_4), e na região de baixas frequências um fenômeno controlado por transporte. Luo e colaboradores (1997), ao estudar a dissolução do cobre em pasta fluída (*slurry*) contendo diferentes sais de amônio, propuseram que com eletrólito estacionário e em concentrações elevadas de amônio a corrosão do cobre era controlada pela reação de redução do oxigênio. Estes mesmos autores também verificaram que, nas proximidades do potencial de corrosão, a reação de oxidação do cobre também

é controlada por difusão, porém a corrente limite é mais elevada. Logo, segundo estes autores, o processo difusional limitante é a difusão do oxigênio.

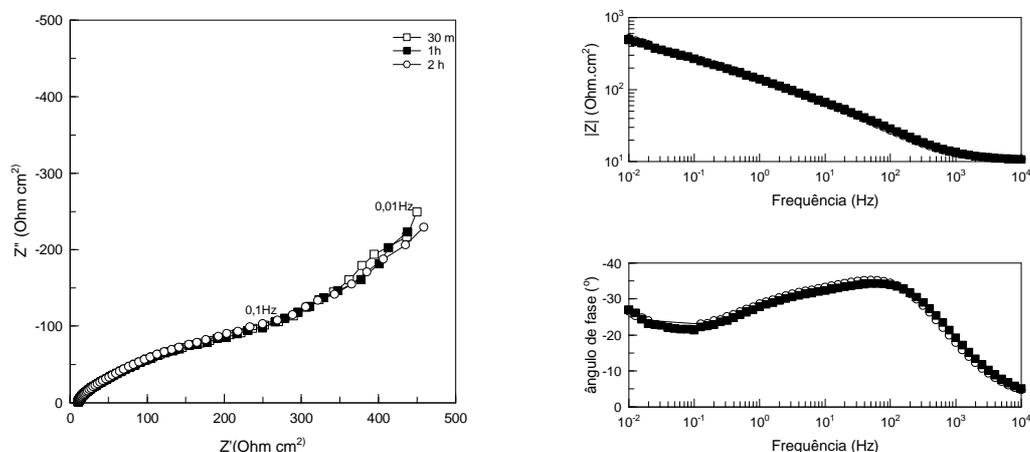


Figura 4.32 – Diagramas de impedância para o cobre em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 30 minutos, 1 hora, 2 horas de imersão.

Apesar de no diagrama de Nyquist da Figura 4.33 ficar evidente a existência de apenas duas constantes de tempo capacitivas, a análise do diagrama de ângulo de fases de Bode mostra a existência de três constantes de tempo no domínio de frequência investigado. A Figura 4.34 apresenta o diagrama de Nyquist para o cobre após duas horas de imersão na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Na mesma encontram-se traçadas três retas, estando indicados os ângulos entre as mesmas e o eixo real. Cada uma delas está relacionada com as constantes de tempo identificadas no diagrama de ângulo de fases, e o significado físico das mesmas será discutido separadamente partindo da região de altas para baixas frequências.

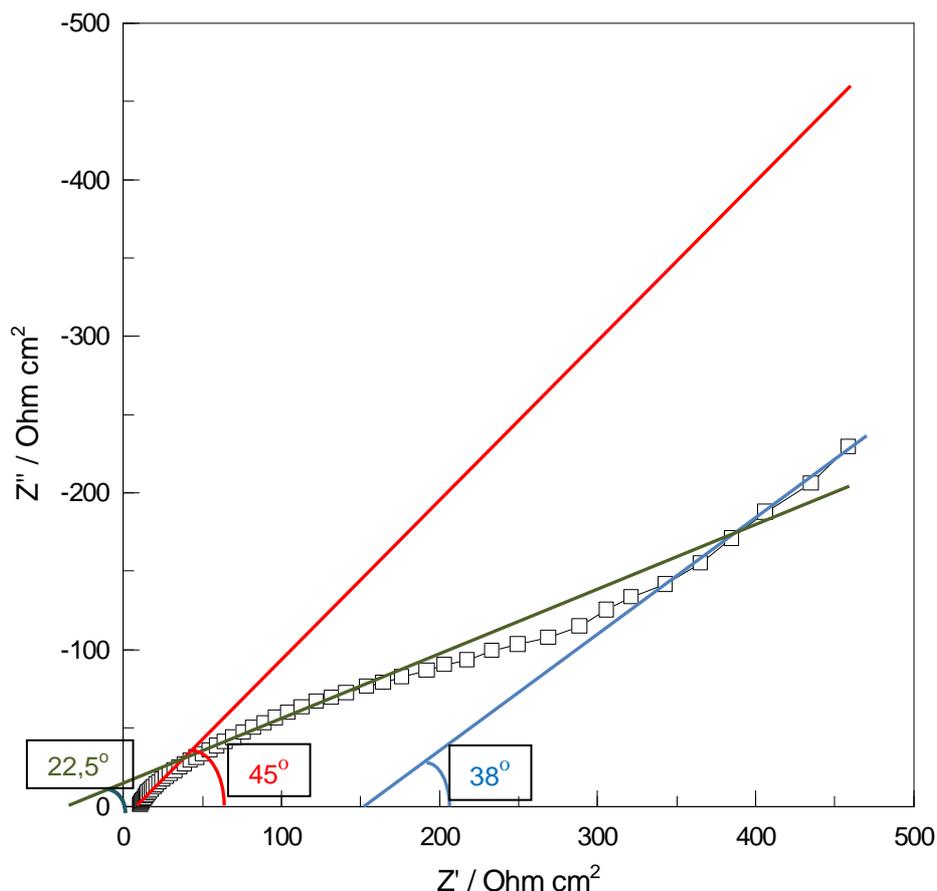


Figura 4.33 – Diagrama de Nyquist para o cobre após duas horas de imersão na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Na Figura estão indicados os ângulos entre cada uma das retas e o eixo real.

Na região de altas frequências da Figura 4.33 verifica-se que o arco capacitivo faz um ângulo de 45° com o eixo real indicando um comportamento do tipo Warburg. Porém a faixa de frequência na qual este fenômeno acontece é da ordem de dezena a centenas de kHz, é incompatível com fenômenos difusionais, sendo estas frequências características do carregamento da dupla camada elétrica em paralelo com o processo de transferência de cargas. Na década de 60 De Levie (1963; 1964; 1965; 1967), partindo de observações experimentais, desenvolveu um modelo matemático para explicar o comportamento de impedância de eletrodos porosos. Apesar de baseado em uma série de hipóteses simplificadoras, o modelo desenvolvido por este autor

tem sido aplicado com sucesso para interpretar os resultados de impedância de diversos sistemas eletroquímicos.

De acordo com o modelo desenvolvido por de Levie a impedância em um poro cilíndrico é dada por (De Levie, 1967):

$$Z_P = \sqrt{R_C \cdot Z_0} \cdot \coth\left(\frac{l_C}{\lambda}\right) \quad \text{com} \quad \lambda = \sqrt{\frac{Z_0}{R_C}} \quad (4.20)$$

Onde:

$Z_P \rightarrow$ impedância de um poro cilíndrico (Ω);

$R_C \rightarrow$ resistência, por unidade de comprimento, do eletrólito no interior do poro ($\Omega \text{ cm}^{-1}$);

$Z_0 \rightarrow$ impedância, por unidade de comprimento, do eletrodo plano desenvolvido na parede do poro cilíndrico ($\Omega \text{ cm}$);

$l_C \rightarrow$ profundidade do poro (cm);

$\lambda \rightarrow$ profundidade de penetração do sinal ac no interior do poro (cm).

Um conceito importante para compreender a resposta de impedância de um eletrodo poroso é o de profundidade de penetração do sinal (λ), que corresponde à fração da parede do poro que participa efetivamente do processo de carregamento (De Levie, 1963). Quando a profundidade do poro (l_C) é muito maior que a profundidade de penetração do sinal (λ), o termo em co-tangente na equação (4.20) tende para a unidade, e a impedância (Z_P) torna-se proporcional à raiz quadrada da impedância de um eletrodo plano (equação 4.21).

$$Z_P = \sqrt{R_C \cdot Z_0} \quad (4.21)$$

Por sua vez quando $(l_c/\lambda < 0,3)$ o termo em co-tangente tende para (l_c/λ) e a impedância pode ser calculada pela equação (4.22), sendo proporcional à resposta de um eletrodo plano (Candy et al., 1981).

$$Z_p = \frac{Z_0}{l_c} \quad (4.22)$$

Se a equação (4.21) for válida em toda a faixa de frequência investigada diz-se que o eletrodo se comporta como um eletrodo poroso com profundidade de poros semi-infinita.

A partir do apresentado acima, pode-se concluir que os ângulos de fase associados ao comportamento de eletrodo poroso correspondem à metade daqueles exibidos por um eletrodo plano. Portanto, a resposta de impedância em altas frequências verificada na Figura 4.32 e detalhada na Figura 4.33 corresponde àquela de um eletrodo poroso. No arco capacitivo, o ângulo de fases de 90° , normalmente associado ao capacitor correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, encontra-se dividido por dois. Portanto, o arco capacitivo AF corresponde ao carregamento da dupla camada elétrica no interior dos poros do eletrodo de cobre.

Com relação à segunda constante de tempo, em frequências intermediárias, e correspondendo à região onde o diagrama de Nyquist faz um ângulo de aproximadamente $22,5^\circ$ com o eixo real, a mesma corresponde a um processo difusivo no interior dos poros. Da mesma forma que para os fenômenos capacitivos, de Levie (1964) demonstrou que o ângulo de fase de um processo difusivo no interior de um poro corresponde à metade daquele usualmente encontrado para difusão em um eletrodo plano (45°). De acordo

com o que já foi discutido anteriormente este processo corresponde à difusão do oxigênio (Luo et al., 1997).

Chega-se à terceira região, em baixas frequências, onde os pontos experimentais do diagrama de Nyquist fazem um ângulo próximo de 45° com o eixo real, indicando um comportamento clássico de Warburg. Diversos trabalhos da literatura têm demonstrado que comportamento misto eletrodo poroso-eletrodo plano pode ser observado em um mesmo diagrama de impedância (Diard et al., 1998; Matos et al., 2001; Hernandez, 2011 no prelo). Isto ocorre quando os poros formados não são semi-infinitos. Assim, na região de altas frequências, quando a perturbação é muito rápida, o sinal *ac* não consegue penetrar em todo o poro, e a impedância “vê” os poros do eletrodo como sendo semi-infinitos, tem-se nesta faixa de frequência uma resposta de eletrodo poroso. À medida que a frequência diminui, a penetração do sinal aumenta. Se o poro não for de fato semi-infinito, a partir de um certo valor de frequência o sinal *ac* penetra todo o poro (passando a valer a relação (4.22)) e a resposta do sistema passa a ser igual àquela exibida por um eletrodo plano. Matematicamente, Song e colaboradores (1999) demonstraram que a resposta de impedância de um eletrodo poroso depende da distribuição da profundidade dos poros, assim quanto mais rasos os poros maior a frequência na qual a resposta de impedância se desvia daquela típica de um eletrodo poroso (ângulos de fases pela metade) para aquela de um eletrodo plano.

A partir do discutido acima se propõe que a terceira constante de tempo corresponde ao mesmo fenômeno difusivo responsável pela constante de tempo em frequências intermediárias e que nesta faixa de frequência houve a transição eletrodo poroso-eletrodo plano.

4.2.2 Comportamento eletroquímico do cobre recoberto com pátina de sulfato

Uma vez terminada a caracterização eletroquímica do eletrodo de cobre recém-lixado nas diferentes soluções, o próximo passo foi estudar o comportamento eletroquímico do metal recoberto com a pátina de sulfato, produzida segundo a metodologia descrita no item 3.2, nos mesmos meios. Para facilitar a interpretação dos resultados experimentais apresenta-se a Figura 4.34, que mostra um esquema do corte transversal da pátina. Sendo que a camada de óxido (cuprita (Cu_2O)) é compacta, mas pode apresentar defeitos, e a camada de sulfato (brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$)) é porosa. Ou seja, nesta seção será considerado que o cobre metálico estará em contato com a solução apenas através de eventuais defeitos da camada de óxido.

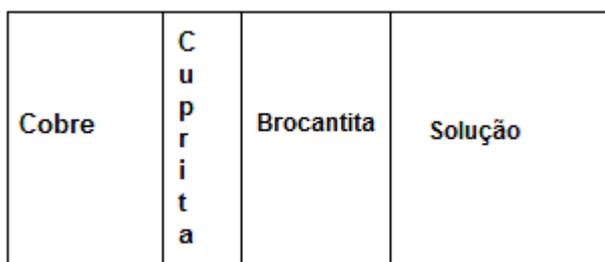


Figura 4.34 – Figura ilustrativa do corte transversal do eletrodo de cobre recoberto com a pátina de sulfato.

4.2.2.1 Cobre com pátina em solução de NaCl 0,5 M

A Figura 4.35 apresenta os voltamogramas, com e sem a correção da queda ôhmica de 5Ω , para o cobre recoberto com camada de brocantita e imerso na solução de NaCl 0,5 M. As curvas foram obtidas com velocidade de varredura de 200 mV/s (por um erro experimental, pois todas as outras estão com 50mV/s), após 2 horas de imersão, na janela de potencial entre -1,00V e +1,00V (Ag/AgCl), com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir do 0

V (Ag/AgCl). Os voltamogramas apresentam um pico catódico largo, com pico em aproximadamente $-0,25\text{V}$ (Ag/AgCl), o que pode indicar a sobreposição de mais de um processo, e dois picos anódicos bem definidos, $+0,05\text{V}$ e $+0,30\text{V}$ (Ag/AgCl), sendo que todos eles aumentam de intensidade com o número de ciclos, o que indica a ativação do eletrodo, já que ocorre aumento da carga envolvida. Este último aspecto pode ser consequência tanto do aumento da área superficial ativa, como da precipitação de um filme eletroquimicamente ativo como o CuCl , por exemplo.

Na Figura 4.35 verifica-se também, já a partir da primeira varredura catódica (início do experimento), a ocorrência do pico catódico que pode ser originário tanto da redução parcial do óxido presente na superfície da amostra como também de íons cobre que permanecem próximos à interface devido à presença da camada de brocantita (estes íons cobre seriam gerados a partir da atividade eletroquímica durante as duas horas de imersão antes do início do experimento). Finalmente observa-se que, quando da reversão da varredura de anódica para catódica, ocorre uma histerese nos voltamogramas, indicando que a dissolução ocorre, ao menos parcialmente, através de um filme defeituoso.

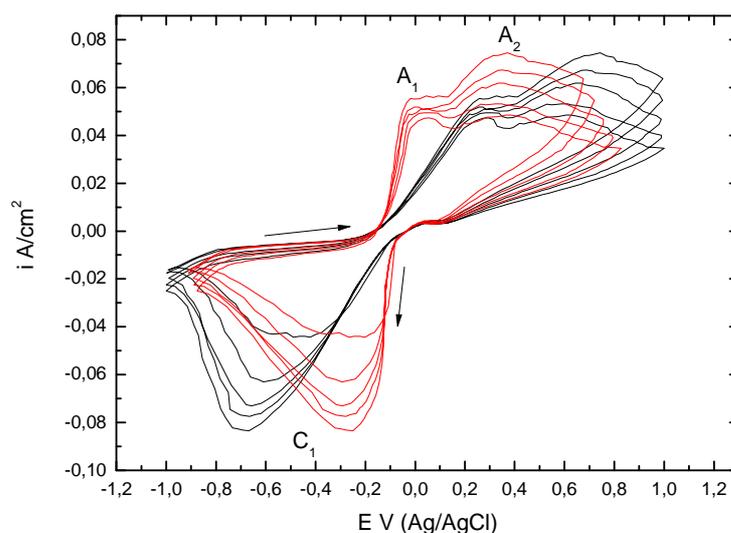


Figura 4.35 – Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brocantita em solução de NaCl 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -1,0 V (Ag/AgCl) e depois até +1,0 V (Ag/AgCl), com velocidade de varredura de 200 mV/s. Diagramas pretos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas coloridos após a correção da resistência do eletrólito (5 Ω). Experimento iniciado após duas horas de imersão do eletrodo na solução.

A Tabela 4.5 apresenta potenciais para diversos pares redox entre o cobre e seus compostos em meio com composição semelhante ao empregado no presente estudo, e que foram compilados por Ferreira e colaboradores (2004). Verifica-se que na faixa de potencial onde ocorre o aumento da corrente anódica, com limite em aproximadamente +0,8 V (Ag/AgCl) (considerando o diagrama corrigido para a queda ôhmica), diversos equilíbrios entre o cobre (que pode ser originário tanto do substrato, pois a camada de óxido apresenta defeitos, como dos processos de redução da própria camada de pátina – ver corte transversal das Figuras 4.16 e 4.17), seus óxidos e cloretos podem existir. Portanto, devido à complexidade do sistema, torna-se difícil atribuir os picos observados nos voltamogramas a reações eletroquímicas específicas. Em função deste fato os diagramas foram discutidos apenas de forma qualitativa.

Tabela 4.5 – Potenciais de equilíbrio para os pares redox do cobre em solução aquosa de pH 7,0, [NaCl] = 0,5 M e [Na₂SO₄] = 0,03 M (Ferreira et al, 2004).

Par Redox	E (EPH)	E (ECS)	E (Ag/AgCl)
H ₂ O/H ₂	-0,413	-0,655	-0,6745
Cu/Cu ₂ O	+0,057	-0,185	-0,2045
Cu/CuO	+0,137	-0,105	-0,1245
Cu/CuSO ₄ 3Cu(OH) ₂	+0,153	-0,091	-0,1105
CuCl/Cu ₂ (OH) ₃ Cl	+0,171	-0,071	-0,0905
Cu/CuCl	+0,178	-0,064	-0,0835
CuCl/CuO	+0,192	-0,050	-0,0695
Cu/Cu(OH) ₂	+0,195	-0,047	-0,0665
Cu ₂ O/CuSO ₄ 3Cu(OH) ₂	+0,204	-0,038	-0,0575
Cu ₂ O/CuO	+0,256	+0,015	-0,0045
Cu ₂ O/Cu ₂ (OH) ₃ Cl ₂	+0,257	+0,014	-0,0055
Cu/CuCl ₂	+0,371	+0,130	+0,1105
CuCl ₂ /Cu ²⁺	+0,599	+0,317	+0,2975
O ₂ /OH ⁻	+0,816	+0,574	+0,5545
CuCl ₂ /Cu ₂ O ₃	+0,887	+0,645	+0,6255
CuO/Cu ₂ O ₃	+1,234	+0,998	+0,9785

A Tabela 4.6 apresenta as cargas anódica e catódica envolvidas em cada ciclo dos voltamogramas da Figura 4.35 (não foram calculadas as áreas do primeiro ciclo catódico nem do último (quinto) ciclo anódico) assim como a razão entre carga anódica e carga catódica (Q_A/Q_C). Verifica-se que a razão A/C é constante e superior a 1 (aproximadamente 1,4). Logo, durante o ciclo de oxidação, parte das espécies oxidadas partem em solução (no mínimo aproximadamente 30%), não sendo reduzidas no ciclo catódico subsequente (este valor pode ser ainda mais importante visto que a contribuição da reação de redução do oxigênio não foi descontada da carga catódica).

Tabela 4.6 – Cargas calculadas para cada ciclo anódico (A) e catódico (C) dos voltamogramas apresentados na Figura 4.35. O índice “i” indica o número da varredura.

Varredura	Carga em cada ciclo Q ($C\text{ cm}^{-2}$)	Relação $QA_i/QC_{(i+1)}$
A_1	0,36723	1,413
C_2	0,2598	
A_2	0,40665	1,412
C_3	0,28806	
A_3	0,45629	1,406
C_4	0,32448	
A_4	0,49071	1,397
C_5	0,35117	

Comparando as razões entre cargas anódicas e catódicas apresentadas na Tabela 4.6, aproximadamente 1,4, com aquela obtida para o cobre lixado e exposto à solução de NaCl, 1,6, conclui-se que a redução das espécies oxidadas é menos eficiente no eletrodo apenas lixado. Isto pode ser consequência da presença da camada de brocantita, que ajuda a reter os íons cobre nas proximidades na superfície do eletrodo de trabalho, facilitando a reação de redução. Outro fato que fica evidenciado nesta comparação é que a carga anódica nos voltamogramas obtidos para o eletrodo lixado, constante em aproximadamente $0,5\text{ C cm}^{-2}$ para todos os ciclos, foi superior à carga do eletrodo protegido com a camada de pátina, mesmo considerando que a janela de potencial (2 V) empregada nesta seção foi superior à utilizada quando o eletrodo recém-lixado foi utilizado (1,4 V), o que mostra que a camada de pátina protege o substrato.

A Figura 4.36 mostra os diagramas de Nyquist e Bode do cobre recoberto com brocantita em solução de NaCl 0,5 M no E_{corr} e que foram obtidos após 1 e 2 horas de imersão no eletrólito teste. Percebe-se que o aumento do tempo de imersão não altera as características dos diagramas, houve apenas um pequeno aumento da impedância com o tempo de imersão,

ou seja, para estes períodos de imersão (curto período de tempo) o cobre recoberto com a broncantita é estável nesta solução. Outro aspecto importante a ser destacado é que comparando estes diagramas com aqueles apresentados na Figura 4.24 (cobre recém-lixado em solução de NaCl 0,5M), verifica-se um aumento de mais de duas ordens de grandeza no valor da impedância, o que demonstra que a camada de pátina protege o substrato no potencial de corrosão.

Em altas frequências os diagramas são compostos por um arco capacitivo achatado, o que coincide com o comportamento normalmente encontrado para o cobre revestido com pátinas naturais e artificiais (ver item 2.4 da revisão de literatura). O ponto de máximo do arco capacitivo achatado é em aproximadamente 10 Hz, enquanto o diâmetro do arco é da ordem de 300 k Ω cm². A capacitância do arco foi calculada usando a equação (4.23), e o valor encontrado foi de 53 nF cm⁻². Levando este valor para a equação (4.24), com ϵ^0 igual 8,85 x 10⁻¹⁴ F.cm⁻¹ (permissividade do vácuo), $\epsilon = 10$ (permissividade da camada de pátina) (Lohrengel, 1993), o valor da espessura da camada de pátina determinada desta maneira foi de aproximadamente 17 μ m, o que é compatível com os valores apresentados na Figura 4.16. Portanto, esta constante de tempo deve estar associada à presença da camada de pátina, composta pela camada de óxido e pela broncantita.

$$C = \frac{1}{2\pi fRA} \quad (4.23)$$

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon^0}{d} \cdot A \quad (4.24)$$

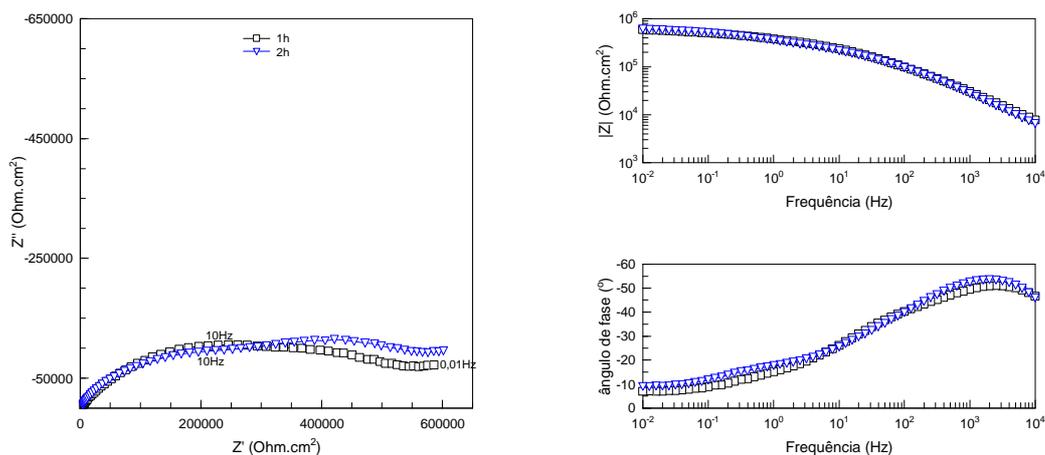


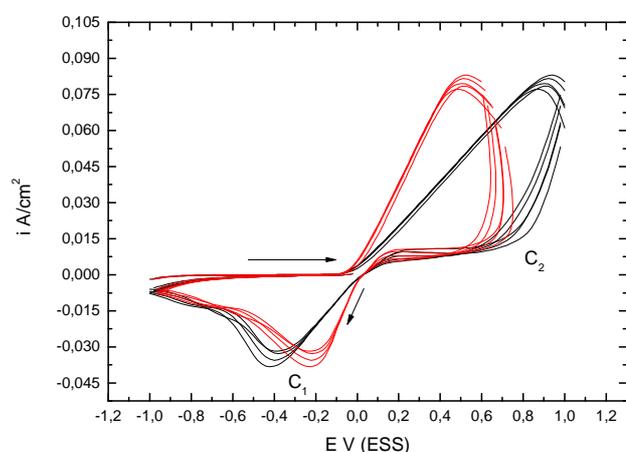
Figura 4.36 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brochantita em solução de NaCl 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 1 e 2 horas de imersão.

Por sua vez na região BF a resposta de impedância é praticamente paralela ao eixo real. Isto é típico de sistemas que evoluem com o tempo, portanto, não se pode atribuir esta constante de tempo a um fenômeno eletroquímico específico.

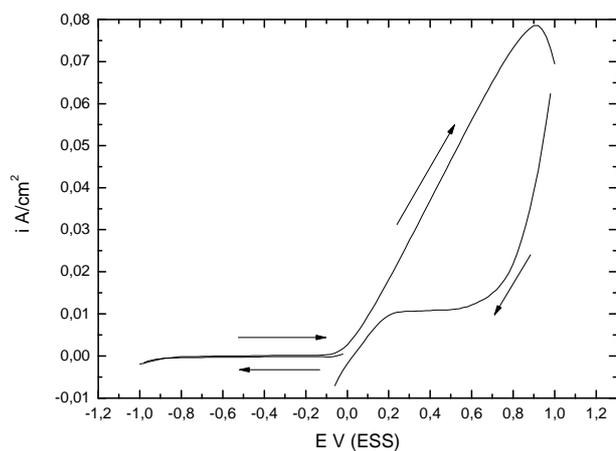
4.2.2.2 Cobre com pátina em solução de Na_2SO_4 0,5 M

A Figura 4.37 (a) apresenta os voltamogramas, sem (preto) e com correção da queda ôhmica de 5Ω (vermelho), do cobre com brochantita, obtidos com velocidade de varredura de 50 mV/s , após a imersão em solução de Na_2SO_4 0,5 M, na janela de potencial entre -1 V e $+1 \text{ V}$ (ESS), com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir de 0V (ESS). Os voltamogramas apresentam um pico catódico bem definido e um ombro em potenciais mais negativos, que aumentam ligeiramente de intensidade com o número de ciclos. As reações catódica que ocorrem em solução de NaCl e de Na_2SO_4 devem ser da mesma natureza (nenhum dos ânions tende a sofrer reação de redução),

porém a intensidade do pico catódico na Figura 4.37(a) é duas vezes menor que a observada na Figura 4.35, sendo que nesta última a velocidade de varredura para obtenção dos voltamogramas foi quatro vezes maior. Isto indica que a reação de redução pode ser regida por difusão em solução, já que a intensidade do pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, o potencial típico do pico indica que este processo está relacionado à redução de íons de cobre.



(a)



(b)

Figura 4.37 – (a) Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brochantita em solução de Na_2SO_4 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -1,0 V (ESS) e depois até +1,0 V (ESS), com velocidade de varredura de 50 mV/s. Diagramas pretos sem compensação da queda ôhmica, e diagramas coloridos após a correção da resistência do eletrólito (5Ω). Experimento iniciado logo após a imersão do eletrodo na solução; (b) Primeiro ciclo dos voltamogramas.

Um aspecto a ser destacado na Figura 4.37 (b) é que durante a primeira varredura na direção catódica a corrente é praticamente zero. Isto indica que as espécies reduzidas nas varreduras subsequentes são geradas durante o ciclo anódico anterior e que a reação de redução de oxigênio não ocorre até o limite catódico da curva.

A parte anódica dos voltamogramas da Figura 4.37 é caracterizada por um único pico, cuja intensidade também aumenta ligeiramente com o número de ciclos. Após atingir o pico a corrente cai, indicando controle por difusão também no ramo anódico do voltamograma. Quando da reversão da direção de varredura ocorre uma queda acentuada da corrente e uma grande histerese, indicando que a dissolução ocorre através de um filme protetor, e que a mesma está sob controle da resistência da solução contida nos poros (Taconi et al., 1974; Crousier et al., 1988).

A Figura 4.38 apresenta os voltamogramas do cobre apenas lixado e do cobre recoberto com brocantita, obtidos com velocidade de varredura de 50 mV/s, logo após a imersão em solução de Na_2SO_4 0,5 M, na janela de potencial entre -0,8V e +0,6V (ESS) e -1 V e +1 V (ESS), respectivamente, com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir do 0 V (ESS). A comparação dos diagramas mostra um grande deslocamento para valores mais positivos do potencial de corrosão (onde a corrente é zero) na presença da camada de pátinas. Além do mais, na região catódica dos voltamogramas observa-se uma grande diferença entre os potenciais de pico bem como nas cargas envolvidas no processo de redução. Para o cobre apenas lixado, calculou-se uma relação entre carga anódica carga catódica de aproximadamente 60, isto indica que a maior parte do cobre oxidado é dissolvido na solução. Inversamente, quando o

cálculo foi realizado para o eletrodo de cobre recoberto com pátina, esta relação foi de aproximadamente 3, indicando uma maior reversibilidade do processo. Considerando que a oxidação do cobre ocorre principalmente através dos defeitos da camada de óxido, os íons gerados podem ficar confinados nestas regiões tornando mais fácil o processo de redução no eletrodo recoberto com a camada de pátina.

Com relação à diferença entre a posição dos picos catódicos na Figura 4.38, sugere-se que para o cobre recoberto com brocantita o mesmo seja devido à redução dos óxidos de cobre, enquanto para o cobre recém lixado este pico se deve à redução de íons cobre em solução (ver discussão no item 4.2.1.2.). Além disso, as cargas trocadas são substancialmente as mesmas de um ciclo para outro, sugerindo sistema reversível. (Huguenin et al., 2002)

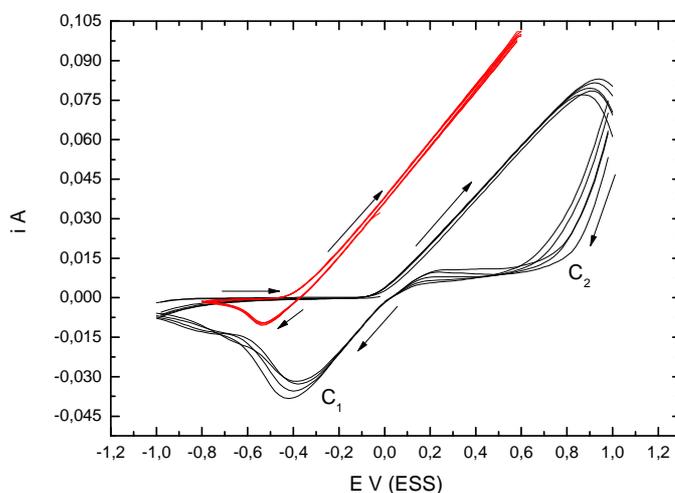


Figura 4.38 – Voltamogramas para o cobre recém-lixado (vermelho) e recoberto com camada de brocantita (preto) em solução de Na_2SO_4 0,5M. Velocidade de varredura de 50 mV/s.

A Figura 4.39 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode do cobre recoberto com brocantita em solução de Na_2SO_4 0,5 M no E_{corr} e que foram

obtidos após 1 e 2 horas de imersão no eletrólito teste. Percebe-se que o aumento do tempo de imersão não muda as características das curvas, houve apenas um pequeno aumento da impedância com o tempo de imersão, ou seja, para estes períodos de imersão (curto período de tempo, como um período de chuva) o eletrodo é estável neste eletrólito. Comparando a magnitude da impedância obtida com esta amostra com aquela da Figura 4.26 (mesma solução porém com o cobre recém-lixado), verifica-se um aumento de duas ordens de grandeza nos valores da impedância, mostrando que a presença da camada de pátina protege o substrato contra a corrosão.

A análise do diagrama de ângulo de fases mostra a existência de três constantes no domínio de frequência investigado. Como este substrato possui uma camada de pátina espessa, a resposta em AF deve estar relacionada à presença da mesma. Em frequências intermediárias o ombro na faixa entre 100 Hz e abaixo de 1 Hz deve estar associado aos fenômenos interfaciais. Finalmente, em BF, existe uma constante que pode ser atribuída a difusão. Olhando o domínio de frequência onde esta constante de tempo ocorre, é muito provável que seja uma difusão em fase sólida, através da camada de óxido (em geral, a constante de tempo de difusão em solução aparece para frequências da ordem de centenas de Hz).

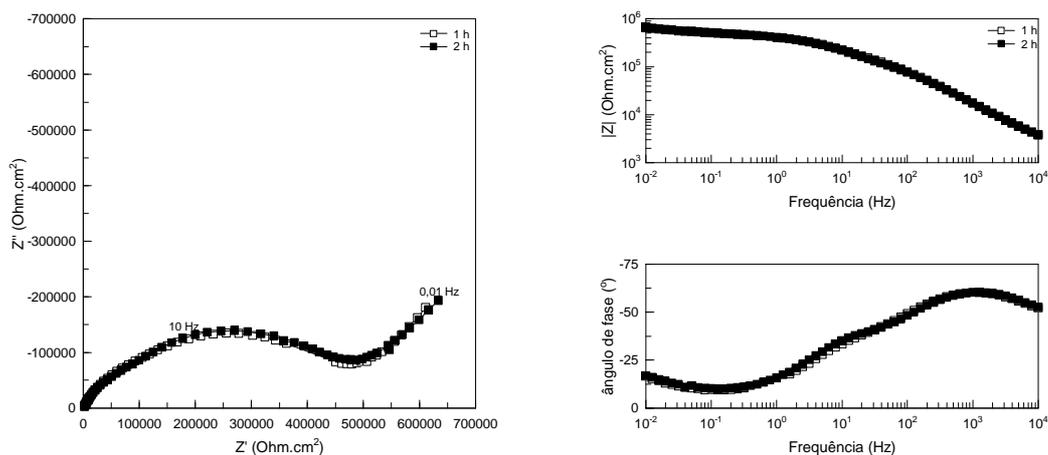


Figura 4.39 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brocantita em Na_2SO_4 0,5M no E_{corr} . Diagramas obtidos após 1 e 2 horas de imersão no eletrólito teste.

4.2.2.3 Cobre com pátina em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M

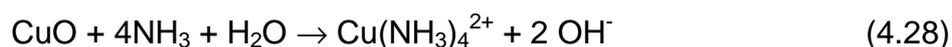
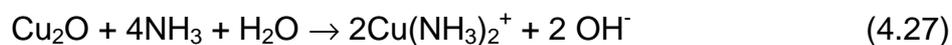
A Figura 4.40 apresenta os voltamogramas do cobre recoberto com brocantita, obtidos com velocidade de varredura de 50 mV/s, após duas horas de imersão em solução 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, na janela de potencial entre -0,8 V e +0,6 V (ESS), com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir do 0V (ESS). Os voltamogramas apresentam apenas um pico catódico, que aumenta de intensidade com o número de ciclos, verifica-se também que a atividade anódica aumenta com a ciclagem, aumento da inclinação da curva anódica, indicando, portanto, um sistema cada vez menos protetor. Desta maneira, o aumento da carga catódica está associado à maior quantidade de espécies em solução proveniente do ciclo anódico anterior.

A comparação da corrente anódica da Figura 4.40 com aquelas das Figuras 4.35 (cobre com pátina em NaCl) e 4.37 (cobre com pátina em Na_2SO_4) revela uma atividade de oxidação muito mais intensa na solução contendo íons amônio. Segundo Lobnig e colaboradores (1994) os sulfatos básicos de cobre

são solúveis em soluções contendo amônio, isto deve provocar uma diminuição do efeito barreira da camada de pátina. Estes autores também propõem que o cobre pode ser oxidado pela amônia (proveniente da dissociação dos íons amônio) através das seguintes reações:



Luo e colaboradores (1997) também propuseram que a amônia tem o poder de reagir quimicamente com os óxidos de cobre:



Todos estes fenômenos contribuem para aumentar a oxidação do cobre no meio em estudo pois diminuem a proteção conferida pela camada de pátina. O comportamento dos voltamogramas na região anódica, quando da reversão da direção da varredura de anódica para catódica, mostra uma pequena histerese, o que indica que o processo de oxidação está ocorrendo através de uma camada de produtos de corrosão, que, no entanto, é pouco protetora.

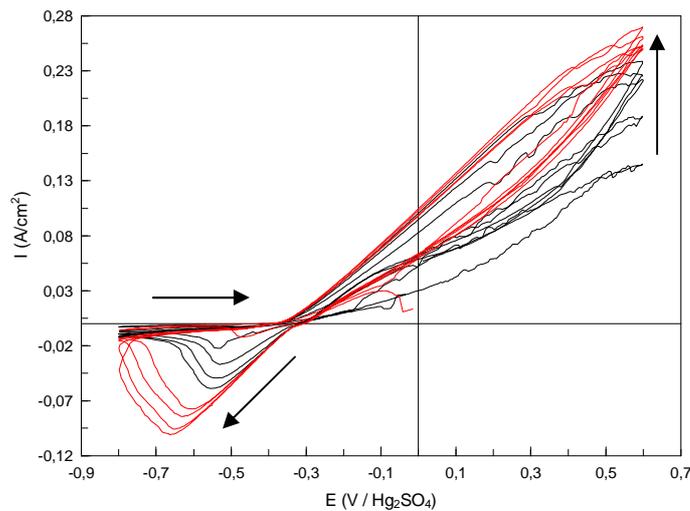


Figura 4.40 – Voltamogramas cíclicos para o cobre recoberto com camada de brocantita em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Início da varredura em 0 V até -0,6 V (ESS) e depois até +0,6 V (ESS), com velocidade de varredura de 50 mV/s. Experimento iniciado após duas horas de imersão do eletrodo na solução., 10 ciclos consecutivos, os 5 primeiros em preto e os 5 últimos em vermelho.

A Tabela 4.7 apresenta as cargas anódica e catódica bem como a relação entre carga anódica e carga catódica a partir do sexto ciclo anódico. O alto valor da razão Q_A/Q_C mostra que a maior parte das espécies oxidadas em um ciclo anódico não é recuperada durante o ciclo catódico subsequente, mostrando que o aumento da carga anódica com o aumento do número de ciclos deve-se à maior velocidade de dissolução do cobre. Entretanto verifica-se também que esta razão diminui com o aumento do número de ciclos. O comportamento dos voltamogramas da Figura 4.40 na região anódica, quando da reversão da direção da varredura de anódica para catódica, mostra uma pequena histerese. Como discutido para o cobre recém-lixado (ver item 4.2.1.3), o aumento da oxidação do metal em meio contendo amônio deve-se, principalmente, à formação do complexo entre os íons cuprosos com a amônia (equações 4.18(a) e (b)) disponível em solução, e que é gerada a partir do

equilíbrio entre NH_4^+ e NH_3 (equação (4.17)). Estes complexos devem difundir para o interior da solução. O acúmulo destas espécies nas proximidades da interface com o aumento no número de ciclagens anódicas dificulta a formação de novos complexos e faz com que mais íons cobre tornem-se disponíveis para a redução durante a ciclagem catódica. Portanto, a histerese observada na região anódica dos voltamogramas deve-se provavelmente a um controle por difusão das espécies formadas durante a oxidação do cobre, e que se torna mais acentuada com o aumento do número de ciclos anódicos (o acúmulo de complexos de cobre e amônia nas proximidades da interface é ainda mais acentuado pela ocorrência das reações (4.27) e (4.28)).

Tabela 4.7 – Cargas calculadas para cada ciclo anódico (A) e catódico (C) dos voltamogramas apresentados na Figura 4.39, do sexto ao nono ciclo. O índice “i” indica o número da varredura.

Varredura	Carga em cada ciclo $Q \text{ (C cm}^{-2}\text{)}$	Relação $(Q_{A_i}/Q_{C_{(i+1)}})$
A_6	3,1953	20,82
C_7	0,15346	
A_7	4,2593	17,15
C_8	0,24842	
A_8	4,8723	14,067
C_9	0,34636	
A_9	5,1312	12,45
C_{10}	0,41217	

A Figura 4.41 mostra os diagramas de Nyquist e Bode do cobre com brocantita em solução 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no E_{corr} e que foram obtidos após 1 e 2 horas de imersão no eletrólito teste. Como para os demais eletrólitos, percebe-se que o aumento do tempo de imersão não muda as características dos diagramas ocorrendo apenas uma pequena diminuição com o tempo. Comparando o módulo da impedância com aquele apresentado na Figura 4.33 (cobre recém-lixado na mesma solução), observa-se que a impedância aumenta de cerca de duas ordens de grandeza.

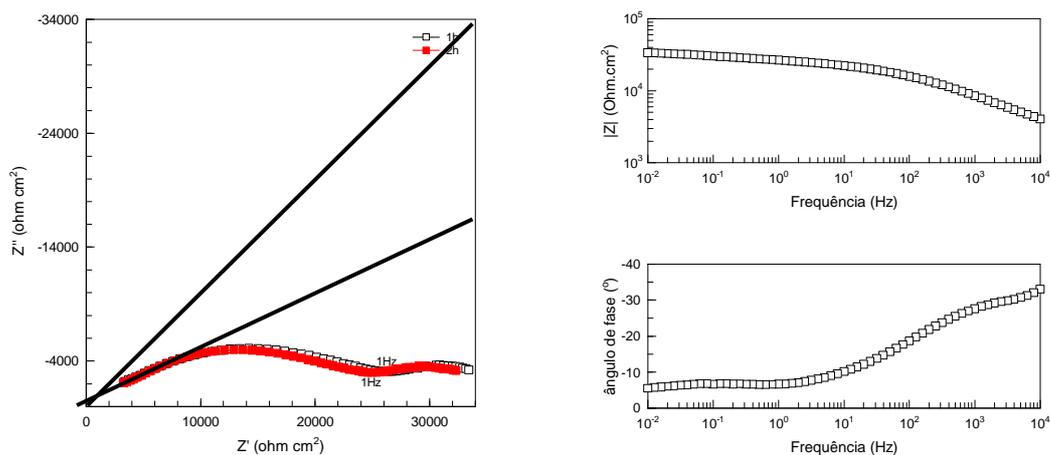


Figura 4.41 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brochantita em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M no E_{corr} após 1h e 2h de imersão. No diagrama de Nyquist estão apresentadas duas retas com ângulo de 45° e $22,5^\circ$ com o eixo real.

Os diagramas apresentados na Figura 4.41 apresentam-se bastante achatados, com ângulos de fase bem inferiores aos tipicamente associados a eletrodos porosos na região de altas frequências, e que poderiam ser explicados utilizando a teoria desenvolvida por de Levie. No diagrama de Nyquist estão apresentadas duas retas uma que faz um ângulo de 45° e outra um ângulo de $22,5^\circ$ com o eixo real. Verifica-se que a segunda reta praticamente se sobrepõe a região em altas frequências do diagrama de Nyquist. Gourbeyre e colaboradores (2006), estudando a corrosão de revestimentos duplex, também verificaram arcos capacitivos bastante achatados na região AF dos diagramas de impedância. Os autores propuseram que esta resposta se devia à formação de poros secundários no interior dos poros principais do revestimento, na parede dos quais ocorreriam as reações Faradaicas. De acordo com o discutido pelos autores a resposta de impedância destes poros menores corresponderia à raiz quadrada da impedância associada a um eletrodo poroso, conforme descrito na teoria de De Levie

(1963;1964). Hernández e colaboradores (2011, em prelo) também propuseram que a formação destes poros secundários poderia explicar a resposta de impedância AF de eletrodos de cobre recoberto com uma camada de pátina artificial e ensaiado em solução de NaCl 0,1M.

Como já verificado para o eletrodo de cobre recém-lixado (item 4.2.1.3.) a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é bastante agressiva a este metal, gerando resposta de impedância de eletrodo poroso (Figura 4.33). As reações (4.27) e (4.28) indicam que a amônia pode oxidar os óxidos de cobre expondo o substrato em determinadas regiões. A atividade eletroquímica confinada nestas regiões pode gerar os poros secundários onde irão ocorrer primordialmente as reações eletroquímicas. O fato do arco capacitivo BF, associado aos processos faradaicos, ser fortemente deformado dá suporte a esta hipótese.

A Figura 4.42 apresenta a comparação entre os diagramas de impedância obtidos após duas horas de imersão do cobre recoberto com a camada de pátina nos diferentes eletrólitos. Nota-se que o formato dos diagramas em cada solução é bem diferente o que indica mecanismos diferentes de corrosão. Os diagramas mostram também que a impedância é da mesma ordem de grandeza nas soluções de NaCl e Na_2SO_4 , enquanto em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ocorre uma grande diminuição da impedância.

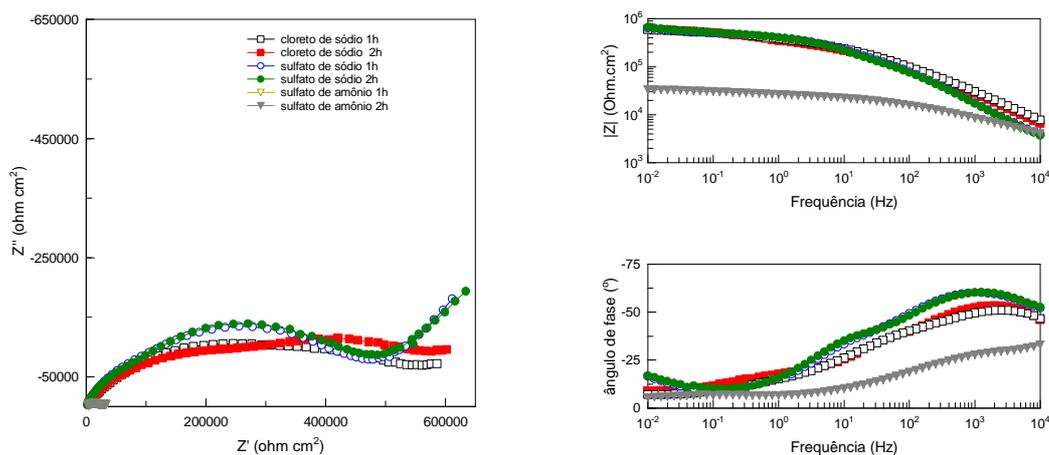


Figura 4.42 – Diagramas de impedância para o cobre recoberto com brochantita após 1 e 2 horas de imersão em diferentes eletrólitos.

4.2.2.4 Emprego de uma microcélula para o estudo do comportamento eletroquímico do cobre e do cobre com pátina de sulfato em solução de Na_2SO_4 0,5 M

Como visualmente as amostras de cobre com pátina apresentavam grande heterogeneidade, o interesse por estudar o comportamento eletroquímico em diferentes locais das amostras surgiu. Para isto, optou-se por utilizar uma microcélula que foi projetada no LISE e que foi previamente descrita com detalhes na parte experimental do presente trabalho e por Sánchez e colaboradores (Sanchez et al., 2010b). Neste procedimento, como forma de comparação, também foi estudado o comportamento eletroquímico do cobre e o único meio utilizado foi a solução de Na_2SO_4 0,5 M.

A Figura 4.43 apresenta a imagem por MEV da região da amostra de cobre estudada. Em função do contato com o eletrólito, nota-se uma leve diferença de coloração onde o microcapilar foi colocado sobre a amostra,

possibilitando que o diâmetro e a área da amostra sob o microcapilar fossem determinados sendo seus valores $361 \mu\text{m}$ e $102.345 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

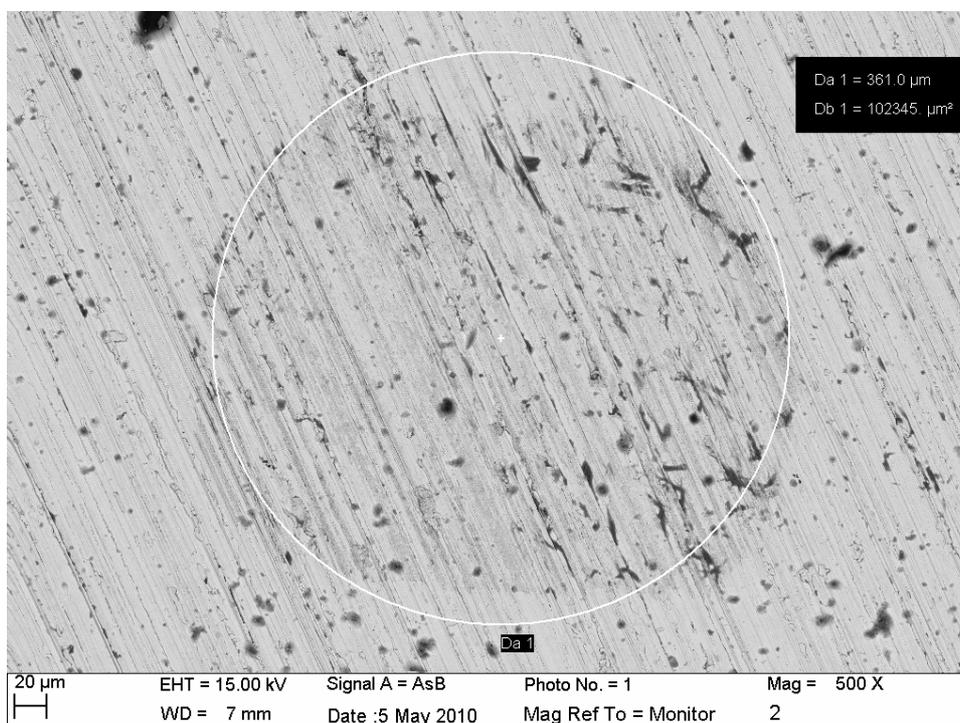


Figura 4.43 - Imagem por MEV da superfície do cobre mostrando a delimitação da área estudada com a microcélula eletroquímica.

O voltamograma cíclico do cobre em Na_2SO_4 0,5 M realizado com a microcélula eletroquímica é apresentado na Figura 4.44. Na varredura anódica, a pequena corrente anódica registrada a partir de $-0,3 \text{ V(ECS)}$ pode estar associada à formação de uma camada protetora de cuprita sobre a superfície do cobre. Um aumento significativo da corrente aparece em $+0,4 \text{ V (ECS)}$ devido à oxidação do cobre através da formação de íons cúprico, sem formação de CuO por causa da pouca disponibilidade de oxigênio no pequeno volume de eletrólito considerado. A impossibilidade de formar a camada protetora é confirmada pela histerese do voltamograma quando da reversão da

direção da varredura anódica para catódica, onde a corrente é muito superior na varredura reversa que na direta.

A região catódica do voltamograma mostra um ombro em -0,1 V (ECS) atribuído à redução de Cu (II) a Cu (I). A maior corrente de pico é atribuída a redução do Cu (I) a Cu (0) e aparece em aproximadamente -0,4 V (ECS).

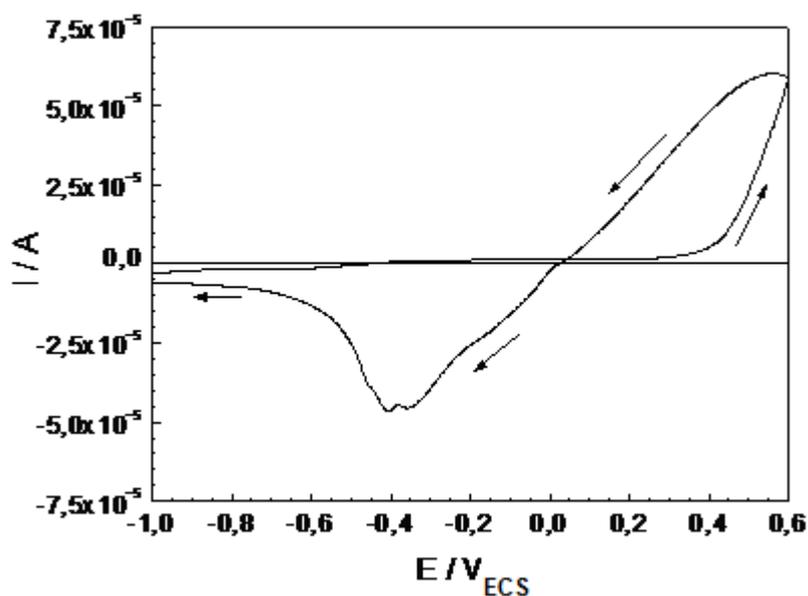
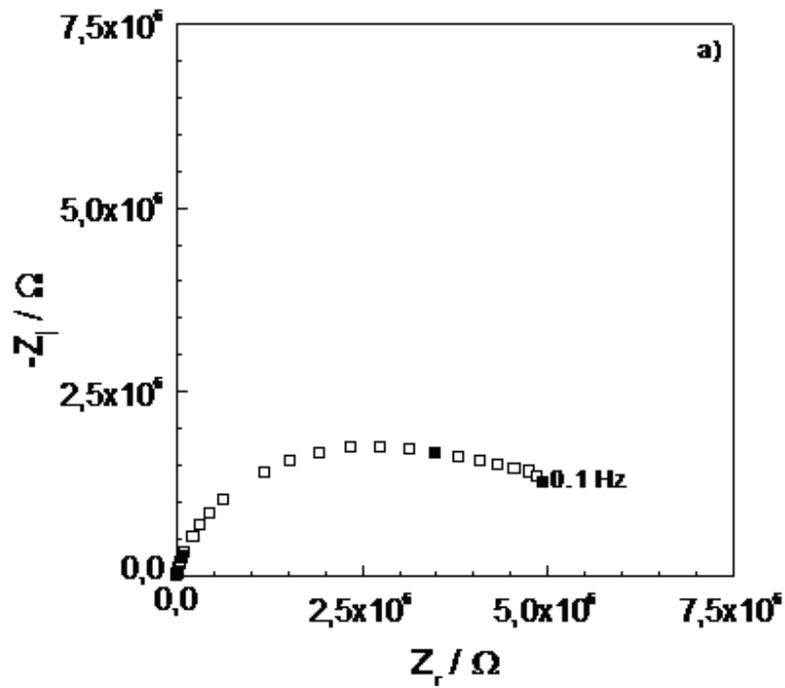


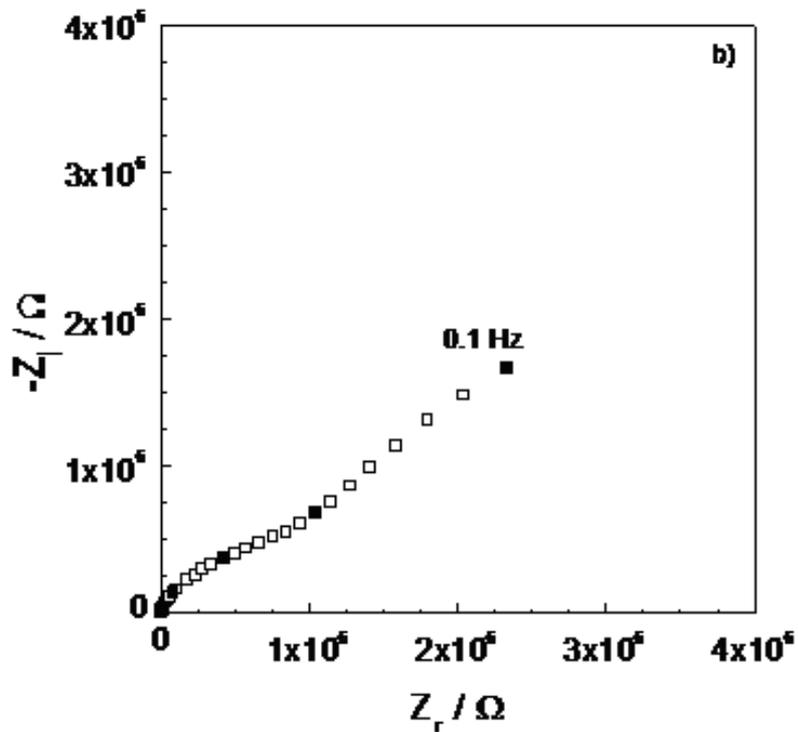
Figura 4.44 – Voltametria cíclica local para o cobre em solução de Na₂SO₄ 0,5M estagnada e aerada.

A resposta LEIS do eletrodo de cobre puro, após uma hora de exposição à solução de Na₂SO₄ 0,5 M é apresentada na figura 4.45(a). Um único arco capacitivo pode ser distinguido no diagrama de Nyquist. O valor da capacitância foi estimado em $C \approx 31 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que indica que esta constante de tempo pode ser associada à capacitância da dupla camada em paralelo com a resistência de transferência de carga, correspondente à oxidação do cobre para formar a camada cuprita. Deve ser notado que na mesma faixa de frequência é também possível ter a contribuição de um relaxamento da fina camada de óxido, mas para simplificar uma capacitância única foi admitida.

Uma aproximação grosseira dessa resistência de transferência de carga foi obtida a partir do diâmetro do arco capacitivo e da área do cobre exposta à microcélula: $R_{ct} \approx 5.1 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. No entanto, para tempo de imersão maiores (mais de 2 horas de imersão), duas constantes de tempo são claramente evidenciadas: o arco capacitivo em alta frequência e uma impedância Warburg em frequências menores (Figura 4.45(b)). O menor valor de capacitância ($C \approx 9 \mu\text{F cm}^{-2}$) estimado para a constante de tempo em alta frequência indica a formação de uma fina camada de cuprita na superfície metálica. Valores ligeiramente superiores de resistência de transferência de carga foram estimados ($R_{ct} \approx 6.2 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}^2$) em comparação com o obtido para a menor tempo de imersão. Isto indica a formação de uma camada protetora de produto de corrosão que impede o aumento da atividade corrosiva. A impedância Warburg foi atribuída a difusão do oxigênio. A análise do espectro indica que a fração da superfície exposta na qual a oxidação do oxigênio ocorre é aproximadamente 10 vezes menor que a dimensão total da microcélula. Além disso, o ambiente confinado também deve diminuir a concentração de oxigênio.



(a)



(b)

Figura 4.45 – Medidas de LEIS realizadas com a microcélula no eletrodo de cobre recém-lixado em solução de Na_2SO_4 0,5M estagnada e aerada no potencial de corrosão: a) após 1h de imersão, b) após 2h de imersão.

Como já apresentado no item 4.1, a pátina de sulfato possui uma estrutura em bi-camada: uma homogênea e fina desenvolvida diretamente sobre o substrato, que deve ser a cuprita (Cu_2O), e uma externa mais espessa, e que corresponde aos produtos de sulfato de cobre. Esta estrutura pode ser deduzida pela comparação entre as cartografias do oxigênio (Fig. 4.17 d) e do enxofre (Fig. 4.17 c), obtidas a partir do corte transversal de uma amostra de cobre patinado, onde se verifica que este primeiro elemento ocorre na camada superior e na inferior. A espessura obtida (Figura 4.16), 8-21 μm , está de acordo com a literatura (FitzGerald et al., 2006).

A Figura 4.46 mostra uma fotografia e uma imagem MEV da amostra de cobre após 14 dias de imersão na solução para a produção de brocantita, na qual é nítido que o produto de corrosão formado apresenta regiões com diversas “alturas”, indicando um crescimento heterogêneo da pátina, apesar da mesma possuir composição homogênea.

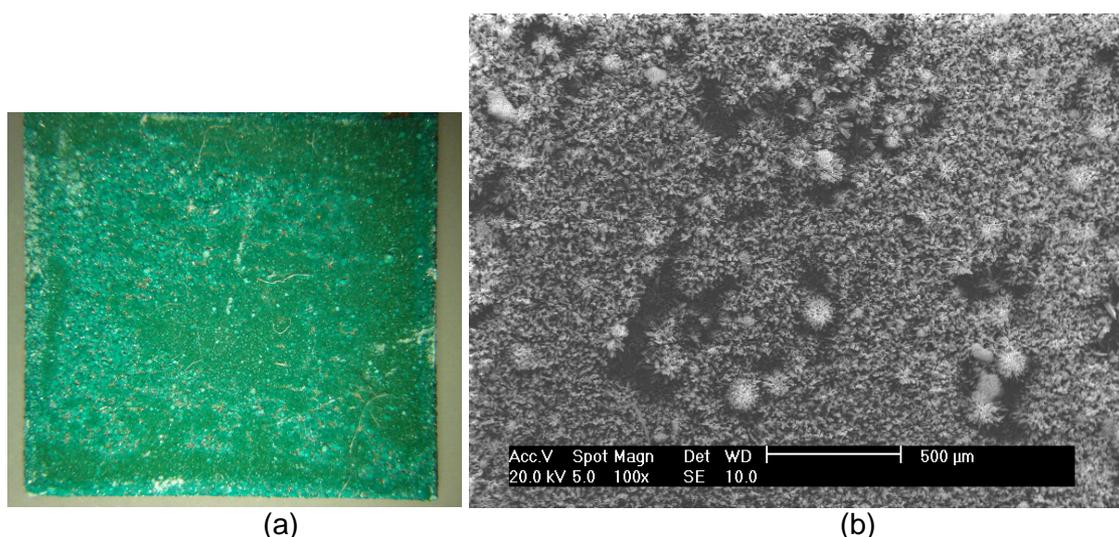


Figura 4.46 – Fotografia (a) e imagem por MEV (b) da brocantita formada sobre a amostra de cobre imersa em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.

A composição das duas camadas de produtos de corrosão foi confirmada pela microanálise Raman da sessão transversal da camada de pátina, como mostrado na Figura 4.46. A fina camada interna adjacente ao cobre metálico (Fig. 4.47(a)) é essencialmente um óxido de cobre (cuprita) e a camada externa, mais espessa, (Fig. 4.47(b)) é essencialmente um sulfato de cobre. Embora o tamanho dos depósitos esféricos (protuberâncias na imagem por MEV da Figura 4.46(b)) possam chegar a várias centenas de micrômetros, espectros de Raman mostram que não há diferença significativa na composição entre a parte superior e a inferior dos produtos de corrosão (Fig. 4.47 (b) e (c)).

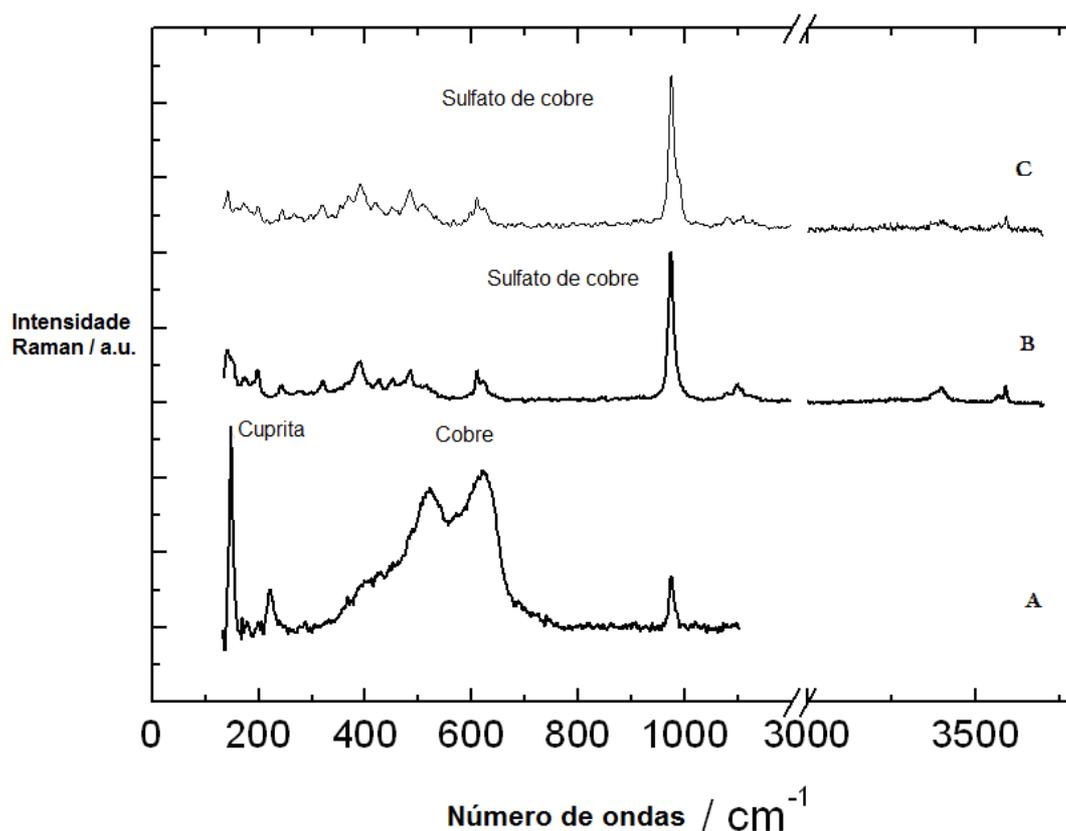


Figure 4.47 - Espectros Raman da seção transversal do eletrodo de cobre recoberto com pátina (brocantita) artificial: (a) junto ao cobre metálico e na camada homogênea de óxido, (b e c) nas protuberâncias esféricas.

A Figura 4.48 apresenta uma imagem obtida por MEV do eletrodo de cobre imerso durante 14 dias na solução de fabricação da pátina. A superfície da amostra está recoberta por uma camada heterogênea de produtos de corrosão. A formação de excrescências quase esféricas na faixa de micrômetros (a partir de alguns micrômetros até 300 μm de diâmetro) podem ser distinguidas, principalmente na parte exterior da amostra. No entanto, uma inspeção mais próxima da superfície indica que toda a amostra é coberta por cristais com estrutura de agulha. Mesmo que o resultado dos espectros de Raman tenham evidenciado uma composição homogênea na camada de pátina (Figura 4.46), a reatividade heterogênea deste material foi observada pela caracterização eletroquímica obtida com a microcélula, como será apresentado a seguir.

Medidas eletroquímicas locais em diversos pontos da superfície (escolhidos aleatoriamente) do cobre patinado permitiram identificar duas áreas principais com diferentes respostas eletroquímicas, as quais encontram-se esquematizadas na Figura 4.48.

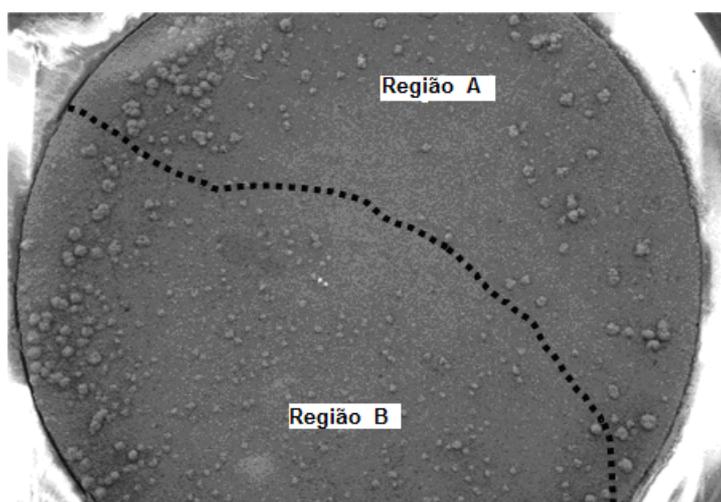


Figura 4.48 - Imagem por MEV da brocantita sobre a superfície do cobre com separação das duas regiões com comportamentos eletroquímicos diferentes identificados nos ensaios utilizando a microcélula. Pátina formada por imersão em solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l + Na_2SO_4 6 g/l a 50°C durante 14 dias com restrição de acesso de oxigênio.

Da mesma forma que nos experimentos de EIS, ensaios de voltametria cíclica foram feitos com a microcélula em diversos pontos da superfície da amostra de cobre com brocantita. As respostas obtidas permitiram dividir a superfície em duas macro-regiões principais identificadas na Figura 4.48 como A e B, as quais apresentaram respostas voltamétricas muito semelhantes. Voltamogramas típicos para cada uma destas regiões estão apresentados nas Figuras 4.49(a) e (b).

Na Figura 4.49(a) nota-se a existência de dois picos catódicos e uma onda anódica (-0,6; -0,1 e -0,25 V (ECS), respectivamente) e no voltamograma da Figura 4.49(b), representativo da região B, é possível identificar 4 picos catódicos (-0,85; -0,6; -0,55 e -0,1 V (ECS)), sendo que o segundo (-0,55) e o terceiro (-0,6) picos estão tão próximos que foram admitidos como sendo apenas um.

Na varredura anódica, o potencial no qual a corrente é zero é de cerca de $E = -0,45$ V (ECS), sendo semelhante para ambos os voltamogramas (este valor foi o mesmo obtido no caso do cobre). O comportamento resistivo (queda ôhmica) observado durante a varredura anódica em potenciais maiores que 0,1 V (ECS) é atribuído ao caráter protetor da camada de pátina. Na varredura catódica, independentemente da região investigada, o primeiro pico observado em -0,1 VSCE é atribuído à redução da camada de cuprita. Além disso, as curvas apresentam picos de redução adicionais para potenciais mais catódicos ($E = -0,6$ VSCE) e que não estão presentes para o cobre apenas lixado.

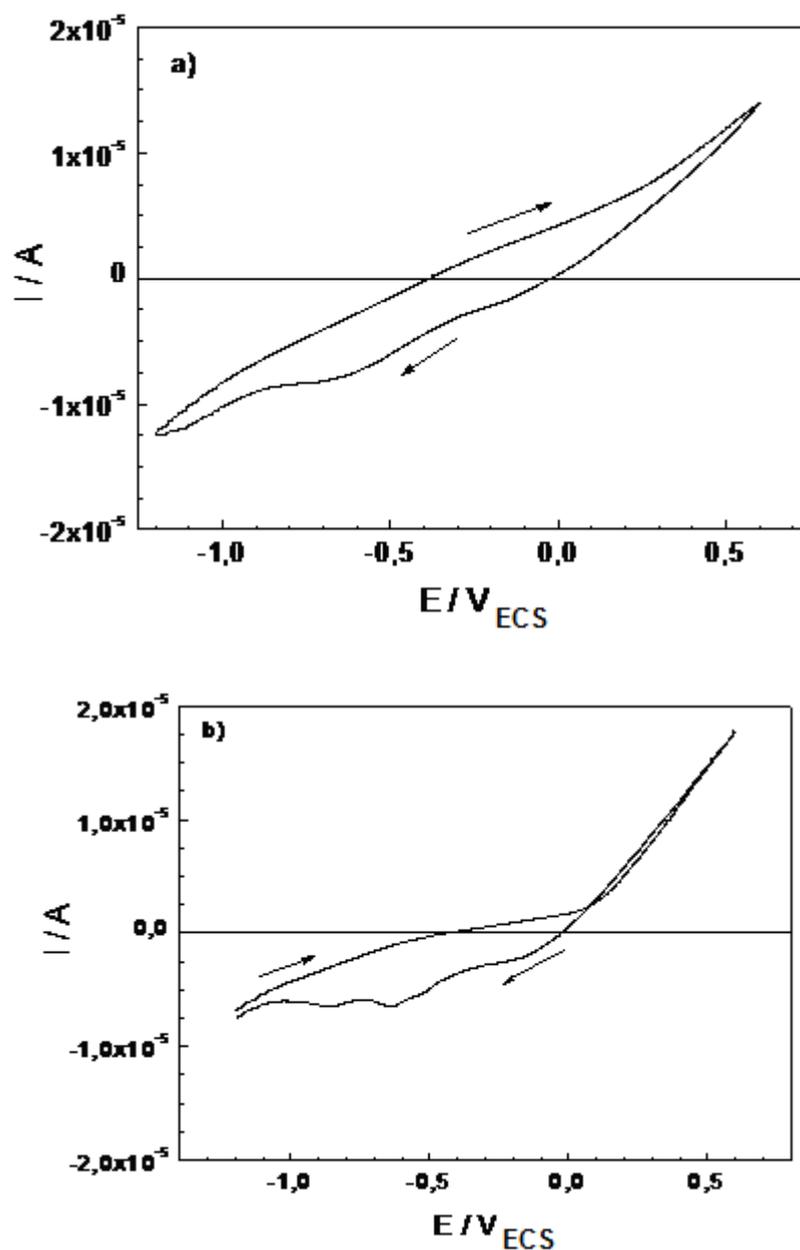


Figura 4.49 – Voltamogramas em solução de Na_2SO_4 0,5 M, obtidos com a microcélula, nas duas regiões da amostra de cobre revestida com brochantita identificadas na Figura 4.47: a) região A, b) região B.

Para avaliar a homogeneidade da camada de pátina artificial, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica local (*Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy* - LEIS) também foram realizados em vários pontos da superfície da amostra de cobre com brochantita em solução de Na_2SO_4 0,5 M. Em conformidade com os ensaios de voltametria cíclica, foi possível dividir a

superfície da amostra em duas macro-regiões (Figura 4.48) com comportamentos similares. Um exemplo típico de espectro LEIS obtido em cada uma das regiões está apresentado na Figura 4.50.

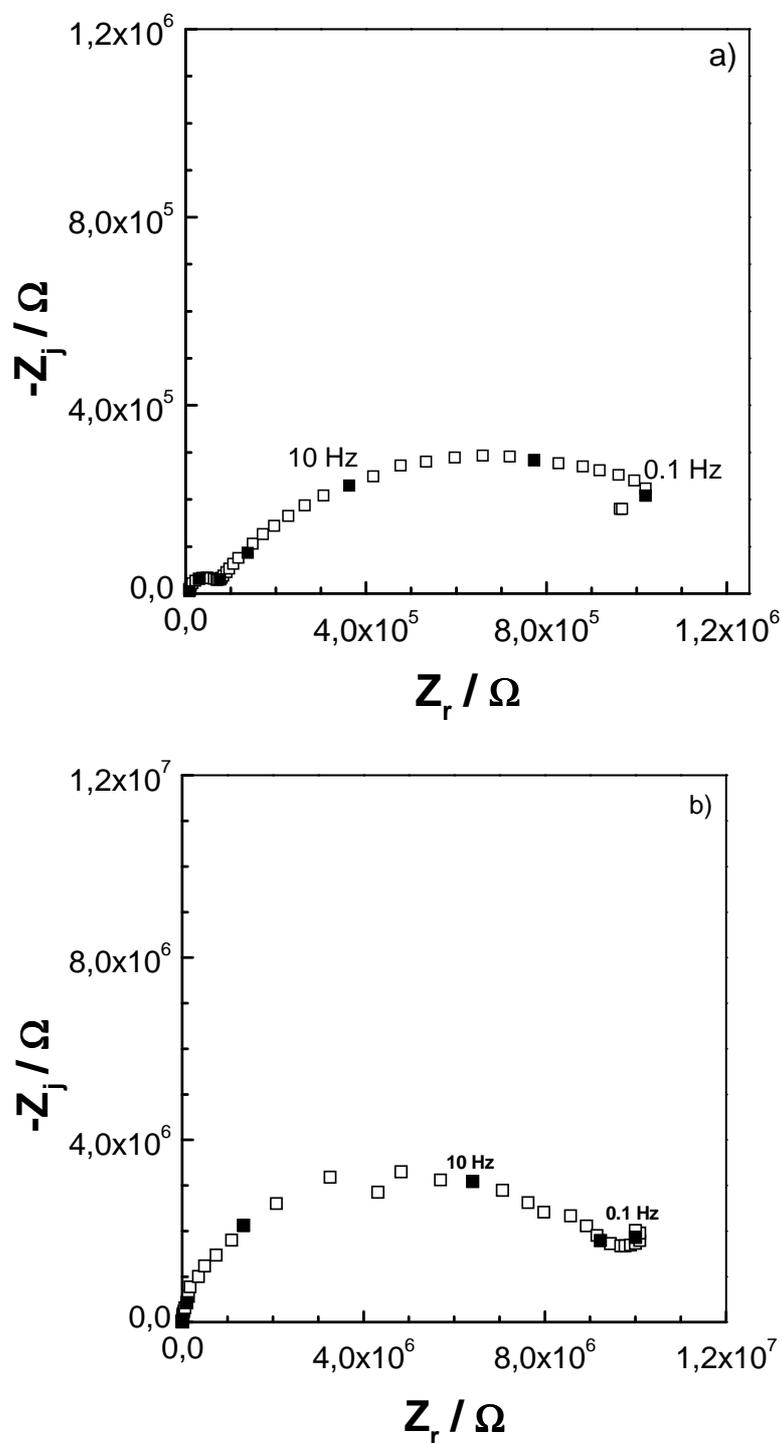


Figura 4.50 – Diagramas de Nyquist obtidos em medidas locais (LEIS) utilizando a microcélula nas diferentes regiões da superfície da pátina apresentada na Figura 4.47: a) Região A, b) Região B.

As medidas de LEIS na região A (Figura 4.50(a)) permitiram distinguir claramente duas constantes de tempo diferentes: um arco capacitivo em altas frequências e um processo de difusão hemisférica (um semi-círculo achatado) em frequências menores. Os parâmetros elétricos determinados a partir da análise da constante de tempo em altas frequências são $C \approx 44 \mu\text{Fcm}^{-2}$ e uma resistência de transferência de carga $R_{ct} \approx 200 \Omega \text{ cm}^2$. Esses valores são consistentes com uma capacitância da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de carga devido à redução do oxigênio. Essa reação pode ocorrer na condução dos óxidos sobre o eletrodo de cobre, ou em pequenos defeitos da camada de pátina. Nestas regiões os voltamogramas são caracterizados por um processo onde cargas anódicas e catódicas são praticamente as mesmas, sugerindo um sistema reversível. (Huguenin et al., 2002).

Os diagramas LEIS típicos da região B (Figura 4.50(b)) apresentam uma única constante de tempo, associada a um arco capacitivo. Os valores de capacitância determinados neste caso foram de $C \approx 0,35 \mu\text{F/cm}^2$ (um valor baixo para ser atribuído a uma dupla camada), que é significativamente menor do que no caso das medidas de cobre confirmando a presença de uma espessa camada de óxido de cobre/sulfato na superfície metálica. Os valores de resistência de transferência de carga estimados a partir das medidas de LEIS nesta região ($R_{ct} \approx 20 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^2$) são maiores que os obtidos para o cobre puro ($R_{ct} \approx 6.2 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^2$), o que indica o caráter de barreira protetora da pátina nesta região da amostra. A estimativa da constante cinética a partir do valor de R_{ct} usando a Equação (4.29) confirma a reatividade lenta da brocantita na região A ($k_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Sendo n o número de elétrons trocados (4)

(Chiavari et al., 2007); F a constante de Faraday (96500 C); R a constante dos gases (8,3147 J mol⁻¹ K⁻¹); T a temperatura absoluta (298 K), e C_∞ é a concentração de íons cobre dissolvido (C_∞= 1·10⁻⁶mol·cm⁻³).

$$k_0 = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot A} \cdot \frac{1}{R_{ct}} \cdot C_{\infty} \quad (4.29)$$

O caráter achatado do arco capacitivo da região B aponta para a ocorrência de difusão hemisférica, o que confirma a hipótese da presença de domínios ativos na camada da cuprita que podem ser encarados como microeletrodos, sendo que a dimensão dos microcapilares é consideravelmente maior do que a dessas áreas ativas. Para confirmar esta hipótese, os resultados de LEIS foram modelados considerando-se um processo de difusão hemisférica em um microeletrodo de disco (Fleischmann et al., 1991). A comparação dos dados experimentais com a solução numérica da difusão hemisférica de um eletrodo em disco apresentou uma boa correlação, como mostrado na Figura 4.51, onde o oxigênio foi considerado como a espécie que difunde. Na verdade, a reação catódica de redução do oxigênio é geralmente proposta para o mecanismo de corrosão do cobre (FitzGerald et al., 1998; Zelinsky et al., 2004) e o controle difusional do oxigênio tem sido previamente relatado para este sistema (Mankowski et al., 1997; Chiavari et al., 2007).

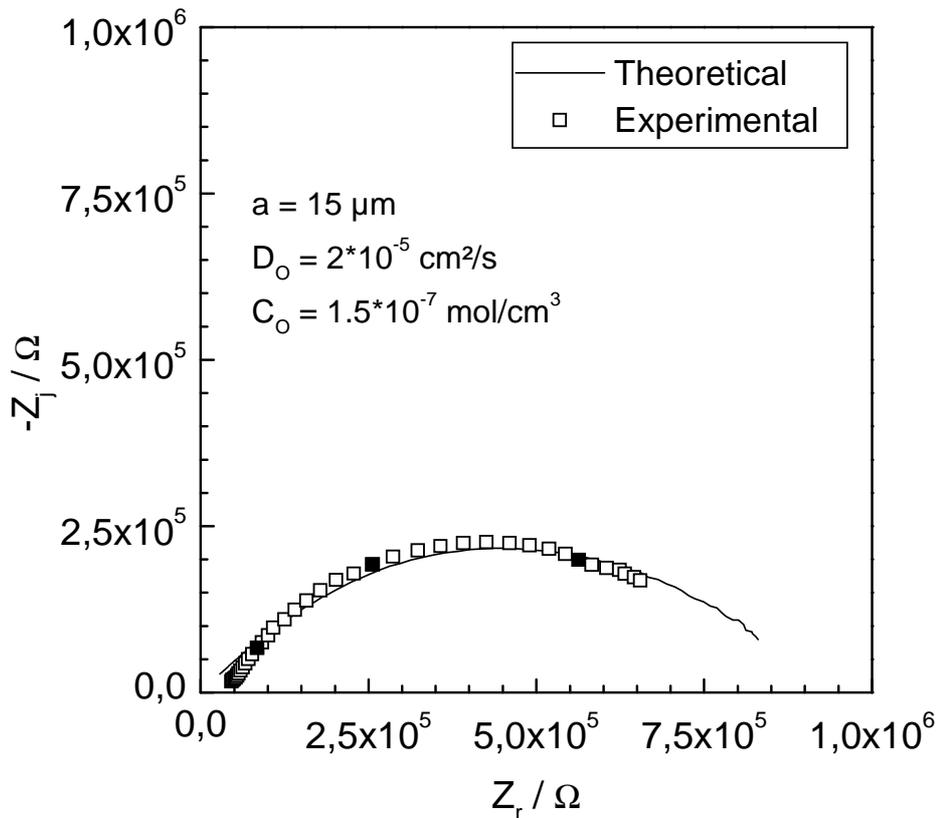


Figura 4.51 – Comparação entre resultados experimentais e simulação numérica do processo difusional hemisférico em baixas frequências observado nas medidas LEIS na região B da amostra de cobre com brocantita.

A partir dos resultados da simulação numérica, o diâmetro da área exposta, o coeficiente de difusão do oxigênio e a concentração de oxigênio dissolvido foram estimados. Valores de $D_{\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $C_{\text{O}} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$ estão de acordo com os valores normalmente obtidos para oxigênio dissolvido. Pequenos diâmetros da ordem de $30 \mu\text{m}$ foram estimados para os domínios ativos. No entanto, não é possível com esta abordagem discriminar se este resultado representa um único domínio ativo ou corresponde à existência de vários domínios menores. Seja qual for o tamanho ($30 \mu\text{m}$ ou menor), um valor tão pequeno está de acordo com a resposta difusional

hemisférica observada com a técnica espectrometria de impedância eletroquímica local (LEIS). Tais resultados não são normalmente obtidos com eletrodos de tamanho convencional, pois a resposta eletroquímica é um valor médio de toda a superfície da amostra.

4.2.3 Uso de um microeletrodo com cavidade para investigar a estabilidade eletroquímica da camada de pátina de sulfato

Para estudar o comportamento eletroquímico e a estabilidade da pátina artificial sem a influência do eletrodo de cobre nos diferentes eletrólitos utilizou-se um microeletrodo com cavidade (item 2.5.2). O tempo máximo de imersão em solução foi de 4 horas, pois uma chuva normalmente não passa desse período.

O arranjo do microeletrodo com cavidade, por permitir estudar apenas a resposta eletroquímica dos produtos de corrosão, proporciona uma avaliação mais realista da estabilidade da camada de pátina formada. Além do mais, neste tipo de montagem, os ensaios são realizados utilizando pequenas quantidades de amostra (a cavidade tem cerca de $50 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$) sendo possível a utilização de tal metodologia para o estudo da estabilidade de produtos de alteração em artefatos pertencentes ao patrimônio histórico cultural, já que se configura uma técnica quase não destrutiva. Por estes motivos, a técnica do microeletrodo de cavidade é perfeitamente adaptada para o estudo da estabilidade de pátinas formadas em monumentos históricos. (Mennucci et al., 2010)

A Figura 4.52 apresenta a configuração de um microeletrodo com a cavidade preenchida. O material é inserido na cavidade sob a forma de pó, interstícios existem entre os diversos grãos que são preenchidos gradativamente pelo eletrólito.

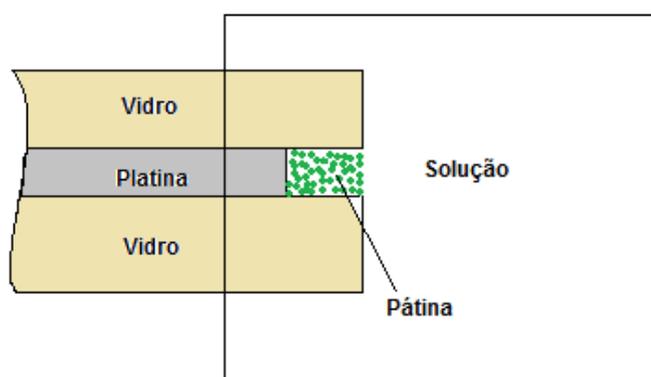
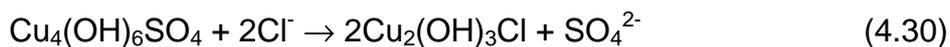


Figura 4. 52 – Figura ilustrativa da localização do metal (Platina) em cinza com uma fina camada de brocantita em pó (verde) e a solução.

Um aspecto importante a ser destacado nos diagramas de voltametria cíclica obtidos com o microeletrodo com cavidade é a intensidade de corrente, a qual está na ordem de 10-100 nA, sendo consequência da pequena quantidade de matéria inserida no interior da cavidade.

4.2.3.1 Brocantita em solução de NaCl 0,5 M

A influência da solução de NaCl na estabilidade da brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) foi estudada por Strandberg (1998). Os estudos realizados demonstraram que a brocantita reagiu quantitativamente durante a rápida (~ 10s) mistura com NaCl (aq) e que nenhum NaCl permaneceu após tratamento. A adição de NaCl à brocantita ocasionou a formação de atacamita (Strandberg, 1998.) de acordo com a reação 4.30:

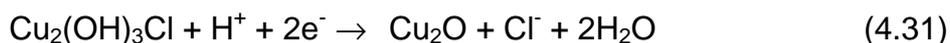


Apesar dos voltamogramas terem sido obtidos logo após a imersão do microeletrodo com a cavidade preenchida com brocantita no eletrólito teste, o mesmo permaneceu em contato com a solução de NaCl 0,5M durante alguns segundos para manuseio dos equipamentos. Durante este período pode ocorrer a formação da camada de atacamita pela reação 4.30 na superfície dos grãos de brocantita introduzidos na cavidade. Portanto será considerado que, no início dos experimentos voltamétricos a superfície dos grãos de brocantita está recoberta com a camada de atacamita.

A Figura 4.53(a) mostra cinco voltamogramas obtidos sequencialmente logo após a imersão do microeletrodo com a cavidade preenchida com brocantita na solução de NaCl 0,5 M, e que foram traçados com velocidade de varredura de 50 mV/s. A janela de potencial utilizada foi entre -0,8 V e +0,6 V (ECS), com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir de 0 V(ECS). Na Figura 4.48(b) são apresentados 10 voltamogramas obtidos utilizando o mesmo procedimento, porém na janela de potencial entre -1,0 V e +1,0 V (ECS), sendo os primeiros 5 voltamogramas em preto e os cinco últimos em verde. A comparação destes voltamogramas com aqueles obtidos para o cobre recém-lixado (Figura 4.18) ou recoberto com brocantita (Figura 4.34) mostra que o mesmo é bem diferente, indicando que outras informações relevantes podem ser obtidas a partir dos resultados experimentais.

No primeiro ciclo catódico das Figuras 4.53(a) e (b) é possível observar a presença de um pico intenso em potenciais aproximados de -0,55 V(ECS) e -0,35 V(ECS), respectivamente. Este pico desaparece nos ciclos subsequentes e não está presente quando do início do segundo grupo de voltamogramas da

Figura 4.53(b), curvas em verde (entre a obtenção dos voltamogramas pretos e verdes o experimento foi parado para salvar os dados tendo sido recomeçado utilizando a mesma metodologia já descrita). De acordo com Ferreira e colaboradores (Ferreira et al., 2004) a atacamita pode se reduzir a cuprita pela reação 4.31.

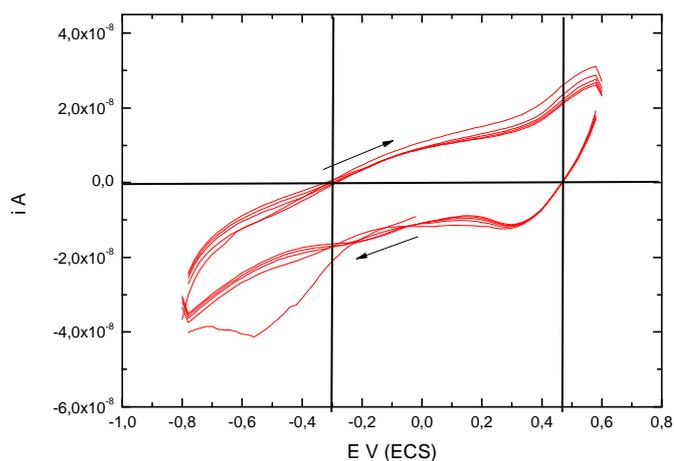


O potencial de equilíbrio padrão desta reação é +0,209 V(ECS). Considerando que o pH da solução de NaCl é 6, que a concentração (atividade) dos íons cloretos é 0,5M e aplicando a equação de Nernst, o potencial de equilíbrio (E_e) desta reação é igual a 0,040 V(ECS). Ferreira e colaboradores (Ferreira et al., 2004) também mostram que a atacamita pode se reduzir a nantoquita, CuCl, (os autores não apresentam a reação redox) e que o E_e para este par em solução do mar sintética (pH = 7, $[\text{Cl}^-] = 0,5\text{M}$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,03\text{M}$) é de -0,071 V(ECS) (ver Tabela 4.4). Portanto o pico catódico intenso observado no início da varredura foi atribuído à redução do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (atacamita) a Cu_2O (cuprita) ou CuCl (nantoquita). Entretanto, uma pequena contribuição da redução da cuprita, coletada juntamente com a brocantita na superfície da amostra, a cobre também deve ser considerada. É importante considerar que a intensidade deste pico é diferente nos voltamogramas das Figuras 4.53(a) e (b) o que pode ser originado tanto da coleta de quantidades de amostra diferentes em cada ensaio ou então da compactação da amostra no interior da cavidade do microeletrodo.

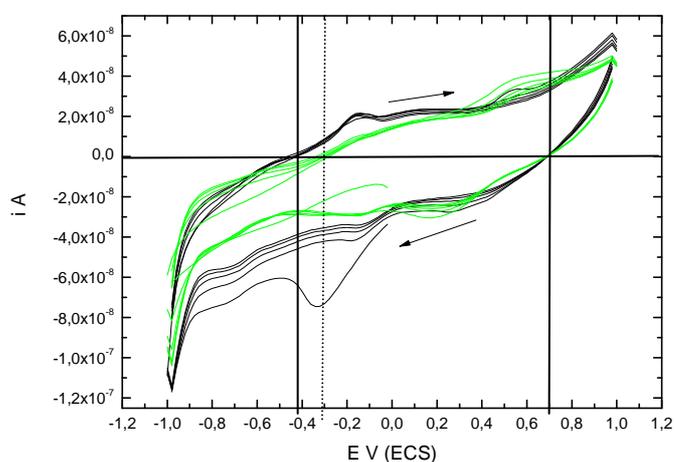
Analisando a região catódica dos voltamogramas apresentados na Figura 4.53 (a partir do segundo ciclo), verifica-se a presença de três picos mais ou menos bem definidos, em potenciais de aproximadamente +0,35 V,

-0,2 V e -0,7 V(ECS). O ombro em -0,7 V(ECS), por analogia com a interpretação da Figura 4.21(b), deve estar associado à reação de redução de oxigênio. A intensidade deste pico diminui bastante com o aumento do número de ciclos, provavelmente devido à dificuldade de acesso do oxigênio ao ambiente confinado da cavidade do microeletrodo. Por sua vez, o pico em -0,2 V(ECS) tem posicionamento semelhante ao do pico C_1 da Figura 4.18 e que foi atribuído à redução do Cu_2O juntamente com o $CuCl$. Com relação ao pico em + 0,3 V o potencial do mesmo é muito semelhante àquele do pico C_3 da Figura 4.19 e que foi atribuído à redução de óxidos/hidróxidos de cobre (II) a cuprita (Chialvo et al., 1985). Entretanto, é importante destacar, que, a corrente catódica total pode ter uma contribuição importante da redução de espécies solúveis que, devido ao confinamento do eletrólito as mesmas não se difundem para o interior da solução permanecendo próximas à interface.

Antes de passar para a análise da região anódica dos voltamogramas da Figura 4.53 um aspecto ainda deve ser destacado com relação à varredura na direção catódica. Verifica-se nos voltamogramas que a corrente catódica passa a ser dominante em potenciais bem mais positivos do que nos ensaios com os eletrodos clássicos (Figuras 4.18 e 4.34), isto pode ser consequência tanto do confinamento das espécies oxidadas no interior da microcavidade (facilitando sua redução) como também da ausência do substrato de cobre, ou seja, não tem cobre que continua se oxidando durante a varredura na direção catódica influenciando a corrente líquida.



(a)

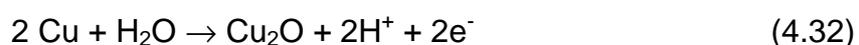


(b)

Figura 4.53 - Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita logo após imersão em solução de NaCl 0,5M. (a) Varredura iniciada em 0 V (ECS) a -0,8 V e depois até +0,6 V (5 ciclos - vermelho). (b) Varredura iniciada em 0 V (ECS) a -1,0 V e depois até +1,0 V (5 primeiros ciclos - preto e do sexto ao décimo ciclo – verde); com varredura de 50mV/s. As linhas verticais nos diagramas indicam o ponto em que os voltamogramas cruzam o eixo das abscissas (corrente líquida igual a zero).

Na varredura na direção anódica, verifica-se que a corrente anódica começa a fluir a partir de um potencial entre -0,4 e -0,3 V(ECS). Este valor é mais negativo do que aqueles verificados nas Figuras 4.18 e 4.34, indicando a existência de condições particulares na cavidade do microeletrodo que permitem que reações de oxidação ocorram mais facilmente.

No interior da cavidade do microeletrodo a única espécie passível de sofrer oxidação é o cobre e que foi gerado desde a primeira varredura no sentido catódico pela redução da cuprita e/ou do CuCl. Portanto a corrente anódica deve estar associada à formação de um composto com íons deste metal. O diagrama de Pourbaix para o sistema Cobre-Cloreto reproduzido na Figura 4.54, mostra que as espécies sólidas que podem ser formadas são a cuprita (Cu₂O) e a tenorita (CuO), a espécie CuCl sendo formada, provavelmente, como precursora do CuCl₂⁻ de acordo com a reação (4.1). Babic e colaboradores (2001) mostram que, em pH 8,4, o potencial de equilíbrio para a formação da cuprita a partir da reação 4.32 é igual a -0,269 (ECS), muito próximo daquele no qual a corrente anódica passa a ser predominante na Figura 4.53(a).



Kabasakaloglu e colaboradores (2002) argumentam que o potencial de equilíbrio desta reação pode ser bastante diminuído devido ao aumento local do pH. Portanto, segundo estes autores, a formação de Cu₂O ou de Cu(OH) em solução alcalina pode ocorrer em potenciais bem mais negativos do que os verificados em solução neutra ou ácida. No interior da cavidade do microeletrodo um aumento do pH é possível devido à RRO (reação de redução do oxigênio), tornando viável a formação da cuprita a partir da reação 4.32 em potenciais mais negativos. É importante observar também que, sem a contribuição do substrato de cobre, o valor do potencial deste pico, um pouco mais nobre que -0,2 V(ECS) praticamente coincide com o potencial de equilíbrio para o par Cu/Cu₂O em solução de água do mar sintética com pH =

7 e concentração de NaCl de 0,5M, e que é de -0,185 V(ECS) (Ferreira et al., 20004).

Com o aumento do potencial verifica-se um aumento na corrente anódica com mudanças na inclinação do voltamograma indicando a formação de novas espécies. A Tabela 4.5 mostra que diversos óxidos e cloretos de cobre podem ser formados nesta faixa de potencial, sendo, portanto, difícil atribuir este aumento de corrente à formação de uma espécie específica. Porém a análise da literatura e a resposta do material quando da varredura catódica permitem propor que o cobre está sendo oxidado ao estado +2, devendo ser esta a fonte principal de corrente. Espécies solúveis também podem ser formadas nesta faixa de potencial.

O último aspecto que falta comentar é o papel da brocantita nas reações eletroquímicas que ocorrem no microeletrodo com cavidade com a ciclagem do potencial. Os voltamogramas da Figura 4.53 mostram uma diminuição importante na carga catódica com o aumento do número de ciclos, porém isto parece estar relacionado com a RRO e a dificuldade de acesso do oxigênio à cavidade do microeletrodo, já que as maiores mudanças no voltamograma ocorrem na região de potenciais mais catódicos. Por sua vez a carga anódica sofre pouca variação com o número de ciclos, indicando que, basicamente, a mesma quantidade de matéria está envolvida nos processos oxidação. Apesar de haver contaminação pela cuprita, grande parte do material inserido na microcavidade é brocantita (comprovado por análises Raman). A reação 4.32 e as considerações relativas ao primeiro ciclo catódico indicam que os grãos de brocantita encontram-se recobertos por uma camada de atacamita, que se reduz e não volta a ser produzida. Portanto, como modelo físico, propõe-se que

nos ensaios voltamétricos a brocantita se encontra recoberta com uma camada de produtos de corrosão, composta de cuprita e nantoquita e que foi originada basicamente a partir da redução da atacamita, que protege parcialmente os grãos do contato com o eletrólito. Esta camada é eletroquimicamente ativa e responsável pela resposta voltamétrica observada.

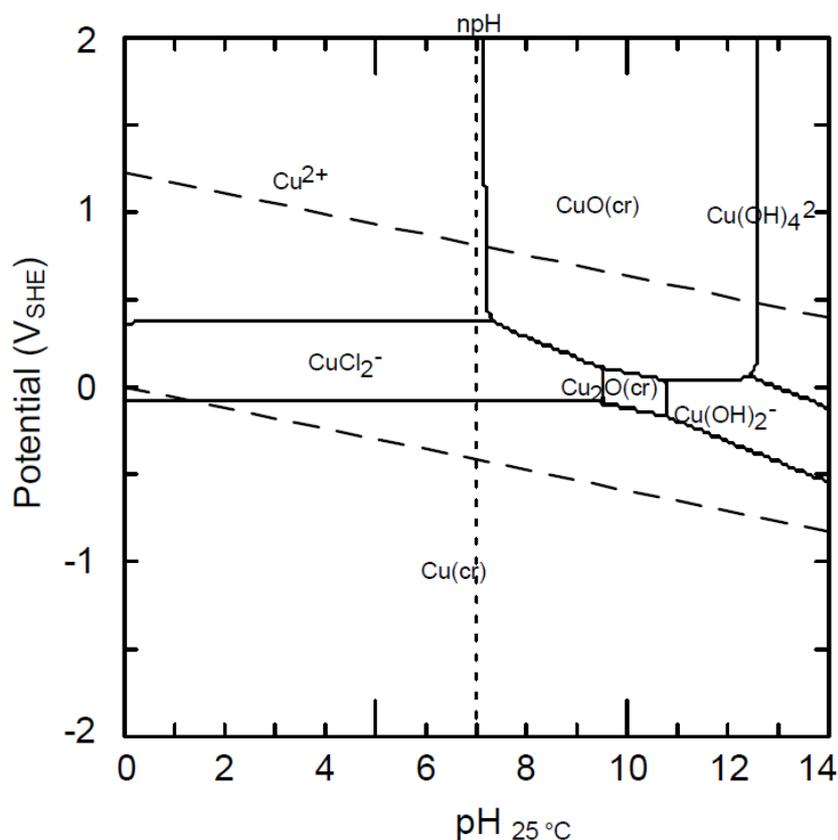


Figura 4.54 – Diagrama de Pourbaix para o sistema cobre-cloreto-água a 25° C. $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ molal, $[Cl^-] = 0,2$ molal.
(http://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/Global/Publikationer/SKI_import/010803/04318226039/98-19.pdf)

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de corrosão após 1 e 4 horas de imersão da brocantita no eletrólito teste são apresentados na Figura 4.55. Observa-se uma diminuição da impedância com o aumento do tempo de imersão, indicando um aumento da área ativa do eletrodo. Em um

microeletrodo com cavidade trabalha-se com uma quantidade confinada de matéria. No caso de haver dissolução a impedância absoluta aumenta, pois diminui a área exposta. Por outro lado, no caso da ativação eletroquímica do material ser progressiva, a impedância absoluta diminui devido a uma maior área para ocorrência das reações eletroquímicas. A partir dos resultados da Figura 4.55(a) presume-se que o material é ativado progressivamente com o contato com o eletrólito. Para o modelo físico proposto esta ativação ocorreria através da penetração do eletrólito nos defeitos da camada de produtos de corrosão formada sobre a superfície da brocantita ou então pelo ataque da cuprita (produto de corrosão) pelos íons cloreto.

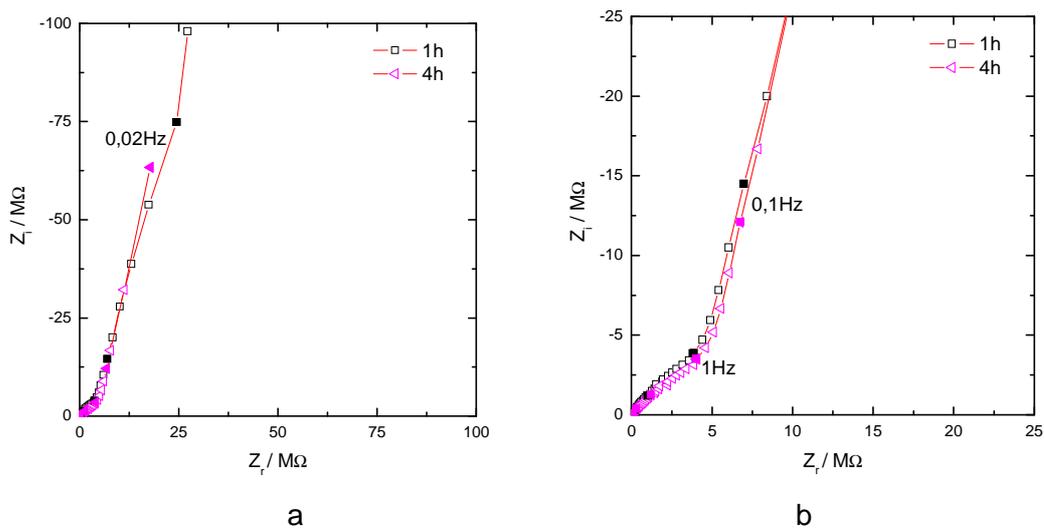


Figura 4.55 – Diagramas de Nyquist da brocantita em solução de NaCl 0,5M obtidos no E_{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após 1 hora e 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.

A Figura 4.55(b) apresenta a ampliação da região em altas frequências dos diagramas de Nyquist da brocantita obtidos com o microeletrodo com cavidade. O formato desta região é característico de um eletrodo poroso, com a parte linear fazendo um ângulo de 45° com o eixo real. (de Levie, 1963; de Levie, 1964; de Levie, 1965), a subida capacitiva que ocorre com a diminuição

da frequência caracteriza que os poros são pouco profundos. Keiser e colaboradores (1976) estudaram teoricamente a influência da forma dos poros sobre os diagramas de impedância e mostraram que o formato do diagrama é sensível a geometria dos poros. Os diagramas apresentados por este autor estão reproduzidos na Figura 4.56 juntamente com a geometria dos poros que eles representam. Por analogia, os produtos de corrosão do cobre inseridos na microcavidade se comportam como eletrodo poroso com poros cilíndricos.

Esta resposta está coerente com o modelo físico proposto a partir dos voltamogramas, onde uma fina camada de produtos de corrosão deve recobrir a superfície da brocantita que, como demonstrado na análise micrográfica, apresenta estrutura porosa, a atividade eletroquímica se desenvolve nas paredes destes poros, pouco profundos, originando o ângulo de 45° na região AF dos diagramas de Nyquist.

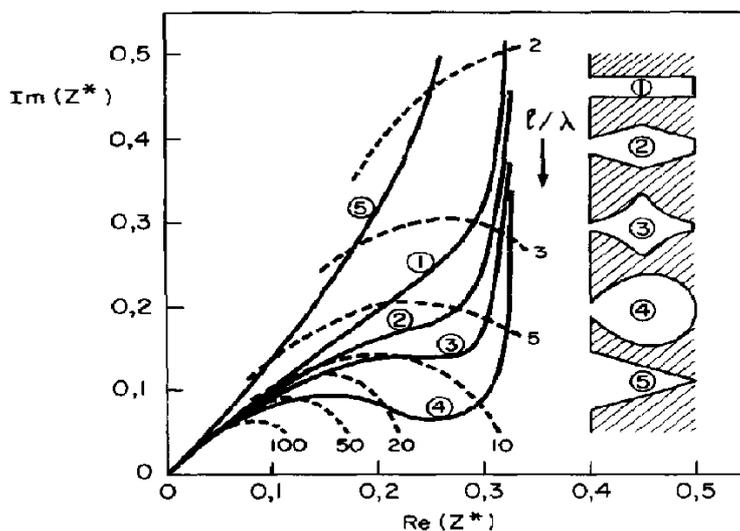


Figura 4.56 – Diagramas de impedância eletroquímica calculados para poros com diferentes geometrias. (Keiser et al., 1976)

4.2.3.2 Brocantita em solução de Na_2SO_4 0,5 M

Na solução de Na_2SO_4 os ensaios com microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita foram realizados apenas na janela de potencial

entre -0,8 V(ESS) e +0,6 V(ESS) com velocidade de varredura de 50 mV/s. Os diagramas foram iniciados a partir de 0 V(ESS) na direção catódica. Os resultados estão apresentados na Figura 4.57.

Na varredura na direção anódica observa-se que a corrente anódica começa a predominar em potenciais bem mais negativos que para o eletrodo de cobre recém-polido (Figura 4.24) ou recoberto com camada de brocantita (Figura 4.36). Este tipo de resposta já foi discutido no item precedente (item 4.2.3.1) e foi relacionado à formação da cuprita em potenciais muito negativos devido ao aumento local do pH no interior da microcavidade pela ocorrência da RRO. Transformando o potencial onde a corrente anódica começa a predominar (-0,68 V(ESS)) para a escala do ECS (-282 V(ECS)) verifica-se que este valor está bem próximo daquele apresentado na Figura 4.48 (entre -0,3 e -0,4 V(ECS)), indicando que o mesmo processo deve estar ocorrendo. Logo o primeiro pico anódico, em aproximadamente -0,50 V(ESS) (-0,102 V (ECS)), foi associado à oxidação do cobre a cuprita.

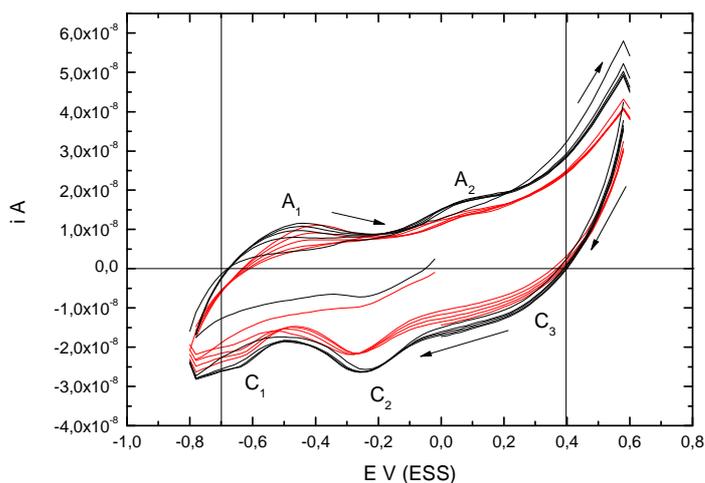


Figura 4.57 – Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita em solução de Na_2SO_4 0,5M, logo após a imersão (preta) e após salvar os 5 primeiros rodou os 5 p últimos (a vermelha). Varredura iniciada em 0V a -0,8V até 0,6V (ESS); com velocidade de varredura de 50mV/s. As linhas verticais nos diagramas indicam o ponto em que os voltamogramas cruzam o eixo das abscissas (corrente líquida igual a zero).

Com relação ao pico A_2 o potencial do mesmo está em aproximadamente + 0,1 V(ESS) e deve estar relacionado à oxidação do Cu(I) ao Cu(II), por exemplo cuprita oxidando a tenorita. Por sua vez o aumento acentuado na corrente nos potenciais mais anódicos deve estar associado à reação de evolução do oxigênio. Ferreira e colaboradores (2004) indicam que o potencial de equilíbrio do par redox O_2/OH^- em condições experimentais semelhantes às empregadas no presente estudo é de + 0,574 V(ECS), ou seja +0,176 V(ESS) o qual é bem inferior ao limite anódico adotado.

A região catódica dos voltamogramas da Figura 4.57 é caracterizada por uma onda, +0,2 V(ESS), e dois picos bem definidos em aproximadamente -0,25 V(ESS) e -0,65 V(ESS). A brocantita pode ser reduzida pelas reações 4.33, 4.34 e 4.35 (Ferreira et al., 2004) a cobre, cuprita e íons cuprosos, respectivamente. A Tabela 4.8 apresenta os potenciais de equilíbrio padrão (E^0) e os potenciais de equilíbrio (E_e), calculados pela equação de Nernst, para estas reações, considerando o pH da solução como sendo igual a 6, que a atividade do sulfato em solução é 0,5, para todas as demais espécies iônicas considerou-se a atividade como sendo igual a 10^{-6} . Os valores de E_e encontram-se próximos ao pico C_1 , indicando que estas reações podem ser responsáveis por este pico (é importante verificar que os E_e da Tabela 4.8 são ligeiramente mais nobres que o potencial do pico A_1 , logo este pico não pode ser atribuído à oxidação do cobre para formar brocantita).

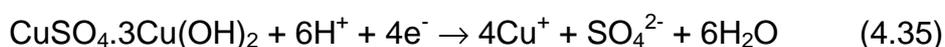
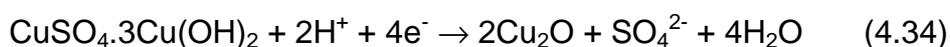
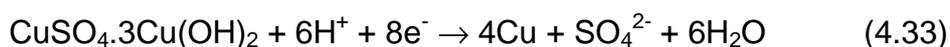


Tabela 4.8 – Potenciais de equilíbrio padrão (E°) e potenciais de equilíbrio (E_e), na escala do eletrodo de sulfato saturado (ESS) para as reações de redução da brocantita. T = 298K (Ferreira et al., 2004)

Reação	E° (V/ESS)	E_e (V/ESS)
4.33	-0,189	-0,453
4.34	-0,207	-0,380
4.35	-0,257	-0,430

O pico C_2 (-0,25V (ESS)) foi atribuído à redução da cuprita (reação 4.33 escrita no sentido da redução), paradoxalmente o mesmo se encontra em potenciais mais elevados que o primeiro pico anódico, atribuído à oxidação do cobre formando a cuprita. Como já foi exposto anteriormente, o ambiente confinado no interior do microeletrodo com cavidade pode criar condições especiais de pH. No limite catódico, devido à reação de redução do oxigênio ocorre um aumento do pH, diminuindo o potencial característico da reação 4.33. Por outro lado, no limite anódico, devido à reação de evolução do oxigênio, o pH diminui, aumentando o potencial desta reação. Portanto este posicionamento não usual dos picos catódico e anódico pode ser atribuído a mudanças no pH no interior da cavidade do microeletrodo causadas pela atividade eletroquímica.

Finalmente a onda C_3 foi atribuída a redução do cobre do estado de oxidação +2 a +1.

Comparando os voltamogramas da Figura 4.51 com os do cobre recém-lixado (Figura 4.24) ou recoberto com camada de brocantita (Figura 4.36) obtidos no mesmo eletrólito, verifica-se que, na varredura catódica, a corrente catódica passa predominar em potenciais muito mais positivos. Este

comportamento é semelhante ao observado para os ensaios realizados em NaCl e é consequência da ausência do substrato de cobre, que não se oxida durante a varredura catódica em potenciais mais elevados.

Um último aspecto a ser comentado com relação aos voltamogramas obtidos em solução de Na₂SO₄ diz respeito à diminuição da corrente resultante (anódica e catódica) com o aumento do número de ciclos. Isto pode ser atribuído à formação de uma camada de produtos de corrosão mais estável sobre a superfície da brocantita, constituída principalmente por cuprita, diminuindo a atividade eletroquímica superficial.

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de circuito aberto após 1h 30 min e 4 horas de imersão do microeletrodo com cavidade no eletrólito teste são apresentados na Figura 4.58. A invariância dos diagramas mostra que a brocantita é estável neste meio, e o formato da curva na região AF é característico de um eletrodo poroso com poros cilíndricos e rasos (ângulo AF em 45° seguido de uma subida capacitiva). Assim como para os ensaios realizados na solução de NaCl, este tipo de resposta foi atribuído ao desenvolvimento da atividade eletroquímica na camada de produtos de corrosão formada sobre a superfície da brocantita (porosa).

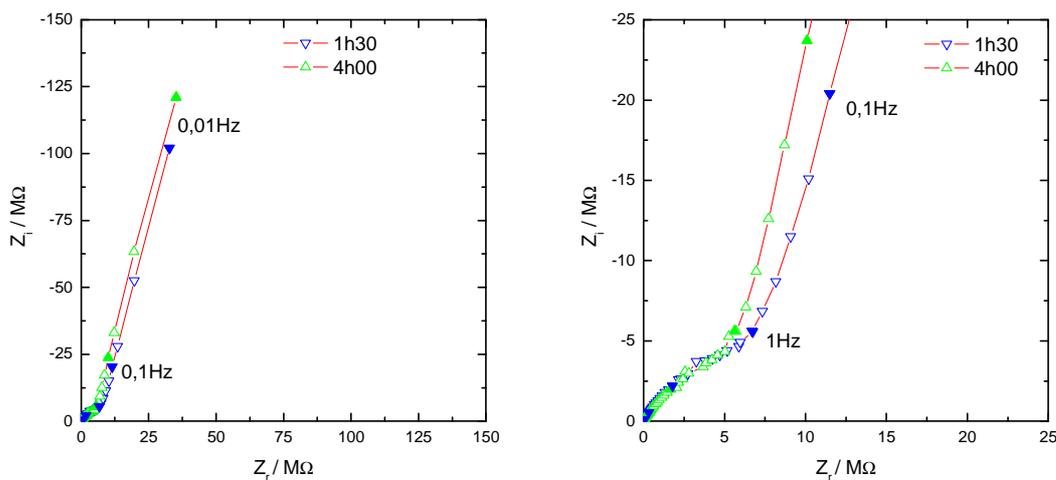


Figura 4.58 – Diagramas de Nyquist da brochantita em solução de Na_2SO_4 0,5M obtidos no E_{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após ∇ 1 hora e 30 minutos e Δ 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.

4.2.3.3 Brochantita em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M

A Figura 4.59 apresenta os voltamogramas da brochantita, obtidos com velocidade de varredura de 50 mV/s, logo após a imersão do microeletrodo com cavidade em solução 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Na janela de potencial entre -0,8 V e +0,6 V (ESS) (curva preta), e na janela de potencial entre -1 V e +1 V (ESS) (curva vermelha), com a varredura sendo iniciada catodicamente a partir do 0V(ESS). As correntes máximas registradas neste experimento estão na ordem de centenas de nanoampères, sendo claramente superiores às aquelas obtidas nos experimentos realizados nas soluções de NaCl e de Na_2SO_4 . Este fato mostra que a brochantita pode ser dissolvida eletroquimicamente quando exposta a este meio.

Os diagramas são caracterizados por um pico de oxidação intenso e bem definido em potencial de aproximadamente -0,4 V(ESS), que aumenta de intensidade tanto com o aumento do número de ciclos como com o aumento da

janela de potencial. Devido à falta de informações na literatura sobre este sistema, fica difícil atribuir o mesmo a um fenômeno específico. Porém é interessante considerar que, nos voltamogramas obtidos na menor janela de potencial (-0,8 V a +0,6 V(ESS)) é possível distinguir uma onda anódica e uma onda catódica nos voltamogramas, as quais praticamente desaparecem quando a janela de varredura foi aumentada, -1,0 V a +1,0 V(ESS), o que também corresponde a um aumento importante na intensidade do pico anódico.

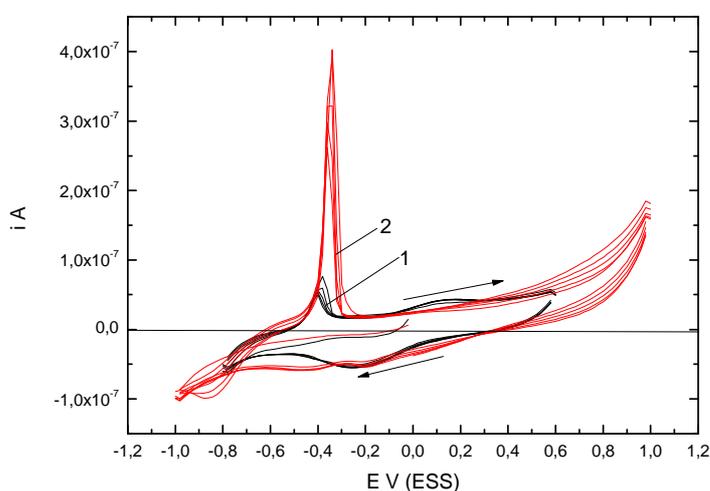


Figura 4.59 - Voltamogramas obtidos com um microeletrodo com cavidade preenchido com brocantita em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M, logo após a imersão. Varredura iniciada em 0V a -0,8V até 0,6V (ESS) (preta -1) e varredura iniciada em 0V a -1,0 V até +1,0V (ESS) (vermelha - 2); com velocidade de varredura de 50mV/s.

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de circuito aberto após 1 e 4 horas de imersão em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M são apresentados na Figura 4.60. A comparação entre os dois diagramas mostra um aumento da impedância com o tempo de ensaio. Para ensaios realizados com o microeletrodo com cavidade este tipo de resposta indica uma diminuição da área eletroquimicamente ativa exposta ao eletrólito teste, o que deve ser consequência da oxidação/dissolução progressiva da pátina devido à

exposição ao meio, o que está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios com os eletrodos clássicos que mostraram uma maior agressividade do sulfato de amônio tanto ao cobre recém-lixado como ao cobre recoberto com brocantita.

Diferentemente do observado nas outras soluções, em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a brocantita não apresenta comportamento do tipo eletrodo poroso, a resposta eletroquímica sendo caracterizada por um arco capacitivo em AF (cujo diâmetro é nitidamente inferior aos demais) seguido de outro arco capacitivo BF.

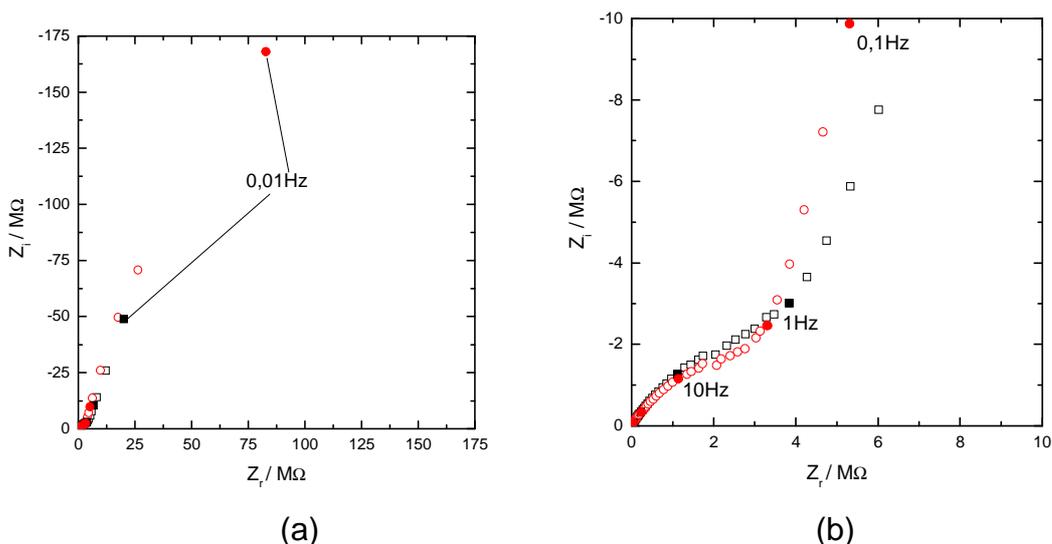


Figura 4.60 – Diagramas Nyquist da brocantita em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M obtidos no E_{corr} com auxílio de um microeletrodo com cavidade após □ 1 hora e ○ 4 horas de imersão: a) diagrama completo; b) ampliação da região em altas frequências.

5. Conclusões

Cobre

Os resultados confirmaram a complexidade da resposta voltamétrica do cobre em solução de NaCl, e que se deve à grande quantidade de compostos que os íons deste metal podem formar em soluções aquosas contendo cloretos. Neste meio foi evidenciada a formação de produtos de corrosão que protegem o metal.

No que se refere às soluções com sulfato e amônio, não foi evidenciada a formação de produtos de corrosão, sendo que os íons amônio mostraram-se muito mais agressivos. Na presença destes últimos íons os ensaios de impedância indicaram que o metal se comporta como um eletrodo poroso onde os poros não apresentam comprimento semi-infinito, fazendo com que os diagramas apresentem resposta mista eletrodo poroso-eletrodo plano.

Cobre com pátina

Em todas as soluções estudadas o cobre com pátina apresentou uma maior resistência à corrosão que aquela obtida pelo cobre, mostrando que esta pátina de sulfato é protetora nestes meios.

Para as amostras com pátina, a solução mais agressiva foi a de sulfato de amônio, e as outras duas tiveram agressividade similar, sendo a de sulfato de sódio a menos agressiva. O formato dos diagramas de EIS em cada solução é bem diferente, o que indica mecanismos diferentes de corrosão.

Cobre com pátina na microcélula eletroquímica

A microcélula eletroquímica mostrou ser uma ferramenta poderosa para estudar o comportamento eletroquímico local do cobre e do cobre com pátina

em solução de Na_2SO_4 0,5M. As medidas de LEIS possibilitaram confirmar o comportamento eletroquímico heterogêneo da camada de pátina fabricada artificialmente. Duas áreas com comportamentos típicos foram identificadas: uma associada a microdefeitos onde predomina o controle difusional do oxigênio e outra livre de defeitos onde predomina a difusão dos íons cobre. Estes resultados indicam que, em solução de sulfatos e no potencial de corrosão o controle da corrosão de eletrodos de cobre macroscópicos recobertos com camada de pátina pode ser tanto da reação anódica quanto da catódica, dependendo da qualidade da pátina gerada.

Pátina no microeletrodo com cavidade

Os ensaios realizados utilizando o microeletrodo com cavidade evidenciaram que a brocantita não é eletroquimicamente inerte nos meios estudados, apresentando atividade redox em todos eles. Sendo que a pátina apresentou estabilidade nas soluções contendo cloreto ou sulfato sendo fortemente atacada na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Como características gerais os voltamogramas obtidos com as pátinas isoladas foram bastante diferentes daqueles adquiridos usando eletrodos convencionais (mesmo microeletrodos), mostrando a importância desta técnica para a caracterização da estabilidade de produtos de alteração em monumentos históricos.

Em relação aos voltamogramas obtidos com eletrodos clássicos, foi verificado que aqueles adquiridos usando o microeletrodo com cavidade, na varredura anódica, cruzam a linha de corrente zero em potenciais bem mais negativos, enquanto na varredura catódica isto ocorre em potenciais mais positivos. O que foi atribuído, respectivamente, às mudanças de pH na região

confinada da cavidade e à ausência da contribuição da resposta eletroquímica do substrato sobre os voltamogramas.

Os diagramas de impedância mostraram que a brocantita no interior da cavidade responde como um eletrodo poroso com poros rasos, o que foi atribuído à formação de uma camada de produtos de corrosão eletroquimicamente ativo sobre a superfície da brocantita.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- 1) Realizar os mesmos experimentos com o bronze, fabricar uma pátina neste metal, pois a maioria dos monumentos é fabricada com este material;
- 2) Realizar os mesmos experimentos que foram feitos para a brocantita com a antlerita e com outros produtos de corrosão (atacamita, cuprita, etc.);
- 3) Realizar os mesmos experimentos da brocantita utilizando eletrólitos mais complexos, como por exemplo, água de chuva sintética;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASTRUP, T.; WADSAK, M.; SCHREINER, M.; LEYGRAF, C. Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air, *Corrosion Science*, Vol. 42, n. 6, p.957-967, 2000.

ABRANTES, M.; ARAÚJO, L. V.; DE LEVI M. Voltammetric studies on copper deposition/dissolution reactions in aqueous chloride solutions *Minerals Engineering*, Vol. 8, n. 12, p. 1467-1475L, December 1995.

ANDERSEN, T.N.; GHANDEHARI, M.H.; EYIRING, H.; A Limitation to the Mixed Potential Concept of Metal Corrosion *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 122, p. 1580-1585, 1975.

_____, A Limitation to the Mixed Potential Concept of Metal Corrosion Copper in Oxygenated Sulfuric Acid Solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, p. 3283–3292, 2004.

AOKI, I.V. E VIENNA, E. Corrosão Atmosférica. Disponível em <http://pqj.poli.usp.br/lec/secundarios/projetos/atmosferica.htm>. Acessado dia 13/11/2006.

AOKI, K. *Electroanalysis*, Vol. 5, p. 627-639, 1993.

AOKI, I. V.; BERNARD, M.-C; DE TORRESI., S. I. C.; DESLOUIS, C.; DE MELO, H. G.; JOIRET, S.; TRIBOLLET, B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media *Electrochimica Acta*, Vol.46, n. 12, p. 1871-1878, March 2001,

ASSIS, S.L. *Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica*. 2000. 85f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisa Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

BABIC, R.; HUKOVIC, M.M.; JUKIC, A. A Study of Copper Passivity by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 148, n.4, p. B146-B151, 2001.

BACARELLA, A.L.; GRIESS Jr, J.C. The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° and 175°C *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 120, n.4, p. 459-465, 1973.

BADAWY, W.A; EL-EGAMY, S.S; EL-AZAB, A.S. The electrochemical behavior of leaded brass in neutral Cl and SO₄ media. *Corrosion Science*, Vol. 37, n.12, p. 1969-1979, 1995.

BARCIA, O E.; D'ELIA, E.; FRATEUR, I.; MATTOS, O. R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. 47, n.13-14, p. 2109-2116, 2002.

BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET B. Mass-transport study for the electrodisolution of copper in 1M hydrochloric acid solution by impedance. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, n.10, p. 2825-2832, 1993.

BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2.ed. New York: John Willey and Sons, 2001.

BECERRA, J.G.; SALVAREZA, R.S.; ARVIA, A.J. Electrochemical behaviour of copper in aqueous solution containing potassium ethylxanthate *Journal of applied Electrochemistry*. Vol.17, n.4, p. 779-788, 1987.

BENEDETTI, V.; SUMODJO, P.T.A.; NOBE, K.; CABOT, P.L; PROUD, W.G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl. *Electrochimica Acta*, Vol. 40, p. 2567, 1995.

BERNARD, M-C.; JOIRET, S. Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta*, Vol. 54, p. 5199-5205, 2009.

BERTRAND, G.; Rocca, E.; Savall, C.; Rapin, C.; Labrune, J.-C.; Steinmetz, P. In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 489,n.1-2, p. 38–45, 2000.

BIRBILIS, N.; CAVANAUGH, M.K.; BUCHHEIT, R.G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. *Corrosion Science*, Vol. 48, .n. 12, p. 4202-4215, December 2006.

BIRBILIS, N.; MEYER, K.; MUDDLE, B.C.; LYNCH, S.P. In situ measurement of corrosion on the nanoscale *Corrosion Science*, Vol. 51, n.8, p. 1569-1572, August 2009.

BIRBILIS, N.; Padgett, B.N.; Buchheit , R.G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, n. 16-17, p. 3536–3544, 2005.

BLANC, CHRISTINE ; PEBERE, NADINE ; TRIBOLLET, BERNARD ; VIVIER, VINCENT. Galvanic coupling between copper and aluminium in a thin-layer cell. *Corrosion Science*, Vol. 52, p. 991-995, 2010.

BODEN, P.J. Corrosion of Cu and Cu-base alloys under conditions of boiling heat transfer—I. Corrosion of Cu, *Corrosion Science*, Vol. 11, n. 6, p.353-362, June 1971,

BODEN, P.J. Corrosion of Cu and Cu-base alloys under conditions of boiling heat transfer—II. Corrosion of Cu-base alloys, *Corrosion Science*, Vol. 11, n. 6, p.363-370, June 1971.

BOUCHARD, D.C. S. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass, *Spectrochimica Acta Part. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol.59, n.10, p. 2247- 2266, 2003.

BUCHHEIT, R.G.; BIRBILIS, N. Electrochemical microscopy: An approach for understanding localized corrosion in microstructurally complex metallic alloys *Electrochimica Acta*, Vol. 55, n. 27, p. 7853-7859, November 2010.

CACHET-VIVIER, C.; VIVIER, V.; CHA, C. S.; NEDELEC, J-Y.; YU, L. T.; Electrochemical of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochimica Acta*, Vol. 47, n.12, p. 181-189, 2001.

CALANDRA, J.; DE TACCONI, N.R.; PEREIRO, R.; ARVIA, A.J. Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control, *Electrochimica Acta*, Vol. 19, n.12, p. 901-905A, 1974.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E.P.M.; DE WIT, J.H.W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part II: EIS investigation, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, n.17,p. 2631–2647, 2001.

CANDY, J.-P.; FOUILLOUX, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta*, Vol.26, n.8, p. 1029-1034, 1981.

CAVANAUGH, M.K.; BUCHHEIT, R.G.; BIRBILIS, N. Modeling the environmental dependence of pit growth using neural network approaches. *Corrosion Science*, Vol. 52, n. 9, p. 3070-3077, September 2010.

CHENG, Y.L.; ZHANG, Z.; CAO, F.H.; LI, J.F.; ZHANG, J.Q.; WANG, J.M.; CAO, C.N. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers , *Corrosion Science*. Vol 46, n.7, p. 1649-1667, 2004.

CHIALVO, M.R.G.; SALVAREZZA, R.C.; VASQUEZ, D. M.; ARVIA, A.J. Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride, *Electrochimica Acta* . Vol. 30, n. 11, p. 1501-1511, 1985.

CHIAVARI C.; RAHMOUNI, K.; TAKENOUTI, H.; JOIRET, S.; VERMAUT, P.; ROBBIOLA, L. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica Acta*, Vol. 52, p. 7760–7769, 2007.

CICILEO, G. P.; Crespo, M. A.; Rosales, B. M. Comparative study of patinas formed on statuary alloys by means of electrochemical and surface analysis techniques, *Corrosion Science*, Vol. 46, n. 4, p. 929-953, 2004.

CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O. M. On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition, *Electrochimica Acta*, Vol. 3, n. 4, p. 340-366B, 1961.

CORDEIRO, G.G.O; BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R. Copper electrodisolution mechanism in a 1M sulphate medium, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, n. 2-3, p. 319-324, 1993.

CROUSIER, J. ; PARDESSUS, L. ; CROUSIER, J-P. Voltammetry study of copper in chloride solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 33, n. 8, p. 1039-1042, 1988.

CRUNDWELL, F. K. The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions, *Electrochimica Acta* , Vol. 37, n.15, p. 2707-2714, 1992.

DANILOV, A.I.; MOLODKINA, E.B.; POLUKAROV, Y. M. *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 36, n. 9, p. 987-997, 2000.

DANTE, J.F.; Kelly, R.G. The Evolution of the Adsorbed Solution Layer during Atmospheric Corrosion and Its Effects on the Corrosion Rate of Copper *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.140, p. 1890-1897, 1993.

D' ELIA, E.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O.R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. High-rate copper dissolution in hydrochloric acid solution. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, n. 3, March 1996.

DE LA FUENTE, D.; SIMANCAS, J.; MORCILLO, M. Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures. *Corrosion Science*. Vol. 50, p.268-285, 2008.

DE LEVIE, R. *Electrochemical response of porous and rough electrodes. In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. V.6, New York: Delahay P., p.329-397, 1967.

_____, The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, Vol. 10, n.2, p. 113-130, 1965.

_____, On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica Acta*, Vol. 9, n.9, p. 1231-1245, 1964.

_____, On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, Vol. 8, n.10, p. 751-780, 1963.

DE OLIVEIRA, F.J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F.; DE MIRANDA, L.R.M.; D'ELIA, E. Study of patina formation on bronze specimens, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, p.761–770, 2009.

DESLOUIS, C.; MATTOS, O.R.; MUSIANI, M.M.; TRIBOLLET, B. Comments on mechanisms of copper electrodisolution in chloride media, *Electrochimica Acta*, Vol.38, n. 18, p. 2781-2783, 1993.

DESLOUIS, C.; TRIBOLLET, B.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, n.3, 374-384, 1988a.

_____, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 18, n.3, p.384-393, 1988b.

DEVILLIERS, D.; LANTELME, F.; CHEMIA, M. Surface processes: Effect of ohmic polarization on potentiodynamic *V/I* curves, *Electrochimica Acta*, Vol. 31, n.10, p. 1235-1245, 1986.

DIARD, J-P. ; LE CANUT, J-M. ; LE GORREC, B.; MONTELLA, C. Copper electrodissoolution in 1 M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, n.16-17, p. 2485-2501, 1998.

DONG, C.F.; FU, A.Q.; LI, X.G; CHENG, Y.F. Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection. *Electrochimica Acta*, Vol. 54, p. 628–633, 2008.

DUBUISSON, E. ; Lavie, P. ; Dalard, F. ; Caire, J-P. ; Szunerits, S. Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop, *Corrosion Science*, Vol. 49, n. 2, p. 910-919, 2007.

EL-MAHDI, G.A. Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions, *Corrosion Science*, Vol. 47, n. 6, p. 1370-1383, June 2005.

ELSNER, C.I.; SALVAREZA, R.C.; ARVIA, A.J. The influence of halide ions at submonolayer levels on the formation of oxide layer and electrodissoolution of copper in neutral solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 33, n.12, p. 1735-1741, 1988.

ERIKSSON, P.; JOHANSSON, L.-G; STRANDBERG, H. Initial stages of copper corrosion in humid air containing SO₂ e NO₂, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, n. 1, p.53, 1993.

EVANS, U.R. The mechanism of the so-called "dry corrosion" of metals. *Transactions of the faraday society*, Vol. 19, p.201-212, 1923.

FENGER, J. Air Pollution in the last 50 years - From local to global. *Atmospheric Environment*. Vol. 43, p13-22, 2009.

FENGER, J. Urban air quality. *Atmospheric Environment*. Vol. 33, p. 4877-4900,1999.

FERREIRA, J.P.; RODRIGUES, J.A.; FONSECA, I.T.E. Copper corrosion in buffered and non-buffered synthetic seawater: a comparative study *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, n.4, p. 260-271, 2004.

FINSGAR, M.; MILOSEV, I.; PIHLAR, B. Inhibition of Copper Corrosion Studied by Electrochemical and EQCN Techniques, *Acta Chimica Slovenica*, Vol.54, n.3 set, p. 591–597, 2007.

FITZGERALD, K. P.; NAIRN, J.E.; ATRENS, A. The Chemistry of copper patination. *Corrosion Science*. Vol. 40, n.12, p. 2029-2050, 1998.

FITZGERALD, K.P.; NAIRN, J.; SKENNERTON, G.; ATRENS, A. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science* , Vol. 48, n.9, p. 2480–2509, 2006.

FLEISCHMANN, M.; PONS, S.; DASCHBACH, J.; The ac impedance of spherical, cylindrical, disk, and ring microelectrodes *Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. Vol. 317, n 1-2, p. 1-26, 1991.

FLEISCHMANN, M.; PONS, S.; ROLISON, D.R.; SCHMIDT P. Ultramicroelectrodes. *Datatech Systems Inch*, Morganton: August, 1987.

FONSECA, I. T. E.; PICCIOCHI, R.; MENDONÇA, M. H.; RAMOS, A. C. The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study, *Corrosion Science*, Vol. 46, n. 3, p. 547-561, March 2004.

FRANEY, J.; DAVIS, E. Metallographic studies of copper patina formed in the atmosphere, *Corrosion Science*, Vol. 27, n. 7, p. 659-668, 1987.

FRATEUR, I., HUANG, V.M., ORAZEM, M.E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B., VIVIER, V. Local electrochemical impedance spectroscopy: considerations about the cell geometry. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 7386-7395, 2008.

FREIRE, L.; NÓVOA, X.R.; PENA, G.; VIVIER, V. On the corrosion mechanism of AISI 204Cu stainless steel in chlorinated alkaline media *Corrosion Science*, Vol. 50, n.11, p. 3205-3212, November 2008.

GABRIELLI, C.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; PERROT, H.; PORTAIL, N.; ROUSSEAU, P.; VIVIER, V. Development of a Coupled SECM-EQCM Technique for the Study of Pitting Corrosion on Iron, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, n. B68–B74, 2006.

GILBERT, B.; Denoël, S.; Weber, G.; Allart, D. Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy *Analyst*. Vol. 128, p. 1213-1217, 2003.

GONÇALVES, R.P. *Caracterização de pátinas artificiais e de produtos de corrosão em peças metálicas da coleção africana do MAE*. Relatório Final Iniciação Científica. Processo FAPESP 02/13604-7. 2004.

GOURBEYRE, Y.; TRIBOLLET, B.; DAGBERT, C.; HYSPECKA, L. A Physical Model for Anticorrosion Behavior of Duplex Coatings, *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 153, n.5, p. B162, 2006.

GRAEDEL, T.E. Copper patinas formed in the atmosphere- II. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science*. Vol. 27, n. 7, p. 721-740, 1987.

GRAEDEL, T.E.; NASSAU, K.; FRANEY, J.P. Copper patinas formed in the atmosphere- I. Introduction. *Corrosion Science*. Vol. 27, n. 7, p. 639-657, 1987.

GRUJICIC, D.; PESIC, B. *Electrochimica Acta*, Vol.47, p. 2901, 2002.

HAYEZ, V.; COSTA, V.; GUILLAUME, J.; TERRYN, H.; HUBIN, A. Micro Raman spectroscopy used for the study of corrosion products on copper alloys: study of the chemical composition of artificial patinas used for restoration purposes, *Analyst*. Vol. 130, p. 550-556, 2005.

HAYEZ, V.; GUILLAUME, J.; TERRYN, H.; HUBIN, A. Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art, *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol. 35, p. 732-738, 2004.

HEINZE, J. Ultramicroelectrodes in Electrochemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol.32, n.9, p.1268-1288, 1993.

HERNANDEZ, R. B. *Investigação do comportamento eletroquímico do cobre e da degradação de pátinas, vernizes e ceras utilizados para a proteção do patrimônio histórico-cultural em soluções de água de chuva sintética de São Paulo e Rio de Janeiro*. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Áreas de Concentração: Engenharia Química. 2009.

HERNÁNDEZ, R. B. del P. *Caracterização microestrutural e eletroquímica de produtos de corrosão naturais e artificiais de cobre e ligas de cobre*. 2004. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

HERNÁNDEZ, R. B. del P.; GONÇALVES, R. P.; NEIVA, A. C.; de MELO, H.G. EIS and microstructural characterization of artificial nitrate patina layer produced at room temperature on copper and bronze. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 18, n. 1, p. 54-64, out. 2007.

HERNÁNDEZ, R. B. P.; PÁSZTI, Z.; DE MELO, H.G.; AOKI, I.V. Chemical characterization and anticorrosion properties of corrosion products formed on pure copper in synthetic rainwater of Rio de Janeiro and São Paulo, *Corrosion Science*, Vol. 52, n. 3, p. 826-837, March 2010.

HERNÁNDEZ, R. B. del P.; TRIBOLLET, B. ; AOKI, I.V. ; DE MELO, H.G. EIS investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layer and submitted to wet and dry cycles. *Electrochimica Acta*. 2011 (no prelo).

HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode: A Global and Local Impedance Analysis *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.154, n. 2, p.C81-C88, 2007.

HUGUENIN, F.; TICIANELLI; E. A; TORRESI, R. M. XANES study of polyaniline–V₂O₅ and sulfonated polyaniline–V₂O₅ nanocomposites *Electrochimica Acta*, Vol.47, n.19, p. 3179-3186, 2002.

JARDY, A; MOULIN, A. L.L.; KEDDAM, M.; TAKENOUTTI, H. Copper dissolution in acidic sulphate media studied by QCM and *rrde* under *ac* signal, *Electrochimica Acta*, Vol.37, n.12, p. 2195-2201, 1992.

JORCIN, J.B., ARAGON, E., MERLATTI C., PÉBÈRE N. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach. *Corrosion Science*. Vol. 48, p. 1779–1790, 2006.

JORCIN, J.-B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, n.8-9, p. 1473–1479, 2006.

JORCIN, J.B., KRAWIEC, H.; PÉBÈRE, N.; VIGNAL, V. Comparison of local electrochemical impedance measurements derived from bi-electrode and microcapillary techniques, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, n. 24, p.5775-5781, 2009.

KABASAKALOGLU, M.; KIYAK, T.; SENDIL, O.; ASAN, A. Electrochemical behavior of brass in 0.1M NaCl. *Applied Surface Science* Vol.193, p. 167-174, 2002.

KARLÉN, C.; WALLINDER, I. O.; HEIJERICK, D.; LEYGRAF, C. Runoff rates, chemical speciation and bioavailability of copper released from naturally patinated copper *Environmental Pollution*, Vol. 120, n. 3, p. 691-700, December 2002.

KEAR, G.; BARKER, B.D.; WALSH, F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, *Corrosion Science*, Vol. 46, n.1, p. 109–135, 2004.

KEISER, H.; BECCU, K. D.; GUTJAHR M. A. Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen. *Electrochimica Acta*, Vol. 21, n.8, p. 539-543, 1976.

KOZLOWSKA, H. A.; CONWAY, B.E.; KLINGER J. Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep: Part III. Monolayer formation by a nucleation and growth mechanism *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 87, n. 3, p. 301-320, 1978.

KOSEC, T.; MERL, D.K.; MILOSEV, I. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution. *Corrosion Science*. Vol. 50, p.1987–1997, 2008.

KOSEC, T.; ĆURKOVIĆ, H. O.; LEGAT, A. Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochimica Acta*, Vol.56, n. 2, p. 722-731, 2010.

KRÄTSCHMER, A.; WALLINDER, I. O.; LEYGRAF, C. The evolution of outdoor copper patina, *Corrosion Science*, Vol.44, n. 3, p. 425-450, March 2002.

KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; OLTRA, R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, n. 7, p. 655-660, July 2004.

KRAWIEC et al., 2008 Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques *Electrochimica Acta*, Vol. 53, n. 16, 2008, Pages 5252-5259 H. Krawiec, V. Vignal, R. Akid

LAGO, D.; DE MIRANDA, L.; SATHLER, L. Aplicação de Pátinas Artificiais na Restauração de Monumentos de Bronze da Cidade do Rio de Janeiro. Disponível em:http://www.restauraciondemetales.cl/documentos/Aplica%C3%A7%C3%A3o%20de%20P%C3%A1tinhas%20Artificiais%20na%20Restaura%C3%A7%C3%A3o%20de%20Monumentos%20de%20Bronze_Dava%20Lago.doc Acesso em 02 Nov. 2006.

LAL, H.; THIRSK, H.R. *Journal of the Chemical Society*, p. 2638–2644 , 1953.

LARA, L. B .L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L. CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G.P.; FERRAZ, E.S.B.; BALLESTER, M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic

influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*. Vol. 35, n.29, p. 4937–4945, 2001.

LEAL, T. F. M.; FONTELE, A.P.G.; PEDROTTI, J.J.; FORNARO, A., Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, Vol. 27, n, 6, p. 855-861, Dezembro 2004.

LEE, H. P.; NOBE, K. Kinetic and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133, n. 10, p. 2035-2043, 1986.

LENDERINK, H.J.W.; LINDEN, M.V.D.; DE WIT, J.H.W., Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, n. 14, p. 1989-1992, 1993.

LEYGRAF, C.; GRAEDEL, T. *Atmospheric corrosion*. New York: John Wiley & Sons, 2000.

LEYSENS, K.; ADRIAENS, L.; DOWSETT, M. G.; SCHOTTE, B.; OLOFF, I.; PANTOS, E.; BELL, A .M. T.; Thompson, S.P.. Simultaneous in situ time resolved SR-XRD and corrosion potential analyses to monitor the corrosion on copper. *Electrochemistry Communications*, n. 7, p. 1265-1270, 2005.

LILLARD, R.S. IN: MARCUS, P.; MANSFELD, F. (Eds.), Analytical methods in corrosion science and engineering, CRC Press: Boca Raton (FL), p. 571–601, 2006.

LILLARD, R.S.; KRUGER, J.; TAIT, W.S.; MORAN, P.J. *Corrosion* Vol. 51, p. 251, 1995.

LILLARD, R.S.; MORAN, P.J; ISAACS, H.S. A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy *Journal Electrochemical Society* Vol.139, p. 1007-1012, 1992.

LOBNIG, R. E.; FRANKENLHAL, R. P.; SICONOLFI, J. D.; SINCLAIR, J. D. The Effect of Submicron Ammonium Sulfate Particles on the Corrosion of Copper *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, n. 7, p. 1902-1907, 1993,

LOBNIG, R. E.; FRANKENLHAL, R. P.; SICONOLFI, J. D.; SINCLAIR, J. D.; STRATMANN, M. Mechanism of Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Submicron Ammonium Sulfate Particles at 300 and 373 K. *Journal of the electrochemical society*, Vol. 141, n. 11, p. 2935-2941, 1994,

LOBNIG, R.E.; JANKOSKI, C.A. Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Acid Ammonium Sulfate Particles. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, n. 3, p. 946-956, 1998.

LOHRENGEL, M. M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 11, n. 6, , p. 243-294, December 1993.

LOHRENGEL, M. M.; ROSENKRANZ, C.; KLÜPPEL, I.; MOEHRING, A.; BETTERMANN, H.; VAN DEN BOSSCHE, B.; DECONINCK, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities *Electrochimica Acta*, Vol. 49, n. 17-18, p. 2863-2870, 30 July 2004.

LU, Y.; XU, H.; WANG, J.; KONG, X. Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H₂SO₄ *Electrochimica Acta*, Vol. 54, n.15, p. 3972-3978, 2009.

Lu, Y.; Wang, W.; Xu, H.; Kong, X.; Wang, J. Copper corrosion and anodic electrodisolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5 M H₂SO₄ *Corrosion Science*. Vol. 52, n.3, p. 780-787, 2010.

LUO, Q.; MACKAY, R.A.; BABU, S.V. Copper Dissolution in Aqueous Ammonia-Containing Media during Chemical-Mechanical Polishing, *Chemistry Maerials*. Vol. 9, n.10, p. 2101-2106, 1997.

MAGAINO, S. Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain. *Electrochimica Acta*. Vol. 42, n.3, p. 377-382, 1997.

MANKOWSKI, G.; DUTHIL, J. P.; GIUSTI, A. The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions. *Corrosion Science*, Vol.39, n. 1, p. 27-42, January 1997.

MARIACA, L.; DE LA FUENTE, D. FELIU JR. S., SIMANCAS J., GONZÁLEZ J.A., MORCILLO M.; Interaction of copper and NO₂: Effect of joint presence of SO₂, relative humidity and temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, n.4, p. 895-904, April 2008.

MARTIN, F.A; BATAILLON, C.; COUSTY, J. *In situ* AFM detection of pit onset location on a 304L stainless steel *Corrosion Science*, Vol. 50, n. 1, p. 84-92, January 2008.

MARUŠIĆ, K.; OTMAČIĆ-ĆURKOVIĆ, H.; HORVAT-KURBEGOVIĆ, Š.; TAKENOUTI, H.; STUPNIŠEK-LISAC, E. Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor *Electrochimica Acta*, Vol. 54, n.30, p. 7106-7113, 2009.

MATOS, J.B.; D'ELIA, E.; BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole *Electrochimica Acta*, Vol. 46, n. 9, p. 1377-1387, 2001.

MENNUCCI, M. M.; AOKI, I. V.; BERNARD, M-C.; JOIRET, S.; DE MELO, H. G.; VIVIER, V. Étude Electrochimique de la stabilité d'une patine de cuivre à l'aide de la microélectrode à cavité. In: FORUM SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES, 22^{ème}., Paris. Actes...[Paris]: [s.n.], p. 183-192, 2010.

MENNUCCI, M. M.; AOKI, I. V.; VIVIER, V.; DE MELO H. G. Microeletrodo com cavidade: técnica eletroquímica utilizada para estudo da estabilidade de

produtos de corrosão de metais. *Revista CPC*, São Paulo, n. 10, p. 234-251, maio/out 2010b.

MILIC, S.M.; ANTONIJEVIC, M.M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion Science*, Vol. 51, p. 28-34, 2009.

MILLET, B.; FIAUD, C.; HINNEN, C; SUTTER, E.M.M. A correlation between electrochemical behavior, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper. *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 12, pp. 1903-1918, 1995.

MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G.; MESZAROS, G. Investigation on copper corrosion behaviour in industrial waters by electrochemical noise analysis *Journal of Applied Electrochemistry* Vol. 28, n.9, p. 963-969, 1998.

MORI G.; SCHERER, D.; SCHWENTENWEIN, S.; WARBICHLER, P. Intergranular stress corrosion cracking of copper in nitrite solutions. *Corrosion Science*, n. 47, p. 2099-2124, 2005.

MOUREY, W. La conservation des antiquités métalliques: des la fouille au musée. Draguignan :L. C. R. R. A, França, 1987.

MURER, N. OLTRA, R.; VUILLEMIN, B.; NÉEL, O. Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques, *Corrosion Science*, Vol. 52, n. 1, January 2010, p. 130-139, 2010.

MURESAN, L.; VARVARA, S.; STUPNISEK-LISAC, E.; OTMACIC, H.; MARUSIC, K.; HORVAT-KURBEGOVIC, S.; ROBBIOLA, L.; RAHMOUNI, K.; TAKEOUTI, H. Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances. *Electrochimica Acta*, Vol. 52, n. 27, p. 7770-7779, 2007.

NAKAYAMA,S.; KAJI, T.; SHIBATA, M.; NOTOYA, T; OSAKAI, T. Which is easier to reduce, Cu₂O or CuO? *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 154, n.1, p. C1-C6, 2007.

NASSAU, K.; GALLAGHER, P.K.; MILLER, A.E.; GRAEDEL, T.E. The characterization of patina components by x-ray diffraction and evolved gas analysis. *Corrosion Science*, Vol. 27, n. 7, p. 669-684, 1987.

NIELSEN, G. B.; JASKULA, M.; CHORKENDORFF, I.; LARSEN, J. The initial behaviour of freshly etched copper in moderately acid, aerated chloride solutions *Electrochimica Acta*, Vol. 47, n.27, p. 4279-4290, 2002.

NOLI, F.; MISAEUIDES, P.; HATZIDIMITRIOU, A.; PAVLIDOU, E.; KOKKORIS, M. Investigation of artificially produced and natural copper patina layers. *Journal of Materials and Chemistry*. Vol. 13, p. 114–120, 2003,.

OESCH, S. E FALLER, M. Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO, O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures. *Corrosion Science*, Vol. 39, p. 1505-1 530, 1997.

OLIVEIRA, F.J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F.; MIRANDA, L.R.M.; D'ELIA, E. Study of patina formation on bronze specimens, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, n.2-3, p. 761-770, 2009.

OLTRA, R.; MAURICE, V.; AKID, R.; MARCUS, P. (Eds.). *Local probe techniques for corrosion research*. Woodhead: Cambridge, 2007.

ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.153, n. 4, p. B129-B136, 2006.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. *Técnicas de Análise Microestrutural*. São Paulo:_Hemus Editora, 1985.

PAGLIA, C.S.; BUCHHEIT, R.G. The time–temperature–corrosion susceptibility in a 7050-T7451 friction stir weld *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 492, n. 1-2, p. 250-254, 25 September 2008.

_____, A look in the corrosion of aluminum alloy friction stir welds *Scripta Materialia*, Volume 58, Issue 5, March 2008, Pages 383-387

PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. Volume 2. São Paulo: IPT, 1993.

PANTOS, E.; KOCKELMANN, W.; CHAPON, L.C.; LUTTEROTTI, L.; BENNET, S.L.; TOBIN, M.J.; MOSSELMANS, J.F.W; PRADELL, T.; SALVADO, N.; BUTI, S.; GARNER, R.; PRAG, A.J.N.W. Neutron and X-ray characterisation of the metallurgical properties of a 7th century BC Corinthian-type bronze helmet *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. Vol. 239, p. 16–26, 2005.

PINTO, E.C.O. O cobre e estanho na idade do bronze. *Boletim técnico da Escola politecnica da USP*. Departamento de engenharia metalurgica e de materiais. bt/pmt/0201, São Paulo: Edusp, 2002.

PIROGOV, B. Y. ; ZELINSKY, A. G. Numerical simulation of electrode process in Cu/CuSO₄ + H₂SO₄ system, *Electrochimica Acta*, Vol.49, n. 20, p. 3283-3292, August 2004.

RAHMOUNI, K. *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude eletrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archeologiques et synthese d'une patine equivalente sur un bronze du commerce*. 2005. 223f. Tese de Doutorado (co-tutela) – Université Pierre et Marie Curie/Université Ibn Tofail – Paris/Marrococ, 2005.

RAHMOUNI, K.; KEDDAM, M.; SRHIR, I. A.; TAKENOUTI, H. Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions. *Corrosion Science*. Vol. 47, p. 3249–3266, 2005.

RAHMOUNI, K.; TAKENOUTI, H.; HAJJAJI N.; SRHIRI, A.; ROBBIOLA L. Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. *Electrochimica Acta*, Vol. 54, p. 5206-5215, 2009.

ROBBIOLA, L.; BLENGINO, J.M.; FIAUD, C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, Vol. 40, n.12, p. 2083-2111, 1998,

ROCHA, F. R. ET AL. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environment*, Vol. 37, p. 105–115, 2003.

ROHWERDER, M.; FRANKEL, G.S.; STRATMANN, M.; LEBLANC, P. Application of scanning Kelvin probe in corrosion science, in: P. Marcus, F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press: Boca Raton (FL), 2006, p. 605–648.

ROHWERDER, M.; TURCU, F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science. Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP). *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 290–299, 2007.

ROSALES, B.M.; VERA R.M., HIDALGO, J.P. Characterisation and properties of synthetic patina on copper base sculptural alloys *Corrosion Science*, Vol. 52, n.10, p.3212-3224, 2010

ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; VADILLO, M.C. Localized electrochemical techniques: theory and practical examples in corrosion studies, *C. R. Chim.* Vol.11, p. 984–994, 2008.

SANCHEZ, M. ; ALONSO, M.C.; PERROT, H. ; ROSE, D. ; VIVIER, V. Etude de la corrosion du cuivre par microélectrochimie : comparaison entre microélectrode et microcellule. IN : In: FORUM SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES, 22ème., Paris. Actes...[Paris]: [s.n.], p.161-172, 2010a.

SÁNCHEZ M., GAMBY J., PERROT H., ROSE D., VIVIER V., Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, n.9, p. 1230-1232, 2010b.

SANDBERG, J.; ODNEVALL, W.; LEYGRAF, C.; LE BOZEC, N. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment. *Corrosion Science*, n. 48, n.12, p. 4316-4338, 2006.

SANTANA, J.J.; GONZÁLEZ-GUZMÁN, J.; IZQUIERDO, J.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R.M. Sensing electrochemical activity in polymer-coated metals during the early stages of coating degradation by means of the scanning vibrating electrode technique. *Corrosion Science*, Vol. 52, n.12, p. 3924-3931, December 2010.

SATHIYANARAYANAN, S.; SAHRE, M.; KAUTEK, W. In-situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 41, n. 10, p. 1899-1909, October 1999.

SCAMANS, G.M; BIRBILIS, N.; BUCHHEIT; R.G. Corrosion of Aluminum and its Alloys *Shreir's Corrosion*, p.1974-2010, 2010.

SCENDO, M. Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions *Corrosion Science*, Vol. 49, n. 7, p. 2985-3000, July 2007.

SCHOLZ, F.; MEYER, B. Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. In: BARD, A. J.; RUBINSTEIN, I. (Eds.). *Electroanalytical*

chemistry: a series of advances. New York: M. Dekker, 1998. v. 20. Capítulo I, II, III, IV.

SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, n. 15-16, p. 2499-2513, 2000.

SCHUTZE, J.W.; Tsakova, V. Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems, *Electrochimica Acta*, vol.44, p.3605-3627, 1999.

SCOTT, D.A. *Copper an bronze in art.: corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Intitute, Los Angeles, 2002. 515p.

SEKINE,I. Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods, *Progress in Organic Coating* Vol. 31, p. 73–80, 1997.

SERGHINI-IDRISSI M.; BERNARD, M. C.; HARRIF, F. Z.; JOIRET, S.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H.; VIVIER, V.; ZIANI, M. Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, n.24, p. 4699-4709, 2005.

SIMÕES, A.M.; BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G. GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell. *Corrosion Science*. Vol. 49, p.726–739. 2007.

SIMÕES, A.M.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D.E.; BIERWAGEN. G.P.; SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. *Corrosion Science*, Vol. 49, p. 3838-3849, 2007a.

SONG, H.; JUNG, Y.; LEE, K.; DAO, L. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*, Vol. 44, n.20, p. 3513-3519, 1999.

SRIVASTAVA, A.; BALASUBRAMANIAM, R. Electrochemical impedance spectroscopy study of surface films formed on copper in aqueous environments, *Materials and Corrosion*, Vol. 56, n. 9, 2005.

STAROSVETSKY, D.; KHASELEV, O.; AUNAT, M.; EIN-ELI, Y. Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, p. 5660–5668, 2006.

STRANDBERG, H., Reactions of copper patina compounds – I. Influence of some air pollutants. *Atmospheric Environment*, Vol. 32, n. 20, p. 3511-3520, 1998a.

_____, Reactions of copper patina compounds – II. Influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants. *Atmospheric Environment*, Vol. 32, n. 20, p.3521 – 3526, 1998b.

STRANDBERG, H.; JOHANSSON, L.-G. The formation of black patina on copper in humid air containing traces of SO₂. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144, n. 1, p. 81-89, 1997a.

_____, Role of O₃ in the atmospheric corrosion of copper in the presence of SO₂. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol.144, n. 7, p. 2334-2342, 1997b.

_____, Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.145, n.4, p. 1093, 1998.

SUTER, T., BÖHNI, H. Microelectrodes for corrosion studies in Microsystems. *Electrochimica Acta*. Vol. 47, p. 191–199, 2001.

TERADA, M. *Corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos*. Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 2008. (Tese de doutorado).

THOMAS, J.G.N.; TILLER, A.K. Formation and breakdown of surface films on copper in sodiumhydrogen carbonate and sodium chloride solutions. I. Effects of anion concentrations. *Br. Corros. J.* n. 7, p. 256-262, 1972.

_____, Formation and breakdown of surface films on copper in sodiumhydrogen carbonate and sodium chloride solutions II. Effects of temperature and pH. *Br. Corros. J.* n.7, p. 263-267, 1972a.

TIDBLAD, J.; GRAEDEL, T.E. Model studies of aqueous chemistry. IV. Initial (NH₄)₂SO₄-induced atmospheric corrosion of copper. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 144, n. 8, p. 2666–2675, 1997.

TIDBLAD, J. E LEYGRAF, C. Atmospheric corrosion of SO₂ and NO₂ – A comparison of laboratory and field-exposed copper. *J. Electrochemical Society*. Vol. 142. n. 3. p. 749-756, 1995.

TILAK, B.V.; PERKINS, R.S.; KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B.E. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides—I formation and reduction of surface oxides and the role of dissolution processes *Electrochimica Acta*, Vol. 17, p. 1447-1469, 1972.

TRACHLI, B.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; SRHIRI, A. Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, v. 44, p. 997-1008, 2002.

TROMANS, D.; SILVA, J. C. Anodic behavior of copper in chloride/tolytriazole and chloride/benzotriazole solutions. *Corrosion*, Vol. 53, n. 1, p. 16-25. 1997.

TROMANS, D.; SUN, R.H. Intergranular/transgranular fatigue of copper: Influence of environment on crack path and propagation rates, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 219, n. 1-2, p.56-65, 1996

TUR'YAN, Y.I.; Microcells for voltammetry and stripping voltammetry *Talanta*, Vol. 44, n.1, p.1-13,1997.

UMEDA, M.; KOKUBO M.; MOHAMEDI M.; UCHIDA I. Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, Vol. 48, p. 1367-1374, 2003.

VANDENABEELE, P.; CASTRO, K.; HARGREAVES, M.; MOENS, L.; MADARIAGA, J.M.; EDWARDS, H.G.M. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 588, n. 1, p. 108-116, 2007.

VAZQUEZ-ARENAS, J., 2010 Experimental and modeling analysis of the formation of cuprous intermediate species formed during the copper deposition on a rotating disk electrode *Electrochimica Acta*, Vol. 55, n. 10, p. 3550-3559, 2010.

VERA, R. DELGADO, D. ROSALES, B.M. Effect of unusually elevated SO₂ atmospheric content on the corrosion of high power electrical conductors – Part 3. Pure copper. *Corrosion Science*. Vol. 50, p. 1080–1098, 2008.

VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O.; OLTRA, R. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels *Electrochimica Acta*, Vol.52, N.15, p. 4994-5001, 2007

VILCHE, J. R.; VARELA, F. E.; CODARO, E. N.; ROSALES, B. M.; MORIENA, G.; FERNÁNDEZ, A. A survey of argentinean atmospheric corrosion: II—Copper samples. *Corrosion Science*, Vol.39, n. 4, p. 655-679, April 1997.

VIVIER, V. Récents développements en spectroscopie d'impédance électrochimique locale. IN: In: FORUM SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES, 22ème., Paris. Actes...[Paris]: [s.n.], p. 5 – 18, 2010.

VIVIER, V. (Org.). *Microélectrode à cavité. Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*. Saint-Étienne : Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2009.

VIVIER, V. Étude de matériaux en poudre au moyen de la microélectrode à cavité. 2000. 171f. Tese de doutorado - Université Paris XII Creteil Paris Val de Marne. 2000.

VIVIER V.; CACHET-VIVIER, C.; MEZAILLE, S.; WU, B. L.; CHA, C. S.; NADELEC, J-Y.; FEDOROFF, M.; MICHEL, D.; YU, L. T. Electrochemical study of Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ by means of a cavity microelectrode. I. observed phenomena and direct analysis of results. *Journal Electrochemical Society*. Vol. 11, n. 147, p. 4252-4262, 2000a.

VIVIER V.; CACHET-VIVIER, C.; CHA, C. S.; NADELEC, J-Y.; YU, L. T. Cavity microeletrode for studying battery materials: application to polyaniline powder. *Electrochemistry Communications*, Vol.2, n. 3, p. 180-185, 2000b.

VIVIER, V.; RÉGIS, A.; SAGON, G.; NEDELEC, J-Y.; YU, L. T. Cachet-Vivier C. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi_2O_3 powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, Vol. 46, p. 907-914, 2001.

VOGEL, A.; SCHUTZE, J.W. A new microcell for electrochemical surface analysis and reactions *Electrochimica Acta*, Vol. 44, n. 21-22, p.3751-3759, 1999.

WALLINDER, I. O.; LEYGRAF, C. Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in an urban and a rural atmospheric environment, *Corrosion Science*, Vol.43, n. 12, p. 2379-2396, December 2001.

WATANABE M., TOYODA E., HANDA T., ICHINO T., KUWAKI N., HIGASHI Y., TANAKA T. Evolution of patinas on copper exposed in a suburban area. *Corrosion Science*. Vol. 49, n. 2, p. 766-780, 2007.

WATANABE M., YASUHIRO H., TANAKA T. Differences between corrosion products formed on copper exposed in Tokyo in summer and winter. *Corrosion Science*. Vol. 45, n. 7, p. 1439-1453, 2003.

WIGHTMAN, R. M.; DAVID, O. W. Voltammetry at Ultramicroelectrodes. In: *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances*, Vol. 15, Basel, 1989.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.

_____, *Ensaio de Corrosão Atmosférica. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1993. 26p.

YAMASHITA, M.; NAGANO, M.; ORIANI, R.A. Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution *Corrosion Science*. Vol. 40, p. 1447-1453, 1998.

YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction *Electrochimica Acta*, Vol. 29, n. 1, p. 1527-1537, 1984.

ZELINSKY, A.G.; PIROGOV, B.Y.; YURJEV, O.A. Open circuit potential transients and electrochemical quartz crystal microgravimetry measurements of dissolution of copper in acidic sulfate solutions *Corrosion Science*, Vol. 46, p. 1083–1093, 2004.

ZHANG, X.; HE, W.; WALLINDER, I. O.; PAN, J.; LEYGRAF, C. Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events, *Corrosion Science*, Vol. 44, n.9, p. 2131–2151, 2002.

ZHANG, Y.N.; ZI, J.L.; ZHENG, M.S.; ZHU, J.W. Corrosion behavior of copper with minor alloying addition in chloride solution *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.462, p. 240–243, 2008.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 443, p. 149-154, 1998.

ZOU, F.; THIERRY, D. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings *Electrochimica Acta*, Vol. 42, p. 3293-3301, 1997.

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, n. 46, p. 2853-2865, 2004.

FONTES CONSULTADAS

Internet

http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_029.shtml ;

http://www.copper.org/applications/architecture/arch_dhb/finishes/finishes.html;

www.mindat.org/photos/0394417001137828588.jpg

<http://www.mindat.org/min-268.html>

<http://lem.iq.usp.br/mlat/cursos/QFL5625/QFL5625.html>

http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm

http://www.tescan.com/an/an_gal03.html

http://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/Global/Publikationer/SKI_import/010803/04318226039/98-19.pdf

<http://www.jeol.com> acesso em 2007.

Outras

Fichas JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards 00-002-1195; 01-076-1621; 00-003-0974; 03-065-3288; 01-077-0199; 00-001-1242.

notas de aula: QFL-5625-1 - Espectroscopia de Superfícies, 2008.

notas de aula: PMI – 2201 Kahn, H. 2010, 18 p. In: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf

notas de aula: SANCHEZ, M. Seminário LISE, Ivry-sur-Seine, 2010

ZOULIKHA, K. Tese em andamento Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.

notas de aula : BROLO, A.G. Segunda Escola de Eletroquímica, IQ/USP, 2007.

notas de aula: AOKI, I.V. Curso de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, 2006.