ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR Camila Molena . de Assis EAPROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 02.1.03.12012 The ORTENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Camila Molena de Assis

Avaliação da Corrosividade do Etanol Combustível Utilizando Arranjo de Microeletrodos

Campinas, 2012

34/2012

Camila Molena de Assis

Avaliação da Corrosividade do Etanol Combustível Utilizando Arranjo de Microeletrodos

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Materiais e Processos de Fabricação Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Campinas 2012 i

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

As76a	Assis, Camila Molena Avaliação da corrosividade do etanol combustível utilizando arranjo de microeletrodos / Camila Molena de AssisCampinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Rodnei Bertazzoli. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Corrosão. 2. Microeletrodos. 3. Etanol combustível. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Corrosion evaluation in ethanol fuel using microelectrodes array Palavras-chave em Inglês: Corrosion, Microelectrodes, Ethanol fuel Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Idalina Vieira Aoki Data da defesa: 02-03-2012 Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Avaliação da Corrosividade do Etanol Combustível Utilizando Arranjo de Microeletrodos

Autora: Camila Molena de Assis Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki Universidade Estadual de São Paulo - Faculdade de Engenharia Química

Campinas, 02 de março de 2012

Com a convicção de que nunca estive sozinha nesta batalha pois seus anjos Ele mandou para me guardar em todos os meus caminhos.

Dedico meu trabalho à Deus pelas bençãos e pela presença diária em minha vida.

Agradecimentos

Quando uma etapa como esta se completa, podemos dizer que muitas pessoas lutaram conosco para nos apoiar em mais uma conquista.

Minha mãe, a incentivadora de todos os meus sonhos, a mulher guerreira que batalhou para que eu conseguisse tudo o que queria. Não seria nada sem seu carinho, sem seu apoio, sem seu abraço e seu colo. Obrigada por tudo.

Tatinha, minha maior admiradora, aquela que sempre soube que eu era a melhor química do mundo (rs). Obrigada pela admiração, obrigada hoje pelo carinho que sente por mim, obrigada por ficar ao meu lado e incondicionalmente colocar o nosso amor em primeiro lugar, te amo.

As milhares de mensagens, os milhares de emails, o colo, o ombro amigo, o apoio, a loucura, fizeram com que eu me levantasse em cada dificuldade e acreditasse que eu chegaria neste dia. Meu anjinho, minha bonita, obrigada por estar na minha vida diariamente e me fortalecer com o seu amor, te amo muito.

Meus avós que na simplicidade da vida, me apoiaram e ensinaram com os conhecimentos adquiridos ao longo do tempo.

E nesta batalha àquelas que acompanharam a minha trajetória profissional ao meu lado, que viram cada queda e dificuldade que a vida nos reserva, mas que estiveram ao meu lado, com um dos maiores tesouros, a amizade!!!! Nina, Graziela, Vanessa, Camila Higa, Juliana Araújo, nas horas de dificuldade que vocês fortaleceram nossos laços, obrigada por tudo. Mesmo seguindo nossos caminhos e na distância, continuamos como no início.

Àqueles que acreditaram no meu potencial e me apoiaram profissionalmente, os colegas de trabalho que me incentivaram com pequenos gestos ou palavras: Claudemar, Rosana, Dicesar, Fábio, Nirse, Flávio, Bruno e Nilva, muito obrigada pelo apoio, admiro vocês.

Àquelas que me conheceram durante o mestrado e acabaram participando e apoiando nas dificuldades, o ombro amigo no terreno do inimigo, Magda e Juliana, muuuuito obrigada.

Àqueles que nos momentos de dificuldade nos ensaios, consertaram meu equipamento, me ajudaram e me socorreram, Júlio e Raul.

Ao professor Rodnei pela oportunidade, pela orientação e pela possibilidade de concessão da bolsa CAPES. A troca de experiência profissional foi muito importante para minha formação.

À Rita pelos ensaios de fluorescência.

Aos CCS – Centro de Componentes de Semi-condutores pela disponibilização dos laboratórios e pelo atendimento para a fotolitografia. Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelo contato inicial com sua equipe: Daniel Silva de Lara e José Godoy Filho.

Ao Antonio Celso Saragossa Ramos Instituto de Física Gleb Wataghin, Departamento de Física Aplicada – LPD pela deposição de SiO₂ por ECR-CVD.

"Se não estivermos dispostos a pagar um preço por nossos valores, se não estivermos dispostos a fazer alguns sacrifícios para realizá-los, então deveríamos nos perguntar se realmente acreditamos neles" Barack Obama

Resumo

Neste trabalho foi estudada a corrosão do metal cobre em meio alcoólico utilizando um arranjo de microeletrodos construídos por fotolitografia. Foi avaliada a influência da área do arranjo de microeletrodos na queda ôhmica e no comportamento da resistência do meio eletrolítico. Os resultados obtidos foram plotados, analisados e comparados com metodologias teóricas obtendo uma boa concordância. Conclui-se que a resistência do meio aumenta, a medida que diminui-se o diâmetro do microeletrodo quando considerado um eletrodo unitário, no entanto, a resistência diminui com o diâmetro do microeletrodo quando considerado num arranjo. Em relação à queda ôhmica, esta diminui com a diminuição do diâmetro e através da compensação da queda ôhmica observa-se que as compensações tiveram menor efeito nos microeletrodos de menor área.

Palavras Chave: Corrosão, microeletrodos, Etanol combustível

Abstract

This work presents an investigation on the corrosion of cooper metal, using a microelectrode array building using lithography technique. The influence of microelectrode array area was investigated on the ohmic drop and resistance of ethanol. The results were then compared with existing theoretical methodologies and good agreements were found. It was concluded that resistance of ethanol increases with decreases single microelectrodes diameter and decreases with decreases array microelectrodes diameter. The ohmic drop decreases with diameter decreases and the ohmic drop compensation had the smallest effect on microelectrodes with smaller area.

Palavras Chave: Corrosion, microelectrodes, Ethanol fuel

Lista de Ilustrações

2.1: Geometrias mais importantes de microeletrodos e arranjo de microeletrodos: (a) microdiscos (b) microanel, (c) arranjo de microdisco, (d) arranjo de microbandas produzidas por litografia (e) microbanda, (f) microcilindro, (g) microesfera, (h) microhemisfera, (i) arranjo de fibras, (j) arranja interdigitado
2.2: Representação esquemática das linhas de fluxo no eletrodo de tamanho convencional e microeletrodo
2.3: Representação esquemática de um arranjo de microeletrodos com as especificações dos parâmetros geométricos
2.4: Arranjos de microeletrodos em padrões ordenados de microdiscos (a) em quadrados, (b) hexagonais, (c) microbandas intercaladas e em padrões desordenados, como; (d) microdiscos randomicamentente distribuídos e (e) arranjos de microeletrodos de formas irregulares, desordenadamente distribuídos
3.1: Corpos de prova para ensaio gravimétrico
3.2: Corpos de prova para ensaio de varredura linear
3.3: Diagrama esquemático do sistema ECR
3.4: Equipamento (a), Porta amostra (b ₁ e b ₂) e câmara de plasma (c)
3.5: Características do filme de fotorresiste positivo e negativo após exposição e revelação22
3.6: Centrífuga (a), Base rotatória (b), Rotação em RPM (c), Aplicação do fotorresiste (d), Cura do fotorresiste (e)
3.7: Fotoalinhadora (a), Luz UV na máscara (b)
3.8: Máscaras com os diâmetros escolhidos para construção dos microeletrodos25
4.1.: Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de referência modificado. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura 50 mV/s, Intervalo: -0,5V a 0,3V
4.2: Ensaio de gravimetria e potencial de corrosão de amostras de cobre em solução de etanol29
4.3: Imagem de MEV com aumento de 100x do microeletrodo de 20 μm
4.4: Imagem de MEV com aumento de 100x do microeletrodo de 50 μm

4.5: Imagem de MEV com aumento de 100x do microeletrodo de 100 μ m32
4.6: Imagem de MEV com aumento de 100x do microeletrodo de 200 µm32
4.7: Imagem de MEV com aumento de 100x do microeletrodo de 500 μm
4.8. Curvas voltamétricas obtidas para microeletrodos de cobre em etanol. Contra eletrodo Pt e eletrodo de referência Hg/Hg ₂ Cl ₂ /C ₂ H ₅ OH
4.9. Curva E <i>vs</i> . Log i mostrando o desvio da linearidade causado pela queda ôhmica35
4.10. Gráfico mostrando o desvio de linearidade (ΔE) em função da densidade de corrente (I) das Curvas catódicas no trecho de -1,5 a -3,0 V
4.11. Gráfico mostrando o desvio de linearidade (ΔE) em função da densidade de corrente (i) das Curvas anódicas no trecho de 1,5 a 3,0 V
4.12. Dependência entre a resistência (R) e o diâmetro do microeletrodo unitário
4.13. Dependência entre a resistência (R) em função do diâmetro do arranjo de microeletrodos
4.14. Valores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo43
4.15. Aumento da parte catódica para osvalores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo
4.16. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 500µm45
4.17. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 200µm45
4.18. Curvas de polarização original e compensadas para o microeletrodo de 100µm46
4.19. Curvas de polarização original e compensadas para o microeletrodo de 50µm47
4.20. Curvas de polarização original e compensadas para o microeletrodo de 20µm47
4.21. Curvas voltamétricas obtidas para microeletrodos de cobre em etanol. Em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de 50µm

Lista de Tabelas

3.1: Especificações do AEAC (Álcool Etílico Anidro Combustível) e do AEHC (Álcool Etílico Hidratado Combustível) ANP,2010
3.2: Especificações do AEAC (Álcool Etílico Anidro Combustível) e do AEHC (Álcool Etílico Hidratado Combustível) ANP,2010
3.3: Composição química do cobre estudado18
3.4: Parâmetros de deposição de SiO ₂ 21
4.1: Área dos microeletrodos
4.2: Coeficientes de correlação para as curvas obtidas na figura 4.10
4.3: Valores de resistência (R _A) obtidos por meio dos coeficientes angulares dos gráficos da Figura 4.10
4.4: Coeficientes de correlação para as curvas obtidas na Figura 4.11
4.5: Valores de resistência (R _A) obtidos por meio dos coeficientes angulares dos gráficos da Figura 4.11
4.6: Valores de resistência de resistência (R), obtidos pela divisão de (R _A) pelas respectivas áreas dos microeletrodos unitários
4.7: Valores de resistência de resistência (R), obtidos pela divisão de (R _A) pelas respectivas áreas do arranjo de microeletrodos
4.8: Densidade de corrente de corrosão determinadas pela curva original e pela curva compensada em função do diâmetro do microeletrodo

Lista de abreviaturas e siglas

- A Seção transversal ABNT/NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível AEHC - Álcool Etílico Hidratado Combustível AEHCS - Álcool Etílico Hidratado Combustível Sintético AISI - American Iron and Steel Institute ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível ASTM - American Society for Testing and Materials Atot - Área total de N microeletrodos Ael - Área do microeletrodo C - Capacitância CCS - Centro de Componentes de Semi-condutores CVD - Chemical Vapor Deposition d - Distância entre os microeletrodos D - Taxa de difusão DOU - Diário Oficial da União ECR - Electron Cyclotron Ressonance ECSM- Eletrodo de Calomelano Saturado Modificado I - Corrente de corrosão i - Densidade de corrente de corrosão Km - Coeficiente de transferência k - Condutividade específica 1 - Comprimento do condutor r - Raio do microeletrodo R - Resistência UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas UV- Ultra-Violeta σ - Condutividade
- 2ro Diâmetro do microeletrodo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ESTUDOS REFERENTES À CORROSÃO ASSOCIADA AO ETANOL	3
2.2. MICROELETRODO	6
2.2.1 Propriedades e vantagens dos microeletrodos	7
2.2.2 Estudos referentes ao uso de microeletrodos	10
2.2.3 Arranjo de microeletrodos	12
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE ENSAIO ELETROQUÍMICO	16
3.2.MATERIAL UTILIZADO PARA OS ENSAIOS	18
3.3. ENSAIO GRAVIMÉTRICO	18
3.4. CORPOS DE PROVA PARA CONSTRUÇÃO DOS MICROELETRODOS	19
3.5. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE SIO2 A PARTIR DA FASE VAPOR -ECR-CVD)19
3.6. FOTOLITOGRAFIA	22
3.7. MONTAGEM DA CÉLULA ELETROLÍTICA	26
3.8. ELETRODO DE REFERÊNCIA	26
3.9. ENSAIO DE CORROSÃO	26
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 VERIFICAÇÃO DO POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA MODIFICA	28
4.2. ENSAIO GRAVIMÉTRICO	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MICROELETRODOS	30
4.4. ENSAIO DE CORROSÃO	33
4.4.1 MÉTODO DE COMPENSAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA	34
4.4.2 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA PARA O MICROELETRODO UNITÁRIO	39
4.4.3 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA PARA O ARRANJO DE ELETRODOS	41

4.4.4 AVALIAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA PARA O ARRANJO DE MICROELETRODOS	42
4.4.5 COMPENSAÇÃO QUEDA ÔHMICA PARA O ARRANJO DE MICROELETRODOS	44
4.4.6 Avaliação do estado estacionário	48
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	50
5.1 CONCLUSÕES	50
Referências	51

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 INTRODUÇÃO

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente combustíveis derivados de petróleo em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol (álcool) extraído da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. (ANP I, 2010)

A adoção do etanol é considerada um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global, pois reduz as emissões de gás carbônico (CO₂). Parte do CO₂ emitido pelos veículos movidos a álcool é reabsorvido pelas plantações de cana-de-açúcar. Isso faz com que as emissões do CO₂ sejam parcialmente compensadas. (ANP I, 2010)

A utilização de etanol como combustível iniciou-se com o Proálcool, criado pelo decretolei 76.593 de 14 de novembro de 1975, como uma iniciativa governamental para fazer frente aos sucessivos aumentos do preço do petróleo. O programa tinha como objetivo garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina. Tinha também como meta apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira. Na primeira fase do programa, até 1979, a ênfase foi à produção de etanol anidro para ser misturado à gasolina. Na segunda fase, a ênfase passou a ser o etanol hidratado, usado puro em motores adaptados para o combustível. (ANP II, 2010)

Os automóveis que circulam no País usam dois tipos de etanol combustível: o hidratado, consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro, que é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis. Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém 25% de etanol combustível anidro. Em 2009, o consumo deste biocombustível ultrapassou o da gasolina. (ANP III e IV, 2010)

O uso de etanol como biocombustível em máquinas e equipamentos implica no seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares, de transporte e armazenamento, dentre outros. Essa interação pode ocasionar a corrosão metálica. (AMBROZIN; KURI, 2009).

Os meios orgânicos apresentam baixa condutividade e por isso muitos trabalhos utilizam um eletrólito de suporte, perclorato de sódio ou perclorato de lítio ou algum tipo de ácido, como HCl, para minimizar ou eliminar os efeitos da queda ôhmica. No entanto, os eletrólitos de suporte, que são assumidos como inertes em soluções aquosas, especificamente, os percloratos, parecem ter alguma participação no processo corrosivo em meio alcoólico. (TANAKA; WOLYNEC, 1983). Com intuito de eliminar a queda ôhmica sem o uso de um eletrólito de suporte propõe-se o uso de microeletrodos. pois as correntes obtidas nos ensaios eletroquímicos atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível evitando assim o uso do eletrólito de suporte.

1.2 OBJETIVO

O objetivo, portanto, deste trabalho é verificar a eficácia do arranjo de microeletrodos, na minimização da queda ôhmica em um meio de baixa condutividade como o etanol, avaliando a corrosividade do etanol por meio de ensaios de voltametria linear. Para esta técnica eletroquímica foram utilizados arranjos de microeletrodos com diferentes diâmetros, utilizando a técnica de fotolitografia para fabricação.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTUDOS REFERENTES À CORROSÃO ASSOCIADA AO ETANOL

No Brasil, os primeiros estudos referentes à corrosão associada ao etanol começaram após a implantação do Pró-álcool (1975). O ápice do Pró-álcool foi em meados dos anos 80, quando 96% dos automóveis novos vendidos no país eram movidos a álcool, no entanto, os materiais metálicos empregados em componentes do sistema de alimentação destes veículos, foram originalmente desenvolvidos para carros à gasolina e começaram a apresentar vários problemas de corrosão (UNIVERSIA, 2010). Estes problemas fizeram a indústria automobilística buscar novos materiais resistentes à corrosão quando em contato com o álcool combustível e com isso, as pesquisas referentes à corrosão alcoólica nestas peças passaram a crescer. No início dos anos 1990 até 2004 não há muitos estudos referentes a este tema, devido o recuo dos preços internacionais do petróleo e a preferência pelo consumo de carros a gasolina. A partir de 2004, surge uma nova revolução: os carros com motores flexíveis (carros flex) e observa-se a importância do estudo da corrosão associada ao uso deste biocombustível (UNIVERSIA, 2010).

A solução da indústria automobilística para evitar a corrosão, foi empregar revestimentos como no caso do carburador niquelado e do tanque estanhado, minimizando os problemas de corrosão. No entanto, o aço carbono continuava sendo o material de amplo emprego no sistema de transporte e armazenamento do álcool combustível. Uller et al. (1981) avaliaram os problemas de corrosão das ligas usadas nos destiladores de produção de etanol da cana-de-açúcar. A maioria dos danos causados pela corrosão de equipamentos em aço inoxidável foi do tipo localizada e ocorreu perto de soldas ou em locais de deformação. Concluindo que o aço inoxidável tipo AISI 304 é julgado inadequado nas condições de trabalho, devido a presença de altas concentrações de cloretos, recomendando o AISI 316, por possuir o elemento de liga molibdênio (2-3%), que aumenta a resistência do material quanto a formação de pites.

O emprego de eletrólitos de suporte, passou a ser investigado devido o meio alcoólico apresentar baixa condutividade. Muitos trabalhos utilizam um eletrólito de suporte, perclorato de sódio ou perclorato de lítio ou algum tipo de ácido, como HCl, para minimizar ou eliminar os efeitos da queda ôhmica. Cunha e D'alkaine (1981) estudaram através das curvas de polarização, os mecanismos envolvidos na reação catódica presente na corrosão do aço AISI 304 quando

imerso em soluções etanólicas com baixo teor de água, utilizando perclorato de sódio (NaClO₄) como eletrólito de suporte, o que possibilitou a determinação de potenciais limites, anódico e catódico para distintas velocidades de varredura, sendo o eletrólito de suporte eletroquimicamente inerte. Já em 1984, Matos et al. avaliaram o comportamento anódico do ferro em diferentes soluções alcoólicas, verificando, em particular, o efeito da presença de NaClO₄ nesses meios. Concluindo que a adição de perclorato de sódio ou de qualquer outro ânion no meio alcoólico influencia o processo do eletrodo. O autor propõe uma metodologia para trabalhar em meio de etanol combustível sem adição de eletrólito de suporte e indica, utilizar uma célula com grande contra-eletrodo, geometricamente o mais simétrico possível em relação ao eletrodo de trabalho, manter ao máximo a mesma geometria da célula.

A taxa de corrosão do aço AISI 1005 em etanol (4% de água) contaminadas com 1-10 ppm Cl^- ou Cu^{2+} foi avaliada por Guastaldi et al. (1983), onde observaram que a perda de massa apresentava um aumento com o aumento do teor de cloro, sendo que nos ensaios em frascos abertos, a taxa de corrosão foi quatro vezes maior do que em frascos fechados, devido à maior aeração e hidratação do álcool. Na presença de íons Cu^{2+} a taxa de corrosão no início do processo diminuiu com o aumento da concentração dos íons, provavelmente devido à ação protetora dos depósitos de cobre na superfície do aço, mas depois de 100 dias a perda de massa aumentou consideravelmente.

Uma revisão bibliográfica sobre corrosão de metais por álcoois foi apresentada por Tanaka e Wolynec (1983). Os autores apresentaram a participação da água no comportamento ativopassivo de diferentes metais (aço-carbono, alumínio, magnésio e cobre) na presença e ausência de contaminantes, onde estes contaminantes foram adicionados propositalmente com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica do meio para realização dos ensaios eletroquímicos. O comportamento ativo-passivo depende da natureza do material metálico, pois de um lado a água atua como inibidor de corrosão, promovendo a passivação, mas em alguns casos como no aço carbono, ela atua como ativadora de corrosão. Concluíram também que a presença de contaminantes afeta a agressividade, alterando a concentração de água necessária para a passivação.

Monteiro et al. (2006) apresentaram um ensaio de corrosão em placas de aço carbono 1010 galvanizado através da imersão em etanol combustível com teores de água que variaram de 0-100%, sendo de 2,5% até 50% Etanol: H_2O , e 10 até 100% de H_2O . Através dos resultados

concluíram que as amostras que apresentaram maiores evidências de corrosão superficial foram as que estiveram em contato com álcool preparado com maior pH (6,75), condutividade elétrica (174,1 μ S/m) e menor teor de álcool (92,8° INPM).

Santos et al. (2010) verificaram a corrosividade do etanol (grau analítico, sem e com adição de água e de cloreto de sódio nos limites previstos pela ASTM D 4806), por meio de ensaios de impedância eletroquímica, utilizando-se aço-carbono como eletrodo de trabalho e aço inoxidável AISI 316 como contra-eletrodo e eletrodo de quase- referência. Concluíram que o etanol anidro mostrou-se pouco agressivo e que a adição de água e ácido acético não tornou os meios mais agressivos indicando ainda a formação de uma película protetora sobre a superfície do aço-carbono nessas condições, e a presença de cloreto, mostrou-se agressiva indicando processo de corrosão.

Segundo Tanaka e Wolynec (1983), que realizaram uma revisão bibliográfica sobre a corrosão de metais pelos alcoóis, aparentemente, os eletrólitos de suporte, que são assumidos como inertes em soluções aquosas, especificamente, os percloratos, parecem ter alguma participação no processo corrosivo em meio alcoólico. Basearam-se nas afirmações feitas por Johnson et al. (1977), que concluíram que os percloratos contaminam o etanol através de sua reação eletroquímica com o próprio álcool, produzindo íons cloreto tanto no processo catódico quanto no anódico segundo as reações:

<u>Ânodo</u>

 $C_{2}H_{5}OH_{(aq)} + ClO_{4}^{-}_{(aq)} \longrightarrow 2CO_{(g)} + H_{2}O_{(l)} + O_{2(g)} + 4H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} + 4e^{-} (2.1)$ $\underline{C\acute{atodo}}$ $C_{2}H_{5}OH_{(aq)} + ClO_{4}^{-}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2CO_{(g)} + H_{2}O_{(l)} + H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} - (2.2)$

Assim, a corrosão por pontos observada pelos diversos autores que usaram perclorato como eletrólito de suporte seria consequência da contaminação com cloretos do meio corrosivo.

Athayde (1985), a partir de uma avaliação sobre as possibilidades de utilização do perclorato de sódio como eletrólito de suporte para estudar o comportamento anódico do ferro em soluções alcoólicas, demonstrou que a participação do NaClO₄ no mecanismo de corrosão interfere de forma significativa nos resultados obtidos.

O uso de eletrólito de suporte possibilita ensaios eletroquímicos em meios de baixa condutividade, no entanto, como mostrado nos trabalhos acima, este eletrólito interfere nestes ensaios devido sua participação no processo corrosivo. Para evitar o uso de eletrólitos de suporte, Montenegro em 1985, propõe o uso de corpos de prova com áreas de ensaio de dimensões micrométricas, geralmente abaixo de 100 µm de diâmetro, chamados de microeletrodos. Dessa forma, as correntes obtidas nos ensaios eletroquímicos atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível evitando assim o uso do eletrólito de suporte.

2.2. MICROELETRODO

Microeletrodo é um eletrodo com pelo menos uma de suas dimensões pequena o suficiente para que suas propriedades, tais como o regime de transporte de massa, sejam função do tamanho onde suas dimensões estão geralmente na faixa de 0,1 µm a 50 µm (PLETCHER, 1991).

A história dos microeletrodos iniciou-se em 1942 com Davies e Brink, que apresentaram o primeiro trabalho relevante sobre a construção e utilização de microeletrodos. Neste trabalho descreveram a realização de medidas de oxigênio em tecidos musculares empregando microdisco de platina (raio = 15μ m). O pequeno tamanho dos microeletrodos torna possível a utilização para a detecção in vivo, que normalmente, é realizada com volumes muito pequenos de amostra, como os de monitoramento neurotransmissor no cérebro. (DAVIES e BRINK, 1942)

Entre as décadas de 1940 e 1980, um número considerável de trabalhos foi escrito, abordando aspectos teóricos e práticos sobre: 1) microeletrodos com diferentes geometrias (discos, cilíndricos etc.); 2) materiais diferentes empregados na construção de microeletrodos como carbono, W, Pt, Au, Ag, Cu, entre outros; 3) diferentes materiais utilizados na selagem dos elementos condutores e diferentes processo empregados para a limpeza e ativação de superfícies. (MONTENEGRO, 1985)

Os tipos básicos de microeletrodos e os seus arranjos estão apresentados na Figura 2.1. De acordo com a aplicação de interesse, os microeletrodos podem ser construídos de várias formas geométricas. como: discos, cilindros, hemisferas, bandas, anéis e na forma de conjuntos contendo varias unidades (arranjos de microeletrodos). Dentre esses, o microeletrodo de disco é o mais usado devido à facilidade de fabricação e a possibilidade de tratamento via polimento. No entanto, a corrente de resposta desses microeletrodos normalmente não é suficiente , limitando o

intervalo de medições, aumentando a necessidade de técnicas para fabricação de microeletrodos que proporcionam maior sinal. (STULIK et al., 2000)



Figura 2.1: Geometrias mais importantes de microeletrodos e arranjo de microeletrodos: (a) microdiscos (b) microanel, (c) arranjo de microdisco, (d) arranjo de microbandas produzidas por litografia (e) microbanda, (f) microcilindro, (g) microesfera, (h) microhemisfera, (i) arranjo de fibras, (j) arranjo interdigitado (STULIK et al., 2000)

Uma nova família de microeletrodos está crescendo baseado na tecnologia de impressão de circuito integrado. Neste trabalho os ensaios em laboratório foram realizados com eletrodo de disco, utilizando a técnica de impressão de circuito integrado, portanto, a análise e discussão será direcionada a este tipo de microeletrodo.

2.2.1 PROPRIEDADES E VANTAGENS DOS MICROELETRODOS

Ter pelo menos uma das dimensões da ordem de micrometros (entre 0,1 μ m a 50 μ m) resulta em propriedades vantajosas frente a eletrodos convencionais pois suas dimensões são da mesma ordem da camada de difusão, implicando em propriedades como (MONTENEGRO,1985).:

- Alta velocidade no transporte de massa, devido à forma esférica da camada de difusão criada ao seu redor; isso facilita o estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado

estacionário, que é atingido em tempos muito mais curtos que com eletrodos convencionais(MONTENEGRO,1985);

- Elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, possibilitando o emprego de microeletrodo em velocidade de varredura maiores que 10kV.s⁻¹, sem distorção nas respostas obtidas: isso permite o estudo de reações eletródicas rápidas, em condições de estado não-estacionário, ou seja, em altas velocidades de varredura (MONTENEGRO,1985).

 Baixa sensibilidade à queda ôhmica, possibilitando estudos eletroquímicos de sistemas redox em solventes com elevada resistência ou na ausência de eletrólitos de suporte. (MONTENEGRO,1985).

Transporte de massa

Durante uma eletrólise, surge um gradiente de concentração entre a superfície eletródica e a solução; sendo assim, a corrente faradaica medida experimentalmente em sobrepotenciais elevados depende da maneira como ocorre o transporte de massa.

Uma das principais características dos microeletrodos é que o coeficiente de trasnferência de massa do estado estacionário, *km*, apresentado na equação 2.3 é grande e tem como consequencias vantajosas (MONTENEGRO,1985).:

- A taxa de difusão no estado estacionário em um microeletrodo é muito grande, porque km aumenta com a diminuição do raio do microeletrodo
- Quanto menor a área do microeletrodo, mais rapidamente as espécies se difundem de e para o eletrodo.

$$km = \frac{D}{r} \tag{2.3}$$

Onde r é o raio do microeletrodo.

A Figura 2.2 apresenta as linhas de fluxo no eletrodo de tamanho convencional e microeletrodo.(OLIVEIRA,2000).



Figura 2.2: Representação esquemática das linhas de fluxo no eletrodo de tamanho convencional e em escala micrométrica

Velocidade de varredura

A densidade de corrente em um microeletrodo é maior que aquela em um eletrodo planar ou esférico convencional, devido às difusões radial e perpendicular. O transporte de massa é maior e observam-se diferenças nos resultados experimentais obtidos pelas várias técnicas experimentais relativas aos macroeletrodos (MONTENEGRO,1985).

Na voltametria, obtém-se a corrente devido à difusão perpendicular somada à contribuição da difusão radial, esta última sendo independente da velocidade de varredura. Para pequenos valores de velocidade $(0,1 \text{ V.s}^{-1})$ observa-se um voltamograma de estado estacionário, independente da velocidade, para maiores valores (> 10 V.s⁻¹), tem-se um voltamograma cíclico convencional. A reversibilidade é menor que num macroeletrodo, devido ao maior transporte de massa: isso implica que maiores constantes de velocidades para trasnferência de elétrons ou de reações homogêneas acopladas podem ser determinadas (MONTENEGRO,1985).

Voltametrias com altas velocidades podem ser facilmente realizadas com microeletrodos, aumentando a escala de constantes acessíveis pela técnica; isso por causa da redução da contribuição capacitiva com os microeletrodos (MONTENEGRO,1985).

Corrente de carga

Microeletrodos mostram grande potencial para medidas muito rápidas, uma vez que as correntes de carga da dupla camada são proporcionais à área do eletrodo. A corrente de carga, na realidade, determina o menor tempo em que uma medida significativa da corrente faradaica pode ser feita (MONTENEGRO,1985).

A resistência interna dos microeletrodos pode ser aproximada à resistência de um condutor cilíndrico uniforme, de acordo com a equação 2.4.

$$R = \frac{l}{\sigma A} \tag{2.4}$$

onde l é o comprimento do condutor (cm), A é a área da seção transversal (cm²) e σ é a condutividade (m Ω) (MONTENEGRO,1985).

A resistência entre a ponta do eletrodo e o eletrodo externo também deve ser considerada. Para um eletrodo esférico, essa resistência é dada por (MONTENEGRO,1985):

$$R = \frac{1}{4\pi\kappa} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{d} \right)$$
 (2.5)

onde κ é a condutividade específica, r_s é o raio do microeletrodo e d é a distância entre os dois eletrodos

Para microeletrodo d>> r_s então a equação reduz-se para (MONTENEGRO,1985):

$$R = \frac{1}{4\pi\kappa r_s} \tag{2.6}$$

Uma vez que a capacitância do microeletrodo depende de sua área

$$RC \propto r_s^2 \cdot \frac{1}{r_s} ou r_s$$
 (2.7)

A queda ôhmica iR pode ser minimizada com o uso de microeletrodos. No estado nãoestacionário, onde a difusão linear é dominante, a corrente é proporcional à área do eletrodo e pode-se usar a equação (2.7) (MONTENEGRO,1985):

$$iR \propto r_s^2 \cdot \frac{1}{r_s} ou r_s$$
 (2.8)

Onde se verifica que a queda ôhmica diminui com o raio do microeletrodo.

2.2.2 ESTUDOS REFERENTES AO USO DE MICROELETRODOS

As características dos microeletrodos ou ultramicroeletrodos, citadas acima, passaram a despertar o interesse para medidas amperométricas e voltamétricas. O controle da influência da queda ôhmica em meio eletrolítico de baixa condutividade, foi estudado por Vivanco (1999), que utilizou corpos de provas com áreas de ensaio de dimensões micrométricas, chamadas de microeletrodos, assim as correntes obtidas atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica seria desprezível. Os resultados obtidos mostraram uma diminuição na queda ôhmica

com a diminuição da área do eletrodo até um valor mínimo limite, sendo que esse valor corresponde a eletrodos cujos diâmetros estão próximos de 50 µm.

Um eletrodo poroso foi desenvolvido por Umeda e colaboradores (2003), com o objetivo de investigar a atividade eletrocatalítica de catalisadores em pó, usados em célula combustível. O microeletrodo foi construído como um fio de ouro enbutido em um capilar de vidro, onde uma microcavidade fica exposta para colocar a amostra a ser nalisada de catalisador, onde obtiveram bons resultados referente a análise indicando este tipo de microeletrodo para avaliação de processos eletroquímicos mais complexos referentes à oxidação de alcoóis.

Um microeletrodo com cavidade foi construído por Cachet-Vivier e colaboradores (2001), para estudar os aspectos cinéticos de material em pó, pois permitem a realização de ensaios voltamétricos de poucos milivolts por segundo até centenas de milivolts por segundo, obtendo assim um perfil voltamétrico com várias taxas. O microeletrodo foi construído com um tubo de vidro de (5-6 mm de diâmetro) contendo um fio de prata (25-50 µm de diâmetro) ou ouro (60 µm de diâmetro), onde no final do tubo de vidro obtem-se uma cavidade cilíndrica. Como se pode observar, a bainha que envolve o microeletrodo possui diâmetro em torno de 100 vezes maior Viram uma nova perspectiva com este tipo de microeletrodo para o estudo do processo da cinética eletroquímica no material em pó do eletrodo, o microeletrodo é de fácil fabricação, reutilizável e não necessita de equipamentos eletroquímicos específicos.

Mennucci e colaboradores (2010), construiram microeletrodo com cavidade, para avaliação da natureza dos processo eletroquímicos que ocorrem na interface, como estabilidade e composição dos produtos formados na superfície do metal de patrimônios culturais em virtude da exposição a diferentes ambientes. O microeletrodo de cavidade consistiu em um microeletrodo de platina de 60 µm de diâmetro selado em um tubo de vidro de 8 mm de diâmetro. Aqui, o diâmetro da bainha é de aproximadamente 130 vezes maior que o diâmetro do microeletrodo. Ablação a laser ou ataque químico do fio de platina foram utilizados para construção deste microeletrodo e a cavidade foi preenchida com o produto de alteração coletado usando o eletrodo como um pilão. Concluíram que o uso deste tipo de microeletrodo, permite utilizar pequenas quantidades de amostra, configurando uma técnica *quase* não destrutiva, além de produzir uma avaliação mais realista no ensaio.

Gui e Sridhar (2010) utilizaram microeletrodos para estudar o efeito da água e cloreto sobre a corrosão do aço carbono em etanol combustível. O objetivo do uso de microeletrodos foi reduzir o potencial de queda ôhmica e tornar possível a realização de ensaios eletroquímicos, na ausência de eletrólitos de suporte. Utilizaram como eletrodo de trabalho aço carbono em uma resina epoxy com 0,002 cm² de área e como eletrodo de trabalho prata/cloreto de prata e platina como contra eletrodo. A polarização foi de -100 mV a 1 V numa velocidade de 0,17 mV/s. A compensação da queda ôhmica apresentou um efeito na região linear e na região de Tafel apresentado menores correntes .Os resultados corroboram com os obtidos em soluções alcoólicas quando um eletrólito de suporte é utilizado, atribuindo à água e aos íons cloretos os responsáveis pelo aumento da taxa de dissolução anódica e a histerese nas curvas de polarização.

Oliveira e Bertazzoli (2011) utilizaram microeletrodos para determinar a densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade com o objetivo de diminuir a queda ôhmica. O diâmentro dos microeletrodos foram reduzidos a valores onde a compensação da curva de Tafel não seria necessária. Os resultados mostraram que para eletrodos com diâmetros menores que 50 µm a queda ôhmica se estabilizou.

2.2.3 ARRANJO DE MICROELETRODOS

O arranjo de microeletrodos, construído de modo que o campo de difusão individual permaneça isolado no tempo de realização do experimento, é uma das formas de minimizar os erros de medidas devido às baixas correntes medidas devido às pequenas áreas superficiais dos microleletrodos. Amplia-se o número de microeletrodos, no entanto, garante-se sua ocorrência com a mesma elevada taxa de transporte de massa e redução na queda ôhmica dos microeletrodos individuais.

A figura 2.3 apresenta uma representação esquemática de um arranjo de microeletrodos com as especificações dos parâmetros geométricos.

Área total do arranjo Atot



Distância entre os Diâmetro do microeletrodos d microeletrodo 2ro

Figura 2.3: Representação esquemática de um arranjo de microeletrodos com as especificações dos parâmetros geométricos. (MORF. et al., 1997)

Onde A_{tot} é a área total de N microeletrodos (incluindo as áreas ativas e inativas) e $d = (A_{tot}/N)^{1/2}$ que é a distância entre os centros dos eletrodos vizinhos. Este resultado mostra que, o comportamento do arranjo de microeletrodos depende do número de microeletrodos. A matriz de microeletrodos deve então seguir um parâmetro, onde d>2 r_o , ou seja, a distância entre os microeletrodos individuais deve ser maior que o diâmetro do mesmo. (MORF. et al., 1997)

Há várias geometrias possíveis para construção de arranjos de microeletrodos, como: distribuições quadradas ou hexagonais de microdiscos; microbandas intercaladas; microdiscos randomicamentente distribuídos sobre uma superfície ou arranjos de microeletrodos de formas irregulares, desordenadamente distribuídos por uma superfície, como mostra figura 2.4 (SHARIFKER,1991)



Figura 2.4: Arranjos de microeletrodos em padrões ordenados de microdiscos (a) em quadrados, (b) hexagonais, (c) microbandas intercaladas e em padrões desordenados, como; (d) microdiscos randomicamentente distribuídos e (e) arranjos de microeletrodos de formas irregulares, desordenadamente distribuídos (SHARIFKER,1991)

A técnica de fotolitografia é uma das técnicas utilizadas para produção de arranjos microeletrodos, no entanto, não só para ensaios de corrosão, como também, para detecção e quantificação de íons. Lowinsohn e colaboradores (2006) descreve a técnica de fotolitografia, como uma forma simples de construção de arranjos de microeletrodos. Para a construção dos microeletrodos, utilizaram um wafer de silício e a camada de SiO₂ foi obtida por oxidação térmica e a camada de Ni/Cr e Au depositada via sputtering, em seguida a fotolitografia foi utilizada para marcar os microeletrodos na placa . O sistema de microeletrodos foi utilizado para medidas amperométricas indireta de iodo com pequenos volumes. Concluíram que, o arranjo de microeletrodos produzem correntes mais altas de eletrodos unitários, eliminando o uso de instrumentos para amplificar o sinal de minimizar as interferências eletrônicas.

Hepel e Osteryoung (1986) utilizaram arranjos de microdiscos construídos sobre substrato de silicone, por meio de fotolitografia de feixes de elétrons. Cada arranjo possuía cerca de um milhão de eletrodos ativos por centímetro quadrado de superfície de silicone, sendo as espécies metálicas de cromo ou ouro. Utilizando este arranjo, estudaram o comportamento voltamétrico e capacitivo dos sistemas, com o objetivo de caracterizar as interações entre os campos de difusão. Observaram que, na faixa de frequência empregada, os campos de difusão dos elementos individuais não interagiam. O estudo possibilitou confirmar as vantagens dos arranjos de microeletrodos, devido às propriedades de baixa capacitância.

Chandler e colaboradores (1991) utilizaram eletrodo de disco rotatório (EDR), arranjos de microbandas e microbalanças de cristal de quartzo (MCQ) para comparar as taxas de corrosão do

cobalto em H_2SO_4 0,1 N. Observaram que as taxas de corrosão obtidas por voltametria foram muito próximas das obtidas por MCQ. A eletrodissolução de cobre em HCl 0,1 N mostrou que a difusão esférica aumentou o coeficiente de transporte de massa no microdisco de cobre e forneceu taxas de eletrodissolução comparáveis às obtidas com EDR em altas velocidades de rotação.

Observa-se nessas montagens de microeletrodos analisadas até aqui que há um cuidado com a relação diâmetro da bainha/diâmetro do eletrodo. Isso evita a deformação do campo de difusão esférico formado em torno do microdisco. É necessário lembrar que, o balanço do fluxo de massa no campo de difusão de um microdisco e a solução das equações diferenciais têm como pressupostos básicos e condições de contorno que consideram uma camada esférica de difusão. Ao construir o arranjo de microeletrodos, esse cuidado também foi tomado. A teoria diz que a distância de 2r já é suficiente para evitar a interação entre campos de difusão modificando a sua forma (MORF. et al., 1997). Isso garante que cada um dos microeletrodos no arranjo comporte-se conforme o previsto, apesar da corrente registrada ser equivalente à de um macroeletrodo devido à soma das áreas individuais. Para todos os arranjos usados neste trabalho a distância entre os microeletrodos foi maior que 10r.

Neste trabalho os ensaios em laboratório foram realizados com eletrodo de disco com arranjo de microeletrodos em padrões ordenados de microdiscos hexagonais, utilizando a técnica de litografia. A vantagem do uso deste tipo de eletrodo é a possibilidade de utilizar 3 eletrodos para ensaio (trabalho, referência e contra eletrodo) e possibilitar controlar as ações do ambiente externo, não havendo a necessidade do uso da gaiola de Faraday. Alguns trabalhos na literatura não utilizam contra eletrodo. No entanto isso não é viável pois o uso do eletrodo de referência com contra eletrodo pode causar danos devido a passagem de corrente sobre ele, fazendo desestabilizar o equilíbrio iônico do mesmo.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, foi estudada a corrosão do cobre quando exposto ao álcool etílico hidratado combustível sintético (AEHCS), por meio de ensaios comparativos de gravimetria e de voltametria linear. Para esta técnica eletroquímica foram utilizados arranjos de microeletrodos com diferentes diâmetros (20µm, 50µm,100µm, 200µm, 500 µm), utilizando a técnica de litografia para fabricação.

A seguir, descreve-se os materiais, procedimento experimental e metodologia para determinação das velocidade de corrosão.

3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE ENSAIO ELETROQUÍMICO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foi implantada há dez anos pelo Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, e é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e a dos biocombustíveis no Brasil. A partir da resolução ANP n° 36, de 06/12/2005- DOU 07/12/2005 a ANP estabelece as especificações do AEAC e do AEHC comercializados pelos diversos agentes econômicos, em todo o território nacional (Tabela 3.1.). A solução de álcool etílico hidratado combustível sintético (AEHCS), foi preparada em laboratório, contendo os valores máximos permitidos pela ABNT de NaCl e Ácido Acético que. A Tabela 3.2. apresenta as características da solução sintética preparada.

Características	Unidade Especificações		ificações	Métodos	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM
Aspecto	-	(2)	(2)	Visua	1
Cor	-	(3)	(4)	Visua	1
Acidez total (como ácido					
acético), máx.	mg/L	30	30	9866	D1613
Condutividade elétrica, máx.	μS/m	500	500	10547	D1125
		791,5-	807,6 a		
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	máx	811,0	5992	D4952
Potencial Hidrogeniônico					
(pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, máx.					
(6)	mg/100mL	-	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% vol.	3,0	3,0	13993	-
Íon Cloreto, máx.(6)	mg/kg	-	1	10894/10895	D512
Teor de etanol, mín.(8)	% vol.	99,6	95,1	-	D5501
Íon Sulfato, máx.(9)	mg/kg	-	4	10894/12120	-
Ferro, máx.(9)	mg/kg	-	5	11331	-
Sódio, máx.(9)	mg/kg	-	2	10422	-
Cobre, máx. (9) e (10)	mg/kg	0,07	-	10893	-

 Tabela 3.1.:Especificações do AEAC (Álcool Etílico Anidro Combustível) e do AEHC (Álcool Etílico Hidratado Combustível) (ANP,2010)

(2) Límpido e isento de impurezas. (3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja. (4) Incolor.

Características	Unidade	Especificações
Aspecto	-	(2)
Cor	-	(4)
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30
Condutividade elétrica, máx.	μS/m	500
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	807,6 a 811,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	-	6,0 a 8,0
Íon Cloreto, máx.(6)	mg/kg	1
Teor de etanol, mín.(8)	% vol.	95,1
Sódio, máx.(9)	mg/kg	2

Tabela 3.2:	Especificações	do AEAC e d	o AEHC
	Dopeenneugoes		

(2) Límpido e isento de impurezas. (4) Incolor.

3.2.MATERIAL UTILIZADO PARA OS ENSAIOS

O material empregado com a composição química apresentada na Tabela 3.3 foi uma lâmina de cobre 99,7794%.

Tabela 3.3: Composição química do cobre estudado

3.3. ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Para o ensaio gravimétrico, as amostras foram cortadas com dimensões de 20x5x0,1 mm. Os corpos-de-prova tiveram sua superfície tratada com lixa d'água 1200 para retirar as impurezas presentes na superfície. Em seguida, foram lavados com água destilada, utilizando ultrasson, para remover as partículas de impureza. Desengraxados com álcool, acetona, utilizando ultrasson, e secos com corrente de nitrogênio, de forma a garantir que a superfície estivesse limpa.



Figura 3.1: Corpos de prova para ensaio gravimétrico

Os corpos-de-prova foram pesados em uma balança analítica de marca Precisa XR 205 SM-DR (máx: 205g, mín: 0,01g, e=1mg, d 0,01/0,1mg) e colocadas numa solução preparada em laboratório de Etanol combustível contendo os valores máximos permitidos pela ABNT de NaCl e ácido acético. As amostras foram colocadas em triplicata na solução de etanol sintética e retiradas a cada semana, lavadas com água, secas e pesadas para verificação de perda/ganho de massa.

3.4. CORPOS DE PROVA PARA CONSTRUÇÃO DOS MICROELETRODOS

Para a construção dos microeletrodos, as amostras foram cortadas em discos de cobre com diâmetro de 19 mm tiveram sua superfície tratada com lixa d'água 1200 para retirar as impurezas presentes na superfície. Em seguida, foram lavados com água destilada para remover as partículas de impureza. Desengraxados, utilizando ultrasson, com tricloroetileno (10 minutos), acetona (10 minutos), isopropanol (5 minutos) e jato de nitrogênio. Em seguida foram colocadas no vácuo por 30 minutos. Após as amostras estarem limpas e secas, partiu-se para o processo de construção dos microeletrodos utilizando a técnica de litografia.



Figura 3.2: Corpos de prova para ensaio de varredura linear

3.5. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE SIO2 A PARTIR DA FASE VAPOR -ECR-CVD

A deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD) é um processo pelo qual os gases ou vapores reagem quimicamente, levando à formação de um sólido sobre o substrato. Nesta técnica, o substrato, onde será depositado o filme e colocado no interior de uma câmara ou de um tubo, onde os gases precursores são injetados. (BIASOTTO, 2005).

A descarga de ressonância ciclotrônica de elétrons (ECR – Electron Cyclotron Resonance) é um tipo de plasma produzido através de uma excitação por micro-ondas (2,54 GHz) gerada por um magnetron e injetada na câmara do ECR através de um guia de onda (ver Figura 3.3.), e um campo magnético aplicado através de bobinas magnéticas (875 Gauss). Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais e com frequência que depende da velocidade do campo. Em condições de ressonância entre a frequência de giro e a frequência de micro-ondas incidente, os elétrons absorvem energia criando um plasma de alta densidade. (BIASOTTO, 2005).

O equipamento ECR permite combinar processos de deposição ou corrosão, e permite também operar com pressões mais baixas do que as utilizadas em processos de plasma convencionais. Os parâmetros de processo que influenciam nas propriedades físicas e na composição química dos filmes são os gases reagentes, a temperatura do substrato, a pressão e os fluxos dos gases, as potencias de micro-ondas e da fonte de RF (frequência de 13,56 MHz), o tempo de deposição e outros fatores, como a limpeza das paredes da câmara, que podem gerar impurezas que se incorporam na estrutura do filme, degradando a sua qualidade. (BIASOTTO, 2005).

Normalmente, antes das deposições, executam-se etapas sequenciais de limpeza in-situ com plasmas de gases reativos, como o SF₆, NF₃ e o H₂, que removem as camadas depositadas nas paredes das câmaras, e de argônio que remove o resíduo. (BIASOTTO, 2005).



SISTEMA ECR

Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema ECR (BIASOTTO,2005)

O sistema ECR – CVD foi utilizado para produção do filme isolante de SiO_2 no microeletrodo.

Para o depósito de SiO₂ utilizou-se o sistema ECR com plasma remoto e com gerador de RF acoplado ao porta amostra, modelo SLR-770 da Plasma Therm, (Figura 3.4.) do Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Departamento de Física Aplicada – LPD

As condições para crescimento do filme constam na Tabela 3.4.

Parâmetros do processo	Valores
Fluxo de $O_2(ccm)$	2,55
Fluxo de Ar (ccm)	5,00
Fluxo de SiH ₄ (ccm) (diluído em 98% de Ar)	125
Potência de micro-ondas (W) (Freq. 2,45 GHz)	25
Pressão (mTorr)	3
Tempo de deposição (minutos)	10
Taxa de crescimento (Å/ minuto)	100
Temperatura do substrato (°C)	20

Tabela 3.4: Parâmetros de deposição de SiO₂



Figura 3.4: Equipamento (a), Porta amostra (b₁ e b₂) e câmara de plasma (c)

3.6. FOTOLITOGRAFIA

O objetivo do processo de fotolitografia é a obtenção de uma máscara de fotorresiste sobre o substrato que fará a proteção seletiva deste substrato durante o processo subsequente da tecnologia planar.

Inicialmente são feitos os projetos das máscaras onde são determinados os padrões que serão transferidos para o filme de fotorresiste. Neste trabalho, o projeto das máscaras foi feito no CCS – Centro de Componentes de Semi-condutores - UNICAMP, pelo Sr. Daniel Silva de Lara.

O processo de fotolitografia consta de uma seqüência de etapas que serão demosntradas a seguir. Neste trabalho a fotolitografia foi feita no CCS – Centro de Componentes de Semicondutores - UNICAMP pelo Sr. José Godoy Filho.

Na primeira etapa é depositada sobre o substrato uma fina camada de fotorresiste (polímero líquido fotossensível à luz ultra-violeta) por centrifugação em um spinner. Após a aplicação do fotorresiste é realizada uma cura em temperatura adequada (em estufa ou placa quente) para a evaporação do solvente e solidificação do fotorresiste.

Depois, a camada de fotorresiste é exposta à luz UV através uma máscara em uma fotoalinhadora. A máscara contém partes claras e opacas que definem o padrão que será transferido ao filme de fotorresiste.

Existem dois tipos de fotorresiste: um positivo e um negativo.

No caso do fotorresiste positivo, as áreas do filme de fotorresiste expostas à luz ultravioleta apresentam um aumento na taxa de dissolução em um solvente específico. Quando é utilizado fotorresiste negativo, as áreas do fotorresiste expostas à luz ultravioleta apresentam diminuição na taxa de dissolução em um solvente específico.



Figura 3.5: Características do filme de fotorresiste positivo e negativo após exposição e revelação (CCS,2011)

Neste trabalho o fotorresiste utilizado foi o positivo.

O processo de aplicação de fotorresiste deve ser executado em ambiente controlado (entre 40% e 50% de umidade), para que o fotorresiste mantenha suas propriedades e para que tenha uma melhor aderência ao substrato.

Aplicação do resiste

Foi utilizado o fotorresiste 15/18, um polímero que foi escolhido devido a espessura do óxido para resistir ao tampão de ácido fluorídrico (Buffer de HF).

Antes da aplicação do fotorresiste passou-se na amostra um promotor de aderência que foi o HMDS - (Hexa Metil Di Silana). O HMDS possui a formula estrutural $(CH_3)_3$ Si-(NH)-Si $(CH_3)_3$ Quando é aplicado sobre a lâmina ocorrem dois tipos de reações: na primeira etapa o HMDS remove a água absorvida na superfície do substrato e na segunda etapa reduz a energia superficial pelas reações com as ligações ativas de hidrogênio.

O espalhamento do fotorresiste foi feito em uma centrífuga (Headway Research Inc.), de alta aceleração (Figura 3.6a). Este aparelho tem uma unidade de controle que permite escolher a velocidade angular entre 500 e 10.000 rpm e o tempo de rotação entre 10 e 60 segundos.

O comando de partida da centrífuga é efetuado em um pedal e a parada é automática depois de decorrido o tempo de rotação pré-ajustado. A lâmina é fixada sobre a base rotatória através de um sistema de vácuo que liga e desliga automaticamente no início e no final da rotação. (Figura 3.6 b)

As condições de trabalho apresentadas na figura 3.6 c foram:

Rotação: 6130 rpm

Tempo: 40 segundos

A Aplicação do fotorresiste consiste em colocar uma porção de fotorresiste sobre o substrato com um conta- gotas (Figura 3.6 d), o suficiente para cobertura total do substrato, e acionada a centrífuga para a sua distribuição.

A Cura para estabilização do fotorresiste é feito numa placa quente a 90°C durante 1 minuto (Figura 3.6 e).



Figura 3.6: Centrífuga (a), Base rotatória (b), Rotação em RPM (c), Aplicação do fotorresiste (d), Cura do fotorresiste (e)

Exposição do filme de fotorresiste

A exposição dos filmes de fotorresiste foi realizada pelo método de contato em uma fotoalinhadora Karl Suss MJB3 Standart.

A Figura 3.7 mostra a fotoalinhadora Karl Suss MJB3 Standart do CCS.



Figura 3.7: Fotoalinhadora (a), Luz UV na máscara (b)

Nesta etapa a fotoalinhadora é utilizada para fazer o alinhamento e a transferência do padrão da máscara, por contato, para o filme de fotorresiste.

Utilizamos uma máscara dividida em seis partes (Figura 3.8). A máscara contém partes claras e opacas que definem o padrão que será transferido ao filme de fotorresiste. Neste trabalho o fotorresiste utilizado foi positivo, portanto, as áreas do filme de fotorresiste expostas à luz ultravioleta apresentam um aumento na taxa de dissolução em um solvente específico.



Figura 3.8: Máscaras com os diâmetros escolhidos para construção dos microeletrodos

Após alinhado o feixe de UV a exposição é de 23s. Em seguida é feita a revelação do filme com revelador AZ 300 MIF e o tempo de revelação é de 30s.

Para retirada da água e do revelador e com o objetivo de deixar o filme vítreo é feita uma cura da amostra em chapa quente a 120°C por 30 minutos.

A última etapa do processos consiste na retirado do depósito de SiO_2 com tampão de ácido fluorídrico (Buffer de HF).

A camada de SiO_2 na amostra tem uma espessura de aproximadamente 1000Å, portanto a amostra ficou em Buffer de HF por 5 minutos. Em seguida a amostra é lavada em água e está pronta para os ensaios de corrosão.

3.7. MONTAGEM DA CÉLULA ELETROLÍTICA

A célula eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão é constituída por um sistema de 3 eletrodos com as seguintes características:

1. Um béquer de vidro de 25 mL de capacidade

2. Um eletrodo de referência Calomelano Saturado Modificado (ECSM), cujo processo de preparação está detalhado no próximo item.

3. Um contra-eletrodo formado por uma folha de platina de aproximadamente 2,5 cm^2 de área, ou seja, uma área maior que a área do eletrodo de trabalho.

4. Os eletrodos de trabalho: os microeletrodos de cobre construído nos vários diâmetros (20μm, 50μm,100μm, 200μm, 500 μm).

Com o objetivo de diminuir a resistência do meio, o eletrodo de referência foi colocado num capilar de Luggin. O meio eletrolítico foi o AEHCS, no qual o processo de preparo foi descrito no item anterior.

3.8. ELETRODO DE REFERÊNCIA

Para não correr o risco de gerar íons na solução eletrolítica de trabalho pela liberação de íons do eletrodo de referência pela membrana, o mesmo foi modificado.

A solução interna do eletrodo de calomelano em KCl saturado foi retirada, em seguida a parte interna do eletrodo foi lavada com álcool etílico PA, e foi colocada uma solução 0,1M de perclorado de sódio e 10^{-3} M de cloreto de sódio em álcool etílico absoluto .

3.9. ENSAIO DE CORROSÃO

Uma vez construídos os eletrodos nos diversos diâmetros, mencionados acima, foi possível iniciar o procedimento experimental de ensaio de corrosão.

Os ensaios de corrosão consistiram na obtenção de curvas de polarização através de experimentos potenciodinâmicos. As curvas foram levantadas a partir da varredura de potencial realizada com o auxílio do potenciostato Echo Chimie - Autolab, modelo PGSTAT 20, equipado com módulo ECD para baixas correntes, possibilitando registrar correntes na ordem de picoamper.

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25°C, onde foi executado todo o trabalho experimental.

Antes de iniciar a varredura do potencial, deixou-se o sistema em repouso por um período de 10 minutos com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão. A faixa de potencial em que foi realizada a varredura considerou o potencial de circuito aberto, ou seja, as curvas de polarização obtidas sempre se iniciaram a partir do potencial de circuito aberto até - 3V e em seguida esperava-se estabilizar o potencial de circuito aberto até 3V com velocidade de varredura de 5mV/s.

Uma vez realizado o contato célula eletrolítica/potenciostato foram estabelecidos os parâmetros para execução do ensaio com os seguintes valores:

- Número de varreduras:1
- Potencial inicial: potencial de circuito aberto
- Potencial final: -3V e 3 V
- Velocidade de varredura: 5mV/s

As curvas de polarização, assim obtidas, foram registradas num ambiente do próprio programa GPES para possibilitar o tratamento dos dados, para obter as velocidades de corrosão correspondentes.

O teste de velocidade foi feito no microeletrodo de 50 μ m. Esperou-se atingir o potencial de circuito aberto entre uma medida e outra e aplicou-se as velocidade de varredura de: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mV/s

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos a partir da execução dos ensaios experimentais.

4.1 VERIFICAÇÃO DO POTENCIAL DO ELETRODO DE REFERÊNCIA MODIFICADO

O eletrodo de referência modificado (ECSM) foi ligado ao potenciostato como eleltrodo de trabalho e o eletrodo de calomelano, ligado aos terminais do contra eleltrodo e o do eletrodo de referência (Normal). Foi feita uma varredura cíclica em um intervalo de potencial a partir do potencial de circuito aberto até (+/-) 0,13 V, a uma velocidade de 10 mV/s. O voltamograma obtido foi registrado e, em seguida, inverteram-se as polaridades dos eletrodos e repetiu-se o procedimento de varredura (Invertida). Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 4.1.



Figura 4.1.: Voltamogramas obtidos na caracterização do eletrodo de referência modificado. A pequena histerese mostra que o eletrodo pode ser considerado reversível no intervalo de interesse. Velocidade de varredura 50 mV/s

As curvas de polarização foram levantadas a partir da varredura de potencial realizada com o auxílio do potenciostato Echo Chimie - Autolab, modelo PGSTAT 20, equipado com módulo ECD para baixas correntes, possibilitando registrar correntes na ordem de picoamper.

A diferença constante entre as duas curvas é o potencial do eletrodo de referência modificado em relação ao calomelano/KCl saturado.

4.2. ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Em primeiro lugar avaliou-se a perda de massa do material em função do potencial durante 160 dias. Observa-se pela figura 4.2, que apresenta o gráfico de perda de massa (mg) x Potencial (mV), que a amostra não apresentou perda de massa, ou seja, em situação de equilíbrio a amostra apresenta um acrescimo na massa. Devido à estabilização do potencial, pode-se dizer que, a taxa de formação da camada de passivação e a dissolução da mesma se iguala, o que se observa pela evolução do potencial mais positivo, ou seja, a camada fica mais nobre.



Figura 4.2: Ensaio de gravimetria e potencial de corrosão de amostras de cobre em solução de etanol

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MICROELETRODOS

O número de microeletrodos por área de ensaio, foi estipulado antes dos ensaios, na construção da máscara, com o objetivo de seguir o proposto por Morf (1997), onde d>> $2r_o$. O cálculo da área do microeletrodo, é dada por:

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \tag{4.1}$$

onde d é o diâmetro do microeletrodo. Se multiplicarmos pelo número de microfuros tem-se a área total do microeletrodo. A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos valor obtidos da área considerando um microeletrodo unitário e um arranjo de microeletrodos. Verifica-se que no arranjo de microeletrodos praticamente a área é constante para todos os diâmetros.

Diâmetro (µm)	Número de microeletrodos/ área de ensaio	Área microeletrodo unitário (cm ²)	Área arranjo de microeletrodos (cm ²)
20	1929	3,14 x 10 ⁻⁶	6,06 x 10 ⁻³
50	309	1,96 x 10 ⁻⁵	6,06 x 10 ⁻³
100	74	7,85 x 10 ⁻⁵	5,81 x 10 ⁻³
200	20	3,14 x 10 ⁻⁴	6,28 x 10 ⁻³
500	4	1,96 x 10 ⁻³	7,85 x 10 ⁻³

Tabela 4.1: Área dos microeletrodos

A avaliação dos microeletrodos foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de avaliar a formação e qualidade dos microfuros (Figura 4.3 a 4.7.). Observa-se pelos resultados que a distância entre os microeletrodos unitários é maior que o diâmetro do mesmo, permitindo assim, a formação das linhas de fluxo do microeletrodo conforme mostrado na Figura 2.2.



Figura 4.3: Imagens de MEV com aumento de 100X do microeletrodo de 20 μm



Figura 4.4: Imagens de MEV com aumento de 100X do microeletrodo de 50 µm



Figura 4.5: Imagens de MEV com aumento de 100X do microeletrodo de 100 μ m



Figura 4.6: Imagens de MEV com aumento de 100X do microeletrodo de 200 µm



Figura 4.7: : Imagens de MEV com aumento de 100X do microeletrodo de 500 µm

4.4. ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de varredura linear, normalmente iniciam-se do potencial negativo até o positivo. Com o objetivo de evitar a exposição, por muito tempo, do microeletrodo à potencial negativos, a faixa de potencial em que foi realizada a varredura considerou o potencial de circuito aberto, ou seja, as curvas de polarização obtidas sempre se iniciaram a partir do potencial de circuito aberto que depois de estabilizados iriam até - 3V e em seguida esperava-se estabilizar o potencial de circuito aberto novamente para fazer a curva no potencial positivo até 3V com velocidade de varredura de 5mV/s. Correntes catódicas altas geram hidrogênio e podem modificar a área do eletrodo.

A Figura 4.8 apresenta as Curvas voltamétricas obtidas para os microeletrodos de cobre em etanol, com diâmetros de 20, 50, 100, 200 e 500 μ m, utilizando contra eletrodo Pt e eletrodo de referência Hg/Hg₂Cl₂/C₂H₅OH.



Figura 4.8. Curvas voltamétricas obtidas para microeletrodos de cobre em etanol. Contra eletrodo Pt e eletrodo de referência $Hg/Hg_2Cl_2/C_2H_5OH$.

Observa-se pelos resultados obtidos que à medida que se diminui o diâmetro do eletrodo, de 500 μ m até 20 μ m, a densidade de corrente aumenta, como resultado da redução da queda ôhmica.

4.4.1 MÉTODO DE COMPENSAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA

O método utilizado para compensação da queda ôhmica neste trabalho, será o proposto por Shub e Resnik (1985) que, além de permitir o cálculo da resistência e viabilizar a compensação da queda ôhmica, permite também avaliar se a curva de polarização é afetada por outros fatores, como a polarização por concentração.

O método consiste em extrapolar a porção linear da curva log I vs. E a partir do ponto onde é observado o desvio da linearidade, conforme a Figura 4.9. A partir desse ponto os valores extrapolados de potencial (Ei*) são representados pela linha tracejada. A relação entre I e Ei é representada da seguinte maneira:

$$E_i = a + b \log I + I \sum R \tag{4.2}$$

onde Ei é o potencial (anódico ou catódico) medido experimentalmente e os demais símbolos têm o significado usual. No trecho de Tafel, Ei = Ei*, uma vez que I \sum R é desprezível. Na região onde há o desvio da linearidade, a diferença pode ser determinada para qualquer valor de corrente nessa região como:

$$\Delta E_i = E_i - E_i^* = I \sum R \tag{4.3}$$

Ei, I e b são obtidos experimentalmente, enquanto Ei* é determinado gráfica ou matematicamente. Se a linearidade da curva de polarização na região de altos valores de corrente é influenciada apenas por erros ôhmicos, obtém-se um gráfico linear (Δ Ei x I), que, normalmente, passa pela origem e tem inclinação igual a Σ R.



Figura 4.9. Curva E vs. Log i mostrando o desvio da linearidade causado pela queda ôhmica

A Figura 4.9 apresenta a curva $\Delta E vs$. I, utilizada como método de correção de valores de resistência, permitindo avaliar se a natureza da curva de polarização em estudo é afetada por algum outro fator que não a queda ôhmica em altos sobrepotenciais. Se a linearidade da curva de polarização na região de altos valores de corrente é influenciada apenas por erros ôhmicos, obtém-se um gráfico linear (ΔE vs. I), que normalmente passa pela origem e tem inclinação igual a ΣR . O valor ΔE então é encontrado pela relação:

$$\Delta Ei = Ei - Ei^* \tag{4.4}$$

Onde:

Ei: valor do potencial aplicado

Ei* valor do potencial calculado pelo método da extrapolação das curvas de Tafel em cada curva de polarização.

O autor citado no método utiliza o símbolo (I)como densidade de corrente, seguindo uma regra da eletroquímica utilizaremos o símbolo (i) como densidade de corrente.

Utilizando o método proposto por Shub e Resnik (1985) para o cálculo da resistência, extrapolou-se a porção linear da Figura 4.8 (curva log i *vs*. E) a partir do ponto onde é observado o desvio da linearidade, conforme a Figura 4.9.

Considerando o trecho catódico da curva da Figura 4.8, foi escolhido o trecho compreendido entre -1,5 e -3,0 V. A figura 4.10 representa o gráfico $\Delta E vs$. i das curvas catódicas, onde o coeficiente angular das porções lineares representa a somatória das resistências responsáveis pela queda ôhmica.



Figura 4.10. Gráfico mostrando o desvio de linearidade (ΔE) em função da densidade de corrente (I) das Curvas catódicas no trecho de -1,5 a -3,0 V

Como se pode observar na Figura 4.10 os coeficientes angulares diminuem com o diâmetro do eletrodo. Nos experimentos realizados procurou-se manter constante a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, possibilitando a variação somente no diâmetro do eletrodo.

As resistências foram obtidas pelo coeficiente angular do gráfico $\Delta E vs.$ i. Os coeficientes de correlação para as curvas da Figura 4.10 estão apresentados na Tabela 4.2 e confirmam que o comportamento ($\Delta E vs.$ i) é realmente linear, o que permite a aplicação do método proposto, nos trechos catódicos estudados.

 Diâmetro do eletrodo/ μm
 Coeficiente de correlação para a curva catódica

 20
 0,9990

 50
 0,9991

 100
 0,9967

 200
 0,9981

 500
 0,9958

Tabela 4.2: Coeficientes de correlação para as curvas obtidas na Figura 4.10

Como as correntes na Figura 4.10 estão expressas como densidade de corrente, essa resistência será chamada de resistência de área (R_A). A tabela 4.3 apresenta os resultados de R_A obtidos através dos gráficos da Figura 4.10 observa-se que os valores R_A diminuem com a diminuição do diâmetro do eletrodo.

Figura 4.10			
Diâmetro do eletrodo/ µm	R_A catódica/ Ω .cm ²		
20	56,42		
50	79,66		
100	186,29		
200	326,53		
500	329,70		

Tabela 4.3: Valores de resistência (RA) obtidos por meio dos coeficientes angulares dos gráficos da

Para o trecho anódico da curva da Figura 4.8, foi escolhido o trecho compreendido entre 1,5 e 3,0 V. A figura 4.11 representa o gráfico ΔE *vs.* i das curvas anódicas, onde o coeficiente angular das porções lineares representa a somatória das resistências responsáveis pela queda ôhmica.



Figura 4.11. Gráfico mostrando o desvio de linearidade (ΔE) em função da densidade de corrente (i) das Curvas anódicas no trecho de 1,5 a 3,0 V

As resistências foram obtidas pelo coeficiente angular das curvas da Figura 4.11. Os coeficientes de correlação para as curvas da figura 4.11 estão apresentados na tabela 4.4 e confirmam que o comportamento ($\Delta E vs.$ i) é realmente linear, o que permite a aplicação do método proposto, nos trechos anódicos estudados.

Diâmetro do eletrodo/ µm	Coeficiente de correlação para a curva anódica
20	0,9940
50	0,9994
100	0,9976
200	0,9911
500	0,9939

Tabela 4.4: Coeficientes de correlação para as curvas obtidas na Figura 4.11

Para o microeletrodo de 20 μ m a regressão linear foi feita no trecho de 1,5 a 2,0 V. Acredita-se que por ser o eletrodo de menor diâmetro começa-se a observar a passivação do material.

A tabela 4.5 apresenta os resultados de resistência de área (R_A) da porção anódica obtidas através dos gráficos da Figura 4.11 observa-se que os valores R_A também diminuem com a diminuição do diâmetro do eletrodo.

Diâmetro do eletrodo/ µm	$R_A anódica / \Omega.cm^2$
20	26,73
50	75,14
100	188,76
200	660,93
500	752,91

Tabela 4.5: Valores de resistência (R_A) obtidos por meio dos coeficientes angulares dos gráficos da

4.4.2 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA PARA O MICROELETRODO UNITÁRIO

Como as resistências obtidas pelas Figuras 4.10 e 4.11 e apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.5 foram as resistências de área (R_A), para o cálculo da resistência do microeletrodo, as resistências de área foram então transformadas em valores de resistência (R), dividindo-as pela respectiva área do microeletrodo unitário apresentada na Tabela 4.1.

Neste momento considerou-se os microeletrodos como sendo unitários, pois a teoria dada por Montenegro (1985) diz que, a variação da resistência em função do diâmetro dada pela equação (2.6) é utilizada para eletrodo esférico, portanto a resistência será calculada dividindo a área referente à um microeletrdo. A tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos tanto para resistência anódica quanto para catódica obtidos através dos R_A's apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.5.

Diâmetro do eletrodo/ µm	R anódica/ M Ω	R catódica/ $M\Omega$
20	8,52	17,97
50	3,83	4,06
100	2,40	2,37
200	2,10	1,06
500	0,384	0,168

Tabela 4.6: Valores de resistência de resistência (R), obtidos pela divisão de (R_A) pelas respectivas áreas dos microeletrodos unitários

A Figura 4.12. mostra as curvas de R em função do diâmetro dos microeletrodos.



Figura 4.12. Dependência entre a resistência (R) e o diâmetro do microeletrodo unitário

Observa-se que os valores R estão na ordem de M Ω e aumentam com a diminuição do diâmetro do eletrodo corroborando a teoria dada por Montenegro (1985). A Figura 4.12. mostra as curvas de R em função do diâmetro dos microeletrodos.

4.4.3 CÁLCULO DA RESISTÊNCIA PARA O ARRANJO DE ELETRODOS

A Tabela 4.7 apresenta os resultados de R obtidos através das Tabelas 4.3 e 4.5, dividindose o valor de R_A pela área do arranjo de microeletrodos apresentada na Tabela 4.1. Observa-se Tabela 4.7, que os valores R estão na ordem de k Ω e diminuem com a diminuição do diâmetro do eletrodo.

Diâmetro do eletrodo/ µm	R anódica/ K Ω	R catódica/ K Ω
20	4,41	9,31
50	12,40	13,14
100	32,50	32,06
200	84,19	51,99
500	119,89	42,01

Tabela 4.7: Valores de resistência de resistência (R), obtidos pela divisão de (R_A) pelas respectivas áreas do arranjo de microeletrodos

De acordo com a equação 2.6 esta resistência deveria aumentar com o diâmetro do microeletrodo, no entanto, quando utiliza-se um arranjo de microeletrodos deve-se considerar além do diâmetro do microeletrodo, também o número deles. Na tabela 4.1 apresenta-se o número de microeletrodos para cada diâmetro, e observa-se que, com a diminuição do diâmetro do microeletrodo há um aumento do número do mesmo, portanto para um arranjo de microeletrodos espera-se que a resistência diminua com a diminuição do diâmetro, o que favorece a diminuição da da queda ôhmica.

A Figura 4.13. mostra as curvas de R em função do diâmetro dos microeletrodos, onde tanto na porção anódica quanto na porção catódica pôde-se observar que R diminui com a diminuição do diâmetro do arranjo de microeletrodos



Figura 4.13. Dependência entre a resistência (R) em função do diâmetro do arranjo de microeletrodos

4.4.4 AVALIAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA PARA O ARRANJO DE MICROELETRODOS

Uma vez calculadas as resistências, foi possível calcular a queda ôhmica em função do potencial aplicado e dos diâmetros do arranjo de microeletrodos. A figura 4.14 mostra os valores de queda ôhmica, calculados para cada valor de corrente (catódico e anódico) registrado durante a varredura do potencial, para todos os microeletrodos. Nesta figura observa-se uma tendência dos valores de queda ôhmica que aumentam com o potencial, seja na varredura catódica com na anódica, mas diminuem com o diâmetro na porção anódica. O que favorece o uso de microeletrodos.



Figura 4.14. Valores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo.

Para uma melhor visualização da porção catódica, a Figura 4.15 apresenta um zoom na escala do trecho catódico da Figura 4.14.



Figura 4.15. Aumento da parte catódica para osvalores de queda ôhmica em função do potencial aplicado e do diâmetro do eletrodo.

4.4.5 COMPENSAÇÃO QUEDA ÔHMICA PARA O ARRANJO DE MICROELETRODOS

Depois de calculados os valores de R de acordo com a metodologia explicada, foi descontado do valor de ΔE , o produto iR, para cada uma das curvas. As curvas compensadas assim obtidas são apresentadas a seguir. Para os eletrodos maiores, de 500µm e 200 µm, Figuras 4.16 e 4.17 respectivamente, observa-se que não há como utilizar a compensação da queda ôhimica, pois esta é tão grande que ao subtrair a queda ôhmica dos valores de potenciais ocorre a inversão do sinal do potencial pela queda ôhmica ser muito grande.



Figura 4.16. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 500µm.



Figura 4.17. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 200µm.

A Figura 4.18, apresenta as curvas de polarização original e compensada para o micoeletrodo de 100µm. Observa-se que, a partir deste diâmetro, já é possível fazer a compensação da queda ôhmica e no lado anódica a curva apresenta uma evidência de passivação na curva compensada, que não apresentava-se claro na curva original.



Figura 4.18. Curvas de polarização original e compensada para o microeletrodo de 100µm

As Figuras 4.19 e 4.20, apresentam as curvas de polarização original e compensada para os micoeletrodos de 50 μ m e 20 μ m, respectivamente. Verifica-se que praticamente as curvas, original e compensada estão mais próximas, devido a queda ôhmica ser menor para os microeletrodos de menor diâmetro, conforme afirma Montenegro (1985). Para construção das curvas.das curvas compensada das Figuras 4.19 e 4.20 considerou-se o intervalo do eixo vertical (log I) de -2 a -4.



Figura 4.19. Curvas de polarização original e compensadas para o microeletrodo de 50µm



Figura 4.20. Curvas de polarização original e compensadas para o microeletrodo de 20µm

Das Figuras 4.16 a 4.20, observa-se que as compensações tiveram maior efeito nos microeletrodos de meno área. O aumento do diâmetro inviabiliza a compensação e as curvas originais e compensadas passam a não serem mais semelhantes, e observa-se até uma inversão do sinal devido a elevada queda ôhmica. Mesmo com a compensação das curvas de polarização, observa-se que ainda é grande o desvio de linearidade. Isso é devido a baixa condutividade do meio, coforme já comentado anteriormente.

Utilizando as curvas de polarização originais e compensadas e o método de extrapolação de Tafel, foram calculados os valores da densidade de corrente de corrosão i* para os microeletrodos de 100, 50 e 20 µm. Os valores obtidos estão tabelados na Tabela 4.8 .

 Tabela 4.8: Densidade de coorente de corrosão determinadas pela curva original e pela curva compensada em função do diâmetro do microeletrodo.

Diâmetro do	i* original	i* compensada	Erro na
eletrodo (µm)	(A/cm ²)	(A/cm ²)	determinação i* (%)
20	5,01 x 10 ⁻⁵	5,20 x 10 ⁻⁵	3,65
50	3,43 x 10 ⁻⁵	2,83 x 10 ⁻⁵	17,50
100	1,01 x 10 ⁻⁵	1,25 x 10 ⁻⁵	32,76

Oberva-se que, o erro na determinação das densidade de corrente de corrosão diminui com o diâmetro dos microeletrodos. Isso significa que o uso de microeletrodos tão pequenos quanto seja possível obtê-los, dispensa a necessidade de fazer a compensação da queda ôhmica.

4.4.6 AVALIAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Outra vantagens do uso de microeletrodos é a elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva, possibilitando o emprego de microeletrodo em velocidade de varredura maiores que 10kV.s⁻¹, sem distorção nas respostas obtidas: isso permite o estudo de reações eletródicas rápidas, em condições de estado não - estacionário, ou seja, em altas velocidades de varredura. A Figura 4.21 mostra o ensaio de varredura feito no eletrodo de 50µm onde verifica-se o estado estacionário do eletrodo, apresentado a mesma resposta, em altas velocidades de varredura.



Figura 4.21 Curvas voltamétricas obtidas para microeletrodos de cobre em etanol. Em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de 50µm.

Os microeletrodos beneficiam a redução da queda ôhmica e também proporcionam altas taxas de difusão onde o coeficiente de transporte de massa aumenta com a redução do diâmetro do eletrodo. Com isso, o regime estacionário é atingido mais rapidamente, permitindo a obtenção de correntes estacionárias em velocidades de varredura de potencial diferentes . Observa-se este comportamento na Figura 4.21, onde em velocidades de varredura vão de 5 a 120 mV.s-1.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

Tendo em vista a proposta do trabalho, que seria avaliar a corrosividade de um meio de baixa condutividade (etanol combustível) utilizando como ferramenta um arranjo de microeletrodos, pode se concluir que.

Em meio de baixa condutividade, o uso de microeletrodos é uma estratégia para ensaios eletroquímicos. A medida que diminui-se a área, diminui-se a corrente, fazendo com que a queda ôhmica diminua com a diminuição do diâmetro do eletrodo.

A litografia é uma técnica viável para fabricação de microeletrodos proporcionando qualidade na produção. No entanto, os microeletrodos feitos por esta técnica são praticamente descartáveis, uma vez que é impossível lixá-lo para remoção de sujidades e produtos de corrosão de ensaio.

O método utilizado para o cálculo da resistência do meio, utilizada na compensação da queda ôhmica mostrou-se um método eficaz, onde os dados obtidos corroboram a teoria, onde já foi aplicado outras vezes no grupo de pesquisa.

Verifica-se que a resistência do meio aumenta, a medida que diminui-se o diâmetro do microeletrodo quando considerado um eletrodo unitário, no entanto, a resistência diminui com o diâmetro do microeletrodo quando considerado num arranjo pois deve-se levar em consideração o número de microeletrodos por área.

A queda ôhmica diminui com a diminuição do diâmetro e através do compensação da queda ôhmica observa-se que as compensações tiveram maior efeito nos microeletrodos de menor área. No entanto, mesmo com a compensação das curvas de polarização, observa-se que ainda é grande o desvio de linearidade. Isso é devido a baixa condutividade do meio, coforme já comentado anteriormente.

O método de construção do arranjo de microeletrodos e os resultados obtidos apresentaramse satisfatórios quanto ao objetivo do trabalho e condizeram com as metodologias citadas e utilizadas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS - **ANP**, Bicombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=128741989 4500>, Acesso em 1 marc.2010

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS - **ANP**, O etanol combustúvel ou o álcool etílico combustível, Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=9215&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1267, Acesso em 1 marc.2010

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS - **ANP**, Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=22999&m=2 de maio de 2010&t1=&t2=2 de maio de 2010&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1287588553921>, Acesso em 20 out.2010

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL e BIOCOMBUSTÍVEIS - **ANP**, O etanol combustúvel, Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=31568&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=128758878 8671>, Acesso em 20 out.2010

AMBROZIM, A., KURI, A. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, 7 p. Vol. 32, No. 07, p. 1910-1916 São Paulo, 2009.

ATHAYDE, M.G. Estudo sobre o comportamento anódico do ferro em soluções alcoólicas, possibilidades de utilização do NaClO₄ como eletrólito de suporte. Rio de Janeiro: COOPE/UFRJ, 1985. Dissertação de mestrado.

ATHAYDE, M.G., MATTOS, O.R., SATHER, L. The anodic behavior of iron in ethanol-water solutions in the presence and absence of sodium perchlorate as the supporting electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.32, n.6, p.909-13, 1987.

BIASOTTO, C. **Obtenção de Caracterização de filmes finos de óxido de nitreto e oxinitreto de silício por deposição ECR-CVD**. 2005. 111p. Dissertação (mestrado)- Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CCS- Apostila, disponível em: http://www.ccs.unicamp.br/download/ServicoFotogravacao.pdf, acesso ago 2011.

CHANDLER, C. et al. Corrosion and electrodissolution studies of cobalt and copper thin films with quartz crystal microbalance ande microelectrodes. **Corrosion (Houstoun)** V.47, n.3, p.178-185, mar, 1991.

CUNHA,M.R, D'ALKAINE. Corrosão do aço AISI 304 em etanol, parte II – curvas de polarização. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981, Rio de Janeiro. **Anais.** Rio de janeiro; Associação Brasileira de Corrosão, 1981, p.187-196.

DAVIES, P. W., BRINK JR., F. Review of Scientific Instruments, v.13, p.524, 1942.

GUASTALDI, A. C.; BENEDETTI, A. V.; RIBEIRO, S. J. L. Ensaios de Corrosão por perda de massa do aço AISIi 1005 em etanol hidratado. Eclética Química (Araraquara), v. 8, p. 43-53, 1983.

GUI, F., SRIDHAR, N. Conducting eletrochemical measurements in fuel-grade ethanol using microelectrodes. **Corrosion** - *Corrosion science section*, v.66, n.4, p.045005-1-8, 2010.

HEPEL, T,, OSTERYOUNG, J. Electrochemical characterization of electrodes with submicrometer dimensions. **Journal of electrochemical society**. V.133, n.4, p. 752-760, apr., 1986

JOHNSON, J.W. et al. The anodic dossolution of beryllium in no-aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.17, p. 813, 1977

LOWINSOHN,D.; PERES,H.E.M.; KOSMINSKY,L.; PAIXÃO,T.R.L.C.; FERREIRA,T.L.; Design and fabrication of a microelectrode array for iodate quantification in small sample volumes. **Sensors and Actuators** B,n.113,p.80–87, 2006.

MATTOS, O.R., ATHAYDE, M., SATHLER, L. Algumas Observações sobre o uso de eletrólito de suporte no traçado de curvas de polarização em etanol, *In:* Seminário Nacional de Corrosão, 12, 1985, Bahia, *Anais.* Bahia: Associação Brasileira de Corrosão, 1985, p.248-256.

MENNUCCI, M.M.; AOKI, I.V.; VIVIER, V.; 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, 2010

MONTEIRO, M.R., BOTACCHIO, M.R., COPETE, E., KURI, S. Efeito da adição de água na corrosividade de álcool etílico. *In:* Anais da 29^{*a*} Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.

MONTENEGRO, M.I. Yhe advantages of microlectrodes in the study of electrochemistry. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.3, p. 165-201, 1985

MORF, W.E.; ROOIJ, N.F. Performance of amperometric sensors based on multiple microelectrode arrays, **Sensors and Actuators B**, n.44, p.538–541, 1997.

OLIVEIRA, P.C.A. de. **Determinação da corrente de corrosão através da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero**. 2000. 97p. Tese (doutorado)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OLIVEIRA, P.C.A. de; BERTAZZOLI, R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: Uso de microeletrodo para minimizar a queda ôhmica. **Química Nova**, v.34, p. 325-329, 2011.

PLETCHER, D. Why microelectrodes? *In:* MONTENEGRO et.al. Microelectrodes: Theory and aplications. Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991, p. 5

SANTOS, C.A.L., PANOSSIAN, Z., PIMENTA, G.S. Estudos de corrosão em meio etanol In: Intercorr – Abraco 2010, 2010, Fortaleza. Anais. Fortaleza; Associação Brasileira de Corrosão, 2010, n.398, p.1-7.

SCHARIFKER, B.J. Esembles of microelectrodes. *In:* MONTENEGRO et.al. Microelectrodes: Theory and aplications. Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 1991, p. 429

STULIK,K.; AMATORE,C.; HOLUB,K. MARECEK,V.; KUTNER, W. MICROELECTRODES. DEFINITIONS CHARACTERIZATION, AND APPLICATIONS **Pure Appl. Chem.,** Vol. 72, No. 8, pp. 1483–1492, 2000.

TANAKA, D.K., WOLYNEC, S. **Corrosão de metais pelos alcoóis: revisão bibliográfca** In: Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool, 3, 1983, Rio de Janeiro, *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1983, p.1-38.

ULLER, L., WEXLER, S., FEITOSA, E., BASTOS, S., WANDERLEY, V. Some aspects of corrosion in the ethanol production and utilization in Brazil, Fundacao Tecnol. Ind.,Rio de Janeiro, Brazil. Met. Corros., Proc.: Int. Congr. Met. Corros./, 8th (1981), 2, 1857-62.

UMEDA,M.; KOKUBO,M.; MOHAMEDI,M.; UCHIDA,I.Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol Electrooxidation. **Electrochimica Acta**, n.48, p.1367-1374, 2003.

VIVANCO, Mário J. Ferrua. Influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade. 1999. 105p. Tese (doutorado)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.