

## **Microeletrodo com cavidade: técnica eletroquímica utilizada para estudo da estabilidade de produtos de corrosão de metais**

Marina Martins Mennucci\*

Idalina Vieira Aoki\*\*

Vincent Vivier\*\*\*

Hercílio Gomes de Melo\*\*\*\*

### **Resumo**

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os aspectos básicos da construção de um microeletrodo com cavidade e demonstrar, através da revisão de literatura e de um exemplo prático, a possibilidade de uso do mesmo no campo da arqueometria para o estudo da estabilidade de produtos de alteração em artefatos metálicos pertencentes ao patrimônio histórico cultural.

**Palavras-chave:** Arqueometria. Corrosão dos materiais. Preservação de patrimônio cultural.

### **Abstract**

This work aims to present the basic features of the construction of a cavity microelectrode (CME) and to demonstrate, through a literature survey and also presenting a practical example, the possibility of using CME in the field of archaeometry, to investigate the stability of alteration products in metallic artefacts.

**Key-words:** Archaeometry. Corrosion products. Preservation of cultural heritage.

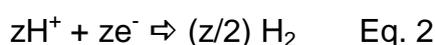
## **1 Introdução**

As obras de arte sempre atraíram a atenção dos homens por seu valor sócio-cultural. No entanto, até recentemente, a preservação das mesmas não havia sido motivo de cuidados específicos, talvez pela falta de consciência histórica de que elas se constituem em documentos para o entendimento dos períodos cronológicos da evolução da humanidade. A necessidade de se conduzir ensaios que possam

fornecer subsídios sobre o desempenho e durabilidade de qualquer sistema operacional, seja ele técnico, científico ou mesmo social, é atualmente inquestionável. Isto é particularmente verdadeiro no caso da durabilidade dos materiais que, como se sabe, constitui-se num dos elementos chave de bom desempenho, tanto em termos técnicos como econômicos, de qualquer sistema. Em se tratando de peças com valor histórico e cultural, um aspecto de relevância fundamental é a compreensão de como os produtos de alteração formados sobre a superfície das mesmas se comportam quando expostos a condições crescentemente agressivas. Tais produtos, além de contribuírem para a aparência dos objetos também são fontes de documentação, pois fornecem informações concernentes à origem do material, às técnicas utilizadas pelos artistas para sua produção, condições de exposição, de armazenamento, de conservação, dentre outras.

A corrosão de natureza eletroquímica representa uma situação em que duas ou mais reações de oxirredução ocorrem simultaneamente e de forma espontânea na interface, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. Essas reações ocorrem devido à existência de pilhas eletroquímicas em regiões diferentes de um mesmo metal, e, na maioria das vezes, são consequência de heterogeneidades na microestrutura do mesmo.

Quando um metal corrói em um determinado meio as reações catódica e anódica ocorrem com a mesma intensidade de modo que o eletrólito (solução) que recebe os íons permaneça eletricamente neutro. No caso da ocorrência de apenas uma reação de cada natureza, genericamente, as mesmas podem ser representadas como se segue, sendo que a primeira reação representa um processo de oxidação (corrosão do metal) e a segunda um processo de redução (ganho de elétrons por parte de uma espécie mais nobre presente na solução – escolhemos o  $H^+$  proveniente da dissociação da água):



Nestes processos existe uma proporcionalidade exata entre a corrente elétrica (sob a forma de elétrons) e a quantidade de espécies que reagem. Quando se emprega técnicas eletroquímicas para estudo da corrosão dos metais, controla-se o fluxo de elétrons que atravessa a interface através de instrumentos de altíssima precisão. Quando se quer estudar a reação de oxidação os instrumentos retiram elétrons do sistema (observe que isto desloca o equilíbrio da Eq. 1 para a direita). Por sua vez, para estudar os processos catódicos elétrons são fornecidos pelos instrumentos ao sistema (observe que, neste caso, a Eq. 2 tem seu equilíbrio deslocado para a direita).

Como a corrosão em meios aquosos é um processo eletroquímico, técnicas eletroquímicas (com controle da corrente ou do potencial) têm sido amplamente utilizadas para a investigação de fenômenos de corrosão, sendo bastante empregadas para o estudo da deterioração de diferentes metais nos mais diversos meios (TRACHLI et al, 2002; ZUCCHI et al, 2004; MORI et al, 2005). Entretanto, raramente as mesmas têm sido utilizadas para investigar o comportamento eletroquímico destes metais quando recobertos com camadas de pátinas (HERNÁNDEZ, 2004; SANDBERG et al, 2006; HERNÁNDEZ, 2007), sendo escassos também os trabalhos onde a preservação do patrimônio histórico é a principal preocupação dos pesquisadores (LEYSSSENS et al, 2005; MURESAN et al, 2007).

Um dos principais obstáculos para o emprego mais amplo de técnicas eletroquímicas no domínio da arqueometria deve-se à necessidade de utilizar amostras relativamente grandes como eletrodos de trabalho, o que restringe a sua aplicação, já que, quando se trata de obras de arte, raramente estão disponíveis quantidades de amostras suficientes para este uso. Portanto, a ampliação do uso destas técnicas para objetos do patrimônio cultural passa necessariamente pelo emprego de metodologias que, a partir de amostras com tamanhos reduzidos, possam fornecer informações relevantes tanto sobre a natureza dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface como também sobre a estabilidade e composição dos produtos de alteração formados na superfície do metal em virtude de sua exposição a diferentes ambientes. Além do mais, mesmo quando amostras de dimensões consideráveis encontram-se disponíveis, existe uma forte dependência

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

Um dos poucos exemplos de uso de técnicas eletroquímicas no domínio da arqueometria são os trabalhos de Doménech-Carbó et al onde os autores têm empregado um eletrodo de grafite impregnado com parafina (PIGE – *parafin impregnated graphite electrode*) principalmente para a identificação de pigmentos em pinturas e afrescos (DOMÉNECH-CARBÓ et al, 2003; DOMÉNECH-CARBÓ et al, 2004; PERIS, 2007; DOMÉNECH-CARBÓ et al, 2008; DOMÉNECH-CARBÓ et al, 2009). Embora com esta metodologia, segundo os autores, seja possível realizar estudos eletroquímicos utilizando quantidades de amostra da ordem de nanogramas, o que caracteriza um processo *quase* não destrutivo, a construção do PIGE é complicada principalmente no que concerne à impregnação do mesmo com a parafina. Costa e diferentes colaboradores também têm empregado técnicas eletroquímicas para identificar a suscetibilidade à corrosão dos principais metais constituintes de objetos metálicos pertencentes ao patrimônio cultural comparando os resultados obtidos com um banco de dados (COSTA, 2005); com esta metodologia Costa e Thickett identificaram mudanças no ambiente de museus do Reino Unido (COSTA; THICKETT, 2009). Bernard, Costa e Joiret também expuseram amostras de diferentes metais em instituições francesas para identificar diferenças ambientais em salas de um mesmo museu e que possam levar à

deterioração dos objetos, usando técnicas eletroquímicas e espectroscopia Raman *in situ* para caracterização (BERNARD et al, 2008).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar a técnica do microeletrodo com cavidade (*cavity microelectrode* – CME) e demonstrar, através da revisão de literatura, a possibilidade de uso do mesmo no campo da arqueometria para o estudo da estabilidade de produtos de alteração de materiais metálicos. O trabalho será consolidado com um exemplo do estudo da estabilidade da antlerita (um dos principais produtos de alteração do cobre) em 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com auxílio do CME.

## 2 Revisão da literatura

O CME tem sido utilizado para estudar diversos processos físico-químicos. Por exemplo, Vivier *et al* estudaram a redução e a oxidação eletroquímicas do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> através das análises diretas de voltamogramas e de respostas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidas com o microeletrodo de cavidade associadas à espectroscopia Raman (VIVIER et al, 2000a; CACHET-VIVIER et al, 2001; VIVIER et al, 2001). Este tipo de eletrodo também vem sendo usado para estudar o comportamento eletroquímico do pó de polianilina por voltamogramas obtidos em eletrólitos aquosos e não aquosos em pesquisas para a avaliação da potencialidade deste pó como material de bateria (VIVIER et al, 2000b). Por sua vez, Umeda et al (2003) estudaram sistemas de catálise de Pt/C para eletro-oxidação do metanol através de voltamogramas obtidos com o CME.

Recentemente o CME também começou a ser empregado para a avaliação do comportamento eletroquímico de produtos de alteração formados em peças metálicas com valor histórico e cultural (SERGHINI-IDRISSI et al, 2005; CHIAVARI et al, 2007; RAHMOUNI et al, 2009; BERNARD; JOIRET, 2009).

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

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

Chiavari et al (2007) realizaram a caracterização físico-química e eletroquímica dos produtos de corrosão formados em um monumento histórico exposto nas ruas de Paris (monumento a Francis Garnier). Para realizar o estudo os autores retiraram uma amostra de uma camada mais externa (região superficial), de uma camada mais interna de pátina, e por último um pedaço da própria liga de cobre. As amostras foram colocadas na cavidade de um CME e seu comportamento eletroquímico avaliado por voltametria cíclica e EIS. As voltametrias foram realizadas em uma solução de 1g/L de  $Na_2SO_4$  em pH 5,6 e pH 2. Nos ensaios com pH 5,6 nenhum pico foi revelado nos voltamogramas, indicando uma não reatividade da pátina nesse pH. Já nos experimentos com pH 2, alguns picos foram observados. Os diagramas de Nyquist, como observado nas voltametrias, mostram que apenas a amostra imersa em solução com pH 2 apresentou reatividade, o que fica claro com o aumento da impedância com o aumento do tempo de imersão. Segundo os autores, esse aumento ocorre porque as fases menos estáveis se dissolvem gradativamente, deixando apenas a parte menos reativa em contato com a solução, provocando um aumento da impedância. Ou seja, quando a parte ativa da pátina é dissolvida a área exposta diminui, aumentando a impedância. Conclui-se que a diminuição do pH desestabiliza a pátina, ou seja, com a ocorrência de chuva ácida nos grandes

centros urbanos a pátina presente na superfície dos monumentos torna-se menos estável (CHIAVARI et al, 2007).

### 3 Materiais e métodos

#### 3.1 Descrição da montagem experimental

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

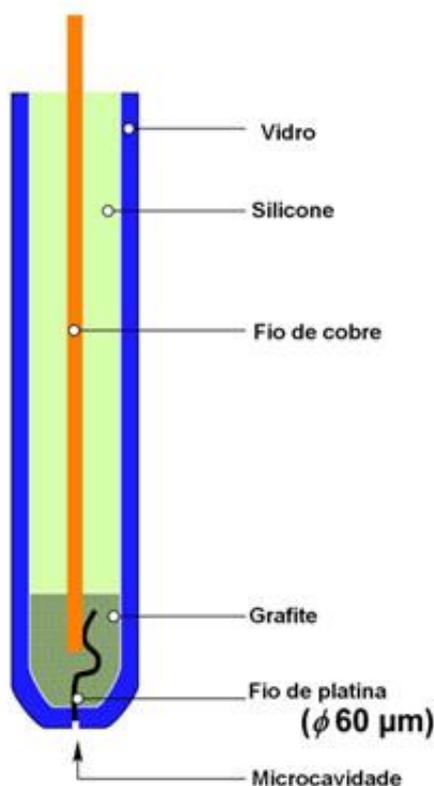


Figura 01 – Desenho esquemático de um microeletrodo com cavidade.

#### 3.2 Coleta da amostra e inserção do produto de corrosão na cavidade do CME

Para os ensaios eletroquímicos realizados com pátinas artificiais, para a produção das mesmas, foi utilizado um banho termostaticado, onde as amostras de cobre foram imersas em uma solução de 5g/l de  $\text{CuSO}_4$ , 6g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 50 $^\circ\text{C}$  durante 14

dias. Após este período de imersão as mesmas foram retiradas para a coleta do produto de corrosão formado na superfície do metal. Esta etapa é muito delicada e o procedimento deve ser realizado cuidadosamente para evitar a coleta de produto de corrosão indesejável. Como a camada de produto de alteração (no caso específico um sulfato de cobre) tem espessura muito fina, há risco de coletar junto com a camada de sulfato um pouco da camada de cuprita que está em contato direto com o substrato. Após coletado, o produto de corrosão é colocado na cavidade do microeletrodo, estando pronto para análise sem a necessidade de qualquer procedimento adicional.

### **3.3 Procedimento experimental**

Para testar a estabilidade da pátina artificial (antlerita) foi utilizada uma célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o microeletrodo com cavidade (preenchido com o produto de corrosão), o eletrodo de referência o de sulfato mercurioso saturado em  $K_2SO_4$  (ESS) e como contra eletrodo uma tela de platina. A solução utilizada foi de  $Na_2SO_4$  0,5M.

As técnicas eletroquímicas utilizadas para caracterizar o produto de corrosão foram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica. Na técnica de EIS uma perturbação em potencial alternado (*ac*) de pequena amplitude é aplicada à interface, provocando um fluxo de corrente, de maneira a deslocar o equilíbrio das reações interfaciais (ver introdução). A perturbação é aplicada variando-se a frequência do sinal alternado do maior para o menor valor. Como as reações interfaciais ocorrem em diversas etapas, cada uma delas com uma cinética característica, quando a frequência de perturbação é muito rápida apenas as etapas com cinética mais rápida conseguem acompanhar a perturbação do potencial e conseguimos estudar estas etapas. Por sua vez, quando a frequência vai sendo progressivamente diminuída as etapas com cinética mais lenta passam a dominar o processo e informações sobre estas etapas são obtidas. A grande vantagem do uso da EIS para a investigação dos fenômenos interfaciais é que, em um único experimento, podemos obter informações sobre todas as etapas que compõem o processo eletroquímico interfacial. Além do mais, como a perturbação imposta ao sistema é de pequena amplitude, estudos em função do tempo podem ser realizados, já que o eletrodo de trabalho não é inutilizado durante a realização do

experimento. Recentemente, Aoki e de Melo (AOKI; DE MELO, 2009) publicaram artigo onde os princípios básicos desta técnica são introduzidos, apresentando também exemplos de interpretação dos resultados.

Por sua vez a voltametria cíclica pode servir como método de elucidação de mecanismos de reações ou como técnica analítica. A técnica consiste em variar linearmente o potencial do eletrodo com o tempo entre dois limites: o potencial inicial e o potencial final, com uma velocidade de varredura que pode variar entre alguns mV/s até  $10^6$  V/s. Os parâmetros importantes na voltametria são: potencial inicial, direção inicial de varredura, velocidade de varredura, potencial máximo, potencial mínimo e potencial final (GIRAULT, 2007; TAVARES, 2010).

As medidas eletroquímicas foram feitas com um potenciostato adaptado para medidas de baixas correntes e grandes impedâncias (CHI604B). As medidas de EIS foram realizadas potenciostaticamente, no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), na faixa de frequência de 100kHz a 10mHz, com uma amplitude de perturbação de 20mV (rms), e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Os ensaios de voltametria cíclica foram registrados a partir do potencial de circuito aberto (5 ciclos) à 50mV/s. Todos os ensaios foram realizados em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, uma vez que os íons sulfato se constituem em um dos principais poluentes encontrados em atmosferas urbanas, provenientes tanto da transformação do  $\text{SO}_2$  como de material particulado.

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

#### **4 Resultados e discussão**

Quando se estuda o comportamento eletroquímico de metais recobertos com produtos de corrosão utilizando técnicas eletroquímicas, como por exemplo, a EIS ou a voltametria cíclica, os diagramas obtidos possuem a contribuição da camada de produtos de corrosão e também do substrato metálico, o qual se encontra submetido a processos de corrosão. Normalmente, a resposta eletroquímica em EIS da camada de produtos de alteração é constituída por um arco capacitivo em altas

frequências. O acompanhamento da evolução deste arco em função do tempo de imersão no eletrólito teste permite avaliar a evolução das características protetoras da camada em função do tempo de ensaio. Entretanto, devido à contribuição predominante do substrato para a resposta do sistema, com eletrodos tradicionais, as contribuições em baixa frequência são geralmente associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do mesmo. Portanto, geralmente, no enfoque clássico apenas a evolução física da camada (consolidação ou dissolução) é acessada.

O arranjo do CME, por destacar os produtos de corrosão da superfície do eletrodo de trabalho, permite estudar apenas a resposta eletroquímica dos produtos de corrosão sem a influência da resposta do substrato, permitindo uma avaliação mais realista da estabilidade da camada de pátina formada quando exposta aos diferentes eletrólitos considerados. Além do mais, neste tipo de montagem, os ensaios são realizados utilizando pequenas quantidades de amostra; sendo possível a utilização de tal metodologia para o estudo da estabilidade de produtos de alteração em artefatos pertencentes ao patrimônio histórico cultural, já que se configura uma técnica *quase* não destrutiva. Por estes motivos, a técnica do microeletrodo de cavidade é perfeitamente adaptada para o estudo da estabilidade de pátinas formadas em monumentos históricos.

As imagens por MEV da antlerita ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) estão apresentadas na figura 2 e as análises por EDS na tabela 1. Os resultados, como discutidos em (MENNUCCI et al, 2010), mostram uma camada de produto de corrosão com formato de agulha e dimensão micrométrica.

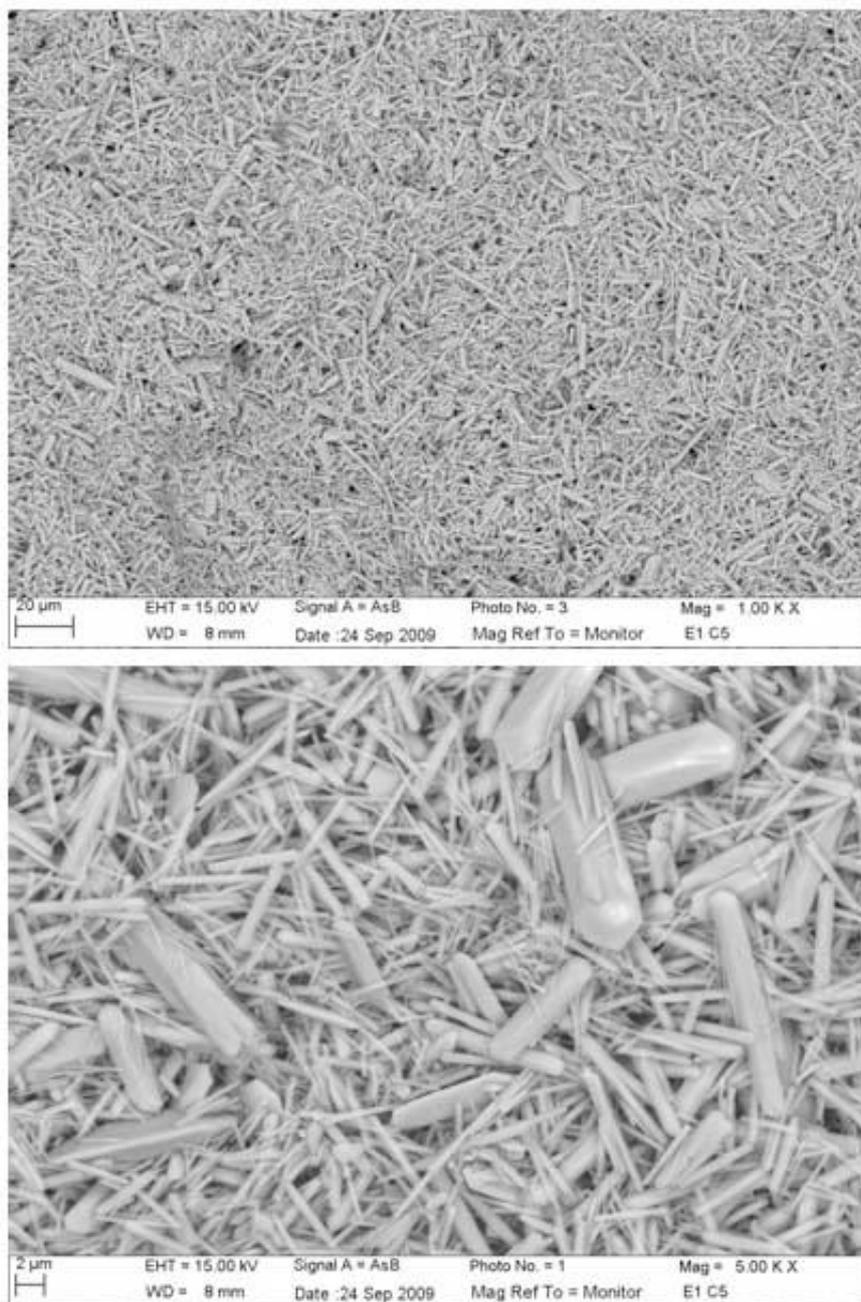


Figura 02 - Imagens por MEV dos produtos de corrosão formados sobre a amostra de cobre.

Elemento	Cobre	Oxigênio	Enxofre	Total
% em massa	60,37	28,69	10,95	100

Tabela 01 - Composição obtida por EDS da camada de produtos de corrosão

Os voltamogramas da pátina, obtidos após a imersão do eletrodo na solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, estão apresentados na figura 3. As correntes medidas são da ordem

de dezenas a centenas de nanoamperes, indicando que a totalidade dos produtos da microcavidade está suscetível a participar da reação eletroquímica. Observam-se dois picos distintos na redução (-0,136V/ESS et -0,360V/ESS). O primeiro pico pode ser atribuído ao sistema Cu(I)/Cu(0) e o segundo ao sistema Cu(II)/Cu(0) (MENNUCCI et al, 2010). As duas espécies reduzidas são provavelmente o Cu(I) da cuprita e o Cu(II) da antlerita.

Na oxidação, apenas um pico é visível no primeiro ciclo. Ele é atribuído à dissolução do cobre eletrodepositado após duas etapas de redução. Nos ciclos seguintes, o segundo pico de redução (correspondente ao sistema Cu(II)/Cu(0)) desaparece rapidamente, sugerindo que os produtos foram dissolvidos após as ciclagens sucessivas.

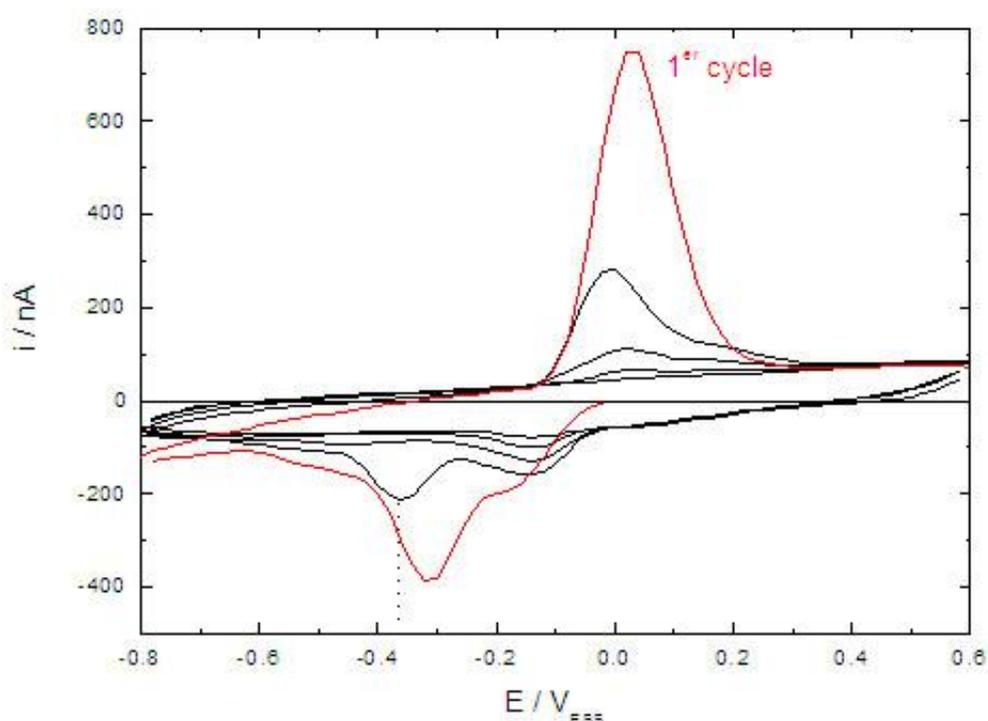


Figura 03 - Voltamogramas da pátina (5 ciclos consecutivos a 50mV/s) colocada no interior do CME em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de circuito aberto após 1 hora e 3 horas de imersão no eletrólito teste são apresentados na figura 4. A invariância desses diagramas mostra a estabilidade dos produtos de corrosão na microcavidade em meio sulfato. O formato das curvas é característico de um eletrodo poroso, com a parte de alta frequência linear (45°) seguida de uma subida capacitiva. (DE LEVIE,

1963; DE LEVIE, 1964; DE LEVIE, 1965; KEISER et al, 1976; SONG et al, 1999; BARCIA et al, 2002).

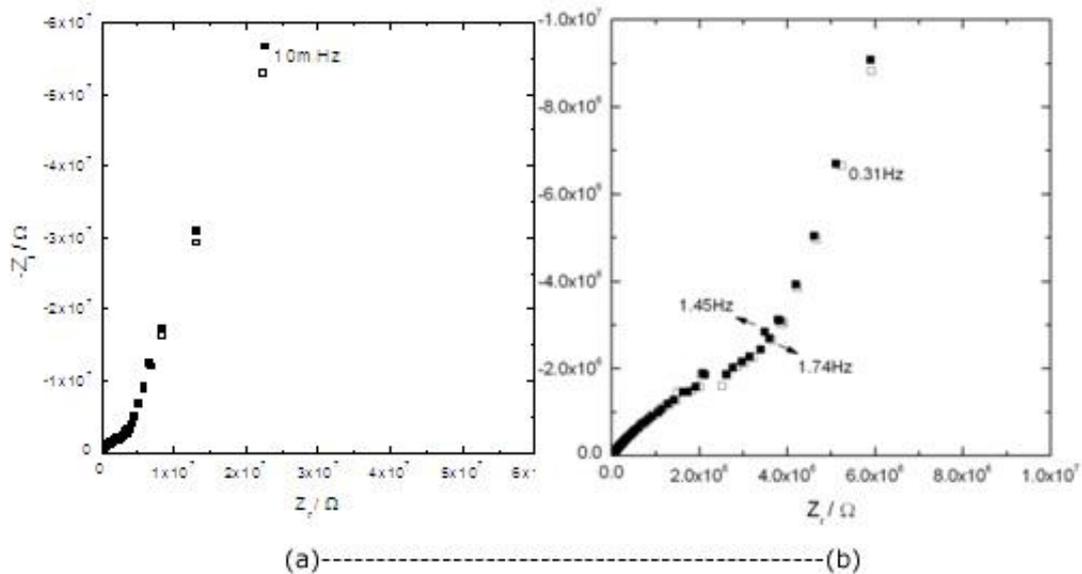


Figura 04 - (a) Diagramas de Nyquist da patina isolada com um microeletrodo com cavidade: □ 1 hora de imersão e ■ 3 horas de imersão em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.(b) Ampliação da região em altas frequências de (a)

Keiser e colaboradores (KEISER et al, 1976) estudaram, de um ponto de vista teórico, a influência da forma dos poros sob os diagramas de impedância para eletrodos porosos e mostraram que a forma do diagrama no domínio de frequência intermediária é sensível à geometria dos mesmos (figura 5). Por analogia de nossos resultados com este modelo, pode-se concluir que os produtos de corrosão inseridos na microcavidade formam um eletrodo poroso com poros cilíndricos.

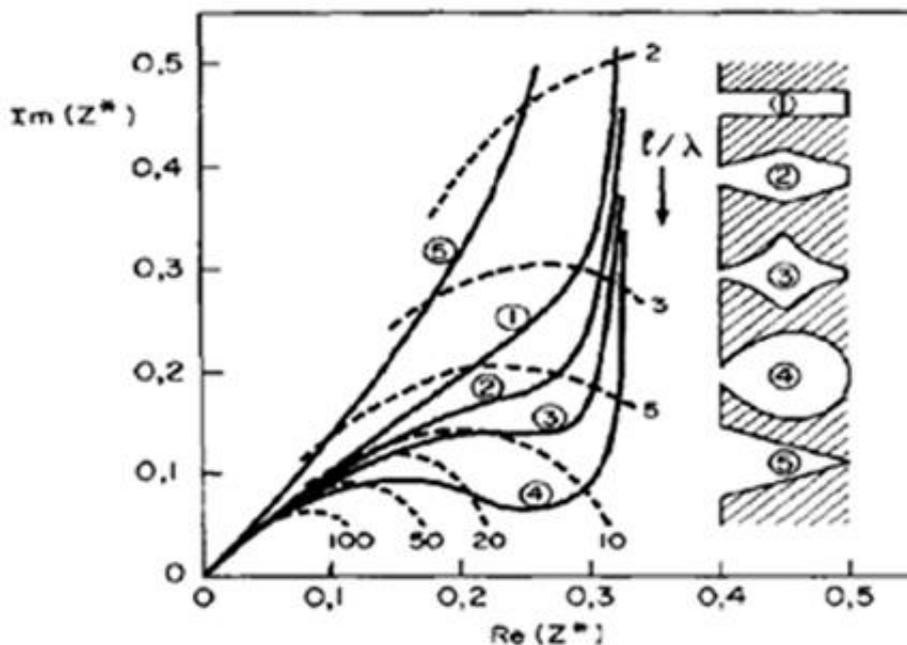


Figura 05 - Diagramas de impedância eletroquímica calculados para poros com geometrias diferentes. (Keiser et al., 1976)

## 5 Conclusões

No presente trabalho foi apresentada a técnica do microeletrodo com cavidade (CME) para o estudo da estabilidade de produtos de alteração de peças do patrimônio histórico. Com este tipo de eletrodo, utilizando apenas alguns microgramas de amostra é possível aplicar técnicas eletroquímicas para a caracterização da estabilidade e identificação de produtos de corrosão formados em peças do patrimônio artístico e cultural, constituindo-se em uma metodologia *quase* não destrutiva.

Foi apresentado um exemplo prático onde foi avaliada a estabilidade da antlerita ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Através dos ensaios de EIS verificou-se que a pátina estudada é muito estável no potencial de circuito aberto, e que seu comportamento não muda com o tempo de imersão, comportando-se como um eletrodo poroso. Os ensaios de voltametria identificaram atividade redox no sistema, o que indica que o sistema não é totalmente inerte no meio em estudo.

## Referências bibliográficas

AOKI, I. V.; DE MELO, Hercílio G. Fundamentals of the spectroscopic technique of electrochemical impedance (EIE); technique allows evaluation of the efficiency of anti-corrosion methods. [Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE): Técnica permite avaliar a eficiência de métodos anticorrosivos]. *Metalurgia e Materiais*, v. 66, p. 201-206, 2009.

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

BERNARD, M-C.; JOIRET, S. Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 5199-5205, 2010.

BERNARD, M-C.; COSTA, V.; JOIRET, S. Assessing indoor lead corrosion using Raman Spectroscopy during electrochemical reduction, 2008. p. 101-106. Disponível em: <http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2009/Bernard-01-07-2008.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2010.

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

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

COSTA, V., Electrochemical techniques applied to metals conservation. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 2005. *Proceeding...*[S.I.]: [s.n.], 2005. p. 89-96.  
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112259301/PDFSTART>

COSTA, V.; THICKETT, D. Metal coupons as environmental sensors, 2009. Disponível em: <http://www.lorentzcenter.nl/lc/web/2010/364/presentations/Thickett.pdf>. Acesso em 9 fev. 2010.

DE LEVIE, R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 113-130, 1965.

\_\_\_\_\_. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, v. 8, p. 751-780, 1963.

\_\_\_\_\_. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica Acta*, v. 9, p. 1231-1245, 1964.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; COSTA, V. *Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration*. New York: Springer, 2009. XIV, 166 p. 153 illus. (Monographs in electrochemistry).

DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; YUSÁ-MARCO, D.J.; AHMADI, H. Characterization of Iranian Moarraque glazes by light microscopy, SEM-EDX and voltammetry of microparticles. *Journal of Cultural Heritage*, n. 9, p. e50-e54, 2008.

DOMÉNECH-CARBÓ A.; MOYÁ, M. C .M.; DOMÉNECH-CARBÓ M. T. Standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: determination of zirconium in minerals and ceramic materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, n. 380, p.146-156, 2004.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; OSETE-CORTINA, L.; GIMENO-ADELANTADO, J. V.; SANCHEZ-RAMOS, S.; BOSCH-REIG, F. Quantitation of metal ions in archaeological glass by abrasive stripping square wave voltammetry using graphite/polyester composite electrode. *Electroanalysis*, n. 15, p. 1465-1475, 2003.

GIRAULT, H. *Electronique physique et analytique*. 2. ed. [S.l.]: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR); EPFL, 2007. 572 p.

HERNÁNDEZ, B. R del P. *Caracterização microestrutural e eletroquímica de produtos de corrosão naturais e artificiais de cobre e ligas de cobre*. 2004. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

HERNÁNDEZ, B. R. del P.; GONÇALVES, R. P; NEIVA, A. C.; de MELO, H.G. EIS and microstructural characterization of artificial nitrate patina layer produced at room temperature on copper and bronze. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 1, p. 54-64, out. 2007.

KEISER, H.; BECCU, K. D.; GUTJAHR M. A. *Electrochimica Acta*, v. 21, p. 539-543, 1976.

LEYSSENS, K.; ADRIAENS, L.; DOWSETT, M. G.; SCHOTTE, B.; OLOFF, I.; PANTOS, E.; BELL, A .M. T.; Thompson, S.P.. Simultaneous in situ time resolved SR-XRD and corrosion potential analyses to monitor the corrosion on copper. *Electrochemistry Communications*, n. 7, p. 1265-1270, 2005.

MENNUCCI, M. M.; AOKI, I. V.; BERNARD, M-C.; JOIRET, S.; DE MELO, H. G.; VIVIER, V. Étude Electrochimique de la stabilité d'une patine de cuivre à l'aide de la microelectrode a cavite. In: FORUM SUR LES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES, 22., 2010, Paris. *Actes...*[Paris]: [s.n.], 2010. p. 183-192.

MORI G.; SCHERER, D.; SCHWENTENWEIN, S.; WARBICHLER, P. Intergranular stress corrosion cracking of copper in nitrite solutions. *Corrosion Science*, n. 47, p. 2099-2124, 2005.

MURESAN, L.; VARVARA, S.; STUPNISEK-LISAC, E.; OTMACIC, H.; MARUSIC, K.; HORVAT-KURBEGOVIC, S.; ROBIOLA, L.; RAHMOUNI, K.; TAKEOUTI, H. Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7770-7779, 2007.

PERIS, M. D. C. S. *Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos*. 2007. 209 p. Tese (Doutorado), Universitat de Valencia, 2007.

RAHMOUNI, K.; TAKENOUTI, H.; HAJJAJI N.; SRHIRI, A.; ROBBIOLA L. Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 5206-5215, 2009.

SANDBERG, J.; WALLINDER I. O.; LEYGRAF, C.; LE BOZEC, N. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment. *Corrosion Science*, n. 48, p. 4316-4338, 2006.

SCHOLZ, F.; MEYER, B. Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. In: BARD, A. J.; RUBINSTEIN, I. (Eds.). *Electroanalytical chemistry: a series of advances*. New York: M. Dekker, 1998. v. 20. Capítulo I, II, III, IV.

SERGHINI-IDRISSI M.; BERNARD, M. C.; HARRIF, F. Z.; JOIRET, S.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H.; VIVIER, V.; ZIANI, M. Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 4699-4709, 2005.

SONG, H.; JUNG, Y.; LEE, K.; DAO, L. H. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 3513-3519, 1999.

TAVARES, P. *Voltametria cíclica*. Disponível em: <http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/miai/download/Voltametria-MIA2004-parteC.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2010.

TRACHLI, B.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; SRHIRI, A. Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, v. 44, p. 997-1008, 2002.

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

VIVIER V.; CACHET-VIVIER, C.; MEZAILLE, S.; WU, B. L.; CHA, C. S.; NADELEC, J-Y.; FEDOROFF, M.; MICHEL, D.; YU, L. T. Electrochemical study of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  by means of a cavity microelectrode. I. observed phenomena and direct analysis of results. *Journal Electrochemical Society*, v. 11, n. 147, p. 4252-4262, 2000.

VIVIER V.; CACHET-VIVIER, C.; CHA, C. S.; NADELEC, J-Y.; YU, L. T. Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder. *Electrochemistry Communications*, n. 2, p. 180-185, 2000.

VIVIER, V.; RÉGIS, A.; SAGON, G.; NEDELEC, J-Y.; YU, L. T. Cachet-Vivier C. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 907-914, 2001.

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, n. 46, p. 2853-2865, 2004.

## **Créditos**

\*Doutoranda com apoio financeiro da Capes pela bolsa de doutorado (PROEX e Colégio Doutoral Franco-Brasileiro) / LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, França / Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP).

e-mail: marina.mennucci@gmail.com

\*\* Doutora / Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP).

\*\*\* Doutor / LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, França.

\*\*\*\* Doutor / Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP).

e-mail: hgdemelo@usp.br