

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”**

Edilson Moura Pinto

**ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE CARGA E
MASSA NA INTERFACE COBRE/LÍQUIDO: UMA
APLICAÇÃO DA QCM**

Trabalho apresentado ao instituto de Física da
Universidade Estadual de Campinas, como parte
integrante dos requisitos para obtenção de título
de Mestre em Física.

IFGW-UNICAMP
Campinas-SP 2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P658e	<p>Pinto, Edilson Moura Estudo da transferência de carga e massa na interface cobre / líquido : uma aplicação da QCM / Edilson Moura Pinto. – Campinas, SP : [s.n.], 2004.</p> <p>Orientador: David Mendes Soares. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1. Microbalança de cristal de quartzo. 2. Inibidores de corrosão voláteis. 3. Eletroquímica. 4. Superfícies (Física). 5. Cobre – Corrosão. I. Soares, David Mendes. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Study of charge and mass transference on copper / liquid interface : an application of QCM
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Quartz crystal microbalance
 2. Volatile corrosion inhibitors
 3. Electrochemistry
 4. Surfaces (Physics)
 5. Copper - Corrosion
- **Área de concentração:** Superfícies e Interfaces ; Películas e Filamentos
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. David Mendes Soares
Prof. Bernardo Laks
Prof. Celso Ulysses Davanzo
- **Data da defesa:** 29.11.2004

AGRADECIMENTOS

Agradeço às pessoas com quem trabalhei no saudoso Laboratório de Interfaces e Sistemas Imersos, onde muito aprendi, agradeço aos Professores Omar Teschke, Elizabeth Souza e Maurício Kleinke, aos senhores Luiz Bonugli e José Roberto, aos colegas Rogério Chiacchio, Wyllerson, Martha Dotto e ao dedicado amigo Mário Ynoue.

Agradeço também aos Professores, Celso Davanzo, Lisandro Cardoso e Celso Bertran, ao técnico José Alfredo Fraymann, pelas sugestões, esclarecimentos e disponibilidade. Agradeço a VCI do Brasil, em especial ao Sr. Mário Genovêz, aos Professores Antônio Carlos Dias Ângelo, Momotaro Ymaisumi e à CPG, em especial à Maria Ignez Mokarzel.

Aos amigos George Dourado Loula, Rickson Coelho Mesquita e Eliana Sumi, aos amigos de república, e a todos que me acompanharam nesta caminhada.

Não poderia me esquecer, das pessoas que mais colaboraram para a realização deste trabalho: agradeço em especial ao meu orientador David Mendez Soares, pela compreensão, paciência, dedicação, sinceridade e profissionalismo e aos meus pais, que ao longo de suas vidas deram a nós, seus filhos, ainda que com muito sacrifício, as condições necessárias para alcançarmos nossos objetivos.

Meu muito obrigado...

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação de mestrado aos meus avós, Antônio, Noêmia, Coriolano (em memória) e Cacilda, aos meus pais, Guiomar e Odillon, aos meus irmãos Heliana (tia), Edna, Helder, Edson, Helen, Karoline e a Ana Beatriz e Letícia Afonso.

RESUMO

Neste trabalho, a **QCM** (Quartz Crystal Microbalance) Microbalança de Cristal de Quartzo, como técnica alternativa para o estudo da corrosão /inibição do metal cobre. Estudamos a proteção anti-corrosão de superfícies de cobre mediante a adsorção de inibidores voláteis de corrosão (**VCI-CHAB**, Ciclohexilamina-Benzato). Utilizamos uma **QCM**, composta de um cristal de quartzo de 6MHz, recoberto por um filme de ouro depositado por sputtering. Utilizamos Técnicas eletroquímicas para caracterizar a corrosão. Para isto, estudamos a corrosão do metal cobre em diferentes ambientes, básicos e ácidos, na presença e ausência dos inibidores. Aplicamos a **QCM** acoplada à um potenciostato (**EQCM**), como método de determinação de variação de massa e e carga decorrentes da corrosão/inibição.

A presença dos filmes **VCI** sobre a superfície de cobre, também foi demonstrada pela técnica Reflection-Absorption Infra-Red Spectroscopy (RAIRS), através da Microscopia de infravermelho razante, esta técnica é indicada para situações em que os filmes formados são Ultra- finos.

Baseado nos resultados das medidas feitas, propomos e descrevemos um modelo para a dsorção dos filmes VCI sobre a superfície metálica, incluindo a formação da corrosão por pitting.

ABSTRACT

*In this work we used the **QCM** (Quartz Crystal Microbalance) as an alternative technique for the studying of the corrosion/inhibition of copper. We studied the protection of copper surfaces due to the adsorption of a volatile corrosion inhibitor, (**VCI**-Cyclohexylamine-Benzoate). We used electrochemical techniques to characterize the corrosion in different environments. We applied the **QCM** together with the potentiostat as a method of determination of charge and mass variations. In this work the **QCM** has been used as a complementary technique for investigating the corrosion of copper with and without adsorbed inhibitors.*

*The protection of copper surfaces due to the adsorption of a volatile corrosion inhibitor (**VCI**) – Cyclohexylamine Benzoate – has been studied by electrochemical techniques to characterise the corrosion in aqueous environments over a wide range of pH values. The presence of **VCI** films on the copper surface was also shown by Reflection-Absorption Infra-Red Spectroscopy (RAIRS), a technique indicated for situations when very thin films are formed. The **EQCM**, which used 6 MHz gold-sputtered quartz crystals coated with electrodeposited copper films, was applied to the simultaneous determination of the charge and frequency variations associated with the corrosion process, with and without adsorbed inhibitor. Based on the measurements, a model has been developed to describe the dynamics of adsorption of the **VCI** on the metallic surface, including the formation of pits on the surface.*

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
Capítulo-2	
ELETROQUÍMICA E CORROSÃO	4
2.1 Introdução.....	5
2.2 Eletrodo de trabalho, WE.....	5
2.3 Eletrodo de Referência, NHE	6
2.4 Escalas de Potenciais Eletroquímicos	7
2.5 Célula Eletroquímica e Potenciostato	8
2.6 Equação de Butler-Volmer	10
2.7 Equação de Nernst	14
2.8 Corrosão Eletroquímica	15
2.9 Corrosão do Cobre	16
2.10 Diagramas de Pourbaix	18
2.11 Inibição da Corrosão do Cobre	21
Capítulo-3	
EXPERIMENTAL	22
3.1 Preparação da Superfície do Eletrodo	23
3.2 Limpeza da Vidraria	24
3.3 Composto VCI	24
3.4 Equipamentos Utilizados	25
3.5 Eletrodeposição dos filmes de Cobre	26
3.6 Procedimentos Experimentais	27
3.7 Ensaios de Infravermelho	29
Capítulo -4	
QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM)	30
4.1 Introdução	31

4.2	Composição da QCM	33
4.3	Modelo de Sauerbrey	35
4.4	Modelo de Kanazawa	35
Capítulo-5		
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO		38
5.1	Introdução	39
5.2	Espectrômetro de Infravermelho	39
Capítulo-6		
RESULTADOS OBTIDOS		43
6.1	Corrosão e Inibição de Corrosão do Cobre	44
6.2	Resultados do Infravermelho	52
Capítulo-7		
CONCLUSÃO		57
Apendice-1		
EQUAÇÃO DE NERNST		59
Apendice-2		
EQUAÇÕES DE SAUERBREY E KANAZAWA		63
2.A	Equação de Sauerbrey	64
2.B	Equação de kanazawa	69
Capítulo-8		
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		74

Capítulo-1

INTRODUÇÃO

No estágio atual de nossa civilização, dependemos fundamentalmente dos metais que são em sua grande maioria instáveis. Com a exceção do ouro e da platina, em sua maioria, os metais são encontrados na natureza na forma mais estável, os óxidos. O processo pelo qual um metal se oxida é chamado de corrosão. O Óxido do metal não apresenta as mesmas propriedades que o metal. Portanto muitos problemas podem ser gerados a partir do surgimento da corrosão. Entre eles, destacamos o desgaste físico de estruturas, com perda da resistência mecânica, o entupimento de tubos metálicos, envenenamentos devido à formação de óxidos em tubulações de água, etc.

O prejuízo econômico relacionado aos fatores descritos é considerável. Para se ter uma idéia, estudos realizados sobre o impacto econômico gerado pela corrosão em metais, revelam que cerca de 5% do PIB de um país industrializado é gasto para sanar problemas causados pela corrosão [1]. A compreensão e a detecção preventiva da corrosão ou sua inibição são, portanto temas de interesse não apenas acadêmico, mas também tecnológico e financeiro [2].

Com o intuito de prevenir, retardar e até mesmo inibir a corrosão, diversas técnicas e tecnologias têm sido aplicadas e estudadas. Em particular, destacamos os **VCI** (do Inglês Volatile Corrosion Inhibitors). Os inibidores **VCI** nasceram da necessidade de se desenvolverem tecnologias alternativas para acondicionamento e transporte de materiais metálicos em regiões tropicais durante a segunda guerra mundial, por ocasião da escassez de óleo (acionamento do petróleo) [3]. São compostos orgânicos com baixa pressão de vapor, que por volatilização em ambiente saturado depositam-se sobre os metais formando um filme inibidor ou retardador da corrosão [4, 5, 6]. Pouco se sabe sobre estes compostos, principalmente pelo fato de que as empresas que os produzem os mantêm em segredo industrial [1, 7]. A vantagem de usar os **VCI** seria: baixo custo, relativa facilidade de aplicação e de remoção [4, 5, 6]. Como fator negativo, temos: o desconhecimento do mecanismo de proteção destes compostos, principalmente por serem aplicados em fase vapor, além do fato de que as normas e procedimentos utilizados para avaliar a eficiência destes compostos são, em geral,

muito demorados (perda e ganho de massa) e pouco reprodutivas para a fase vapor [8].

Neste trabalho vamos pesquisar a utilização do **VCI** Monociclohexilamino-Benzoato [9] para inibir a corrosão do Cobre. Utilizamos este **VCI** por ser amplamente empregado na indústria, tanto no Brasil como no exterior.

Escolhemos o Cobre por ser um metal largamente empregado na indústria Eletro-eletrônica, Petrolífera e automobilística entre outras.

Para estudar a corrosão/inibição do Cobre, utilizamos a Microbalança de Cristal de Quartzo, **QCM** (Quartz Crystal Microbalance). Acoplada a um Potenciostato/Galvanostato permite estudar os processos de transferência de massa e de carga entre o Eletrodo de Cobre e a solução, "*in-situ*" [10].

A eletroquímica da superfície do Cobre na presença de ácidos e bases será amplamente empregada para caracterizar os processos de corrosão. Para caracterizar os filmes orgânicos formados sobre o Eletrodo de Cobre na presença do **VCI** utilizamos a técnica de Espectroscopia de Infravermelho (**IV**).

Capítulo-2

ELETROQUÍMICA E CORROSÃO

2.1-Introdução

Consideremos inicialmente um recipiente com água na qual se imergiu um eletrodo metálico. Vamos chamar este recipiente de “célula eletroquímica”. Há um forte paralelo entre os processos físico-químicos ocorrendo na interface metal/vácuo e na interface metal/líquido. Podemos considerar a água como um isolante com um “band gap” de 7,5eV [11]. A dissolução de um sal iônico na água (ex: Na₂SO₄), resulta na formação de íons positivos e negativos. Estes podem ser vistos como dopantes (portadores) que se movem livremente na solução em contraste com os dopantes de estado sólido que são fixos, o movimento dos íons em solução ocorre devido à ação do campo elétrico. A solução eletrolítica assim formada é um excelente condutor com tipicamente 10²⁰ portadores/cm³[12]. Qualquer diferença de potencial entre o metal e o líquido aparece somente na interface metal/líquido chamada de dupla camada, que consiste de água e íons na imediata vizinhança do eletrodo metálico. As transições iônicas e eletrônicas entre o eletrodo sólido (metal) e a solução (eletrólito) ocorrem neste espaço de poucos Angstroms na interface [13].

2.2 - Eletrodo de trabalho, WE:

Numa solução eletrolítica, os níveis desocupados de energia dos íons positivos exemplo (Na⁺) e os níveis preenchidos dos íons negativos exemplo (SO⁴⁻) estão bem acima e bem abaixo respectivamente do nível de Fermi do metal do eletrodo, que chamaremos de eletrodo de trabalho: **WE**, fig.1. A variação do potencial eletrostático na interface será determinada pelo excesso ou falta de elétrons na superfície do metal interagindo com a fase líquida, assim como pela orientação preferencial dos dipolos de água sobre o metal. A interface é bloqueadora de elétrons (corrente bloqueada) e é estável. Esta interface é polarizável e entre os níveis aceitadores e doadores dos íons em solução, comporta-se como um condensador.

2.3- Eletrodo não polarizável, NHE.

Contrastando com a interface anterior, vamos considerar um outro recipiente (célula eletroquímica), com um eletrodo de Platina sobre o qual se borbulha Hidrogênio (H_2 , à pressão de 1 atm.) e a qual se adicionou Ácido Sulfúrico (concentração 1N) para a obtenção de prótons H^+ em solução (íons $H_3O^+_{liq.}$). Os prótons H^+ ao colidirem com o eletrodo retiram elétrons da Pt fazendo-a ficar positiva, formando H e em seguida H^2 (redução do Hidrogênio) (Figura 1). Por outro lado, as moléculas de H^2 borbulhadas na solução, colidem com a Pt quebrando-se formando o íon H^+ e entregando um elétron para o metal (oxidação do Hidrogênio). Isto torna o eletrodo mais negativo. O equilíbrio entre estas duas reações define o potencial do eletrodo de Pt, chamado de potencial de oxi-redução do par eletroquímico H^+/H_2 . Ambas as reações ocorrem ao mesmo tempo, fixando o potencial em um valor determinado. As correntes de oxidação e redução são grandes (mA/cm^2), o que faz com que este eletrodo seja não polarizável. O eletrodo assim constituído é usado como Eletrodo de Referência (**RE**) em eletroquímica e é denominado **NHE** (Normal Hydrogen Electrode)[13].

Devido a problemas de praticidade, geralmente usam-se outros **RE**. Porém, todos os outros **RE** se referenciam ao potencial do **NHE**. O condutor elétrico entre as células eletroquímicas não é um fio, e sim um tubo de vidro com um gel contendo um sal, denominado ponte salina (KNO_3 , KCl , etc., cuja mobilidade dos íons é semelhante).

Unindo as células eletroquímicas do **WE** com a do **RE**, através da ponte salina pode-se medir o potencial do **WE** relativo ao **NHE** [13]conforme Figura 3.

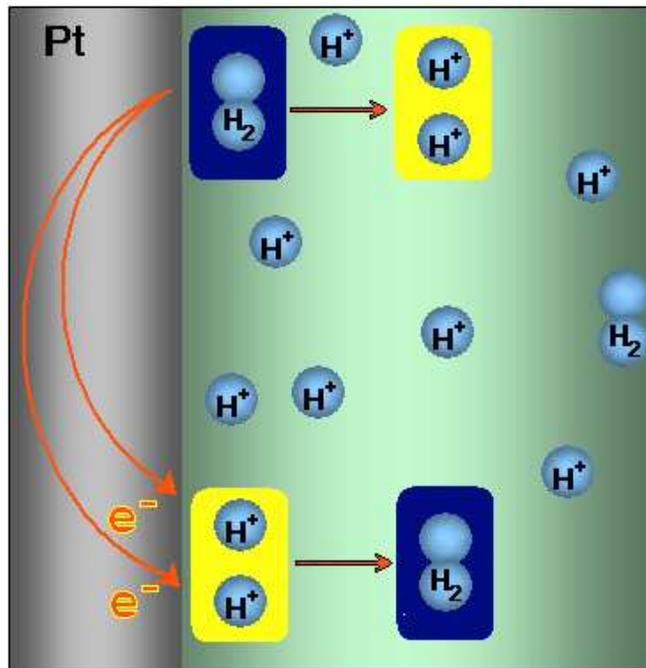


Fig.1 Eletrodo de Hidrogênio (NHE).

2.4 - Escalas de Potenciais Eletroquímicos.

Os conceitos físicos da escala de energia dos elétrons em sólidos podem ser correlacionados com os conceitos eletroquímicos de potenciais redox. A escala física é baseada na função trabalho W_f , que é a energia necessária para remover um elétron de um sólido para um nível no vácuo. Em física, o vácuo é o ponto de referência. A escala eletroquímica é baseada no **NHE**. Para correlacionar as duas escalas, basta saber que a energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi do **NHE** para o nível vácuo é de 4.5eV.

Desse modo, por exemplo, o par Na^+/Na tem o potencial de redução padrão de -2,71V (**NHE**). Em relação ao vácuo, em termos de energia, este potencial seria -1,79eV. O par $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tem o potencial padrão de +1,96V (**NHE**) ou -6,46eV em relação ao vácuo [25,26](figura 2).

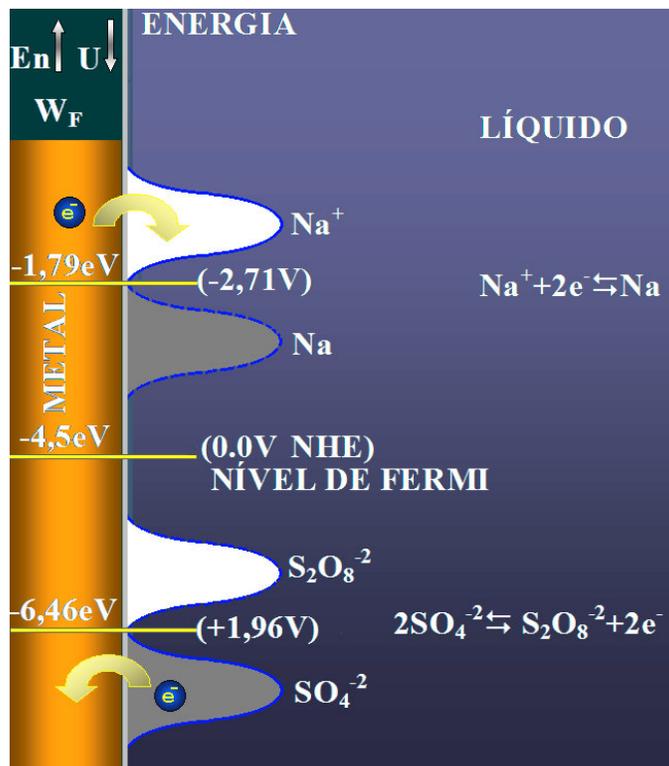


Fig.2 Correlação entre Escalas de Energia e Potencial Eletroquímico.

2.5 - Célula eletroquímica e potenciostato.

Uma célula eletroquímica possui além dos dois eletrodos já citados, o eletrodo de controle (**CE**). O potenciostato atua sobre os 3 eletrodos. Ele aplica a diferença de potencial, U ($U = U_{WE} - U_{RE}$) entre o **WE** e o **RE**. Ele varia o potencial de **CE** para fixar o potencial U . Não há corrente no **RE**. O **WE** é usualmente conectado ao "terra" (zero volts). Neste caso, a tensão aplicada fica sendo $U = -U_{RE}$ (figura 3). Portanto, variando U podemos deslocar os níveis de energia entre o **WE** e a solução. A interface do **WE** pode ser agora carregada como resultado da tensão U aplicada. Na superfície metálica haverá um excesso (déficit) de carga e íons de polaridade oposta se acumularão no eletrólito, na região de interface. Às curvas de corrente I versus $U(T)$, onde $U(T)$ varia linearmente com o tempo são chamadas de voltamogramas [13]. Esta figura apresenta também a representação de um voltamograma (curva de $I \times U$). Nele podemos observar que: partindo de um potencial em (**A**) e seguindo em direção de (**B**), observa-se o aumento da corrente

catódica devido a reação de oxidação do metal. Partindo de **(B)** em direção a **(C)**, observa-se o surgimento da componente anódica devido a redução do metal. A outra curva **(A)** $U \times T$ apresenta a variação de potencial para o mesmo processo descrito anteriormente, em função do tempo.

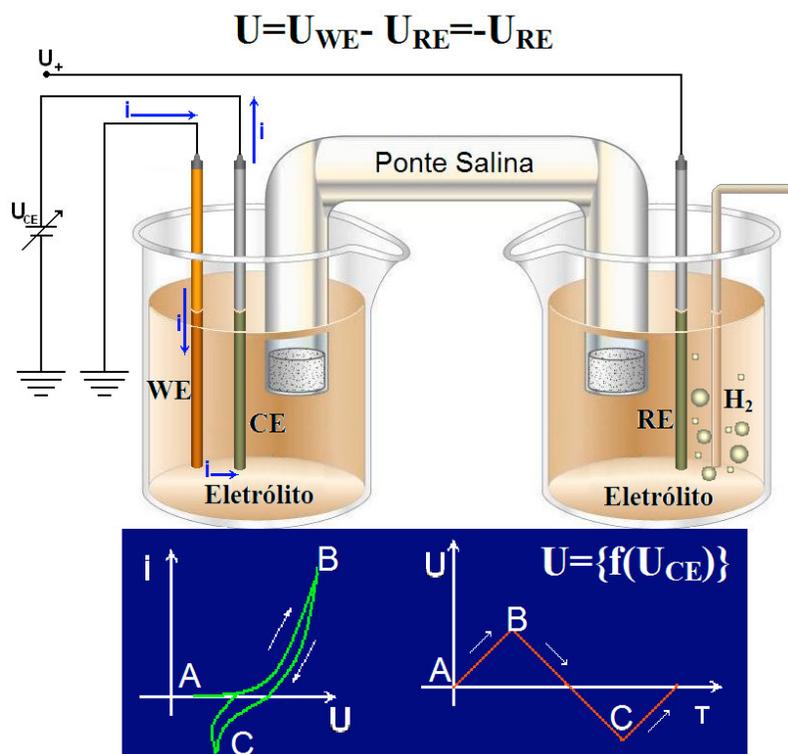


Fig.3 Esquema básico de uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato.

A célula eletroquímica real é apresentada na Figura 4. Onde ao invés de ter um segundo recipiente contendo o eletrodo de Pt (**NHE**), substitui-se por um **RE**.

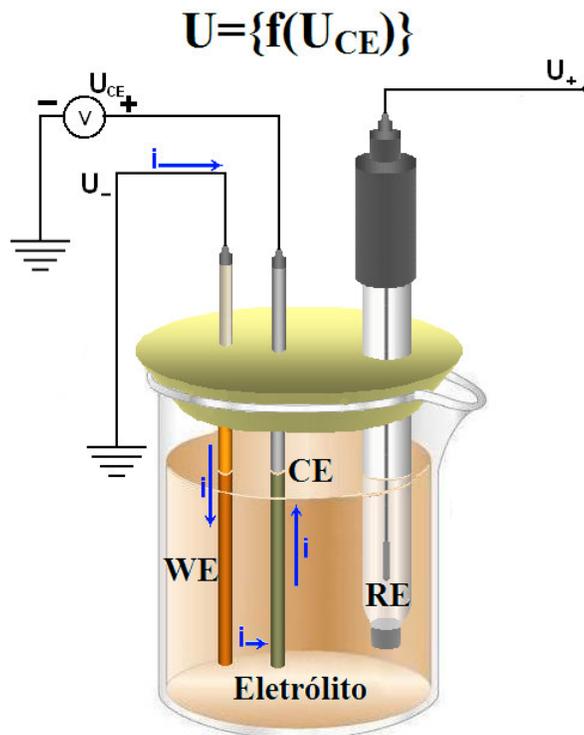


Fig. 4 Ilustração de uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato contendo os três eletrodos: **WE**, **RE**, **CE**.

2.6-Equação de Butler-Volmer:

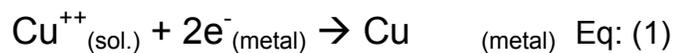
Consideremos a reação geral de oxidação/redução ocorrendo na interface metal/líquido. Elétrons podem passar do nível de Fermi do metal para níveis desocupados do oxidante em solução e vice-versa, de um estado cheio de elétrons do redutor em solução para o nível de Fermi do metal por um processo de tunelamento (O princípio de Franck-Condon é aplicado na descrição do fenômeno de transferência eletrônica [14,22]. Este é rápido em comparação com os movimentos atômicos dos íons ou das camadas de solvatação). Vamos mostrar como surge a equação que descreve as relações entre o potencial aplicado à interface e a corrente resultante. Vamos simplificar o problema desconsiderando os potenciais decorrentes da difusão de portadores e perdas ôhmicas.

Considere a situação prática: a célula eletroquímica com eletrólito condutor e com íons Cu^{++} , à qual se aplicou um potencial U . Neste caso o **WE** é de Ouro (poderia ser Platina, Mercúrio, ou qualquer outro metal estável na solução). O

potencial U aplicado à célula eletroquímica ocorre na interface **WE**/líquido, limitado à região da dupla-camada.

Consideremos a figura 5. Para potências positivos (U_A), não há corrente observável. À medida que diminuimos o potencial (aumentando a energia dos elétrons do metal) na direção de redução do cobre, a corrente começa a aumentar exponencialmente com o potencial U . Em U_B há uma corrente significativa de eletrodeposição.

A corrente catódica, I , é causada pela reação de eletrodeposição de Cobre, equação 1:



A camada de Cobre depositada sobre o Ouro depende do tempo de deposição [22].

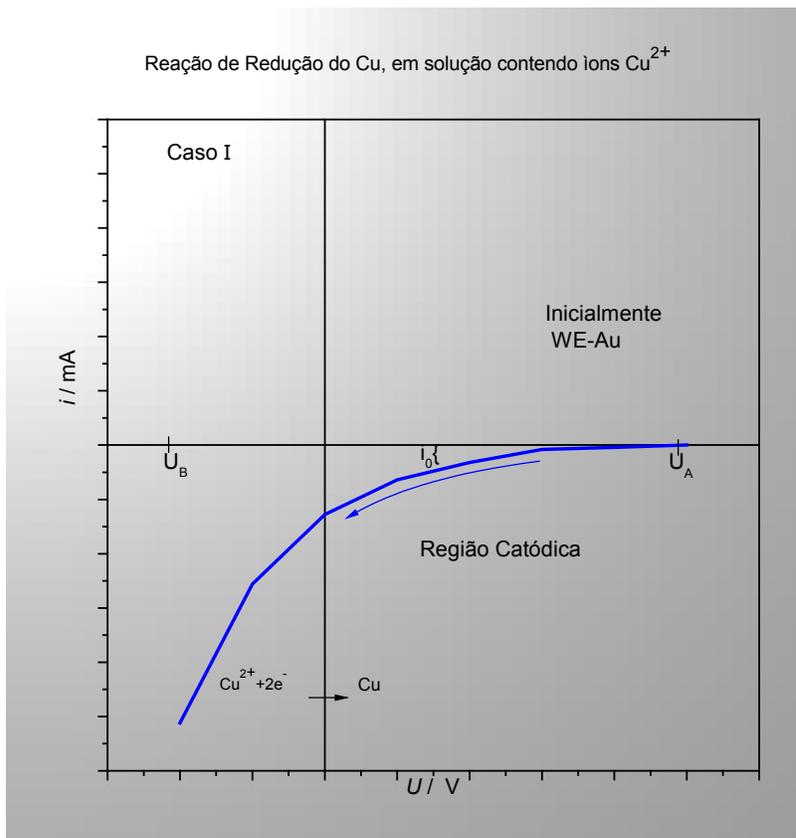


Fig.5 Apresenta a componente catódica de uma curva de Corrente $I \times U$, para uma solução contendo íons Cu^{++} .

A seguir, trocamos o eletrólito por uma solução condutora sem íons Cu^{++} o **WE** agora é um eletrodo de Cobre. A figura 6 mostra a dependência entre **U** e **I**. Para potenciais negativos ($U=U_B$), inicialmente a corrente é nula. À medida que aumentamos o potencial (diminui a energia dos elétrons do metal), começa a surgir uma corrente devido à oxidação do cobre, que aumenta exponencialmente com o potencial.

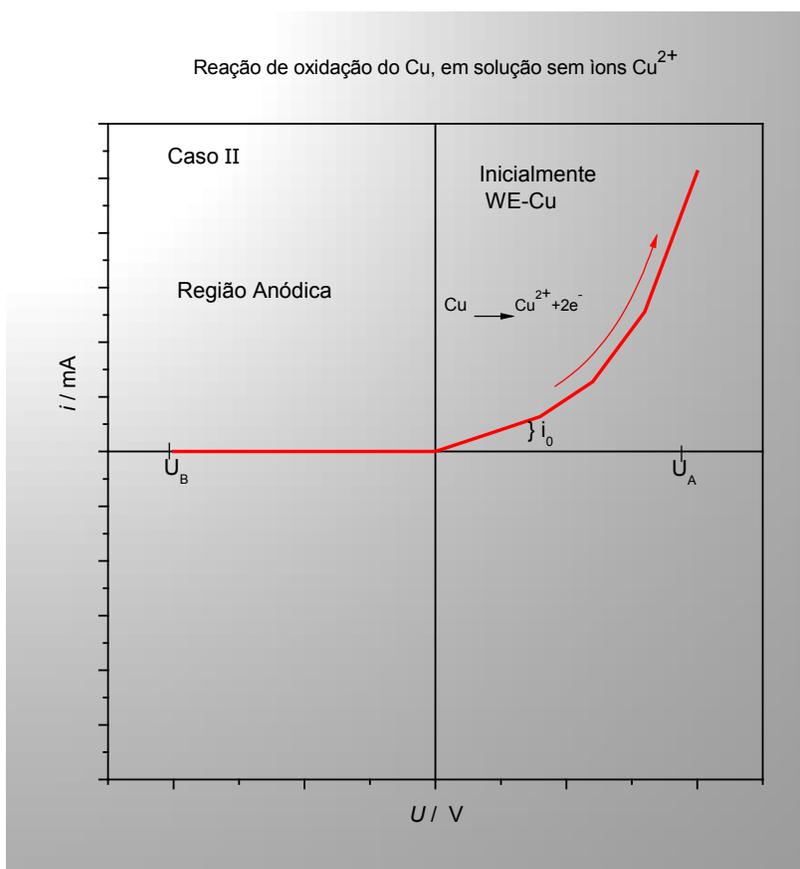
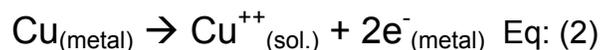


Fig.6 Representação da componente anódica de uma curva de Corrente $i \times U$, para uma solução sem íons Cu^{++} .

Esta corrente anódica (I^+) é causada pela reação de eletrodissolução do filme de Cobre [22]:



Vamos observar agora o par Cu^{++}/Cu . Para tanto, colocamos na célula, a solução eletrolítica com íons Cu^{++} e o **WE** com o filme de Cobre. A corrente resultante será a soma das exponenciais anteriores:

$$I = I^+ + I^-$$

Ajustando esta equação, caracterizada pelos parâmetros (I_0) , (α) , (U_0) e $(\eta = U - U_0)$ temos a equação conhecida como, equação de Butler–Volmer.

$$I = I_0 \left\{ \left(e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \right) - \left(e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right) \right\} \quad \text{Eq:(3)}$$

onde

$R=8,31\text{J/Mol.K}$

$T=$ Temperatura (K)

$n=2$

$F=96500$ Coulomb.

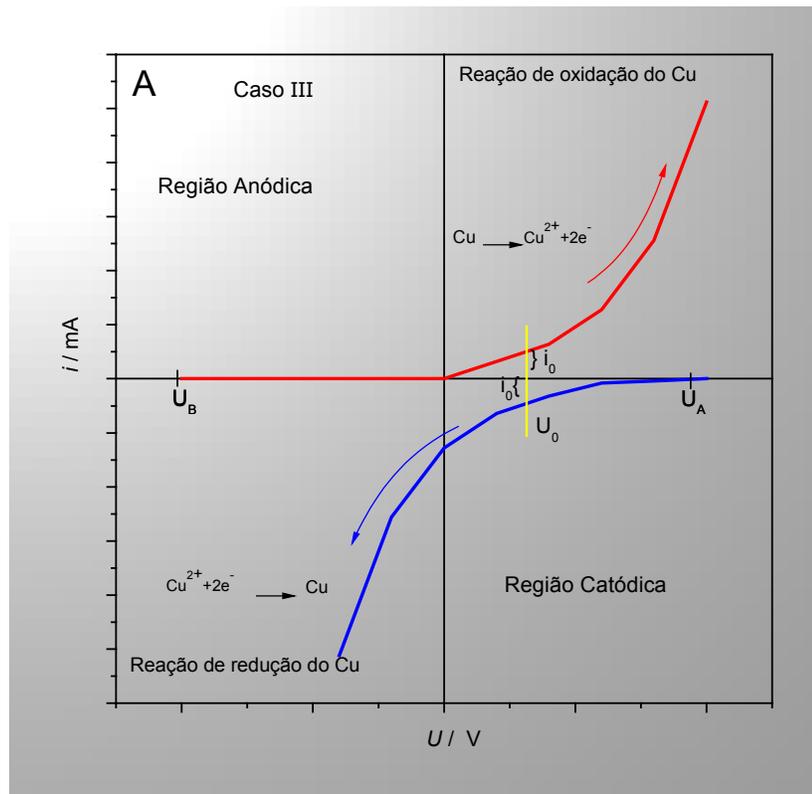


Fig.7A Ilustra a curva e os parâmetros característicos: (U_0) e (I_0) .

A figura 7A, ilustra a curva e os parâmetros característicos, U_0 e I_0 . A equação mostra a dependência exponencial de I com o sobrepotencial (η). O potencial $U=U_0$ é o potencial de equilíbrio, onde $I=0$. Ele é estabelecido pela condição de igualdade das correntes de oxidação e de redução, $I^+ = I^- = I_0$, figura 7B. Denominamos esta corrente de corrente de equilíbrio dinâmico (I_0). O parâmetro alfa indica a simetria das curvas exponenciais. Considera-se $\alpha \sim 0,5$.

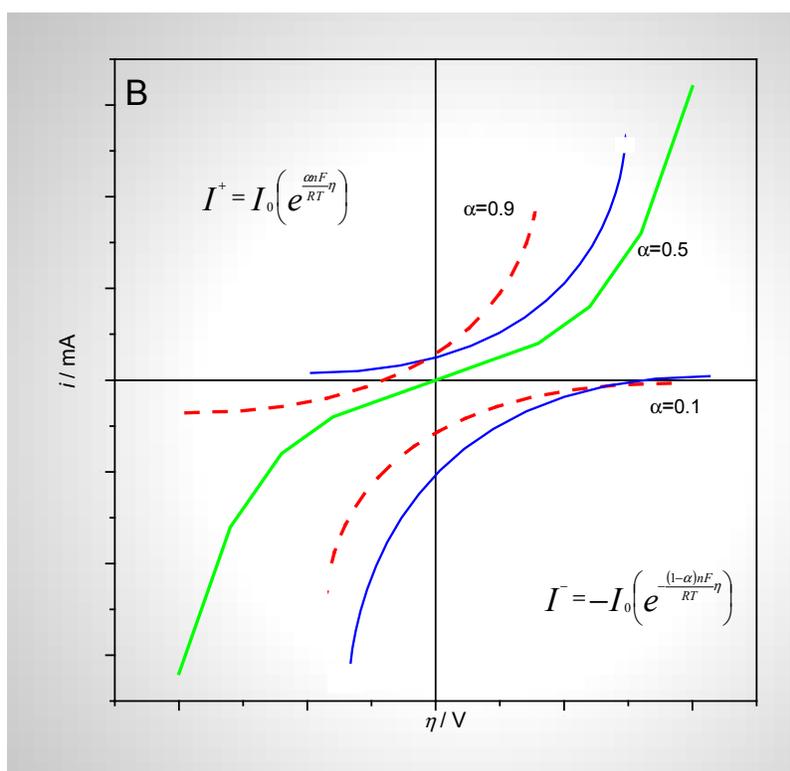


Fig.7B Dependência exponencial de (i) com o sobrepotencial (η), e o parâmetro alfa indica a simetria das curvas exponenciais.

2.7-Equação de Nernst:

Para $I=0$, igualando-se as correntes I_0^+ e I_0^- , pode-se deduzir a equação de Nernst. Esta equação fornece o potencial de equilíbrio da reação Redox (U_0) em função da concentração dos íons envolvidos [13,23].

$$U_0 = U_{00} + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{++}] \quad \text{Eq:(4)}$$

Onde U_{00} é o potencial padrão de equilíbrio da reação $Cu^{++} + 2e^- \leftrightarrow Cu$ para concentrações de $[Cu^{++}]=1N$, $R=8,31J/Mol.K$; $T=$ Temperatura (K); $n=2$ e $F=96500$ Coulombs, as deduções desta equação encontram-se no Apêndice 1. Usando os dados da tabela de oxi-redução do par Cu^{++}, Cu , temos:

$$U_0 = -0,34 + 0,030 \text{Log} [Cu^{++}] \quad \text{Eq:(5)}$$

Na tabela. 1 apresentamos alguns exemplos de potenciais para as reações de redução de alguns íons.

Observemos que o Cobre tem potencial mais positivo que o Hidrogênio, portanto em ambientes ácidos o Cobre não será atacado pelo H_2 . Ao contrário será o responsável pela reação de oxidação de Hidrogênio.

Espécie/reação	Potencial em relação a NHE
$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	+1.68
$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + e^- \leftrightarrow 2OH^-$	+1.23
$Pt^{+2} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1.20
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.15
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	+0.00
$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76

Tab. 1 Potenciais de redução padrão para íons metálicos, referentes ao NHE.

2.8-Corrosão Eletroquímica.

No item anterior, a corrente anódica e catódica originavam-se de um mesmo processo eletroquímico sobre a superfície de um metal: oxidação e redução do Cobre. Quando dois processos diferentes, um anódico e outro catódico, ocorrem na mesma superfície metálica, temos um processo misto. A curva I_xU é construída das correntes parciais de cada processo; cada uma com sua própria simetria (α) e corrente de troca (I_0). No potencial de circuito aberto, (U_{oc}), as correntes anódica e catódica são iguais, sendo a corrente total nula.

No caso da reação parcial anódica ser a de oxidação de um metal, temos $M \rightarrow Mn^+ + ne^-$ e a reação parcial catódica ser devido à redução de H^+ para H_2 ou a de O_2 para H_2O ou óxido (formação de ferrugem) temos o processo chamado de corrosão: o metal se dissolve como íon em solução e seus elétrons são agregados para produzir H_2 ou outra reação de redução.

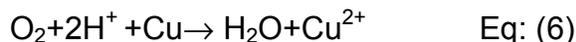
2.9-Corrosão do cobre

Na corrosão do cobre tem-se um processo simultâneo da oxidação do metal e da redução de oxigênio na superfície: um processo misto.

A figura 8 ilustra a curva de I_xU para a reação de oxidação do Cobre em solução ácida H_2SO_4 1M, na presença de O_2 (curva A). Também é mostrada a curva de redução de Oxigênio(B) e a de evolução de Hidrogênio(C).

O potencial U_{oc} é determinado pela igualdade entre as correntes de oxidação do Cobre e de redução do Oxigênio. A corrente de redução é limitada pela concentração de O_2 no eletrólito. Na figura 8 mostramos a corrente de redução limitada pela difusão de O_2 .

A reação que descreve o processo de corrosão do cobre em meio ácido pode ser descrita como:



Conforme a Equação 06 e a figura 8 o cobre não sofre corrosão por ataque ácido (H^+). A corrosão só ocorre na presença de O_2 [1].

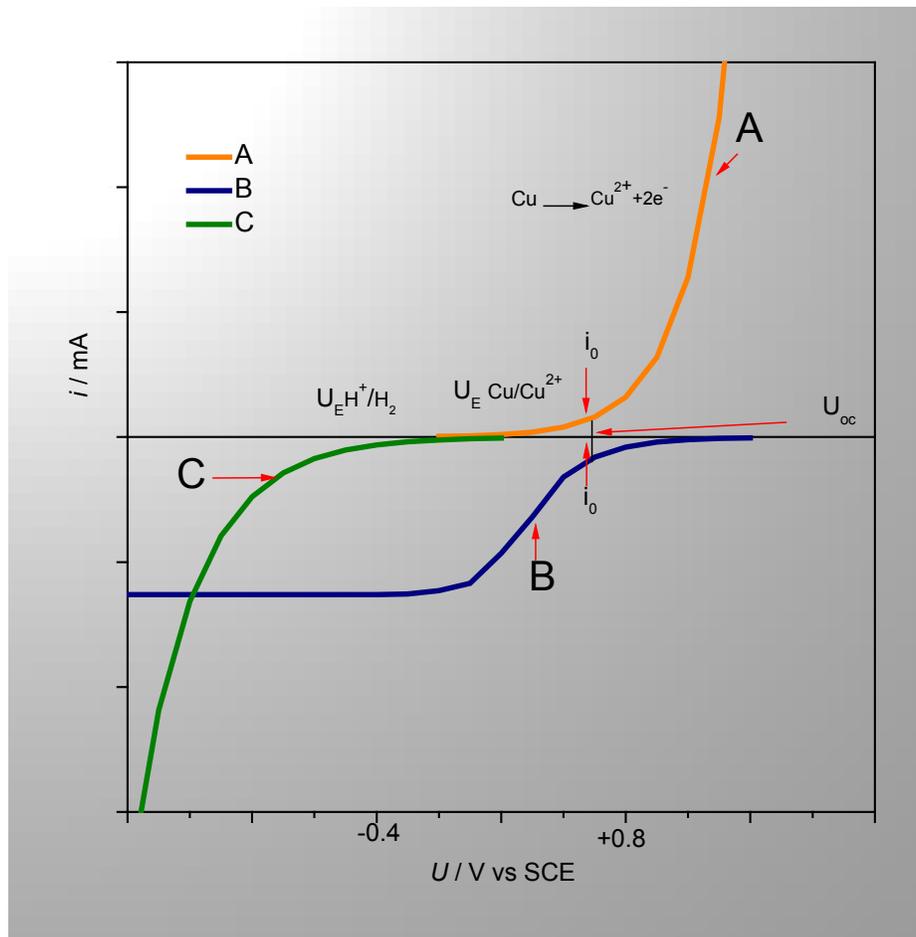
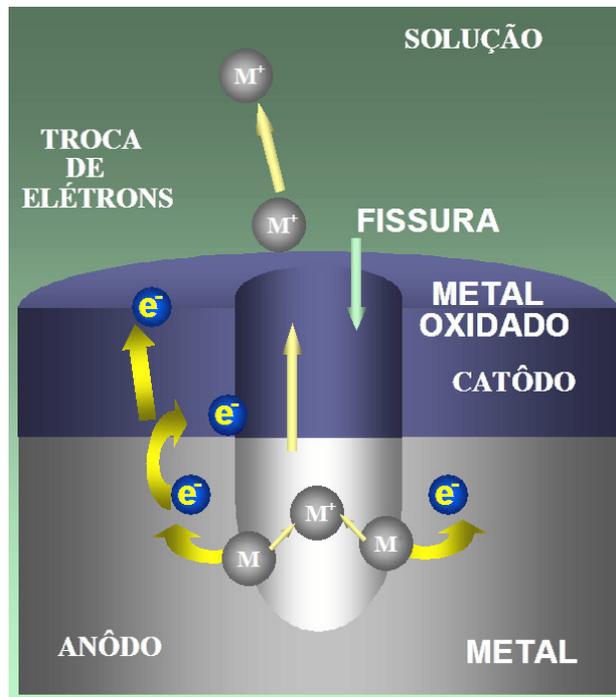


Fig.8 Curva $i \times U$, para eletrodo de Cobre, e a dependência da concentração de O_2 .

O ataque corrosivo pode atingir a superfície como um todo. Esta forma de ataque se caracteriza pela diminuição da espessura do material devido à perda regular de sua superfície, é um processo demorado, que degrada as características estruturais do material. Um outro tipo de corrosão é a "*Pitting Corrosion*" ou corrosão por Picada. Este tipo de corrosão é caracterizado pela formação de furos capilares em determinadas regiões da superfície metálica [13, 22, 23] (Figura 9). É encontrado em regiões marítimas e é muito perigoso, pois progride rapidamente no metal.

Fig.9 Modelo esquemático da Pitting Corrosion. Conforme a figura, a superfície metálica oxidada funciona com um Catodo e a fissura como um anodo. Os Elétrons circulam da região anódina, para a catódica e são trocados na interface catodo/solução.



2.10-Diagrama de Pourbaix.

A Termodinâmica pode ser aplicada para prever as direções espontâneas das reações em uma superfície metálica, em função de seu potencial (U) e da acidez do meio (pH). Estas previsões são apresentadas através de Diagramas chamados, Diagramas de Turbais [15].

Estes são construídos através de cálculos baseados na Equação de Nernst e variam de metal para metal. Como mostra o Diagrama na figura 10 é possível delinear áreas onde o cobre, seus íons, óxidos e hidróxidos e etc., são termodinamicamente estáveis, isto é, apresentam os seus estados de menor energia livre.

Estes diagramas podem ser utilizados para:

- 1 Estimar a composição dos produtos da corrosão.
- 2 Predizer as mudanças ambientais que vão prevenir ou reduzir a corrosão.
- 3 Prever as direções espontâneas das reações.

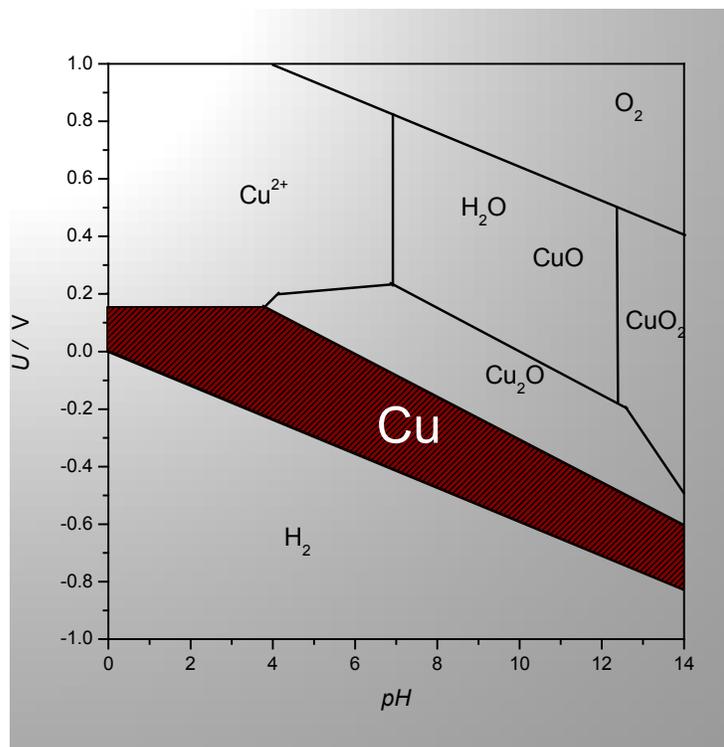


Fig.10 Diagrama de Pourbaix para Cobre, e seus respectivos estados dependentes do pH da solução e do potencial U .

Para exemplificar mostramos o Diagrama de Pourbaix do Cobre. Na figura 10 o Diagrama mostra a região em que o cobre é inerte. As Figuras 11A e 11B apresentam respectivamente os resultados obtidos para ensaios em H_2SO_4 2.2M, na ausência e na presença de íons Cu^{2+} . Observamos na figura 11A que quando em $pH \cong 2$ (ácido) o eletrodo de cobre mantém-se em seu estado estável para potenciais menores do que $U=0,1V$ NHE. Este resultado está de acordo com o Diagrama de Pourbaix. Para potenciais mais positivos que $U=0,1V$, observamos um aumento na corrente. De acordo com Pourbaix, esta corrente é devida à oxidação do cobre. Invertendo o sentido do potencial, reduzem-se os íons Cu^{2+} formados. Para potenciais próximos a $U=-0,30V$, temos o início da evolução de H_2 . Em B o Potencial de circuito aberto é $U_{oc}=0,18V$. A corrente aumenta rapidamente para valores diferentes deste potencial. Seguindo no sentido negativo do potencial, fica evidente a corrente de redução dos íons Cu^{++} .

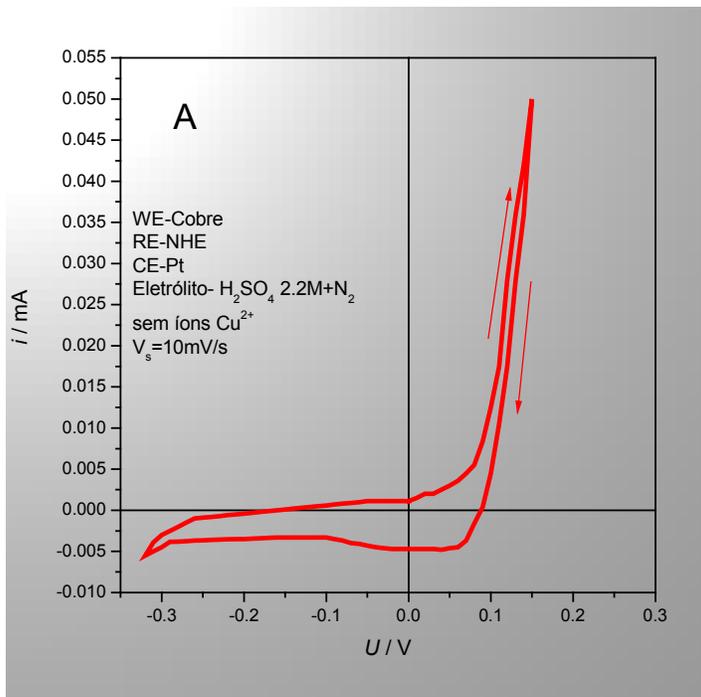


Fig.11A Voltamograma para cobre em ambiente ácido, sem oxigênio, (RE) NHE.

75

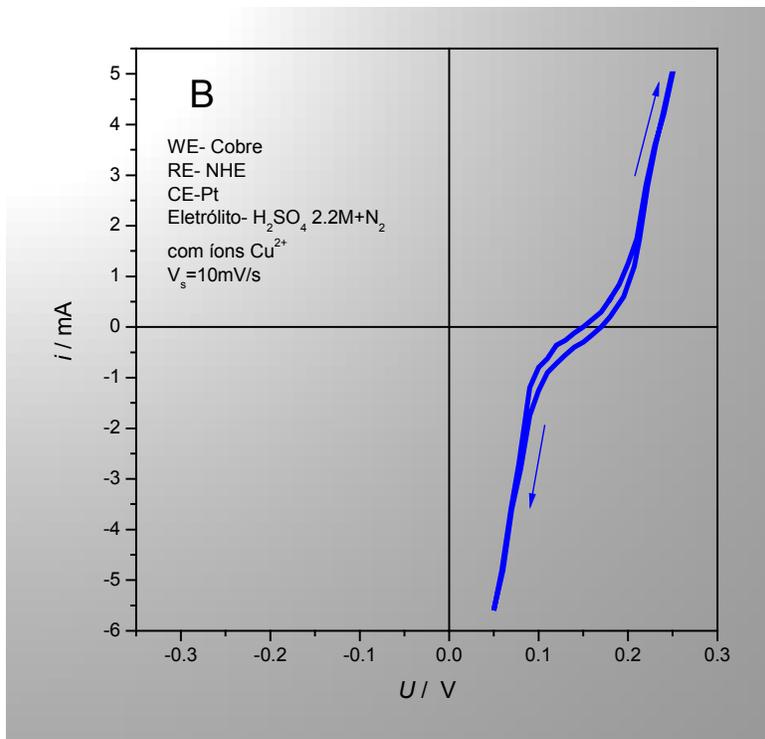


Fig.11B Voltamograma para cobre em ambiente ácido, sem oxigênio, com CuSO_4 , em baixa concentração. A escala de corrente é ≈ 100 vezes maior e a de potenciais é 3 vezes menor que na Fig.11A

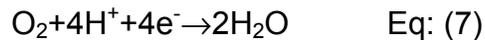
2.11-Inibição da corrosão do cobre.

Pode-se inibir a corrosão do Cobre de diferentes formas. Em geral deposita-se sobre a superfície do metal um filme, que tem por finalidade impedir o contato da superfície metálica com o ambiente corrosivo. Há uma infinidade de substâncias que atuam de diversas maneiras, inibindo ou simplesmente retardando o processo de corrosão.

A inibição da corrosão pode também ocorrer naturalmente. O Cobre assim como o Alumínio, quando expostos a ambientes com O₂, formam nas suas superfícies uma camada de óxidos. Esta camada recobre a superfície e retarda ou até mesmo inibe a corrosão [1,22]. Geralmente estes filmes óxidos são péssimos condutores elétricos, e por isso agem minimizando ou mesmo bloqueando as trocas elétricas. A este processo de inibição de corrosão damos o nome de Passivação [1, 22, 23].

Em ambientes ácidos a camada de óxido é destruída com a conseqüente corrosão do cobre.

Em meio ácido na presença de O₂, a dissolução do cobre ocorre devido à redução do oxigênio (Figura 8) conforme Equação 7. :



Para inibir a corrosão do Cobre mesmo em ambientes ácidos, temos que impedir fisicamente o contato da superfície de cobre com o O₂. Vamos fazer isto utilizando um filme de **VCI** sobre a superfície do metal.

Capítulo-3

EXPERIMENTAL

3.1-Preparação da superfície do eletrodo

Exatamente como em vácuo, os eletrodos devem ser limpos para que tenhamos certeza de que o material na superfície é realmente o que imaginamos. Camadas de gordura, óxidos de metal e demais sujeiras devem ser removidos. Dependendo da aplicação, alguns autores sugerem limpeza com etanol. Outros executam um processo de “*sputtering*” em atmosfera Ar/O₂. Outros ainda, usam a “solução de Piranha” seguida de ciclagem potenciométrica entre $U=0V$ e $U=1,5Vx$ (**SCE**) em HClO₄ 0,1 M até a estabilização do voltamograma.

Uma vez que o suporte da nossa **QCM** não se adequaria ao sistema de vácuo, não fizemos limpeza por “*sputtering*”. Usamos o procedimento descrito por Hamelin [23]. Conforme a referência, o cristal de quartzo foi por mergulhado em etanol por $T=600s$, depois, colocado no “*set-up*” da **QCM**. Para esta operação são usadas luvas de borracha. A seguir a **QCM** foi enxaguada com água tri-distilada e imersa em uma célula eletroquímica com uma solução de HClO₄ 0.1M. Em seguida foi feita uma ciclagem potenciométrica entre os potenciais $U=-0,35V$ e $U=1,45Vx$ (**NHE**) até estabilização do voltamograma, com o deslocamento anódico do potencial de evolução de H₂ característico de uma superfície limpa. A velocidade de varredura aplicada foi de 20 mV/s. Comparamos então os resultados dos voltamogramas obtidos dos voltamogramas para uma superfície limpa com os apresentados na literatura.

A Figura 12 apresenta o voltamograma obtido para o ensaio de caracterização de uma superfície de Ouro limpa. No intervalo de potenciais $U=0,5V$ a $U=-0,3V$, a corrente média envolvida é menor que $I=1\mu A/cm^2$. A carga necessária para dissolver ou depositar uma monocamada de Cobre é de aproximadamente $Q=10\mu C$. Portanto podemos considerar insignificante a troca de cargas na superfície dentro deste intervalo.

Quando observamos o gráfico a partir de $U=-0,35V$, notamos o surgimento de uma corrente catódica, resultado da reação de formação de H₂ e da conseqüente transferência de elétrons do metal para os íons H⁺ em solução. Quanto mais catódico o potencial de reação de redução de H⁺, mais sujeira há na

superfície do eletrodo o limite termodinâmico é de $-0,24V \times NHE$. Estes dados confirmam que a superfície de Ouro está limpa [22].

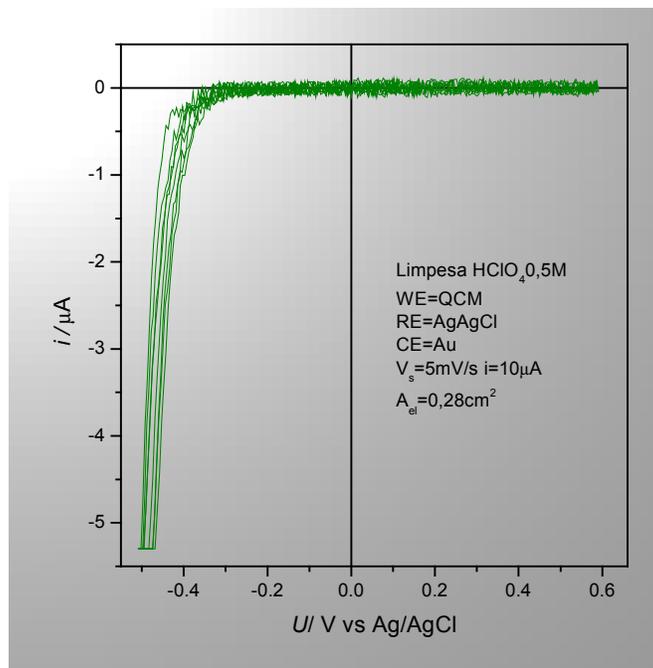


Fig.12 QCM-Au em $HClO_4$ à $20^\circ C$, a curva caracteriza a limpeza da superfície de Ouro.

3.2-Limpeza da Vidraria.

É importante que a vidraria utilizada em todo o estudo também esteja limpa. Neste trabalho, aplicamos um processo de lavagem, que consiste em mergulhar a vidraria em solução de $KOH+Etanol$ 3M por um período de tempo $T=600s$. Em seguida, enxaguamos a vidraria em água tri-destilada.

3.3-Composto VCI.

Utilizamos neste trabalho um composto **VCI** fornecido por **VCI** do Brasil. O composto inibidor de corrosão **VCI-CHAB** Ciclohexilamino-Benzatoato foi fornecido dissolvido em 50% em etanol em fase líquida.

A estrutura do composto é apresentada na figura 13. O Benzoato está ligado ao grupo amina por ligação iônica, tal como um sal ($NaCl$), o que significa

que em solução aquosa este composto se dissocia separando-se em Ânion e Cátion Benzoato e Ciclohexilamina respectivamente.

Ácido Benzóico +
CiclohexilAmina
Fórmula Molecular:
 $C_{13}H_{19}NO_2$
Peso Molecular
221.30
Pressão de Vapor
 8×10^{-4}

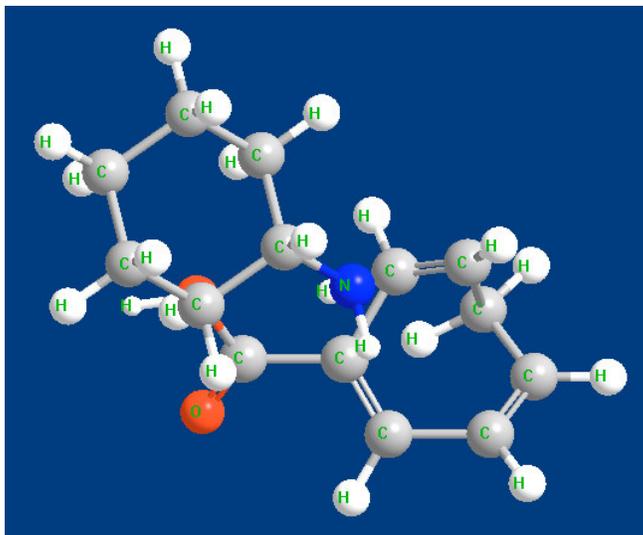


Fig. 13 Estrutura da molécula de CHAB

3.4-Equipamentos Utilizados

Para os estudos eletroquímicos utilizamos um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G PAR. Acoplado a um GPIB e gerenciado por um PC 386 com Software próprio, ao sistema todo também estavam conectados três Multímetros HP (modelo 34401A), um Controlador de frequência HP (modelo 53181A) e um Osciloscópio HP modelo (54615b).

Para os estudos de gravimetria, basicamente utilizamos a **QCM** acoplada a dois multímetros, ao controlador de frequência e ao osciloscópio, todos gerenciados pelo PC-GPIB.

O cristal de Quartzo utilizado neste trabalho era um modelo KVG, de frequência de ressonância de 6MHz. O circuito oscilador foi produzido no laboratório [10].

Utilizamos também como **RE** um eletrodo de AgAgCl (Analion modelo R602-J) e como **CE** um filamento de Ouro de 0.1mm de diâmetro.

3.5-Eletrodeposição dos filmes de Cobre.

Para realizarmos a eletrodeposição dos filmes de cobre inserimos a balança num recipiente contendo a solução de depósito CuSO_4 0,3M + H_2SO_4 2,2M. Agitamos a solução borbulhando (N_2) para melhor distribuir os íons Cu^{++} e Cu^+ nela dissolvidos. No modo galvanostato, aplicamos um pulso de corrente catódica de $i=5\text{mA}$ de amplitude (“Flash”) por $T=0,5\text{s}$, seguida de uma corrente catódica de $i=1\text{mA}$, durante o período de $T=850\text{s}$. Nestas condições, formou-se um filme de cobre de aproximadamente $L=0,8\mu\text{m}$ de espessura sobre o filme de Ouro da **QCM**. Para impedir que os filmes de Cobre sofressem ataque corrosivo da atmosfera após eletrodepositados, estes foram acondicionados em solução KOH 10^{-4}M .

Com a **QCM**, registramos dinamicamente a eletrodeposição de Cobre (figura 14).

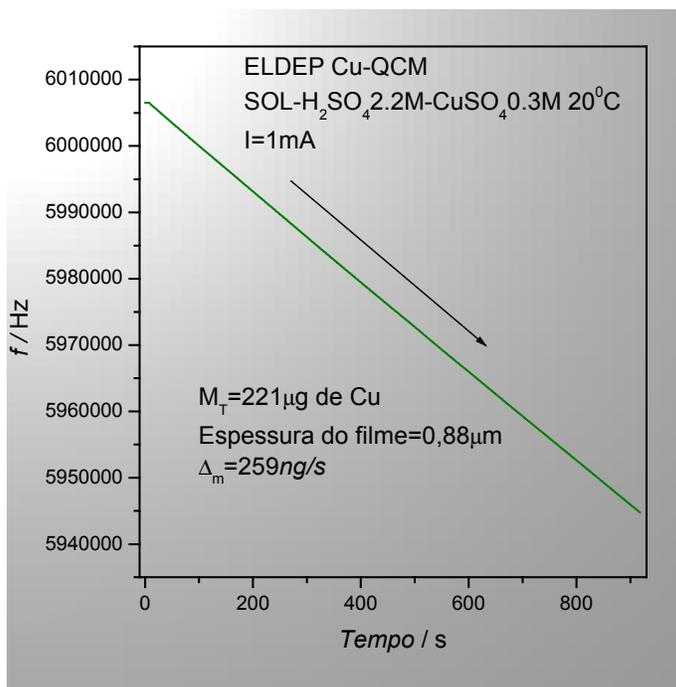


Fig.14 relação de FxT , para eletrodeposição de cobre sobre a **QCM**, com agitação por N_2 .

O filme de Cobre foi eletrodepositado a uma taxa de $\Delta m/\Delta T=259$ ng/s o que correspondeu a um filme de espessura $L=0,88\mu\text{m}$, e massa $m=221\mu\text{g}$. O valor da massa eletrodepositada foi menor do que o esperado. Podemos atribuir este fato à reação concorrente de evolução de H_2 .

3.6-Procedimentos Experimentais.

Os ensaios eletroquímicos consistiram em efetuar varreduras de potencial entre intervalos pré-estabelecidos. Desse modo sabe-se se as reações eletroquímicas ocorrerão nas regiões analisadas. As velocidades de varredura aplicadas foram de $V_s=5\text{mV/s}$ e $V_s=10\text{mV/s}$ e os ambientes simulados foram ácido 10^{-1}M e básico 10^{-2}M .

Os estudos gravimétricos foram realizados de duas formas distintas, uma com atmosfera controlada e outra não. Porém, ambas tinham como finalidade submeter o eletrodo da **QCM** a diferentes ambientes. O que permitia acompanhar "in-situ" a variação de massa do eletrodo devido a eventual corrosão ou adsorção de filmes sobre o mesmo.

No primeiro procedimento, utilizamos recipientes de volumes $V_R=75\text{ml}$, que continham soluções ácidas e recipientes contendo soluções básicas (figura 15A).

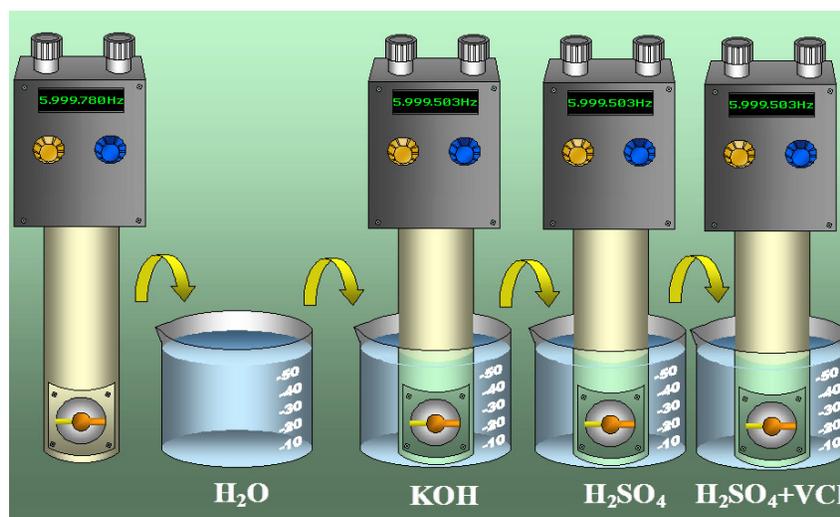


Fig.15 Ilustração do processo de inserção da **QCM**, para os ensaios de gravimetria.

Nestes ensaios, imergimos a **QCM** alternadamente nos recipientes, previamente cheios com as soluções. Com isto pudemos constatar a variação de frequência devido a corrosão ou adsorção de filmes mediante as concentrações e pH das soluções.

O segundo procedimento por sua vez, consistia em realizar os ensaios de gravimetria acoplado a **QCM** a uma célula fechada. Com este tipo de procedimento podemos controlar a atmosfera interior da célula, fazíamos isto borbulhando N_2 à pressão constante e com isto controlamos a concentração de O_2 em solução. Adicionamos os compostos **VCI**, via entrada de gás (N_2) da célula (figura 15B). Este procedimento tornou-se necessário, pois quando estudamos a adsorção dos filmes **VCI** sobre filmes de Cobre em ambiente ácido, precisamos eliminar o efeito da corrosão por O_2 e com isto determinar a massa real do composto adsorvido sobre a superfície do eletrodo.

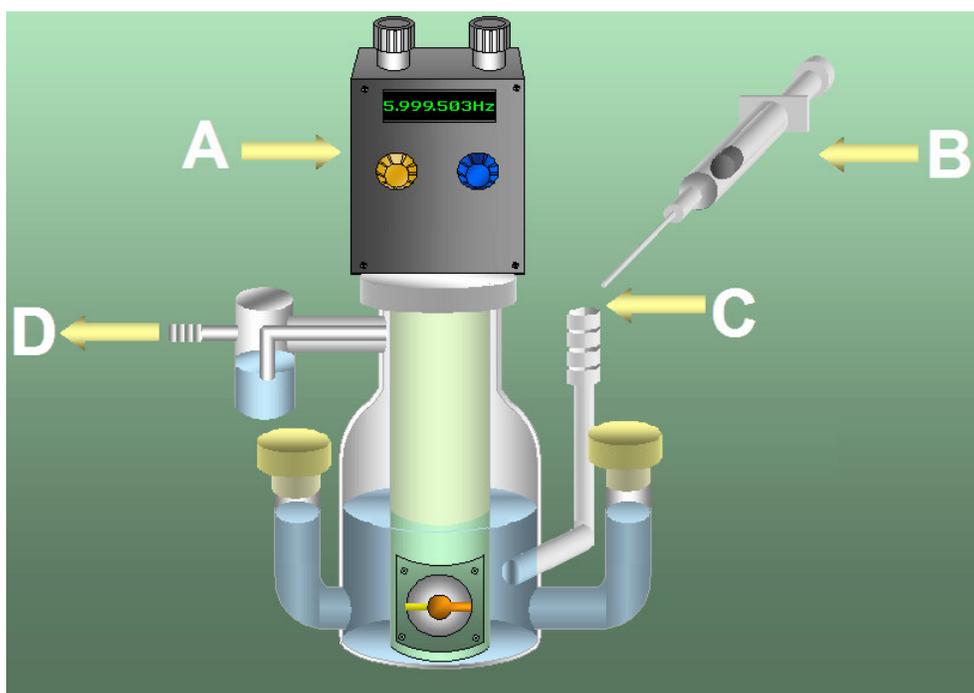


Fig.15B Representação do aparato utilizado nos estudos gravimétricos, onde A representa a **QCM** acoplada a célula, B o sistema de adição do **VCI**, C a entrada de N_2 e D a saída dos gases.

3.7-Ensaio de Infravermelho Rasante.

Os ensaios de gravimetria por **QCM** haviam demonstrado que os filmes **VCI** adsorvidos sobre as amostras de cobre, apresentavam espessuras da ordem de algumas bicamadas. Por isso para caracterizar os filmes adsorvidos tornou-se necessário o uso da técnica de **IV-Rasante**, pois esta técnica nos permite estudar filmes ultrafinos sobre substratos planos [20].

Estes ensaios foram efetuados no laboratório de **IV** do instituto de Química/UNICAMP. Após eletrodepositarmos os filmes de cobre, os guardamos em um recipiente contendo KOH $0,1 \times 10^{-3} \text{M}$. O ensaio consistiu em incidir sobre superfície da amostra um feixe de laser polarizado formando um ângulo de $\theta = 70^\circ$ com a normal à superfície (Figura 16).

Antes de executarmos os ensaios de **IV**, lavamos as amostras em água deionizada e as secamos com jateamento de N_2 . Realizamos então o ensaio de infravermelho e caracterizamos a amostra a qual utilizamos como referência.

Para o ensaio de caracterização do filme Inibidor reproduzimos o processo de limpeza descrito anteriormente. Posteriormente introduzimos as amostras em solução aquosa contendo **VCI-CHAB**. Em seguida enxaguamos a amostra com H_2O deionizada e secamos por jateamento de N_2 . Em seguida efetuamos o ensaio de **IV**.

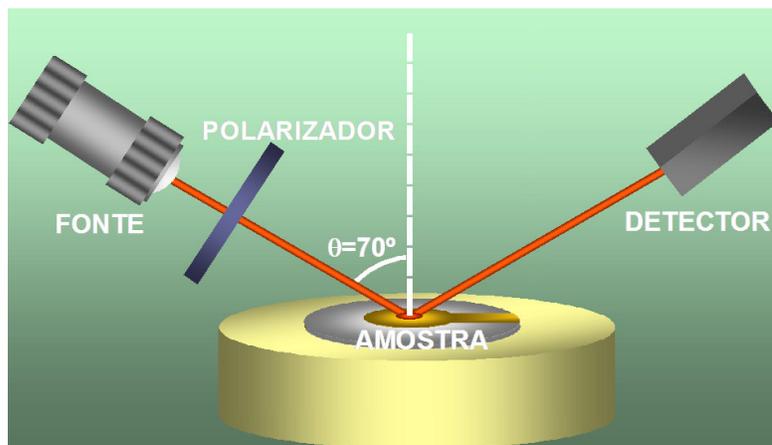


Fig.16 Ilustração do ângulo de incidência do Laser sobre a amostra de Cobre.

Capítulo-4

QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM)

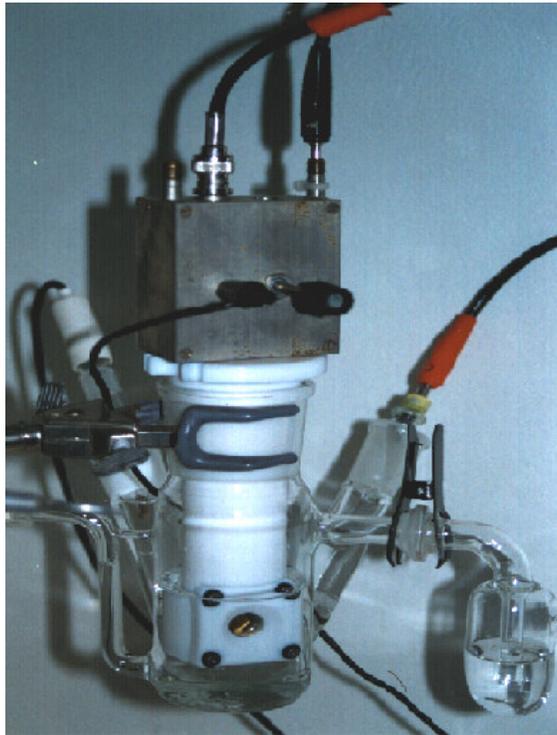


Fig.17 QCM (WE), acoplada aos eletrodos RE e CE.

4.1-Introdução.

Quando pressionado o cristal de Quartzo deforma-se e como resultado do rearranjo de sua rede cristalina, cargas opostas em suas faces são induzidas e conseqüentemente um campo elétrico é gerado. De maneira inversa, quando aplicado um potencial elétrico, o cristal sofre deformação em sua rede, cuja direção depende do sentido do campo elétrico. A este fenômeno damos o nome de Piezoelectricidade, ele fora observado em cristais de Quartzo primeiramente por Pierre e Jacks Curie em 1880 [31]. No caso do cristal de quartzo isto pode ser observado mediante um corte específico a $35^{\circ} 10'$ em relação ao seu eixo óptico (Figura 18), que chamamos corte AT.

Em 1959, G.Sauerbrey realizou o primeiro estudo gravimétrico a partir de um sistema baseado nas propriedades piezométricas de um cristal de Quartzo [35].

O aparato utilizado por ele recebera o nome a **QCM** (Quartz Crystal Microbalance), ou Microbalança de Cristal de Quartzo. Este sistema permite relacionar variações da frequência de ressonância do cristal, com as variações de massa rigidamente acopladas ao cristal [27, 28, 29]. Um modelo teórico foi proposto pelo próprio Sauerbrey para descrever o fenômeno.

Propomos neste trabalho a **QCM** como técnica para o estudo da inibição da corrosão do Cobre por **VCI**, pois esta técnica nos permite estudar simultaneamente variações de carga e massa sobre o eletrodo de Cobre. A sensibilidade de medida de variação de massa é da ordem de 0,3ng, que permite observar variações de massas da ordem de frações de monocamadas do eletrodo.

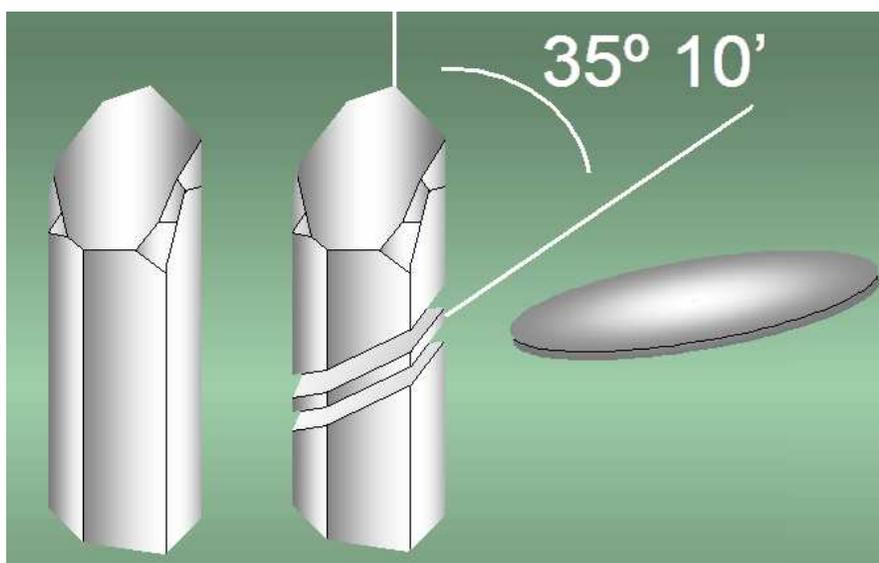


Fig.18 Representação do corte AT de $35^{\circ}10'$ em relação ao eixo óptico do cristal

4.2-Composição da QCM.

A **QCM** é composta de um circuito oscilador acoplado a um disco de cristal de Quartzo em corte AT $35^{\circ}10'$ (Figura 18) [10, 16, 17,], de $L=0,3$ mm de espessura, em cujas faces são depositadas filmes de ouro (eletrodos) de $L=1\mu\text{m}$ de espessura (figura 19).

Neste trabalho utilizamos um cristal da “KVG Germany”, de frequência de ressonância $f_0 = 6\text{MHz}$. A sensibilidade teórica do cristal é de $3,58\text{ ng/1Hz}$ ou $278\text{ Hz}/\mu\text{g}$.

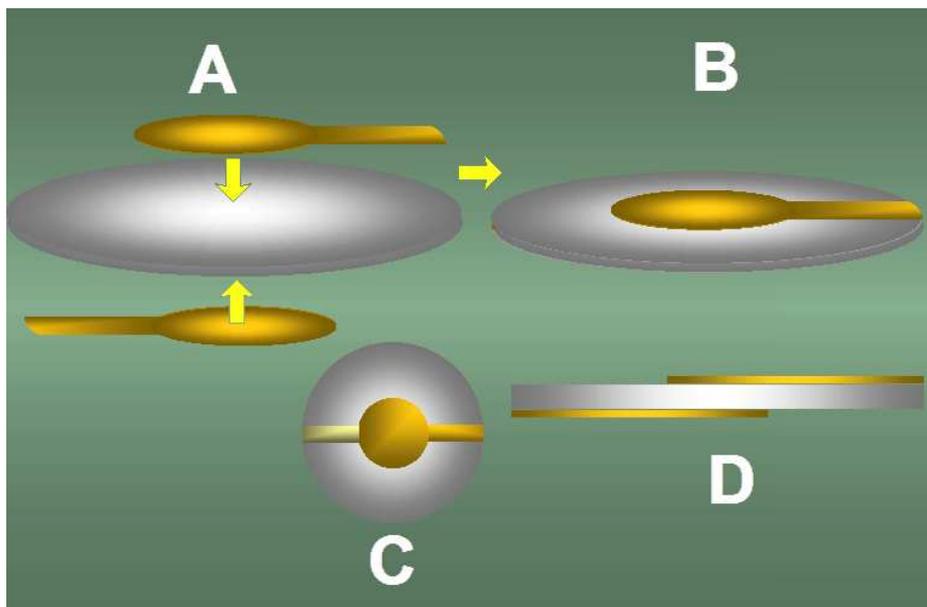


Fig.19 Representação do cristal da QCM, onde (A) ilustra a disposição dos filmes de Ouro, (B), o Cristal com os filmes de ouro depositados, (C) a seção transversal do cristal e (D) visão frontal do cristal.

Somente uma de suas faces do cristal fica exposta ao ambiente ao qual se pretende estudar (figura 20). As áreas do cristal recobertas pelo filme de Ouro são então utilizadas como eletrodos.

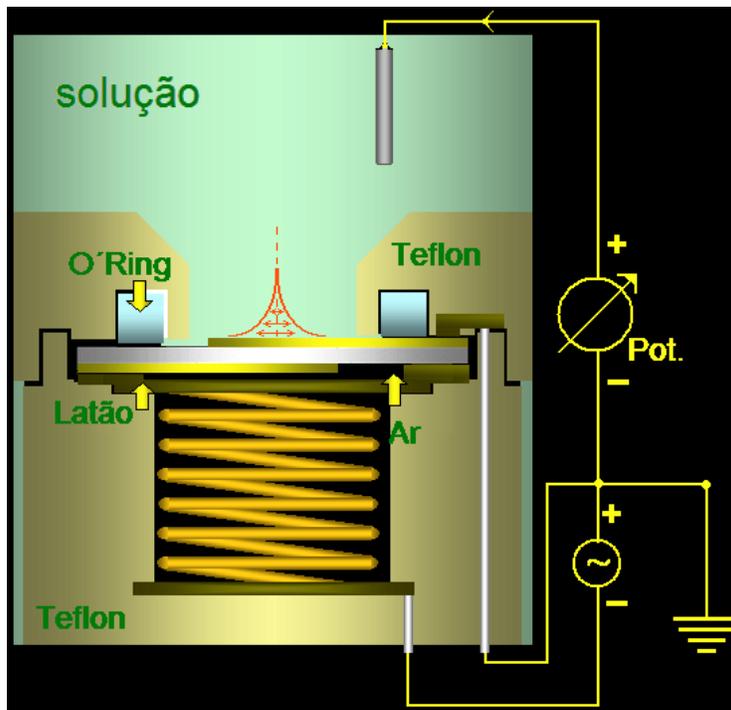


Fig.20 Modelo esquemático da **QCM** acoplada ao potenciostato.

Uma corrente elétrica circula sob uma das faces do cristal, induzindo na outra face cargas opostas. Isto provoca uma deformação orientada na rede cristalina conforme o sentido do campo elétrico aplicado (Figura 21). Com o uso de um oscilador eletrônico, faz-se com que o cristal oscile em sua frequência de ressonância f_o [10, 16,17].

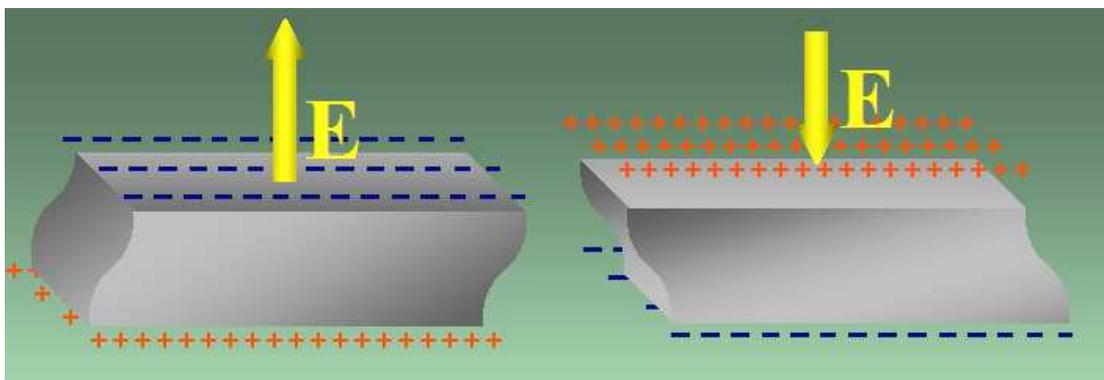


Fig. 21 Representação de uma cessão de um cristal, demonstrando a dependência de sua deformação em função do sentido do campo elétrico.

4.3-Modelo de Sauerbrey

Uma variação de massa sobre o eletrodo em contato com o meio se traduz em uma variação em f_0 . Esta variação de massa é relacionada com a variação na frequência de ressonância, (representada por Δf) pela equação de Sauerbrey. A dedução desta equação encontra-se descrita no Apêndice 2A.

Para os casos em que se consideram filmes rígidos adsorvidos sobre o cristal, utilizamos a equação de Sauerbrey [17]. Que relaciona a variação na frequência do cristal Δf , com a frequência inicial (f_0) o módulo de cisalhamento do cristal (μ) (para o nosso cristal é de $\mu=2,97 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$), a densidade do cristal (ρ) (no caso $\rho=2,648 \text{ g/cm}^3$) a área do eletrodo (A) $A=0,28 \text{ cm}^2$ e a variação da massa (Δm):

$$\Delta f = -2 f_0^2 \frac{1}{\sqrt{(\rho\mu)A}} \Delta m \quad \text{Eq:(8)}$$

4.4-Modelo de Kanazawa.

Não se esperava que a **QCM** oscilasse em ambientes líquidos devido ao amortecimento provocado pelo mesmo. Utilizando osciladores mais potentes conseguiu-se fazer com que a **QCM** operasse em ambientes fortemente viscosos.

A variação de f_0 causada por diferentes líquidos Newtonianos, pode ser descrita pela equação de Kanazawa. Cujas deduções estão demonstradas no Apêndice 2B

O modelo proposto por Kanazawa, descreve as variações de frequência de ressonância do cristal devido ao acoplamento viscoso de líquidos Newtonianos sobre a superfície do cristal [33].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_1 \eta_1}{\pi \rho \mu}} \quad \text{Eq: (9)}$$

Na Equação 08, (η_1) e (ρ_1) são respectivamente viscosidade e densidade do líquido [16]:

A figura 22. Ilustra o comportamento da frequência de ressonância (f_0) em função do tempo para a **QCM** submetida a diversos meios. Nela descrevemos os diferentes processos ocorrentes na interface cristal/meio. Observamos em (I) a **QCM** imersa em um Líquido hipotético (A). O sistema oscila em uma frequência f_0 constante, a frequência muda em $T=5s$ quando o sistema é imerso em um meio mais viscoso (B), a solução $H_2SO_4+CuSO_4$ (solução de depósito).

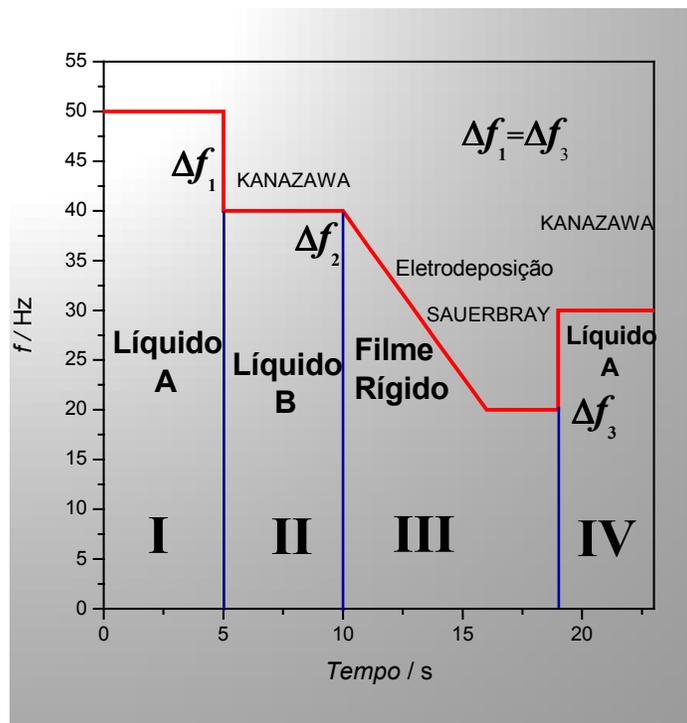


Fig.22 A figura ilustra a variação de frequência em função do tempo, para **QCM**, em diversos meios. E serve para ilustrar os modelos de Sauerbrey e Kanazawa, que as descrevem.

A queda na frequência está relacionada a um aumento na viscosidade do meio que dificulta a oscilação do sistema e o torna mais “pesado”. Afere-se então uma variação de frequência Δf_1 cuja descrição é prevista pela equação de Kanazawa, esta variação se deve basicamente à diferença de densidade e de viscosidade entre os dois Líquidos A e B.

Na fase (II), temos o sistema imerso em solução. A frequência de oscilação constante. Em $T=10s$ começa-se a eletrodepositar um filme de cobre fase (III). Observa-se um decréscimo linear da frequência de oscilação, decorrente do aumento de massa no cristal Δf_2 .

Neste processo temos o depósito de um filme rígido. A variação de frequência é calculada pela equação de Sauerbrey. Em $T=16 s$, interrompe-se a deposição do filme e a frequência se estabiliza.

Na fase (IV) a **QCM** é novamente exposta ao líquido (A) em $T=16 s$. Portanto tem-se um aumento da frequência Δf_3 descrita pela Equação de Kanazawa.

Capítulo-5

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO- IV

5.1-Introdução

A Espectroscopia de Infravermelho (**IV**) é uma ferramenta muito difundida hoje no meio científico, principalmente graças a sua relativa simplicidade e rápida obtenção de resposta.

Através da Espectroscopia de Infravermelho Rasante, podemos obter informações importantes, tais como, grupos funcionais e tipos de ligações presentes nos compostos os quais analisamos. Como todas as técnicas espectroscópicas, a (**IV**) baseia-se na interação entre uma onda eletromagnética e os átomos ou seus aglomerados (moléculas), o que proporciona-nos um valioso método de determinação de compostos.

A radiação infravermelha não é suficiente para excitar elétrons como, por exemplo, radiação Ultravioleta, porém provoca aumento considerado na amplitude de vibrações das ligações covalentes, isto nos permite identificar quais grupos funcionais absorverão a radiação infravermelha, pois de forma bem específica apresentarão vibrações em regiões características do espectro infravermelho, podemos dizer que estas vibrações serão quantizadas, como resposta, teremos picos característicos a cada grupo funcional e ligações presentes [18].

5.2 Espectrômetro de Infravermelho.

Um Espectrômetro de Infravermelho Rasante consiste basicamente de um emissor de infravermelho (Lazer), que incide a um ângulo muito pequeno sobre uma amostra a qual pretendemos analisar. A radiação transmitida é comparada com um segundo feixe, o chamado feixe de referência. Todas as mudanças de frequência absorvidas pela amostra serão evidenciadas quando forem comparados os feixes. Isto então é registrado na forma de um gráfico que apresentará os picos referentes à região do infravermelho a qual houve a absorção, mostrando a absorbância versus comprimento de onda. A localização de um pico característico de absorção, no Infravermelho, pode ser especificada em unidades relacionadas à frequência por seu número de onda ($\bar{\nu}$), medido em

centímetros recíprocos (cm^{-1}), ou pelo seu comprimento de onda (λ) em (μm) micrometros. Número de onda, ($\bar{\nu}$) pode ser entendido como sendo o número de ciclos de uma onda ao longo de cada centímetro do feixe de luz, e o comprimento de onda (λ) é a distância entre as duas cristas da onda que se propaga, isto se relaciona a equação

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\mu\text{m}^{-1}) \quad \text{Eq: (10)}$$

Para ilustrar o fenômeno das vibrações que ocorrem entre as ligações covalentes, considere que:

As ligações covalentes são como molas que unem os átomos. Estas vibrações por sua vez só ocorrerão em frequências bem definidas, desta forma os átomos ligados covalentemente, possuem apenas certos níveis de energia vibracional, ou seja, estes níveis são quantizados.

A excitação de uma molécula (aglomerado de átomos fortemente ligados), de um nível vibracional para o outro só ocorrerá quando o composto absorver a radiação infravermelha de uma energia particular, relacionando um certo comprimento de onda ou uma certa frequência, pois $\Delta E = h\nu$.

As moléculas podem vibrar de várias maneiras. Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem sofrer uma vibração de estiramento, onde os átomos se movem para frente e para trás, como se estivessem presos por uma mola como mostra a fig.23 [18].

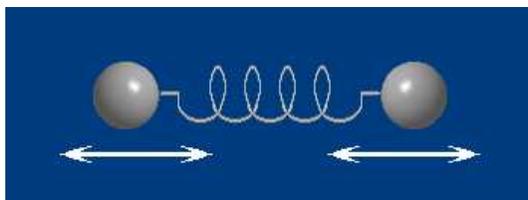


Fig.23 Ilustração da Vibração de Estiramento entre dois átomos.

Três átomos podem sofrer devido a sua configuração outros diferentes tipos de estiramento como mostram as figuras 24A, B, C e D..

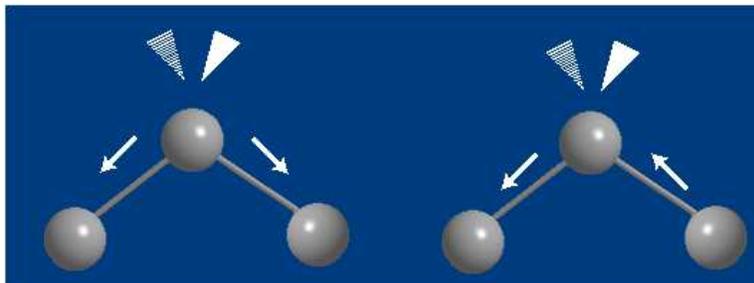


Fig.24A Estiramento simétrico. **Fig.24B** Estiramento Assimétrico

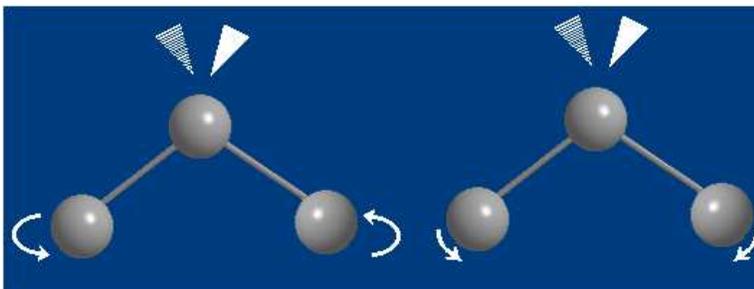


Fig.24C Torção

Fig.24D Deformação ou cisalhamento.

Em um espectro de infravermelho a frequência de uma dada vibração está diretamente relacionada a dois fatores que são de total importância.

1 Massa dos átomos ligados.

Átomos leves vibrarão em frequências maiores que os mais pesados.

2 Rigidez relativa da ligação.

Se os átomos apresentarem como no caso dos hidrocarbonetos, ligações triplas, duplas e simples, a de maior frequência de vibração será a tripla e depois a dupla e por último a simples.

Todos os hidrocarbonetos apresentam absorção na região $2800-3300\text{cm}^{-1}$, isto está associado às vibrações de estiramento entre carbono e hidrogênio. As ligações C-H envolvendo carbonos com hibridização sp são mais fortes que as sp^2 , que por sua vez é mais forte que as de sp^3 .

$$\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$$

Porém nem todas as vibrações moleculares resultam na absorção de Energia Infravermelha, para que isto ocorra, o momento de dipolo das moléculas envolvidas, deve variar durante a vibração.

Os espectros de absorção de aminas primárias, como é o caso do Cicloamina presente no **VCI-CHAB**, são caracterizados por picos presentes nas regiões entre 3,3-3,500 μm , resultado das vibrações de estiramento entre N-H livres. Já o ácido carboxílico (Ácido Benzoico), apresenta picos característicos na região entre 1,63-1,78 μm [19, 20, 21].

Capítulo-6

RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos através das técnicas de **QCM** e **IV** faremos uma breve discussão sobre os resultados, e sobre os problemas encontrados no decorrer do trabalho.

6.1-Corrosão do cobre e inibição.

Primeiramente realizamos medidas em solução aquosa de KOH. Estas objetivaram demonstrar o efeito da passivação em filmes de cobre: a formação de um filme de oxido CuO inibidor como apresentado no Capítulo 2.

Demonstramos este efeito na figura 25. No intervalo de tempo $T=0s$ e $T=2930s$ não ha. variação apreciável de massa no eletrodo. Apenas no inicio do processo ($T=0s$ e $T=40s$), há uma pequena variação ($\Delta f=30Hz$ ou $\Delta m=108ng$) devido à formação de CuO (diagrama de Pourbaix).

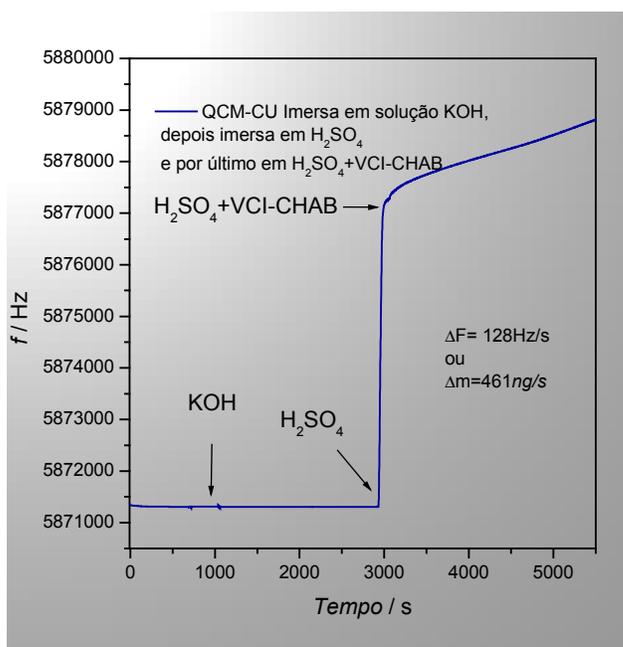


Fig.25 Apresentando a curva geral para imersão da QCM em meio Básico, ácido e ácido+VCI-CHAB, respectivamente em $T=25^{\circ}C$, Na presença de O_2 .

Na seqüência retiramos a **QCM** e a imergimos em solução ácida sem interromper a medida. Em $T=2930s$, observamos uma perturbação do sistema seguida de uma perda de massa decorrente da corrosão em meio ácido, Registrou-se uma $\Delta f=5298Hz$ num intervalo de tempo de $\Delta T=45s$, o que

corresponde a uma taxa de $\Delta f/\Delta T=117,7\text{Hz/s}$. Isto se traduz em uma perda de massa de $m=-19\mu\text{g}$, a uma taxa de $\Delta m/\Delta T=423\text{ ng/s}$ (42 monocamadas/s).

A corrosão é caracterizada por um aumento brusco na frequência de oscilação do sistema. É importante observarmos que numa região próxima a $T=2930\text{s}$ temos uma queda brusca da variação de frequência seguida de uma alta repentina. Isto ocorre devido a uma maior densidade da solução ácida. Segue-se a corrosão do cobre que aumenta gradativamente, chegando a uma taxa de $\Delta m/\Delta T=423\text{ ng/s}$, conforme se observa na figura 26. O período inicial pode ser explicado pela eliminação da camada de CuO , formada anteriormente.

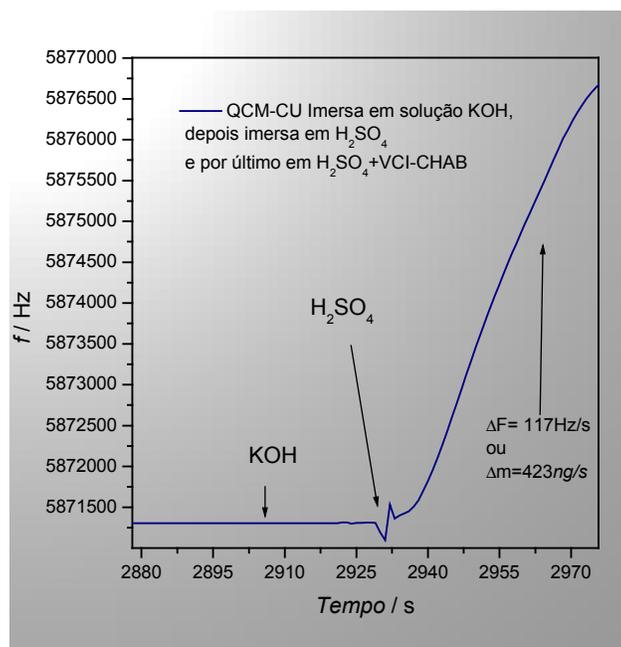


Fig.26 Ampliação do Gráfico de variação de frequência em função do tempo entre os intervalos $T=2880\text{s}$ a $T=2970\text{s}$, para QCM-Cu em diversas soluções em $T=25^\circ\text{C}$.

No instante $T=3055\text{s}$, aplicamos o **VCI** (100 μl em 60ml de solução). Os resultados obtidos mostram a ação do **VCI** como redutor da taxa de corrosão, que passa de $\Delta m/\Delta T=423\text{ ng/s}$ para $\Delta m/\Delta T=2,1\text{ng/s}$. Estes resultados mostram que o **VCI** diminuiu a taxa de corrosão. No entanto, não podemos determinar a massa real de **VCI** adsorvida, pelo fato de que o acréscimo de massa de **VCI** estar sendo

encoberto pelo decréscimo de massa de cobre decorrente da corrosão (Figura 27).

Outros experimentos foram feitos aplicando-se o **VCI** da mesma forma, em meio Básico. Os resultados não registraram aumento de massa. Portanto não observamos adsorção de **VCI**.

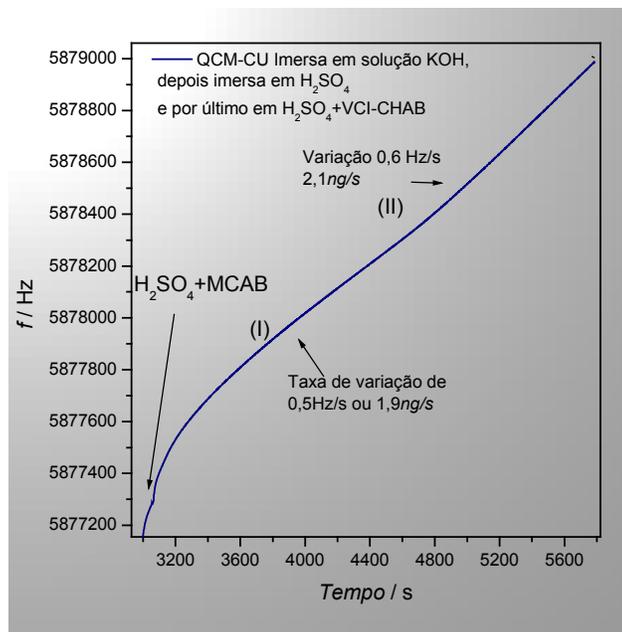


Fig. 27 Gráfico de variação de frequência em função do tempo, para **QCM-Cu** após a imersão em solução ácido +**VCI**, a $T=25^{\circ}\text{C}$.

Para medir a massa de **VCI** adsorvida no eletrodo de Cobre, realizamos Ensaio de Gravimetria em amostras de Cobre imersas em H₂SO₄ na presença de N₂. Com a adição de **VCI**. Nestas condições, toda variação de frequência detectada está forçosamente relacionada à adsorção do filme **VCI** na superfície do eletrodo de Cobre.

Mesmo na presença de N₂ não conseguimos impedir uma pequena corrosão do Cobre. A taxa de corrosão diminuiu para $\Delta m/\Delta T=0,33\text{ng/s}$ (Figura 28(I)).

Em $T \approx 4000$ s, adicionamos **VCI** à solução. Observamos um aumento de frequência de $\Delta f = 5$ Hz durante $T = 11$ s a taxa de $\Delta f / \Delta T = 0,5$ Hz/s, (detalhe figura 29). Seguiu-se uma queda de $f = -26$ Hz a uma taxa de $\Delta f / \Delta T = 2,8$ /s, durante os $T = 9$ s seqüentes. A variação de massa de $\Delta m = -43$ ng ($\Delta f = -8$ Hz), corresponde à massa de filme **VCI** adsorvida sobre o cobre (Fig. 28(II) e 29).

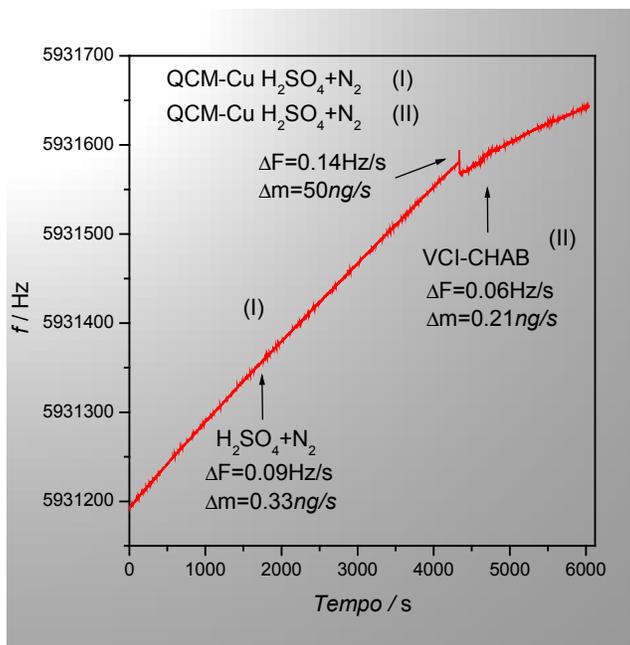


Fig.28 Gráfico de varejão de massa em função do tempo, para QCM-Cu após a imersão em H₂SO₄, na ausência de O₂, a T=25°C.

Em seguida observa-se a diminuição na taxa de corrosão, que estabiliza para $T > 6000$ s.

Posteriormente adicionamos a mesma quantidade de VCI à solução em $T = 1500$ s (Figura 30). (A escala de tempo tem um "off-set" de -6000s). Há uma variação de frequência semelhante: um aumento inicial da frequência por um período de $T = 11$ s a uma taxa de $\Delta f / \Delta T = 0,6$ Hz/s seguido de uma queda de $\Delta f = -14$ Hz a uma taxa de $\Delta f / \Delta T = -1,5$ Hz/s. Depois disso, a taxa de corrosão mantém-se constante em $\Delta f / \Delta T = 0,02$ Hz/s.

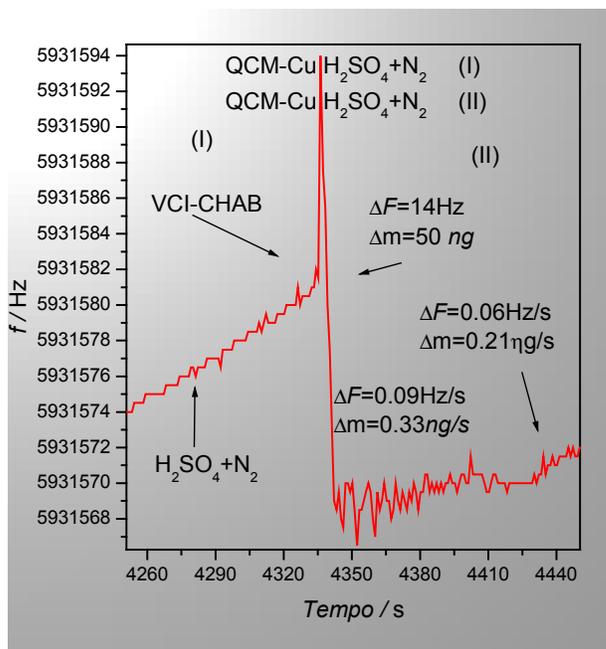


Fig.29 Detalhe do Gráfico de varejão de massa em função do tempo, para QCM-Cu após a imersão em H_2SO_4 , na ausência de O_2 , a $T=25^{\circ}C$.

Com as seqüentes adições de **VCI**, o processo de queda e aumento da frequência de ressonância se repete cada vez com menor intensidade, mas a taxa de corrosão se mantém constante em $\Delta f/\Delta T=0,02Hz/s$ independente da adição de **VCI**.

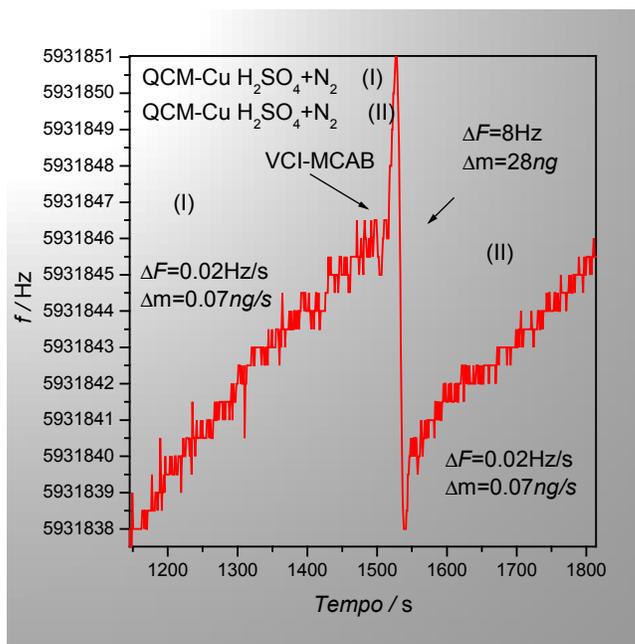


Fig.30 Gráfico de variação de massa em função do tempo, para QCM-Cu após a imersão em H_2SO_4 , na ausência de O_2 , a $T=25^{\circ}C$.

Em um trabalho paralelo ao estudo da corrosão/inibição por **VCI**, estudamos a adsorção de um surfactante, o **SDS** (Dodessilsulfato de sódio). Quando em baixas concentrações o **SDS** ioniza da mesma maneira que um sal, de modo que, presentes no meio, estarão anions de **SDS** (**SDS⁻**) e cátions de sódio sulfatados [25].

Adicionamos por três vezes o **SDS** em concentrações 10^{-3} M em água deionizada Mili-Q. Após a primeira adição de **SDS** observou-se uma elevação da frequência de ressonância ($\Delta f=5$ Hz), seguida de um decaimento ($\Delta f=-9$ Hz). A seqüente adição de **SDS** reproduziu o mesmo padrão (elevação de $\Delta f=+4$ Hz e decaimento de $\Delta f=-7$ Hz). A terceira adição seguiu o mesmo padrão de comportamento, porém, os valores de elevação e decaimento foram $\Delta f=3$ Hz e $\Delta f=-11$ Hz respectivamente (Fig. 31).

As elevações correspondiam a diminuições da massa sobre a **QCM**. Concluimos que o **SDS** deixava a **QCM** mais leve quando adsorvido, pois a adsorção no metal pela parte hidrofílica da molécula, expunha ao meio líquido a parte hidrofóbica, estabelecendo um isolamento entre a superfície do eletrodo e o meio. Isto provocou um desacoplamento das moléculas de água o que tornou a **QCM** mais leve. A seqüente queda da frequência foi resultado do novo acoplamento das partes hidrofóbicas do **SDS** com as partes conectadas ao eletrodo e a conseqüente formação de uma Bicamada de **SDS**. A formação desta Bicamada foi confirmada através de estudos feitos com Microscopia de Força Atômica (**AFM**).

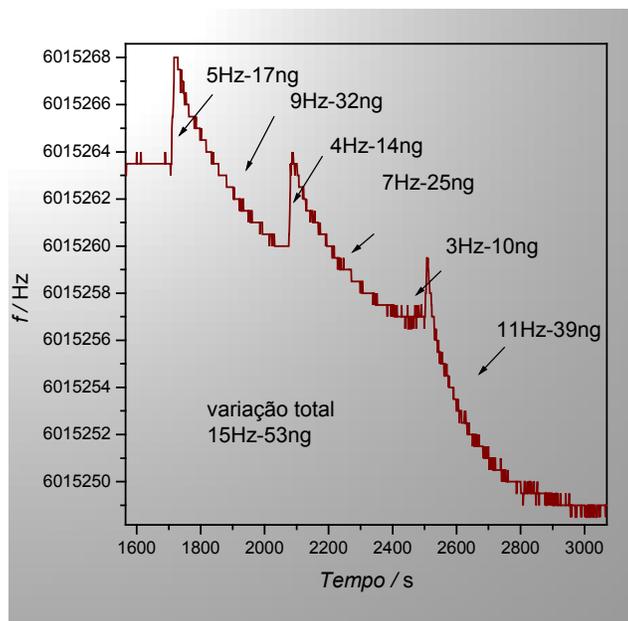


Fig.31 Gráfico de variação de Frequência em função do tempo, para QCM-Au após adições sucessivas de SDS, em solução H_2O , a $T=25^{\circ}C$.

Os resultados obtidos nos estudos com **VCI** são semelhantes aos obtidos para a adsorção de **SDS**. Baseados nestes resultados propomos um modelo do mecanismo de adsorção dos filmes de **VCI** sobre o eletrodo de Cobre:

De forma semelhante ao **SDS** o **VCI** encontra-se dissociado na solução. Suas moléculas são compostas por um cátion (Amina) e um ânion pouco ionizado (Benzoato) [30]. A superfície do Cobre encontra-se polarizada pelas reações de formação de Cu^{++} em $U \approx 0,15V$. Inicialmente temos o eletrodo imerso em ambiente ácido (Figura 32A). Após a adição de **VCI-CHAB** temos a possível adsorção do anion Benzoato sobre o eletrodo, provavelmente o anel Benzênico deposita-se paralelamente a superfície, como descrito na referência [30] (Figura32 B). Isso explicaria o aumento da frequência inicial (figura 28, 29, 30,).

Em seguida teríamos seqüências de Aminas e Benzenos acoplado-se paralelamente uns sobre os outros [30] (Figura 33A)

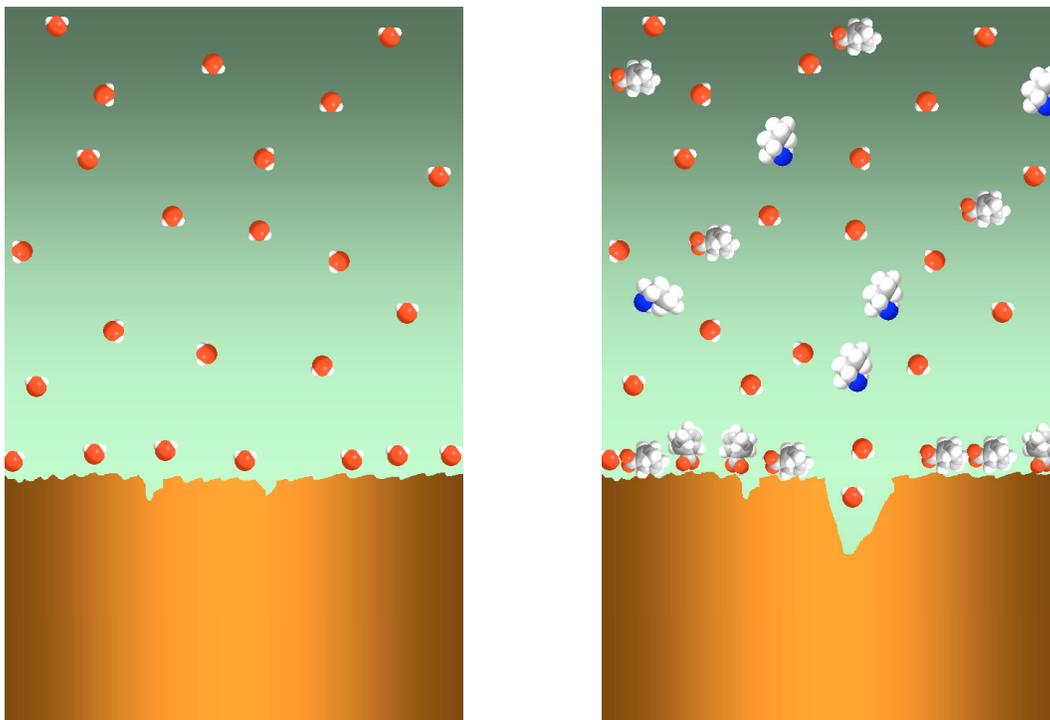


Fig.32A Ilustração da superfície de Cobre em solução ácida com pequena corrosão em **Fig.32B** Modelo proposto de deposição do filme inibidor, com a adsorção dos ânions Benzoato.

A estrutura real é difícil de prever. Porém, diante dos resultados obtidos, constatamos que o **VCI** adsorveu em regiões específicas da superfície. A cada adição de **VCI** tivemos uma taxa de corrosão diminuída. Após a terceira adição a taxa se manteve constante. As partes não cobertas continuaram a corroer. Registrou-se a cada adição de **VCI** um aumento de massa, porém a taxa de corrosão permaneceu inalterada independentemente da concentração de **VCI**, o que nos sugere que as demais adsorções ocorrem sobre as primeiras camadas de **VCI**.

Se for verificada a formação deste filme com poros, podemos prever que o eletrodo sofrerá corrosão apenas nestes poros. Esta corrosão é do tipo "Pitting" (Figura 33B). As Partes cobertas pelas estruturas moleculares funcionarão como Catodo e as regiões desprotegidas do metal serão o anodo [11, 22, 23] (figura 33B).

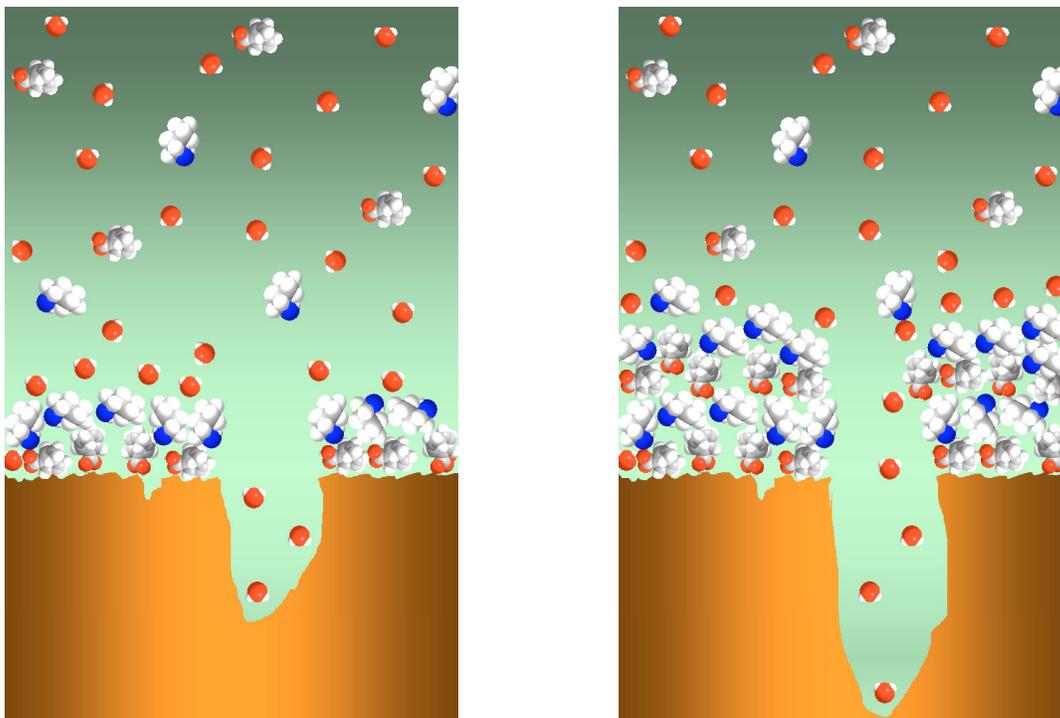


Fig.33A Ilustração de seqüências de Aminas e **Fig.33B** Formação do filme ordenado de **VCI** e Benzenos acoplam-se paralelamente uns sobre os outros. ataque corrosivo por "Pitting Corosion".

6.2-Resultado do Infravermelho.

Analisando os filmes de **VCI** pela Técnica de **IV**, podemos caracterizar o filme formado sobre a **QCM**. Estes ensaios consistiram em aplicar o **VCI** em fase líquida, adicionando-o em H₂O destilada. Posteriormente as amostras eram inseridas na solução H₂O+**VCI**. Após **T=300s** eram retiradas e secas por jateamento de N₂. Em seguida fazia-se os ensaios de **IV**.

Observamos a formação de um filme cristalino sobre a mostra de Cobre. Este filme podia ser facilmente removido, bastando para isto lavar a superfície com água.

Primeiramente, supomos que o filme formado podia ser um Éster. Os ésteres são subprodutos da reação entre Álcool e Ácido Carboxílico (A solução **VCI** utilizada neste trabalho era composta de Etanol à concentração 50%). Estes compostos em geral são voláteis devido a sua baixa pressão de vapor.

Associamos então a sua volatilidade a propriedade dos filmes **VCI**. Porém esta hipótese foi descartada. Os experimentos de **IV** demonstraram a ausência de Ésteres, confirmando apenas a presença dos grupos Amina e Ácido Carboxílico.

Para melhor interpretação dos resultados, o gráfico foi dividido em três figuras, 34, 35 e 36 respectivamente.

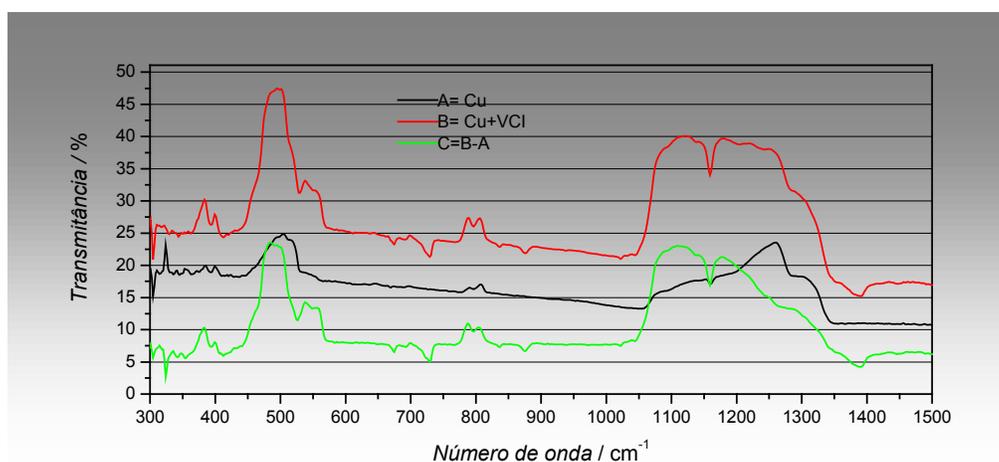


Fig.34 Curvas de Infravermelho, Transmittância/ Número de onda, apresentando, para A (superfície de cobre eletrodepositado sobre Ouro (QCM)), e B (filme VCI-CHAB), sobre o cobre, na região entre 300 e 1500 cm^{-1} .

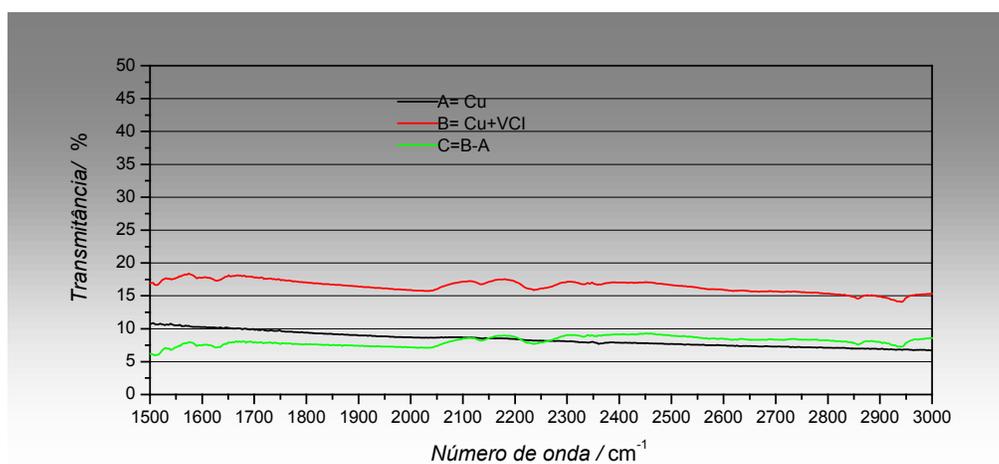


Fig.35 Curvas de Infravermelho, Transmittância/ Número de onda, apresentando, para A (superfície de cobre eletrodepositado sobre Ouro (QCM)), e B (filme VCI-CHAB), sobre o cobre, na região entre 1500 e 3000 cm^{-1} .

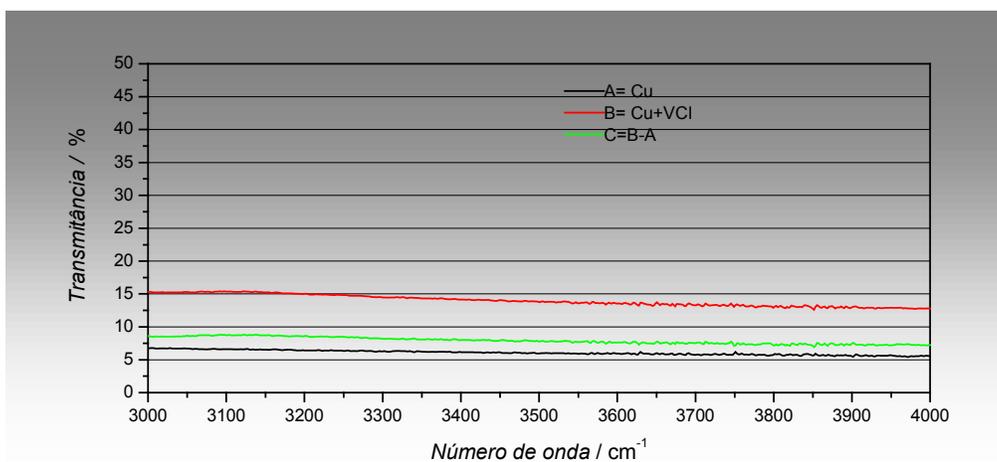


Fig.36 Curvas de Infravermelho, Transmitância/ Número de onda, apresentando, para A (superfície de cobre eletrodepositado sobre Ouro (QCM)), e B (filme VCI-CHAB), sobre o cobre, na região entre 3000 e 4000 cm^{-1} .

O gráfico que apresenta todos os resultados referentes aos ensaios de **IV** em fase líquida é apresentado na figura 37.

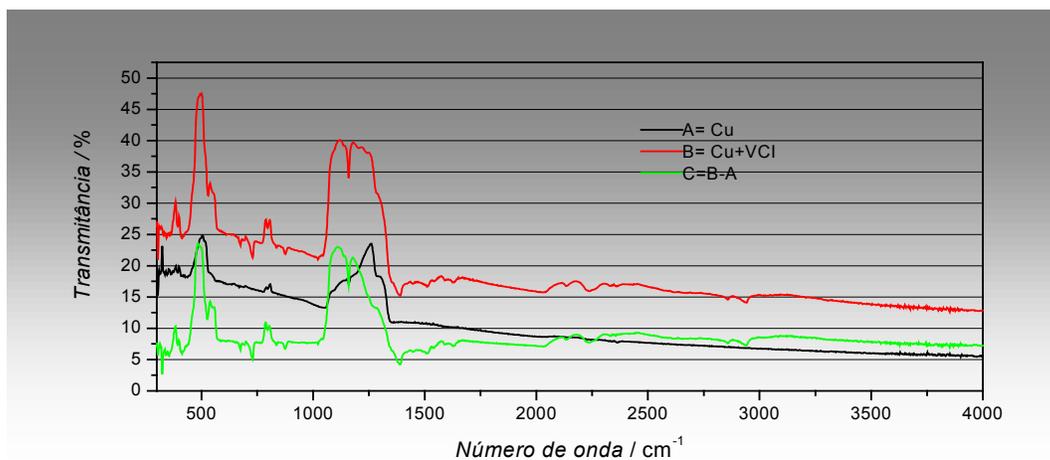


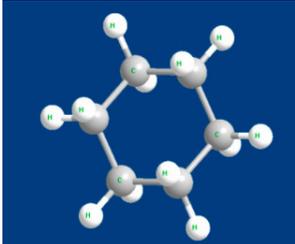
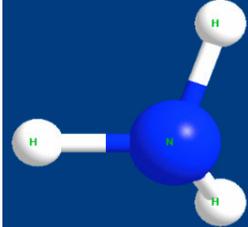
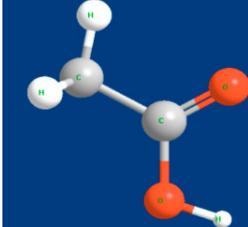
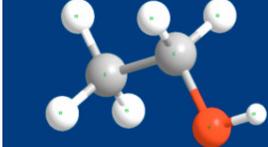
Fig.37 Curvas de Infravermelho, Transmittância por Número de onda, apresentando, para A (superfície de cobre eletrodepositado sobre Ouro (QCM)), e B (filme VCI-CHAB), sobre o cobre.

Os resultados obtidos confirmaram que os filmes solidificados sobre a superfície da amostra de Cobre, tratavam-se efetivamente dos compostos Cicloamina e Ácido Carboxílico, portanto a hipótese da formação de um filme composto por Ésteres como previmos anteriormente, foi descartada. Não foi possível determinar a presença de compostos Ésteres.

Efetuamos diversos procedimentos de aplicação de **VCI** em fase vapor. Os Experimentos consistiram em inserir as amostras de Cobre em um recipiente contendo **VCI**. Posteriormente, aquecemos o recipiente a 50°C. Depois de **T=900s**, retiramos a amostra e efetuamos os ensaios de infravermelho.

Comparamos os resultados dos experimentos em fase vapor com os experimentos em fase líquida e o resultado obtido foi que os ensaios em fase vapor não demonstraram a presença dos compostos **VCI** e, portanto não conseguimos identificar os filmes formados.

As interpretações dos picos referentes aos compostos presentes amostra, e apresentados na figuras 37, são apresentados na tabela 2. Nela estão dispostos os principais compostos presentes no filme **VCI** aplicado.

Grupo funcional	Estrutura	Responsável	N ^a de Onda cm ⁻¹
CicloHexil		C-C	2853-2962
Amina		NH ₃	3300-3500
Ácido Carboxílico		C=OOH	1710-1780
Etanol		C-OH	3590-3650
Benzeno		C=C C-C	1630-1780

Tab.2 Apresentação das regiões de picos característicos dos compostos identificados nos ensaios de IV.

Capítulo-7

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a **QCM** pode ser utilizada como técnica no estudo da corrosão/inibição do Cobre em ambiente líquido na presença de **VCI**. A resposta do sistema às perturbações nele provocadas pode ser constatada muito rapidamente, o que não é possível por outras técnicas.

Conseguimos determinar a massa de **VCI** adsorvida bem como a taxa de corrosão (principal parâmetro aplicado para estudos de corrosão em metais) com muito mais precisão que as técnicas convencionais. Outra informação importante adquirida com a **QCM** é relativa à dinâmica de formação do filme de **VCI** sobre o eletrodo de Cobre. Isto permite ampliar as possibilidades de estudo da dinâmica de adsorção de surfactantes e sua influência em reações de corrosão de metais.

Caso seja confirmada a formação da "*Pitting Corrosion*" em um trabalho a ser realizado. Este também será um dado importante, pois este tipo de corrosão é difícil de ser detectado por outras técnicas.

Apêndice-1

EQUAÇÃO DE NERNST

Nesta secção vamos demonstrar com um exemplo prático, como podemos deduzir a equação de Nernst.

Porém, inicialmente, necessitamos do conceito de potencial Eletroquímico $\bar{\mu}$, que nada mais é do que as somas dos potenciais elétrico e químico [13,32].

Podemos definir, por exemplo, o potencial químico de uma dada espécie i na fase α , como:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad \text{Eq: (1.00)}$$

ou:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i + z_i F \phi^\alpha \quad \text{Eq: (1.01)}$$

onde $\bar{\mu}_i^\alpha$ = Potencial Eletro-Químico, $\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i$ = Potencial Químico, $z_i F \phi^\alpha$ = Potencial Elétrico.

Portanto, se no sistema em questão não há cargas envolvidas, podemos considerar uma igualdade entre potencial eletroquímico e potencial químico, tal como a equação 1.02.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha \quad \text{Eq: (1.02)}$$

Podemos deduzir esta expressão de diversas formas, no entanto, vamos nos fixar a um caso específico em que uma fase pura contém atividade unitária ($a=1$), neste caso temos:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} \quad \text{Eq: (1.03)}$$

onde $\mu_i^{0,\alpha}$ é o potencial químico padrão na fase α . Para um metal, o efeito da atividade pode ser negligenciado. O potencial eletroquímico para um metal, portanto será igual à energia dos elétrons no nível de Fermi, E_F .

$$\bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{0,\alpha} - F \phi^\alpha \quad \text{Eq: (1.04)}$$

Para espécies i em equilíbrio entre duas fases α e β , temos:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{Eq: (1.05)}$$

Uma vez que temos estes conceitos, podemos aplicá-los a um exemplo prático. Consideraremos então um experimento real, imaginemos uma célula eletroquímica (figura 38), onde uma reação eletroquímica está ocorrendo espontaneamente e elétrons estão sendo transferidos.

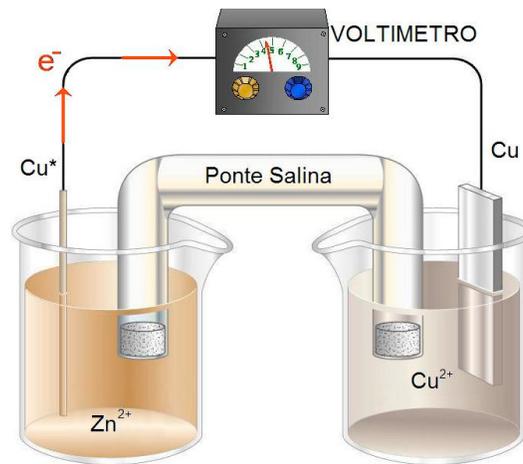
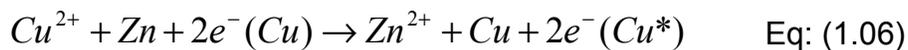


Fig.38 Representação de uma célula eletroquímica, conectada a um voltímetro.

Nesta reação para o íon oxidados e reduzidos os elétrons envolvidos são dois. Podemos descrever a reação existente pela seguinte equação:



Ou seja, o Cobre sofre redução enquanto o zinco se oxidação. É possível identificar os elétrons transferidos, com o potencial químico do eletrodo do qual eles originam, com isto podemos reescrever esta equação na forma de potencial eletroquímico. O que para o equilíbrio será:

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{aq} + \bar{\mu}_{\text{Zn}}^{Zn} + 2\bar{\mu}_e^{Cu} \rightarrow \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{aq} + \bar{\mu}_{\text{Cu}}^{Cu} + \bar{\mu}_{\text{Cu}}^{Cu} + 2\bar{\mu}_e^{Cu^*} \quad \text{Eq: (1.07)}$$

Reescrevendo 1.07, temos:

$$2\bar{\mu}_e^{Cu} - 2\bar{\mu}_e^{Cu^*} = 2 \left(\mu_e^{0,Cu} - \mu_e^{0,Cu^*} - F\phi^{Cu} - \mu_e^{0,Cu} + F\phi^{Cu^*} \right) \quad \text{Eq: (1.08) Eq: (1.08)}$$

Subtraindo os termos $\mu_e^{0,Cu}$ da equação 1.09 temos:

$$2(\bar{\mu}_e^{Cu} - \bar{\mu}_e^{Cu*}) = -2F(\phi^{Cu} - \phi^{Cu*}) \quad \text{Eq: (1.09)}$$

Onde U_{cel} é a força eletromotriz da Célula, que por sua vez é igual à diferença de potencial elétrico entre Cu e Cu*, ou seja:

$$U_{cel} = \phi^{Cu} - \phi^{Cu*} \quad \text{Eq: (1.10)}$$

Substituindo a equação 1.10 em 1.09, temos:

$$2\bar{\mu}_e^{Cu} - 2\bar{\mu}_e^{Cu*} = 2FU_{cel} \quad \text{Eq: (1.11)}$$

$$2FU_{cel} = \bar{\mu}_{Cu^{2+}}^{aq} + \bar{\mu}_{Zn}^{Zn} - \bar{\mu}_{Cu}^{Cu} - \bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{aq} \quad \text{Eq: (1.12)}$$

Escrevendo-a em termos de potencial químico, obtemos:

$$2FU_{cel} = \mu_{Cu^{2+}}^{0,aq} + RT \ln a_{Cu^{2+}} + 2F\phi^{aq} + \mu_{Zn^{2+}}^{0,Zn} - \mu_{Zn^{2+}}^{0,aq} - RT \ln a_{Zn^{2+}} - 2F\phi^{aq} - \mu_{Cu}^{0,Cu} \quad \text{Eq: (1.13)}$$

Subtraindo os termos semelhantes, obtemos:

$$2FU_{cel} = \mu_{Cu^{2+}}^{0,aq} + \mu_{Zn^{2+}}^{0,Zn} - \mu_{Zn^{2+}}^{0,aq} - \mu_{Cu}^{0,Cu} + RT \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad \text{Eq: (1.14)}$$

Sabendo que:

$$2FU_{cel}^0 = \mu_{Cu^{2+}}^{0,aq} + \mu_{Zn^{2+}}^{0,Zn} - \mu_{Zn^{2+}}^{0,aq} - \mu_{Cu}^{0,Cu}$$

Substituindo em 1.14, temos a equação de Nernst para toda a célula:

$$U_{cel} = U_{cel}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad \text{Equação de Nernst}$$

Apêndice-2

EQUAÇÕES DE SAUERBREY E KANASAWA

2A. EQUAÇÃO DE SAUERBREY.

O modelo teórico proposto por Sauerbrey, pode ser descrito por uma equação que relaciona a frequência de ressonância de um cristal com a variação de massa rigidamente ligada a ele [27, 28, 29]. Esta equação leva consigo o seu nome. Neste tópico demonstraremos passo a passo como podemos deduzi-la e para tanto consideraremos a seguinte situação:

Um cristal de quartzo corte-AT de espessura L encontra-se em repouso (Figura 39), se aplicarmos sobre sua superfície de uma de suas faces uma força perpendicular, teremos como resultado uma compressão em sua rede cristalina. Esta compressão por sua vez, provoca uma deformação em sua rede (Figura 40) e como resultado surgirá um acúmulo de cargas em suas faces. Este efeito é chamado de Piezoelectricidade e ocorre devido às propriedades anisotrópicas do cristal.

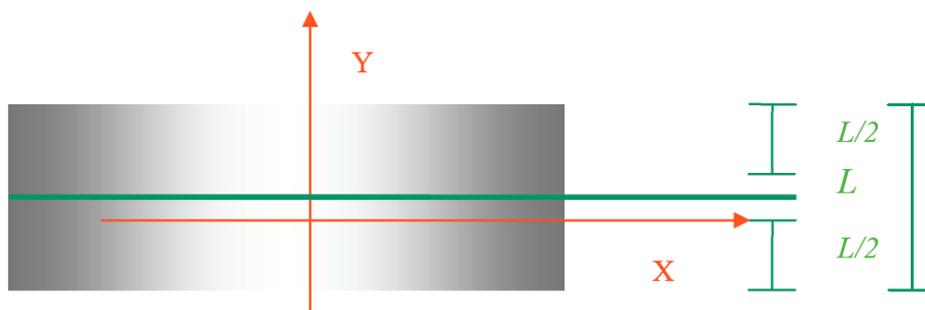


Fig.39 Representações do cristal de Quartzo estático e a disposição do eixo de coordenadas.

De maneira inversa, se uma corrente elétrica circular sobre uma das faces do cristal, teremos acúmulo de cargas opostas na outra face. Isto induzirá o surgimento de um campo elétrico perpendicular ao eixo X que dependendo de seu sentido provocará uma deformação na rede do cristal (Figura 40).

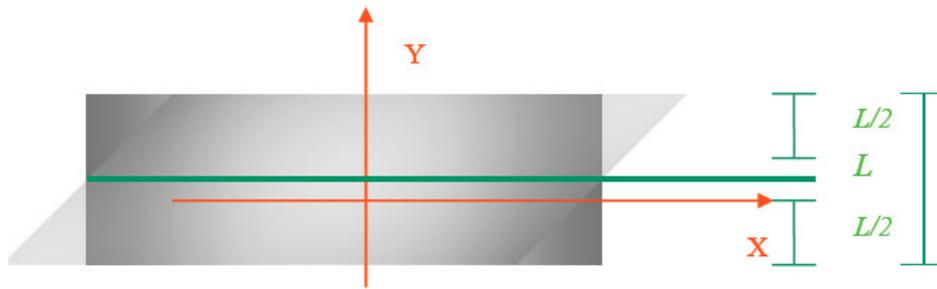


Fig.40 Ilustração do movimento do cristal no sentido positivo do eixo X

Da mesma forma se o sentido do campo elétrico for invertido, o cristal sofrerá deformação no sentido oposto (Figura 41).

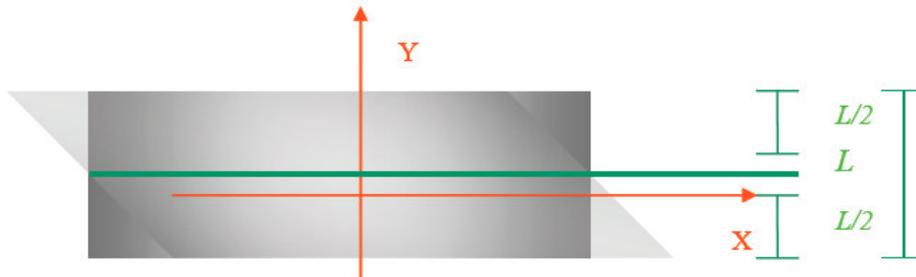


Fig.41 Ilustração do movimento do cristal no sentido negativo do eixo X

No entanto se alternarmos sucessivamente o sentido do Campo Elétrico para valores positivos e negativos em relação à **Y**, podemos forçar o cristal a oscilar em uma frequência tal qual desejemos, Figura 42.

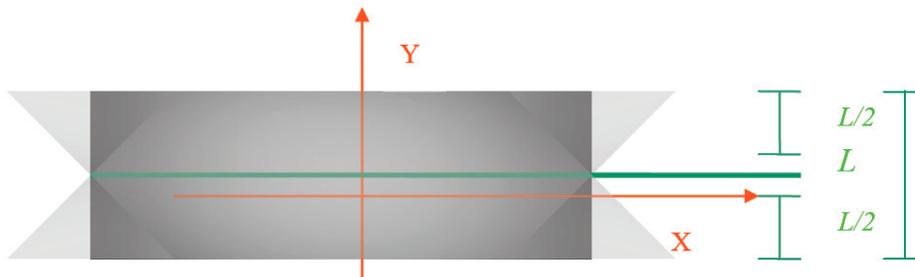


Fig.42 Representação da superposição de uma frequência de oscilação qualquer para o cristal de Quartzo.

Com a alternância do campo elétrico controlada por um circuito oscilador, conseguimos fazer com que o cristal oscile em sua frequência de ressonância f_0 . Neste caso, podemos considerar que uma onda se propagará no cristal e seu comportamento será caracterizado por uma senóide. Como mostra figura 43.

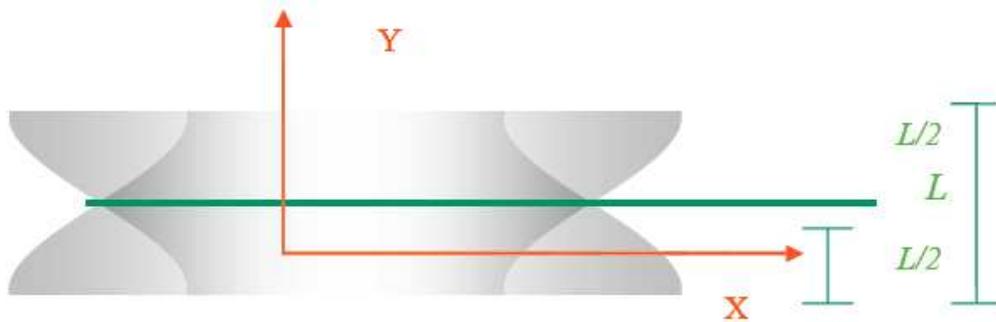


Fig.43 Representação do cristal de Quartzo oscilando em sua frequência de Ressonância

Isto nos permite estabelecer uma relação entre o comprimento de onda λ e a espessura do cristal L , pois:

$$\frac{\lambda}{2} = L \quad \text{Eq: (2.00A)}$$

Por sua vez, a velocidade de propagação de uma onda em um cristal V_q depende diretamente da densidade ρ e do seu coeficiente de cisalhamento μ [34], que são apresentados como segue:

$$V_q = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad \text{Eq: (2.01A)}$$

Sabemos, porém que V_q dependente da frequência de ressonância f_0 e do comprimento de onda λ , tal qual:

$$V_q = \lambda f_0 \quad \text{Eq: (2.02A)}$$

Desta forma se isolarmos λ da Eq. 2.02A e substituirmos em 2.00A. teremos:

$$V_q = 2L f_0$$

isolando-se f_0 , temos:

$$f_0 = \frac{V_q}{2L}$$

ou

$$f_0 = \frac{V_q}{2L} = \frac{V_q}{2} L^{-1} \quad \text{Eq: (2.03A)}$$

Supondo a absorção de um filme de espessura dL , podemos relacionar este acréscimo dL , com uma variação df_0 conforme figura 44, Através da seguinte equação [35]:

$$df_0 = -\frac{V_q}{2} L^{-2} dL \quad \text{de outra forma} \quad df_0 = -\frac{V_q}{2L^2} dL$$

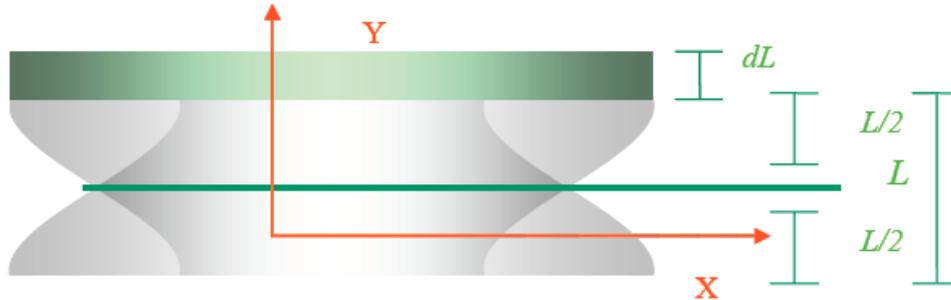


Fig.44 Representação do cristal de Quartzo oscilando em sua frequência de Ressonância e do acréscimo dL .

Sabendo-se de 2.03A que $\frac{V_q}{2} = Lf_0$ então podemos afirmar que:

$$df_0 = -\frac{Lf_0}{L^2} dL \Rightarrow \frac{dL}{L} = \frac{df_0}{f_0} \quad \text{Eq: (2.04A)}$$

Da relação entre densidade, massa e volume temos:

$$\rho = \frac{dm}{dV} = \frac{dm}{dLA} \Rightarrow dL = \frac{dm}{\rho A}$$

substituindo dL em 204A, temos:

$$f_0 = -L \frac{df_0}{dL} = -\frac{Ldf_0}{dm} \rho A \quad \text{Eq: (2.05A)}$$

substituindo L de 203A em 2.05A, temos:

$$f_0^2 = -\frac{V_q df_0}{2 f_0 dm} \rho A \quad \text{Eq: (2.06A)}$$

Substituindo 2.01A em 2.06A

$$f_0^2 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{df_0}{dm} \rho A \quad \text{Eq: (207A)}$$

Isolando-se df_0 da equação 207A

$$df_0 = -2 f_0^2 \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \frac{1}{\rho A} dm \quad \text{Eq: (208A)}$$

Resolvendo-se a equação 208A, temos:

$$df_0 = -2 f_0^2 \sqrt{\frac{1}{\mu \rho}} \frac{dm}{A}$$

Considerando-se df como uma variação de frequência Δf e dm como Δm , temos como resultada a chamada equação de Sauerbrey.

$$\Delta f = -2 f_0^2 \frac{1}{\sqrt{(\rho \mu) A}} \Delta m \quad \text{Equação de Sauerbrey}$$

2B. EQUAÇÃO DE KANAZAWA.

Por alguns anos o modelo apresentado por Sauerbrey mostrou-se adequado, no entanto com o passar dos anos, novos ensaios em fluidos mais densos e viscosos tornaram-se possíveis devido à utilização de transdutores mais potentes. Novas observações foram feitas e com elas surgiram novos problemas que colocaram em dúvida a validade do modelo de Sauerbrey para certos casos, demonstrando que seu modelo se restringia a um caso específico.

Tornou-se então necessário um modelo mais geral e que levasse em consideração alguns parâmetros antes negligenciados. Foi então que Kanazawa em 1985 [33] propôs um modelo físico para solução do problema. Trataremos neste apêndice do modelo teórico de Kanazawa e para tanto começaremos por considerar a seguinte situação:

Um cristal ressonador encontra-se em repouso, com uma de suas faces em contato com um líquido viscoso. Posteriormente com a ajuda de um circuito oscilador, fazemos com que o cristal oscile em sua frequência de ressonância.

Com o movimento do cristal devido à deformação de sua rede, temos um deslocamento ao longo do eixo X , que definiremos por um sistema de coordenadas no plano X - Y , como demonstra a figura 45.

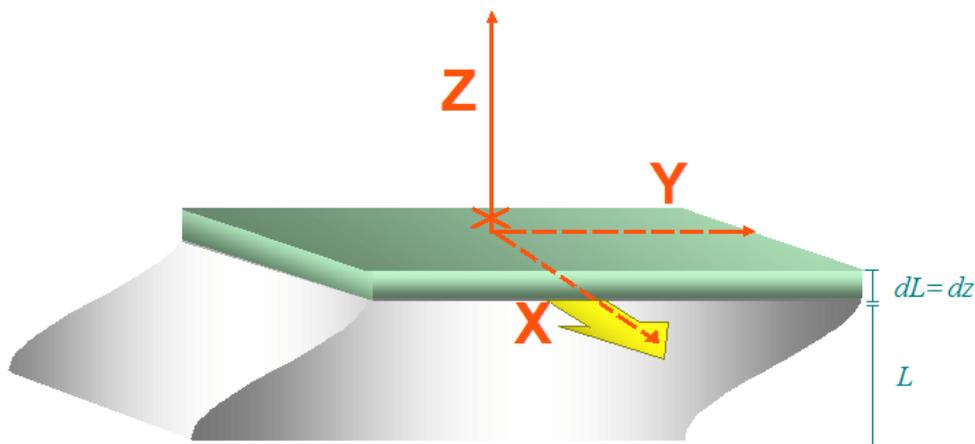


Fig.45 Sistema de coordenadas utilizado para análise.

Esta figura representa um cristal oscilando em sua freqüência de ressonância, e sobre este uma camada de um fruído hipotético de base \mathbf{XY} e altura dz . O modo de cisalhamento do *Stress* pode ser escrito como uma função da força pela área na direção \mathbf{X} F_x/A , [33], com isto a relação *stress* / tensão resultante, pode ser dada por:

$$\frac{F_x(z,t)}{A} = \frac{\mu \partial u_x(z,t)}{\partial z} \quad \text{Eq: (201B)}$$

Onde μ é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo, u_x por sua vez é o deslocamento elástico ao longo do eixo \mathbf{X} . A força da rede que age na região de espessura dz provoca uma aceleração na camada de espessura dz , que para uma região de área A é dada por:

$$\left[\frac{\partial F_x(z,t)}{\partial z} \right] dz = \frac{\rho A dz \partial^2 u_x(z,t)}{\partial t^2} \quad \text{Eq: (202B)}$$

Onde ρ é a densidade do cristal de quartzo.

Estas duas relações podem combinar por um produto de uma equação diferencial parcial que descreve o comportamento de $u_x(z,t)$:

$$\frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial z^2} = \left(\frac{\rho}{\mu} \right) \frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial t^2} \quad \text{Eq: (203B)}$$

Esta é a equação de onda de Helmholtz, dando uma solução do estado estacionário.

$$u_x(z,t) = \tilde{U}_+ \exp[-j(kz - \omega t)] + \tilde{U}_- \exp[-j(kz + \omega t)] \quad \text{Eq: (204B)}$$

Onde k é a constante de propagação, que pode ser obtida de:

$$k = \omega \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \quad \text{Eq: (205B)}$$

Esta solução descreve uma onda de cisalhamento, viajando na direção $+z$ com amplitude igual à $|\tilde{U}_+|$ e na direção $-z = |\tilde{U}_-|$.

O limite inferior do cristal é dado por $z=0$. Esta superfície não está restrita, ou seja, a força aplicada na direção X no tempo é igual à zero, $F_x(0,t)=0$.

Da Equação (201B) temos: $\left. \frac{\partial u_x(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$ Isto implica que $|\tilde{U}_+| = |\tilde{U}_-|$. Além do mais, se definirmos a fase de oscilação do limite inferior como zero, temos que $|\tilde{U}_+| = |\tilde{U}_-| = |U_0|$ esta é uma grandeza real. Portanto o comportamento da tensão na Equação (204B) será:

$$u_x(z,t) = 2U_0 \cos(kz) \exp(j\omega t) \quad \text{Eq: (206B)}$$

No caso de um simples ressonador livre, a parte superior da superfície em $z=L$ pode ser considerada também não restrita. O que implica que $\left. \frac{\partial u_x(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$ Equação (206B), esta condição requer que $kL = n\pi$.

Para o modo fundamental de oscilação, $n=1$, a condição de ressonância pode ser obtida usando a Equação (205B):

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \left(\frac{\pi}{L} \right) \quad \text{Eq: (207B)}$$

Em unidades de Freqüência a Equação (207B) pode ser escrita como $f_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{1}{L}$, o coeficiente $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{1}{L}$ é chamado de „fator de freqüência” e tem valor igual a $1,668 \times 10^{15} \text{ Hz cm}$ para um cristal de quartzo de corte At. O que é equivalente a $2,684 \text{ mg/cm}^{-3}$.

Assim a densidade do Quartzo no modo de cisalhamento pode ser calculada como $\mu = 2,947 \times 10^{11} \text{ dina cm}^{-1}$ e sua velocidade é tal que

$$\frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = 3,336 \times 10^5 \text{ cms}^{-1} \quad \text{(Equação (206B))}$$

Neste caso a relação de *stress* do fluido pode ser descrito como:

$$\frac{F_x(z,t)}{A} = \frac{\eta_a \partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{Eq: (208B)}$$

Onde η_a é a viscosidade absoluta e v_x a velocidade do fluido na direção X para uma camada de espessura dz . A força aplicada na rede pela camada faz surgir novamente uma aceleração que pode ser descrita como:

$$\frac{\partial F_x(z,t)}{\partial z} = \frac{\rho_l A \partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{Eq: (209B)}$$

Onde ρ_l é a densidade do fluido. Das equações (208B) e (209B) podemos combinar para uma equação diferencial de velocidade do fluido:

$$\frac{\partial v_x(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\eta} \frac{\partial v_x(z,t)}{\partial t} \quad \text{Eq: (210B)}$$

Esta equação se parece com uma equação de difusão e é idêntica a Equação de Glassford (204B).

$$v_x(z,t) = \tilde{V}_+ \left\{ \exp \left[-\sqrt{j\omega \frac{\rho_l}{\eta_a}} (z-L) \right] \right\} \exp(j\omega t) + \tilde{V}_- \left\{ \exp \left[\sqrt{j\omega \frac{\rho_l}{\eta_a}} (z-L) \right] \right\} \exp(j\omega t) \quad \text{Eq:}$$

(211B)

Porque $v_x(z,t)$ pode tender ao infinito $z \rightarrow \infty$, temos $|\tilde{V}_-| = 0$. Assumindo agora a primeira lei dos fluidos rígidos aderidos à superfície do quartzo. Temos que $z=L$.

A amplitude de v_x será muito maior que a amplitude da velocidade do filme de quartzo. Por isto $|\tilde{V}_+| = \tilde{V}_0$. Esta expressão demonstra que para v_x pode se escrever:

$$v_x(z,t) = \tilde{V}_0 \exp[-k_l(z-L)] \exp\{-j[k_l(z-L) - \omega t]\} \quad \text{Eq: (212B)}$$

onde $k_l = \sqrt{\frac{\omega \rho_l}{2\eta_l}}$. Esta solução descreve uma onda de cisalhamento viajando na direção $+z$, direção em que o fluido é extremamente pesado. A recíproca constante de propagação é caracterizada pelo decaimento do comprimento, δ , da função envelope. Para fluidos como água δ é da ordem de 2500 Angstroms.

A velocidade da onda na superfície do Quartzo é constante em $z=L$ e evolui no tempo na derivada da Equação (206B). Com isto temos:

$$\frac{\partial u_x(z,t)}{\partial t} = j\omega 2U_0 \cos(kL) \exp(j\omega t) \text{ o que nos dá:}$$

$$\tilde{V}_0 = j\omega 2 \cos(kL) \quad \text{Eq: (213B)}$$

Podemos escrever a solução da Equação (211B), como:

$$u_x(z,t) = j\omega 2U_0 \cos(kL) \exp[-k_1(z-L)] \exp\{-j[k_1(z-L) - \omega t]\} \quad \text{Eq: (214B)}$$

onde

$$\tan \omega \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} L = -\sqrt{\frac{\omega \rho_1 \eta_1}{2\rho\mu}} \quad \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} L = \frac{\pi}{\omega_0} \quad \Delta\omega = -\sqrt{\frac{\omega_0^3}{\pi}} \sqrt{\frac{\rho_1 \eta_1}{2\rho\mu}}$$

Reescrevendo isto em termos de frequência temos a equação:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_1 \eta_1}{\pi \rho \mu}} \quad \text{Equação de Kanasawa}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion Engineering*, Vol.1,3. Macgraw-Hill, (1982).
- [2] Z.Nagy, J.P. Blaudeau, N.C. Hung, L.A. Curtiss and D.J. Zurawski, *Alide Ion Catalysis of the Copper Deposition Reation*, J. electrchem. Soc. Vol.142, No.6, 87-89, June (1995)
- [3] Y.J. Tan, S. Balay, B. Kinsella, *Corros. Sci.* **38** (9), 1545(1996).
- [4] G. Trabanelli, V. Carrasit, *In Advances in Corrosion Science and Technology*, Eds. M.G. Fontana and Staehle, Vol1, Plenum Pres, 186(1970).
- [5] D.D.N. Singh, M.K. Banerjee, *Anti-corros. Methods Mater.* **31**, 4(1984).
- [6] S.Z. Levin, S.A. Gintzberg, V.N. Kuchinski, *C.R. 2eme Symp. Europeen sur les inhibiteurs de corrosion*, Annali Univ, Ferrara, N.S. Sez, V. Suppl.4, 765(1966).
- [7] D.R. Lenard, J.G. Moores, *Corros. Sci.* **34**(5), 871(1993).
- [8] L.I. Rozenfel'd, N.G. Samolenko, Y.A. Mudzhiri, translated from *Zashchita Metallov*, **17**(3), 375(1980).
- [9] B.A. Miksic, R.H. Miller, *Fundamental Principles of Corrosion Protetion with Vapor Phase Inhibitors*, 5th European Symposium on Corrosion, Italy, (1980).
- [10] D.M. Soares, *Meas. Sci. Technol.* **4**, 543(1993).
- [11] L. R. Painter, R. D. Birkhoff, E. T. Arakawa, *J. Chem. Phys.* **51**, 243(1969).

- [12] J.K.Sass, *A Surface Physicist's View of Electrochemistry*, Vol.33 741-751(1990)
- [13] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [14] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Fifth edition, Oxford University Press Oxford, 594(1978)
- [15] M.Bogaert, *The Effect of Ammonium sulphate on the Steam Stripping of ammonia and Carbon Dioxide from Ammoniacal Leach Liquors*, University of Queensland (1999).
- [16] A.A. Vives, *Piezoelectric Transducers Applications*, Vol1, Ed. Aranu Valencia (2004).
- [17] D.M.Souares,M.A.Tenan,S.wasle, *Electrochim. Acta*,44,263.1(1998)
- [18] G. Solomons, C. Fryhle, *Química orgânica*, Vol1,LTC,(2000).
- [19] D.C. Harris and M.D. Bertolucci, *Symetry and Spectroscopy an Introduction to vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover publ. New York, (1978).
- [20] B.C. Trasferetti, C.U.Davanzo, *Introdução às Técnicas de Reflexão-absorção no Infravermelho. (1) Reflexão Especular*,Quim.Nova, Vol.24, No.1, 94-98-(2001).
- [21] L.J.Bellamy, *The infrared Spectra of Complex Molecules*, Vol. 1, Chapman and hall Londres (1978).

- [22] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*. Vol.1, Wiley-VCH Ed. (1998).
- [23] A. Hamelin in “ *Modern Electrochemistry*” Vol. 16, ed. by Conway, R. E. White and J. O’M Bockris, Plenum Press, N.York(1985).
- [24] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Coloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH pub. Ed, (1994)
- [25] R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.Chem.* **24**,966(1956); *Canad.J.Chem.* **37**,155(1959).
- [26] V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Dokl. Akad. Nauk SSSR***124**, 123(1959); **133,158**(1960); *coll.Czech.Chem.commun.***26**, 193(1961).
- [27] C.fübose, K. Doblhofer, D.M.Soaes, *Ber.Bunsen-Ges*, **97**,475 (1993).
- [28] R.Beck, U.Pittermann, K.G.Weil, *J.Electrochem.Soc*, **139**,453(1992).
- [29] U.Pittermann, R.Reining, K.G.Weil, *J.Electrochem.Soc*, **141**, 3416(1994).
- [30] D.Freifelder, G.M.Malacinski, *Essentials of Molecular Biology*, second Edition, Jones and
- [31] J.Curie P. CurieBull Soc Min Paris**3**:90, (1880)
- [32] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewoodcliffs, NJ, (1973).

[33] K. K. Kanasawa, J.G. Gordon II, *The Oscillation frequency of a Quartz resonator in contact with a liquid*. Analytical Chemical Acta, 175, 99-105. (1985).

[34] R.P.Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, (Narosa) *the Feynman Lectures on Physics*, Vol.2

[35] G. Sauerbrey, Z. Phys, 155, 206(1959).