UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CIRLEI IGREJA DO NASCIMENTO MITRE

EFEITOS DE UM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO NA CORROSÃO DE COBRE
MONITORADO *IN SITU* POR RMN.

São Carlos

2017

Cirlei Igreja do Nascimento Mitre

Efeitos de um campo magnético aplicado na corrosão de cobre monitorado *in situ*
por RMN.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos
da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

São Carlos

2017

Agradecimento especial

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago pela orientação, amizade, profissionalismo e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À família pelo amor, presença e suporte que possibilitou meus estudos.

Ao Omar e ao Demetrio por estarem ao meu lado e serem paciente em todos os momentos.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago pela amizade e orientação.

Aos amigos do grupo de RMN da Embrapa Instrumentação pela amizade, convivência e ajuda mútua: Gabriela, Tatiana, Carlos, Rodrigo e, em especial, Bruna pelo apoio e estímulo.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária pela infraestrutura e por todas as facilidades oferecidas pelos seus funcionários.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP, pelo suporte acadêmico.

À CAPES pelo bolsa fornecida.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta dissertação de mestrado se monitorou *in situ* e *ex situ* a corrosão de corpos de prova de cobre metálico por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT). A reação ocorreu em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ fornecendo íons de cobre Cu²⁺ como produtos da corrosão. A corrosão foi monitorada com um espectrômetro RMN de bancada, através da correlação entre os tempos de relaxação transversal (T₂) adquiridos por meio da sequência de pulso CPMG e a concentração de Cu²⁺ na solução. As reações foram estudadas usando como corpos de prova placas e cilindros de cobre, na presença e ausência de campo magnético e na presença e ausência de potencial elétrico aplicado. Esses experimentos foram realizados para estudar o efeito das forças magnéticas que podem afetar as reações. Os experimentos de RMN-DT-eletroquímica (RMN-DT-EQ) foram executados usando o corpo de prova em formato de placa de cobre como eletrodo de trabalho, fio espiral de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). Os experimentos sem potencial aplicado foram realizados usando-se somente os corpos de prova de cobre na solução de HCl. Os resultados mostraram que o campo magnético não alterou o efeito da corrosão quando se aplicou um potencial de 1V. No entanto a reação foi inibida na corrosão sem potencial elétrico aplicado. Esses resultados levaram a hipótese de que, na reação com potencial aplicado, a força de Lorentz foi minimizada pelas forças de gradiente de campo magnético e força de gradiente da concentração de espécies paramagnética. No caso da corrosão sem potencial elétrico aplicado, a hipótese para a inibição da corrosão foi que as forças de gradiente mantiveram os íons de cobre na interface corpo de prova/solução, o que dificultou a reação. O efeito do campo magnético sobre a superfície do cilindro de cobre ao final do processo de corrosão também foram analisados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica enquanto que a solução resultante do processo de corrosão teve os valores da concentração de íons Cu²⁺ quantificados pelas espectroscopias de absorção no ultravioleta e visível e de absorção atômica com chama.

ABSTRACT

In this Masters dissertation the corrosion of metallic copper samples was monitored *in situ* and *ex situ* by time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR). The reaction was performed in an aqueous solution containing HCl (1 mol L⁻¹), where Cu²⁺ ions were the corrosion products. A benchtop NMR spectrometer was used to monitor the reaction through the correlation between the transverse relaxation times (T₂), acquired with the CPMG pulse sequence, and the concentration of Cu²⁺ in the solution. The reactions were studied using copper plaques and cylinders in the presence and absence of a magnetic field and in the presence and absence of an applied potential. These experiments were performed to study the effect of the magnetic forces which affect reactions with and without an applied potential. The coupling experiments between TD-NMR and electrochemistry (EC-NMR) were performed using a copper plaque as a working electrode, a platinum wire in a spiral shape as a counter electrode and a Ag/AgCl KCl 3 mol L⁻¹ reference electrode. Experiments in which no potential was applied were performed by inserting the copper sample in an HCl aqueous solution. Results showed that the magnetic field didn't alter the corrosion process when a 1V potential was applied but it did inhibit the corrosion of copper when no potential was applied. These results lead to the hypothesis that, in the reaction with an applied potential, the Lorentz force was minimized by the forces created by the magnetic field and the concentration gradient of the paramagnetic species (Cu²⁺). In the case of corrosion experiments without an applied potential a possibility is that the forces created by the concentration gradient force copper ions to stay on the interface copper/solution, which hinders the reaction. The effect of the magnetic field on the surface of the copper cylinder at the end of the corrosion process was also analysed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy while the concentration of Cu²⁺ in the solution was measured by UV-vis spectroscopy and flame atomic absorption spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Ilustração das forças que podem surgir quando um campo magnético é imposto a um sistema eletroquímico. Em (a) está a força Magneto-hidrodinâmica ou Força de Lorentz ($\mathbf{F}_L$) que depende da orientação entre o fluxo de espécies carregadas e $\mathbf{B}$. Em (b) está a representação da Força de Gradiente de Campo Magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) que atua em espécies paramagnéticas em direção às regiões de maior gradiente de campo. Em (c) está a Força de Gradiente de Concentração Paramagnética ($\mathbf{F}_{\nabla P}$) que surge a partir de um gradiente de concentração de espécies paramagnéticas..... 18
- Figura 2 - Arranjo experimental proposto por Sagawa e colaboradores para demonstrar o efeito de $\mathbf{B}$ sobre a corrosão de cobre ou ferro e do ímã permanente dentro da solução HNO_3 22
- Figura 3 - Contorno do polo magnético formado na corrosão de (a) cobre em HNO_3 por 2400s e (b) ferro em HNO_3 por 1200s. As diferentes propriedades magnéticas do metal resultam numa corrosão com morfologias diferentes..... 23
- Figura 4 - Representação esquemática do design em que ocorreu a corrosão do fio de ferro.....23
- Figura 5 - Superfície de ferro corroída em NaCl 1 mol L^{-1} . Em (a) sem e em (b) com campo magnético aplicado de 0.35 T orientado paralelamente em relação à extensão do fio. Em (b) a corrosão foi mais pronunciada no centro do fio que nas bordas deste. A corrosão, se comparada com (a) apresenta uma superfície mais côncava.....24
- Figura 6 - Representação esquemática do experimento da dissolução de ferro na presença e ausência de $\mathbf{B} = 0,4\text{T}$ 24
- Figura 7 - A e B mostram diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} sob polarização potencioestática de 0,2V por 5 minutos com $\mathbf{B}=0$. Em C está a superfície de cobre corroída sob as mesmas condições com $\mathbf{B}= 0,4\text{T}$. Em D está a marcação de diferentes áreas desse eletrodo que são mostradas com maior amplificação em E e F.....25
- Figura 8 - Célula desenvolvida por Richards e Evans para inserção no probe de RMN.....26
- Figura 9 - Representação esquemática da célula espectroeletroquímica desenvolvida por Sandifer e colaboradores para medições RMN *in situ*.....27

Figura 10 – Representação da célula espectroeletroquímica desenvolvida por Prenzler. Em 10A está a representação da célula com a disposição coaxial dos 3 eletrodos inseridos num tubo de RMN de 10mm: (a) capilar do ER, (b) CE composto de malha cilíndrica de platina, (c) ET tubular (filme fino de ouro) e (d) posição da bobina da sonda de RMN. Em 10B está o efeito da introdução do eletrodo de trabalho na região de detecção no sinal RMN. Foram usados eletrodos de trabalho de: Em (a) fio de Pt; em (b) malha cilíndrica de platina e, em (c) filme fino de Au.....28

Figura 11 - Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida por Klod e colaboradores.....29

Figura 12 - Sequência de pulso CPMG.....31

Figura 13 - Ecos obtidos com a sequência de pulso CPMG.....32

Figura 14 - Esquema da célula espectroeletroquímica usada para medidas da eletrodeposição de cobre realizada *in situ*. Na célula A os eletrodos metálicos estão posicionados no interior da região da bobina enquanto em B, estão posicionados acima desta.....32

Figura 15 - Em A: a) Decaimento sem eletrodos ($S/R = 6$) b) Decaimento com eletrodos ($S/R = 1,6$). Valores obtidos por CPMG usando uma solução de Cu^{2+} de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Em B: Interferências causadas pelo pulso de rf no registro da cronoamperometria realizada a potencial constante $E = -0,5V$33

Figura 16 – Em A) Curva de calibração construída para quantificação de Cu^{2+} em solução por RMN. Em B) Variação da concentração de Cu^{2+} ($\square$) e a corrente potencioestática ($\blacksquare$) durante a reação de eletrodeposição $E = -0,5V$ e campo de 0.23 T34

Figura 17 - Esquema do acoplamento RMN-EQ usando Espectrômetro de baixo campo....35

Figura 18 - Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo de deposição realizado com a célula A (na Figura A) e com a célula B (na Figura B) em diferentes configurações: ($\blacksquare$) $B \perp j$, ($\bullet$) $B \parallel j$, e ($\blacktriangle$) $B = 0$. Nas duas células o efeito do campo B resultou em aumento da taxa de deposição.....35

Figura 19 - A) Célula eletroquímica disposta em cima da região de detecção do ímã unilateral. B) Variação da Concentração de íons Cu^{2+} durante a reação de eletrodeposição medida por sequencia de pulso CPMG em diferentes situações. $B = 0$ (Δ), $B \perp j$ ($\square$) e $B \parallel j$ ($\blacksquare$).....36

Figura 20 - Curva analítica para Cu^{2+} utilizando FAAS (324,75 nm).....	43
Figura 21 - Curva analítica para Cu^{2+} utilizando UV-Vis.....	43
Figura 22 - Sinais de RMN em baixo campo de uma solução aquosa de HCl 1 mol L ⁻¹ (linha preta) e da mesma solução com CuSO_4 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹ (cinza) obtidos com a sequência de pulsos CPMG.....	47
Figura 23 - A) Variação do tempo de relaxação transversal (T_2) da água com a concentração de Cu^{2+} . B) Variação da taxa de relaxação transversal ($R_2 = 1/T_2$) dos dados da Figura A. A curva analítica apresentou uma linearidade de $r=0.999$ ($n=3$) e equação da reta $R_2 = 0.422 + 1289 [\text{Cu}^{2+}]$ (mol L ⁻¹).....	47
Figura 24 - Eletrodo de trabalho isolado com fita adesiva deixando exposta apenas uma área ativa de 0,22 cm ²	48
Figura 25 - Primeiro ciclo do voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ . O sentido da varredura está indicado na figura.....	49
Figura 26 - Deposição de cobre no contra eletrodo de platina após alguns minutos de reação durante a corrosão da placa de cobre.....	50
Figura 27 - Ilustração da célula eletroquímica de dois compartimentos utilizada nos experimentos de corrosão do cobre em potencial controlado. ER: Ag/AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl) , CE: um fio espiral de platina, ET: CP de cobre.....	51
Figura 28 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . Em preto está representada a curva para a célula sem os eletrodos e em cinza a curva para a célula com os eletrodos.....	52
Figura 29 - Representação esquemática o acoplamento RMN-EQ.....	53
Figura 30 - Fotos dos instrumentos e ligações usados no acoplamento RMN-EQ. (A1) computador do espectrômetro, (A2) espectrômetro SpinLock, (A3) computador do potenciostato, (A4) Gaiola de Faraday na qual o potenciostato é inserido. A Figura B mostra o probe do espectrômetro visto de cima e a Figura C mostra o potenciostato utilizado nos estudos de corrosão.....	54
Figura 31 - Decaimentos de sinal CPMG antes (A) e depois (B) das modificações necessárias ao acoplamento RMN-EQ serem realizadas.....	55

Figura 32 - Cronoamperograma da corrosão da placa de cobre. Em A sem os filtros de rf e, em B, com os filtros de rf.....	56
Figura 33 - Variação da concentração de Cu^{2+} em solução durante a corrosão do eletrodo de cobre em solução aquosa contendo $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ sob potencial aplicado de 1 V (vs Ag/AgCl KCl 3 mol L^{-1}) durante 1 h.....	57
Figura 34 - Variação do total de carga consumida (Q_{tot}) durante a corrosão do eletrodo de cobre em solução aquosa contendo 1 mol L^{-1} de HCl sob potencial aplicado de 1 V (vs Ag/AgCl KCl 3 mol L^{-1}) durante 1 h.....	58
Figura 35 - Valores de Q_{rp} determinados a partir da equação 14 usando os valores de concentração de Cu^{2+} determinados por RMN para obter Q_{corr}	59
Figura 36 - Evolução da camada CuCl durante a corrosão <i>ex situ</i> do cobre em potencial de 1V (vs Ag/AgCl) em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$	62
Figura 37 - Superfície do eletrodo de cobre que sofreu corrosão <i>in situ</i> com potencial de 1V (vs Ag/AgCl) em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$	62
Figura 38 - Gradiente de concentração de Cu^{2+} . A concentração de Cu^{2+} na superfície do eletrodo (C_{ele}) é maior que a concentração de Cu^{2+} no seio da solução (C_{bulk}).....	63
Figura 39 – Esquema ilustrativo retratando em a) as linhas de campo numa solução e eletrodo diamagnéticos, em b) a distorção causada nas linhas de campo devido às espécies paramagnéticas (Cu^{2+}) quando o campo está orientado paralelamente em relação à superfície do eletrodo e em c) distorção causada pelas espécies paramagnéticas quando o campo está orientado perpendicularmente em relação à superfície do eletrodo.....	64
Figura 40 - Representação esquemática das forças que atuam no sistema durante a corrosão do cobre em potencial aplicado de 1 V. À esquerda: j é o fluxo de íons, F_{VB} é a Força de gradiente de campo e F_{VP} é a Força de gradiente paramagnético. À direita, a representação da resultante da ação conjunta das forças magnéticas	65
Figura 41 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . (■) Curva analítica referente à célula sem eletrodo e (●) curva analítica referente à célula com a placa de cobre.....	66

Figura 42 - Variação da concentração de Cu^{2+} em solução durante uma corrosão do eletrodo de cobre em solução aquosa contendo HCl 1 mol L^{-1} . A reação foi monitorada por 24 horas. As condições em que a corrosão ocorreu estão indicadas na Figura	67
Figura 43 - Representação esquemática das forças que atuam no sistema durante a corrosão do cobre em potencial de circuito aberto. $\mathbf{F}_{\nabla B}$ e $\mathbf{F}_{\nabla P}$ atuam para manter os íons de Cu^{2+} na região do eletrodo por mais tempo	68
Figura 44 - Em A está a superfície ativa do cilindro de cobre embutido em Teflon. Em B, a maneira como o cilindro se sustentava na célula e, em C, a representação esquemática da corrosão <i>in situ</i> do cilindro de cobre	69
Figura 45 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . (■) Curva analítica referente à célula sem eletrodo e (●) curva analítica referente à célula com a cilindro de cobre	70
Figura 46 - Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo. A corrosão foi monitorada por relaxometria de RMN por 24 horas. Foram feitas 3 medições para a corrosão <i>in situ</i> (ícones redondos) e 3 medições para a corrosão <i>ex situ</i> (ícones quadrados)	71
Figura 47 - Espectro eletrônico UV-Vis entre 1000 e 200 nm para soluções de sulfato de cobre em duas concentrações: $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (em cinza) e $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (em preto)	71
Figura 48 - Valores de concentração de Cu^{2+} presentes em solução ao final de 24 horas de corrosão obtidos por diferentes técnicas de análise: (●) RMN; (□) FAAS e (Δ) UV-Vis	72
Figura 49 - Micrografias de varredura eletrônica da superfície do eletrodo de cobre. À esquerda estão ampliações de 1000 e à direita de 10.000 vezes. A e B mostram a superfície de cobre recém-polida. C e D mostram a superfície de cobre após 24 horas de corrosão <i>ex situ</i> e E e F mostram a superfície de cobre após 24 horas de corrosão <i>in situ</i> . A corrosão ocorreu em solução HCl 1 mol L^{-1}	74
Figura 50 - Imagens AFM 2D da superfície do cilindro de cobre corroído em HCl 1 mol L^{-1} por 24 horas. À esquerda está a imagem da corrosão <i>ex situ</i> e, à direita, <i>in situ</i>	75
Figura 51 - Imagens AFM 3D da superfície do cilindro de cobre corroído em HCl 1 mol L^{-1} por 24 horas. À esquerda está a imagem da corrosão <i>ex situ</i> e, à direita, <i>in situ</i>	75
Figura 52 - Ilustração dos termos linha média, R_a e R_{rms}	76

Figura 53 – À esquerda estão os comprimentos selecionados nas imagens *ex situ* (superior) e *in situ* (inferior). À direita, numerados de 1 a 3, estão os perfis topográficos das linhas selecionadas na imagem à esquerda77

Figura 54 - Esquema do processo de corrosão em meio aquoso ácido78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviatura

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

T_2 - Tempo de relaxação transversal

CPMG - Sequência de pulso Carl Purcel Meiboon Gil

AFM - Microscopia de Força Atômica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Uv-Vis - Espectroscopia Ultravioleta visível

FAAS - Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

F_L - Força de Lorentz

E - Campo Elétrico

B - Densidade de campo magnético

$F_{\nabla B}$ - Força de gradiente de campo

$F_{\nabla P}$ - Força de gradiente de concentração paramagnética

F_B - Componente magnética da força de Lorentz

M - Magnetização induzida

CP - corpo de prova

ET - Eletrodo de trabalho

CE - Contra eletrodo

ER - Eletrodo de referência

χ_m - susceptibilidade molar

∇c - Gradiente de concentração paramagnético

∇B - Gradiente de campo magnético

RMN-EQ - Acoplamento RMN- Eletroquímica

RMN-DT-EQ - Acoplamento RMN no domínio do tempo e eletroquímica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Efeitos de um campo magnético aplicado em reações eletroquímicas	17
1.2 Corrosão	20
1.2.1 Processos básicos de corrosão	21
1.3 Acoplamento RMN-Eletroquímica (RMN-EQ)	25
1.3.1 Acoplamento RMN-EQ de baixo campo	29
1.4 Objetivos	37
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	38
Considerações gerais	38
2.1 Reagentes e materiais	38
2.2 Equipamentos	39
2.2.1 Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo	39
2.2.2 Espectrômetro de absorção atômica com chama	39
2.2.3 Espectrômetro UV-Visível	39
2.2.4 Microscópio Eletrônico de Varredura	40
2.2.5 Microscópio de força atômica	40
2.2.6 Potenciostato	40
2.3 Células eletroquímicas	40
2.3.1 Célula utilizada no estudo da corrosão com potencial aplicado	40
2.3.2 Célula utilizada no estudo da corrosão da placa de cobre sem potencial elétrico aplicado	41
2.3.3 Célula utilizada no estudo da corrosão do cilindro de cobre sem potencial aplicado	41
2.4 Preparo do corpo de prova	41
2.4.1 Placa	41

2.4.2 Cilindro	42
2.5 Curvas de calibração	42
2.5.1 RMN-DT	42
2.5.2 FAAS	42
2.5.3 UV-Vis	43
2.6 Procedimento experimental	44
2.6.1 Corrosão da placa cobre com potencial aplicado	44
2.6.2 Corrosão da placa de cobre sem potencial aplicado	44
2.6.3 Corrosão do cilindro de cobre sem potencial aplicado	45
2.6.4 Análise FAAS e UV-Vis	45
2.6.5 Análise da superfície do cilindro por MEV e AFM	45
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1 Corrosão da placa de cobre com potencial aplicado de 1 V	48
3.1.1 Acoplamento RMN-EQ	48
3.1.2 Medições da eletrocorrosão – RMN-DT-EQ in situ	56
3.1.3 Efeito do campo magnético na eletrocorrosão e nas reações paralelas	59
3.2 Corrosão da placa de cobre em HCl sem potencial aplicado	65
3.3 Corrosão do cilindro de cobre em HCl sem potencial aplicado	69
3.3.1 Análise da superfície do corpo de prova corroído por Microscopias eletrônica e de força atômica	73
4. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

O efeito de um campo magnético aplicado em reações eletroquímicas, denominado magneto eletroquímica ou magneto eletrólise, é conhecido há muito tempo.¹⁻² Muitos pesquisadores consideram que o primeiro registro desse efeito foi realizado por Faraday em suas observações publicadas em seu diário em 1833.³ No entanto, só nas últimas décadas é que a magneto eletroquímica passou a ser estudada em detalhes. Um levantamento bibliográfico realizado por A. Alemany em 2007 com o uso do banco de dados CAlus (Chemical Abstracts Service) sobre o efeito do campo magnético em reações eletroquímicas, mostrou uma média anual de 7 artigos publicados nos anos 70 e 80; 20 nos anos 90 e mais de 30 artigos referentes ao tema publicados apenas no ano de 2000.⁴ Nesses novos artigos o foco passou de uma simples observação do fenômeno magneto eletroquímico para identificações dos mecanismos envolvidos no processo e escolhas de sistemas experimentais capazes de ilustrar seus princípios e aplicações práticas do fenômeno.⁵⁻⁷ A magneto eletroquímica tem sido usada para aumento da transferência de massa na interface eletrodo-solução, melhorar a qualidade de depósitos metálicos, controlar a corrosão de metais entre outras aplicações.^{5, 8-11}

A ação de um campo magnético aplicado aos processos de corrosão tem sido bastante estudada nos últimos anos, no entanto ainda há muita controvérsia entre os resultados publicados.¹²⁻¹⁴ Algumas publicações relatam que o campo magnético pode diminuir a taxa de corrosão de alguns metais como aço, zinco e alumínio enquanto há relato de que o campo aumenta a taxa de corrosão do titânio em solução contendo sulfato.¹⁴⁻¹⁸

Assim, o principal objetivo desse trabalho de mestrado foi estudar o efeito do campo magnético aplicado sobre a corrosão de cobre metálico *in situ* usando ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo. Além disso, foram realizados estudos com outros métodos de análise como espectroscopias na região do visível e de absorção atômica e microscopias de força atômica e eletrônica de varredura.

Na introdução serão apresentados e discutidos as forças presentes na magneto eletroquímica, o processo básico de corrosão, as aplicações de RMN para análises de reações eletroquímicas *in situ*, o método de relaxometria de RMN de

baixo campo para monitoramento tanto de reações eletroquímicas quanto do fenômeno de magnetoeletrólise *in situ*.

1.1 Efeitos de um campo magnético aplicado em reações eletroquímicas

Como dito anteriormente o efeito do campo magnético em reações eletroquímicas foi observado por Faraday no século 19. No entanto só nas últimas décadas é que as forças envolvidas no processo foram qualificadas.

Na Figura 1 está o esquema que representa a ação das três das principais forças que atuam na magnetoeletrólise e que serão discutidas adiante: Em (a) está a força magneto-hidrodinâmica ou força de Lorentz que depende da orientação entre o fluxo de íons e o campo magnético aplicado $\mathbf{B}$, em (b) a força do gradiente de campo magnético ($\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}$) e, em (c), a força de gradiente de concentração de espécies paramagnéticas ($\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{P}}$).¹⁹ As duas últimas dependem das propriedades magnéticas do sistema avaliado.

Figura 1 - Ilustração das forças que podem surgir quando um campo magnético é imposto a um sistema eletroquímico. Em (a) está a força Magneto-hidrodinâmica (F_B) que depende da orientação entre o fluxo de espécies carregadas e B . Em (b) está a representação da Força de Gradiente de Campo Magnético ($F_{\nabla B}$) que atua em espécies paramagnéticas em direção à regiões de maior gradiente de campo. Em (c) está a Força de Gradiente de Concentração Paramagnética ($F_{\nabla P}$) que surge a partir de um gradiente de concentração de espécies paramagnéticas.

Fonte: Weston, M.C., 2010, p 3412.

A força de Lorentz (F_L) é uma das principais forças que atuam na magnetoeletrólise. Quando uma amostra está sob ação de um campo elétrico E e uma densidade de campo magnético (B) a F_L é dada pela equação 1.

$$F_L = q (E + v B) \quad \text{Equação 1}$$

Onde q é a carga da partícula (em C), v o vetor velocidade (em $m s^{-1}$), qvB é a componente da Força de Lorentz devido ao campo magnético (F_B) e qE é a componente devido ao campo elétrico (F_E). Quando um volume é levado em consideração, F_B (Nm^{-3}) será o produto vetorial entre o fluxo de corrente, j , e a componente do campo magnético, B (equação 2). F_B é máxima quando os vetores j e B são ortogonais entre si e mínima quando são paralelos.

$$\mathbf{F}_B = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$$

Equação 2

A força de Gradiente de Campo ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) e a Força de Gradiente de Concentração Paramagnética ($\mathbf{F}_{\nabla P}$) vêm de um gradiente de “energia magnética”.²⁰ A energia magnética (E_{mag}) do eletrólito num campo magnético é dada por:

$$E_{mag} = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{B} \quad \text{em Jm}^{-3}$$

Equação 3

onde M, dado em A/m, é a magnetização induzida pelo campo $\mathbf{B}$ dado em T. Como

$$\mathbf{M} = \frac{\chi_m c \mathbf{B}}{\mu_0}$$

Equação 4

onde χ_m é a susceptibilidade molar, c a concentração de espécies paramagnéticas e μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo. Temos, portanto,

$$E_{mag} = \frac{-\chi_m c \mathbf{B}^2}{2\mu_0}$$

Equação 5

A força magnética relacionada $\mathbf{F}_{mag} = -\nabla E_{mag}$ contem, portanto, dois termos:

$$\mathbf{F}_{mag} = \frac{\chi_m \mathbf{B} \nabla c}{2\mu_0} + \frac{\chi_m \mathbf{B} \nabla \mathbf{B}}{\mu_0}$$

Equação 6

O primeiro termo é a força de gradiente de concentração paramagnética dada por

$$\mathbf{F}_{\nabla P} = \frac{\chi_m \mathbf{B} \nabla c}{2\mu_0}$$

Equação 7

O segundo termo é a força de gradiente de campo dada por

$$\mathbf{F}_{\nabla \mathbf{B}} = \frac{\chi_m \nabla \mathbf{B}}{\mu_0}$$

Equação 8

Portanto, essas três forças serão usadas para explicar o efeito do campo magnético na corrosão do cobre metálico.

1.2 Corrosão

A corrosão é normalmente definida como a “deterioração de materiais devido às reações químicas que estes materiais sofrem no ambiente em que se encontram”.²¹ Os materiais metálicos normalmente sofrem corrosão quando expostos a ambientes oxidativos. Segundo a organização “The World Corrosion” a corrosão metálica causa um prejuízo mundial de cerca de 2,2 trilhões de dólares por ano. Devido ao grande impacto econômico e de segurança, as pesquisas com tecnologias para evitar ou minimizar a corrosão estão sendo cada vez mais demandadas. Só no ano passado, as tecnologias para evitar corrosão trouxeram uma economia de 600 bilhões.²²

O processo de corrosão ocorre na interface do material com o meio através de diferentes mecanismos (atômico, molecular ou de transporte iônico). Como esses processos não podem ser observados diretamente em escala atômica, os mecanismos são deduzidos através de observações e medições indiretas.²¹

A corrosão metálica é um processo de natureza eletroquímica uma vez que envolve a liberação de íons no meio e movimento de elétrons no material. A ciência moderna da corrosão se iniciou no século XX com o modelo de célula local proposto por Evans e o modelo de potencial de corrosão demonstrado por Wagner e Traud.²³⁻²⁴ Os dois modelos se juntaram na atual teoria eletroquímica da corrosão que descreve a corrosão metálica como um par de reações eletroquímicas que consiste da oxidação anódica do metal e redução catódica do oxidante.

O comportamento de metais e ligas metálicas em meios agressivos depende de vários fatores como sua composição química, a estabilidade do filme passivador, parâmetros metalúrgicos e de processamento além da eficiência de qualquer tipo de proteção que seja aplicada.²¹

1.2.1 Processos básicos de corrosão.

O processo básico de corrosão metálica em solução aquosa consiste da dissolução anódica do metal e da redução catódica dos oxidantes presentes na solução, de acordo com as equações 9 e 10.²⁵

Sendo que M_M é o metal no estado de ligação metálica, M_{aq}^{2+} é o íon metálico hidratado na solução aquosa, e_M^- é o elétron no metal, $2O_{x_{aq}}$ é o oxidante, $2Red(e_{redox}^-)_{aq}$ é o redutor e e_{redox}^- é o elétron no redutor. A reação global da corrosão é, então:

Na prática, o processo catódico da corrosão metálica acontece pela redução dos íons de hidrogênio e/ou pela redução das moléculas de oxigênio na solução. Essas duas reduções são processos de transferência de elétrons que ocorrem através da interface metal-solução enquanto que a dissolução anódica do metal é um processo de transferência de massa (transferência de íons) através da interface.

A ação do campo magnético sobre a corrosão depende de vários fatores e, entre eles, está a densidade de fluxo do campo magnético (**B**), a orientação do campo magnético em relação à superfície metálica corroída, as propriedades magnéticas do metal bem como as propriedades magnéticas das espécies redox ativas na solução.^{5, 14, 26, 27} Em sua grande maioria, os estudos focam no efeito de **B** de grande intensidade ($B \geq 0.4$ T) havendo poucos estudos com intensidade de **B** menores que possibilitariam maiores aplicações nas indústrias.²⁸⁻²⁹

Entre alguns exemplos de artigos onde estudaram o efeito do campo magnético aplicado na corrosão podemos citar alguns bem ilustrativos como os de Sagawa, Lu e Tang. Em 1982, M. Sagawa estudou o efeito do campo magnético

sobre a corrosão de cobre e ferro em solução de ácido nítrico usando um ímã localizado imediatamente abaixo da superfície em análise.³⁰ O ímã de samário cobalto fornecia um **B** de 0,7 T na região de corrosão da amostra e sua magnetização possuía sentido perpendicular ao metal corroído. O esquema do experimento está representado na Figura 2.

Figura 2 - Arranjo experimental proposto por Sagawa e colaboradores para demonstrar o efeito de **B** sobre a corrosão de cobre ou ferro e do ímã permanente dentro da solução HNO_3 .

Fonte: M. Sagawa, 1982.

O autor observou que a camada de corrosão formada na superfície possuía o mesmo formato do ímã encostado nela na face oposta. No entanto, para o cobre, essa camada era quase uniforme por toda a área corroída enquanto que, para o ferro, a corrosão delineava o contorno do ímã formando um padrão elevado do pólo magnético que estava na superfície oposta. A Figura 3 mostra o resultado da corrosão após 2400 s para o cobre (a) e 1200 s para o ferro (b).

Figura 3 - Contorno do polo magnético formado na corrosão de (a) cobre em HNO_3 por 2400s e (b) ferro em HNO_3 por 1200s. As diferentes propriedades magnéticas do metal resultam numa corrosão com morfologias diferentes.

Fonte: M. Sagawa, 1982.

Tang, Y. C. e colaboradores analisaram a corrosão de fios de ferro sob a aplicação de um campo magnético de 0.35T paralelo à extensão do fio.³¹ A Figura 4 apresenta o design experimental em que um fio de 0,25mm de diâmetro foi embutido em resina epóxi em uma determinada profundidade. Uma solução de NaCl 1mol L^{-1} foi usado como meio corrosivo.

Figura 4 - Representação esquemática do design em que ocorreu a corrosão do fio de ferro.

Fonte: Tang e colaboradores.

A Figura 5 mostra o resultado obtido: É possível perceber que o gradiente de campo provocado pelo fio ferromagnético confinou os íons Fe^{2+} na periferia do fio proporcionando uma precipitação do filme do sal e uma taxa menor de dissolução localizada nessas bordas em relação ao centro do fio. Dessa maneira a corrosão

resultou numa concavidade mais profunda no centro do fio se comparado com a corrosão com $B=0$.

Figura 5 - Superfície de ferro corroída em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ sem (a) e com (b) campo magnético aplicado de 0.35 T orientado paralelamente em relação à extensão do fio. Em (b) a corrosão foi mais pronunciada no centro do fio e nas bordas deste. A corrosão, se comparada com (a) apresenta uma superfície mais côncava.

Fonte: Tang, Y. C. e colaboradores, 2003, p. 14.

Em 2003, Lu, Z. e colaboradores analisaram os efeitos de um campo magnético de $0,4 \text{ T}$ na dissolução de ferro em uma solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} .³² B foi aplicado orientado paralelamente em relação à superfície do eletrodo conforme o esquema que está representado na Figura 6. Entre outros resultados, observaram a alteração na morfologia dos produtos de corrosão com o uso de diferentes potenciais.

Figura 6 - Representação esquemática do experimento da dissolução de ferro na presença e ausência de $B=0,4\text{T}$.

Fonte: Lu, Z. e colaboradores, 2003, p. 2240.

Em todos os potenciais investigados (0,2; 0,35 e 0,4 V) o campo agiu aumentando o processo de dissolução localizada resultando numa superfície com áreas curvas em alguns pontos. A Figura 7 apresenta o resultado obtido na dissolução do ferro com o potencial aplicado de 0,2V. Nas Figuras 7A e 7B estão diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} na ausência de **B** por 5 minutos. Nas Figuras 7C, 7E e 7F estão diferentes ampliações da corrosão realizada sob as mesmas condições só que na presença de **B**. A Figura 7D indica as diferentes texturas encontradas na superfície quando a corrosão ocorreu na presença de **B**.

Figura 7 - A e B mostram diferentes ampliações da superfície de ferro corroída em 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 sob polarização potencioestática de 0,2V por 5 minutos com **B**=0. Em C está a superfície de cobre corroída sob as mesmas condições com **B**=0,4T. Em D está a marcação de diferentes áreas desse eletrodo que são mostradas com maior ampliação em E e F.

Fonte: Lu, Z. e colaboradores, 2003, p. 2240.

1.3 Acoplamento RMN-Eletroquímica (RMN-EQ)

O primeiro trabalho que demonstrou a possibilidade de acoplar experimentos de eletroquímica com RMN de alto campo (RMN-EQ) foi publicado por Richards e Evans em 1975.³³ Eles desenvolveram uma célula RMN-EQ para análise de RMN em fluxo (Figura 8) onde estudavam *in situ* a redução da trans-1-fenil-1-buten-3-ona.

A célula possuía dimensões que permitiam que esta fosse inserida num tubo de 5 mm de RMN. Como se pode ver nesta Figura, ele usou a análise em fluxo para que os eletrodos não ficassem na região de detecção do sinal de RMN. Quando isso ocorre, há uma interferência mútua entre aparelhos de RMN e EQ.

Figura 8 - Célula desenvolvida por Richards e Evans para inserção no probe de RMN.

Fonte: Richards e Evans, 1975, p. 964.

Desde o trabalho pioneiro de Richards e Evans apenas algumas dezenas de artigos foram publicados com o acoplamento RMN-EQ em alta resolução. A grande maioria desses estudos foram o desenvolvimento e adaptações de células RMN-EQ que visam minimizar essas interferências mútuas.

Alguns exemplos desses desenvolvimentos podem ser vistos no trabalho de Sandifer et al, onde apresentaram um modelo de célula baseada na utilização de fios de ouro como eletrodo de trabalho e auxiliar.³⁴ O foco do estudo foi a

determinação *in situ* da susceptibilidade paramagnética de íons metálicos eletrogerados. Na célula desenvolvida (Figura 9) os eletrodos de trabalho e o auxiliar foram de fios de ouro enquanto que um capilar de Luggin permitia que o eletrodo de referência pudesse ser colocado fora da bobina de detecção.

Figura 9 - Representação esquemática da célula espectroeletroquímica desenvolvida por Sandifer e colaboradores para medições RMN *in situ*.

Fonte: Sandifer et al, 1993, p. 2093.

Em 2000, Prenzler e colaboradores otimizaram a complexa célula espectroeletroquímica desenvolvida por Mincey que impunha uma modificação na bobina receptora além de utilizar uma pequena “piscina” de mercúrio.³⁵ Prenzler introduziu um dispositivo cujo design era baseado na disposição coaxial dos eletrodos (referência, auxiliar e trabalho) e também em sua posição em relação à bobina da sonda de RMN (Figura 10A). A redução da benzoquinona foi

acompanhada comparando três tipos de eletrodos de trabalho: fio de platina, malha de platina e filme fino de ouro. Observaram que os eletrodos de filmes finos apresentam melhor resultado quando se considera a influência dos eletrodos metálicos em forma de fio no alargamento do sinal RMN. Na Figura 10B estão os sinais observados por Prenzler usando diferentes tipos de eletrodo de trabalho na célula.

Figura 10 – Representação da célula espectroeletroquímica desenvolvida por Prenzler. Em 10A está a representação da célula com a disposição coaxial dos 3 eletrodos inseridos num tubo de RMN de 10mm: (a) capilar do ER, (b) CE composto de malha cilíndrica de platina, (c) ET tubular (filme fino de ouro) e (d) posição da bobina da sonda de RMN. Em 10B está o efeito da introdução do eletrodo de trabalho na região de detecção no sinal RMN. Foram usados eletrodos de trabalho de: Em (a) fio de Pt; em (b) malha cilíndrica de platina e, em (c) filme fino de Au.

Fonte: Prenzler et al, 2000, p. 517 e 519.

Apesar do bom resultado obtido com o uso de filmes finos, o desenvolvimento desta célula requer tecnologia laboriosa que usa uma deposição química de vapor por plasma.

Em 2009 Klod e colaboradores propuseram o uso de microfibras de carbono como eletrodos de trabalho e contra eletrodo (Figura 11).³⁶ As microfibras de carbono são previamente colocadas num capilar ganhando suporte que permite que os eletrodos sejam inseridos na região de detecção da bobina. Esse tipo de célula vem sendo utilizada por alguns grupos de pesquisa em RMN-EQ pois é de fácil fabricação e causa bem menos interferência do que os eletrodos metálicos.

Figura 11 - Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida por Klod e colaboradores.

Fonte: Klod, 2009, p. 10263.

Além desses artigos alguns outros trabalhos foram publicados com diferentes configurações de células para RMN-EQ em alto campo.³⁸⁻⁴⁰

1.3.1 Acoplamento RMN-EQ de baixo campo

O trabalho exploratório do acoplamento RMN em baixo campo e baixa resolução com eletroquímica (RMN-DT-EQ) foi publicado por Barbosa e colaboradores em 2010.⁴⁰ Diferentemente da RMN em alta resolução em alto campo, na RMN em baixa resolução em baixo campo não se observa a separação das linhas espectrais

devido ao deslocamento químico. Qualquer amostra apresenta só um pico largo e por isso não é necessário fazer a transformada de Fourier do sinal. Por isso a RMN em baixa resolução em baixo campo é normalmente denominada de RMN no domínio do tempo (RMN-DT).

A RMN-DT-EQ foi usada por Barbosa e colaboradores para quantificar a concentração do complexo $[\text{Cu}(\text{sorb})_2]^{2-}$ durante sua eletrólise. O experimento foi feito em um ímã supercondutor de 2,1 T, de um tomógrafo de RMN. Para as medições com RMN-DT-EQ usaram a dependência da relaxação transversal (T_2) com a concentração do complexo em solução. Eles demonstraram que, com a medição do tempo de relaxação T_2 , foi possível acompanhar, por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), as reações eletroquímicas onde espécies paramagnéticas eram consumidas ou geradas no processo.

O efeito dos íons paramagnéticos no tempo de relaxação dos ^1H da água foram observados inicialmente por Block, Hansen e Packard, em 1946 quando eles observaram que o tempo de relaxação longitudinal (T_1) de uma solução aquosa com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é bem menor (10^{-4} à 10^{-5} s) que o valor de T_1 obtido para a água destilada (3s).⁴¹ Esse efeito foi explicado por Bloembergen, Purcell e Pound em 1948 como sendo uma perturbação no campo magnético local dos núcleos de hidrogênio da água causada pela interação entre os elétrons desemparelhados dos íons paramagnéticos.⁴² De acordo com esses pesquisadores a contribuição dos íons paramagnéticos em T_1 é dada por

$$1/T_1 = (12/5 \pi^2 \gamma^2 \mu^2 c) / \eta K_b T \quad \text{equação 12}$$

onde T é a temperatura, η é a viscosidade, μ é o momento magnético do íon paramagnético, γ é a razão magnetogírica, $1/T_1$ a taxa de relaxação longitudinal (ou R_1), K_b a constante de Boltzmann e c a concentração do íon paramagnético.

A equação 12 mostra que, para uma amostra de mesma viscosidade e temperatura, a taxa de relaxação $R_1 = 1/T_1$ aumenta linearmente com a concentração c , ou seja, existe uma correlação linear entre as taxas de relaxação e a concentração de íons paramagnéticos em solução. O mesmo efeito foi também

observado para o T_2 e, portanto, na presença dos íons numa maior concentração, a relaxação dos hidrogênios da água se torna mais eficiente resultando num tempo de relaxação mais curto.

A relaxação T_2 tem sido usada nos trabalhos de RMN-DT-EQ uma vez que ela pode ser medida em um único experimento de RMN, que pode ser da ordem de alguns segundos. A medição de T_1 pelo método clássico pode demorar dezenas de minutos o que inviabiliza seu uso em experimentos *in situ*.

A sequência de pulsos usada para medição de T_2 foi desenvolvida por Carr e Purcel em 1954 e aperfeiçoada por Meiboom e Gill em 1958.⁴³⁻⁴⁴ Esta sequência é conhecida como sequência CPMG e consiste em um trem de pulsos de 180° , separados por um tempo 2τ , precedido de um tempo τ e um pulso de 90° .

Figura 12 - Sequência de pulso CPMG.

Fonte: Autoria própria

O pulso de 90° aplicado em x' causa a rotação de spins para o plano $x'y'$. Ao longo de um tempo τ os spins se defasam e é aplicado um pulso de 180° em y' , para refocalizar a magnetização no tempo τ após o pulso de 180° . Após mais um tempo τ , ocorre outro defasamento do sinal, que novamente refocalizado com pulso em 180° em y' fazendo com que as componentes no plano $x'y'$ se refocalizem novamente. A refocalização dos ecos continua a ocorrer com pulsos de 180° até o desaparecimento do sinal (Figura 13). A constante de tempo do decaimento exponencial obtida com CPMG (Figura 12) é o T_2 natural das amostras, sem interferência da não-homogeneidade do campo magnético (B_0).

Figura 13 - Ecos obtidos com a sequência de pulso CPMG.⁴⁵

Fonte: CARÓCIO, M. G., 2013, p. 36.

Em 2012, Nunes⁴⁶ e colaboradores reportaram o monitoramento da concentração de íons Cu^{+2} numa análise *in situ* da eletrodeposição dos íons usando RMN-DT de bancada, com ímã permanente de 0,23T (9 MHz para ^1H). Usando células espectroeletroquímicas desenvolvidas para esta finalidade, foi possível monitorar a reação de eletrólise de cobre durante 3 horas. Foram usadas duas configurações de células EQ, que diferiam entre si em relação ao tamanho dos eletrodos metálicos e a posição desses em relação à bobina: uma ficava acima da região de detecção da bobina e outra no interior dela, conforme pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema da célula espectroeletroquímica usada para medidas da eletrodeposição de cobre realizada *in situ*. Na célula A os eletrodos metálicos estão posicionados no interior da região da bobina enquanto em B, estão posicionados acima desta.

Fonte NUNES, L. M. S., 2012 p. 6352

No caso de análises *in situ* em que o acoplamento acontece com o uso de RMN no domínio do tempo (RMN-DT), a inserção dos eletrodos na região da bobina de detecção não interfere de modo tão significativo seja distorcendo o campo ou reduzindo a razão sinal/ruído. Dessa maneira, análises *in situ* RMN-DT-EQ apresenta uma menor dificuldade experimental em sua realização se comparado com a RMN de alto campo e tem sido aplicada pelo grupo em estudos de íons paramagnéticos por meio de medida de T_2 .

Na Figura 15A estão os sinais CPMG de uma solução aquosa de sulfato de cobre com e sem eletrodos inseridos na região da bobina. Nessa Figura pode-se perceber que a presença dos eletrodos afetam apenas a razão sinal/ruído, que era igual a 6 na ausência dos eletrodos e caiu para 1,6 na presença deles. No entanto, para a solução de sulfato de cobre, o valor de T_2 foi o mesmo em ambas as situações (2s) mostrando que a posição relativa dos eletrodos em relação à bobina não era capaz de perturbar os valores do decaimento de modo a diminuir a confiabilidade dos valores de T_2 obtidos. A interferência dos pulsos de CPMG no sistema eletroquímico aparece na Figura 15B onde se percebe a oscilação que ocorre a cada 10 minutos na cronoamperometria. Apesar da interferência no sinal, ela não causa nenhuma perturbação na taxa de eletrodeposição, pois a reação com ou sem os pulsos de rf apresentaram deposições de cobre similares.

Figura 15 - Em A: a) Decaimento sem eletrodos (S/R = 6) b) Decaimento com eletrodos (S/R = 1,6). Valores obtidos por CPMG usando uma solução de Cu^{2+} de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Em B: Interferências causadas pelo pulso de rf no registro da cronoamperometria realizada a potencial constante $E = -0,5\text{V}$.

Fonte NUNES, L. M. S., 2012 p. 6352.

A Figura 16A mostra a curva de calibração que correlaciona o inverso do tempo de relaxação transversal ($1/T_2$) com a concentração de Cu^{2+} em solução. A Figura 16B mostra, no mesmo gráfico, a diminuição da concentração de Cu^{2+} medida por RMN e a corrente potenciostática a cada intervalo de 10 minutos durante 3h de reação de eletrodeposição. Há uma rápida diminuição da concentração de Cu^{2+} nos primeiros 100 minutos seguida por uma diminuição vagarosa após este tempo. Ao mesmo tempo, a corrente potenciostática aumenta rapidamente nos primeiros minutos alcançando um máximo por volta dos 20 minutos e, então, diminui até alcançar o valor de estado estacionário por volta dos 110 minutos mostrando que há uma forte correlação entre a eletrodeposição de cobre e a corrente potenciostática.

Figura 16 – Em A) Curva de calibração construída para quantificação de Cu^{2+} em solução por RMN. Em B) Variação da concentração de Cu^{2+} ($\square$) e a corrente potenciostática ($\blacksquare$) durante a reação de eletrodeposição $E = -0,5\text{V}$ e campo de 0.23 T .

Fonte NUNES, L. M. S., 2012 p. 6353

Em 2014, Gomes e colaboradores apresentaram um estudo em que os efeitos do campo magnético na reação de eletrodeposição de cobre *in situ* foram medidos por um espectrômetro RMN de baixo campo.¹⁰ O experimento foi realizado usando dois tipos de células eletroquímicas que diferenciavam entre si pela área do eletrodo de trabalho (maior em A) e pelo volume (2ml em A e 4ml em B). Separadamente, cada célula era posicionada no interior do magneto e os eletrodos conectados ao potenciostato conforme Figura 17.

Figura 17 - Esquema do acoplamento RMN-EQ usando Espectrômetro de baixo campo.

Fonte: GOMES e colaboradores, 2014, p. 9393

A reação da eletrodeposição de cobre a partir de uma solução Watts prosseguiu por 3 horas e os valores de T_2 eram obtidos pela sequência de pulso CPMG em intervalos regulares. Além das duas diferentes células, o sentido do fluxo de íons Cu^{2+} da solução em direção ao eletrodo podia estar posicionado de forma paralela ou perpendicular em relação ao sentido do campo magnético. Foi observado um aumento na taxa de reação na eletrodeposição realizada *in situ*. A Figura 18 mostra os resultados obtidos: Com o uso de ambas as células a taxa de deposição de cobre que ocorreu na presença de $\mathbf{B}$ manteve-se equivalente para as duas orientações do campo (paralela e perpendicular em relação ao fluxo iônico). No entanto a taxa de reação *in situ*, quando comparada com a deposição em $\mathbf{B}=0$, mostrou-se mais eficiente nos dois casos chegando a um aumento de 23% na deposição para a célula A.

Figura 18 - Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo de deposição realizado com a célula A (na Figura A) e com a célula B (na Figura B) em diferentes configurações: (■) $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$, (●) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$, e (▲) $\mathbf{B} = 0$. Nas duas células o efeito do campo $\mathbf{B}$ resultou em aumento da taxa de deposição.

Fonte: GOMES e colaboradores, 2014, p. 9393.

Em 2015, Gomes e colaboradores utilizaram um espectrômetro de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), um aparelho portátil e barato, para monitorar a eletrodeposição de cobre. Usando uma célula de compartimento simples com 3 eletrodos (CE e ET de platina e um fio de prata como ER), a eletrodeposição foi realizada *in situ* e *ex situ*.⁴⁷ A disposição da célula em cima do imã possibilitou a análise da eletrodeposição em duas posições relativas do eletrodo de trabalho em relação ao sentido do campo magnético aplicado: paralelo e perpendicular. A célula eletroquímica permaneceu na região da bobina de detecção durante todo o experimento, conforme Figura 19A, para que a taxa de eletrodeposição fosse monitorada por pulsos de CPMG empregando uma curva de calibração construída com solução de diferentes concentrações de CuSO_4 .

O resultado, conforme mostra a Figura 19B, demonstra que, para diferentes posições do campo em relação à superfície do eletrodo de trabalho, a eletrodeposição não teve diferença significativa. No entanto, ao comparar a deposição *in situ* com a *ex situ*, nota-se que, ao final da reação, foram consumidos 12% de Cu^{2+} na deposição *ex situ* enquanto que o consumo dos íons foi de 41% na deposição *in situ*. Ou seja, o campo agiu aumentando a taxa de reação.

Figura 19 - A) Célula eletroquímica disposta em cima da região de detecção do imã unilateral. B) Variação da Concentração de íons Cu^{2+} durante a reação de eletrodeposição medida por sequencia de pulso CPMG em diferentes situações. $\mathbf{B} = 0$ (Δ), $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ ($\square$) e $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$ ($\blacksquare$).

Fonte: GOMES e colaboradores, 2015, p. 85.

Nessa dissertação de mestrado, a corrosão de cobre será monitorada em tempo real através dos valores de T_2 obtidos pela sequência de pulso CPMG com o uso de um espectrômetro de bancada com **B** de 0,23 T.

1.4 Objetivos

O principal objetivo dessa dissertação de mestrado foi avaliar o uso da RMN no domínio do tempo (RMN-DT) para monitorar a corrosão de cobre metálico *in situ*.

Os objetivos específicos foram:

- 1- Monitorar *in situ* a velocidade de dissolução de cobre metálico em meio ácido HCl 1 mol L⁻¹ na presença e ausência de um campo magnético aplicado usando RMN-DT.
- 2- Estudar o efeito de um campo magnético aplicado na corrosão de cobre metálico.
- 3- Comparar os valores de concentração obtidos por RMN durante a dissolução do cobre em solução de HCl analisando os produtos de corrosão por espectroscopia na região do visível e absorção atômica.
- 4- Analisar a superfície do cobre metálico corroído na presença e ausência de campo magnético por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.
- 5- Propor um modelo da influência do campo magnético na corrosão de cobre metálico.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Considerações gerais

Nesse trabalho, os experimentos de dissolução do cobre em HCl 1 mol L⁻¹ ocorreram com e sem o uso de potencial elétrico aplicado ao sistema e com o uso de dois corpos de prova de cobre em formatos diferentes, cilindro e placa.

No primeiro caso, a dissolução do cobre ocorreu com o potencial aplicado de 1V usando uma placa retangular como eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica foi adaptada e os eletrodos de trabalho e de referência serão descritos no que segue.

No segundo caso, a dissolução de cobre ocorreu sem imposição de potencial elétrico aplicado e, assim sendo, sem o uso de eletrodos de referência ou contra eletrodo. Também foi usada uma placa retangular de cobre como corpo de prova.

No terceiro caso, a dissolução do cobre também ocorreu sem a aplicação de um potencial elétrico só que, neste caso, o corpo de prova utilizado foi um cilindro de cobre embutido em teflon. O termo eletrodo de cobre pode ser utilizado no lugar de corpo de prova de cobre para melhor fluidez da dissertação. As reações de corrosão na presença e ausência do campo magnético aplicado foram realizadas no mínimo 3 vezes (triplicata).

Para os experimentos de longa duração (24 horas) a célula era vedada com o uso de filmes plásticos para evitar evaporação da solução.

2.1 Reagentes e materiais

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. Os reagentes tetrametiletilenodiamina, persulfato de amônio e acrilamida foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O sulfato de cobre pentahidratado, o ácido clorídrico e a bis-acrilamida foram adquiridos da Synth, Dinâmica e Invitrogen, respectivamente. Foram utilizados dois corpos de prova de formatos diferentes – placa e cilindro. Ambos liga C110, cobre eletrolítico com pureza maior do que 99,9%.

Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada purificada em sistema Milli-Q (~18MΩ) fornecido pela Millipore Corporation.

2.2 Equipamentos

2.2.1 Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo

Foi utilizado um espectrômetro de RMN no domínio do tempo (RMN-DT) com B_0 de 0,23T da marca Spinlock Modelo SL.IM.01 (Córdoba, Argentina) que opera na frequência de 9 MHz para ^1H , com uma sonda de 32 mm de diâmetro. Para quantificar *in situ* por RMN o Cu^{2+} dissolvido no processo de corrosão foi usada a correlação linear entre a taxa de relaxação transversal $R_2=1/T_2$ e a concentração do respectivo íon em solução aquosa. Os valores de T_2 foram obtidos pela sequência de pulso desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill, conhecida como CPMG. Os parâmetros utilizados na sequência CPMG foram um pulsos de $6.2\mu\text{s}$ (90°) e $12.1\mu\text{s}$ (180°), tempo ao eco de 3ms, tempo de aquisição de $10.6\mu\text{s}$, tempo de repetição de 1,5 s e 2 médias. As medições demoravam menos do que 90s por amostra. Os valores de T_2 foram calculados com um ajuste monoexponencial da curva usando o programa Origin 8.5.

2.2.2 Espectrômetro de absorção atômica com chama

A concentração de cobre nas soluções resultantes do processo de corrosão foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca PerkinElmer modelo PinAAcleTM 900T em 324,75 nm (Cu).

2.2.3 Espectrômetro UV-Visível

A concentração de cobre nas soluções resultantes do processo de corrosão foram analisadas em um espectrômetro ultravioleta-visível marca Shimadzu, modelo UV-1600 equipado com o software UV Probe versão 2.31. As medições foram realizadas utilizando cubetas de quartzo e leituras em comprimentos de onda entre 200 nm e 1000 nm.

2.2.4 Microscópio Eletrônico de Varredura

As superfícies dos cilindros corroídos foram analisadas com o microscópio eletrônico de varredura JSM-6510/JEOL, usando um detector de elétron secundário. As imagens foram adquiridas com tensão de aceleração de 5KV e distância de trabalho de 15 mm.

2.2.5 Microscópio de força atômica

Foi usado um microscópio de força atômica da marca Nanosurf modelo Flex com scanner de 100 μm usando uma agulha para tapping da Nanoword com frequência de ressonância em torno de 160 KHz. As imagens foram processadas usando o programa de tratamento de imagens AFM Gwyddion na versão 2.47.

2.2.6 Potenciostato

Foi utilizado o potenciostato portátil Palm Instrument, BV, modelo EmStat2 (Utrecht, Holanda).

2.3 Células eletroquímicas

2.3.1 Célula utilizada no estudo da corrosão com potencial aplicado.

A célula eletroquímica era formada por um copo de acrílico com dimensões de 30 mm de altura, 30 mm de diâmetro externo, 28 mm de diâmetro interno e capacidade total para 12 ml. A tampa feita em teflon[®] possuía três aberturas que mantinham os eletrodos fixados além de um pequeno buraco para saída de gases. Como eletrodo de trabalho foi utilizado uma placa de cobre cujo tamanho e preparo serão descritos em seguida. Os eletrodos de referência e auxiliar eram de Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) e um fio de platina em espiral, respectivamente. O contra eletrodo se situava em um compartimento separado com capacidade para 2 ml de HCl 1 mol L^{-1} . Os compartimentos eram separados pelo gel de poliacrilamida que preenchia a parte baixa do segundo compartimento.

O gel de poliacrilamida foi preparado usando 1 ml de acrilamida 30%, 20 μL de persulfato de amônio e 5-10 μL de TEMED

2.3.2 Célula utilizada no estudo da corrosão da placa de cobre sem potencial elétrico aplicado.

Foi utilizada uma célula cujo corpo, um copo acrílico, foi descrito no item 2.3.1. A tampa de teflon[®], neste caso, possuía uma única abertura por onde o corpo de prova em formato de placa era inserido e que também era capaz de mantê-lo fixado.

2.3.3 Célula utilizada no estudo da corrosão do cilindro de cobre sem potencial aplicado.

Foi utilizada uma célula cujo corpo, um copo acrílico, foi descrito no item 2.3.1. A tampa de teflon[®], neste caso, possuía uma única abertura capaz de fixar a haste que sustentava o cilindro de cobre embutido em teflon no interior da solução.

2.4 Preparo do corpo de prova.

2.4.1 Placa

A placa era de cobre C110, com pureza maior que 99,9%, de dimensões de 3,7 cm de altura x 0,7 cm de largura x 0,1 cm de espessura. Antes de cada experimento, o eletrodo de cobre era polido mecanicamente usando lixas d'água com numeração até 2500. Após o polimento manual, o eletrodo era enxaguado, seco e isolado com fita adesiva deixando apenas uma área de 0,22 cm^2 exposta sendo rapidamente imerso, através da abertura da tampa, no copo acrílico com 8ml da solução de HCl 1 mol L^{-1} . O tempo total de imersão era de 24 horas.

2.4.2 Cilindro

O cilíndrico era de cobre C110 de pureza 99% embutido em teflon de maneira que apenas uma face com área de $0,2 \text{ cm}^2$ ficasse exposta ao meio corrosivo. Antes de cada experimento, o cilindro de cobre era fixado em um torno de bancada e, então, selecionado a velocidade de 300 rpm. O polimento da superfície era realizado com a aproximação de lixas d'água com numeração até 2500. O eletrodo era, então, enxaguado, seco e prontamente inserido na célula contendo 8 ml da solução HCl 1 mol L^{-1} com superfície ativa do eletrodo voltada para baixo. O tempo total de imersão foi de 24 horas.

2.5 Curvas de calibração

2.5.1 RMN-DT

Devido aos diferentes tipos de eletrodo utilizados, houve necessidade de construir uma curva de calibração para cada caso. Foi preparada uma solução estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e, a partir dela, foram preparadas em triplicata soluções de diferentes concentrações (de 10^{-5} a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em HCl 1 mol L^{-1} . Oito ml de solução de cada uma das concentrações preparadas foram colocados: apenas na célula, na célula com a placa de cobre, na célula com o cilindro de cobre ou na célula eletroquímica completa e suas temperaturas estabilizadas em 28°C para, então, se obter os valores de T_2 por CPMG. Vale destacar que, para isso, os eletrodos estavam com a face ativa protegida para evitar qualquer reação.

2.5.2 FAAS

Para a construção da curva analítica no espectrômetro de absorção atômica foram preparadas soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com concentrações que variavam de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica apresentou coeficiente de correlação linear de $r = 0.998$ e uma equação da reta de $\text{Abs} = 0.07 + 7830 [\text{Cu}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$.

Figura 20 - Curva analítica para Cu^{2+} utilizando FAAS (324,75 nm)

2.5.3 UV-Vis

Para a construção da curva analítica no espectrômetro ultravioleta-visível foram preparadas soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A curva analítica apresentou coeficiente de correlação linear de $r = 0.999$ e uma equação da reta de $\text{Abs} = 0.027 + 800 [\text{Cu}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$. A curva foi construída com varredura de 200 a 1000nm.

Figura 21 - Curva analítica para Cu^{2+} utilizando UV-Vis.

2.6 Procedimento experimental

Para verificação dos efeitos do campo magnético aplicado à corrosão do cobre, tudo que foi feito sob **B** (corrosão *in situ*), foi feito também fora do alcance de **B** (corrosão *ex situ*) tomando-se apenas o cuidado de que o experimento que foi realizado fora do magneto mantivesse a mesma temperatura do interior do magneto (28 °C) com o uso de uma aquecedora.

2.6.1 Corrosão da placa cobre com potencial aplicado.

In situ: A análise *in situ* RMN-DT-EQ foi realizada com o potenciostato portátil acoplado ao espectrômetro RMN-DT pela inserção da célula eletroquímica no interior do magneto e aquisição de sinais CPMG em intervalos regulares durante o tempo de reação de 1 hora.

Ex situ: As análises *ex situ* foram realizadas tomando os valores de T_2 para corrosões de 5, 15, 30 e 60 minutos. Diferentemente do procedimento adotado na análise *in situ* que permite que as medidas sejam obtidas sem interrupção, neste caso, a corrosão no tempo determinado foi finalizada para que, então, a célula fosse inserida no interior do magneto e o T_2 obtido pela sequência CPMG. Para cada tempo de corrosão, a reação se iniciou a partir de um eletrodo novo. O procedimento foi realizado em triplicata.

2.6.2 Corrosão da placa de cobre sem potencial aplicado

In situ: A célula usada na dissolução permaneceu por 24 horas no interior do gap do magneto e as curvas de decaimento do sinal CPMG – que fornecia T_2 – eram obtidas em intervalos regulares para a construção da curva de dissolução do cobre por corrosão.

Ex situ: A célula foi mantida na aquecedora pelas 24 horas sendo inserida no magneto apenas para obtenção da curva do decaimento do sinal CPMG. O tempo de obtenção não passava de 90s.

2.6.3 Corrosão do cilindro de cobre sem potencial aplicado

O procedimento *in situ* e *ex situ* é o mesmo de 2.6.2 apenas com o uso do cilindro de cobre como corpo de prova.

2.6.4 Análise FAAS e UV-Vis

A cada experimento realizado, ou seja, a cada dissolução ocorrida tanto *in situ* quanto *ex situ*, 3 tubos de 2 ml eram preenchidos com a solução proveniente da dissolução de 24 horas. Cada tubo, de um total de 18, foi analisado por UV-Vis e FAAS.

Os valores de T_2 obtidos por RMN foram obtidos *in situ* sem necessidade de qualquer tratamento já que o valor máximo obtido para a concentração de Cu^{2+} ao final de 24 horas de dissolução estava dentro da faixa de detecção da técnica. No caso das análises quantitativas usando UV-Vis e FAAS foi necessário diluir as soluções provenientes da dissolução de 24 horas num fator de 6 e 20 respectivamente.

2.6.5 Análise da superfície do cilindro por MEV e AFM

As análises foram realizadas logo ao fim da reação de corrosão de 24 horas. Em ambos os casos (MEV e AFM) não houve necessidade de pré-tratamento para que as análises fossem realizadas. Os cilindros de cobre apenas eram enxaguados e secos para serem analisados em seguida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As medições mais comumente utilizadas na quantificação da corrosão são as análises de mudança de massa e/ou dimensões do corpo de prova, a determinação da taxa de formação dos produtos de corrosão no meio, avaliação das mudanças na aparência da superfície examinadas por microscopia ótica ou eletrônica ou das mudanças nas propriedades elétricas ou mecânicas. Quando a corrosão ocorre com o potencial aplicado os mecanismos podem ser determinados a partir das medições elétricas de potencial e corrente com o uso da Lei de Faraday²¹.

O principal diferencial desse trabalho de mestrado é a maneira com que a corrosão de eletrodos ou corpos de prova (CP) de cobre metálico foi estimada usando-se, neste caso, a relaxometria de RMN no domínio do tempo. Para determinar *in situ* e em tempo real o teor de Cu^{2+} liberado durante o processo de corrosão usou-se um espectrômetro de RMN de bancada, de baixo campo ($B_0 = 0.23$ T) e com homogeneidade $\Delta B_0 > 100$ ppm.

A Figura 22 mostra o efeito da concentração de Cu^{2+} no tempo de relaxação transversal (T_2) da água (solvente), medido com a sequência CPMG. Como se pode ver a solução com $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato cúprico (Cu^{2+}) em HCl 1 mol L^{-1} decai com $T_2 = 0,595 \text{ s}$ que é bem menor do que o observado para uma solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} que tem T_2 em cerca de 2,3 s. Como apresentado na introdução o efeito de relaxação do Cu^{2+} (ou qualquer outro íon paramagnético) se deve à presença de elétrons desemparelhados do íon. Os elétrons desemparelhados dos íons, em movimento browniano, causam uma flutuação do campo magnético local, que é o principal agente de relaxação de soluções com íons paramagnéticos⁴².

Figura 22 - Sinais de RMN em baixo campo de uma solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ (linha preta) e da mesma solução com CuSO₄ 1x10⁻³ mol L⁻¹ (cinza) obtidos com a sequência de pulsos CPMG.

A Figura 23 mostra o efeito de diferentes concentrações de Cu²⁺ nos valores do tempo de relaxação transversal (T₂) da água (solvente). Na Figura 23A é possível observar que o valor de T₂ decai rapidamente à medida que a concentração de Cu²⁺ aumenta. Na Figura 23B está o gráfico da taxa de relaxação transversal (R₂) que é o inverso de T₂ (R₂=1/T₂). Nesta Figura pode-se ver que há uma correlação linear entre R₂ e a concentração, como previsto pela equação 12 considerando-se a mesma temperatura e viscosidade. Como já mencionado, os elétrons desemparelhados do Cu²⁺ (d⁹) é o principal agente de relaxação da água⁴².

Figura 23 - A) Variação do tempo de relaxação transversal T₂ da água com a concentração de Cu²⁺. B) Variação da taxa de relaxação transversal (R₂= 1/T₂) dos dados da Figura A. A curva analítica apresentou uma linearidade de r=0.999 (n=3) e equação da reta R₂= 0.422 + 1289 [Cu²⁺] (mol L⁻¹).

Com a alta correlação linear que existe entre a concentração dos íons paramagnéticos e a taxa de relaxação transversal (R_2) dos prótons da água é possível quantificar o produto de corrosão do cobre pelos valores de T_2 usando a curva de calibração da Figura 23B.

3.1 Corrosão da placa de cobre com potencial aplicado de 1 V.

3.1.1 Acoplamento RMN-EQ

Os experimentos se iniciaram com a corrosão de cobre no formato de placa de 3,7 cm de altura x 0,7 cm de largura x 0,1 cm de espessura. A placa foi recoberta com uma fita adesiva deixando uma área cilíndrica descoberta (área ativa) com $0,22\text{cm}^2$ (Figura 21). O experimento foi realizado com uma célula eletroquímica de acrílico com três eletrodos. A placa de cobre foi o eletrodo de trabalho (ET), um fio de platina em espiral foi usado como contra eletrodo (CE) e um eletrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} KCl).

Figura 24 - Eletrodo de trabalho isolado com fita adesiva deixando exposta apenas uma área ativa de $0,22\text{ cm}^2$.

Fonte: Autoria própria.

Alguns testes foram realizados com a intenção de adequar o acoplamento RMN-EQ à corrosão do cobre. Os experimentos iniciais foram realizados em soluções aquosas de Na_2SO_4 $0,2\text{ mol L}^{-1}$ (em potenciais de 0,1 e 0,2 V) e H_2SO_4 2 mol L^{-1} (em potenciais de 0,4; 0,1 e 0,05 V). Quando o meio corrosivo foi o Na_2SO_4 ,

o cobre precipitava na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e não causava alteração no tempo de relaxação do solvente.⁴⁸ Para a medição do cobre corroído era necessário acidificar a solução o que inviabilizava a análise *in situ*. Quando o experimento foi realizado com uma solução de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} , o ET de cobre apresentava uma superfície “queimada” em todos os potenciais testados. Ou seja, estava havendo a reação, possivelmente a formação de CuO , independente do potencial utilizado.

Assim, os experimentos de corrosão de cobre foram realizados em solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 25 está um voltamograma cíclico usando como ET a placa de cobre da Figura 24, um fio de platina como CE e um ER de Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$). A varredura foi feita com potencial entre -0.5 e 1.0 V e velocidade de 0.05 V/s . Nesta Figura podem-se ver dois picos anódicos e um pico catódico. É bem aceito o que primeiro pico de corrente anódica está associado com a formação da camada CuCl na superfície do eletrodo e o segundo pico provavelmente se relaciona à oxidação do Cu^+ ao íon solúvel Cu^{2+} . O pico de corrente de redução catódica corresponde à redução das espécies de cobre solúveis e da camada CuCl .⁴⁹

Figura 25 - Primeiro ciclo do voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O sentido da varredura está indicado na figura.

Assim, os experimentos de corrosão da superfície de cobre foram realizados em uma solução aquosa de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e com a aplicação do potencial positivo de 1 V entre o eletrodo de trabalho e de referência pelo período de 1 hora (cronoamperometria).

Um dos problemas observados com essa configuração de célula foi que o Cu^{2+} formado durante a corrosão era depositado no CE de platina em alguns minutos (Figura 26). Com isso, a corrosão não pôde ser monitorada por RMN uma vez que o Cu^{2+} corroído do ET era ao mesmo tempo depositado CE de platina e consequentemente não interferia no decaimento do T_2 da solução.

Figura 26 - Deposição de cobre no contra eletrodo de platina após alguns minutos de reação durante a corrosão da placa de cobre.

Assim, foi necessário construir uma célula eletroquímica com uma barreira mecânica que dificultasse a deposição do Cu^{2+} no CE. Para isso usou-se uma barreira com gel de poliacrilamida, que é um gel bastante estável e muito usado em eletroforese. Na Figura 24 está um esquema da célula construída onde é possível observar que o CE foi inserido na mesma solução eletrolítica da célula, porém num segundo compartimento cilíndrico e com capacidade de 2 ml. Este compartimento possui uma conexão com o restante da célula, através do cilindro de menor diâmetro, que foi preenchido com o gel de poliacrilamida, fazendo-se uma ponte salina.

Figura 27 - Ilustração da célula eletroquímica de dois compartimentos utilizada nos experimentos de corrosão do cobre em potencial controlado. ER: Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), CE: um fio espiral de platina, ET: CP de cobre.

Fonte: Autoria própria.

A reação de corrosão utilizando a célula com ponte salina foi realizada inicialmente por 3 horas, com potencial de 1 V. Com esta configuração observou-se que houve um pequeno depósito de cobre no CE somente próximo ao final da reação. Com isso, a ponte salina dificultou a migração do Cu^{2+} para o compartimento do CE, como esperado. Assim, para garantir que todo o cobre permanecesse em solução, a reação de corrosão foi monitorada por 1 hora. Outra vantagem da ponte salina foi que a posição elevada do compartimento, mantinha o CE fora da área de detecção da bobina, o que diminuiu o ruído e a reflexão dos pulsos de radiofrequência.

Como os eletrodos podem interferir na homogeneidade do campo magnético e na excitação e detecção do sinal de RMN, as curvas analíticas foram construídas para cada tipo de configuração experimental. As curvas foram construídas com diferentes concentrações de Cu^{2+} (entre $1,0 \times 10^{-5}$ até $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em HCl 1 mol L^{-1} .

A Figura 28 mostra as curvas de calibração obtidas com a célula eletroquímica adaptada e a curva obtida usando apenas a célula sem os eletrodos. Como se pode ver, a curva analítica da célula com ponte salina apresentou um pequeno desvio em relação à célula sem eletrodos. A curva analítica da célula adaptada apresentou uma linearidade entre as medidas com $r = 0.997$ ($n = 3$) e equação da reta de $R_2 = 0.503 + 1149 [\text{Cu}^{2+}]$ (mol L^{-1}) e a curva analítica da célula sem eletrodos apresentou uma linearidade de $r = 0.999$ ($n = 3$) e equação da reta $R_2 = 0.422 + 1289 [\text{Cu}^{2+}]$ (mol L^{-1}). A curva da célula com a ponte salina então foi utilizada para determinar a concentração de Cu^{2+} em solução durante o experimento de corrosão com análise *in situ*.

Figura 28 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . Em preto está representada a curva para a célula sem os eletrodos e em cinza a curva para a célula com os eletrodos

Na Figura 29 está um esquema de como foi montado o experimento para a medição *in situ* por RMN de baixo campo da corrosão de cobre com potencial aplicado, ou seja, um experimento RMN-EQ. Nesta Figura pode-se ver que o potenciostato se conecta aos eletrodos inseridos na célula que é, então, inserida no centro do gap do ímã e na região da bobina da sonda de RMN.

Figura 29 - Representação esquemática o acoplamento RMN-EQ.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 apresenta fotos de como o acoplamento foi realizado no laboratório. A Figura A mostra todos os componentes usados no experimento de RMN-DT-EQ, ou seja, o espectrômetro de RMN, o potenciostato (inserido na caixa de isopor) e os computadores de controle. Em A-1 está o computador do espectrômetro, em A-2 o espectrômetro SpinLock, em A-3 o notebook que controla o potenciostato e em A-4 a caixa de isopor revestida internamente com folha de alumínio, que funciona como uma gaiola de Faraday, para isolar o potenciostato. Em B está um destaque do componente A- 2 que mostra a foto da sonda de RMN vista de cima. Nesta foto (B) também é possível ver os cabos que fazem as conexões que se ligam aos eletrodos da célula eletroquímica. Em C está o destaque de A-4 que mostra a foto do potenciostato ao lado de uma régua para se ter uma noção de seu tamanho (cerca de 6 cm de comprimento 5 cm de largura e 2 cm de espessura).

Figura 30 - Fotos dos instrumentos e ligações usados no acoplamento RMN-EQ. (A1) computador do espectrômetro, (A2) espectrômetro SpinLock, (A3) computador do potenciostato, (A4) Gaiola de Faraday na qual o potenciostato é inserido. A Figura B mostra o probe do espectrômetro visto de cima e a Figura C o potenciostato utilizado nos estudos de corrosão.

O acoplamento RMN-DT-EQ não é simples. Isso porque, ao se inserir eletrodos metálicos na região da bobina de RMN, eles causam problemas de reflexão do sinal de radiofrequência (rf), que dificultam a excitação e detecção do sinal e os eletrodos e os cabos de conexão se comportam como antena, o que introduz ainda mais ruído no sistema acoplado.

Na Figura 31A está um sinal de RMN obtido com a sequência CPMG sem nenhum sistema de proteção ou blindagem do sistema RMN-EQ. Para minimizar essas interferências pode-se ver na Figura 30 que tanto o cabo que conecta o potenciostato ao laptop quanto o cabo que o conecta aos eletrodos dentro do ímã estão envolvidos em folhas de alumínio. Além disso, o potenciostato também teve que ser inserido em uma gaiola de Faraday (caixa de isopor revestida internamente

com folhas de alumínio) para reduzir o ruído que era captado pelo sistema eletroquímico (cabos e potenciostato) e transmitido para a sonda de RMN. Também foi necessário adicionar uma bobina de 1000 μH , que serve como um filtro de rf em cada cabo que vai do potenciostato aos eletrodos.⁵⁰ Na Figura 31B está o sinal CPMG da mesma amostra da Figura 31A, mas com todas as modificações introduzidas no sistema RMN-EQ. Como se pode ver o ruído da Figura 31B decaiu mais de duas ordens de grandeza se comparado com o sistema sem proteção (31A).

Figura 31 - Decaimentos de sinal CPMG antes (A) e depois (B) das modificações necessárias ao acoplamento RMN-EQ serem realizadas

Os sinais gerados no espectrômetro de RMN também causam interferências no potenciostato. Na Figura 32A está um cronoamperograma registrado durante a corrosão do eletrodo de cobre em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ realizado *in situ* com potencial aplicado de 1 V. Esta Figura mostra uma perturbação no cronoamperograma, a cada 10 minutos, causada pelos pulsos de rf usado na sequência CPMG. A Figura 32B mostra que estas interferências também foram eliminadas após as adaptações realizadas no sistema RMN-EQ, principalmente com o filtro de rf (bobinas de 1000 μH).

Figura 32 - Cronoamperograma da corrosão da placa de cobre. Em A sem e, em B, com os filtros de rf.

3.1.2 Medições da eletrocorrosão – RMN-DT-EQ *in situ*

Após as modificações necessárias para minimizar as interferências mútuas entre os instrumentos usados na RMN-EQ foi possível realizar as medições *in situ* e *ex situ*, por RMN. Os valores da concentração Cu^{2+} foram calculados com o uso da curva analítica obtida para a célula com ponte salina. Nas medições *ex situ*, a reação de eletrocorrosão ocorreu fora do ímã do aparelho de RMN, com o eletrodo de cobre em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ sob o potencial aplicado de 1 V (vs $\text{Ag/AgCl KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) e pelo período de uma hora. Após cada tempo de reação (5, 10, 15, 30 e 60 minutos), a célula eletroquímica foi colocada no espectrômetro para a medição do tempo de relaxação com a sequência CPMG. Vale destacar que cada ponto da curva foi feito com uma nova solução e eletrodo de cobre. Na análise *in situ* a reação ocorreu nas mesmas condições experimentais da reação *ex situ*, mas com a célula dentro do espectrômetro por todo o tempo de reação. Ou seja, as medições foram realizadas continuamente com a mesma solução e eletrodo.

A Figura 33 mostra os gráficos com a variação da concentração de Cu^{2+} em solução (*in situ* e *ex situ*) analisados em triplicata a $28 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre cada experimento os eletrodos foram lixados (lixa 2500) para manter uma rugosidade similar. Conforme mostra a figura, as corrosões na ausência e presença de campo magnético **B** não apresentaram variações significativas, ou seja, dentro do erro

experimental. Estes resultados mostram que o campo magnético não interferiu na reação de eletrocorrosão do cobre. Este resultado é bem diferente do esperado para uma reação eletroquímica na presença de um campo magnético, que normalmente causa um aumento na taxa de reação devido à convecção magneto-hidrodinâmica causada pela força de Lorentz (F_B). Por exemplo, na eletrodeposição de cobre (processo inverso) realizada no mesmo espectrômetro de RMN, o campo magnético aumentou consideravelmente a velocidade da reação, mudando a taxa de deposição de 27% (*ex situ*) para 40% (*in situ*) em 1 hora de reação.¹⁰

Figura 33 - Variação da concentração de Cu^{2+} em solução durante uma corrosão do eletrodo de cobre em solução aquosa contendo 1 mol L^{-1} de HCl sob potencial aplicado de 1 V (vs Ag/AgCl KCl 3 mol L^{-1}) durante 1 h.

Também foi avaliado o efeito do campo magnético na cronoamperometria. Na Figura 34 está a variação da carga total (Q_{tot}) dado pela equação 13, durante a reação na presença e ausência de campo magnético. Como se pode ver a reação *ex situ* apresentou um valor de Q bem maior do que o observado na reação *in situ*.

Figura 34 - Variação do total de carga consumida (Q_{tot}) durante a corrosão do eletrodo de cobre em HCl 1 mol L⁻¹ sob potencial aplicado de 1V (vs Ag/AgCl KCl 3 mol L⁻¹) durante 1 h.

Como Q_{tot} é a integral da corrente (i) consumida em função do tempo t , a curva da Figura 34 também pode ser usada para quantificar a reação de corrosão. Onde, Q é dado em coulomb (C) e i em ampere (A).

$$Q_{tot} = \int_0^t i dt \quad \text{equação 13}$$

Como na medição do teor de Cu²⁺ determinado por RMN não houve diferença entre a reação na ausência e presença de campo, as diferenças observadas no Q_{tot} podem ser associadas às diferenças nas taxas de reações paralelas que ocorreram durante os experimentos. Assim, o Q_{tot} é a soma do Q devido à corrosão (Q_{corr}) e ao Q devido as reações paralelas (Q_{rp}).

$$Q_{tot} = Q_{corr} + Q_{rp} \quad \text{equação 14}$$

Com a concentração de Cu²⁺ determinado por RMN pode-se calcular o Q_{corr} da corrosão usando-se a lei de Faraday (equação 15).

$$m = \frac{Q_{corr} \cdot M}{z \cdot F} \quad \text{equação 15}$$

Onde m = massa de cobre corroída (Cu^{2+}), M é o peso molecular do cobre, F é a constante de Faraday ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$) e z é o número de valência do íon de cobre. Como $n=m/M$, $[\text{Cu}^{2+}]_{T_2}$ é dado em mol.L^{-1} e o volume da célula era de 8 ml, podemos calcular Q_{corr} rearranjando a equação 15 para a equação 16.

$$Q_{\text{corr}} = \frac{8zF[\text{Cu}^{2+}]_{T_2}}{1000} \quad \text{equação 16}$$

A partir dos valores de Q_{corr} determinados pela equação 16 e aplicados na equação 14 e dos valores de Q_{tot} , determinados experimentalmente (Figura 34) é possível mensurar os valores de Q_{rp} (Figura 35).

Figura 35 - Valores de Q_{rp} determinados a partir da equação 14 usando os valores de concentração de Cu^{2+} determinados por RMN para obter Q_{corr} .

A Figura 35 mostra que o Q_{rp} sem campo foi bem maior do que o observado na presença de **B**. Isto indica que **B** inibiu as reações paralelas que ocorreram na corrosão *in situ*. A seguir será apresentada uma discussão do efeito do campo magnético tanto na eletrocorrosão quanto nas reações paralelas.

3.1.3 Efeito do campo magnético na eletrocorrosão e nas reações paralelas.

Como se observa no arranjo experimental da Figura 29, o campo magnético **B** está orientado paralelamente à superfície do eletrodo de cobre e, portanto,

perpendicularmente ao fluxo de íons que irá surgir com a aplicação do potencial fixo de 1 V. Nesta situação é esperado que a $\mathbf{F_B}$ seja a resultante magnética com maior influência na reação. Como $\mathbf{F_B}$ é capaz de induzir uma convecção na solução, seria esperado um aumento na taxa de corrosão realizada *in situ*. Como isto não ocorreu foi necessário fazer um estudo detalhado de todas as forças que atuam na corrosão do cobre, na presença de $\mathbf{B}$, para propor uma explicação para a eletrocorrosão sob o efeito do campo magnético.

De maneira geral, o efeito de $\mathbf{B}$ pode ser questionado da seguinte forma: Quais forças de origem magnética podem agir sobre o sistema eletroquímico modificando a velocidade da reação? Para obter a resposta é preciso entender como cada força de origem magnética pode agir no sistema.

Analisando as equações 2, 7 e 8, nota-se que $\mathbf{F_B}$ depende apenas do movimento e direção das espécies carregadas presentes na solução enquanto que $\mathbf{F_{VB}}$ e $\mathbf{F_{VP}}$ dependem necessariamente das propriedades magnéticas do sistema em estudo. Sendo assim, as propriedades magnéticas das espécies redox ativas em solução e as propriedades magnéticas do material serão determinantes no resultado da ação tanto de $\mathbf{F_{VP}}$ quanto $\mathbf{F_{VB}}$.

A $\mathbf{F_{VB}}$ surge na solução devido a um gradiente de campo ($\nabla\mathbf{B}$) formado por um campo magnético não homogêneo ou por perturbações nas linhas de campo de um campo homogêneo (que pode ser causada, por exemplo, pelo uso de um eletrodo ferromagnético). Já a $\mathbf{F_{VP}}$ surge devido a um gradiente de concentração das espécies paramagnéticas em um campo magnético uniforme, pois o campo magnético alinha os dipolos dessas espécies e, este alinhamento, induz um gradiente magnético quando existe um gradiente de concentração dessas espécies.

Vale ressaltar que $\mathbf{F_{VB}}$ e $\mathbf{F_{VP}}$ agem tanto em espécies paramagnéticas quanto diamagnéticas (em direções opostas), no entanto, a ação em espécies diamagnéticas é muito fraca devido aos pequenos valores de susceptibilidade magnética molar destas espécies.

A densidade de fluxo de campo magnético $\mathbf{B}$ nos arredores de um eletrodo/corpo metálico é dada pelo vetor soma do campo magnético aplicado ($\mathbf{H_{app}}$), do campo que resulta da magnetização do eletrodo/corpo metálico ($\mathbf{H_M}$) e da magnetização da solução ($\mathbf{M}$)⁵¹ e, então:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_{\text{app}} + \mathbf{H}_M) + \mathbf{M} \quad \text{equação 17}$$

Nos estudos apresentados neste trabalho, considerou-se que a contribuição de **B** a partir do campo externo fornecido pelo magneto ($\mu\mathbf{H}_{\text{app}}$) é uniforme em toda extensão da célula e na superfície do eletrodo. A contribuição referente à magnetização do eletrodo ($\mu\mathbf{H}_M$) é desprezível uma vez que o cobre metálico é diamagnético. No entanto, no decorrer da reação, as espécies paramagnéticas de Cu^{2+} resultantes da corrosão farão com que **M** tenha uma contribuição significativa na intensidade de **B**.

Sendo assim, é necessário entender como a solução eletrolítica se comporta no decorrer da reação de corrosão. A corrosão do cobre acontece pela oxidação anódica do metal a íons Cu^{2+} . Quando esta corrosão ocorre na presença de cloretos, o mecanismo mais aceito diz que o cobre é oxidado formando complexo solúvel CuCl_2 . A proposta de muitos autores é de que a dissolução ocorre conforme o mecanismo descrito pelas equações 18 e 19: ⁵²⁻⁵⁴

A reação catódica para uma solução ácida aerada pode se dar tanto pela reação com oxigênio molecular e/ou redução do íon hidrogênio.

Na corrosão *ex situ* foi possível observar a variação de cor da superfície do cobre no decorrer do processo. Inicialmente a superfície se torna bastante escura para, em seguida, formar pontos esbranquiçado por toda a área ativa (Figura 36). Isso se deve, provavelmente, à formação da camada de CuCl , que é branco. Conforme o experimento prossegue, a formação de CuCl vai diminuindo, o eletrodo vai recuperando a coloração típica de uma superfície em processo de corrosão.

Figura 36 - Evolução da camada CuCl durante a corrosão *ex situ* do cobre em potencial de 1V (vs Ag/AgCl) em HCl 1 mol L⁻¹

Não foi possível observar todo este processo na corrosão *in situ*. No entanto a superfície ao final do experimento de corrosão não indicava formação de CuCl (mesmo ao final da corrosão *ex situ* é possível observar CuCl no limite da área ativa próximo ao início da fita adesiva). Além disso, a superfície corroída é mais rosada na corrosão *in situ* se comparada à superfície *ex situ*.

Figura 37 - Superfície do eletrodo de cobre que sofreu corrosão *in situ* com potencial de 1V (vs Ag/AgCl) em HCl 1 mol L⁻¹

Para entender todas as forças magnéticas que podem agir sobre o sistema durante o processo de corrosão é preciso destacar que o sistema parte de uma solução diamagnética (HCl em água) mas que essa solução se torna cada vez mais paramagnética conforme o tempo de reação aumenta.

Na corrosão sem campo magnético, o Cu^{2+} formado a partir da superfície do eletrodo, difunde para o seio da solução (bulk) devido ao gradiente de concentração que se estabelece entre a concentração de íons de cobre na região do eletrodo (C_{ele}) e o bulk da solução (C_{bulk}), conforme representado na Figura 38.

Figura 38 - Gradiente de concentração de Cu^{2+} . A concentração de Cu^{2+} na superfície do eletrodo (C_{ele}) é maior que a concentração de Cu^{2+} no seio da solução (C_{bulk}).

Já na presença do campo magnético este gradiente de concentração de Cu^{2+} (paramagnético) resulta num gradiente de susceptibilidade magnética ($\nabla\chi$, sendo $\nabla\chi = \chi_m \nabla c$). Analisando-se a equação 7 ($\mathbf{F}_{\nabla P} = \chi_m \mathbf{B} \nabla c / 2\mu_0$) e considerando uma unidade de volume, temos que $\nabla\chi$ cresce a partir da solução em direção à superfície do eletrodo resultando numa força de concentração paramagnética maior na interface eletrodo/solução.

Na presença de um campo magnético uniforme, este acúmulo de espécies paramagnéticas na interface eletrodo/solução, tal qual num eletrodo ferromagnético, gera um gradiente de campo magnético ($\nabla\mathbf{B}$) que aumenta no sentido da concentração dos íons paramagnéticos. Como as espécies paramagnéticas são atraídas para regiões de maior campo magnético isto faz com que tanto a força de concentração paramagnética ($\mathbf{F}_{\nabla P}$) quanto a força de gradiente de campo magnético

($\mathbf{F}_{VB}$) passem a atuar no sentido do eletrodo e no sentido contrário ao da difusão por diferença de concentração. Com isto os íons permanecem por mais tempo na região do eletrodo e, conseqüentemente, diminuem a velocidade da reação.

A Figura 39 mostra o efeito que o acúmulo de Cu^{2+} na região do eletrodo causa nas linhas do campo $\mathbf{B}$. Apenas a área ativa do eletrodo é mostrada. Em a) está o comportamento das linhas num sistema formado por eletrodo e solução diamagnéticos. Em b) a distorção causada nas linhas de campo quando $\mathbf{B}$ está orientado paralelamente em relação à superfície do eletrodo de cobre após o gradiente de concentração ter se estabelecido. Em c), quando $\mathbf{B}$ está orientado perpendicularmente.

Figura 39 – Esquema ilustrativo retratando em a) as linhas de campo numa solução e eletrodo diamagnéticos, em b) a distorção causada nas linhas de campo devido às espécies paramagnéticas (Cu^{2+}) quando o campo está orientado paralelamente em relação à superfície do eletrodo e em c) distorção causada pelas espécies paramagnéticas quando o campo está orientado perpendicularmente em relação à superfície do eletrodo.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 mostra a representação esquemática da ação conjunta de todas as forças que agem sobre os íons Cu^{2+} . A $\mathbf{F}_B$ é ortogonal, ao mesmo tempo, ao fluxo iônico $\mathbf{j}$ e ao campo $\mathbf{B}$ que é mostrado “entrando” na figura numa posição relativa à que a célula se encontra no interior do magneto. Enquanto isso, as forças $\mathbf{F}_{VB}$ e $\mathbf{F}_{VP}$ agem no sentido do eletrodo, retendo o Cu^{2+} por maior tempo nesta região. A resultante esperada tem seu sentido e orientação representados na Figura 40, mas não a sua magnitude, uma vez que não se conhece a intensidade com que cada força magnética age na solução.

Figura 40 - Representação esquemática das forças que atuam no sistema durante a corrosão do cobre em potencial aplicado de 1 V. À esquerda: j é o fluxo de íons, F_{VB} é a Força de gradiente de campo e F_{VP} é a força de gradiente paramagnético. À direita, a representação da resultante da ação conjunta das forças magnéticas.

Fonte: Autoria própria.

Como mencionado, era esperado que na presença do campo magnético aplicado a corrosão deveria ser mais eficiente devido à convecção causada por F_B . Como isso não ocorreu, levantou-se a hipótese que o efeitos das forças magnéticas se anulem. Essa hipótese será confirmada nos experimentos de corrosão de cobre sem aplicação de potencial elétrico.

Para a redução das reações paralelas na presença de campo magnético usou-se os mesmo argumentos. Essas reações paralelas podem ser a eletrólise da água gerando O_2 ou íons cloreto sendo oxidados a cloro (Cl_2). No entanto, não se observou a liberação de cloro ou outro gás com forte odor. Como o O_2 é uma molécula paramagnética também criará um gradiente paramagnético na região em frente ao eletrodo. Dessa forma, o gradiente de campo na região aumenta e essas moléculas de O_2 permanecerão por mais tempo na região do eletrodo dificultando a reação.

3.2 Corrosão da placa de cobre em HCl sem potencial aplicado

Para melhor entender a corrosão de cobre metálico em solução de HCl, na presença e ausência de campo, fez-se também o estudo sem aplicação do potencial

elétrico. Neste experimento foi usada apenas a placa de cobre com área de $0,22 \text{ cm}^2$ livre para corrosão. Para que a reação fosse monitorada por relaxometria por RMN foi feita uma curva analítica das soluções aquosa de CuSO_4 entre 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. As medições foram realizadas com a mesma célula de acrílico usada no experimento com aplicação de potencial elétrico, somente usando a placa de cobre inserida na solução.

Como se pode ver na Figura 41 a curva analítica com e sem o eletrodo de cobre foram praticamente idênticas. A curva analítica apresentou coeficiente de correlação linear de $r = 0.999$ ($n = 3$) e uma equação da reta de $R_2 = 0.425 + 1286 [\text{Cu}^{2+}]$ (mol L^{-1}) que é muito similar com a equação de reta obtida apenas para a célula com tampa ($R_2 = 0.422 + 1289 [\text{Cu}^{2+}]$ (mol L^{-1})).

Dessa maneira é possível afirmar que a placa de cobre que tem permeabilidade magnética relativa parecida com a da água (0,999991 em relação ao vácuo) não interferiu significativamente na homogeneidade de campo magnético diferentemente da célula com ponte salina com gel de poliacrilamida.

Figura 41 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . (■) Curva analítica referente à célula sem eletrodo e (●) curva analítica referente à célula com a placa de cobre.

A corrosão da placa de cobre foi monitorada por 24 horas. Quando o experimento foi realizado na presença do campo magnético a superfície do eletrodo foi orientada perpendicularmente em relação a **B**.

A Figura 42 mostra a variação da concentração de Cu^{2+} dissolvido na solução de HCl, por relaxometria de RMN, tanto da corrosão *in situ* quanto *ex situ*, em função do tempo. Nesta figura pode-se ver que a quantidade de Cu^{2+} na solução foi bem menor quando a reação ocorreu na presença do campo magnético aplicado. Ou seja, o campo **B** aplicado à reação inibiu a corrosão do cobre metálico.

Figura 42 - Variação da concentração de Cu^{2+} em solução durante uma corrosão do eletrodo de cobre em solução aquosa contendo 1 mol L^{-1} de HCl. A reação foi monitorada por 24 horas. As condições em que a corrosão ocorreu está indicada na figura.

Como não se aplicou um potencial elétrico direcional, a força de Lorentz $\mathbf{F_B}$ é desprezível. Assim, a explicação para o efeito inibidor do campo magnético na corrosão do cobre é a mesma que se usou no caso da corrosão com o potencial elétrico aplicado, isto é, o efeito dos gradientes de campo magnético e de concentração de espécies paramagnéticas.

No caso da corrosão sem campo magnético o Cu^{2+} se forma a partir da superfície do eletrodo e difunde para o seio da solução devido ao gradiente de concentração que se estabelece entre a concentração de íons de cobre entre a região do eletrodo e no bulk da solução (Figura 38). Com isso, a superfície do eletrodo ou corpo de prova fica mais susceptível a novo processo de corrosão.

Já na presença do campo magnético aplicado este gradiente de concentração de Cu^{2+} (paramagnético) resulta também num gradiente de susceptibilidade

magnética e, portanto, num gradiente de campo magnético, como no caso da corrosão com potencial aplicado. Assim, os íons Cu^{2+} não podem migrar livremente para o seio da solução como no caso da corrosão sem campo magnético, pois sofre ação das forças $\mathbf{F}_{\nabla P}$ e $\mathbf{F}_{\nabla B}$ no sentido do eletrodo (Figura 43).⁵⁵ Com isto os íons ficam retidos por mais tempo na região da interface eletrodo/solução e consequentemente diminuem a velocidade da reação.

Esse resultado também está de acordo com a hipótese levantada para explicar o efeito nulo do campo magnético na corrosão do cobre que acontece na presença de um potencial aplicado de 1 V.

Figura 43 - Representação esquemática das forças que atuam no sistema durante a corrosão do cobre em potencial de circuito aberto. $\mathbf{F}_{\nabla B}$ e $\mathbf{F}_{\nabla P}$ atuam para manter os íons de Cu^{2+} na região do eletrodo por mais tempo.

Fonte: Autoria própria

Além dos estudos realizados com a corrosão usando placa de cobre também foram feitos estudos de corrosão de cobre na forma de cilindros. Além de ser um material de outra fonte (origem), a forma cilíndrica permitiu que se revestisse o CP com teflon. Isso eliminou vários problemas que se tinha quando se usava a placa de cobre. O principal problema com as placas foi que algumas vezes o revestimento com a fita se soltava o que não permitia o uso dos resultados obtidos no decorrer destas corrosões. Isto foi crítico, principalmente, nos experimentos *in situ* onde o

problema só era detectado no final do experimento. Outro problema era a dificuldade de se fazer um tratamento da superfície (polimento) com alta reprodução. Apesar de o polimento ser feito sempre com mesma força, proporcionada por um peso, o número de passagens da lixa era limitado. Já com o corpo cilíndrico o polimento foi realizado em um torno, com alta rotação, o que garantia que o eletrodo fosse sempre lixado completamente, recuperando a estrutura inicial.

3.3 Corrosão do cilindro de cobre em HCl sem potencial aplicado

Na Figura 44 estão as ilustrações do CP cilíndrico revestido com teflon (A), do CP inserido na solução e sustentado por uma haste plástica (B) e da disposição do cilindro dentro do espectrômetro de RMN (C). Nota-se nas Figuras 44B e 44C que a superfície do CP livre para a corrosão está dentro da solução e voltada para baixo. As reações de corrosão do CP cilíndrico também foram estudadas *in situ* e *ex situ*. Na corrosão *ex situ*, a célula foi mantida numa aquecedora em 28° C, que é a mesma temperatura em que ocorreu a corrosão *in situ* (o interior do magneto). No experimento *in situ* (Figura 44C) pode-se ver que a superfície do CP livre para a corrosão também está voltada para baixo e paralela às linhas do campo magnético **B** aplicado.

Figura 44 - Em A está a superfície ativa do cilindro de cobre embutido em Teflon. Em B, a maneira como o cilindro se sustentava na célula e, em C, a representação esquemática da corrosão *in situ* do cilindro de cobre

Assim como para os experimentos anteriores foi obtida uma curva de calibração. A Figura 45 apresenta as curvas analíticas da célula com e sem o CP de cobre para as concentração de CuSO_4 entre 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HCL } 1 \text{ mol L}^{-1}$. A curva com o CP apresentou um coeficiente de correlação linear de $r = 0.999$ ($n = 3$) e uma equação da reta de $R_2 = 0.426 + 1283 [\text{Cu}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$ que é muito próximo da equação de reta obtida apenas para a célula ($R_2 = 0.422 + 1289 [\text{Cu}^{2+}] (\text{mol L}^{-1})$).

Figura 45 - Curvas analíticas da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} . (■) Curva analítica referente à célula sem eletrodo e (●) curva analítica referente à célula com a cilindro de cobre

A Figura 46 mostra a variação da concentração de Cu^{2+} dissolvido na solução de HCl (três medições), por relaxometria de RMN, tanto da corrosão *in situ* quanto *ex situ*, em função do tempo. Nesta Figura, assim como na corrosão da placa de cobre, sem potencial aplicado, pode-se ver que a quantidade de Cu^{2+} na solução foi bem menor quando a reação ocorreu na presença do campo magnético aplicado. Ou seja, o campo **B** aplicado à reação inibiu a corrosão do cobre metálico e a explicação é a mesma que se usou para a placa de cobre: o efeito das forças de gradientes de espécies paramagnética e de campo magnético.

Figura 46 - Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo. A corrosão foi monitorada por relaxometria de RMN por 24 horas. Foram feitas 3 medições para a corrosão *in situ* (ícones redondos) e 3 medições para a corrosão *ex situ* (ícones quadrados).

Os valores obtidos por RMN das concentrações de Cu^{2+} ao final das 24 horas de corrosão também foram confirmados por medições clássicas com as espectroscopia UV-VIS e de absorção atômica FAAS. As análises de UV-VIS foram realizadas em 250 nm onde a absorção de Cu^{2+} tem um coeficiente de extinção molar bem maior do que a absorção em cerca de 800 nm. Conforme mostrado na Figura 47, o pico em 250 nm pode ser usado para determinar a concentração de cobre em valores bem mais baixo do que o sinal em 800 nm que normalmente é usado nestas medições.

Figura 47 - Espectro eletrônico UV-Vis entre 1000 e 200 nm para soluções de sulfato de cobre em duas concentrações: $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (em cinza) e $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (em preto)

Os valores de T_2 obtidos por RMN foram adquiridos *in situ* sem necessidade de qualquer tratamento já que o valor máximo obtido para a concentração de Cu^{2+} ao final de 24 horas de dissolução estava dentro da faixa de detecção da técnica. Já no caso das análises quantitativas usando UV-Vis e FAAS foi necessário diluir as soluções provenientes da dissolução de 24 horas num fator de 6 e 20, respectivamente.

Na Figura 48 estão as concentrações obtidas após 24 horas de corrosão por RMN, UV-Vis e FAAS. Como pode-se ver nesta figura os valores foram dentro dos erros experimentais que podem ser maiores nas técnicas de UV-Vis e FAAS, uma vez que são necessárias mais operações, como as diluições dos produtos da corrosão.

Figura 48 - Valores de concentração de Cu^{2+} presentes em solução ao final de 24 horas de corrosão obtidos por diferentes técnicas de análise: (●) RMN; (□) FAAS e (Δ) UV-Vis.

Os experimentos por RMN *in situ* têm algumas vantagens sobre os métodos UV-VIS e FAAS. As medições podem ser realizadas a cada 5 minutos desde que se use um sistema com programação automática possibilitando o monitoramento em tempo real da dissolução por todo o período de reação. Outra vantagem é que a mesma solução é usada em todo o decorrer do experimento, o que não ocorreu com as outras técnicas, onde cada solução foi analisada apenas no final para que o

experimento não fosse interrompido. Além disso, dispensa tratamentos anteriores à análise como as diluições que se fizeram necessária nos outros métodos.

3.3.1 Análise da superfície do corpo de prova corroído por Microscopias eletrônica e de força atômica.

Além do efeito do campo magnético na corrosão, medido com a variação da concentração de íons de cobre na solução, analisou-se também o mesmo efeito nas superfícies dos CP com as microscopias eletrônicas de varredura e de força atômica.

A Figura 49 apresenta as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000 (esquerda) e de 10.000 vezes (direita). Nas Figuras 49A e 49B estão as micrografias do CP antes da corrosão onde se pode notar as linhas típicas do polimento (lixa 2500). Nas figuras do meio (49C e 49D) estão as micrografias da superfície que sofreu corrosão *ex situ* por 24 horas e, nas figuras inferiores (49E e 49F), as superfícies que sofreram corrosão *in situ*. Nessas micrografias pode-se ver que a corrosão por 24 horas removeu as ranhuras da superfície original.

Comparando as Figuras entre si, também se pode ver que as micrografias obtidas após a corrosão *ex situ* são bem diferentes das micrografias obtidas após a corrosão *in situ*. Na menor ampliação (49A e 49C) pode-se ver que a superfície do eletrodo analisado *in situ* apresentou regiões com maior diferença nos tons de cinza quando comparado com a imagem da superfície do eletrodo corroído *ex situ*. Isso pode ser um indicativo que a reação *ex situ* foi uma corrosão mais agressiva corroendo a superfície de maneira mais homogênea. Essas imagens também parecem que apresentam patamares melhores definidos. Já nas imagens obtidas do CP após a reação *in situ*, os pontos pretos podem indicar que a corrosão ocorreu preferencialmente em alguns pontos, causando maior depressão na superfície. Nas ampliações maiores as imagens também apresentaram diferenças nas superfícies corroídas mas com maior dificuldade ter uma interpretação generalizada.

Figura 49 - Micrografias de varredura eletrônica da superfície do eletrodo de cobre. À esquerda estão ampliações de 1000 e à direita de 10.000 vezes. A e B mostram a superfície de cobre recém polida. C e D mostram a superfície de cobre após 24 horas de corrosão *ex situ* e, E e F, mostram a superfície de cobre após 24 horas de corrosão *in situ*. A corrosão ocorreu em solução HCl 1 mol L⁻¹.

Para fazer uma melhor medição da rugosidade superficial, analisou-se as superfícies dos cilindros que sofreram corrosão *in situ* e *ex situ* com a microscopia de força atômica, que permite a medição de parâmetros relacionados da morfologia superficial como a rugosidade, diferenças máximas entre picos e depressões entre outros parâmetros.

Nas Figuras 50 e 51 estão as imagens de AFM dos mesmos CP usados na imagens de MEV, após a corrosão *ex situ* (C e D) e *in situ* (E e F), apresentadas no modo 2D e 3D respectivamente. As imagens AFM confirmam o resultado das imagens do MEV de que a corrosão *ex situ* aparenta ter sido uma corrosão mais agressiva do que a corrosão *in situ*. Nas imagens 3D de AFM da superfície do CP

corroída *ex situ*, a diferença entre as alturas dos picos e vales foi de cerca de 3 μm enquanto esta diferença para a superfície corroída *in situ* foi o dobro, cerca de 6 μm .

Figura 50 - Imagens AFM 2D da superfície do cilindro de cobre corroído em $\text{HCl } 1\text{mol L}^{-1}$ por 24 horas. À esquerda está a imagem da corrosão *ex situ* e, à direita, *in situ*.

Figura 51 - Imagens AFM 3D da superfície do cilindro de cobre corroído em $\text{HCl } 1\text{mol L}^{-1}$ por 24 horas. À esquerda está a imagem da corrosão *ex situ* e, à direita, *in situ*.

Essas observações motivaram o tratamento das imagens em busca de parâmetros de rugosidade que foram obtidos usando o programa tratamento de imagens AFM Gwyddon na versão 2.47.

A textura de uma superfície é um parâmetro importante para entender sua natureza e normalmente é expressa em termos de R_a (rugosidade média) e R_{rms} (rugosidade média quadrática). A R_a é o desvio médio aritmético de todos os pontos de perfil de rugosidade em relação a uma linha média sobre um comprimento avaliado; R_{rms} é a média dos desvios padrão de altura mensurada sobre esse comprimento. A Figura 52 ilustra a definição dos termos utilizados para definir os parâmetros de rugosidade.⁵⁹

Figura 52 - Ilustração dos termos linha média, R_a e R_{rms}

Os parâmetros de rugosidade encontrados para ambas as superfícies estão na Tabela 1:

Tabela 1 - Parâmetros de rugosidade para as superfícies que sofreram corrosão *ex situ* e *in situ*.

Parâmetro (nm)	Ex Situ	In Situ
R_a	314	1036
R_{rms}	387	1263

Estes resultados confirmam que a superfície corroída sob a ação do campo é mais que 3 vezes mais rugosa que a superfície corroída fora do campo magnético.

Para explicar esta diferença de rugosidade entre as superfícies corroídas na presença e ausência de **B** é necessário discutir em detalhes os mecanismos normalmente usados para explicar as corrosões sem campo elétrico aplicado.

Vale ressaltar, de uma forma simplificada, que na corrosão que acontece com o potencial aplicado de 1V, elétrons são retirados do eletrodo deixando a superfície positiva. Os átomos do eletrodo liberam elétrons para o circuito e passam para a solução na forma de cátions, sofrendo uma reação de oxidação. Nesse caso as reações anódicas ocorrem no eletrodo positivo e as catódicas no eletrodo negativo (o contra eletrodo de platina). Já no caso da corrosão natural, a superfície de cobre suporta tanto as reações catódicas quanto anódicas.

A Figura 53 mostra um esquema do processo de corrosão em meio aquoso ácido. A oxidação ocorre em um local da superfície metálica atribuído ao sítio de reação anódica que é a localização da perda de metal pela corrosão enquanto que os elétrons são recebidos no local de reação catódica. As áreas sobre as quais as reações anódicas e catódicas ocorrem individualmente variam muito e podem se estender desde posições a poucas distâncias atômicas até áreas microscópicas ou, até mesmo, áreas macroscópicas. Quando mais as regiões anódicas e catódicas estão próximas entre si e quanto mais elas sofrem alterações e reversões com o tempo, mais uniforme será a corrosão. Quanto menos os sítios anódicos e catódicos se alteram com o tempo, mais localizada é a corrosão.

Figura 53 - Esquema do processo de corrosão sem potencial aplicado e em meio aquoso ácido.

Fonte: Autoria própria

Sabe-se também que metais que passivam a superfície geralmente corroem pelo mecanismo de formação de cavidades em que a dissolução anódica do metal é

localizada numa região de pite (uma depressão em relação à superfície corroída) enquanto que a redução catódica do oxidante ocorre no resto da superfície. Assim, uma cavidade ou poço é formado no sítio anódico sempre que um átomo na superfície metálica é oxidado e seus íons vão pra solução. Da mesma forma, é preciso que os elétrons produzidos no pite, resultantes da reação anódica, fluam para um sítio da superfície metálica onde serão recebidos pelo oxidante para manter a eletroneutralidade da solução.

Para analisar a textura das imagens foram selecionadas aleatoriamente três linhas de cada imagem de AFM. A Figura 54 apresenta as regiões selecionadas e seus respectivos perfis topográficos. Na parte superior da figura estão as imagens da superfície corroída *ex situ* e seus respectivos perfis. Na parte inferior da figura estão as imagens da superfície corroída *in situ* e seus respectivos perfis.

Figura 54 - À esquerda estão os comprimentos selecionados nas imagens *ex situ* (superior) e *in situ* (inferior). À direita, numerados de 1 a 3, estão os perfis topográficos das linhas selecionadas.

Os parâmetros de rugosidade acompanhados dos perfis topográficos da região acrescentam informações sobre o processo de corrosão e as diferenças entre a corrosão *in situ* e *ex situ*. Os valores de R_a e R_{rms} informam uma rugosidade maior para a corrosão *in situ* enquanto que os perfis topográficos mostram maior

quantidade de bordas expostas (região catódica) quando a superfície é corroída *ex situ* – o que pode ser observado à direita da Figura 54. Além disso, é possível notar que a ação de **B** na corrosão resulta em regiões anódicas e catódicas mais bem definidas.

Conforme discutido, os Cu^{2+} formados na superfície do eletrodo difundem para o seio da solução devido à diferença de concentração que se estabelece entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Este gradiente de concentração gera um gradiente de campo na região de forma que as espécies paramagnéticas tem a difusão atrasada já que estas espécies são atraídas pra região onde o gradiente de campo é maior quando há um campo magnético aplicado.

Uma possível explicação para o efeito inibidor de corrosão proporcionado pelo campo seria que, a permanência dos íons de cobre na região da superfície do eletrodo dificultaria a etapa de transferência de massa cujo controle por difusão, segundo Deslois e Kear, é atribuído tanto ao transporte de Cl^- para a superfície do metal quanto ao transporte do complexo solúvel CuCl_2 para a solução.^{52,54}

Na ausência de **B**, as reações capazes de manter o processo (chegada do cloreto, chegada das espécies receptoras de elétrons à superfície metálica e a saída dos íons metálicos da cavidade) acontecem influenciadas apenas por parâmetros de interações elétricas e de difusividade. Dessa forma, a superfície do eletrodo está num estado de dissolução constante e a taxa dessa dissolução é alta e a formação de um filme passivador (CuCl) é lenta. A corrente interna de elétrons não precisariam fluir para regiões “distantes” da localização em que a reação ocorre. O resultado disto seria uma separação de sítios catódicos e anódicos mais “curta” que implica numa superfície com maior número de picos devido a maior transferência eletrônica e a menor amplitude entre picos e vales conferindo assim, uma superfície menos rugosa quando a corrosão acontece *ex situ*.

No entanto, na presença de **B**, com a difusão de íons cobre dificultada pela ação das forças de gradiente $\mathbf{F}_{VP}$ e $\mathbf{F}_{VB}$, haverá um maior acúmulo de cargas que tornará a solução supersaturada e a superfície é então capaz de regenerar seu filme passivo inibindo o processo de corrosão. Além disso, essa solução supersaturada estará empobrecida de reagentes catódicos fazendo com que os elétrons fluam para regiões mais expostas a fim de equilibrar as reações. O acúmulo de cargas no

interior da cavidade e a presença de reagentes catódicos em superfícies mais expostas justificariam a topografia encontrada na superfície corroída na presença de B.

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões desse trabalho foram:

- A RMN no domínio do tempo demonstrou ser um método com que se pode monitorar quantitativamente a corrosão de cobre metálico *in situ* tanto com quanto sem potencial aplicado.
- A corrosão do cobre metálico foi monitorada pela formação de íons de Cu^{2+} , que foram quantificados pela relaxação T_2 , usando a sequência CPMG. A medições do teor de cobre liberado puderam ser realizadas sem nenhum tratamento prévio e em tempo real.
- O efeito do campo magnético do ímã do RMN-DT (0,23T) na corrosão foi avaliado com e sem aplicação de potencial elétrico. Na reação com potencial aplicado de 1V, o campo magnético não alterou a velocidade de corrosão do cobre, indicando que as forças de gradiente de concentração paramagnética e de gradiente de campo magnético se opuseram a força de Lorentz.
- Na reação sem potencial elétrico aplicado o campo magnético inibiu a corrosão do cobre, uma vez que as forças de gradiente atuam de modo a reter os íons de cobre na interface metal-solução.
- A corrosão sem campo elétrico aplicado, mas sob efeito do campo magnético, mesmo inibindo a reação, aumentou consideravelmente a rugosidade da superfície do metal.
- A RMN-DT mostrou-se uma ferramenta muito útil para separar quantitativamente o produto da corrosão das reações paralelas. A medição da corrente registrada pelo sistema eletroquímico é a soma de todas as reações envolvidas no processo enquanto que, nas medições de RMN, somente a contribuição dos íons paramagnéticos é contabilizada.
- A RMN poderá ser uma ferramenta útil para acompanhar corrosões de outros metais diamagnéticos que liberam íons paramagnéticos na solução.

REFERÊNCIAS

- [1] AOGAKI, R.; FUEKI, K.; MUKAIBO, T. Diffusion process in viscous-flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. **Denki Kagaku**, v. 44, n. 2, p. 89-94, 1976.
- [2] FAHIDY, T. Z. Hydrodynamic models in magnetoelectrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 8, p. 607-614, 1973.
- [3] LIOUBASHEVSKI, O.; KATZ, E.; WILLNER, I. Magnetic field effects on electrochemical processes: A theoretical hydrodynamic model. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 18, p. 5778-5784, 2004.
- [4] ALEMANY, A.; CHOPART, J.-P. An outline of magnetoelectrochemistry. In: MOLOKOV, S. S.; MOREAU, R.; MOFFATT, H. K. (Ed.) *Magnetohydrodynamics: historical evolution and trends*. Amsterdam: Springer, 2007. v. 80, p. 391-407.
- [5] PULLINS, M. D.; GRANT, K. M.; WHITE, H. S. Microscale confinement of paramagnetic molecules in magnetic field gradients surrounding ferromagnetic microelectrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 37, p. 8989-8994, 2001.
- [6] PEROV, N. S.; SHEVERDYAEVA, P. M.; INOUE, M. Effect of magnetic field on the electrode potential of metals. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 8557-8559, 2002.
- [7] SUEPTITZ, R.; TSCHULIK, K.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L. Impact of magnetic field gradients on the free corrosion of iron. **Electrochimica Acta**, v. 55, n.8 p. 5200–5203, 2010
- [8] SUEPTITZ, R.; TSCHULIK, K.; UHLEMANN, M.; SCHULTZ, L.; GEBERT, A. I. Magnetic field effects on the active dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5866– 5871, 2011.
- [9] ANG, L.Y.; OTHMAN, N.K.; JALAR, A.; ISMAIL, I. The effect of magnetic field on copper in various corrosive medium. **AIP Conference Proceedings**, v. 1614, n. 1, p. 26-29, 2014. Disponível em:< <http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4895164>>. Acesso em 30 dez. 2016.
- [10] GOMES, B. F.; NUNES, L. M. S.; LOBO, C. M. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. In situ study of the magnetoelectrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 19, p. 9391-9393, 2014.
- [11] PARK, J.-K.; KWON, O.-P.; CHOI, E.-Y.; JUNG, C.-K.; LEE, S.-H. Enhanced electrical conductivity of polyaniline film by a low magnetic field. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7-8, p. 728-731, 2010.

- [12] ROUSAN, A. A.; AL-RAWASHDEH, N. A. F. Magnetic field effects on inhibition of aluminium corrosion by cationic surfactant in acidic solution. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 235-239, 2006.
- [13] KOUNTOURAS, D. T.; VOGIATZIS, C. A.; TOUKNIDAS, S. S. Preventing or accelerating galvanic corrosion through the application of a proper external magnetic field. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 49, n. 7, p. 603-607, 2014.
- [14] RHEN, F. M. F.; HINDS, G.; COEY, J. M. D. Magnetic field effect on the rest potential of zinc. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 4, p. 413-416, 2004.
- [15] CROUSIER, J.; PARDESSUS, L.; CROUSIER, J. P. Voltammetry study of copper in chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 8, p. 1039-1042, 1988.
- [16] RUCINSKIENE, A.; BIKULCIUS, G.; GUDAVICIUTE, L.; JUZELIUNAS, E. Magnetic field effect on stainless steel corrosion in FeCl₃ solution. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 1, p. 86-91, 2002.
- [17] CHIBA, A.; KAWAZU, K.; NAKANO, O.; TAMURA, T.; YOSHIHARA, S.; SATO, E. The effects of magnetic-field on the corrosion of aluminum foil in sodium chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 36, n. 3, p. 539-543, 1994.
- [18] KELLY, E. J. Magnetic field effects on electrochemical reaction reactions occurring at metal/flowing-electrolyte interfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 7, p. 987-994, 1977.
- [19] WESTON, M. C.; GERNER, M. D.; FRITSCH, I. Magnetic Fields for Fluid Motion. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3411-3418, 2010.
- [20] COEY, J. M. D.; RHEN, F. M. F.; DUNNE, P.; MCMURRY, S. The magnetic concentration gradient force - Is it real? **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 6, p. 711-717, 2007.
- [21] STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. Ohio: ASM International, 2000. p. 3.
- [22] THE WORLD CORROSION ORGANIZATION. Corrosion cost and the future. **Now is the time**. EUA, 2015. Disponível em: <http://corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2016.
- [23] EVANS, U. R. **Metallic corrosion, passivity and protection**. London: Edward Arnold and Company, 1937. p. 37.
- [24] WAGNER, C.; TRAUD, W. Über die deutung von korrosionworg angen durch uberlagerung von elektrochemischen teilvorg angen und uber die potentialbildung an mischlektroden. **Zeitschrift fur Elektrochemie**. v. 44, n. 7, p. 391-302, 1938.
- [25] SATO, N. Basic of corrosion chemistry. In: SHARMA, S. K.; EDDY, N. O. Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges. New York: Wiley, 2011, v. 1, p. 1-32.

- [26] HINDS, G.; RHEN, F. M. F.; COEY, J. M. D. Magnetic field effects on the rest potential of ferromagnetic electrodes. **Ieee Transactions on Magnetics**, v. 38, n. 5, p. 3216-3218, 2002.
- [27] YUAN, B.; WANG, C.; LI, L.; CHEN, S. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography. **Corrosion Science**, v. 58, p. 69-78, 2012.
- [28] COLNAGO, L. A.; AZEREDO, R.B.V.; MARCHI NETTO, A.; ANDRADE, F.D; VENÂNCIO, T. Rapid analyses of oil and fat content in agri-food products using continuous wave free precession time domain NMR. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 49, p. S113-S120, 2011.
- [29] HILLS, B. P. Applications of low-field nmr to food science. **Annual Reports on Nmr Spectroscopy**, v. 58, p. 177-230, 2006.
- [30] SAGAWA, M. Effect of a local magnetic-field on the dissolution of copper and iron in nitric-acid solution. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 23, n. 1, p. 38-40, 1982.
- [31] TANG, Y. C.; DAVENPORT, A. J.; GONZALEZ-TORREIRA, M.; YANG, S. **Effects of magnetic field on corrosion. The Journal of Corrosion Science Engineering**, v. 6, p. 46, 2003. Disponível em <<http://www.jcse.org/volume6/paper46/v6p46.php>>. Acesso em 10 dez. 2016.
- [32] LU, Z.; HUANG, D.; YANG, W.; CONGLETON, J. Effects of an applied magnetic field on the dissolution and passivation of iron in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 45, n. 10, p. 2233-2249, 2003.
- [33] RICHARDS, J. A.; EVANS, D. H. Flow Cell for electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 964-966, 1975.
- [34] SANDIFER, M. E.; ZHAO, M.; KIM, S.; SCHERSON, D.A. in-situ nuclear-magnetic-resonance determination of paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 2093-2095, 1993.
- [35] PRENZLER, P. D.; BRAMLEY, R.; DOWNING, S.R. HEATH, G.A. High-field NMR spectroelectrochemistry of spinning solutions: simultaneous in situ detection of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 7, p. 516-521, 2000 .
- [36] KLOD, S.; ZIEGS, F.; DUNSCH, L. In situ NMR spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 24, p. 10262-10267, 2009.
- [37] BUSSY, U.; GIRAUDEAU, P.; SILVESTRE, V.; JAUNET-LAHARY, T.; FERCHAUD-ROUCHER, V.; KREMPF, M.; AKOKA, S.; TEA, I.; BOUJTITA, M. In situ NMR spectroelectrochemistry for the structure elucidation of unstable intermediate metabolites. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 17, p. 5817-5824, 2013.

- [38] ZHANG, X. C.; ZWANZIGER, J. W. Design and applications of an in situ electrochemical NMR cell. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 208, n. 1, p. 136-147, 2011.
- [39] SIMON, H.; MELLES, D.; JACQUOILLEOT, S.; SANDERSON, P.; ZAZZERONI, R.; KARST, U. Combination of electrochemistry and nuclear magnetic resonance spectroscopy for metabolism studies. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 20, p. 8777-8782, 2012.
- [40] BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L.A.; CARLOS, I.; NUNES, M.S. Low-field NMR electrochemical cell for in situ measurements of paramagnetic species. **ECS Transactions**, v. 25, n. 33, p. 215-221, 2010.
- [41] BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. **Physical Review Letters**, v. 69, n. 3, p. 127, 1946.
- [42] BLOENBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.
- [43] CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- [44] MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.
- [45] CARÓSIO, M. G. **Medida de temperatura e difusividade térmica de sementes e sementes inseridas em solo por Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo**. 2013. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [46] NUNES, L. M. S.; COBRA, P. F.; CABEÇA, L.F.; BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A. In situ quantification of Cu(II) during an electrodeposition reaction using time-domain NMR relaxometry. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 15, p. 6351-6354, 2012.
- [47] GOMES, B. F.; NUNES, L. M.; LOBO, C. M.; CARVALHO, A. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. In situ analysis of copper electrodeposition reaction using unilateral NMR sensor. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 261, p. 83-86, 2015.
- [48] BONFIGLIO, C. H.; ALBAYA, H. C.; COBO, O. A. The kinetics of the anodic dissolution of copper in acid chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 13, n. 10, p. 717-724, 1973.
- [49] BENEDETI, A. V.; SUMODJO, P.T.A.; NOBE, K.; CABOT, P.L.; PROUD, W.G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2657-2668, 1995.

- [50] LEE, H. P.; NOBE, K.; PEARLSTEIN, A. J. Film formation and current oscillations in the electro dissolution of Cu in acidic chloride media. 1 Experimental studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1031-1037, 1985.
- [51] COBRA, P. F.; GOMES, B. F.; MITRE, C. I. N.; BARBOSA, L. L.; MARCONCINI, L. V.; COLNAGO, L. A. Measuring the solubility product constant of paramagnetic cations using time-domain nuclear magnetic resonance relaxometry. **Microchemical Journal**, v. 121, p. 14-17, 2015.
- [52] CRUNDWELL, F. K. The anodic-dissolution of copper in hydrochloric-acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 15, p. 2707-2714, 1992.
- [53] NUNES, L.M.S.; MORAES, T. B.; BARBOSA, L.L.; MAZO, L. H.; COLNAGO, L. A. Monitoring electrochemical reactions in situ using steady-state free precession ^{13}C NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 850 p. 1-5, 2014.
- [54] KRISHNAN, K. M. **Fundamentals and applications of magnetic materials**. United Kingdom: Oxford University Press, 2016. p. 18-30
- [55] KEAR, G.; BARKER, B. D.; WALSH, F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review. **Corrosion Science**, v. 46, n. 1, p. 109-135, 2004.
- [56] STAROSVETSKY, D.; KHASELEV, O.; AUINAT, M.; EIN-ELI, Y. Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5660-5668, 2006.
- [57] DESLOUIS, C.; MATTOS, O. R.; MUSIANI, M. M.; TRIBOLLET, B. Comments on mechanisms of copper electro dissolution in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 18, p. 2781-2783, 1993.
- [58] LEVENTIS, N.; GAO, X. Magnetohydrodynamic electrochemistry in the field of nd-fe-b magnets. Theory, experiment and application in self-powered flow delivery systems. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 16, p. 3981–3992, 2001.
- [59] GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.