

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

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

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA ESTABILIDADE DE PÁTINAS DE COBRE USANDO UM MICROELETRODO COM CAVIDADE.

M. M. Mennucci¹, I. V. Aoki², S. Joiret³, V. Vivier⁴, H. G. de Melo⁵

Abstract

In the last few years corrosion provoked by environmental changes has affected significantly historic monuments exposed to the atmosphere. To avoid their irreversible deterioration, it is necessary to understand how the main pollutants affect the stability of corrosion product layers, generally denominated patinas.

In materials science, electrochemical techniques have been widely used for the investigation of corrosion, and a large number of works is devoted to the study of copper corrosion in different media. However, only few works are available where these techniques have been employed to investigate the deterioration of metallic artifacts made of this metal and its alloys. One of the main drawbacks associated with this specific use is the scarcity of available material to perform the investigation, as, frequently, in archaeometry there are limitations for sampling. Moreover, the need to built electrodes with electrical contacts, frequently based on embedment procedures, constitutes another problem. Therefore, using samples with reduced sizes, which, in addition, do not need special electrode construction procedures, is a major requirement for increasing use of electrochemical techniques in archaeometry.

In this work we have employed a cavity microelectrode (CME) to investigate the stability of copper sulfate patinas in 0.5M sodium sulfate solution. The CME consists of a thin ($\phi = 60 \mu\text{m}$) Pt wire (for electrical contact) embedded in a glass tube (diameter: 8 mm), the Pt wire is chemically etched and a microcavity is formed, the patina collected on the copper surface and introduced in the cavity constitutes the working electrode.

Resumo

As grandes transformações ambientais ocorridas durante o último século têm afetado de forma significativa o patrimônio histórico e cultural exposto à atmosfera. Para evitar que os monumentos sejam irreversivelmente danificados torna-se necessário compreender como os principais agentes poluentes agem sobre a estabilidade dos produtos de corrosão.

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, entretanto raramente as mesmas têm sido utilizadas para

¹ Doutoranda - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP e LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie

² Professora Doutora – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

³ Doutora, LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie

⁴ Doutor, LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie

⁵ Professor Doutor – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

investigar o comportamento eletroquímico destes metais quando recobertos com camadas de pátinas, sendo escassos também os trabalhos onde a preservação do patrimônio histórico é a principal preocupação dos pesquisadores. Um dos principais obstáculos para o emprego mais amplo de técnicas eletroquímicas no domínio da arqueometria consiste na necessidade de utilizar amostras relativamente grandes como eletrodos de trabalho, o que restringe a sua aplicação, já que, quando se trata de obras de arte, raramente estão disponíveis quantidades de amostras suficientes para este uso. Além do mais, geralmente, procedimentos especiais para a construção do eletrodo de trabalho são frequentemente necessários. Portanto, a ampliação do uso destas técnicas em arqueometria passa, necessariamente, pelo emprego de metodologias que, a partir de amostras com tamanhos reduzidos, possam fornecer informações relevantes tanto sobre a natureza dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface como também sobre a estabilidade e composição dos produtos de alteração formados na superfície do metal em virtude de sua exposição a diferentes ambientes.

Neste trabalho um microeletrodo com cavidade (CME) foi utilizado para investigar a estabilidade de pátinas de sulfato de cobre em meio de sulfato de sódio 0,5 M. O CME consiste de um fino ($\phi = 60 \mu\text{m}$) fio de Pt inserido em um tubo de vidro ($\phi = 8 \text{ mm}$), o fio de Pt é então desgastado por ataque químico originando uma microcavidade. A pátina coletada sobre a amostra de cobre e inserida no interior da cavidade se constituirá no eletrodo de trabalho.

Palavras-chave: Cobre, pátina, microeletrodo com cavidade, voltametria cíclica.

Introdução

As grandes transformações ambientais ocorridas durante o último século têm afetado de forma significativa o patrimônio histórico e cultural exposto à atmosfera. Essa relação tem merecido atenção atualmente, principalmente devido ao fato que a maioria dos monumentos com valor histórico está localizada em grandes centros urbanos e são expostos diretamente às descargas de poluentes. Desta maneira, materiais metálicos de todas as naturezas como: cúpulas de igrejas, estátuas e fontes têm sofrido agressão dos componentes atmosféricos. Para evitar que os monumentos sejam irreversivelmente danificados, provocando grandes danos em nossa memória histórica, torna-se necessário compreender como os principais agentes poluentes agem sobre os mesmos causando 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 atualmente inquestionável. Isto é particularmente verdadeiro no caso da durabilidade dos materiais que, como se sabe, constitui-se num dos elementos chave de bom desempenho, tanto em termos técnicos como econômicos, de qualquer sistema.

Uma das principais causas da diminuição da durabilidade dos materiais é, sem dúvida, a corrosão, dentre as quais, uma das mais comuns e frequentes é a corrosão atmosférica, já que a maioria dos sistemas, seja sob forma de estrutura ou equipamento, é exposta diretamente à ação da atmosfera ambiente. Assim, as análises de corrosão atmosférica ocupam lugar de destaque entre os ensaios destinados a definir os parâmetros de desempenho e durabilidade em serviço.

O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar por técnicas de caracterização química e eletroquímicas, e com o uso de um microeletrodo com cavidade (CME), a estabilidade de produtos de corrosão do cobre, mais especificamente a antlerita e a brocantita, quando

expostos a solução de sulfato de sódio, sendo este ânion um dos principais poluentes encontrados na atmosfera da cidade de São Paulo.

Experimental

O substrato utilizado para a produção das pátinas foi o cobre eletrolítico (99,98%). Após o corte, as amostras foram lixadas com lixas d'água de carbetto de silício com granulometria de 400 e 600, e, em seguida, lavadas abundantemente com água destilada e álcool e secas com jato de ar quente.

Para a produção das pátinas de sulfato foi utilizado um banho termostaticado onde as amostras previamente lixadas foram imersas em solução de 5g/l de CuSO_4 , 6g/l de Na_2SO_4 a 50°C durante 14 dias. Após este período as mesmas foram retiradas para a coleta do produto de corrosão formado na superfície do metal. Estes foram colocados no interior da cavidade de um microeletrodo com cavidade, constituindo o eletrodo de trabalho.

O microeletrodo de cavidade (*cavity microelectrode (CME)*) consiste em um microeletrodo de platina (60 μm de diâmetro) selado em um tubo de vidro 'grande' (8 mm de diâmetro). Para produzir a cavidade no eletrodo (60 μm de diâmetro e aproximadamente 25 μm de profundidade) utiliza-se ablação a laser ou ataque químico do fio de platina. Esta cavidade é preenchida com o produto de alteração coletado usando o eletrodo como um pilão. A figura 1 mostra o esquema do CME.

Figura 1 – Desenho esquemático de um microeletrodo com cavidade .

O eletrólito utilizado foi sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,5 M, sendo a solução preparada a partir de reagentes com grau analítico. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente em solução naturalmente aerada.

Para os ensaios eletroquímicos adotou-se uma configuração com três eletrodos, com eletrodo de referência de sulfato saturado (K_2SO_4) e uma grade de platina como contra-eletrodo.

As medidas eletroquímicas foram feitas com um potenciostato adaptado para medidas de baixas correntes e grandes impedâncias (CHI604B). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas potenciostaticamente, no potencial de corrosão (E_{corr}), na faixa de frequência de 100kHz a 10mHz, com uma amplitude de perturbação de 20mV (rms), e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Os ensaios de voltametria cíclica foram registrados a partir do potencial de circuito aberto, 5 ciclos, com velocidade de varredura de 50mV/s, e com a varredura sendo sempre iniciada na direção catódica.

A caracterização microestrutural da amostra foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Leica Stereoscan 440 equipado com módulo de análise por energia dispersiva de Raios-X (EDS) da Princeton Gamma-Tech.

A espectroscopia Raman é uma aparelhagem LABRAM (Horiba Jobin-Yvon) que permite focalizar o laser sobre a amostra sobre um diâmetro em torno de 1 μm graças ao microscópio confocal que serve também para coletar o sinal Raman. Dois comprimentos de onda foram utilizados: o raio verde (514,5nm) de um laser de Argônio e o raio vermelho (632,8 nm) de um laser Hélio-Neon, variando de 0,1 a 1 mW no nível da amostra.

Resultados e Discussões

Caracterização morfológica e química

Os espectros de microespectrometria Raman *ex situ* obtidos sobre os produtos de corrosão estão apresentados na figura 2. Em cada amostra examinada dois compostos foram identificados a antlerita ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) com cuprita (Cu_2O) e a brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) com cuprita (Cu_2O) (HAYEZ et al, 2004 e 2005; GILBERT et al, 2003).

As imagens por MEV da antlerita ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) e da brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 3 e 4. No caso da antlerita os cristais apresentam forma de bastão, já a brocantita apresenta-se sob a forma de folhas agrupadas.

Figura 2: Espectros Raman da antlerita com cuprita (a) e da brocantita com cuprita (b) formadas sobre a amostra de cobre.

Figura 3: Imagens por MEV da antlerita formada sobre a amostra de cobre (Mennucci et al, 2010).

Figura 4: Imagens por MEV da brocantita formada sobre a amostra de cobre.

Caracterização eletroquímica da antlerita

Os voltamogramas da antlerita, obtidos após a imersão do eletrodo na solução de Na_2SO_4 0,5 M, estão apresentados na figura 5. As correntes medidas são da ordem de dezenas a centenas de nanoampères, indicando que a totalidade dos produtos da microcavidade está suscetível a participar da reação eletroquímica. Observam-se dois picos distintos na redução (-0,136V/ESS e -0,360V/ESS). Por analogia com resultados disponíveis na literatura para a redução da Cuprita (Cu_2O) e da tenorita (CuO), o primeiro pico pode ser atribuído ao sistema Cu(II)/Cu(I) e o segundo ao sistema Cu(I)/Cu(0) . As duas espécies reduzidas são provavelmente o Cu(II) da antlerita e o Cu(I) reduzido na etapa anterior e/ou da cuprita identificada nos espectros Raman. Na oxidação, apenas um pico é visível no primeiro ciclo. Ele é atribuído à dissolução irreversível do cobre metálico eletrodepositado após as duas etapas de redução. Os picos desaparecem progressivamente, sugerindo que os produtos foram dissolvidos após as ciclagens sucessivas.

Figura 5: Voltamogramas da antlerita (5 ciclos consecutivos a 50mV/s) colocada no interior do CME em solução de Na_2SO_4 0,5 M.

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de circuito aberto após 1 hora e 3 horas de imersão no eletrólito teste são apresentados na figura 6. A invariância desses diagramas mostra a estabilidade dos produtos de corrosão na microcavidade em meio sulfato. O formato das curvas é característico de um eletrodo poroso, com a parte de alta frequência linear (45°) seguida de uma subida capacitiva. (DE LEVIE, 1963; DE LEVIE, 1964; DE LEVIE, 1965; KEISER et al, 1976; SONG et al, 1999; BARCIA et al, 2002).

Figura 6: Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para a antlerita em um microeletrodo com cavidade após □ 1 hora de imersão e ■ 3 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5M.

Brocantita em sulfato

Os voltamogramas da brocantita, obtidos após a imersão do eletrodo na solução de Na_2SO_4 0,5 M, estão apresentados na figura 7. As correntes medidas são da ordem de dezenas a centenas de nanoamperes, indicando que a totalidade dos produtos da microcavidade está suscetível a participar da reação eletroquímica. Para este tipo de pátina dois picos podem ser distinguidos tanto no ramo anódico como no ramo catódico das curvas, sendo que, para cada ramo, um pico apresenta-se pronunciado e o outro como uma pequena onda. O distanciamento entre os picos catódico e anódico em cada ramo permite-nos associá-los a dois pares redox. Sugere-se que o primeiro par, com pico anódico com máximos em aproximadamente +0,1 V (ESS) e catódico em -0,3 V(ESS) esteja associado ao par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, e o segundo, com máximos em aproximadamente -0,45V(ESS) e -0,65V(ESS) possa ser atribuído ao par Cu^+/Cu^0 . Diferentemente dos voltamogramas obtidos com a antlerita, para este sistema, a atividade eletroquímica foi mantida durante todo o procedimento experimental, e as correntes associadas aos picos aumentou com o número de ciclos.

Figura 7: Voltamogramas da brocantita (5 ciclos consecutivos a 50mV/s) colocada no interior do CME em solução de Na_2SO_4 0,5 M.

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de circuito aberto após 1,5 horas e 4 horas de imersão no eletrólito teste são apresentados na figura 8. A resposta foi semelhante àquela obtida com a antlerita, indicando um sistema estável no potencial de circuito aberto e uma resposta de eletrodo poroso para o sistema.

Figura 8: Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para a brocantita em um microeletrodo com cavidade: \circ 1 hora e 30 minutos de imersão e Δ 4 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5M.

A figura 9 apresenta a comparação das respostas de impedância obtidas com as pátinas de antlerita e de brocantita após 1,5 horas de imersão da brocantita e 1 hora de imersão da antlerita na solução de Na_2SO_4 0,5 M. Admitindo-se que tenha sido inserido no interior da cavidade do CME a mesma quantidade de pátina nos dois ensaios, observa-se maior impedância para a pátina de brocantita, o que indica menor atividade eletroquímica para este sistema, em concordância com os resultados dos ensaios de voltametria cíclica.

Figura 9: Diagramas de Nyquist obtidos em um microeletrodo com cavidade para a brocantita e para a antlerita após \circ 1 hora e 30 minutos e \square 1 hora de imersão, respectivamente, em solução de Na_2SO_4 0,5M.

Conclusões

Com o MEC, utilizando apenas alguns microgramas de amostra, foi possível aplicar técnicas eletroquímicas para a caracterização da estabilidade de produtos de corrosão, constituindo-se em uma metodologia *quasi* não destrutiva.

Os resultados de EIS mostraram que a pátina estudada é muito estável no potencial de circuito aberto não havendo evolução com o tempo de ensaio.

A técnica VC identificou atividade redox no sistema, o que indica que as pátinas não são totalmente inertes no meio em estudo.

Referências bibliográficas

1. 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*, v. 47, p. 2109-2116, 2002.
2. DE LEVIE, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 113-130, 1965.
3. _____. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, v. 8, p. 751-780, 1963.
4. _____. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica Acta*, v. 9, p. 1231-1245, 1964.
5. GILBERT, B. et coll. *Analyst*; 2003; 128; 1213-1217.
6. HAYEZ, V. et coll. *J.of Raman spectrosc.* 2004; 35; 732-738
7. HAYEZ, V. et coll. *Analyst* 2005; 130; 550-556.
8. KEISER, H.; BECCU, K. D.; GUTJAHR M. A. *Electrochimica Acta*, v. 21, p. 539-543, 1976.
9. MENNUCCI, M. M.; AOKI, I. V.; BERNARD, M-C.; JOIRET, S.; DE MELO, H. G.; VIVIER, V. Étude Electrochimique de la stabilite d'une patine de cuivre a l'aide de la microelectrode a cavite. In: FORUM SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES, 22., 2010, Paris. *Actes...*[Paris]: [s.n.], 2010. p. 183-192.
10. SONG, H.; JUNG, Y.; LEE, K.; DAO, L. H. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 3513-3519, 1999.

Agradecimentos

Ao Mestre Eng. Antônio Carlos Neto de Jesus, da empresa **ELUMA**, por ter cedido o cobre utilizado neste trabalho; a **CAPES** (proex e colégio doutoral franco-brasileiro) pela bolsa de doutorado da Marina Martins Mennucci, a **FAPESP** pelo auxílio-congresso a Hercilio Gomes de Melo e ao Reseau **UMEC** pelos microeletrodos com cavidade utilizados neste trabalho.

Ilustrações e Tabelas

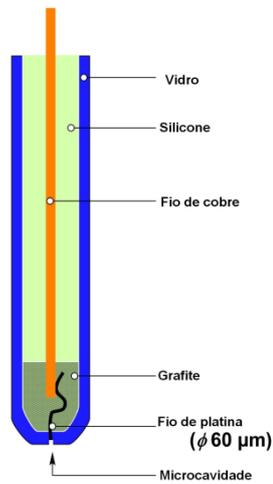


Figura 1: Desenho esquemático de um microeletrodo com cavidade.

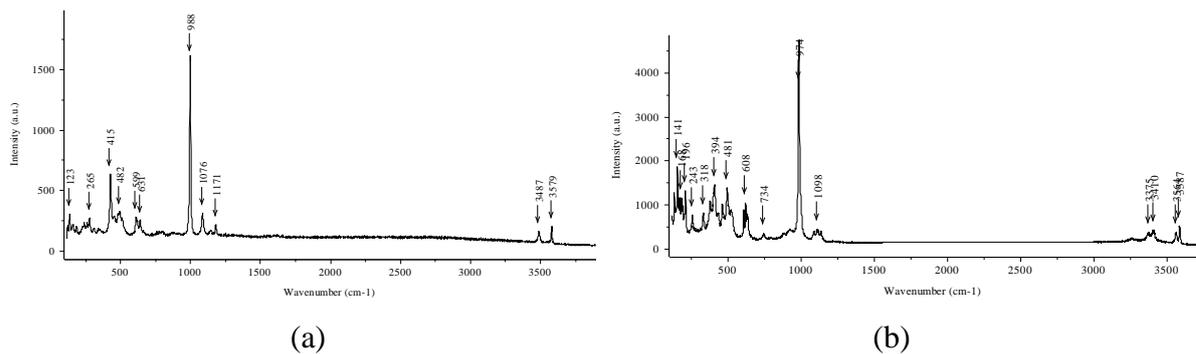


Figura 2: Espectros Raman da antlerita com cuprita (a) e da brocantita com cuprita (b) formadas sobre a amostra de cobre.

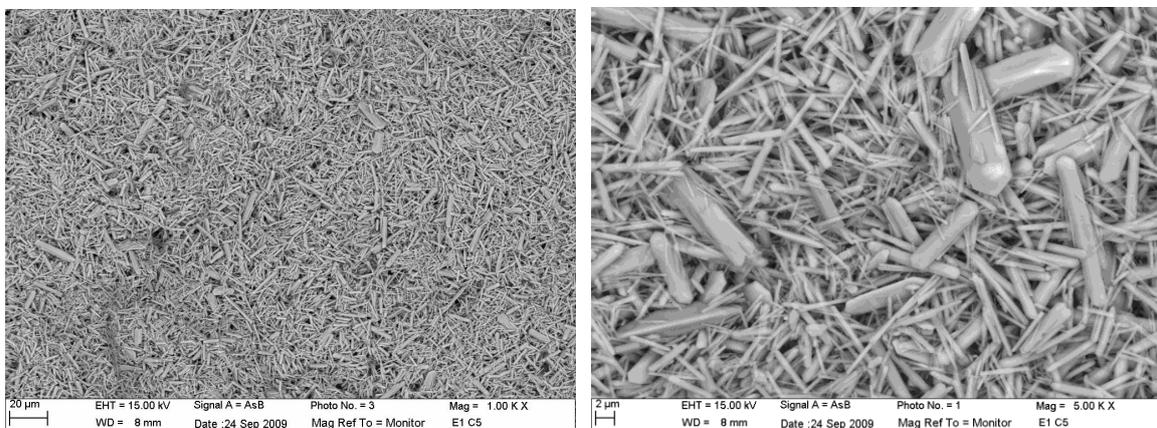


Figura 3: Imagens por MEV da antlerita formada sobre a amostra de cobre (Mennucci et al, 2010).

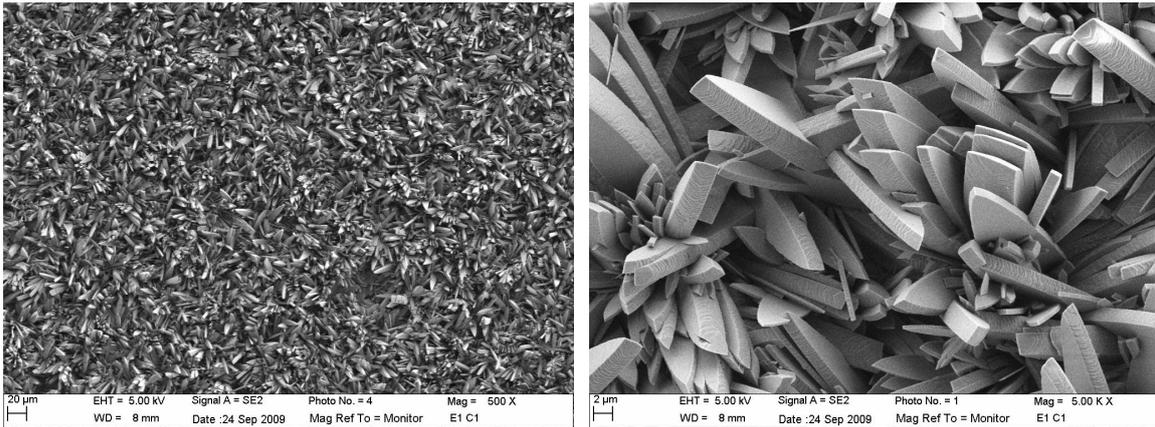


Figura 4: Imagens por MEV da brochantita formada sobre a amostra de cobre.

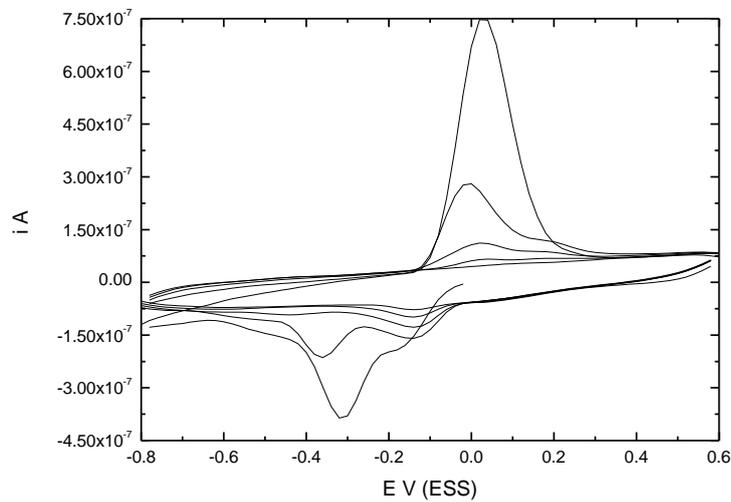


Figura 5: Voltamogramas da antlerita (5 ciclos consecutivos a 50mV/s) colocada no interior do CME em solução de Na_2SO_4 0,5 M.

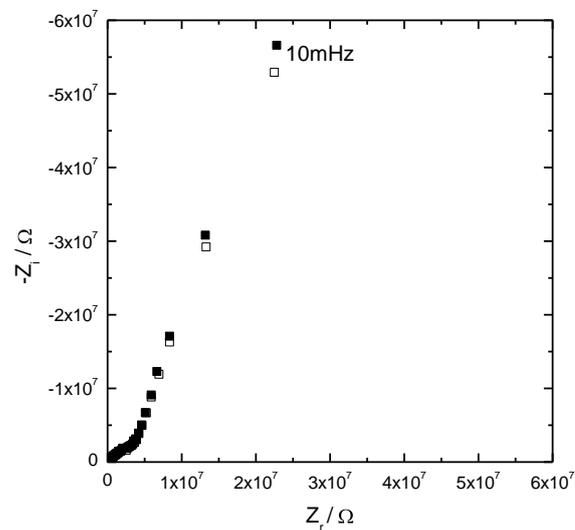


Figura 6: Diagramas de Nyquist obtidos para a antlerita em um microeletrodo com cavidade: □ 1 hora de imersão e ■ 3 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5M.

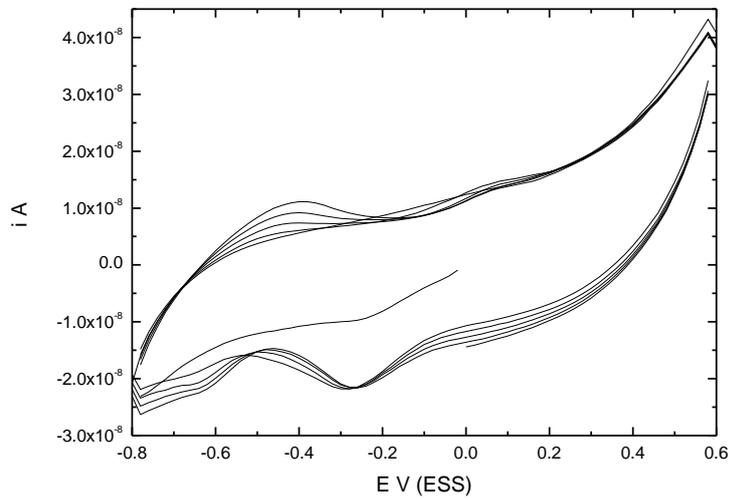


Figura 7: Voltamogramas da brocantita (5 ciclos consecutivos a 50mV/s) colocada no interior do CME em solução de Na_2SO_4 0,5 M.

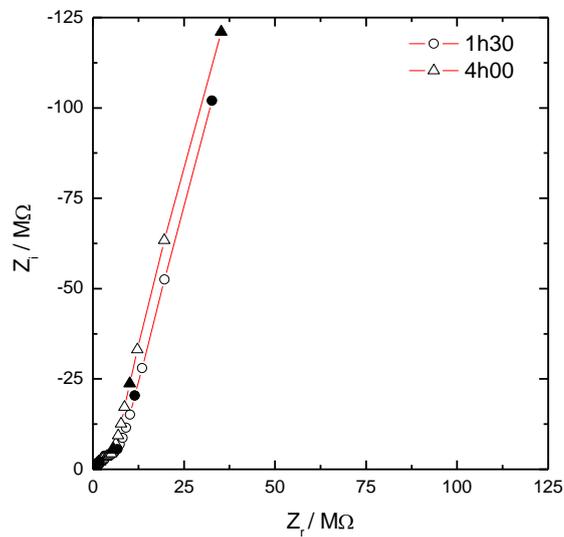


Figura 8: Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para a brocantita em um microeletrodo com cavidade: \circ 1 hora e 30 minutos de imersão e Δ 4 horas de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5M.

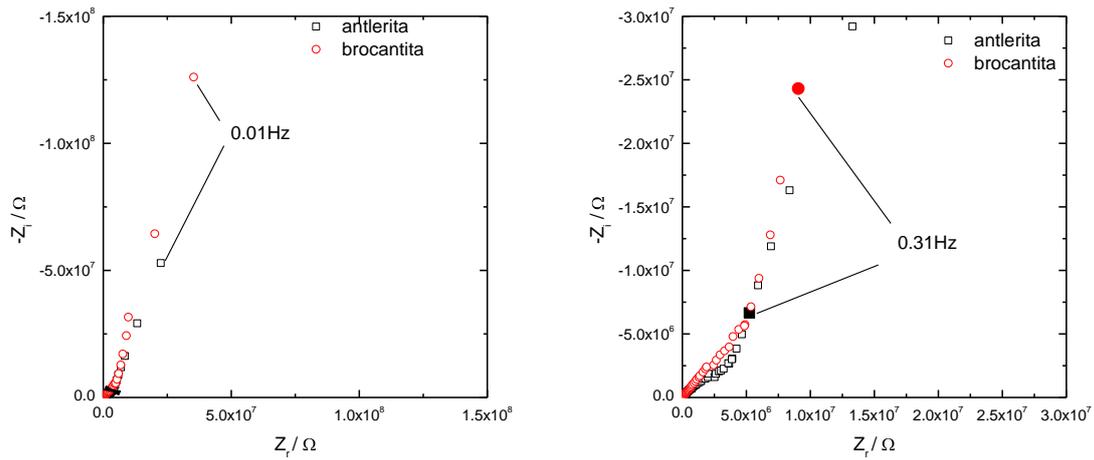


Figura 9: Diagramas de Nyquist obtidos em um microeletrodo com cavidade para a brocantita e para a antlerita após \circ 1 hora e 30 minutos e \square 1 hora de imersão, respectivamente, em solução de Na_2SO_4 0,5M.