

Os Efeitos Corrosivos das Concentrações de Soluções de Cloreto de Amônio a Diferentes Temperaturas sobre Cobre Metálico

Segun Baraúna Fashina

Projeto de Final de Curso

Orientador

Ladimir José de Carvalho

Janeiro de 2017

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS CORROSIVOS DAS SOLUÇÕES DE CLORETO DE AMÔNIO A DIFERENTES TEMPERATURAS SOBRE COBRE METÁLICO

SEGUN BARAÚNA FASHINA

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Estevão Freire, D. Sc.

Carlos André Vaz Junior, D. Sc.

Rodney Santandrea, M.Sc

Orientado por:

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ -- Brasil

Janeiro de 2017

Baraúna Fashina, Segun.

Os Efeitos Corrosivos das Diferentes Concentrações de soluções de Cloreto de Amônio a Diferentes Temperaturas sobre Cobre Metálico / Segun Baraúna Fashina. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2017.

X, 62 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientador: Prof. Ladimir José de Carvalho D.Sc.

1. Cobre Metálico 2.Cloreto de Amônio 3.Taxa de Corrosão 4.Projeto final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Ladimir José de Carvalho I. Investigação dos Efeitos Corrosivos das Soluções de Cloreto de Amônio a Diferentes Temperaturas sobre Cobre metálico.

AGRADECIMENTOS

À minha família sem a qual não teria sido possível alcançar os meus objetivos e ter chegado aqui.

À equipe de funcionários da Biblioteca da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aos Laboratórios de Processos Inorgânicos e de Corrosão e à sua equipe de funcionários, e em especial ao Hélio Rezende, sem quem não teria sido possível realizar todos os experimentos.

Ao doutorando Rodney Santandrea, M. Sc. pelas informações enviadas a mim.

Ao meu orientador professor Ladimir José de Carvalho, chefe do departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Resumo do projeto de conclusão de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

OS EFEITOS CORROSIVOS DAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE AMÔNIO A DIFERENTES TEMPERATURAS SOBRE COBRE METÁLICO.

Segun Baraúna Fashina

Janeiro, 2017

Orientador: José Ladimir de Carvalho

Cobre é um metal em vasto uso perdendo somente para os metais ferrosos e ao alumínio. Isto se deve à sua resistência à corrosão combinada com a sua boa trabalhabilidade mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, e facilidade de solda. Cloreto de amônio (NH_4Cl) é um composto de amônia em amplo uso nas indústrias químicas e também possui aplicações farmacêuticas, mas é altamente corrosivo para diversos materiais incluindo muitos metais. Este trabalho investiga e estuda os efeitos corrosivos de diferentes concentrações de cloreto de amônio sobre cobre metálico a diferentes temperaturas e determina as respectivas taxas de corrosão.

Vinte quatro (24) corpos de prova de cobre limpos foram divididos em seis (6) grupos de quatro e submetidos a 2 temperaturas e 3 concentrações distintas de NH_4Cl preparados na hora. Os 3 primeiros grupos foram colocados em 3 becheres contendo 0%, 1% e 10% concentrações de cloreto de amônia respectivamente à temperatura ambiente e, os últimos 3 grupos foram colocados nas mesmas condições, excetos a uma temperatura de 30 °C. O último corpo de prova dentro de cada bechere foi utilizada para medir o potencial da célula eletroquímica gerada como resultado da corrosão ocorrida. O arranjo todo permaneceu durante 14 dias, em intervalos de tempo mais convenientes os potenciais foram medidos utilizando um eletrodo de calomelano ligado a um multímetro, e os seus valores registrados. Após 14 dias, os corpos de prova foram retirados dos becheres, pesados e ensaios de perda de massa, realizados para determinar as perdas de massa devido às corrosões ocorridas.

ÍNDICE

I -- Introdução.....	1
II -- Objetivo.....	3
III -- Revisão Bibliográfica.....	4
III.1 – Cloreto de Amônio	4
III.2 – Cobre	6
III.3 – Concentração e Temperatura	18
III.4 – Corrosão	20
III.5 – Taxa de Corrosão	24
IV Materiais e Métodos	33
IV.1 -- Materiais	34
IV.2 – Métodos	34
IV.2.1 Preparo das soluções de cloreto de amônio (NH ₄ Cl) (seguindo as boas técnicas/maneiras de preparação de soluções no laboratório)	37
IV.2.2 Ensaio de perda de massa (seguindo a norma ASTM G1- 03, Designação C.2.3)	37
V Resultados e Discussões.....	39
VI Conclusão	69
VII) Bibliografia	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I -- Gráfico de potência VS pH a 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H ₂ O).	29
Figura II -- Gráfico de potência VS pH a 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu), NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ , e água (H ₂ O) (com 1% de m/v de NH ₄ Cl).	30
Figura III -- Gráfico de potência VS pH a 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu), NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ , e água (H ₂ O) (com 10% de m/v de NH ₄ Cl)	31
Figura IV -- Fluxograma do procedimento experimental	33
Figura V -- O paquímetro digital utilizado para medir as dimensões dos corpos de prova	36
Figura VI -- A balança digital utilizada para pesar os corpos de prova de cobre.....	36
Figura VII -- Gráfico de potencial VS pH à temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H ₂ O).	
Figura VIII -- Gráfico de potencial VS pH a temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ e água (H ₂ O) (com 1% de m/v de NH ₄ Cl).	
Figura IX -- Gráfico de potencial VS pH à temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ e água (H ₂ O) (com 10% de m/v de NH ₄ Cl). O eletrodo utilizado é de hidrogênio.	
Figura X -- Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de 30±2°C de uma solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H ₂ O).	
Figura XI -- Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de 30±2°C de uma solução contendo íons de cobre (Cu) e NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ e água (H ₂ O) (com 1% de m/v de NH ₄ Cl).	
Figura XII -- Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de 30±2°C de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH ₄ ⁺ e Cl ⁻ e água (H ₂ O) (com 10% de m/v de NH ₄ Cl).	

Figura XIII -- Calomelano ligado ao multímetro medindo o potencial do corpo de prova imerso numa solução de NH_4Cl	47
Figura XIV -- Corpos de prova do cobre antes de serem jateados (ou limpos)	47
Figura XV -- Corpos de prova do cobre depois de serem jateados	48
Figura XVI -- Corpos de prova do cobre imersos em 10%, 1% e 0% respectivamente de concentrações de cloreto de amônio (NH_4Cl) no início do experimento no primeiro dia do experimento à temperatura.....	48
Figura XVII -- Corpos de prova do cobre imersos em 10%, 1% e 0% (água destilada) respectivamente de concentrações de solução de NH_4Cl à temperatura ambiente após 14 dias. A mudança de cor ocorrida após.....	49
Figura XVIII-- Corpos de prova do cobre que foram imersos em água destilado (solução de 0% NH_4Cl) à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após sua retirada.....	50
Figura XIX -- Corpos de prova de cobre que foram imersos em 1% de concentração de solução de NH_4Cl à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após sua retirada	50
Figura XX -- Corpos de prova de cobre que foram imersos em 10% de concentração de solução de NH_4Cl à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após sua retirada	51
Figura XXI- O gráfico de potencial (mV) contra tempo (h) mostrando o comportamento da variação de potencial do cobre em soluções de diferentes concentrações de cloreto de amônio à temperatura ambiente	54
Figura XXII -- Corpos de prova de cobre imersos em concentrações de soluções de 10%, 1% e 0% de cloreto de amônio logo antes de serem aquecidos à 30/32 °C	56
Figura XXIII -- Corpos de prova de cobre imersos num becher contendo água destilada sendo aquecidos à 30 °C, 24 horas depois	56

Figura XXIV -- Corpos de prova de cobre imersos num becher contendo 1% de concentração de cloreto de amônio sendo aquecidos à 30 °C, 24 horas depois	57
Figura XXV -- Corpos de prova de cobre imersos num bechere contendo 10% de concentração ⁹ de cloreto de amônio sendo aquecidos a 30 °C, 24 horas depois	57
Figura XXVI -- Corpos de prova de cobre imersos em água destilada, ou seja, 0% concentração de cloreto de amônio durante 14 dias à temperatura de 30/32 °C, após a sua retirada	58
Figura XXVII -- Corpos de prova de cobre imersos em 1% de concentração de cloreto de amônio durante 14 dias à temperatura de 30/32 °C, após a sua retirada	59
Figura XXVIII -- Acima são os corpos de prova de cobre imersos em 10% concentração de cloreto de amônio durante 14 dias à temperatura de 30 °C, após a sua retirada	59
Figura XXIX -- Corpos de prova de cobre imersos em 10%, 1% e 0% respectivamente concentração de cloreto de amônio à temperatura de 30/32 °C. Logo após serem retirados do aquecedor	61
Figura XXX -- O gráfico de potencial (em milivolts mV) contra tempo (em horas) mostrando o comportamento gráfico de cobre em diferentes concentrações de soluções de cloreto de amônio a uma temperatura de 30/32 °C	62
Figura XXXI -- Gráfico das taxas de corrosão das placas de cobre em diferentes concentrações de cloreto de amônio e temperaturas distintas.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I -- Concentração em moles/l (M) de íons de cobre, Cu^+ e Cu^{2+} em suas respectivas proporções em solução	7
Tabela II -- Resistência Química de alguns materiais de construção quando expostos ao cloreto de amônio.....	19
Tabela III --Tabela mostrando as formas de corrosão mais frequentes no cobre e as suas ligas	22
Tabela IV -- Procedimentos Químicos de Limpeza para a retirada de Produtos de Corrosão.....	24
Tabela V -- Tabela de Constantes de Taxa de Corrosão	25
Tabela VI -- Classificação da taxa de corrosão	27

Tabela VII -- Relação entre Emprego de Materiais e Taxas de Corrosão, em caso de Corrosão Uniforme	28
Tabela VIII -- pH das diferentes concentrações de NH ₄ Cl investigados	39
Tabela IX -- pH das soluções de cloreto de amônio com os valores do eletrodo de calomelano convertido em valores correspondentes do eletrodo de hidrogênio à temperatura ambiente (23°C).	
Tabela X -- pH das soluções de cloreto de amônio com os valores do eletrodo de calomelano convertido em valores correspondentes do eletrodo de hidrogênio à uma temperatura de 30±2°C.	
Tabela XI-- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre que foram imersos em 0% de concentração de solução de NH ₄ Cl (água destilada) à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após a sua retirada	52
Tabela XII -- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em 1% concentração de cloreto de amônio à temperatura ambiente	52
Tabela XIII -- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em 10% concentração de cloreto de amônio à temperatura ambiente	53
Tabela XIV -- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em água destilada (0% concentração de cloreto de amônio) à temperatura de 30/32 °C	60
Tabela XV -- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em 1% concentração de cloreto de amônio à temperatura de 30/32 °C	60
Tabela XVI -- Resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em 10% concentração de cloreto de amônio à temperatura de 30/32 °C	61
Tabela XVII -- Resultado mostrando as taxas de corrosão dos corpos de prova de cobre a distintas concentrações e temperaturas.....	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

Ag – Prata / Ag⁺ -- íon de prata

Aq – aquosa

As – Arsênio

C – Carbono

Cl – Cloro

CO₂ – dióxido de carbono

Conc. -- Concentrado

Cr -- Cromo

Cu – Cobre / Cu⁺ -- íon cuproso/ Cu²⁺ -- íon cuprico

CuCl – Cloreto cuproso,ou de cobre (I)

CuCl₂ -- Cloreto cuprico,ou de cobre (II)

Cu(NH₃)Cl – Cloreto de cupramina (I)

Cu(NH₃)Cl₂ – Cloreto de cupramina (II)

(g) – gasoso

(l) -- líquido

(m/v) – massa por volume

P -- Fósforo

Sb – antimônio

(s) -- sólido

Ti – Titânio

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

I. --- INTRODUÇÃO

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente, a corrosão pode ser definida como a deterioração espontânea de um material ou corpo, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, pode ser associado ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela a interação físico-química entre o material e o seu meio operacional apresenta alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, alterações químicas, ou modificações estruturais tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2011).

A deterioração de materiais não metálicos como, por exemplo, concreto, borracha, polímeros e madeira, devida à ação de química do meio ambiente, é considerada também por alguns autores, como corrosão (Gentil, 2011).

O cobre (Cu) é um metal de transição do grupo 11(1B) no quarto período da tabela periódica que se cristaliza com estrutura cúbica de face centrada (Ohlweiler, 1971).

Em contato com ar, o cobre se reveste lentamente de uma camada de carbonato básico, que protege o metal de ataque ulterior quando aquecido, o metal perde o brilho com a formação superficial de um óxido quando fortemente e prolongadamente aquecido, o metal é, por fim completamente convertido em óxido de cobre (I). O cobre é facilmente atacado por cloro úmido mesmo à temperatura ordinária. O cobre reage igualmente com os demais halogênios. O metal tem acentuada afinidade pelo enxofre (S). O nitrogênio (N) não tem ação sobre o cobre mesmo a temperaturas elevadas. Entretanto quando se faz passar amônia sobre o metal ao rubro ocorre a absorção de nitrogênio. O cobre se combina diretamente com carbono (C). O cobre não combina diretamente com hidrogênio (H), a não ser a temperaturas muito elevadas com formação de quantidades mínimas de um hidreto volátil, identificável apenas espectroscopicamente. Com hidrogênio atômico, contudo, o cobre dá um hidreto sólido muito estável (Ohlweiler, 1971).

Os potenciais padrões dos pares Cu-Cu^+ e Cu-Cu^{2+} são -0,521 e -0,337 volts, respectivamente. Em acordo com a sua posição na série de potenciais, o cobre não liberta hidrogênio dos ácidos; de fato o metal não é atacado, na ausência de ar, pelo ácido sulfúrico diluído. O cobre é precipitado das soluções de seus sais pelos metais menos nobres, como ferro (Fe) e zinco (Zn) (Ohlweiler, 1971).

Cloreto de amônio é um sólido cristalino incolor ou branco e higroscópico. Pode ser obtido pela passagem de gás amônia em ácido clorídrico. Sublima facilmente e decompõe-se parcialmente em amônia e cloreto de hidrogênio (Morita e Assumpção, 1972).

A corrosão do cobre (Cu) é um assunto de muita preocupação, pois a sua ação compromete a vida útil do metal. O cobre é o terceiro metal mais utilizado ficando atrás apenas dos metais ferrosos e alumínio (Ohlweiler, 1971). A corrosão do cobre (Cu) por NH_4Cl é investigada aqui para verificar os efeitos do contato do metal com soluções deste reagente corrosivo, pois NH_4Cl apresenta várias aplicações na indústria.

II. --- OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo investigar os efeitos corrosivos do cloreto de amônio sobre cobre metálico.

Objetivos Específicos

- Investigar os efeitos da concentração da solução do cloreto de amônio no cobre metálico.
- Investigar os efeitos de temperatura de uma solução do cloreto de amônio no cobre metálico.
- Investigar quanto adequado é trabalhar com cobre em diferentes concentrações de soluções do cloreto de amônio, levando em consideração a taxa de corrosão.
- Determinar as diferentes taxas de corrosão do cobre quando em contato com cloreto de amônio em diferentes concentrações de soluções e em diferentes temperaturas.
- Avaliar o comportamento de cobre em cloreto de amônio, a partir dos gráficos de potencial VS pH.
- Avaliar o comportamento de cobre em cloreto de amônio, utilizando a medição de seu potencial e utilizando um eletrodo de calomelano.

III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 -- Cloreto de Amônio:

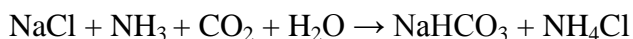
O cloreto de amônio possui um peso molecular de 53,5 gramas, ocorre naturalmente em fendas nas vizinhanças dos vulcões, sem dúvida como um produto de sublimação. Ele possui um calor específico de 1,55J/g nas faixas de temperatura de 1 a 55° C. Possui uma pressão de vapor alta a temperaturas elevadas que o permite sublimar prontamente. O vapor resultante não é cloreto de amônio molecular, mas basicamente, volumes iguais de amônia (NH₃) e cloreto de hidrogênio (HCl). Isto se deve ao fato que a densidade de vapor é a metade de que seria se fosse o cloreto de amônio molecular em sublimação (Kirk e Othmer, 1978).

Como outros sais amoníacos de ácidos fortes, o cloreto tem uma reação ácida em solução aquosa, e o sólido apresenta uma tendência para ficar mais ácida em exposição e armazenamento. As soluções aquosas possuem uma tendência para atacar as superfícies de metais ferrosos e de outros metais particularmente; os de cobre, bronze e latão (Kirk e Othmer, 1978).

III.1.1 -- Preparação de Coreto de Amônio:

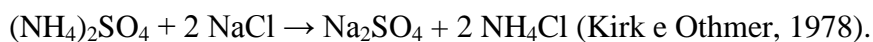
Cloreto de amônio pode ser obtido por processos de dupla decomposição utilizando cloreto de sódio, a fonte mais barata de cloro e com um sal amoníaco. O último é utilizado diretamente, ou formado no local pela introdução de amônia e um reagente complementar primário. A formação de um sal de sódio e cloreto de amônio ocorre, e o sal de sódio, que é menos solúvel separa-se a uma temperatura elevada, enquanto que o cloreto de amônio é recuperado do filtrante no resfriamento (Kirk e Othmer,1978).

Processo de Solvay. O cloreto de amônio (NH₄Cl) é obtido como produto secundário no processo de Solvay, na qual o produto principal é o carbonato de sódio (Na₂CO₃). Neste processo, amônia (NH₃) reage com cloreto de sódio (NaCl), dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) gerando hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) e cloreto de amônio.



(Posteriormente o hidrogenocarbonato de sódio, ou, bicarbonato de sódio é decomposto em carbonato de sódio, água e dióxido de carbono) (Kirk e Othmer, 1978).

Processo de sulfato de amônio-cloreto de sódio. Neste processo, o sulfato de amônio reage com cloreto de sódio, gerando cloreto de amônio e sulfato de sódio (Kirk e Othmer, 2004).



Processo de sulfito de amônio-cloreto de sódio. Esta é uma prática em algumas plantas canadenses, na qual dióxido de enxofre (SO₂), água (H₂O) e amônia (NH₃), invés de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), são permitidos a reagir com cloreto de sódio (NaCl), assim gerando cloreto de amônio (NH₄Cl) e sulfito de sódio (Na₂SO₃) (Kirk e Othmer, 1978).



O cloreto de amônio, também pode ser obtido pela neutralização direta entre ácido clorídrico e amônia. Este método se torna mais econômico onde tem excedente de ácido clorídrico. Esta reação é altamente exotérmica, e o calor de reação é utilizado para retirar boa parte da água. Cristalizadores em batelada ou, contínuo são utilizados. Não metais ou ligas adequadas são utilizados no meio corrosivo (Kirk e Othmer, 1978).

Em muitas ocasiões, quando se tem como um subproduto, um sal de amônio, fica mais econômico utilizar um dos métodos descritos acima. (Kirk e Othmer, 1978).

III .I.2 -- Usos:

O cloreto de amônio é utilizado como fertilizante no fornecimento de nitrogênio ao solo. É também um químico industrial importante, usado em larga escala na produção das chamadas células secas (primárias).

O cloreto de amônio é utilizado como um componente de galvanização, em soldas e fluxos, no revestimento de estanho, e na limpeza de superfícies do metal, na retirada de umidade para ajudar o estanho a aderir uniformemente ao metal férrico. Para isso o cloreto de amônio pode ser utilizado sozinho, ou em conjunto com cloreto de zinco (ZnCl₂).

Cloreto de amônio apresenta algumas aplicações farmacêuticas. Possui propriedades diuréticas e sudoríficas, é utilizado como expectorante. O seu uso nessas aplicações é em escala bem menor que nos outros mencionados acima (Kirk e Othmer,1978).

III. 2 -- Cobre :

Cobre é um metal vermelho, relativamente mole, muito tenaz e dútil. É um muito bom condutor de eletricidade e de calor. Ele é facilmente atacado pelo cloro úmido mesmo à temperatura ordinária e, reage igualmente com os demais halogênios (Ohlweiler, 1971).

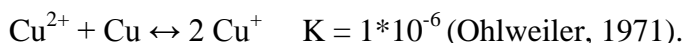
Considera-se como cobre, o metal que contenha no mínimo 97,5 % em massa de cobre. O resto composto por outros elementos, tem suas porcentagens admissíveis variando de elemento para elemento podendo ser oxigênio, fósforo, cádmio, prata, cromo ou telúrio (Lemos e Arantes, 1982).

Cloreto de cupramina ($\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}$) é obtido facilmente pela ação de cobre sobre um líquido em ebulição de cloreto de amônio ou sobre uma solução amoniacal de cloreto de cobre bivalente. Após resfriamento, cristalizam-se em cristais dodecaedros rômnicos incolores. Esses cristais se tornam violetas rapidamente ao entrar em contato com o ar, e quando sujeitos a reagentes oxidantes (Pascal, 1957).

Os compostos de cobre (I) têm a sua estabilidade limitada e são oxidáveis a cobre (II):



Por outro lado, o íon cobre (I) é instável e tende a se desproporcionar em íon cobre (II) e cobre metálico:



Portanto, o cobre metálico se dissolve em solução de sais de cobre (II) até resultar na concentração de íons Cu^+ requerida para estabelecer o equilíbrio; inversamente, os íons Cu^+ tendem a se desproporcionar até o equilíbrio seja alcançado. De conformidade com o valor numérico da constante de equilíbrio, os íons Cu^+ e Cu^{2+} podem coexistir com as seguintes concentrações dado na tabela 1.

Tabela 1: Concentração em moles/l (M) de íons de cobre em suas respectivas proporções em solução:

Cu^+ (M)	Cu^{2+} (M)
10^{-3}	1
10^{-4}	10^{-2}
10^{-5}	10^{-4}
10^{-6}	10^{-6}

Segue-se, portanto, que os íons Cu^+ não podem existir em concentração apreciável (Ohlweiler, 1971).

Uma conseqüência do que acaba sendo exposto é que os compostos de cobre (I) somente podem existir à medida que não se ionizam. Isso explica o limitado número dos compostos de cobre (I) conhecidos. Sais de cobre (I) são incolores e de cobre (II) azuis, ou, azul-esverdeados (Ohlweiler, 1971).

O íon complexo Tetraminocuprato $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ apresenta uma cor azul-escuro forte (Gaziola, 2017).

III. 2.1 -- Corrosão de Cobre e as suas Ligas



Cobre dissolve anodicamente na maior parte dos meios aquosos formando o íon divalente Cu^{2+} . Relações de equilíbrio na superfície do metal indicam que a reação de cobre com o seu íon Cu^{2+} ($\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Cu}^+$) é deslocada para a esquerda. Mas quando complexos são formados, por exemplo, entre Cu^+ e Cl^- numa solução de cloreto, o esgotamento contínuo de Cu^+ pela a sua conversão em CuCl_2 , favorece a formação do íon univalente como o principal produto de dissolução. Em comparação, quando cobre é aquecido a temperaturas elevadas, uma camada de Cu_2O (óxido de cobre (I)) se forma, e, é depois coberto por uma camada fina de CuO (óxido de cobre(II)) à medida que a camada fina se desenvolve. A

formação destes óxidos resulta na passivação do cobre, estas passivações ocorrem na faixa de pH entre 6 (potenciais a partir de 0,3 v) e 12 (para potenciais a partir de 0v) (Revie e Uhlig 2008).

Cobre e as suas ligas, embora tóxicos aos organismos que formam incrustações, como algas e mariscos, são sujeitos à corrosão microbiologicamente influenciados, sofrendo ataques severos de sulfetos quando as condições para o crescimento de bactérias que atuam na redução de sulfato são favorecidas (Revie e Uhlig 2008).

Cobre é um metal largamente utilizado devido à sua resistência à corrosão combinado com a sua boa trabalhabilidade mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica e facilidade de solda. É nobre em relação ao hidrogênio na série eletroquímica, e, é termodinamicamente inerte com pouca tendência em corroí em água e ácido não oxidante e deaerados. Em soluções de íons aerados que formam complexos de cobre (exemplos, CN^- , NH_4^+), a corrosão pode ser muito severa. Cobre é caracterizado pela sua sensibilidade à corrosão por água e outras soluções aquosas em velocidade turbulenta, chamados de ataques de impacto. A sua taxa de corrosão aumenta com o aumento na quantidade de oxigênio, enquanto que em água livre de ar em velocidade alta de pelo menos 7,5m/s, os ataques por impacto são quase desprezíveis. Em águas subterrâneas, a taxa de corrosão aumenta com aumento na concentração de oxigênio e de temperatura. Num sistema aberto, a taxa de corrosão pode apresentar um limite à medida que a temperatura aumenta porque, a solubilidade de oxigênio diminui com temperatura (Revie e Uhlig, 2008).

III. 2.2 -- Alguns Tipos de Cobre

A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, através da Norma Brasileira TB 50 – Terminologia e Classificação de Produtos de cobre e Ligas de Cobre estabelece a definição de termos e classificação de tipos de cobre e ligas de cobre, baseada nas Normas da Comissão Pan-americana de Normas Técnicas (Lemos e Arantes, 1982).

Considera-se como cobre, o metal que contenha no mínimo 97,5 % em massa de cobre. O restante, composto por outros elementos , tem suas porcentagens admissíveis variando de elemento para elemento (Lemos e Arantes, 1982).

Em geral os tipos comerciais são identificados com o processo de refino empregado. Assim sendo, tem-se a seguinte classificação : cobre eletrolítico, cobre refinado a fogo e cobre catódico (Lemos e Arantes, 1982).

Além dos catodos obtidos no processo metalúrgico e que constituem a matéria prima para elaboração das formas de refinaria (lingotes para fio, placas, tarugos, etc.) e também para a preparação das ligas de cobre, os principais tipos de cobre comercializados são os seguintes:

a) cobre eletrolítico tenaz com 0,02 a 0,04 % oxigênio, utilizado na construção de barras e chapas e fins elétricos e as mais diversas aplicações;

b) cobre refinado a fogo, tenaz, também com muita pequena quantidade de oxigênio utilizado na fabricação de barras e tiras para a construção civil e nas indústrias mecânicas e químicas e na preparação de ligas;

c) cobre desoxidado com fósforo que contém 0,03 % de fósforo (P). O P utilizado serve para desoxidar o cobre tenaz e o tornar mais ligeiramente dútil. É utilizado na fabricação de tubos e chapas grossas para as indústrias químicas e alimentícias.

d) cobre isento de oxigênio (e outros resíduos de desoxidantes). É extremamente dútil e não quebradiço. É 99,95 % puro e é utilizado para aplicações gerais, inclusive elétricas, e um outro tipo especial, para a indústria eletrônica, com pureza de 99,995 e teores de muitos outros elementos rigorosamente controlados.

e) cobre contendo pequenas porcentagens de outros elementos como:

i) cobre-prata, a presença da prata aumenta a sua temperatura de cristalização. O teor de prata pode chegar 0,1 %. Pode ser isento de oxigênio, eletrolítico, tenaz ou refinado a fogo tenaz.

ii) cobre-cádmio, distinguem-se 2 tipos. Um contendo cerca de 0,1 % de cádmio (Cd), usado para aletas de radiadores entre outras aplicações onde alta temperatura de amolecimento e condutividade igual do cobre eletrolítico tenaz é exigido. O outro tipo contém 0,7 a 1,2 % de Cd, o que aumenta a resistência mecânica e à fadiga do cobre e ao desgaste conservando ainda a sua condutibilidade. É utilizado em fios de contato para tração elétrica e eletrodos de sondagem por resistência elétrica.

iii) cobre-cromo, pela a adição de 0,5 a 0,8 % de cromo (Cr) ao cobre, obtém-se um material que, mediante um tratamento térmico adequado, atinge boas propriedades mecânicas aliadas a elevada condutibilidade elétrica, podendo resistir ao amolecimento até 350 °C. É utilizado em eletrodos, para soldagem e outras aplicações onde se requer esta combinação de características.

iv) cobre-telúrio. As propriedades mecânicas e elétricas deste material diferem pouco daquelas do cobre sem adições, mas a incorporação de cerca de 0,5 % de telúrio (Te) facilita enormemente a usinagem do material. É utilizado na produção de bicos para maçaricos oxiacetilênicos e de peças usinadas em ambientes corrosivos.

III. 2.3 -- Corrosão em Águas Naturais

Cobre é resistente à água do mar, com a sua taxa de corrosão em climas temperados sendo entre 0,001 e 0,002 ipy em águas calmas e atingindo valores mais altos em águas em movimento. Em climas tropicais, a taxa pode ser 1,5 a 2 vezes maior. É um dos poucos metais que se mantém livre de organismos de incrustações, com a sua taxa de corrosão normal sendo capaz de liberar concentrações de cobre suficiente para envenenar a vida marinha (Revie e Uhlig, 2008).

Em água do mar e água doce, a resistência à corrosão depende da presença da camada de superfície de óxido através de qual o oxigênio deve difundir para a corrosão continuar (Revie e Uhlig, 2008).

Quando exposto à água destilada à temperatura ambiente, é descoberto que a camada de óxido de cobre é uma mistura de Cu_2O e CuO . Luz visível retarda a taxa de formação de óxido. A camada de óxido é facilmente perturbada por uma velocidade turbulenta de água em movimento, ou é dissolvido por bicarbonato de sódio ou ácido orgânico que são encontrados em água doce e nos solos, resultando numa alta taxa de corrosão. Por exemplo, a água em Michigan, EUA, zeólito amolecido com alta concentração de NaHCO_3 resulta em tubulações de água de cobre perfurados dentro de um período de entre 6 e 30 meses. A mesma água não amolecido é muito menos corrosiva devido a formação de uma camada protetora de carbonato de cálcio (CaCO_3) contendo um pouco de silicato depositado na superfície do metal. Tubulações de cobre utilizadas para transportar água do poço na casa de algumas áreas de

Nova Jersey desenvolveram vazamentos do tamanho de buracos minúsculos (pits) em 10 anos (Revie e Uhlig, 2008).

Mesmo quando a taxa de corrosão não é muito alta e o cobre é de boa durabilidade, a água contendo ácido carbônico e outros ácidos podem ainda corroer o cobre e as suas ligas numa intensidade suficiente para provocar manchas azuis nas louças sanitárias causando um aumento na taxa de corrosão no ferro, no aço galvanizado, e nas superfícies de alumínio que estão em contato com esta água. A taxa acelerada de corrosão nestas condições é provocada por uma reação de substituição na qual o cobre é depositado no metal de base, formando numerosas células galvânicas. O tratamento de águas ácidas ou águas com índices de saturação negativos como cal ou silicato de sódio, reduz a taxa de corrosão suficientemente para superar manchas e corrosão acelerada de outros metais; exceto alumínio. Alumínio é uma exceção devido à sua sensibilidade à extremamente pequenas quantidades de Cu^{2+} em solução, com o tratamento de água geralmente utilizado sendo inadequado para reduzir a captação de Cu^{2+} para níveis suficientes que não provoquem estragos. Os regulamentos da Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos, implementados em 1991, limitou a quantidade total de cobre permitido em água potável para um valor máximo de 1,3 mg por litro (1,3 mg/L) (Revie e Uhlig, 2008).

É possível evitar os efeitos corrosivos de água contaminada por Cu^{2+} utilizando tubulação de cobre prateada na superfície interna por estanho (Sn). Por este motivo, caixas de água feitos de cobre para o armazenamento de água destilada em navios devem ser prateadas com estanho. O prateamento de estanho deve ser livre de poros para evitar o ataque acelerado de cobre em áreas expostas, porque estanho (ou cobre-estanho compostos intermetálicos) é catódico em relação ao cobre (Revie e Uhlig, 2008).

Tubulação de cobre é normalmente satisfatória para a transportação de água do mar, água dura, tanto frio quanto quente. Água dura forma uma camada de proteção de compostos de cálcio (Ca) na superfície de cobre que o protege de corrosão. Em água mole, particularmente os que contêm quantidades apreciáveis de dióxido de carbono (CO_2) livre, e em águas carbonatados a taxa de corrosão de cobre é significativa. A taxa inicial de corrosão em água destilada pode ser de 0,051 - 0,16 mm/ano (12 - 37mdd), enquanto que a taxa numa oferta agressiva de água pode chegar 0,26 mm/ano (62mdd), e resulta em cobre suficiente para manchar canalizações (Revie e Uhlig, 2008).

Em adição aos efeitos mencionados, um tipo de corrosão por *pitting* pode ser induzido por águas contendo relativamente uma boa condutividade elétrica se a sujeira ou ferrugem de outras partes do sistema acumulam na superfície do cobre. Células diferenciais aeradas são formadas suplementadas em alguns casos com corrente turbulenta, que iniciam ataques por choque. A corrosão resultante é às vezes chamada de ataque de depósito (deposit attack) e limpeza periódica da tubulação pode evitar corrosão por estes depósitos de sujeira (Revie e Uhlig, 2008).

Mesmo quando a superfície de cobre está livre destes depósitos, corrosão por *pitting* ainda pode acontecer em águas com certas composições, ou, como um resultado de certos métodos utilizados na fabricação da tubulação. Neste respeito, estes tipos de *pits* que podem se formar no cobre podem ser divididos em duas (2) categorias. A primeira categoria, normalmente ocorre em águas duras, ou moderadamente duras, e são restritos à porção fria do sistema. *Pits* deste tipo normalmente contêm proporções mais altas de cloreto cuproso (CuCl) que os *pits* encontrados em águas moles e os montes consistem de carbonato de cobre (CuCO_3). A escala da superfície circundante é basicamente CaCO_3 manchado de verde, debaixo de qual há uma camada de carbono altamente catódico que é o resíduo do lubrificante utilizado durante a fabricação da tubulação. O *pitting* do tipo 1 já foi largamente eliminado pela melhoria nos processos de fabricação da tubulação (Revie e Uhlig, 2008).

Na segunda categoria são as águas moles contendo pequenas quantidades de sais de manganês (Mn). Com estas águas, o *pitting* desta categoria ocorre nas partes mais quentes do sistema, acima de 60°C , em águas com baixas razões de bicarbonato/sulfato, abaixo de 1. Neste caso, os produtos de corrosão dentro do *pit* são Cu_2O mais na pequena quantidade do cloreto de cobre, enquanto que os montes (mounds) ao redor dos *pits* podem conter sulfato de cobre básico, e a superfície da tubulação é coberta por uma camada rica em óxido de manganês (Revie e Uhlig, 2008).

Para proteger os tanques de água quente de *pitting*, anodos sacrificiais de alumínio são às vezes utilizados, particularmente em Grã Bretanha (Revie e Uhlig, 2008).

III. 2.3 -- Usos de Cobre:

O cobre é produzido e, reservas encontradas principalmente, nos seguintes países: Chile, Peru, Estados Unidos, China e Brasil compõem aproximadamente 61 % do

fornecimento mundial, segundo dados fornecidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) do ano 2014 (Sumário Mineral, 2015).

O cobre é produzido a partir de seus minérios que incluem calcopirita (CuFeS_2) calcocita (Cu_2S) entre outros minérios (Cheminova, 2016).

O cobre é utilizado para diferentes finalidades sob a forma pura ou combinada, nos seguintes setores de atividade humana: elétrico e eletrônico, engenharia industrial, construção civil, transporte e outros diversos usos (Lemos e Arantes, 1982).

O maior uso de cobre é na *indústria elétrica e eletrônica* – em torno de 53% do consumo mundial. É utilizado na transmissão de energia, na fabricação de equipamentos elétricos e eletrônicos e de aparelhos eletrodomésticos, sendo o seu maior uso nos dois primeiros segmentos (Lemos e Arantes, 1982).

Na transmissão de energia é amplamente utilizado em linhas subterrâneas, sendo, entretanto, substituído pelo alumínio nas linhas aéreas de alta voltagem (Lemos e Arantes, 1982).

Em equipamentos elétricos, é utilizado na fabricação de motores elétricos, geradores, dínamos, transformadores, circuladores, bobinas para transformadores, chaves, fusíveis, e inúmeros outros produtos afins (Lemos e Arantes, 1982).

Na fabricação de aparelhos eletrodomésticos é bastante utilizado em televisores, rádios, equipamentos de som, refrigeradores, máquinas de lavar, aspiradores de pó, etc (Lemos e Arantes, 1982).

Na *engenharia industrial*, segundo maior setor de consumo mundial (21%), o cobre é utilizado na fabricação de chapas, barras e perfis para serviços de estampagem, forjamento e usinagem de peças e componentes, produção de peças fundidas para corpos de bomba, válvulas, aparelhos para as indústrias químicas e petroquímicas, tubos e chapas grossas finas para trocadores de calor, refrigeradores e condicionadores de ar (Lemos e Arantes, 1982).

O setor de *construção civil*, com um consumo estimado em torno de 12%, utiliza o cobre em coberturas, calhas, instalações hidráulicas e metais sanitários, fechaduras, ferragens, corrimões, juntas de vedação e de dilatação luminárias, esquadrias, portas, painéis decorativos, adornos, etc (Lemos e Arantes, 1982).

O setor de *transportes*, compreendendo as indústrias automobilísticas, de construção naval, ferroviária e aeronáutica, é responsável por 11% do consumo mundial de cobre. A principal utilização do cobre neste setor é na indústria automobilística, onde é utilizado em radiadores, carburadores, na parte elétrica do veículo e em inúmeros acessórios. Na indústria naval é utilizado em hélices de propulsão, em peças para comportas e ancoradouros, em tubulações diversas, em tintas anticorrosivas para proteção de cascos de navios e em diversos equipamentos, máquinas e instrumentos de navegação. Na indústria aeronáutica é utilizado nos aparelhos de telecomunicação, nas linhas hidráulicas de pressão, em mancais dos trens de pouso e inúmeras equipamentos de precisão e controle de voo. Na indústria ferroviária é utilizado nos cabos condutores aéreos para as estradas de ferro eletrificadas, em motores e diversos outros equipamentos (Lemos e Arantes, 1982).

O cobre é ainda, usado em uma grande variedade de *outras aplicações* (3%), das quais as mais importantes são a cunhagem de moedas e a fabricação de armas e munições. Outros usos estão na indústria alimentícia, de embalagens, de bebidas, farmacêutica, de equipamentos e produtos agrícolas, de tintas e pigmentos, na joalheria, etc (Lemos e Arantes, 1982).

III. 2.4 -- Ligas de Cobre

Um ou mais elementos químicos metálicos ou não-metálicos são adicionados ao cobre para melhorar as suas propriedades físicas já existentes e/ou para poder alcançar as funções e utilidades desejadas, neste caso principalmente a resistência às diferentes formas de corrosão entre outras propriedades. O resultado disto são as ligas de cobre. Alguns exemplos de ligas de cobre incluem:

Cobre e ligas com alto teor de cobre possuem resistência à corrosão parecida. Eles possuem uma resistência excelente à corrosão por água do mar e biocrustação, mas são suscetíveis à corrosão-erosão a velocidades turbulentas de água. As ligas com alto teor de cobre são primeiramente utilizadas em aplicações que necessitam alto desempenho mecânico, às vezes a temperaturas ligeiramente elevadas, com boas condutividades térmicas e elétricas. Processamento para a obtenção de mais força e resistência em ligas de alto teor de cobre normalmente melhora a sua resistência à corrosão-erosão (Materia, 2016).

Bronzes de Estanho são ligas cobre-estanho e são conhecidos pela a sua alta resistência especificamente em cargas pesadas em velocidades laminares. Ligas contendo mais que 5% de

estanho são especificamente resistentes a ataques por choque (impingement attack) (Revie e Uhlig, 2008).

Bronzes de alumínio. São geralmente adequados para utilização em ácidos minerais poucos ou não oxidantes como ácido fósfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl); ácidos orgânicos como láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e acético, trifluoroacético (CF_3COOH), oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), soluções neutras salinas, como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), alcalinos como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de amônio (NH_4OH); e fontes naturais de água como do mar, salobra e água potável. Ambientes para serem evitados são os de ácido nítrico (HNO_3), alguns sais metálicos, como cloreto férrico (FeCl_3), e ácido crômico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$), hidro-carbonos clorinados úmidos; e amônia úmido. Aeração pode resultar em corrosão acelerada em muitos meios que parecem ser compatíveis para o uso da liga de interesse. (Revie e Uhlig, 2008).

Estas ligas são utilizadas em equipamentos para instalações químicas, em peças fundidas em areia para instalações marítimas como bombas, válvulas, hélices e peças para comportas e ancoradouros, etc (Lemos e Arantes, 1982).

Bronze de Fósforo. A adição de estanho (3,5-10%) e fósforo (1%) ao cobre resulta numa resistência boa contra água do mar em movimento e à maioria dos ácidos não oxidantes exceto, ácido clorídrico (HCl). Ligas contendo 8 a 10 % de estanho (Sn) apresentam uma resistência a ataque por choque. Bronze de fósforo é menos suscetível à craqueamento de corrosão sob tensão, que o latão e são similares ao cobre em resistência em relação a ataque por enxofre (S). Ligas de bronzes de estanho (Sn) tendem a ser utilizados na forma fundida, na qual são modificados mais ainda pela adição de chumbo, zinco e níquel (Materia, 2016).

Latões são ligas de cobre e zinco, com ou sem a adição de outros elementos secundários, os quais devem estar sempre presentes em quantidades inferiores às de zinco. Os latões utilizados abrangem um grande número de diferentes ligas, com teores de zinco variando entre 5 e 50%, podendo ainda conter outros elementos de ligas como chumbo (Pb), estanho (Sn), ferro (Fe), níquel (Ni), silício (Si), alumínio (Al), e manganês (Mn) com a finalidade de conferir à liga determinadas propriedades particulares, tais como resistência à corrosão, maior ou menor ductilidade, diferentes tonalidades de cores, etc (Lemos e Arantes, 1982).

As propriedades dos latões são variadas e dependem consideravelmente do teor de Zn. São utilizados para fins, como por exemplo, em artigos de joalheria, em peças de instalações

para eletrotécnica, em parafusos e rebites, em peças usadas para construção naval, na confecção de placas para condensadores, na fabricação de peças de relógio, na fabricação de metais sanitários, registros de baixa pressão, peças ornamentais e terminais de baterias, etc (Lemos e Arantes, 1982).

Condições no meio ambiente que favorecem dezincificação são (1) altas temperaturas, (2) soluções estagnadas, principalmente se ácido, e (3) formação de incrustação inorgânica porosa. No aspecto metalúrgico, latões com 15% ou menos de Zn são normalmente imunes. Também dezincificação de α -latão (até 40% de Zn) pode ser reduzido adicionando pequenas quantidades de Sn, e menores quantidades de arsênico (As), antimônio (Sb), e fósforo (P) (Revie e Uhlig, 2008).

Alguns exemplos de latão incluem muntz metal (40% Zn), usados em sistemas de condensação que utilizam água doce (e.g, Great Lakes Waters) como resfriadores. Latão naval tem uma composição semelhante, mas com 1% de Sn (Revie e Uhlig, 2008).

Latão Amarelo, 30% Zn – Cu é utilizado para uma variedade de aplicações onde fácil usinagem e moldagem é desejada. A adição de 1% Sn pode retardar a sua tendência normal de dezincificar, assim formando o metal almirante (ou latão almirante). A adição de pequenas quantidades de As, Sb, ou P torna o processo de retardamento mais eficiente, resultando na liga de metal almirante inibido, utilizado em condensadores de água de mar e água doce (Revie e, Uhlig, 2008).

Latão vermelho, 15% Zn - Cu é relativamente imune à dezincificação, mas mais suscetível a ataque por choque que o latão amarelo (Revie W. e Uhlig H.).

Ligas de cobre-níquel. Estas Ligas estão divididos em 2 grandes grupos: o das ligas cobre-níquel e o das ligas cobre-níquel-zinco. Nas ligas de cobre-níquel (5-68%), o ferro (Fe) e o manganês (Mn) também estão presentes como elementos de ligas principais. As ligas de cobre como níquel (Ni) e zinco (Zn), denominados, muitas vezes, alpacos, contém 10 a 30% de Ni, 55 a 63% de cobre e o restante de zinco. Além destes elementos, contém manganês, e, no grupo de ligas especiais, contém ainda o chumbo (Pb). As ligas de cobre-níquel em todas as composições formam uma série contínua de soluções sólida, permitindo deformações a quente e a frio. Dependendo das composições apresentam, como principais características: boa resistência mecânica e à corrosão, boa ductilidade, elevada resistência elétrica, baixo coeficiente térmico e elevada resistência à oxidação (Lemos e Arantes, 1982).

Tem sido usado em função de suas propriedades, em instalações marítimas, e de dessalinização de água, em arames de resistores, na fabricação de ímãs permanentes utilizados em instrumentos, etc (Lemos e Arantes, 1982).

As ligas de cobre-níquel-zinco são soluções sólidas homogêneas que podem ser deformados a quente ou a frio. Apresentam colorações esbranquiçadas e quando polidos são utilizados para fins decorativos, talheres e demais utensílios. Outras aplicações importantes são em molas de contatos de equipamentos elétricos e telefônicos e nos arames de resistência elétrica (Lemos e Arantes, 1982).

Nenhuma das ligas comuns de cobre resiste à corrosão por cloreto de amônio, gunmetal (Cu, Sn, Zn), bronze (Cu, Sn), latão (Cu, Zn), Cobre (Cu), cupronickel (Cu, Ni) e bronze de alumínio (Al, Cu, Fe, Si, Mn, Ni), em nenhuma das temperaturas pesquisadas 20 °C, 60 °C e 100 °C (Copperalliance, 2016).

O metal cobre apresenta pouca tendência a se dissolver em ácidos não oxidantes devido à sua posição na série eletroquímica (e.c.s.). Mas o seu óxido se dissolve prontamente na maioria dos ácidos. Cobre é sujeito à oxidação e corrosão na presença do ar, a ataques por agentes oxidantes como amônia, e seus compostos e aminas, porém é menos atacado por soluções fortes aquosas que o ferro (Fe). (Perry, 1950).

No resumo cobre é resistente à:

- 1) Água do mar
- 2) Água doce, quente ou frio. Cobre pode ser utilizado para transportar água mole aerada baixos em ácidos carbônicos e outros ácidos.
- 3) H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido acético todos diluídos, deaerados quente ou frio, e, outros ácidos não oxidantes.
- 4) Exposição atmosférica.
- 5) Halogênios sob condições especificados - por exemplo, flúor (F), abaixo de 400 °C, HF abaixo de 600 °C, Cl_2 (cloro) seco abaixo de 150 °C, Br_2 (bromo) seco à 25 °C, iodo (I) abaixo de 375°C.

Cobre não é resistente à:

- 1) Ácidos oxidantes, como, HNO₃, quente concentrado H₂SO₄, e ácidos não oxidantes mas aerados (como ácido carbônico).
- 2) NH₄OH (mais O₂), o que resulta na formação do íon complexo, Cu(NH₃)₄²⁺. Compostos NH₃ substituídos (aminas) são corrosivos. Estes compostos são aqueles que provocam stress corrosion cracking (corrosão sob tensão) de ligas de cobre suscetíveis a este tipo de corrosão.
- 3) Águas em velocidades turbulentas e aerados e soluções aquosas. Em águas corrosivas (com altas concentrações de O₂ e CO₂, baixo em Ca²⁺, e Mg²⁺), esta velocidade deve ser mantida abaixo de 1,2m/s (4pés/s); em águas moles, abaixo de 65 °C (menos que 150 °F), a velocidade deve ser mantido abaixo de 2,4m/s (8pés/s).
- 4) Sais oxidantes de metais pesados, por exemplo, FeCl₃ e Fe₂(SO₄)₃.
- 5) Sulfeto de hidrogênio, enxofre, e alguns compostos de enxofre (S).

(Revie e Uhlig, 2008).

III. 3 -- Concentração e Temperatura:

Alguns materiais apresentam resistência à corrosão por cloreto de amônio em todas em todas as condições de temperaturas e concentrações testadas como os metais ouro e platínio, e, ligas metálicas Ir-platínio Rh-platínio, e carbono Kempruf, enquanto outros são dependentes das condições de temperatura e concentração sob quais são submetidos. Alguns não são resistentes em nenhuma das condições que foram testados, tais incluem o cobre e as suas principais ligas como latão e bronze (Perry, 1950).

Abaixo esta uma tabela mostrando alguns materiais, as suas devidas classificação a respeito e de sua resistência a cloreto de amônio, e as suas condições de exposição quando podem ser apropriados para uso (Perry, 1950).

Tabela 2: Resistência Química de alguns materiais de construção quando exposto a cloreto de amônio. Os materiais numerados entre 1 e 399 são metais ou ligas de metais, os materiais entre 400 e 499 são carbonos, enquanto os entre 500 e 599 são cimentos.

No.	Material	Classificação	Condições expostas
3	Latão almirantado	Inapropriado	
10-17	Alumínio	Varia com as condições do meio	Varia com a solução a temperatura ambiente, mas apropriado quando em forma de pó
22	Ambraloy	Inapropriado	
54	Latão	Inapropriado	
66	Bronze	Inapropriado	
85	Ferro fundido	Apropriado	
88	Clorimet	Apropriado	Todas as concentrações e temperaturas.
111	cobre	Inapropriado	
123	Cobre-níquel	Inapropriado	
156	Ouro	Apropriado	Todas as concentrações e temperaturas.
240	Platina	Apropriado	Todas as concentrações e temperaturas.

No.	Material	Classificação	Condições expostas
242	Ir-Platina	Apropriado	Todas as concentrações e temperaturas.
244	Rh-Platina	Apropriado	Todas as concentrações e temperaturas.
268	Prata	Apropriado	À temperatura ambiente
368	Tântalo	Apropriado	Até ebulição
401	Karbate	Apropriado	Todas as concentrações até ebulição
500	Sul.Cimento	Apropriado	200 °C máximo
507	Cimento silicato	Depende das condições	360 °C máximo

(Perry, 1950)

Em sistemas abertos onde a corrosão do cobre ocorre em solução aquosa, ou líquido na presença de gases como oxigênio, o aumento da temperatura pode limitar a taxa de corrosão, devido o fato que a solubilidade de gases é reduzida com aumento em temperatura. Mas em sistemas fechados como águas subterrâneas, a taxa de corrosão aumenta com temperatura (Revie e Uhlig, 2008).

III. 4 -- Corrosão:

Pela a forma que se apresentam sobre a superfície do metal, existem 2 tipos principais de corrosão.

1 Corrosão uniforme

A corrosão se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. É referido por alguns de corrosão generalizada. O termo generalizado é aplicável à corrosão por pite ou alveolar, quando manifestadas em toda a extensão da superfície corroída (Gentil, 2011).

2 Corrosão por *pites*

A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície produzindo **pites**, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e a profundidade geralmente maior que o seu diâmetro.

Na avaliação de pites deve se levar em consideração:

- o número de pites por unidade de área;
- o diâmetro;
- a profundidade.

Os dois primeiros valores são facilmente determinados e a profundidade, medida seccionando o pite selecionado, polindo e medindo a sua profundidade com um micrômetro, ou com auxílio de um microscópio. Pode-se medir o pite com a maior profundidade, ou tirar a média dos maiores cinco. Se relacionarmos o pite de maior profundidade com a média dos cinco maiores, chegamos ao fator de pite:

$$F_{\text{pite}} = P_{\text{mp}}/P_{\text{m}}$$

Onde: F_{p} é o fator de pite

P_{mp} é o pite de maior profundidade

P_{m} é o pite média dos cinco maiores pite.

Quanto mais próximo de um, maior é a frequência de pites com profundidades próximas.

Para águas poluídas, ligas de cobre como Cu-Ni (cupro-níquel) são preferidos em relação a outras ligas como latão de alumínio por serem mais resistentes a este tipo de corrosão. Latão de alumínio pode também sofrer deste tipo de corrosão em águas do mar não poluída, mas estagnados. A presença de sulfeto aerado pode interferir com a formação da película de proteção da liga (Revie e Uhlig, 2008).

Existem algumas formas de corrosão que podem acontecer com cobre e/ou as suas ligas como apresentado na tabela a seguir:

Tabela 3: Tabela mostrando as formas de corrosão mais frequentes no cobre e as suas ligas

Algumas formas de corrosão que ocorrem com cobre e/ou as suas ligas	Algumas formas de corrosão que ocorrem somente com ligas de cobre
<p>Corrosão sob tensão: as condições para isto acontecer, incluem a presença de água, amônia, ar e oxigênio e tensão de tração. Às vezes apenas mínimas quantidades de amônia são necessárias. Suscetibilidade à corrosão sob tensão de ligas como latão pode ser minimizado, ou evitado por quatro procedimentos principais:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Estresse Tratamento Térmico de alívio a 350 °C durante uma hora. 2. Evitando contato com amônia (ou oxigênio e outros depolarizadores na presença de amônia). 3. Proteção Catódica 	<p>Corrosão por dezincificação: Ocorre em ligas contendo zinco e cobre (Zn-Cu). Geralmente pode ocorrer quando a porcentagem de zinco é acima de 15% ou quando não homogênea. As condições que facilitam a dezincificação, principalmente em condensadores são:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Contato com soluções ácidas ou alcalinas; 2. Temperaturas elevadas; 3. Formação de películas porosas ou permeáveis; 4. Baixa velocidade de escoamento do meio circulante. <p>Os agentes causadores mais influentes na</p>

<p>4. Utilizando cloreto de hidrogênio como inibidor. O mecanismo pode em parte envolver reação com oxigênio livre disponível.</p> <p>(Revie e Uhlig, 2008).</p>	<p>dezincificação são cloreto e meio ácido.</p> <p>(Gentil, 2011).</p>
<p>Corrosão associada ao escoamento de fluidos ou corrosão por turbulência ou impingimento: É um processo corrosivo associado aos fluxos turbulentos de um líquido ocorrendo especialmente quando há redução da área do fluxo, ou seja, quando seu caminho torna-se mais estreito ou apresentar mudança de direção como em curvas (ou tubulações) A utilização de ligas como metal muntz (40% Zn, traços de Fe,60% Cu) em água doce e liga de cupro-niquel (10-30% Ni,70% Cu) em água salobra podem diminuir o risco deste tipo de corrosão ocorrer (Revie e Uhlig, 2008).</p>	<p>Corrosão galvânica: ocorre quando há uma diferença distinta no potencial entre 2 metais e a presença de um eletrólito em contato com ambas. Elétrons são transferidos do metal mais anódico para o menos anódico (mais nobre). Por exemplo, do alumínio para o cobre, no caso de uma liga de cobre e alumínio, por exemplo, uma tubulação feita de liga Al-Cu.</p> <p>(Gentil, 2011).</p>
	<p>Corrosão seletiva: É similar à corrosão galvânica, ocorrendo quando a diferença no potencial é alta. Mas não precisa da presença de um eletrólito. Por exemplo, uma liga Zn - Cu (Gentil, 2011).</p>

III. 5 -- Taxas de Corrosão:

A tabela a seguir apresenta o procedimento químico de limpeza utilizado para a retirada de produtos de corrosão do cobre seguindo a norma ASTM International.

Tabela 4: Procedimentos Químicos de Limpeza para a retirada de Produtos de Corrosão

Designação No.	Material	Solução	Tempo	Temperatura	Observações
C.2.3	Cobre e as suas ligas	100 ml de ácido sulfúrico. $H_2SO_4(\rho=1,84g/cm^3)$ adicionado com água para alcançar 1000 ml	1 a 3 minutos.	20 a 25 °C	Remove produtos de corrosão volumosos antes do tratamento para minimizar as redepósitos na superfície do espécime.

ASTM G1-03

Avaliação de Taxa de Corrosão

A superfície total inicial do espécime (fazendo correções para áreas associados com furos de montagem) e a massa perdido durante o experimento é determinado. A taxa média de corrosão pode ser obtida a seguir:

$$\text{Taxa de Corrosão} = (K * W) / (A * T * D)$$

Onde:

K = a constante (ver tabela 5),

T = tempo de exposição em horas,

A = área em cm^2 ,

W = massa perdida em gramas, e

D= densidade em g/cm^3 (no caso de cobre Cu = $8,94 \text{ g/cm}^3$)

ASTM G1-03

Tabela 5: Tabela de Constantes de Taxa de Corrosão

Unidades de Taxa de Corrosão Desejadas	Constante (K) em Equação de Taxa de Corrosão utilizado para conversão
Milésimo de polegada de penetração por ano (mpy)	$3,45 * 10^6$
Polegadas por ano (ipy)	$3,45 * 10^3$
Polegadas por mês (ipm)	$2,87 * 10^2$
Milímetros por ano (mm/y) ou (mm/ano)	$8,76 * 10^4$
Micrometros por ano ($\mu\text{m/y}$) ou ($\mu\text{m/no}$)	$8,76 * 10^7$
Picometros por segundo ($\mu\text{m/s}$)	$2,78 * 10^6$
Gramas por metro quadrado por hora ($\text{g/m}^2\text{h}$)	$1,00 * 10^4 * D$
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 * 10^6 * D$
Microgramas por metro quadrado por segundo ($\mu\text{g/m}^2.\text{s}$)	$2,78 * 10^6 * D$

ASTM G1-03

A constante $8,76*10^4$ foi utilizado no experimento por ser uma das unidades mais utilizadas.

O CPR (Corrosion Penetration Rate), ou, outro termo que também pode ser chamado o TPC, é convenientemente expresso tanto em milésimo de polegada por ano (mpy), como em milímetros por ano (mm/ano). No primeiro caso, $K = 534$ para dar um CPR em mpy, e W , ρ , A , e , t expressos em unidades de miligramas, gramas por centímetro cúbico, polegadas quadradas e horas respectivamente. No segundo caso, $K=87,6$ para mm/ano, e as mesmas unidades respectivamente são utilizadas exceto que A fica em centímetro quadrada (cm^2). Para maiores aplicações, uma taxa de penetração de corrosão menor que 20 mpy (0,50 mm/ano) é aceitável. A NACE Standard TM-01-69 recomenda expressar a taxa de corrosão em mpy (milésimo de polegada de penetração por ano, ou, mmpy (milímetros de penetração por ano). Aqui, usarmos mmpy as equações 1, 2 e 3 demonstram como é calculado a taxa de corrosão.

$$\text{TPC} = (K \cdot W / \rho \cdot A \cdot T) \quad (1)$$

$$\text{mmpy} = (87,6 \cdot W / \rho \cdot S \cdot t) \quad (2)$$

$$\text{TC} = ((e_0 - e) / (d - d_0)) \quad (3)$$

Onde:

e_0 = espessura anterior (cm);

e = espessura final (cm);

d = data de medição da espessura atual;

d_0 = data de medição da espessura anterior;

W = perda de peso após um tempo de exposição t (g);

t = tempo de exposição (horas);

ρ = massa específica (g/cm^3);

A = área exposta da amostra (cm^2)

S = área exposta da amostra (cm^2)

K = constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado (87,6), quando a área é em polegadas o valor utilizado é 13,56

A determinação da taxa de corrosão e sua aplicação obedecerão à classificação da norma NACE RP-07-75 mostrada no quadro abaixo (Gentil, 2011).

A Tabela 6 mostra a classificação da taxas de corrosão e de pite baseado na magnitude e a intensidade da taxa de corrosão:

Tabela 6 -- Classificação da taxa de corrosão

Taxa de Corrosão (mm/ano)	Taxa de Pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 – 0,120	0,13 - 0,20	Moderada
0,130 - 0,250	0,21 - 0,38	Alta
> 0,250	>0,38	Severa

Fonte: NACE RP-07-75 (2011) (Gentil, 2011)

A Tabela 7 mostra a classificação da taxa de corrosão baseado na magnitude e dependendo do tipo de material sendo utilizado e o seu grau de segurança para a sua utilização:

Tabela 7 – Relação entre Emprego de Materiais e Taxas de Corrosão, em caso de Corrosão Uniforme

Uso	Materiais Caros (Ag, Ti, Zr)	Materiais de Preços Moderados (Cu, aço inox (18 Cr-8 Ni), Al)	Materiais Baratos (aço-carbono, ferro fundido)
Satisfatório	< 0,075	< 0,1	< 0,225
Aceitável em condições específicas, como pequenos períodos de exposição	0,075 - 0,25	0,1 – 0,5	0,225 -1,50
Uso	Materiais Caros (Ag, Ti, Zr)	Materiais de Preços Moderados (Cu, aço inox (18 Cr-8 Ni), Al)	Materiais Baratos (aço-carbono, ferro fundido)
Não aceitável sem proteção	> 0,25	> 0,5	> 1,50

(Gentil, 2011)

As figuras 1 até 3 representam os gráficos de potencial VS pH à 25°C de soluções contendo íons de cobre ; $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ (1% m/v de NH_4Cl) e $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ (10% m/v de NH_4Cl) respectivamente. Elas representam uma ilustração dos comportamentos de cobre imerso em 0%, 1% e 10% m/v respectivamente de cloreto de amônio. Um (M) mol de cloreto de amônio é equivalente a 53,5g. É possível, então deduzir que 1% m/v (10g) e 10% m/v (100g) equivalem a $\pm 0,2$ (ou $200\mu\text{M}$) e ± 2 mols (M) respectivamente .

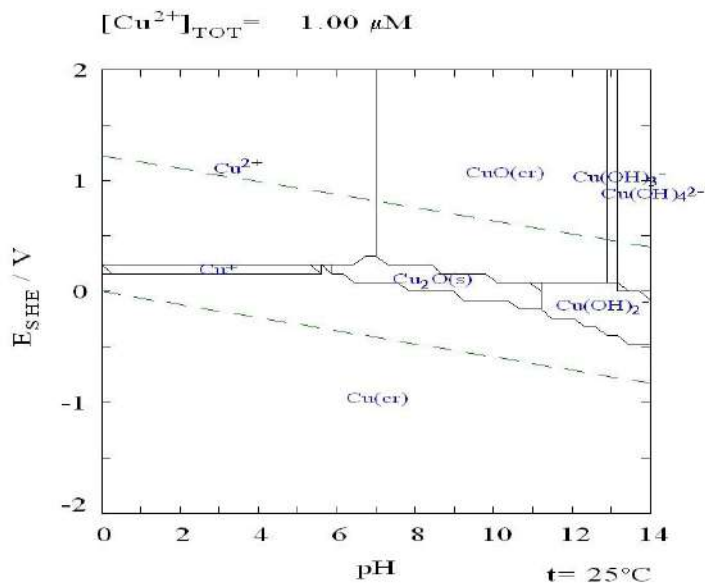


Figura 1: Gráfico de potencial VS pH à 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H₂O).

À 25°C, para cobre imerso em água, na faixa de pH de 0 até 7, acima de um potencial de 250 mV, há presença de íons de Cu^{2+} mas em equilíbrio com Cu^+ , depois do pH de 7, há também a presença de CuO , $Cu(OH)_3^-$ e $Cu(OH)_4^{2-}$, mas em equilíbrio com Cu_2O e $Cu(OH)_2$. Mas entre o pH de 0 até 14, entre acima de 1,25v e de 0,4v respectivamente, apenas Cu^{2+} , CuO , $Cu(OH)_3^-$, e $Cu(OH)_4^{2-}$ permanecem nas respectivas posições de pH.

Na faixa de pH entre 0 e 6, entre aproximadamente 200 e 250 mV, há a presença de Cu^+ . Entre pH depois de 6 (na faixa de entre 0,2 e 0,25v) até 11 (entre 0,25 e 0v), há a presença de Cu_2O . Enquanto que depois do pH de 11 na faixa de entre 0,2v e -0,2v e até -0,5v na faixa de pH de 14. Abaixo destes valores de potencial, estas substâncias permanecem em equilíbrio com cobre (Cu) na faixa de 0 até -0,8 v.

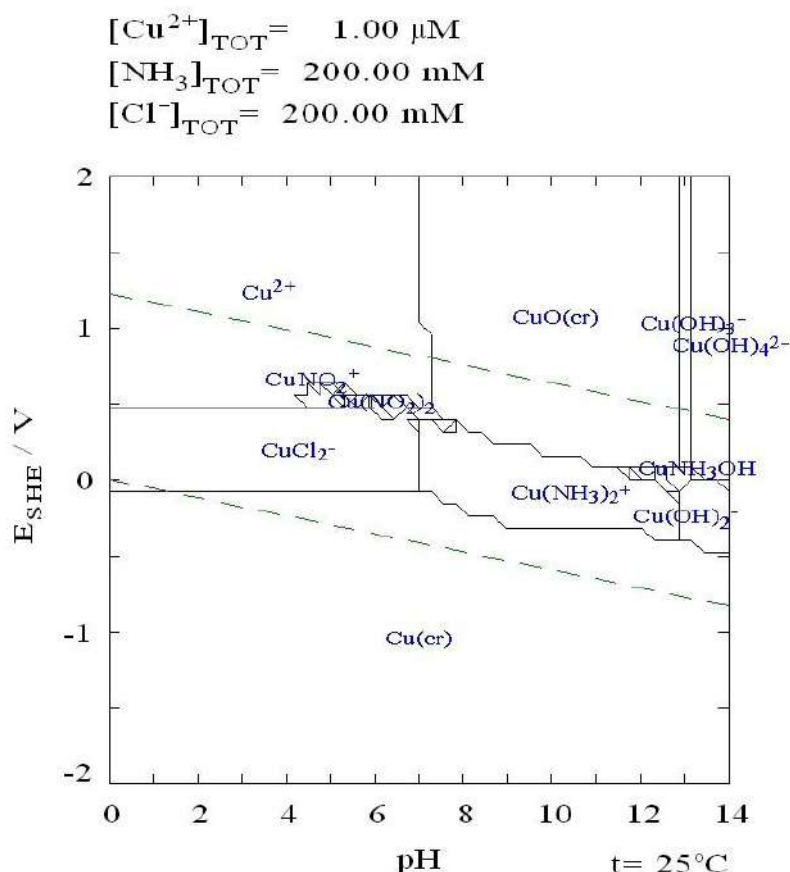


Figura 2: Gráfico de potencial VS pH à 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 1% de m/v de NH_4Cl).

À temperatura de 25°C, para cobre imerso numa solução de 1% (m/v) de cloreto de amônio, na faixa do pH entre 0(a partir de 1,25v) e 7(a partir de 0,8v), há a presença de Cu^{2+} . Abaixo deste valor até 0,5v, há a presença de CuNO_2^+ e $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$. Abaixo deste valor até um pouco menos que 0v, há a presença de CuCl_2^- .

Na faixa de pH depois de 7(um pouco acima de 0,5v) até 14 (um pouco acima de 0,2v), há a presença de CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Logo abaixo, para pH de 7 (até -0,9v) até 14(até 0,5v), há a presença de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{OH}$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$, eles também estando em equilíbrio com os produtos inicialmente mencionados na faixa de potencial de entre 1 e 0,5v.

Abaixo destes respectivas valores mencionados de potenciais, da faixa de pH de 0 a 14, há a formação da crusta de cobre.

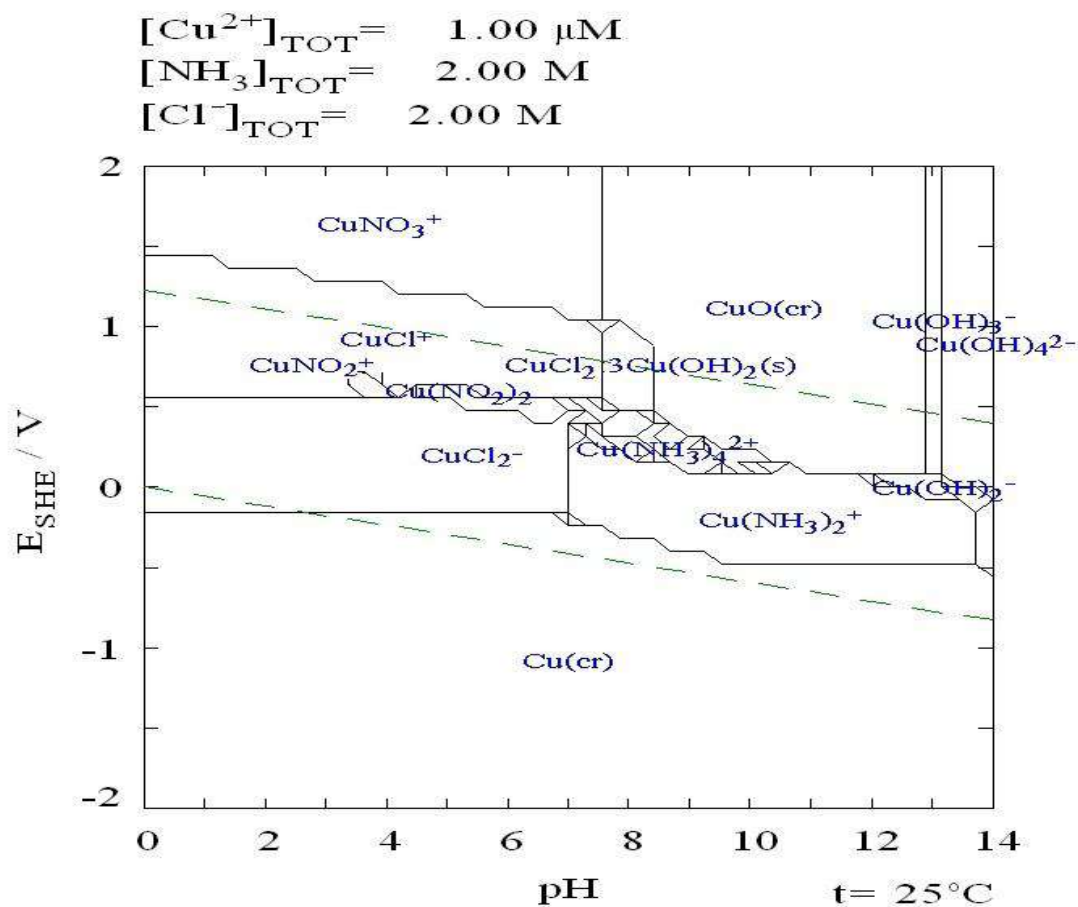


Figura 3: Gráfico de potencial VS pH à 25°C de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 10% de m/v de NH_4Cl).

À temperatura de 25°C, para cobre imerso em 10% (m/v) de solução de cloreto de amônio, na faixa de pH de 0 (a partir de aproximadamente 1,45v) a 7 (acima de 1v), ocorre a formação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$. Logo abaixo, até a partir de aproximadamente 0,55v (pH de 0) até 0,35v (pH de 7), ocorre as formações de CuCl^+ , CuNO_2^+ , $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ e CuCl_2 . Abaixo destes valores de potenciais a partir de 0,8v ocorre a formação de CuCl_2^- .

A partir do pH de 7 (para potencial de 1v) até 14 (para potencial de 0), ocorre a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{CuO}(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Abaixo destes valores, da faixa de pH de 7 (a partir de -0,25v) até 14 (a partir de -0,5 v) ocorre a formação de íons de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$.

Abaixo destas respectivas valores de potenciais mencionadas, do pH de 0 até 14 ocorre a formação de cobre sólido.

IV -- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS E MÉTODOS

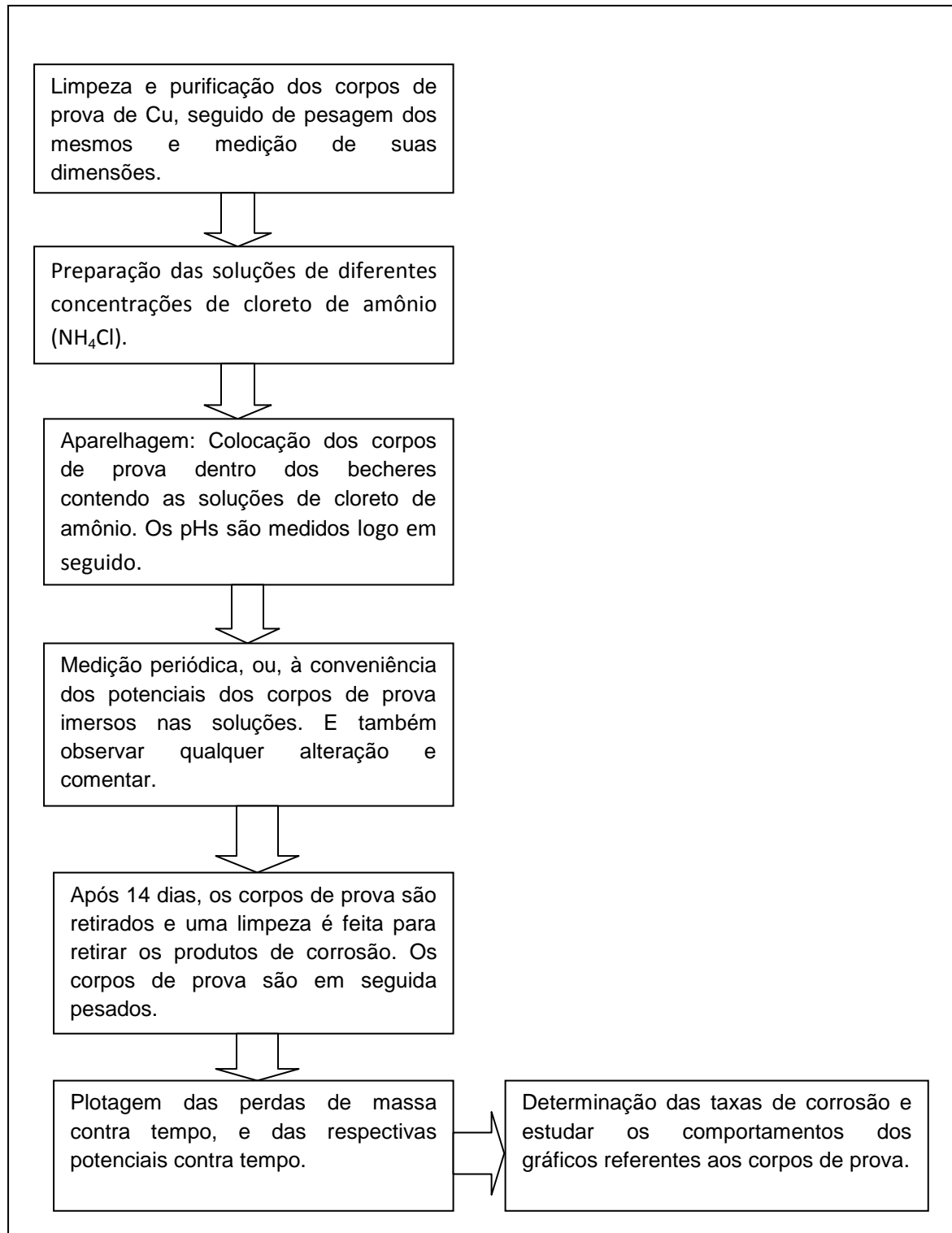


Figura 4: O fluxograma do procedimento experimental.

IV. 1 -- Materiais: Para a realização dos experimentos foram necessários os seguintes materiais e equipamentos:

- 1) 6 becheres de 500ml.
- 2) Cloreto de amônio em forma de pó (99,5% puro, PH 4,5-5,5) (da Veteq Química Fina Ltda).
- 3) Vinte quatro (24) corpos de prova de cobre (99%).
- 4) Um (1) eletrodo de calomelano (Hg_2Cl_2) e um multímetro.
- 5) Água destilada.
- 6) Papel toalha.
- 7) Uma solução de 10% de ácido sulfúrico.
- 8) Seis (6) provetas de 500 ml.
- 9) Um paquímetro digital.
- 10) Uma balança digital.
- 11) Duas (2) provetas de 50 ml.
- 12) Um Cronômetro.
- 13) Seis (6) termômetros de laboratório.

IV. 2 -- Métodos: A seguir são as metodologias e procedimentos necessários para a realização do presente trabalho.

1) Preparo das soluções de cloreto de amônio (NH_4Cl) (seguindo as boas técnicas/maneiras de preparação de soluções no laboratório)

- 1) 6 becheres limpas e secas de 500 ml são colocadas na banca onde a experiência será feita.
- 2) 2 quantidades de 5 gramas de NH_4Cl são colocados em 2 provetas de 500 ml separados e agitadas por um agitador. Água é adicionado até alcançar 500ml.
- 3) Estas 2 porções de soluções de NH_4Cl são transferidas separadamente para dois (2) becheres de 500ml. Após este processo, ambas serão soluções de 1% NH_4Cl (m/v).
- 4) Os procedimentos 2 e 3 são repetidos, mas desta vez utilizando 50 gramas de NH_4Cl . Nestes casos, soluções de 10% NH_4Cl (m/v) serão formadas.

5) Nas 2 becheres restante de 500ml, são colocados 500ml de água somente cada, ou, seja 0% NH_4Cl .

6) Os pHs de todas as soluções são medidos e anotados.

2 -- Ensaio de perda de massa (segundo a norma ASTM G1- 03, Designação C.2.3)

Este experimento é um ensaio gravimétrico e será utilizado para determinar as perdas de massa de cobre, e, conseqüentemente a suas taxas de corrosão por estarem expostos a diferentes concentrações de soluções de cloreto de amônio.

1) Depois de serem jateados com Al_2O_3 em um jateador, os 24 corpos de prova de cobre são pesados separadamente usando uma balança digital, e seus pesos anotados e, dados números de referências distintas.

2) As dimensões (comprimentos, larguras e espessuras) de cada eletrodo são medidas usando um paquímetro e, registradas.

3) Dentro de cada bechere de 500ml são colocados 3 corpos de prova totalmente imersos e separados nos líquidos, mas, sem tocarem nas respectivas bases e paredes das vasilhas. Mais um eletrodo (corpo de prova no. 4) é colocado em cada um dos becheres, mas, sem estar totalmente imerso nas soluções de NH_4Cl ou da água. Este corpo de prova é utilizado para medir o potencial eletroquímico utilizando um eletrodo de calomelano (Hg_2Cl_2) em intervalos de tempo pré-determinados (mais detalhes na seção B1).

4) Um termômetro de laboratório é colocado dentro de cada bechere para medir e acompanhar a temperatura ambiental dentro de cada um deles.

5) Durante 14 dias (336 horas), o potencial de eletrodo em cada concentração de solução e da água são medidos em intervalos de tempo pré-determinados e anotados.

6) Depois dos 14 dias, os 12 corpos de prova são retirados e um ensaio de perda de massa é realizado utilizando 10% solução de H_2SO_4 . Isto é feito até chegar a conclusão sobre a quantidade de massa perdida por cada corpo de prova nas diversas condições de concentrações de soluções de NH_4Cl .

7) Os procedimentos de 1 até 6 são repetidos, mas desta vez à uma temperatura de 30 °C. Esta temperatura pode ser garantida utilizando aquecedores mantidos à 30 °C para aquecer cada bechere.



Figura 5: um paquímetro digital utilizado para medir as dimensões dos corpos de prova.



Figura 6: Uma balança digital utilizada para pesar os corpos de prova de cobre.

IV.2.1 -- Determinação da perda de massa (Norma ASTM G1-03).

- 1) Depois de 14 dias, os corpos de prova são retirados das soluções de NH_4Cl e da água, exceto, aqueles sendo utilizados para medir potencial eletroquímico.
- 2) Cada corpo de prova é colocado dentro de uma proveta de 50ml contendo 10% de H_2SO_4 durante 6 segundos (medidos com um cronômetro) e depois durante alguns segundos numa proveta de 50ml de água.
- 3) O seu peso é medido com uma balança digital e anotado. O processo é repetido até o peso do corpo de prova permanece inalterado após num mínimo de três (3) medições consecutivos. Este é o peso desejado.
- 4) O corpo de prova é colocado num dessecador para conservar a sua massa e o proteger dos efeitos corrosivos da atmosfera.
- 5) Este procedimento é repetido para cada corpo de prova nas diferentes concentrações de NH_4Cl , água e temperaturas distintas.

Depois do ensaio de perda de massa, com o aplicativo Excel, é feito um gráfico de massa perdido contra tempo para cada corpo de prova excetos, os utilizados para medir o potencial elétrico. Estes gráficos servirão de base para o gráfico de taxa de corrosão, igualmente utilizando o aplicativo Excel.

IV.2.2 -- Medição do potencial a circuito aberto

- 1) O potencial de eletrodo (corpo de prova 4) em cada concentração de NH_4Cl e água à temperaturas distintas (temperatura ambiente e $30\text{ }^\circ\text{C}$) é medido, conectando-o a um eletrodo de calomelano ligado a um multímetro. As leituras inclusive, os sinais (positivos ou negativos) no eletrodo de calomelano são anotados.
- 2) Este procedimento é repetido durante períodos convenientes e pré-determinados durante 14 dias. Qualquer mudança nos corpos de prova é observada e anotada.

3) Um gráfico de potencial contra tempo é feito no aplicativo EXCEL para acompanhar e comparar a variação de potencial às diferentes concentrações de soluções de NH_4Cl e água tanto á temperatura ambiente, quanto à 30°C .

4) Após 14 dias (336 horas), os eletrodos de cada bechere cujos potenciais estavam sob medição são retirados, limpos com papel toalha e 10% solução de ácido sulfúrico, e guardados dentro de um dessecador.

Depois do ensaio de perda de massa, com o aplicativo Excel, é feito um gráfico de massa perdido contra tempo para cada corpo de prova excetos, os utilizados para medir o potencial elétrico. Estes gráficos servirão de base para o gráfico de taxa de corrosão, igualmente utilizando o aplicativo Excel.

V -- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos resultados do ensaio de perda de massa e com o resultado final, demonstrado na tabela 15, foram constatados que os corpos de prova de cobre em diferentes concentrações de soluções de cloreto de amônio às diferentes temperaturas sofreram taxas de corrosão de forma ascendente e bastante expressivas da menor concentração para as soluções de maior concentração. Houve também aumento na taxa de corrosão com aumento de temperatura.

Ao examinar os corpos de prova não foi possível constatar, a olho nu, nenhuma corrosão por pites, ou corrosão localizada. Somente a corrosão uniforme ocorreu; que é a perda uniforme de sua espessura sobre toda a sua superfície.

A tabela 8 apresenta os resultados da medição dos pHs de todas as soluções logo antes da execução do experimento. A tabela demonstra que houve queda no pH da solução a medida que a concentração de cloreto de amônio aumentou, ou seja, houve um aumento na acidez da solução. Depois, vimos que pela cor da solução e pelos gráficos 1 a 3, que o pH da solução aumenta a medida que o cobre é corroído.

Tabela 8: pH das diferentes concentrações de NH₄Cl investigados.

Concentração de NH ₄ Cl (m/v)	pH
Água (0%)	6,64
1%	4,73
10%	4,56

Tabela 9: pH das soluções de cloreto de amônio com os valores do eletrodo de calomelano convertido em valores correspondentes do eletrodo de hidrogênio à temperatura ambiente (23°C).

Concentração de NH ₄ Cl (m/v)	pH	Potencial (mV) x SCE	Potencial (mV) x SHE
Água (0%)	6,64	-50 a +50	+191 a +291
1%	4,73	-200 a -100	+41 a +141
10%	4,56	-300 a -140	-59 a +101

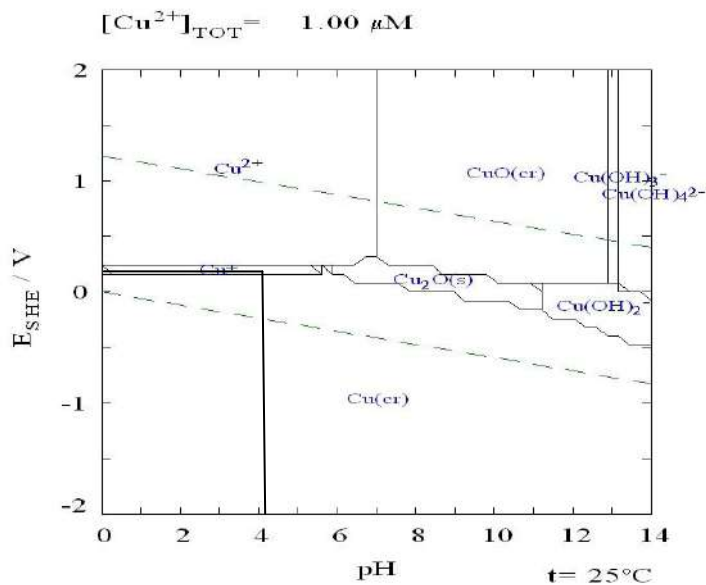


Figura 7: Gráfico de potencial VS pH à temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H₂O).

A figura 7 apresenta o diagrama de Pourbaix, para cobre metálico em água à temperatura ambiente. A um pH inicial de 6,64, o valor do potencial inicial para um eletrodo de hidrogênio, inicia-se a um valor de +191 mV, depois sobe e permanece na faixa de entre +191 e +291mV. Para esta faixa inicial de pH, corresponde a faixa da formação de íons de Cu⁺ e depois óxido de cobre.

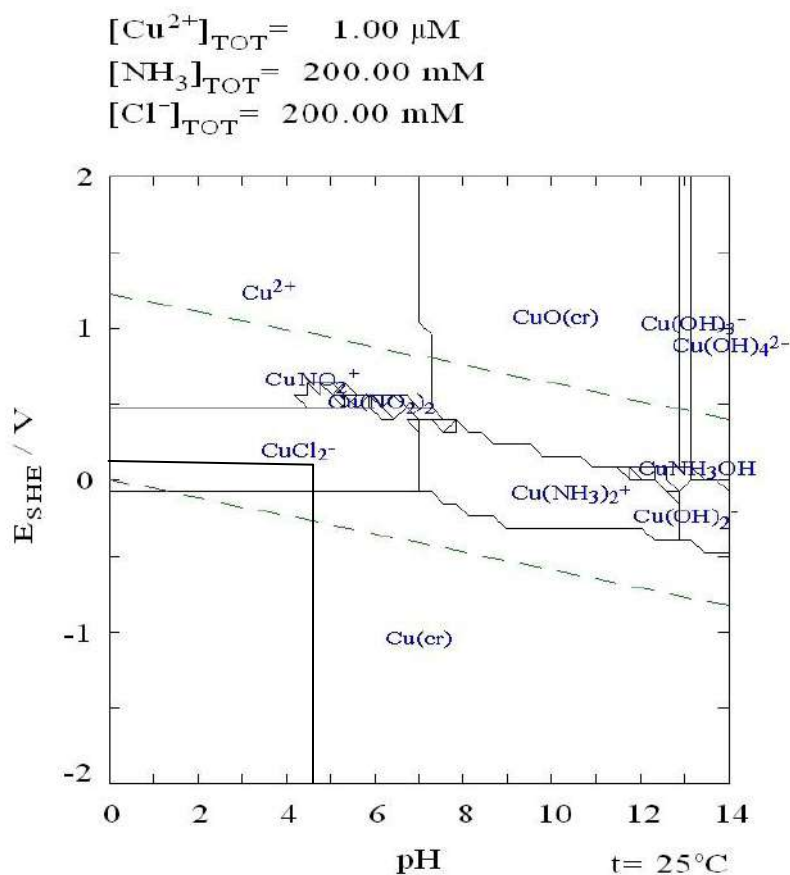


Figura 8: Gráfico de potencial VS pH a temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 1% de m/v de NH_4Cl).

A figura 8 apresenta o diagrama de Pourbaix para cobre imerso em 1% (m/v) de solução de cloreto de amônio a temperatura ambiente. A um pH inicial de 4,73, o valor de potencial iniciou-se a +71 mV, depois variou-se, mas permanece na faixa de +41 a +141 mV para um eletrodo de hidrogênio. Para este pH inicial, corresponde a faixa de formação de CuCl_2^- , com a mudança de cor após 24 horas, pudemos deduzir que houve aumento de pH para acima de 7, o que corresponde à formação de íons de cupradiamina ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$).

Inicialmente, íons de cupradiamina (I) que é incolor é formado mas é logo em seguida oxidado em cupradiamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$) A cor é idêntica à de cupradiamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$) em solução.

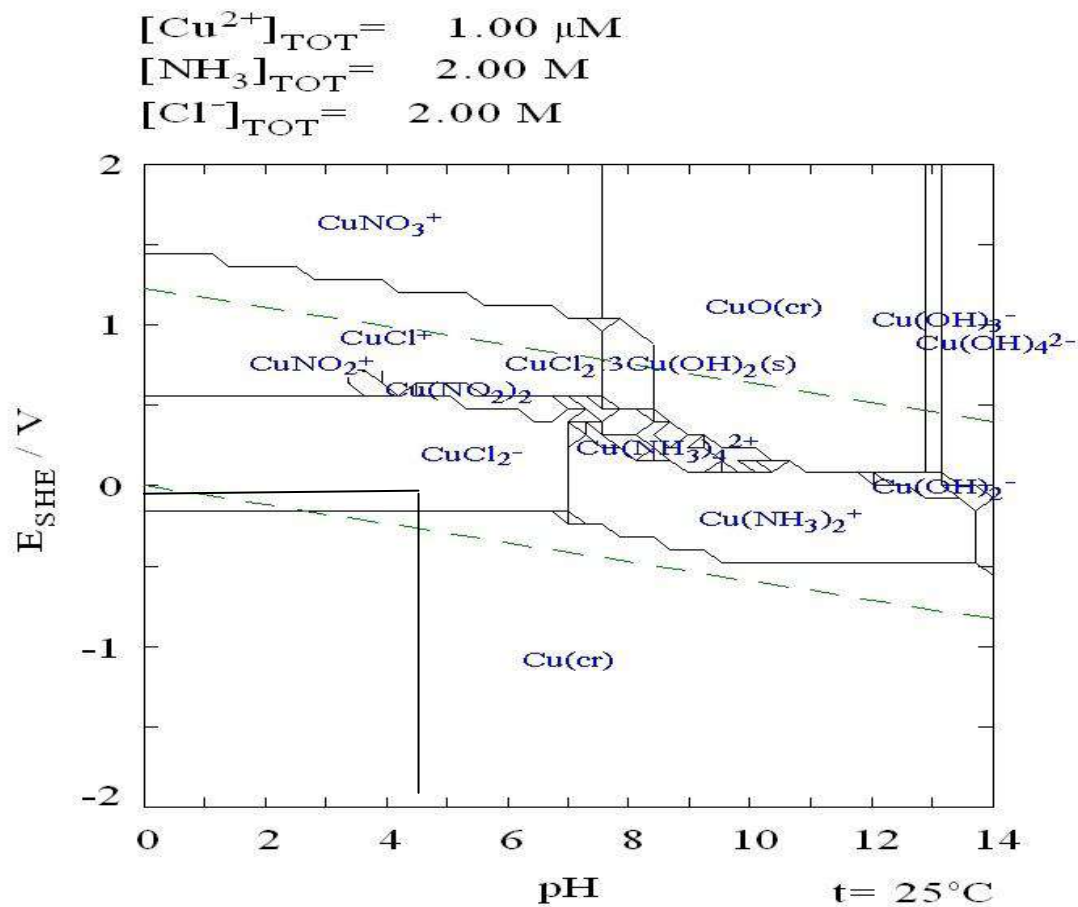


Figura 9: Gráfico de potencial VS pH à temperatura ambiente de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 10% de m/v de NH_4Cl). O eletrodo utilizado é de hidrogênio.

A figura 9 apresenta o diagrama de Pourbaix de cobre metálico imerso em 10% (m/v) de solução de cloreto de amônio a temperatura ambiente. Para um pH inicial de 4,56, o valor inicial do potencial foi de -10mV para um eletrodo de hidrogênio, depois variou-se mas permaneceu na faixa de -59 e +101 mV. O pH inicial corresponde a formação de CuCl^+ .

Após 24 horas, houve mudança de cor cuja cor corresponde a combinação das formações de íons de cupratetraamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) e cupradiamina(II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$). Esta cor é idêntico com dos íons formado na faixa acima do pH de 7.

Tabela 10: pH das soluções de cloreto de amônio com os valores do eletrodo de calomelano convertido em valores correspondentes do eletrodo de hidrogênio à uma temperatura de $30\pm 2^\circ\text{C}$.

Concentração de NH_4Cl (m/v)	pH	Potencial (mV) x SCE	Potencial (mV) x SHE
Água (0%)	6,64	-50 a +50	+191 a +291
1%	4,73	-250 a -150	+41 a +141
10%	4,56	-350 a -120	-109 a +121

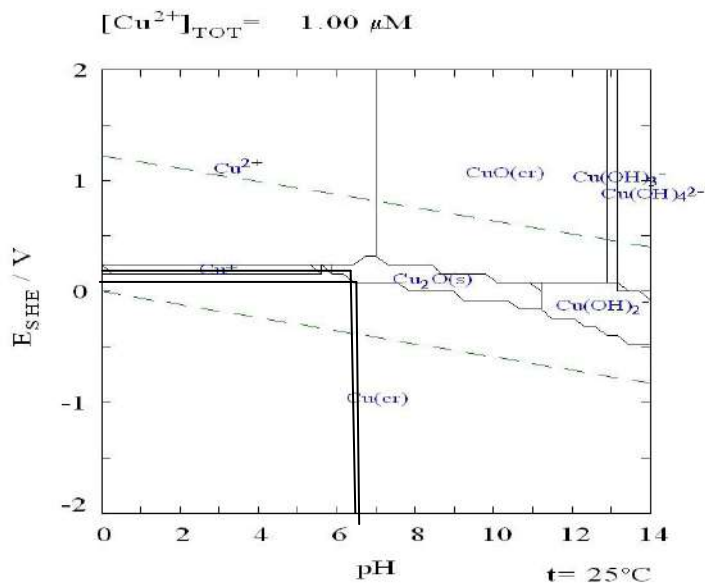


Figura 10: Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de $30\pm 2^\circ\text{C}$ de uma solução contendo íons de cobre (Cu) e água (H_2O).

A figura 10 apresenta o diagrama de Pourbaix, para cobre metálico em água a uma temperatura de $30\pm 2^\circ\text{C}$. A um pH inicial de 6,64, o valor do potencial inicial para um eletrodo de hidrogênio, inicia-se a um valor de +191 mV, depois sobe e permanece na faixa de entre

+191 e +291mV. Para esta faixa inicial de pH, corresponde a faixa da formação de íons de Cu^+ e depois óxido de cobre.

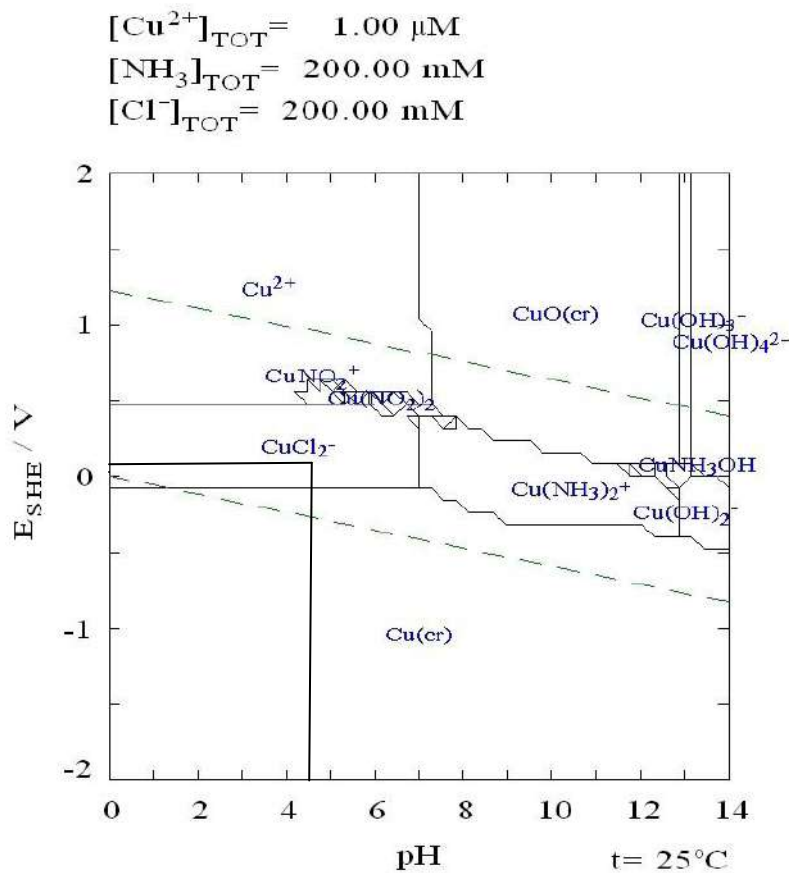


Figura 11: Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ de uma solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 1% de m/v de NH_4Cl).

A figura 11 apresenta o diagrama de Pourbaix para cobre imerso em 1% (m/v) de solução de cloreto de amônio a uma temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$. A um pH inicial de 4,73, o valor de potencial iniciou-se a +71 mV, depois variou-se, mas permanece na faixa de -9 a +91 mV para um eletrodo de hidrogênio. Para este pH inicial, corresponde a faixa de formação de CuCl_2^- , com a mudança de cor após 24 horas, pudemos deduzir que houve aumento de pH para acima de 7, o que corresponde à formação de íons de cupradiamina(I) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$).

Inicialmente, íons de cupradiamina (I) que é incolor é formado mas é logo em seguida oxidado a cupradiamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$). A cor é idêntica à de cupradiamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$) em solução.

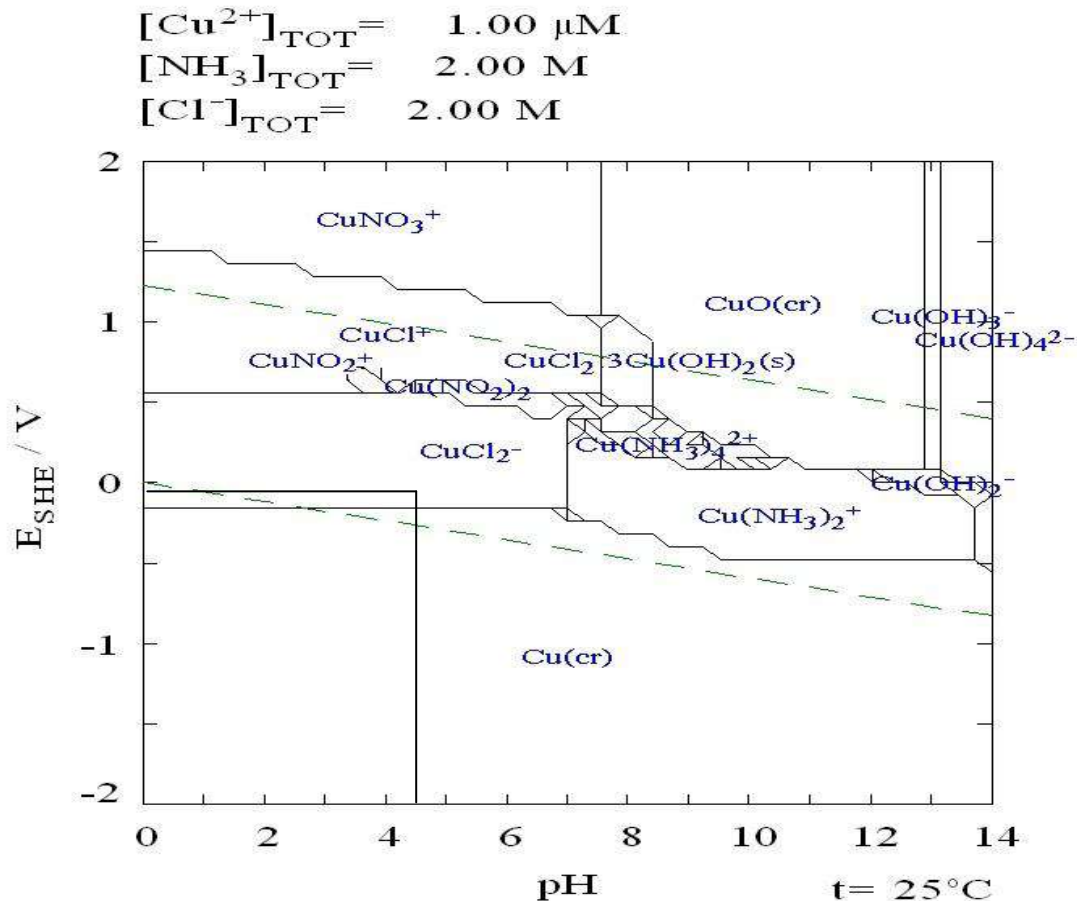


Figura 12: Gráfico de potencial VS pH a uma temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ de solução contendo íons de cobre (Cu) e NH_4^+ e Cl^- e água (H_2O) (com 10% de m/v de NH_4Cl).

A figura 12 apresenta o diagrama de Pourbaix de cobre metálico imerso em 10% (m/v) de solução de cloreto de amônio a temperatura ambiente. Para um pH inicial de 4,56, o valor inicial do potencial foi de -35mV para um eletrodo de hidrogênio, depois variou-se mas permaneceu na faixa de -109 e +121 mV. O pH inicial corresponde a formação de CuCl .

Após 24 horas, houve mudança de cor que corresponde a combinação das formações de íons de cupratetraamina (II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) e cupradiamina(II) ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$). Esta cor é idêntico com dos íons formado na faixa acima do pH de 7.

As figuras 14 e 15 mostram as fotos de um dos grupos de corpo de prova antes e depois de serem jateados ou, limpos respectivamente. Os corpos de prova foram jateados para não ocorrer interferência nos resultados do experimento e, nem haver má interpretação dos resultados finais. Todos os corpos de prova são próximos em aparência. A dimensão média dos corpos de prova utilizado no experimento esta apresentado logo a seguir. Os corpos de prova não apresentaram tamanhos iguais, mais são muito próximos.

Dimensão de um dos corpos de prova: (peso: 12,9655 g) (99 % puro)

Espessura: 1,5mm

Largura: 12,72 mm

Comprimento: 76,01 mm

Resultando numa área superficial (largura * espessura) de 96685 mm^2 ($9,6685 \text{ cm}^2$).

As figuras de 5,6 e 13 representam os equipamentos utilizados na medição durante o experimento. As figuras de 5, 6 e 13 representam as fotos do paquímetro digital, balança digital e calomelano ligado ao multímetro respectivamente.

As figuras e tabelas apresentadas a seguir, mostram os resultados dos ensaios com corpos de prova imersos em soluções de cloreto de amônio às concentrações diferentes e temperaturas distintas. As figuras 16 a 20 representam os resultados dos ensaios que ocorreram à temperatura ambiente.

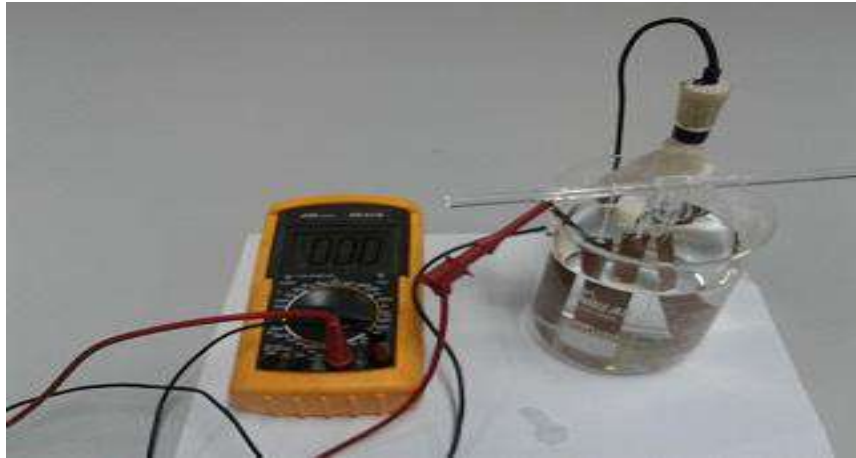


Figura 13: Calomelano ligado ao multímetro medindo o potencial de um corpo de prova imerso numa solução de NH_4Cl .



Figura 14: Corpos de prova de cobre antes de serem jateados (ou limpos).

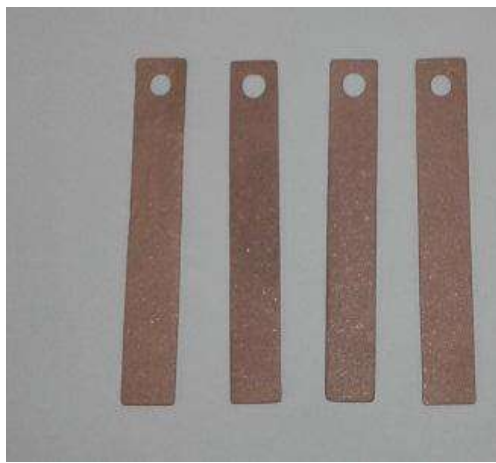


Figura15: Corpos de prova de cobre depois de serem jateados.



FIGURA 16: Placas de cobre imersos em 10%, 1% e 0% respectivamente de concentrações de cloreto de amônio (NH_4Cl) (m/v) no início do experimento no dia 1 do experimento à temperatura ambiente.



FIGURA 17: Placas, (ou corpo de prova) de cobre imersos em 10%, 1% e 0% (água destilado) respectivamente de concentrações de solução de NH_4Cl (m/v) à temperatura ambiente após 14 dias. A mudança de cor ocorreu após 24 horas.

A figura 17 mostra que após 24 horas houve uma mudança de cor na solução de cloreto de amônio com cobre imerso comparado à figura 16, significando que esta ocorrendo uma reação química na qual o cobre está sendo corroído. Esta cor se torna mais intensa à medida que a concentração de cloreto de amônio aumenta, pois terá mais cloreto de cobre disponível para atacar o cobre. Não houve mudança de cor no bechere contendo água com cobre imerso, ou seja, a reação entre cobre e cloreto de amônio em solução provoca a mudança de cor.

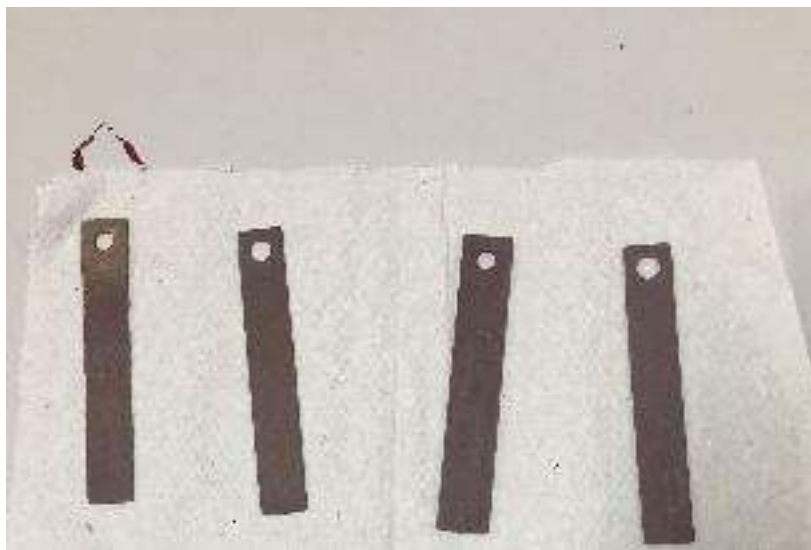


FIGURA 18: Corpos de prova de cobre que foram imersos em água destilada (solução de 0% NH_4Cl) (m/v) à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após a sua retirada.



FIGURA 19: Corpos de prova de cobre que foram imersos em 1% de concentração de solução de NH_4Cl (m/v) à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após a sua retirada.



FIGURA 20: Corpos de prova de cobre que foram imersos em 10% de concentração de solução de NH_4Cl (m/v) à temperatura ambiente durante 14 dias, logo após a sua retirada.

Se compararmos os corpos de prova de cobre imersos em diferentes concentrações de cloreto de amônio em solução, podemos claramente ver que os corpos de prova foram atacados de forma mais intensa pelas soluções à medida que a concentração da solução aumentou, com alteração em sua aparência, ou seja, os corpos de prova que estavam imersos em 10% solução de cloreto de amônio (figura 20) foram mais atacados que os que estavam imersos em 1% solução (figura 19), que por suas vezes foram ainda mais atacados que os outros em água destilada (figura 18). Em temperatura ambiente, os corpos de prova foram atacados pelo cloreto de amônio em solução e em intensidades ascendentes, à medida que a concentração da solução aumentou. Enquanto que os corpos de prova da figura 18 escureceram, os corpos das figuras 19 e 20 ficaram com manchas verdes da solução, sendo que as manchas dos corpos de prova da figura 20 foram mais intensas e, resultado dos produtos que se formaram sobre as suas superfícies.

Tabela 11: Abaixo é o resultado do ensaio com três corpos de prova de cobre imersos em água destilada (0% concentração de solução de cloreto de amônio) (m/v) à temperatura ambiente (22° C) durante 14 dias.

Descrição	Massa perdida (g)	Área (cm²)	Tempo de exposição (h)
Placa 7	0,0089	9,7003	336
Placa 8	0,0091	9,6406	336
Placa 9	0,0094	9,6685	336
Medidas de massa perdida (g)	0,0091		
Média de área (cm ²)	9,6698		

Taxa de corrosão = 0,0275 mm/ano.

Tabela 12: Resultado do ensaio com 3 corpos de prova de cobre imersos em 1% de concentração de solução de cloreto de amônio (m/v) à temperatura ambiente (22° C) durante 14 dias.

Descrição	Massa perdida (g)	Área (cm²)	Tempo de exposição (h)
Placa 1	0,1085	9,6837	336
Placa 2	0,1374	9,5278	336
Placa 3	0,0899	9,6485	336
Medidas de massa perdida (g)	0,1119		
Média de área (cm ²)	9,6199		

Taxa de corrosão = 0,3393 mm/ano.

Tabela 13: Resultado do ensaio com 3 corpos de prova de cobre imersos em 10% de concentração de solução de cloreto de amônio (m/v) à temperatura ambiente (22±3 °C) durante 14 dias.

Descrição	Massa perdida (g)	Área (cm ²)	Tempo de exposição (h)
Placa 4	1,7521	9,6812	336
Placa 5	1,7108	9,6558	336
Placa 6	1,6215	9,5404	336
Medidas de massa perdida (g)	1,6948		
	9,6258		

Taxa de corrosão = 5,1346 mm/ano.

As tabelas 11, 12 e 13 apresentam os resultados dos ensaios com os corpos de prova de cobre imersos em diferentes concentrações de cloreto de amônio em solução à temperatura ambiente. Conhecendo as respectivas massas perdidas, áreas de superfícies, densidade de cobre e tempo de exposição dos corpos de prova, foi possível calcular as suas taxas de corrosão às diferentes concentrações de cloreto de amônio em solução. Pelos resultados: 0,0275 mm/ano, 0,3393 mm/ano e 5,1346 mm/ano em água destilada, 1% cloreto de amônio em solução e 10% cloreto de amônio em solução, é possível concluir que a taxa de corrosão do cobre aumenta com a concentração de cloreto de amônio.

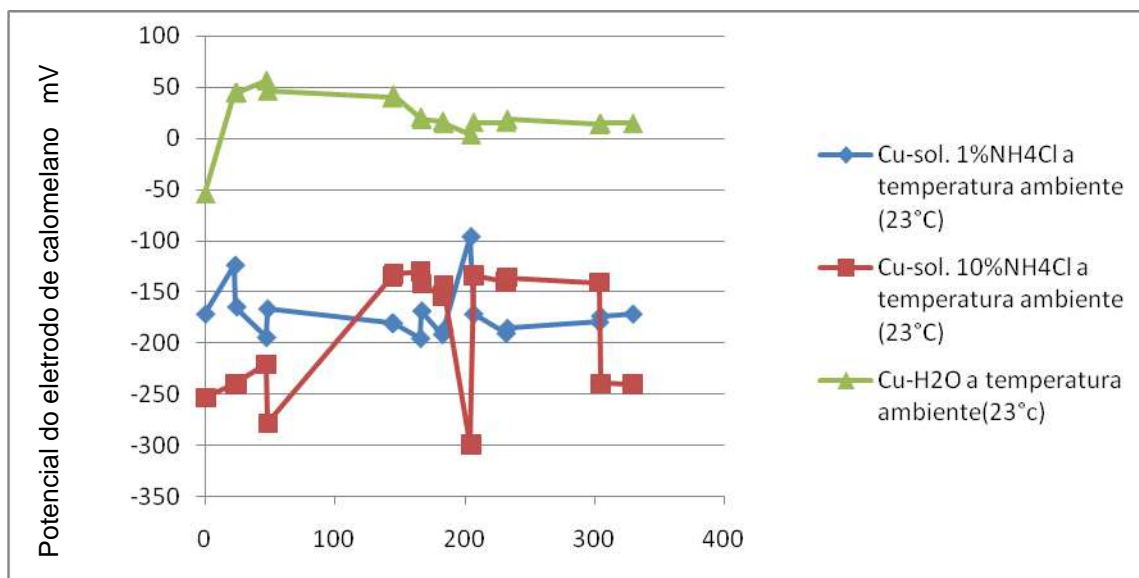


Figura 21: O gráfico de potencial (mV) contra tempo (h) mostra o comportamento da variação de potencial do cobre em soluções de diferentes concentrações de cloreto de amônio à temperatura ambiente.

Segundo as figuras 7,8, e 9 que mostram os gráficos de potência VS pH a temperatura ambiente da solução contendo íons de cobre e amônia, os produtos de corrosão são Cu_2O e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

A figura 21 mostra o comportamento do cobre quando esta imerso em soluções aquosas de diferentes concentrações de cloreto de amônio à temperatura ambiente. As curvas azul e laranja representam cobre imerso em 0%, 1% e 10% respectivamente, de ntrações de cloreto de amônio.

No caso do cobre imerso em água (linha cinza), houve um aumento no potencial (de - a +50 mV) seguido de uma queda após, em torno de, 50 horas. Esta subida de potencial e, possivelmente, a formação de uma camada passivadora de óxido de cobre (I) (Cu_2O). A oxidação do cobre pela água leva a um aumento da nobreza do cobre, seguido, após 150 h, de uma superfície equipotencial (com $\Delta E \rightarrow 0$). Isto ocorreu a medida que o pH da água destilada aumentou para em torno de 7 de 6,64 o seu valor inicial, devido a presença de íons de cobre nela. A formação deste produto é mostrada na figura 7.

No caso do cobre imerso numa solução de 1% concentração de cloreto de amônio (linha azul), houve um ligeiro aumento no potencial (de -170 para -160 mV) em aproximadamente 50 horas seguido de uma queda para -190 mV após aproximadamente 230

horas de experimento. Isto é seguido de uma ligeira subida para -170 mV até o final do experimento. Esta subida de potencial se deve possivelmente, a formação de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (íons de diaaminocobre (I) que é logo em seguida oxidado para diaaminocobre(II) evidenciado pela a cor azul-verde (íons de cobre (II) são azuis e de cobre (I) incolores). A formação desses íons ocorre quando após o aumento de pH de 4,73 para em torno de 7, devido a formação de íons de cobre em solução. A variação de potencial (queda em potencial) se deve possivelmente a contínua conversão de íons de cobre(I) em cobre(II) devido a oxidação pelo ar. O potencial só começa a se recuperar para aproximadamente o mesmo valor que começou, ou, seja -170 mV após 230 horas de experimento. O gráfico mostra aumentos de -170 mV para -120 mV, seguido de queda para -200 mV a partir de -160 mV no início do experimento, e, aumento para -100 mV ao longo do experimento. Isto se deve possivelmente às oscilações no equilíbrio do sistema, mas fica dentro dos limites de tolerância nos gráficos das figuras (8 e 21) do produto formado representado no gráfico na figura 8. O potencial começa e termina com um valor de -170 mV.

No caso do cobre imerso numa solução de 10% de concentração de cloreto de amônio (linha laranja), houve um aumento no potencial de -250 mV para -130 mV após aproximadamente 150 horas de experimento, seguido de uma ligeira queda para -140 mV após 230 horas. É possível perceber que o potencial sobe, e ultrapassar o potencial da solução de 1% após aproximadamente 100 horas num valor em torno de -175 mV, depois cai ligeiramente para -160 mV. Isto é seguido de uma forte queda para -240 mV após aproximadamente 300 horas de experimento, e se estabelece em torno deste valor durante o resto do experimento, neste momento que ocorreu a queda o potencial cai passando o valor da solução de 1% num valor de -180 mV. Este aumento em potencial se deve a formação de diaaminocobre (I) que é logo em seguida convertido em diaaminocobre (II), o que acontece quando ocorre a formação de íons de cobre em solução devido à corrosão do cobre. A formação desses íons ocorre quando após o aumento de pH de 4,56 para aproximadamente 7, devido a formação de íons de cobre em solução. A queda em potencial se deve possivelmente a contínua conversão de íons de cobre(I) em cobre(II) devido a oxidação pelo ar. O potencial se estabiliza em -130 mV, e, depois volta a variar após 230 horas de experimento. As quedas para -280 mV após 50 horas, e, -300 mV durante 200 horas, durante o experimento se deve possivelmente às oscilações no equilíbrio do sistema, mas fica dentro dos limites de tolerância nos gráficos (15 e 21) do produto formado representado no gráfico 9. Pela cor forte, possivelmente íons de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ são produzidos também.



FIGURA 22: Corpos de prova de cobre imersos em concentrações de soluções de 10%, 1% e 0% de cloreto de amônio (m/v) logo antes de serem aquecidos à 30 ± 32 °C.

A seguir, estão as fotos dos corpos de prova de cobre imersos em concentrações diferentes de soluções de cloreto de amônio à 30 ± 32 °C durante 14 dias:



Figura 23: Corpos de prova de cobre imersos num bechere contendo água destilada sendo aquecido a 30 °C, 24 horas depois.



Figura 24: Corpos de prova de cobre imersos num bechere contendo 1% de concentração de cloreto de amônio (m/v) sendo aquecido a 30 °C, 24 horas depois.



Figura 25: Corpos de prova de cobre imersos num bechere contendo 10% de concentração de cloreto de amônio (m/v) sendo aquecido a 30 °C, 24 horas depois.

A figura 28 mostra os corpos de prova de cobre imersos em água, e diferentes soluções de cloreto de amônio, logo antes de serem aquecidos com aquecedores designados a manter a temperatura da solução a 30° C. As figuras 29, 30 e 31 mostram as placas de cobre em soluções de água, 1% e 10% soluções de cloreto de amônio respectivamente sendo aquecidos e mantidos a 30±32 °C. Mesmo sendo aquecida esta mudança de cor ocorreu somente 24 horas depois como mostrado na figura 26. À temperatura de 30±32 °C, os corpos de prova foram atacados pelo cloreto de amônio em solução e em intensidades ascendentes, à medida que a concentração da solução aumentou. Enquanto que os corpos de prova da figura 26 escureceram, os corpos das figuras 27 e 28 ficaram com manchas verdes das suas respectivas soluções, sendo que as manchas dos corpos de prova da figura 28 são mais intensas e, resultado dos produtos que se formaram sobre as suas superfícies.

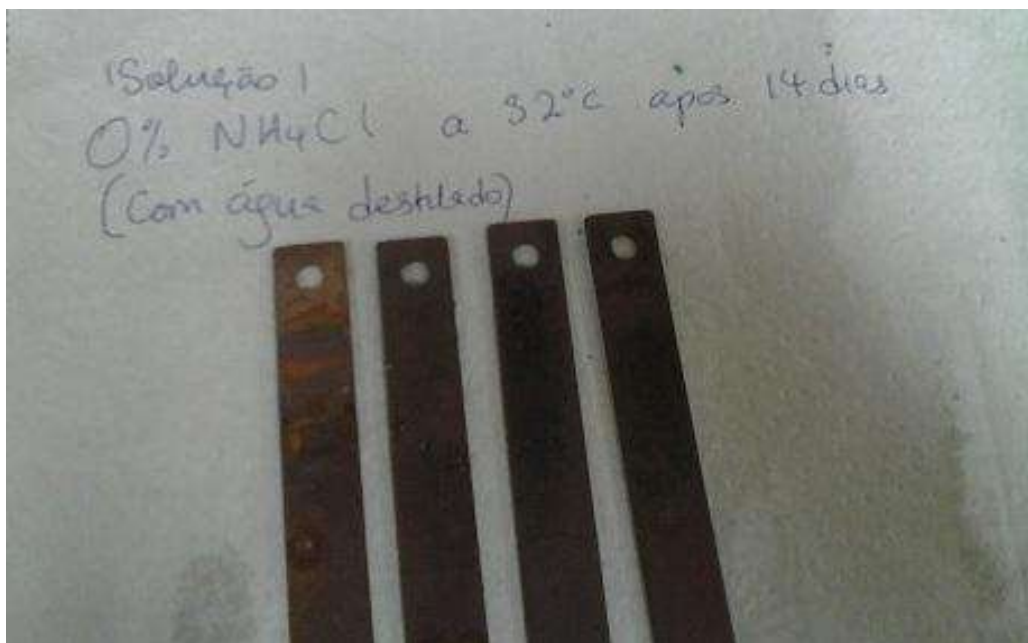


Figura 26: Corpos de prova de cobre imersos em água destilada, ou seja, 0% concentração de cloreto de amônio durante 14 dias à temperatura de 30±32 °C, após a sua retirada.

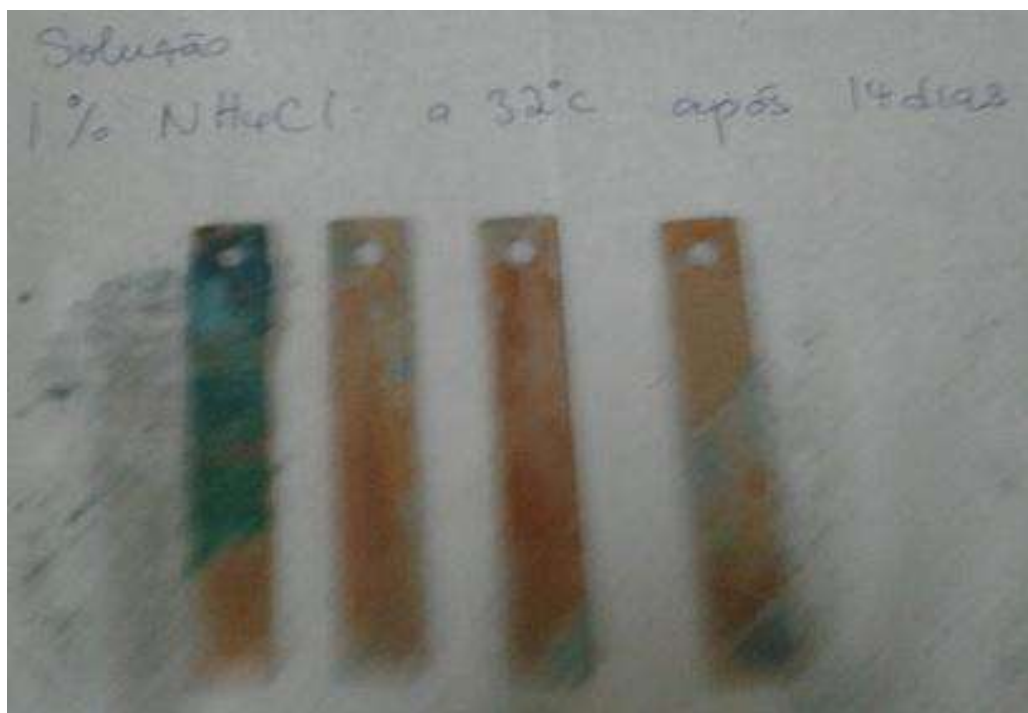


Figura 27: Corpos de prova de cobre imersos em 1% de concentração de cloreto de amônio (m/v) durante 14 dias à temperatura de $30\pm 32^\circ\text{C}$, após a sua retirada.



Figura 28: Acima são os corpos de prova de cobre imersos em 10% concentração de cloreto de amônio (m/v) durante 14 dias à temperatura de $30\pm 32^\circ\text{C}$, após a sua retirada.

Tabela 14: Resultado do ensaio com 3 corpos de prova de cobre imersos em água destilada (0% de solução de cloreto de amônio) após ter sido colocados para aquecer à 30°C durante 14 dias.

Descrição	Massas perdida (g)	Área (cm²)	Tempo de exposição (h)
Placa 16	0,0136	9,7003	336
Placa 17	0,0129	9,6697	336
Placa 18	0,0128	9,6685	336
Média de massas perdidas (g)	0,0131		
Média de áreas (cm ²)	9,6795		

Taxa de corrosão = 0,0395 mm/ano.

Tabela 15: Resultado do ensaio com 3 corpos de prova de cobre imersos em 1% de concentração de cloreto de amônio (m/v) à temperatura de 30±32 °C durante 14 dias.

Descrição	Massas perdida (g)	Área (cm²)	Tempo de exposição (h)
Placa 10	0,2523	9,6837	336
Placa 11	0,2368	9,5278	336
Placa 12	0,2432	9,6482	336
Média de massas perdidas (g)	0,2404		
Média de áreas (cm ²)	9,6199		

Taxa de corrosão = 0,7373 mm/ano

Tabela 16: Abaixo é o resultado do ensaio com 3 corpos de prova de cobre imersos em 10% de concentração de cloreto de amônio (m/v) à temperatura de 30 ± 32 °C durante 14 dias.

Descrição	Massas perdidas (g)	Áreas (cm ²)	Tempo de exposição (h)
Placa 13	3,8415	9,6812	336
Placa 14	3,8612	9,6558	336
Placa 15	3,872	9,5404	336
Média de massas perdidas (g)	3,8582		
Média de áreas (cm ²)	9,6258		

Taxa de corrosão = 11,6889 mm/ano



Figura 29: Corpos de prova de cobre imersos em 10%, 1% e 0% respectivamente concentração de cloreto de amônio (m/v) à temperatura de 30 ± 32 °C. Logo após serem retirados de cima do aquecedor.

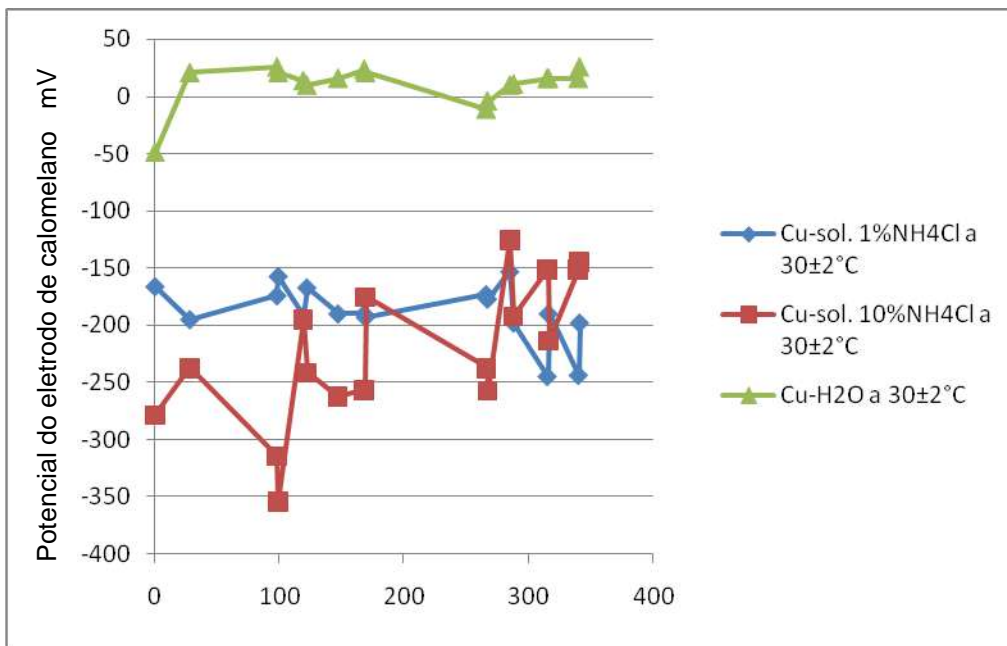


Figura 30: O gráfico de potencial (em milivolts mV) contra tempo (em horas) mostrando o comportamento gráfico de cobre em diferentes concentrações de soluções de cloreto de amônio a uma temperatura de 30±2 °C.

A figura 30 mostra o comportamento do cobre quando esta imerso em soluções aquosas e em diferentes concentrações de cloreto de amônio a uma temperatura de 30/32 °C. As curvas cinza, azul e laranja representam cobre imerso em 0%, 1% e 10% respectivamente de concentrações de cloreto de amônio.

No caso do cobre imerso em água (linha cinza), houve um aumento no potencial (de -50 para +25 mV) durante um período em torno de 30 horas, seguido de um aumento para 30 mV após 100 horas de experimento, e, depois tende a 0 mV até o final do experimento. Esta subida de potencial se deve, possivelmente, a formação de uma camada passivadora de óxido de cobre (Cu₂O). A oxidação do cobre pela água leva a um aumento da nobreza do cobre, após 100 horas de experimento, de uma superfície equipotencial (com $\Delta E \rightarrow 0$), o que permanece constante durante todo o experimento. As variações em potencial entre 100 e 336 horas de experimento se devem às oscilações no equilíbrio do sistema. Isto ocorreu a medida que o pH da água destilada aumentou para em torno de 7 de 6,64, o seu valor inicial, devido a presença de íons de cobre nela.

No caso do cobre imerso numa solução de 1% concentração de cloreto de amônio (linha azul), houve um ligeiro aumento no potencial (de -170 para -160 mV) após 100 horas de experimento, seguido de uma queda para -190 mV após cerca de 150 horas, um valor que

permanece até o final do experimento. Esta subida de potencial se deve possivelmente, a formação de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (íons de diaaminocobre (I) que é logo em seguida oxidado para diaaminocobre(II) evidenciado pela cor azul (íons de cobre (II) são azuis e de cobre (I) incolores). A formação desses íons ocorre quando após o aumento de pH de 4,73 para em torno de 7, devido a formação de íons de cobre em solução. A queda em potencial se deve possivelmente a contínua conversão de íons de cobre(I) em cobre(II) devido a oxidação pelo ar. A variação para -190mV após 30 horas de experimento, as variações para, -175 mV após 280 horas, e, -240 mV no fim do experimento se deve a oscilações no equilíbrio do sistema. Isto se deve possivelmente às oscilações no equilíbrio do sistema, mas fica dentro dos limites de tolerância nos gráficos (8 e 30) do produto formado representado no gráfico 8.

No caso do cobre imerso numa solução de 10% de concentração de cloreto de amônio (linha laranja), houve um aumento no potencial de -275 mV para -230 mV após aproximadamente 30 horas de experimento, seguido de uma ligeira queda para -260 mV, em torno do qual o valor permanece até 260 e 300 horas de experimento, até subir novamente para um valor em torno de -150 mV até o final do experimento. A subida no potencial se deve possivelmente, a formação de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ (íons de diaaminocobre (I) que é logo em seguida oxidado para diaaminocobre(II) evidenciado pela a cor azul (íons de cobre (II) são azuis e de cobre (I) incolores). A formação desses íons ocorre quando após o aumento de pH de 4,56 para aproximadamente 7, devido a formação de íons de cobre em solução. A queda no potencial se deve possivelmente a contínua conversão de íons de cobre(I) em cobre(II) devido a oxidação pelo ar. Devido a oscilações no equilíbrio do sistema ocorrem variações nos valores depois de 100 horas de experimento, -350 mV, 120 horas, -190 mV, em torno de 290 horas de experimento, -125 mV e 300 horas, -220 mV, mas fica dentro dos limites de tolerância nos gráficos (15e 27) do produto formado representado no gráfico 15. Pela cor forte, possivelmente íons de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ são produzidos também.

Os seus potenciais de eletrodos são medidos utilizando um eletrodo de calomelano ligado a um multímetro, tanto à temperatura ambiente quanto a $30 \pm 32^\circ\text{C}$.

Ao compararmos as respectivas curvas dos dois gráficos, percebemos algumas diferenças em comportamento. Ao compararmos as curvas (cinza) da corrosão de cobre em 0% de solução de cloreto de amônio nos 2 gráficos, percebemos que à temperatura ambiente houve uma maior recuperação de sua nobreza, para 50 mV, antes de uma superfície equipotencial (com $\Delta E \rightarrow 0$) após em torno de 200 horas de experimento. Na parte

correspondente do gráfico a 30 ± 32 °C houve também um aumento em sua nobreza, mas para -25 mV, seguido de uma superfície equipotencial (com $\Delta E \rightarrow 0$) após 100 horas de experimento. A recuperação na nobreza do cobre, ou seja, um aumento no potencial de eletrodo do cobre se deve a recuperação da camada passivadora de óxido de cobre (I) (Cu_2O). No caso de cobre em solução de 1% concentração de cloreto de amônio, as curvas (azuis), à temperatura ambiente o potencial permanece quase constante, ou seja, diminui ligeiramente, e, voltando depois ao mesmo valor que no início do experimento, a 30 ± 32 °C a trajetória inicial é parecida. Mas ocorre uma maior variação do potencial a 30 ± 32 °C possivelmente devido a maior taxa de corrosão do cobre. No caso do cobre em 10% concentração de cloreto de amônio, as curvas (laranja), a temperatura ambiente, o potencial aumenta por um valor bastante expressivo, e após 300 horas de experimento cai e retorna a um valor muito próximo ao que era no início do experimento devido possivelmente a conversão de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (íons de diaaminocobre (I) em diaaminocobre(II) evidenciado pela a cor azul (íons de cobre (II) são azuis e de cobre (I) incolores), enquanto que a 30 ± 32 °C, este aumento é muito pequeno, volta à cair devido ao maior, taxa de corrosão do cobre e só volta a aumentar para um valor expressivo (de -260 para -150 mV) após 300 horas de experimento. Tanto no caso das soluções de 1% quanto nos de 10% de solução de NH_4Cl , a coloração só ocorre após 24 horas de experimento .

Dos resultados obtidos nos ensaios mostrados nas tabelas de 11 até 16 podemos ver que a medida que a concentração de cloreto de amônio aumenta à temperatura ambiente, a taxa de corrosão também aumenta com valores de 0.0275, 0.3393 e 5.1346 à 0%,1% e 10% como apresentados nos resultados das tabelas 11, 12 e 13 respectivamente. A mesma coisa ocorre a 30 ± 32 °C os seus valores são de 0.0395, 0.7373 e 11.6889 para as mesmas concentrações nos resultados das tabelas 14, 15 e 16 respectivamente. A tabela 17 é o resumo das tabelas 11 até 16. Pode-se também concluir que a taxa de corrosão aumenta com temperatura e concentração do reagente de corrosão.

A taxa de corrosão à temperatura ambiente em água é baixa (0,0275), mas se torna moderado (0,0395) quando a temperatura do meio chega à 30 ± 32 °C. Nos outros casos, contendo cloreto de amônio, as taxas de corrosão são mais elevadas e severos mostrando os efeitos crescentemente corrosivos das soluções de cloreto de amônio ao aumentar em temperatura e concentração. A 1% de cloreto de amônio, a corrosão é severa, mas muito mais severa a 10% de concentração. Isto pode ser confirmado pelo gráfico abaixo mostrando os

contrastes com a cor laranja mostrando a taxa de corrosão à $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o azul à $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente) apresentado na figura 31.

Tabela 17: Resultado mostrando as taxas de corrosão dos corpos de prova de cobre a distintas concentrações e temperaturas.

NH₄Cl (%)	Taxa de corrosão à temperatura ambiente (22±23°C) (mm/ano)	Taxa de corrosão à 30±32 °C (mm/ano)
0	0,0275 (baixa a moderada) (< 0,1; satisfatório para uso)	0,0395 (moderada) (< 0,1; satisfatório para uso)
1	0,3393 (severa) (0,1 a 0,5; aceitável em condições específicas, como pequenos períodos de exposição)	0,7373 (severa) (>0,5; não aceitável sem proteção)
10	5,1346 (muito severa) (> 0,5; não aceitável sem proteção)	11,6889 (muito severa) (> 0,5; não aceitável sem proteção)

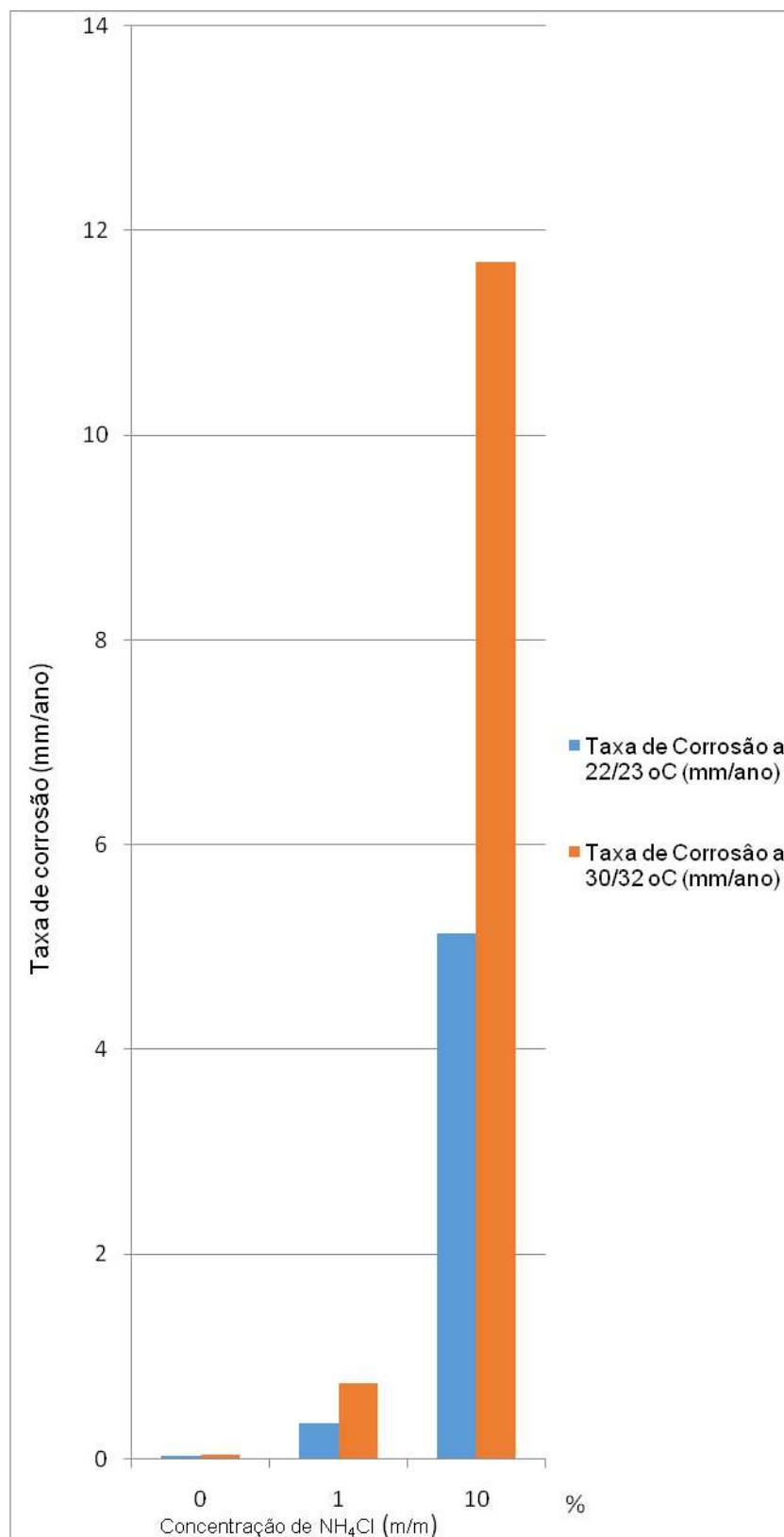
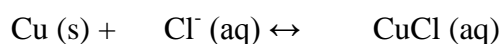


Figura 31: Gráfico das taxas de corrosão das placas de cobre em diferentes concentrações de cloreto de amônio e distintas temperaturas (eixo y: taxa de corrosão (mm/ano) VS eixo x: (% NH_4Cl)).

Segundo Ohlweiler, o cobre é facilmente atacado pelo cloro úmido mesmo a temperatura ambiente, disto, deduz-se que o corpo de prova de cobre dentro da solução de cloreto de amônio é primeiramente atacado pelo íon cloreto (Cl⁻) formando cloreto de cobre (I), e depois, pelo íon de amônio (NH₄⁺). O gráfico também mostra que antes do pH alcançar 7 CuCl₂⁻ é formado antes cu(NH₃)₂⁺



(Cobre) (íon cloreto) (cloreto de cobre (I))



(Cloreto de cobre (I)) (íon de amônio) (cloreto de cupramina) (íon de hidrogênio)

A corrosão ocorre a partir destas reações e as perdas de massa dos diferentes corpos de prova de cobre resultam na formação de uma mistura de complexos compostos de cobre, o cloreto de cupramina ((CuNH₃)Cl), cloreto de cupradiamina (Cu(NH₃)₂Cl) e, possivelmente Cu(NH₃)₄Cl₂ (dicloreto de tetraminocobre (II)) quando a concentração é de 10%. A cor azul se torna mais intensa à medida que a concentração do NH₄Cl é maior, porque têm mais do reagente de corrosão disponível para reagir com o cobre. Isto se deve a uma corrosão mais intensa com um aumento da concentração de NH₄Cl. Mas também sabemos que complexos de amina de cobre (I) são incolores e de cobre (II), azuis (ou azul-índigo), e que complexos de cobre (I) existem somente em pequenas quantidades tendo que coexistir com cobre (II), que por sua vez estará em maior quantidade para concentrações acima de 10⁻⁶ M. Pela grande disparidade nas cores podemos concluir que os becheres contendo inicialmente 10% de cloreto de amônio terão menor concentração de Cu (I) em relação à Cu(II) quando comparados com os que continham inicialmente 1%. Pelas cores azuis das soluções nos becheres, é possível deduzir que, o composto de cobre, o cloreto de cupramina ((CuNH₃)Cl) e, assim como o cloreto de cupradiamina (Cu(NH₃)₂Cl) deve oxidar parcialmente para dicloreto de cupramina ((CuNH₃)Cl₂) e dicloreto de cupradiamina (Cu(NH₃)₂Cl₂) respectivamente. O íon amônio é o componente mais ativo na corrosão do cobre (mais corrosivo neste caso, que o íon cloreto).

Cobre apresenta pouca tendência a se dissolver em ácidos não oxidantes devido à sua posição na série eletroquímica, mas o seu óxido é solúvel na maioria dos ácidos. Cobre é vulnerável a ataques na presença de ar e outros agentes oxidantes. Cobre é atacado por

amônia e aminas sob condições oxidantes, mas, são menos sujeitos a ataques por soluções fortemente cáusticas como hidróxidos de sódio e potássio que o ferro.

VI -- CONCLUSÃO

O cobre é um metal que apresenta certa resistência à corrosão devido a sua baixa reatividade química em água, ou seja, a sua inabilidade de deslocar hidrogênio de uma molécula de água. Mas, quando sujeito a certos reagentes químicos de alta corrosividade como cloreto de amônia, ele sofre uma extensiva corrosão. Quando em solução, tanto a temperatura quanto a concentração do reagente corrosivo influenciam na taxa de corrosão. Segundo o experimento, tanto a água quanto uma solução de cloreto de amônio em concentrações diferentes provocam a corrosão do cobre.

Os valores das taxas de corrosão em água aumentam com a temperatura, isso é comprovado quando o seu valor à temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) é comparado com à $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$, esse valor aumenta de $0,0275\text{ mm/ano}$ (baixo) para $0,0395\text{ mm/ano}$ (moderado), mas, devido o seu valor ser inferior à $0,1\text{ mm/ano}$ o seu uso em água pode ser considerado satisfatório.

Os valores da taxa de corrosão em cloreto de amônio aumentam tanto com o aumento de sua concentração, quanto com a de sua temperatura. Segundo os dados da tabela 6, os valores da taxa de corrosão de cobre em 1% de cloreto de amônio tanto à temperatura ambiente quanto a $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ podem ser considerados severos. Esse valor aumenta de $0,3393\text{ mm/ano}$ à temperatura ambiente para $0,7373\text{ mm/ano}$ à $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na temperatura ambiente, o valor fica entre $0,1$ e $0,5\text{ mm/ano}$, nesta faixa de valor a exposição do cobre nesta solução só pode ser permitida sob condições específicas, ou, durante períodos curtos de tempo. Na temperatura de $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou, mas a sua exposição direta não pode ser permitido sem alguma proteção. Concentrado à 10%, os seus valores à temperatura ambiente e $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5,1346\text{ mm/ano}$, assim como $11,6889\text{ mm/ano}$ respectivamente são muito altos, ou seja, a taxa de corrosão é bastante severa, e o contato direto de cobre com cloreto de amônio não pode ser permitido sem alguma forma de proteção.

Na instalação de tubulações de água feita de cobre, as variações de temperatura, podem levar, ou, até mesmo acelerar a corrosão dessas tubulações. Durante o frio, principalmente em países temperados a água para uso pessoal é aquecida e como a água provoca a corrosão do cobre e esta taxa de corrosão aumenta com a temperatura, o aquecimento de água nas tubulações de cobre pode levar à aceleração na taxa de corrosão dessas instalações. Segundo, os resultados do experimento a taxa de corrosão do cobre em água destilado a $30\pm 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de $0,0395\text{ mm/ano}$, sendo considerado moderada, valor que deve

aumentar mais e mais com a temperatura, sabendo-se que houve um aumento em sua taxa quando comparado com à temperatura ambiente (0,0275mm/ano), resultando no encurtamento da vida útil dessas instalações. Para evitar, ou ao menos amenizar o encurtamento da vida útil das tubulações de cobre, deve-se evitar entrada nas tubulações de partículas e substâncias que podem favorecer a corrosão do metal. Tubulações carregando água do mar tanto quente quanto frio são mais suscetíveis a corrosão se a água for molecida. Estas tubulações carregando água mole são mais suscetíveis a corrosão do que as outras águas por não possuírem a camada protetora de CaCO_3 , junto com depósitos de silicato na superfície do metal que a água dura possui, ainda mais quando contém além de dióxido de carbono (CO_2) livre e carbonato aquoso que a água mole possui e que pode acelerar o processo de corrosão da tubulação.

A temperatura e a concentração do cloreto de amônio afetam a taxa de corrosão do cobre e estes valores aumentam à medida que os valores destes variáveis são aumentados. Tanto os experimentos quanto os resultados do gráfico confirmam esta conclusão. A água, ou seja, 0% de cloreto de amônio provoca a corrosão do cobre, mas isto ocorre a valores baixos e toleráveis, sendo que a sua vida útil em instalações, principalmente os de aquecimento (aumento de temperatura) fica comprometido. O cobre não apresenta nenhuma resistência a soluções de cloreto de amônio, e isto resulta na corrosão severa do cobre, e que piora com temperatura. O cobre nunca deve ter contato direto com uma solução de cloreto de amônio, isto provocaria a corrosão de qualquer material feito de cobre, ou, a sua liga.

VII -- BIBLIOGRAFIA:

ASTM INTERNATIONAL, **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens 1**, Designation: G1-03, West Conshohocken, Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2003.

CALLISTER Jr, William, **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, 8ª. Edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.

Cobre - Solução de Sulfato de Cobre e Amônia, íon complexo Tetraminocuprato $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -- Marcelo Coimbra Gaziola:

<https://www.flickr.com/photos/marcelogaziola/11154839424>: Site acessado no dia 15/02/2017.

Corrosion of Copper and Copper Alloys – Total Materia: <http://www.totalmateria.com/Article16.htm>: Site acessado no dia 14/08/2016. Às 11:00horas.

Corrosion Resistance of Copper and Copper Alloys (<http://copperalliance.org.uk/docs/librariesprovider5/resources/pub-106-corrosion-resistance-of-copper-and-copper-alloys-pdf.pdf>): Site acessado no dia 20/06/2016. Às 8:00 horas.

Corrosão Wikipedia, a enciclopédia livre: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Corros%C3%A3o>: Site acessado no dia 12/08/2016. Às 12h00min horas.

GENTIL, Vicente, **CORROSÃO**, 6ª. edição, Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2011.

KIRK E., OTHMER D., **Encyclopedia of Chemical Technology**, vol. 2, Third Edition, New York, Interscience Encyclopedia, 1978.

LEMONS H.C. e ARANTES J. L., **Perfil Analítico de Cobre (boletim no. 56)**, Brasília DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL, 1982.

MORITA T. e ASSUMPÇÃO R.M.V., **SOLUÇÕES, REAGENTES e SOLVENTES**, Editora Edgard Blucher Ltda, 1972.

Minérios de Cobre ---- CHEMINOVA DANAFLOAT

http://www.danafloat.com/pt/mining_ores/copper: Site acessado no dia 14/02/2017. Às 21h00min horas.

OHLWEILER, O. A., **Química Inorgânica**, Vol. 1, São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, 1971.

PASCAL Paul, **Nouveau Traité de Chimie Minérale sob a direção de Paul Pascal**, 3º Vol., Paris, Massan et C^{ie}, Editeurs, 1957.

PERRY, John H., (Prepared by a staff of specialists, John H. Perry (Editor in Chief)), **Chemical Engineer's Handbook**, 3rd edition, New York, Toronto, London, McGraw Hill Book Company Inc, 1950.

REVIE R.Winston. e UHLIG Hebert H., **CORROSION AND CORROSION CONTROL An Introduction to Corrosion Science and Engineering**, Fourth Edition, Hoboken New Jersey, WILEY-INTERSCIENCE John Wiley & Sons, Inc., 2008.

SUMÁRIO MINERAL - Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM): <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>: Site acessado no dia 14/02/2017. Às 20h00min horas.

Teixeira, L. A., Utilização de Diagramas de Pourbaix e Medição de eH e pH em Hidrometalurgia: http://searchentmme.yang.art.br/download/1987/volume_2/465: Site acessado no dia 12/12/2016. Às 20h00min horas.

