INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DOS PARÂMETROS: TEOR DE NaCl E ACABAMENTO SUPERFICIAL, NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE EM TUBOS DE COBRE

ANTONIO CARLOS NETO DE JESUS

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

SÃO PAULO
2008

Dedico ao meu filho, Antonio Carlos C. de Jesus, e
à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Isolda Costa pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis ao longo do tempo em que o trabalho foi desenvolvido, pela paciência e confiança depositada em mim e a oportunidade de pesquisa e desenvolvimento no IPEN.

Sou grato à valiosa ajuda do Dr. Rodrigo Magnabosco na elaboração e revisão deste trabalho.

Agradeço também a atenção e o empenho da Dra. Marina Magnani pelas análises de MEV e EDS, sem as quais não conseguiria concluir este trabalho.

Quero agradecer aos seguintes membros do Laboratório de Corrosão do CCTM-IPEN: Olandir Correa, Everson (Guará), Fernanda, Maysa e à Marina pelo auxílio no início dos experimentos.

Agradeço às seguintes instituições e laboratórios:

LabMat – FEI: aos técnicos Manuel, Daniel, Vlamir

Laboratório de Engenharia Química da FEI: Simone, Fábio, Mario, Edir, Marcio.

À empresa Eluma S.A., em especial os técnicos do laboratório químico de unidade Capuava e ao técnico Almendro do laboratório físico da unidade Capuava.

À todos aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram este trabalho.

ESTUDO DOS PARÂMETROS: TEOR DE NaCl E ACABAMENTO SUPERFICIAL, NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE EM TUBOS DE COBRE

Antonio Carlos Neto de Jesus

Resumo

Tubos de cobre fabricados com o material ASTM C12200 (99,9%Cu-0,015-0,040%P) são utilizados mundialmente no transporte de água potável. A maior causa de vazamentos nestas tubulações é a corrosão por pite, que usualmente estão relacionadas com a qualidade da água. Estudos recentes mostraram que vazamentos em tubos de cobre usados para transporte de água de rede pública ocorreram em decorrência da corrosão por pite, o que se deu em virtude da presença do íon cloreto originado do tratamento para a desinfecção da água. Outro parâmetro que pode influenciar a corrosão por pite é a condição de acabamento interno dos tubos. Os óleos lubrificantes usados no processo de fabricação de tubos de cobre contêm carbono e este forma um filme deletério após o recozimento destes tubos. Este filme cria condições na superfície interna para a formação de pilhas de ação local. O objetivo deste trabalho é investigar se o teor de cloreto de sódio no meio aquoso, e o acabamento superficial da superfície interna de tubos de cobre utilizados comercialmente para transporte de água (ABNT/NBR-13206), têm influência na resistência à corrosão destes tubos. A resistência à corrosão foi investigada por meio de ensaios eletroquímicos em soluções naturalmente aeradas com várias concentrações de cloreto de sódio, a 25 °C. A superfície interna dos tubos foi observada, antes e após os ensaios eletroquímicos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os tipos de acabamentos superficiais estudados foram: desengraxamento, jateamento e acabamento do processo final de fabricação (sem tratamento). Foi também construído um circuito fechado para estudar o efeito do acabamento superficial na resistência à corrosão sob condições mais próximas das encontradas na prática. O efeito do tratamento de recozimento do tubo em atmosfera inerte, que causa a recristalização da microestrutura e eliminação dos resíduos de óleo lubrificante, também foi avaliado. Os resultados indicaram que o mecanismo de corrosão em soluções com teores de cloreto entre 0,06 mol L⁻¹ e 0,12 mol L⁻¹ correspondeu ao de ataque localizado, enquanto que para a concentração de 0,6 mol L⁻¹ prevaleceu o ataque generalizado. Os resultados do estudo do efeito do acabamento superficial indicaram que os tratamentos que reduzem o teor de carbono na superfície são benéficos à resistência à corrosão, mas este não é o único fator que afeta a resistência à corrosão. Outras características superficiais resultantes do tratamento da superfície também devem ser consideradas. Por exemplo, embora o jateamento cause a diminuição do teor de carbono na superfície dos tubos, o aumento de rugosidade produzido por este acabamento pode resultar em uma menor resistência à corrosão. Os tratamentos superficiais que produziram superfície com maiores resistências à corrosão foram aqueles que também produziram superfícies com menores teores de carbono, a saber, desengraxe e recozimento.

STUDY OF THE PARAMETERS: NaCl CONCENTRATION AND SURFACE FINISH ON THE PITTING CORROSION RESISTANCE OF COPPER TUBES

Antonio Carlos Neto de Jesus

Abstract

Copper tubes manufactured with C12200 ASTM (99.9% Cu-0015-0040% P) are used worldwide for potable water transport. The largest number of leakages in these tubes is due to pitting, usually related to the water quality, associated to the presence of chloride ions originated from water disinfecting treatment. The literature on the effect of chloride on the corrosion of copper pipelines is controversial. The finishing of the copper tubes inner might also influence pitting corrosion. The lubricating oils used in the manufacture of copper tubes contain carbon and a deleterious film might form during annealing.

The objective of this study is to investigate the effect of sodium chloride content and the inner surface finishing of copper tubes used for water transport (ABNT/NBR-13206) on their corrosion resistance. The study was carried out by electrochemical tests in naturally aerated sodium chloride solutions at various concentrations, at 25 °C. The tubes inner surface was observed previous to and after the electrochemical tests by scanning electron microscopy (SEM). The effects of the following surface finishing were investigated: degrease, sand blasting, annealing and the surface without treatment. A loop was built to simulate the operational conditions of the tubes.

Results indicated that the corrosion mechanism in chloride solutions with concentrations between 0.06 mol L⁻¹ and 0.12 mol L⁻¹ was localized attack, whereas in the 0.6 mol L⁻¹ solution, generalized attack was the predominant mechanism. The results the surface finishing investigation indicated that the treatments that leads to carbon content reduction are beneficial to corrosion resistance. However, other features must also be considered. For instance, although sand blasting reduces the carbon content on the tubes surface, the increase in roughness due to this treatment decreases the corrosion resistance. The surface treatments that resulted in increased corrosion resistance were those that also resulted in lower carbon levels at the surface, namely degreasing and annealing.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivo	19
1.3 Justificativa do Estudo	19
 CAPÍTULO 2: TUBULAÇÕES DE COBRE	
2.1 Breve histórico do uso do cobre pelo homem	22
2.2 Produtos tubulares de cobre e suas ligas	22
2.3 Processo de fabricação dos tubos de cobre	24
 CAPÍTULO 3: CORROSÃO POR PITE EM TUBULAÇÕES DE COBRE	26
 CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 Materiais	29
4.1.1 Preparação das amostras para estudo do efeito do acabamento da superfície interna na resistência à corrosão	29
4.1.2 Determinação do teor de carbono superficial total	32
4.1.3 Preparação de eletrodos de trabalho para ensaios eletroquímicos	32
4.1.4 Montagem do circuito fechado para estudo do efeito do acabamento superficial	33
4.2 Métodos	
4.2.1 Arranjo e métodos usados nos ensaios eletroquímicos	34
4.2.2 Metodologia adotada para o estudo da influência do teor de cloreto	35
4.2.3 Metodologia adotada para o estudo da influência do acabamento superficial	
4.2.3.1 Ensaios eletroquímicos	36

4.2.3.2 Metodologia adotada para estudo utilizando o circuito fechado	36
---	----

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo da influência do teor de cloreto de sódio	
5.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})	38
5.1.2 Polarização cíclica com taxa de varredura de 1 mV/s	39
5.1.3 Curvas de polarização anódica	44
5.1.4 Polarização cíclica com taxa de varredura de 0,1 mV/s	46
5.1.5 Observação da superfície das amostras, antes e após ensaios eletroquímicos.	50
5.2. Estudo da influência do acabamento superficial	55
5.2.1 Ensaios Eletroquímicos e Observação da Superfície	55
5.2.1.1 Curvas de Polarização	55
5.2.1.2 Observação da superfície	59
5.2.2 Resultados obtidos no circuito fechado	61
5.2.2.1 Análise Visual	61
5.2.2.2 Observação das superfícies por MEV	64
5.2.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	71
5.3 Considerações gerais	76

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES 78

APÊNDICE A: TIPOS DE CORROSÃO MAIS COMUNS EM TUBULAÇÕES DE COBRE	80
---	-----------

ANEXO A: LIMITES DE RESÍDUOS DE CARBONO PERMITIDO EM TUBOS DE COBRE PARA CONDUÇÃO DE FLUIDOS (DADOS DA NORMA BS EN 1057)	91
---	-----------

TABELAS

	Página
TABELA 1. Aplicação dos tubos de cobre e suas ligas	23
TABELA 2. Composição química dos tubo de cobre usado neste estudo	29
TABELA 3. Características físico-química da água que circulou no circuito fechado	36
TABELA 4. Valores de E e i_a para sobretensão de 50 mV em cada um dos meios de ensaio usado neste estudo	45
TABELA 5. Teor de carbono superficial nos tubos segundo acabamentos testados	57
TABELA 6. Espessuras médias da camada de produtos de corrosão formados durante 1 ano de exposição em circuito fechado, sobre a superfície interna de tubos de cobre com diversos acabamentos	69

FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Aplicação de tubos de cobre em instalação para água quente e fria (a), chuveiro automático contra incêndio (“sprinkler”) (b), instalação de gás (c)	15
FIGURA 2. Esquema do mecanismo da membrana bipolar descrito por Lucey (Campbell, 1971)	16
FIGURA 3. Aspecto dos pites que ocorrem em tubulações de cobre: (a) pite tipo I ocorre em água fria com 1,1 mm de diâmetro, (b) pite tipo II ocorre em água quente com 0,3 mm de diâmetro	18
FIGURA 4. Estatística das ocorrências de corrosão em tubulação de cobre, entre 2002 e 2005, do fabricante Eluma (Fonte: Eluma S.A.)	19
FIGURA 5. Causas mais freqüentes de ocorrência de corrosão em tubos de cobre entre 2002 e 2005 (cedido pela Eluma S.A.)	24
FIGURA 6. (a) Tanque para desengraxe em tetracloroetileno, (b) momento em que os tubos são imersos no líquido, (c) momento em que os tubos são secos em vapor de tetracloroetileno	30
FIGURA 7. (a) Aspecto da granalha de aço inoxidável usada no jamento, (b) momento em que o tubo é jateado, (c) bocal por onde o tubo é conectado na pistola para ser jateado	31
FIGURA 8. Aspecto do forno para recozimento contínuo	32
FIGURA 9. (a) Amostra de tubo de cobre utilizada para confecção do eletrodo de trabalho, com 15 mm de diâmetro externo 0,5 mm de espessura de parede, após ter sido seccionada com comprimento de 10 mm e (b) eletrodo de trabalho pronto com área superficial exposta ao eletrólito de 4,7 cm ²	33

FIGURA 10. (a) Esquema geral do circuito fechado mostras as duas caixas d'água, onde as setas indicam o sentido de circulação da água. (b) Bomba para circulação da água., (c) Tubos usados para montar os circuitos	34
FIGURA 11. Célula usada nos ensaios eletroquímicos	35
FIGURA 12. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão de tubos de cobre em soluções com diversas concentrações de NaCl	39
FIGURA 13. Curva de polarização cíclica em eletrólito $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. As setas indicam o sentido de polarização	40
FIGURA 14. Curvas de polarização cíclica obtidas em $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	41
FIGURA 15. Micrografia das superfícies internas das amostras de cobre após ensaio de polarização cíclica em eletrólito de cloreto de sódio nas concentrações de (a) $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$	42
FIGURA 16. Micrografia da superfície interna do tubo de cobre após polarização em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio	44
FIGURA 17. Curvas de polarização anódica obtidas nos meios com várias concentrações de cloreto de sódio	45
FIGURA 18. Valores de E_{corr} e i_a para a sobretensão de 50 mV em cada um dos meios de ensaio usados	46
FIGURA 19. Curva de polarização cíclica obtida em solução $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com taxa de varredura de $0,1 \text{ mV/s}$. As setas indicam o sentido de polarização	47
FIGURA 20. Curvas de polarização cíclicas obtidas nos eletrólitos $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com taxa de varredura de $0,1 \text{ mV/s}$.	48

FIGURA 21. Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto da ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto	48
FIGURA 22. Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto da ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de $0,06$ e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto	49
FIGURA 23. Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto de 10^0 mol L^{-1} . Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto	49
FIGURA 24. Micrografia da superfície interna de tubo de cobre que não foi Ensaída	51
FIGURA 25. Micrografia da superfície da amostra após polarização em solução de $0,012 \text{ mol L}^{-1}$	51
FIGURA 26. Mesma superfície apresentada na Figura 24 após a remoção em ultrassom dos produtos de corrosão	52
FIGURA 27. Micrografia da superfície interna do tubo de cobre polarizada em solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	52
FIGURA 28. Micrografia da superfície interna da amostra polarizada em solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Círculos salientam regiões onde a precipitação não ocorreu homogeneamente. (b) magnificação de uma das regiões mostrando três áreas diferentes correspondentes a (1) camada de óxido de cobre, (2) cobre, e (3) depósitos de sais de cloreto em formato globular	53
FIGURA 29. Micrografia da superfície da amostra polarizada em $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	55
FIGURA 30. Curvas de polarização para tubos de cobre sem tratamento e desengraxados obtidas em solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	56

FIGURA 31. Curvas de polarização de tubos de cobre sem tratamento e jateado, obtidas em 0,12 mol L ⁻¹ de NaCl	57
FIGURA 32. Curvas de polarização para tubos de cobre recozidos e desengraxados obtidas em obtidas em solução 0,12 mol L ⁻¹ de NaCl	58
FIGURA 33. Micrografia da superfície de amostra de tubo sem tratamento após polarizado em 0,12 mol L ⁻¹ de NaCl	60
FIGURA 34. Micrografias da superfície de amostra de tubo jateado (a) antes e (b) após polarização em solução 0,12 mol L ⁻¹ de NaCl	60
FIGURA 35. Superfície interna de tubos de cobre (a) sem tratamento, (b) desengraxado, (c) jateado, após um ano de ensaio em circuito fechado	63
FIGURA 36. Superfície interna de tubos de cobre recozido após um ano de ensaio em circuito fechado	64
FIGURA 37. Pite se desenvolvendo na superfície interna de amostra de tubo de cobre ensaiado na condição sem tratamento	64
FIGURA 38. Morfologia da superfície de tubo de cobre após um ano de ensaio em circuito fechado, ensaiados nas condições. (a) sem tratamento, (b) desengraxado. Micrografias à esquerda correspondem as amostras antes de exposição em ultrassom e à direita, após imersão em banho ultrasônico	65
FIGURA 39. Morfologia da superfície de tubo de cobre após um ano de ensaio em circuito fechado, ensaiados nas condições. (a) jateado, (b) recozido. Micrografias à esquerda correspondem a amostras antes de exposição em ultrassom e à direita, após imersão em banho ultrasônico	66
FIGURA 40. Micrografia da seção transversal de tubos ensaiados em circuito fechado durante um ano mostrando a camada de produtos de corrosão e estimativa de sua espessura. (a) sem tratamento (b) jateado	68

FIGURA 41. Micrografia da seção transversal de tubos ensaiados em circuito fechado durante um ano mostrando a camada de produtos de corrosão e estimativa de sua espessura. Tubo (a) desengraxado (b) recozido	69
FIGURA 42. Pites observados na região com menor concentração de produtos de corrosão das amostras ensaiadas durante 1 ano em circuito fechado na condição sem tratamento	70
FIGURA 43. Diagramas (a) de Nyquist e(b) de ângulo de fase de Bode para amostras com diferentes tipos de acabamento superficial e ensaiadas no circuito fechado durante um ano	72
FIGURA 44. Regiões onde ocorreu ataque corrosivo da superfície interna do tubo sem tratamento e ensaiado durante 1 ano em circuito fechado superfície observada após a remoção mecânica dos produtos de corrosão	73
FIGURA 45. Diagramas (a) de Nyquist e(b) de ângulo de fase de Bode para amostras desengraxadas ou recozidas e ensaiadas no circuito fechado durante um ano	75
FIGURA 46. Micrografia da superfície interna do tubo de cobre após polarização em solução de (a) $0,12 \text{ molL}^{-1}$ e (b) $0,6 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl	77

FIGURAS APÊNDICE A

	Página
FIGURA 1. Aspecto da superfície interna do tubo de cobre que sofreu corrosão uniforme com formação de uma camada de produtos de cor esverdeada	81
FIGURA 2. Pite alongado causado por corrosão- erosão	82
FIGURA 3. Superfície interna de tubo de cobre onde água apresentava alta velocidade de fluxo	83
FIGURA 4. Aspecto da superfície interna de um tubo com cavidades causadas pelo colapso de bolhas de ar	84
FIGURA 5. Trinca em tubo de cobre causada por corrosão sob fadiga	85
FIGURA 6. Seção transversal da trinca mostrando (a) pite mais superficial e (b) propagação da trinca	85
FIGURA 7. Corrosão na parte externa do tubo causada por contaminantes presentes no solo	86
FIGURA 8. Corrosão na parte externa do tubo de cobre causada pelo contato com ácido muriático	87
FIGURA 9. Vazamento causado por processo de corrosão eletrolítica em tubo de cobre	88
FIGURA 10. Oxidação do tubo de cobre provocada pela umidade do meio	88
FIGURA 11. Região corroída pelo contato do tubo com urina de rato	89
FIGURA 12. Corrosão na parte externa causada por utilização de fluxo/pasta em excesso. A seta aponta para um pite	90

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Nas construções civis, como em prédios e casas, os tubos de cobre são utilizados em sistemas de água aquecida e fria desde 1930 (CCBDA, 2004) e, nos dias de hoje, em instalações de gás residencial e sistemas de chuveiros automáticos contra incêndio (*sprinklers*). A Figura 1 mostra exemplos das aplicações citadas dos tubos de cobre.

Figura 1 – Aplicação de tubos de cobre em instalação para água quente e fria (a), chuveiro automático contra incêndio (“sprinkler”) (b), instalação de gás (c) (arquivo do autor).

Em meios aquosos à temperatura ambiente, o produto de corrosão predominante responsável pela proteção destas ligas é o óxido cuproso (Cu_2O). Este produto forma um filme aderente e protetor cuja cinética de crescimento é parabólica. O óxido cuproso é um óxido semicondutor (tipo p), que pode ser formado por processos eletroquímicos, segundo (Metals Handbook, 1987):

Segundo a literatura (Metals Handbook, 1987), o cobre é o único material metálico, dentre os materiais que têm alta resistência à corrosão, que não formam um filme passivo verdadeiro.

Na superfície do cobre em contato com oxigênio, um filme de óxido cuproso (Cu_2O) é sempre encontrado. Conseqüentemente, para que as reações de corrosão ocorram, íons de cobre e elétrons devem migrar através deste filme de Cu_2O . Uma forma de se evitar que a corrosão ocorra consiste, portanto, em reduzir a condutividade iônica e eletrônica deste filme, por exemplo, dopando-o com cátions trivalentes e bivalentes, o que aumenta a resistência à corrosão.

Um mecanismo para a formação de pites em tubulações de cobre foi descrito por Lucey em 1967 (Lucey apud Campbell 1971) segundo o qual a camada de óxido de cobre funciona como uma membrana bipolar fina, abaixo da qual ocorrem as reações anódicas, e acima, a formação de áreas catódicas, como ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Esquema do mecanismo da membrana bipolar descrito por Lucey (Campbell, 1971)

Os dois tipos de pite associados a cobre mais citados pela literatura (Joseph, 2002; Campbell, 1971; Mattsson & Fredriksson, 1967; Panossian, 1997; Suzuki, 1983; Suzuki, 1984; Smialovska, 1986; Shreir, 1977), são o tipo I e II apresentando na Figura 3. O tipo I geralmente ocorre em águas frias e duras e causa perfurações bem abertas e definidas em 1 a 2 anos de utilização do sistema, contendo cristais de óxido de cobre e, freqüentemente, cloreto de cobre. Este tipo de pite é recoberto com depósitos de produtos esverdeados de carbonato de cobre e cálcio de difícil remoção.

A corrosão por pite do tipo II ocorre em águas a temperaturas acima de 30 °C. A característica deste tipo de pite é a de furos finos, em forma de agulha, com pequenas quantidades de produtos de corrosão, geralmente de sulfato de cobre. Existe consenso na literatura sobre algumas das características da água que aumentam a probabilidade da corrosão do tipo II, quais sejam (Campbell, 1971; Panossian, 1997; Yabuki & Murakami, 2007, Mattson & Fredriksson, 1977; DIN 1988-7, 1988; BS EN 12502-2, 2004):

- aumenta com o aumento da temperatura;
- aumenta em meios com $\text{pH} < 7,4$.
- aumenta quando a relação $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ é menor que 1,5.
- Águas moles são mais favoráveis à ocorrência desta forma de pite.
- A presença de cloro residual ($>2 \text{ mg/L}$) favorece a formação deste tipo de pite.

Smialovska (1986), Alhajji & Reda (1996), Boulay & Edwards (2001) e Yabuki & Murakami (2007) mencionam ainda um terceiro tipo de corrosão por pite, tipo III, que ocorre em águas moles, frias, provenientes de profundidades, com pH elevado (em torno de 8,0) e com baixas concentrações de sais. Yabuki & Murakami (2007) cita que os pites são largos, rasos e em forma de crateras, e se apresentam abaixo de depósitos escuros de óxido cúprico (CuO) que ocorrem associados à obstrução dos tubos e azulamento da água pelos produtos de corrosão. Todavia, as razões da formação deste tipo de corrosão não estão bem explicadas.

Existe ainda um quarto tipo de pite (Yabuki & Murakami, 2007), classificado como corrosão por pite sem depósito (*Moundless-type pitting*), que ocorre em água com alta concentração de íons sulfatos (SO_4^{2-}) e dióxido de silício (SiO_2) da região de Hokkaido, no Japão. Este tipo de pite tem a boca larga sem a presença de depósitos de corrosão.

A literatura mostra, portanto, que não existe concordância generalizada sobre o efeito do cloreto no comportamento frente à corrosão do cobre. Esse fato justifica a necessidade de estudos adicionais sobre este tema. Além disso, os desenvolvimentos tecnológicos introduzindo novos processos de fabricação que resultam em modificações nas condições superficiais dos produtos fabricados, e a necessidade de materiais que atendam à crescente demanda por qualidade, mostram a importância de estudos também nesta área.

(a)

(b)

Figura 3 – Aspecto dos pites que ocorrem em tubulações de cobre: (a) pite tipo I ocorre em água fria com 1,1 mm de diâmetro , (b) pite tipo II ocorre em água quente com 0,3 mm de diâmetro (arquivo do autor).

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são estudar a influência dos íons cloreto e do acabamento superficial no comportamento frente à corrosão de tubos de cobre utilizados no transporte de água potável.

1.3 Justificativa do Estudo

Em vários países vem ocorrendo um aumento no número de falhas em sistemas de tubulações de cobre para transporte de água potável, graças a processos corrosivos. Conforme um dos maiores fabricantes de tubos e conexões de cobre no Brasil, Eluma S.A., a maior causa de falhas em tubos de cobre entre os anos de 2002 e 2005 foi a corrosão por pite do tipo II, associada ao transporte e água aquecida, conforme Figura 4.

Figura 4 – Estatística das ocorrências de corrosão em tubulação de cobre, entre 2002 e 2005, do fabricante Eluma (Fonte: Eluma S.A.).

No Brasil, as tubulações de cobre são amplamente utilizadas em obras de alto padrão. Quando ocorrem vazamentos nas tubulações destas obras os gastos são elevados, pois, além do aumento do desperdício de água potável, há estragos de paredes, mármore, utensílios domésticos, pisos laminados de madeira, e quadros decorativos. Tudo isso acontece em meio aos transtornos causados pelo trabalho com a troca destas tubulações, e que são imensuráveis.

As características da água são decisivas para a ocorrência de corrosão por pite. Um dos parâmetros da água muito estudado atualmente é a participação do cloreto proveniente do cloro residual usado para desinfecção de água (Lehtola et al., 2004; Rushing & Edwards, 2004;

Siedlarek, 1994; Alhajji & Reda, 1996; Yabuki & Murakami, 2007; Boulay & Edwards, 2001; Ingelgem et al., 2007). Outros trabalhos mostram que o cloreto também tem origem no fluxo utilizado para soldagem dos tubos, sendo também um dos maiores causadores de pites em tubulações de cobre (Paggoto et al., 2005; Myers & Cohen 1994; Charlton, 2001; Fernandes, 1998; Veazey & Writer, 2004), no entanto, o presente trabalho não abordará esta questão.

Vários aspectos da corrosão por pite em tubulações de cobre ainda não foram esclarecidos, existindo controvérsias na literatura principalmente quanto à participação de íons cloretos. Em seguida, serão apresentadas algumas das opiniões correntes sobre este tema.

Segundo Panossian (1997), os íons cloretos participam do mecanismo de corrosão, mas nada se pode afirmar sobre a influência destes na probabilidade de ocorrência deste tipo de corrosão. Já Alhajji & Reda (1996) e a Norma BS EN 12502-2(2004), propõem que a probabilidade da ocorrência de corrosão por pite diminui com o aumento do teor de íons cloreto no meio. Contrariamente, (Royuela & Otero, 1993), (Smialovska, 1986) e (Leidheiser, 1983), afirmam que existe participação do cloreto na formação de pites. Smialovska (1986) determinou o potencial de pite do cobre em meios com diversas concentrações de cloreto de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1}), nos quais se nota claramente que o potencial de pite diminui com o aumento do teor de cloreto, mas para a concentração de 1 mol L^{-1} , este potencial não é bem definido. Portanto, estudos adicionais são necessários para uma contribuição mais abrangente sobre o tema.

Outro parâmetro que influencia a corrosão por pite é a formação de um “filme deletério”, proveniente do processo de fabricação, na superfície interna do tubo. A respeito deste “filme deletério” a literatura é unânime em citar que ele se forma durante o recozimento dos tubos de cobre, em que ocorre a decomposição dos óleos lubrificantes utilizados para sua trefilação. Toda a literatura que trata deste tema (Campbell, 1971; Gentil, 2003; BS EN 12502-2, 2004; Royuela & Otero, 1993; Al-Kharafi & Shalaby, 1995) cita que esta condição influencia apenas a corrosão por pite tipo I, isto é, em água fria.

No Brasil, o padrão utilizado nos sistemas hidráulicos para tubos de cobre é a têmpera dura (*hard-drawn*), ou seja, estes tubos não passam pelo processo de recozimento. Isso leva à hipótese de que apenas tubos recozidos apresentariam problemas de corrosão causados pelo carbono proveniente do óleo lubrificante.

No anexo A é apresentada tabela da norma BS EN 1057, que fornece os limites do teor de carbono superficial, sendo o mesmo para tubos recozidos e não recozidos. Em virtude disto, a indústria do cobre sempre se perguntou se é necessário remover os resíduos de óleo lubrificante após o último passe de trefilação dos tubos de têmpera dura (*hard-drawn*) (Anexo

A). Deste modo, o estudo da influência da condição superficial é importante para entender melhor a participação deste parâmetro na corrosão por pite.

CAPÍTULO 2

TUBULAÇÕES DE COBRE

2.1 Breve histórico do uso do cobre pelo homem

Por mais de 5000 anos o cobre foi o único metal conhecido pelo homem. A primeira aplicação do cobre foi em utensílios domésticos, durante o período Calcolítico (8000 a.C. a 4000 a.C.), na transição da era da pedra para a era do metal. Algumas das primeiras evidências de que o homem usou o cobre são datadas do nono milênio a.C., no Irã, onde foram encontrados alguns artefatos de cobre nativo. Na região da Turquia também foram encontrados artefatos muito antigos obtidos pelo processo de fundição, que pertencem ao período Neolítico (Joseph, 2002). Escavações arqueológicas no Egito descobriram tubos de cobre usados por volta de 2750 a.C. Essas tubulações eram usadas para conduzir água do delta do Nilo até Abusir, no Egito.

Existem amostras de tubos de cobre que se mantiveram inalteradas ao longo do tempo, provenientes da região de Herculaneum, onde o local ficou desabitado a partir de 79 d.C., em virtude da erupção do vulcão Vesúvio (Nuttal, 1993).

No século passado, tubos de cobre foram utilizados extensivamente, desde que tomaram o lugar das tubulações de chumbo, o qual, desde tempos do Império Romano, era considerado nocivo à saúde. Por volta do ano 27 a.C., Vitruvius, em seu livro, *De Architectura*, comentou: “*Portanto, a água não pode ser conduzida por tubos de chumbo, se desejamos ter saúde*”. Vitruvius provavelmente ficaria satisfeito com a situação no Reino Unido no final do último século, onde mais de 95% dos tubos usados para condução de água potável já eram de cobre (Nuttal, 1993).

2.2 Produtos tubulares de cobre e suas ligas

Atualmente, um dos mais importantes grupos de metais comerciais é o do cobre, graças às suas propriedades, como excelente condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, facilidade de fabricação e boa resistência mecânica. Em virtude destas propriedades, os tubos de cobre e de suas ligas são usados em diversas áreas da indústria e no setor doméstico, conforme é indicado na Tabela 1.

As tubulações de cobre constituem o padrão que é mais utilizado nas residências dos EUA há meio século. No ano 2000, 340 milhões de kg destas tubulações foram instalados nos EUA, os quais corresponderam a 365 milhões de metros instalados. Conforme Michels (2002), desde 1963, ano em que a associação foi criada e começou a medir o consumo, mais de 8,5 bilhões de metros de tubos de encanamento de cobre foram instalados em edifícios nos EUA. Isto equivale a um único duto de encanamento de cobre dando 200 voltas em torno da Terra. No Reino Unido, 95% das residências utilizam tubulação de cobre. Anualmente, no mundo, são produzidos 1,25 bilhões de metros de tubos de cobre para conduzir água (Nuttal, 1993).

Tabela 1 – Aplicação dos tubos de cobre e suas ligas (Metals Handbook, 1979).

Setor	Aplicação
Indústria eletroeletrônica	Conectores e cabos
Indústria automotiva	Radiadores e buchas
Indústria química	Condução de fluidos: vários tipos de óleo, produtos químicos orgânicos e inorgânicos, concentrados e diluídos.
Indústria alimentícia	Condução de fluidos para o refino de açúcar, beterraba e cana, cervejarias.
Indústria em geral	Trocadores de calor, sistemas de geração e transmissão de energia elétrica, contatos e barramentos, grandes sistemas de ar condicionado.
Doméstico	Metais sanitários, tubos e conexões, redes de combate a incêndio (<i>sprinklers</i>), calefação, coletores solar.

As razões pelas quais os tubos de cobre são muito usados no mundo todo para a condução de água potável são a facilidade e o baixo custo para montar o sistema, além do fato de o material ser 100% reciclável, inibir o crescimento de determinadas bactérias prejudiciais à saúde, e ter boa resistência à corrosão. Entretanto, tubos de cobre para sistemas prediais são suscetíveis a vários tipos de corrosão, tais como corrosão associada à erosão, corrosão sob depósito, corrosão eletrolítica, corrosão associada à fadiga, corrosão generalizada e corrosão por pite, as últimas sendo o escopo do presente trabalho.

No Brasil, as causas que levam às falhas por corrosão estão relacionadas principalmente à qualidade da água e ao fluxo/pasta utilizados na soldagem, como é indicado no gráfico da Figura 5.

Figura 5 – Causas mais freqüentes de ocorrência de corrosão em tubos de cobre entre 2002 e 2005 (cedido pela Eluma S.A.).

Embora neste trabalho ênfase seja dada à corrosão por pite, o Apêndice A aborda de forma sucinta os outros tipos de corrosão que ocorrem em tubos de cobre.

A montagem de sistemas hidráulicos de tubos de cobre é feita por soldagem, que pode ser na forma de brasagem ou solda branda, unindo os tubos a vários tipos de conexões de cobre, bronze e, às vezes, a latão. Normalmente, para sistemas de residências, é preferível o uso da solda branda, pois o processo de montagem é rápido e fácil. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados. O fluxo/pasta utilizado neste processo para limpeza da região de união, quando utilizado em excesso, pode deixar resíduos que causam a corrosão por pite, resultando na perda de estanqueidade do sistema. Nos últimos anos, tem sido utilizada a união por engate rápido que, apesar de ser mais cara, não necessita aquecimento, evitando problemas de corrosão que podem ocorrer quando se utiliza fluxo para solda branda.

2.3 Processo de fabricação dos tubos de cobre

O processo de fabricação dos tubos de cobre e suas ligas começa com um tarugo fundido chamado de *billet*, que inicialmente é trabalhado a quente e depois é trefilado até as dimensões desejadas. O tarugo ou *billet* é colocado numa câmara de extrusão, empurrado contra a matriz por meio de um êmbolo e uma haste, mediante pressões elevadas. Por isso, a maioria dos metais é extrudado a quente para que a resistência à deformação seja menor. Após

atravessar o orifício da matriz, o *billet* terá sua secção reduzida. Acoplando-se um mandril (agulha) numa extremidade da haste, o espaço formado entre o mandril e a parede interna da matriz determinará a espessura das paredes do tubo. Em alguns processos de fabricação, entre o trabalho a quente e a trefilação os tubos são desbastados por laminação.

A laminação com cilindros planetários é outro processo utilizado para perfuração dos *billets* e redução de sua secção, que geralmente substitui a extrusão. Neste processo, uma extremidade do *billet* é aquecida e passa entre os cilindros, que têm uma abertura menor que o diâmetro do *billet*. Os cilindros de trabalho giram e empurram o *billet* contra o mandril que o perfura.

Para reduções dimensionais a frio é utilizado um laminador. Neste processo, uma matriz semicircular com sulcos, lamina para frente e para trás enquanto um mandril dentro do tubo controla a espessura de parede e o diâmetro interno do tubo. Quando o tubo é laminado, o mesmo está sendo comprimido de encontro ao mandril que reduz a espessura de parede e aumenta o comprimento do tubo. O tubo é alimentado longitudinalmente e gira em torno de sua linha central para distribuir uniformemente o trabalho a frio em torno de sua circunferência.

Para calibrar o tubo na dimensão desejada, as linhas de acabamento são compostas por trefilas. O tubo é puxado e passa por uma fieira que reduz o seu diâmetro externo, e a espessura de parede é reduzida por um mandril que pode ser fixo ou flutuante. Geralmente são utilizados dois tipos de trefila: bancos de trefilas e máquinas rotativas de trefila. Quando se quer trabalhar com diâmetros menores e alta produtividade, utilizam-se as trefilas rotativas, que trabalham os tubos enrolados como se fossem carretéis. Se o objetivo é fabricar tubos no formato reto, os mesmos são desenrolados, endireitados no formato reto e cortados no comprimento desejado. Os bancos de trefila trabalham com os tubos no formato reto e são mais utilizados para fabricação de tubos de maiores diâmetros e maiores espessuras. A produtividade deste tipo de máquina é menor que a das trefilas rotativas.

CAPÍTULO 3

CORROSÃO POR PITE EM TUBULAÇÕES DE COBRE

A maior causa de vazamentos em tubos de cobre no mundo inteiro é a corrosão por pite. Há trabalhos relatando esse tipo de corrosão na Ásia (Suzuki, 1984), (Suzuki, 1983), (Sobue et al., 2003), (Fujii, 1984), (Shim et al., 2003), (Srivastava & Balasubramaniam, 2005), (Niwa et al., 1996) (Nishikata, 1990); América do Norte (Boulay & Edwards, 2001), (Atlas, 1981), (Myers & Cohen, 1994), (Rushing & Edwards, 2004), (Drogowska et al., 1986), (Rossum, 1985), Oriente Médio (Alhajji & Reda, 1996), (Al-Kharafi & Shalaby, 1995) e Europa (Siedlarek, 1994), (Hodgkiess & Arhtar, 1993), (Campbell, 1994), (Souto, 1994), (Royuela & Otero, 1993), (Igelgem et al., 2006), (Sathiyarayanan et al., 1999), (Mattsson & Fredriksson, 1968), (Nuttall, 1993), (Mankowski et al., 1996), (Huttunen-Saarivirta & Tiaine, 2004). Na América do Sul existem poucas publicações a respeito deste assunto (Valcarce, 2004) e (Pagotto et al., 2005).

Os primeiros estudos que descreveram a corrosão por pite em tubos de cobre datam de 1950 e foram realizados por Campbell (1971), que questionava porque a corrosão por pite em tubos de cobre ocorre apenas em algumas localidades no Reino Unido.

O mecanismo da corrosão por pite tipo I em cobre, primeiramente detalhado por May, em 1953 (May apud Campbell, 1971), enfatizou a importância do papel do cloreto de cobre precipitado dentro do pite. Nele foram discutidas as várias formas de nucleação da corrosão por pite, causada pela quebra localizada do filme de óxido na superfície como, por exemplo, a aeração diferencial. Este último mecanismo citado provoca a corrosão por pite em sistemas de *sprinkler*, em que a água não circula.

A quebra do óxido de cobre protetor pode ser causada por depósitos de sujidades e partículas provenientes da água (Pagotto et al., 2005); isto faz com que ocorra uma pilha local de aeração diferencial.

Segundo Campbell (1971), a presença de um filme de carbono sobre o tubo de cobre promove uma grande área catódica em torno de uma área anódica, formada pela área exposta devido ao rompimento do filme de carbono, na qual ocorre o pite. A redução do oxigênio nas áreas catódicas é possivelmente afetada pelo dióxido de carbono e o bicarbonato de cálcio,

ambos agindo como despolarizantes catódicos pela remoção dos íons hidroxila e, portanto, favorecem a redução do oxigênio com nova formação de hidroxila.

Segundo Campbell (Campbell, 1971) a formação do cloreto de cobre no pite que ocorre a partir da hidrólise do óxido de cobre em presença de cloreto, produz dentro do pite uma solução de pH baixo. O cloreto de cobre dentro do pite é um produto de corrosão primário e metaestável (4) que hidrolisa em locais restritos (5), por exemplo, embaixo de depósitos de malaquita $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e óxido cuproso (Cu_2O) e/ou cúprico (CuO) originando uma solução de pH 2,5 e 4,0 contendo óxido cuproso.

Medições do potencial de corrosão do cobre em água com diferentes composições têm sido realizadas e, em águas de Bruxelas (águas com cloretos), foi observado que não ocorre corrosão em potenciais entre +25mV e +150 mV/ECS. Já para potenciais maiores que +170 mV/ECS, observa-se corrosão por pite e esta é produzida pela presença de CuCl o qual sofre hidrólise (Leidheiser, 1971).

A teoria mais aceita até os dias de hoje para a corrosão por pite de cobre foi publicada por Lucey (Lucey apud Campbell, 1971). Esta teoria foi baseada em análise detalhada de falhas de equipamentos em serviço e experimentos de laboratório. Antes desta teoria, toda a discussão em torno do assunto foi postulada de acordo com a teoria baseada no início do ataque corrosivo na região próxima a uma pequena área anódica associada a uma larga área catódica. Em águas duras, a reação catódica de redução do oxigênio leva à precipitação de uma camada de carbonato de cálcio.

Lucey (Lucey apud Campbell, 1971) examinou um grande número de tubos de cobre e tanques, usados em água dura, e não achou nenhuma camada de carbonato depositada em torno dos pites. No entanto, sobre os pites foi observado carbonato de cálcio. Essa observação levou à indicação que a redução do oxigênio dissolvido na água ocorre imediatamente acima do pite e não nas regiões ao lado. Além disso, Lucey mostrou que há uma membrana de óxido cuproso na boca do pite, conforme ilustrado na Figura 2, que age como uma membrana bipolar, em que a região abaixo da membrana atua como a região anódica, enquanto a região acima, como catódica. O cloreto de cobre dentro do pite libera íons de cobre que atravessam os poros da membrana de óxido de cobre por difusão e sustentam as reações catódicas, na parte acima do pite, conforme reação (6).

Recentemente, alguns autores vêm estudando o efeito dos íons cloretos provenientes do cloro residual usado para desinfecção da água potável.

O cloro residual na água potável também contribui para a corrosão por pite porque este produz a acidificação da água, conforme reação indicada em (7). O cloro é reduzido a ácido hipoclorídrico, causando a despolarização das reações catódicas e ativando o processo de corrosão (Royuela & Otero, 1993):

Em alguns casos, apenas o cloro residual não é suficiente para causar corrosão, e a sinergia com outros elementos presentes na água aumenta a probabilidade de corrosão localizada.

A velocidade de decomposição do Cl_2 aumenta com a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$ o qual afeta o potencial de corrosão (E_{corr}) e leva à formação de produtos de corrosão não uniforme. Rushing & Edwards (2004) fez medições de E_{ca} e verificou que em ausência de ambos os elementos, o E_{corr} se mantém estável; mas em presença de um dos elementos, o E_{corr} cai gradualmente para valores abaixo de $-20 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$; enquanto em presença dos dois elementos, o E_{corr} inicia-se em potenciais elevados ($100\text{-}120 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCL}}$) e depois de uma semana ocorrem quedas abruptas de potencial de quase 100 mV , indicando uma tendência à corrosão localizada.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A composição química dos tubos usados como amostra no presente trabalho é dada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do tubo de cobre usado neste estudo.

Elemento	(% massa)
Cu	99,97
P	0,03

4.1.1 Preparação das amostras para estudo do efeito do acabamento da superfície interna na resistência à corrosão

Foram estudados três tipos de acabamentos diferentes, a saber: condição obtida após a trefilação do tubo, sem remoção de óleo usado no processo, que será chamada de sem tratamento, desengraxamento em tetracloroetileno, jateamento com granalha de aço inoxidável. Foram também ensaiadas amostras recozidas em atmosfera de hidrogênio, para remoção do óleo superficial, mas este tratamento, além da remoção do óleo, causa recristalização na microestrutura do material. O efeito do tratamento de recozimento será portanto avaliado em item separado, no qual serão comparadas resistência à corrosão do material desengraxado e do material recozido, tentando-se avaliar se há algum efeito do tratamento de recozimento na resistência à corrosão.

A seguir será explicado como foram produzidas as amostras de acordo com o seu acabamento.

A superfície das amostras sem tratamento, após o processo de fabricação do tubo, não recebeu nenhum tipo de acabamento e ficaram com um alto teor de carbono superficial proveniente dos óleos lubrificantes do processo de fabricação (trefilação).

As amostras desengraxadas foram extraídas de tubos que passaram por um processo de desengraxe em um tanque de tetracloroetileno, com 7 metros de comprimento e profundidade de 8 metros e com uma divisória separando os locais onde ficam o líquido e o vapor, conforme

ilustrado na Figura 6 (a). Primeiramente, o tubo é imerso no líquido desengraxante (tetracloroetileno) por cinco minutos à temperatura ambiente (Figura 6 (b)) e, em seguida, o tubo é seco em vapor de tetracloroetileno por cinco minutos (Figura 6 (c)). O objetivo deste procedimento é remover os lubrificantes provenientes do processo de fabricação.

Figura 6 - (a) Tanque para desengraxe em tetracloroetileno, (b) momento em que os tubos são imersos no líquido, (c) momento em que os tubos são secos em vapor de tetracloroetileno (arquivo do autor).

As amostras com acabamento de jateamento foram extraídas de tubos jateados com granalha de aço inoxidável (Figura 7 (a)) por cinco minutos. Neste processo, o bocal do revólver de jateamento é conectado a uma das extremidades do tubo. Na outra extremidade, é conectada uma mangueira que coleta as granalhas e as manda de volta para o reservatório para serem utilizadas novamente. As Figuras 7(b) e 7(c) mostram os detalhes deste processo. O objetivo do jateamento é o de remover os resíduos de óleo lubrificante que ficam na superfície do tubo após os processos de fabricação.

(a)

(b)

(c)

Figura 7 - (a) Aspecto da granalha de aço inoxidável usada no jamento, (b) momento em que o tubo é jateado, (c) bocal por onde o tubo é conectado na pistola para ser jateado (arquivo do autor).

O recozimento do tubo foi feito em forno elétrico contínuo com 30 metros de comprimento, em atmosfera não oxidante, que utiliza gás hidrogênio. A velocidade adotada para a esteira neste tratamento foi de 7 m/h. O tratamento foi realizado a $630\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas e 30 minutos. A Figura 8 mostra o forno de recozimento contínuo.

Figura 8 – Aspecto do forno para recozimento contínuo (arquivo do autor).

4.1.2 Determinação do teor de carbono superficial total

O teor de carbono superficial foi medido para cada condição de superfície ensaiada utilizando o equipamento Eltra SC-5000 / Surface Carbon Determinator. A preparação das amostras para determinação do teor de carbono superficial foi feita conforme norma BS EN 723.

4.1.3 Preparação de eletrodos de trabalho para ensaios eletroquímicos

A confecção dos eletrodos de trabalho foi realizada da seguinte maneira:

- (1) Um tubo com 15 mm de diâmetro externo e 0,5 mm de espessura de parede foi seccionado na transversal, obtendo-se assim um anel com 10 mm de comprimento.
- (2) A superfície externa do anel de cobre foi envolvida com fio de cobre, para contato elétrico, e, em seguida, esta superfície foi recoberta com resina epóxi de cura a frio.
- (3) As áreas laterais do anel de cobre foram recobertas com resina epóxi.

Uma amostra do tubo de cobre após ter sido seccionada e preparada na forma de eletrodo é apresentada na Figura 9.

Figura 9 - (a) Amostra de tubo de cobre utilizada para confecção do eletrodo de trabalho, com 15 mm de diâmetro externo 0,5 mm de espessura de parede, após ter sido seccionada com comprimento de 10 mm e (b) eletrodo de trabalho pronto com área superficial exposta ao eletrólito de 4,7 cm².

4.1.4 Montagem do circuito fechado para estudo do efeito do acabamento superficial.

Para estudar o efeito de condições mais próximas das de uso dos tubos, foi preparado um circuito fechado para simulá-las. O circuito fechado usado é apresentado na Figura 10, sendo compostos pelos seguintes itens:

- (1) Duas caixas d'água de 1000 litros (Figura 10 (a)).
- (2) Uma resistência para aquecer a água, instalada dentro da caixa d'água inferior.
- (3) Uma bomba para circulação de água (Figura 10 (b)).
- (4) Quatro circuitos, cada um composto por 6 segmentos de tubos (Figura 10 (c)). Cada circuito foi utilizado para ensaio de um só tipo de amostra.

Foram utilizados tubos com diferentes diâmetros externos, para avaliar se há influência da velocidade de circulação da água na formação da camada de produtos de corrosão.

Figura 10 - (a) Esquema geral do circuito fechado mostras as duas caixas d'água, onde as setas indicam o sentido de circulação da água. (b) Bomba para circulação da água., (c) Tubos s usados para montar os circuitos (arquivo do autor)

4.2 Métodos

4.2.1 Arranjo e métodos usados nos ensaios eletroquímicos

A Figura 11 mostra a célula usada nos ensaios eletroquímicos que foi composta de eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra-eletrodo de platina tipo rede com área de aproximadamente 25 cm² e eletrodo de trabalho (amostra). O volume da solução usada em todos os ensaios foi 120 mL e a temperatura foi de (25±1) °C.

Os métodos eletroquímicos adotados foram ensaios de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios de polarização foram realizados inicialmente com taxa de varredura de 1 mV/s. Apesar de ser elevada, essa taxa foi adotada inicialmente considerando que os ensaios realizados inicialmente eram apenas comparativos.

Para os ensaios finais adotou-se uma taxa de 0,1 mV/s, pois os parâmetros de interesse de estudo haviam sido definidos, o que acarretou em um número menor de ensaios e, conseqüentemente, possibilitou o uso de taxas menores.

Todos os ensaios de polarização foram feitos em um potenciostato AUTOLAB, enquanto os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em potenciostato/frequencímetro Gamry.

Figura 11 - Célula usada nos ensaios eletroquímicos.

4.2.2 Metodologia adotada para o estudo da influência do teor de cloreto

Para investigar o efeito do teor cloreto no comportamento de corrosão de tubos de cobre foram usadas amostras desengraxadas, e realizadas medidas do potencial de circuito aberto (E_{ca}), em função do tempo de imersão no meio de ensaio, e, em seguida, foram obtidas curvas de polarização cíclica, do potencial de corrosão até um limite de corrente de 5 mA, quando a direção de polarização foi revertida. O objetivo deste ensaio foi avaliar a resistência do filme superficial e tendência à repassivação da superfície do tubo de cobre.

As medidas de E_{ca} em função do tempo foram realizadas durante 24 horas em meios de cloreto de sódio, naturalmente aerados nas concentrações de 0,012 mol L⁻¹, 0,06 mol L⁻¹, 0,12 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹, à temperatura de 25 °C, usando como referência o eletrodo de Ag/AgCl. Após ensaios de polarização cíclica as amostras ensaiadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

4.2.3 Metodologia adotada para o estudo da influência do acabamento superficial

4.2.3.1 Ensaios eletroquímicos

Ensaios de polarização anódica e cíclica, foram realizados em solução de cloreto de sódio, na concentração de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ com taxa de varredura de 1 mV/s e taxa de varredura de $0,1 \text{ mV/s}$ também foi usado para ensaios de polarização cíclica. Dos ensaios de polarização anódica, foi medida a densidade de corrente anódica (i_a) para uma sobretensão de 50 mV . Os ensaios de polarização cíclica tiveram o objetivo de avaliar a resistência do filme superficial e a tendência à repassivação associada a cada tipo de acabamento. As superfícies dos tubos, antes e após os ensaios de polarização, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura.

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em solução de cloreto de sódio, na concentração de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$. A amplitude do sinal de perturbação aplicado foi de 10 mV e a faixa de frequência investigada foi de 10 kHz a 10 mHz , com 6 pontos por década.

4.2.3.2 Metodologia adotada para estudo utilizando o circuito fechado

A água que circulou no circuito fechado foi analisada, e tinha as seguintes características físico-químicas, apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 – Características físico-químicas da água que circulou no circuito fechado.

Característica	Valores no início do ensaio	Valores após 1 ano de ensaio
pH	7,1	6,9
Sólidos totais dissolvidos	706,0 ppm	1270,0 ppm
Alcalinidade total	60 ppm	80,0 ppm
Dureza Total*	18 ppm	27,0 ppm
Cloretos	145 ppm	298,0 ppm
Sílica Solúvel	23 ppm	14,7 ppm
Sulfatos	79 ppm	192,1 ppm
Ferro Total	0,80 ppm	1,63 ppm
Zinco Total	0,36 ppm	0,63 ppm
Cobre Total	0,02 ppm	0,52 ppm
Alumínio Total	0,06 ppm	0,05 ppm
Amônia	0,04 ppm	0,05 ppm
Condutividade	784,0 ppm	1411,0 μohm

* Como CaCO_3

As condições adotadas no circuito fechado foram: a água circulava durante 8 horas a uma temperatura de $(70 \pm 10) ^\circ\text{C}$ e, em seguida, era mantida parada por 8 horas dentro do tubo, esfriando até atingir a temperatura ambiente. A vazão da água nos tubos foi de 0,9 m/s. Após um ano de operação, foram retiradas amostras para análise da camada dos produtos de corrosão formados, e foram realizadas medidas de EIE para avaliação da resistência à corrosão das amostras.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo da influência do teor de cloreto de sódio

5.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca})

A Figura 12 mostra curvas típicas da variação do potencial de circuito aberto do cobre nas soluções de ensaio adotadas ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl). Foram feitas cinco medições de E_{ca} para cada solução, e as curvas mostraram uma diminuição inicial no potencial, provavelmente causada pelo ataque corrosivo do óxido superficial formado ao ar, seguido pelo aumento no potencial, em virtude de uma nova formação e crescimento do filme superficial no meio de ensaio. Após estabilização do potencial que ocorre dentro de 12 horas, nota-se que os valores mais nobres foram obtidos no meio de menor concentração e os mais negativos no meio mais concentrado. Valores muito próximos foram obtidos para as duas concentrações intermediárias.

Os valores mais nobres de potencial obtidos em meios menos concentrados sugerem a formação de um filme mais protetor nestes meios em relação aos formados nas demais soluções. Estes resultados podem sugerir que o teor de cloreto no meio afeta as propriedades eletroquímicas da interface entre substrato e eletrólito. A maior frequência de oscilações em E_{ca} observada no meio correspondente a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, deve-se, provavelmente, à maior agressividade deste meio em relação ao óxido superficial formado, causando instabilidades no filme.

Ismail (2007) observou que no momento da imersão de cobre em meio $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl o potencial (E_{ca}), assume valores em torno de -200 mV (Ag/AgCl) e após oscilações nos sentidos de potenciais mais e menos negativos, estabilizava em valores de aproximadamente -220 mV (Ag/AgCl). Este comportamento foi atribuído à formação de espécies intermediárias como CuCl na superfície do eletrodo, conforme indicado na reação (4).

A solubilidade do CuCl é baixa, então ocorre precipitação na superfície do eletrodo, formando um filme de CuCl, que explica o deslocamento inicial no E_{ca} para valores menos negativos. O potencial torna-se mais negativo graças à formação de CuCl_2^- pela dissolução da camada precipitada, de acordo com a reação indicada em (8):

Figura 12- Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão de tubos de cobre em soluções com diversas concentrações de NaCl.

5.1.2 Polarização cíclica com taxa de varredura de 1 mV/s

Curvas de polarização típicas dos tubos de cobre ensaiados na solução de concentração de $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ e nas concentrações de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Nestas figuras nota-se também valores mais nobres de potencial de corrosão para as menores concentrações de NaCl ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$). As correntes de corrosão aumentaram e o potencial de corrosão diminuiu com o aumento na concentração de cloreto no meio mostrando o efeito deletério do íon cloreto nas propriedades eletroquímicas da interface óxido de cobre – eletrólito.

No meio de menor concentração ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$) foram obtidas densidades de corrente muito baixas (inferiores a 10^{-6} A/cm^2) do potencial de circuito aberto até potenciais de cerca de 200 mV, mostrando que o material apresenta-se passivo nessa faixa de potenciais. A partir deste potencial, nota-se um aumento elevado (cerca de 100 vezes) nos valores de densidade de corrente, atingindo valores da ordem de 10^{-4} A/cm^2 , quando então uma densidade de corrente praticamente constante (densidade de corrente limite) é estabelecida. Estes resultados indicam

a quebra do filme superficial responsável pela passividade da superfície, em potenciais de 200 mV. A densidade de corrente limite anódica (i_L) pode ser associada à formação de complexos de íons de cobre com cloreto (CuCl_2^-), conforme indicado na reação (8), na proximidade da interface substrato-eletrólito, cujo valor é limitado ou pela concentração de Cl^- ou de íons de cobre no meio. Durante a varredura de potencial no sentido de valores decrescentes de potencial, foram obtidos valores maiores de densidade de corrente, o que se deveu à remoção do filme óxido superficial na varredura inicial.

Figura 13 - Curva de polarização cíclica em eletrólito 0,012 mol L⁻¹ de NaCl. As setas indicam o sentido de polarização.

As curvas de polarização nos eletrólitos de concentrações correspondentes a 0,06 mol L⁻¹ e 0,12 mol L⁻¹, Figura 14, apresentaram potenciais de circuito aberto muito próximos e comportamentos eletroquímicos similares, com correntes típicas de materiais passivos desde o E_{ca} até potenciais de cerca de 30 mV a 40 mV; todavia maiores valores de densidade de corrente foram associados à solução de maior concentração. Observa-se também a tendência nestas soluções para o estabelecimento de i_L , cujo valor aumenta com a concentração de cloreto no meio, conforme seria esperado se esta estiver relacionada com a reação indicada em (8). O estabelecimento de i_L não é muito evidente para as soluções de 0,12 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹ devido a ter se adotado uma densidade de corrente máxima como limite para a reversão do sentido de polarização, e, estes valores limites foram atingidos em potenciais cada vez menores à medida que a concentração de cloreto no meio aumentou. Para a solução de maior concentração de cloreto (0,6 mol L⁻¹), uma densidade de corrente limite ou indicação de potencial de quebra da passividade foram sequer notadas, e o que se observou foi o grande

aumento de corrente em toda a faixa de polarização, desde o potencial de corrosão, atingindo-se rapidamente a densidade de corrente estabelecida como limite para reversão do sentido de varredura. Estes resultados mostram que o filme fino passivo na superfície interna do tubo de cobre apresenta baixa resistência neste meio de alta agressividade, sendo facilmente quebrado, provavelmente sobre toda a superfície, ao invés de localizadamente.

Conforme esperado, o potencial de quebra do óxido superficial diminuiu com o aumento na concentração de cloreto, sugerindo que estes íons favorecem a quebra do óxido protetor naturalmente formado sobre cobre.

As superfícies das amostras polarizadas nos meios de menores concentrações ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$) foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, após ensaios, e estas são mostradas na Figura 15.

Nota-se claramente a formação de precipitados nas superfícies ensaiadas o que se deve provavelmente à baixa solubilidade do CuCl . A maior quantidade de precipitados na superfície ensaiada em solução com menor concentração ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$) pode ser graças à formação de CuCl_2^- nos meios com maiores concentrações de cloreto, causando a dissolução da camada precipitada, de acordo com a reação indicada em (8).

Figura 14 - Curvas de polarização cíclica obtidas em $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl .

(a)

(b)

(c)

Figura 15 - Micrografia das superfícies internas das amostras de cobre após ensaio de polarização cíclica em eletrólito de cloreto de sódio nas concentrações de (a) $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$.

Apesar da quebra de passividade observada nas Figuras 13 e 14 não ser idêntica à do aço inoxidável, conhecida como potencial crítico de pite (E_{pite}), ou mesmo o potencial de quebra de passividade (E_{pb}) das ligas cuproníquel (Liberto et al., 2007), pode-se adotar o termo potencial de quebra para este caso em virtude dos resultados obtidos. Esta idéia é sustentada por Al-Kharafi & Shalaby (1985), que não considera o potencial de quebra de passividade do cobre como potencial crítico de pite, como é o caso do aço inoxidável imerso em meios cloretados.

Estudos a respeito da influência dos íons HCO_3^- frente a corrosão em tubos de cobre (Alhajji & Reda, 1996; Smialovska, 1986) também indicam que o material, quando polarizado em altas concentrações de HCO_3^- (igual ou maior a 160 ppm), apresenta um potencial de quebra de passividade que os autores chamam de tendência a pite, pois em meios contendo altas concentrações deste íon acontece a formação de uma camada protetora que tem uma alta probabilidade de falhar por pite, por causa da transição ativa-passiva. Já em meios menos concentrados, isto só ocorre em presença de agentes oxidantes como Fe^{3+} .

Outro aspecto das curvas de polarização cíclica ainda não comentado é a presença de histerese nas curvas correspondentes aos três meios de menor concentração e ausência de histerese no meio de maior concentração de cloreto. Segundo Rondelli et al. (1997), desenvolvimento de uma curva de histerese durante a varredura no sentido de potenciais decrescentes indica a ocorrência da corrosão localizada (por pite). A região da histerese caracteriza-se pelo crescimento dos pites nucleados no potencial crítico de pite (E_{pite}) e que não conseguiram se repassivar, mesmo para valores de potencial mais baixos que E_{pite} , durante a reversão no sentido de varredura. Quando as curvas nas duas direções, direta e reversa, praticamente se cruzam, tem-se a histerese, e é definido o potencial de proteção (E_p), abaixo do qual os pites nucleados são repassivados.

Na solução de maior concentração de cloreto ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) as curvas de polarização indicaram que mesmo no potencial de corrosão facilmente ocorreria a quebra do filme passivo além da ausência de uma densidade de corrente limite na faixa de potenciais do ensaio. Este resultado pode ser explicado pela maior instabilidade do filme de óxido formado nesta concentração de cloreto. A observação da superfície interna do tubo ensaiado neste meio por MEV confirmou estas indicações, como pode ser visto na Figura 16. Observa-se o ataque generalizado da superfície ensaiada neste último meio e a concentração muito baixa de produtos de corrosão precipitados na superfície.

Figura 16 – Micrografia da superfície interna do tubo de cobre após polarização em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio.

Yabuki & Murakami (2007) propôs uma concentração crítica de aproximadamente 2000 ppm de íons cloretos para a mudança de ataque localizado para generalizado, pois acima de 2000 ppm, a absorção destes íons aumenta abruptamente, e corresponderia à concentração em que os pites iniciados aumentariam de tamanho e se uniriam levando à corrosão generalizada.

5.1.3 Curvas de polarização anódica

Curvas de polarização anódica obtidas a partir do potencial de circuito aberto até sobretensões de cerca de 200 mV em relação ao potencial de circuito aberto foram também obtidas no vários eletrólitos usados e estas são mostradas na Figura 17.

Figura 17- Curvas de polarização anódica obtidas nos meios com várias concentrações de cloreto de sódio.

As curvas de Figura 17 permitem uma melhor distinção entre os comportamentos eletroquímicos nos vários meios de ensaio sendo úteis para comparar o efeito da concentração de cloreto na resistência à corrosão dos tubos de cobre. Estas curvas mostram que a taxa de corrosão i_{corr} aumentou e o valor de E_{corr} diminuiu com o aumento na concentração de cloreto. Valores de densidade de corrente anódica (i_a) e de potencial (E) para uma sobretensão de 50 mV em relação ao potencial de circuito aberto, em cada solução, foram estimados das curvas de polarização anódica e estes são apresentados na Tabela 4 e Figura 18.

Tabela 4 - Valores de E e i_a para sobretensão de 50 mV em cada um dos meios de ensaio usados neste estudo.

Concentração (mol L^{-1})	E (mV)	i_a (A/cm^2)
0,012	$27,0 \pm 16$	$1,5 \cdot 10^{-6} \pm 8 \cdot 10^{-7}$
0,06	$-40 \pm 9,2$	$1,8 \cdot 10^{-6} \pm 6,3 \cdot 10^{-7}$
0,12	$-60 \pm 14,5$	$5 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-6}$
0,6	-118 ± 15	$5 \cdot 10^{-5} \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$

Figura 18 - Valores de E e i_a para sobretensão de 50 mV em cada um dos meios de ensaio usados.

Os maiores valores de i_a foram, de fato, obtidos na solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, sendo da ordem de 10^{-5} A/cm^2 . Nas soluções de menor concentração ($0,012 \text{ mol L}^{-1}$) os valores de i_a foram muito baixos (ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em toda a faixa de polarização anódica, mostrando que para sobretensões de até cerca de 200 mV não ocorre tendência de quebra do filme passivo. Para as duas concentrações intermediárias ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$) os valores de potencial e de corrente foram muito próximos mas nota-se que o potencial de corrosão diminui e a densidade de corrente aumenta com o teor de cloreto no meio.

Szmialovska (1986) observou que a quebra da camada passiva sobre cobre era dependente da concentração de cloreto no meio embora este potencial não tenha sido bem definido em uma solução com concentração 1 mol L^{-1} de NaCl. Similarmente, neste trabalho não se observou um potencial definido de quebra do filme passivo na solução de maior concentração de cloreto ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$), o que pode ser relacionado ao ataque favorecido em soluções mais concentradas em cloreto causando o ataque generalizado da superfície metálica subjacente.

5.1.4 Polarização cíclica com taxa de varredura de 0,1 mV/s

As curvas de polarização cíclicas foram também obtidas com taxa de varredura de 0,1 mV/s uma vez que se pretendia obter informações do comportamento eletroquímico do material sob investigação em condições mais próximas das estacionárias e comparar estes resultados com os obtidos em taxa de varredura mais elevada (1 mV/s). As curvas de polarização obtidas com 0,1 mV/s são apresentadas nas Figuras 19 e 20.

Apesar de se observar a mesma tendência que foi observada para a taxa de varredura de 1 mV/s, ou seja, de aumento de corrente e diminuição do potencial com o aumento da concentração de cloreto, algumas diferenças foram notadas como, por exemplo, o estabelecimento de uma densidade de corrente limite maior e em potenciais menores do que os obtidos no ensaio com maior taxa de varredura e a ausência de um potencial indicativo de quebra da película passivadora. Estes resultados podem ser explicados pelo maior tempo de polarização associado à menor taxa de varredura possibilitando o aumento na concentração de íons de cobre na interface metal-eletrólito. Isto também é favorecido pela quebra do filme passivo que acaba ocorrendo em potenciais mais baixos na taxa de varredura menor.

A comparação das curvas de polarização obtidas nas duas taxas de varredura adotadas permite também verificar a ocorrência de pequenos picos de corrente nas curvas de polarização obtidas a 0,1 mV/s nas soluções de concentrações correspondentes a 0,06 mol L⁻¹ e 0,12 mol L⁻¹, conforme indicado na Figura 20.

Os diagramas de Pourbaix mostrados nas Figuras 21 a 23 para cobre em diferentes concentrações de cloreto ajudam a explicar as curvas de polarização das Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Curva de polarização cíclica obtida em solução 0,012 mol L⁻¹ de NaCl com taxa de varredura de 0,1 mV/s. As setas indicam o sentido de polarização.

Figura 20 - Curvas de polarização cíclicas obtidas nos eletrólitos 0,06 mol L⁻¹, 0,12 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹ de NaCl com taxa de varredura de 0,1 mV/s.

Figura 21 – Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto da ordem de 10⁻² mol L⁻¹. Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de 0,012 mol L⁻¹ de cloreto (King, 2001).

Figura 22 – Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto da ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de 0,06 e 0,12 mol L^{-1} de cloreto (King, 2001).

Figura 23 – Diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto de 10^0 mol L^{-1} . Usado na analogia dos resultados obtidos nas concentrações de 0,6 mol L^{-1} de cloreto (King, 2001).

O diagrama de Pourbaix da Figura 21 foi considerado o mais adequado para analogia com a curva de polarização obtida em meio de 0,012 mol L^{-1} por se referir a uma solução com a concentração mais aproximada à deste meio de ensaio. Considerando o potencial de circuito

aberto da amostra de cobre neste meio como de aproximadamente 0 mV vs. Ag/AgCl e o pH da solução de ensaio (aproximadamente 6,5) o diagrama da Figura 21 indica que a espécie estável e que causa a passivação da amostra neste meio é o Cu_2O . Nota-se também neste diagrama que pequenos aumentos de potencial conduzem o sistema para a região de estabilidade dos íons de cobre, o que explica o aumento constante de corrente com o potencial observado na curva de polarização da Figura 19, indicando a transição do estado passivo para o ativo.

Os diagramas das Figuras 21 e 22 mostram que o aumento da concentração de cloreto de 10^{-2} para $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ favorece a formação do precipitado de $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atacamita). Para meios com pH em torno de 6,3, a região de estabilidade deste precipitado ocorre em potenciais da ordem ou superiores a 0 mV vs. Ag/AgCl. É possível, portanto, que os picos que ocorrem em potenciais de cerca de 50 mV vs Ag/AgCl nas curvas de polarização em meios com 0,06 e 0,12 mol L^{-1} de cloreto, deva-se à formação deste tipo de precipitado. O rápido aumento de corrente imediatamente após o pico de corrente pode também ser explicado com base no diagrama de Pourbaix da Figura 22, pela precipitação do $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atacamita) a qual ocorre segundo a reação (9), causando o abaixamento de pH na região próxima à interface metal-eletrólito e que leva a superfície para uma região de estabilidade dos íons Cu^{2+} , ou seja, de corrosão.

Na solução de maior concentração de cloreto, o potencial de circuito aberto medido foi bem mais negativo do que nas demais soluções, sendo este da ordem de -200 mV vs. Ag/AgCl. Adotando-se o diagrama de Pourbaix da Figura 23 como o mais próximo da concentração de maior concentração, tem-se a região de estabilidade do complexo CuCl_2^- em toda a faixa de potenciais varrida neste meio (pH 5,8), o que explica o aumento contínuo de corrente observado durante a polarização e o ataque generalizado da superfície das amostras imersas neste meio.

5.1.5 Observação da superfície das amostras, antes e após ensaios eletroquímicos.

A superfície interna das amostras de tubos de cobre usadas neste estudo foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após os ensaios eletroquímicos de polarização, e estas são mostradas nas figuras apresentadas a seguir.

A Figura 24 mostra a superfície interna do tubo de cobre que não foi ensaiada. Nota-se a presença de marcas profundas provenientes do mandril, ferramenta usada no processo de

fabricação dos tubos. Este tipo de marca é comum em qualquer processo de fabricação de tubos trefilados.

Figura 24 - Micrografia da superfície interna de tubo de cobre que não foi ensaiado.

A presença de grande quantidade de precipitados, provavelmente de cloreto de cobre (CuCl), foi notada na superfície das amostras ensaiadas em solução $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , Figura 25, os quais estavam apenas depositados na superfície e não apresentaram aderência ao substrato. Estes precipitados foram facilmente removidos, por limpeza ultrasônica, após a qual a superfície ficou com o aspecto mostrado na Figura 26.

Figura 25 - Micrografia da superfície da amostra após polarização em solução de $0,012 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 26 - Mesma superfície apresentada na Figura 24 após a remoção em ultrassom dos produtos de corrosão.

Comparação das superfícies mostradas nas Figuras 24 e 26, apesar da diferença de aumento utilizada, permite observar que ocorreu ataque corrosivo da superfície durante a polarização resultando em abrandamento das ranhuras resultantes do processo de trefilação. Alguns produtos precipitados pequenos permaneceram na superfície do tubo após a limpeza em ultrassom, revelando boa aderência.

A superfície dos tubos ensaiados em solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl também apresentava grande quantidade de precipitados após polarização, como mostram as Figuras 27 e 28.

Figura 27- Micrografia da superfície interna do tubo de cobre polarizada em solução $0,06 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl.

Figura 28 - Micrografia da superfície interna da amostra polarizada em solução $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. (a) Círculos salientam regiões s onde a precipitação não ocorreu homogeneamente. (b) magnificação de uma das regiões mostrando três áreas diferentes correspondentes a (1) camada de óxido de cobre, (2) cobre, e (3) depósitos de sais de cloreto em formato globular.

Observa-se que a morfologia dos produtos formados nesta solução é bem diferente daqueles formados na solução de menor concentração, o que sugere que se trata de outro tipo de produto de corrosão. Conforme indicado no diagrama de Pourbaix para cobre em soluções com concentrações de cloreto da ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, há tendência à formação do $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, segundo reação (9). Nota-se também que a formação desses produtos não ocorreu de forma homogênea sobre toda a superfície, observando-se a presença de regiões onde o substrato de cobre ficou exposto e regiões cuja análise por EDS sugere a presença de óxido de cobre. O diagrama de Pourbaix da Figura 22 mostra que há apenas uma estreita região de estabilidade do precipitado $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, sendo esta região circundada por regiões de estabilidade do óxido de cobre e regiões onde a corrosão do cobre é que é a reação favorecida, o que explica a presença de regiões com características variadas sobre uma mesma

amostra. Pequena variação localizada de pH na superfície pode deslocar o equilíbrio da reação sobre aquela região particular.

Srivastara (2005) identificou na superfície de um tubo de cobre que foi imerso em meio de cloreto, produtos com a morfologia similar à da Figura 28 e concluiu que na superfície ensaiada ocorreu quebra de passividade do filme.

A superfície de uma das amostras ensaiadas na solução de maior concentração $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ foi observada por MEV após o ensaio e esta é mostrada na Figura 29. Nota-se nesta Figura a ausência de precipitados e que ocorreu o ataque intenso e generalizado da superfície, com a eliminação parcial das ranhuras resultantes do processo de trefilação. As amostras de cobre ensaiadas neste meio foram polarizadas até um limite de corrente estabelecido o qual correspondeu ao potencial de aproximadamente 0 mV (Figura 20). Segundo o diagrama da Figura 23, a faixa de polarização varrida com esta amostra corresponde à região de estabilidade da corrosão, com formação de CuCl_2^- . Análise por EDS da região atacada indicou apenas a presença de cobre e um pequeno pico de oxigênio.

Estes resultados confirmam os apresentados anteriormente que indicaram maior tendência ao ataque generalizado da superfície das amostras ensaiadas no meio de maior concentração de cloreto. Os menores potenciais de corrosão obtidos nesse meio sugerem que o ataque da camada passiva de óxido de cobre ocorre já no potencial de circuito aberto, mostrando o efeito deletério dos íons cloreto sobre o óxido, o que é apoiado pela ausência de um potencial definido de quebra do filme passivo. Os resultados indicam, portanto a maior dificuldade de manutenção de um filme passivo (Cu_2O), contínuo e protetor em soluções com altos teores de cloreto o que pode resultar em um ataque generalizado da superfície. Esta característica pode ser considerada positiva do ponto de vista de corrosão, considerando-se que um ataque uniforme é preferível a um ataque localizado que geralmente leva à perfuração rápida do material metálico.

Zhang et al., (2002) obteve a estrutura semelhante à da Figura 29, com poros por toda a superfície de cobre, após 30 dias de imersão em meio com alta concentração de cloreto, no qual ocorreu um processo de corrosão generalizada.

Conforme mencionado previamente, Smialovska (1986) não identificou um potencial de pite para cobre ensaiado em meio de concentração 1 mol L^{-1} , enquanto potenciais de pite foram determinados para soluções com menores concentrações de cloreto.

Figura 29 - Micrografia da superfície da amostra polarizada em 0,6 mol L⁻¹ de NaCl.

5.2. Estudo da influência do acabamento superficial

Conforme já mencionado na introdução desta dissertação, o acabamento superficial de tubos de cobre tem geralmente a finalidade de remoção do carbono presente nos óleos de trefilação para se atingir o limite estabelecido pela norma. Com o objetivo de avaliar o efeito da condição superficial na resistência à corrosão de tubos de cobre, foram realizados dois tipos de ensaios, ensaios eletroquímicos em laboratório, e ensaio em “loop” que foi construído especificamente para este estudo.

5.2.1 Ensaios Eletroquímicos e Observação da Superfície

Os ensaios eletroquímicos realizados foram curvas de polarização cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, estes últimos com amostras de tubo de cobre que permaneceram expostas no loop durante 1 ano. As superfícies das amostras ensaiadas foram também observadas com microscópio eletrônico de varredura para investigar o efeito do ataque corrosivo na morfologia destas.

5.2.1.1 Curvas de Polarização

Inicialmente foram obtidas curvas de polarização anódica com a finalidade de selecionar uma concentração de cloreto de sódio que fosse seletiva para avaliar o efeito do acabamento superficial, ou seja, que possibilitasse a distinção entre o comportamento eletroquímico de amostras com diferentes acabamentos. Os acabamentos testados corresponderam ao tubo sem tratamento, ao tubo desengraxado e ao tubo jateado. Foram

ensaiadas também amostras de tubo recozido, mas como este tratamento também tem efeito na recristalização do material, foi estudado em item separado.

O meio que se mostrou mais conveniente entre os testados para o estudo do efeito do tratamento superficial no comportamento frente à corrosão foi o de concentração correspondente a $0,12 \text{ mol L}^{-1}$, cujas curvas de polarização são mostradas na Figura 30, onde são comparados dois tipos de acabamento, especificamente amostras sem tratamento e desengraxadas. São comparados apenas dois acabamentos para possibilitar uma melhor comparação entre as curvas. Para concentrações inferiores ou superiores, os meios não mostraram boa seletividade.

Figura 30 - Curvas de polarização para tubos de cobre sem tratamento e desengraxados obtidas em solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl

Entre os dois tipos de acabamento apresentados nesta Figura, nota-se que maiores densidades de corrente de corrosão foram associadas ao tubo sem tratamento, embora o formato das curvas tenha apresentado algumas similaridades, mas também diferenças. Um pico anódico é mais bem definido nas amostras desengraxadas, o que pode ser explicado pela maior dificuldade de precipitação de produtos de corrosão nas amostras sem tratamento, que apresentavam um filme de óleo superficial resultante da operação de trefilação. A presença desses produtos na superfície deve ter também influenciado nas maiores densidades de

corrente observadas na varredura no sentido reverso relacionadas com as amostras sem tratamento.

A Figura 31 compara as curvas de polarização dos tubos jateados e os tubos sem tratamento. Valores muito próximos de densidade de corrente foram obtidos para estes dois tipos de acabamento superficial.

Figura 31 - Curvas de polarização de tubos de cobre sem tratamento e jateado, obtidas em $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl

Análise do teor de carbono na superfície dos tubos com os acabamentos usados neste trabalho, incluindo-se também os tubos recozidos, foi realizada conforme norma BS EN 723 e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de carbono superficial nos tubos segundo acabamentos testados.

Tipo de acabamento	Carbono superficial total (mg/dm^2)	Desvio padrão
Sem tratamento	1,300	$\pm 0,100$
Jateado	0,133	$\pm 0,016$
Recozido ($630^\circ\text{C}/7,5 \text{ m/h}$)	0,064	$\pm 0,013$
Desengraxado (trefilado)	0,055	$\pm 0,010$

Com base nos valores apresentados na Tabela 5 e Figuras 30 e 31, o teor de carbono aparentemente teve efeito prejudicial quando se comparam as amostras sem tratamento e desengraxadas, mas este efeito não é verificado quando se comparam amostras sem tratamento e jateadas. Nota-se que o teor de carbono na superfície é diminuído em cerca de 10 vezes pelo jateamento, e se este fosse o único fator de efeito na resistência à corrosão, amostras com este último tipo de acabamento deveriam apresentar densidades de corrente sensivelmente menores, o que de fato não ocorreu. Deve-se ressaltar, todavia, que o jateamento da superfície metálica com partículas abrasivas resulta em maior ativação da mesma além de causar aumento na área superficial exposta ao meio corrosivo pelo aumento na rugosidade da superfície. Estes resultados indicam, portanto, que além do teor de carbono na superfície, outros fatores também afetam a resistência à corrosão da mesma e estes também devem ser levados em conta na análise dos resultados.

Li (2006) estudou o efeito da rugosidade no cobre e concluiu que superfícies mais rugosas têm velocidades de corrosão maiores quando comparadas com superfícies mais lisas.

A Figura 32 compara as curvas de polarização de amostras dos tubos recozido e desengraxados, os quais, segundo a Tabela 5, apresentam superfícies com teores de carbono muito próximos.

Figura 32 - Curvas de polarização para tubos de cobre recozidos e desengraxados obtidas em solução 0,12 mol L⁻¹ de NaCl

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram comportamento praticamente coincidente para as amostras com teores de carbono na superfície muito próximos. Estes resultados sugerem que o teor de carbono superficial é um fator de grande importância na resistência à corrosão de tubos de cobre, independentemente da forma adotada para a sua remoção da superfície, após o processo de fabricação de tubos. Estes resultados também indicam que o tratamento de recozimento não tem efeito significativo na resistência à corrosão, uma vez que o tubo desengraxado apresenta superfície com tensões residuais resultantes do processo de trefilação.

A Figura 32 também mostra um potencial típico de quebra de passividade em torno de 30 mV nas curvas de polarização para os tubos desengraxados ou recozidos. Nota-se também que o potencial de repassivação para os tubos com estes acabamentos, que é o potencial onde ocorre o cruzamento da curva no sentido reverso com o do direto, foi muito próximo. Segundo os resultados do presente trabalho, as tendências à repassivação destes dois tipos de acabamento seriam praticamente as mesmas.

Cahoon et al. (1975) explica que a diferença entre o potencial crítico de quebra do filme passivo e o potencial de proteção ($E_{br} - E_p$), ou seja, a área da histerese formada na curva de polarização, representa a capacidade do material se repassivar após passar por um processo de corrosão ativa no interior do pite.

5.2.1.2 Observação da superfície

A observação das superfícies após ensaios de polarização permitiu observar que no caso dos tubos recozidos, desengraxados e sem tratamento, ocorreu ataque localizado, Figura 33, enquanto nas amostras jateadas o ataque corrosivo ocorreu de forma generalizada sobre toda a superfície ensaiada, Figura 34.

O impigimento da granalha do processo de jateamento elimina as marcas do processo de trefilação (Figura 34 (a)) e forma sulcos na superfície, que se assemelham com escamas de peixe, os quais desaparecem nas amostras polarizadas (Figura 34 (b)).

Na superfície de todas as amostras ensaiadas foi observada a presença de produtos de corrosão precipitados, os quais foram removidos por limpeza em ultrassom. Estes produtos apresentaram maior aderência nas amostras recozidas, para as quais o tempo necessário de limpeza ultrasônica foi maior que para os demais tipos de acabamento.

Figura 33 - Micrografia da superfície de amostra de tubo sem tratamento após polarizado em 0,12 mol L⁻¹ de NaCl.

(a)

(b)

Figura 34 - Micrografias da superfície de amostra de tubo jateado (a) antes e (b) após polarização em solução 0,12 mol L⁻¹ de NaCl.

As mais altas densidades de correntes foram associadas às amostras jateadas e sem tratamento, em particular as jateadas, o que já foi relacionado à também maior rugosidade desta superfície em relação aos outros acabamentos testados. Li (2005) observou aumento da velocidade de corrosão com o aumento da rugosidade no cobre.

Os resultados do presente trabalho indicam que o teor de carbono superficial de fato afeta o comportamento de resistência à corrosão da superfície interna de tubos de cobre, mas outros fatores, como rugosidade e ativação superficial, que podem ser originados do tratamento adotado para remoção de resíduos de óleos do processo de fabricação, também afetam a propriedade de corrosão. Estes resultados não concordam com as observações feitas por Fujii (1984). Segundo este último autor, o carbono residual não tem efeito marcante sobre a resistência à corrosão por pite de tubos de cobre, pois, tubos com alto teor de carbono ($0,45 \text{ mg/dm}^2$) e tubos com baixo teor de carbono ($0,05 \text{ mg/dm}^2$) apresentaram pites no mesmo potencial, quando expostos por 130 dias em um meio contendo 2 ppm de cloro residual em água mole.

5.2.2 Resultados obtidos no circuito fechado

Amostras dos tubos com os quatro tipos de condição superficial adotadas foram expostas durante um ano em circuito fechado construído para simular condições mais próximas das encontradas na prática durante o uso dos tubos de cobre estudados neste trabalho.

Após um ano de ensaio, amostras destes tubos foram removidas e suas superfícies internas foram observadas, as espessuras de suas camadas de óxido estimadas e o comportamento eletroquímico destas superfícies com produtos de corrosão foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.2.2.1 Análise Visual

As Figuras 35 e 36 mostram a superfície interna dos tubos de cobre ensaiados por um ano no circuito fechado. Após esse período de ensaio todos os tubos apresentaram uma camada de produtos de corrosão de cor esverdeada. A literatura (Campbell, 1971) cita que estas camadas de cores esverdeadas, na maioria das vezes, são compostas de malaquita. Foram detectados em maiores teores os elementos Ca, Cu, O, Si e Al e, em menores teores, os elementos Zn e Fe. O alumínio tem origem no sulfato de alumínio adicionado no tratamento d'água, e os elementos silício e cálcio são provenientes da água. O zinco e o ferro são oriundos

das tubulações das concessionárias fornecedoras de água, que são, na maioria das vezes, de materiais ferrosos galvanizados.

Foi possível também visualizar uma camada de produtos de cor marrom/castanha, formada logo abaixo da camada esverdeada, que a literatura classifica como uma camada de óxido cuproso (Pourbaix, 1974).

No tubo recozido, os produtos de corrosão mais externos apresentavam menor aderência e que se destacavam mais facilmente do substrato, o que foi atribuído à presença destes em maior quantidade quando comparados aos outros acabamentos. O acabamento desengraxado apresentou produtos de corrosão um pouco mais porosos que o acabamento jateado.

A observação à vista desarmada da superfície interna de todos os tubos ensaiados permitiu notar o desenvolvimento de um pite, apenas na superfície de uma das amostras ensaiadas sem tratamento, conforme ilustra a Figura 37.

(a)

(b)

(c)

Figura 35 – Superfície interna de tubos de cobre (a) sem tratamento, (b) desengraxado, (c) jateado, após um ano de ensaio em circuito fechado.

Figura 36 – Superfície interna de tubs de cobre recozido após um ano de ensaio em circuito fechado.

Figura 37 – Pite se desenvolvendo na superfície interna de amostra de tubo de cobre ensaiado na condição sem tratamento.

5.2.2.2 Observação das superfícies por MEV

As morfologias dos produtos de corrosão formados durante um ano de exposição às condições descritas no item 4.2.3.2, foi analisada por MEV e estas são mostradas nas Figuras 38 e 39, para amostras antes e após a limpeza ultrasônica.

Figura 38 - Morfologia da superfície de tubo de cobre após um ano de ensaio em circuito fechado, ensaiados nas condições. (a) sem tratamento, (b) desengraxado. Micrografias à esquerda correspondem a amostras antes de exposição em ultrassom e à direita, após imersão em banho ultrasônico.

Os produtos de corrosão formados sobre a amostra sem tratamento apresentam-se heterogeneamente distribuídos, o que acaba resultando na ausência de uniformidade da superfície. Melhor distribuição dos produtos de corrosão é observada para amostras desengraxadas, porém as porosidades observadas nesta camada acabam por resultar em irregularidades também na superfície com formação de cavidades, geralmente rasas. A morfologia dos produtos de corrosão sobre as amostras desengraxadas apresenta maior uniformidade, embora sejam também observadas algumas regiões de defeitos, que devem ser consequência da presença dos sulcos/ranhas provenientes do processo de trefilação e que acabam afetando a morfologia do produto formado.

Figura 39 - Morfologia da superfície de tubo de cobre após um ano de ensaio em circuito fechado, ensaiados nas condições. (a) jateado, (b) recozido. Micrografias à esquerda correspondem a amostras antes de exposição em ultrassom e à direita, após imersão em banho ultrasônico.

As Figuras 38 e 39 mostram morfologias muito diversas dependendo do tipo de acabamento superficial da amostra ensaiada. Na superfície do tubo sem tratamento nota-se a presença de produtos na forma de placas de grande tamanho e que aparentemente estão prestes a se destacar da superfície, provavelmente devido à presença do óleo resultante do processo de fabricação, dificultando a aderência com o substrato.

A camada de produtos de corrosão formada sobre as amostras recozidas apresentou trincas provavelmente devido a tensões resultantes do grande volume de produtos de corrosão formados. A morfologia dos produtos é bastante irregular. A limpeza em ultrassom resultou na remoção dos produtos mais externos revelando uma maior homogeneidade da camada remanescente e maior cobertura do substrato.

A morfologia da superfície da amostra ensaiada na condição jateada mostra uma camada irregular e porosa, com baixa aderência sendo removida durante a limpeza ultrasônica, e que após remoção revela irregularidades superficiais, na forma de porosidades.

Para medir a espessura da camada de produtos de corrosão, amostras dos tubos com diâmetro externo de 15 mm foram embutidas em baquelite e lixadas com papel de carbetto de

silício nas granas 320, 600, e 1200, depois limpas em ultrasom e álcool por 10 minutos. O método utilizado para determinar onde começava e acabava a camada de produtos de corrosão foi a diferença de oxigênio detectada por EDS, da seguinte maneira: varria-se a amostra do sentido metal-baquelite, e quando o teor de oxigênio aumentava, este era o local de início da camada de produtos de corrosão; quando o teor de oxigênio e cobre diminuía, era considerado o final da camada de óxido. Este método foi considerado preciso, pois a diferença do teor de oxigênio detectada na região do metal quando comparada com o teor detectado na região da camada de produtos de corrosão era muito grande. Como nos ensaios de laboratório, os acabamentos influenciaram na morfologia dos produtos de corrosão das superfícies expostas. As Figuras 40 e 41 apresentam micrografias da seção transversal dos tubos mostrando a interface substrato metálico – camada de produtos de corrosão – baquelite. A espessura média para a camada de produtos sobre as superfícies com os diversos acabamentos testados foi estimada e os valores médios e desvio desses, são mostrados na Tabela 6. Nota-se irregularidades na superfície externa do substrato de cobre nas condições sem tratamento e jateado, resultantes dos defeitos introduzidos pelo processo de fabricação (tubo sem tratamento) ou de tratamento da superfície (tubo jateado).

Figura 40 – Micrografia da seção transversal de tubos ensaiados em circuito fechado durante um ano mostrando a camada de produtos de corrosão e estimativa de sua espessura. (a) sem tratamento (b) jateado.

Figura 41 – Micrografia da seção transversal de tubos ensaiados em circuito fechado durante um ano mostrando a camada de produtos de corrosão e estimativa de sua espessura. Tubo (a) desengraxado (b) recozido.

Tabela 6 – Espessuras médias da camada de produtos de corrosão formados durante 1 ano de exposição no circuito fechado sobre a superfície interna de tubos de cobre com diversos acabamentos.

Tipo de acabamento	Espessura média (μm)
Sem tratamento	(15,7 ± 4,0)
Jateado	(19,8 ± 2,4)
Desengraxado	(29,2 ± 5,1)
Recozido	(38,7 ± 6,8)

Os resultados da Tabela 6 mostram que as maiores espessuras de camada de produtos foram associadas com os tratamentos que também resultaram nos menores teores de carbono total na superfície. O recozimento da superfície para remoção de óleo favorece de maneira particular o crescimento da camada superficial. A maior espessura desta última leva a formação de trincas superficiais e a perda de aderência das camadas mais externas. Superfícies com sujidades e/ou oleosidades, por sua vez, dificultam o crescimento da camada de produtos superficiais. Os resultados desta Tabela mostram que os tubos jateados apresentaram em sua superfície camada com espessura comparativamente baixa, apesar dos resultados eletroquímicos terem indicado uma maior atividade eletroquímica na superfície deste tipo de amostra.

A morfologia dos produtos de corrosão sobre as amostras sem tratamento apresentava-se como bolas de algodão. Na região mais descoberta do substrato, observou-se o desenvolvimento de pequenos pites, conforme ilustra a Figura 42.

Figura 42 – Pites observados na região com menor concentração de produtos de corrosão das amostras ensaiadas durante 1 ano em circuito fechado na condição sem tratamento.

Os resultados obtidos, tanto pela análise visual macroscópica quanto pela observação microscópica por MEV, sugerem que as amostras ensaiadas por um ano em circuito fechado na condição sem tratamento apresentam maior tendência à corrosão por pite que aquelas com os outros tratamentos testados.

5.2.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O comportamento eletroquímico de amostras com os vários tipos de acabamento e que foram ensaiadas durante um ano no circuito fechado, período no qual se desenvolveu uma camada de produtos de corrosão em suas superfícies, foi avaliado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 43 compara os diagramas de Nyquist e de Bode para amostras com os três tipos de acabamento, sem tratamento, desengraxe, e jateamento.

Os resultados da Figura 43 mostram menores impedâncias para as amostras jateadas em comparação às amostras com os outros tipos de tratamento. Apesar da menor impedância das amostras jateadas, estas não foram associadas com as menores espessuras de camada de produtos de corrosão, indicando características pobres de proteção da camada formada. Observa-se que a superfície das amostras jateadas apresentou-se altamente deformada e rugosa, características estas provenientes do próprio tratamento de jateamento, como pode ser confirmado por observação das Figuras 39 e 40. As irregularidades superficiais interferem na morfologia da camada de produtos de corrosão, favorecendo o desenvolvimento de porosidades que diminuem a característica de proteção que esta confere ao substrato. Os resultados deste trabalho indicam que a rugosidade superficial gerada pelo tratamento de jateamento não é adequada para a propriedade de resistência à corrosão da superfície interna dos tubos de cobre.

Suzuki (1983) cita que a porosidade existente na camada de óxido metálico favorece a concentração de ânions, como por exemplo, de íons cloretos. Estes íons, provenientes do seio da solução, penetram nos poros da camada de óxido e deslocam os íons OH^- e, gradualmente, íons cloretos se acumulam nos poros. Portanto há de ser esperar que a rugosidade gerada por este tratamento leve a criação de poros onde os íons agressivos ao óxido de cobre, como Cl^- , ficam acumulados. Com o acúmulo dos íons cloreto na camada de produtos de corrosão aumenta a instabilidade do filme de óxido cuproso e, dependendo da quantidade deste íon pode ocorrer ataque localizado ou ataque generalizado da superfície.

A Figura 44 mostra várias áreas da superfície da amostra ensaiada em circuito fechado na condição jateado, com ataque corrosivo que parecem estar associados a regiões de defeitos do substrato, os quais favorecem o acúmulo de íons corrosivos.

(a)

(b)

Figura 43 – Diagramas (a) de Nyquist e (b) de ângulo de fase de Bode para amostras com diferentes tipos de acabamento superficial e ensaiadas no circuito fechado durante um ano.

Figura 44 – Regiões onde ocorreu ataque corrosivo da superfície interna do tubo jateado ensaiado durante 1 ano em circuito fechado. Superfície observada após a remoção mecânica dos produtos de corrosão.

Os formatos dos diagramas de impedância para as amostras jateadas foram similares ao das desengraxadas, com maiores impedâncias associadas a estas últimas. Os maiores ângulos de fase de Bode na região de altas frequências para estas últimas sugerem uma camada mais espessa, o que de fato ocorreu (vide Tabela 6), e os ângulos de ligeiramente maiores nas baixas frequências para a amostra desengraxada indica que a camada sobre esta amostra confere mais proteção à corrosão do que a formada sobre a jateada. Estes resultados sugerem que o desengraxe é um método mais apropriado de preparação da superfície dos tubos de cobre para a propriedade de resistência à corrosão, além de resultarem menores teores de carbono total na superfície (Tabela 5).

O que não se esperava era a obtenção dos maiores valores de impedância para as amostras sem tratamento. Deve-se ressaltar ainda que estas foram as amostras que apresentaram as menores espessuras de camada de produtos de corrosão formados durante ensaio no circuito fechado. Uma explicação para este resultado é a da proteção anti-corrosiva causada pela camada de óleo superficial atuando como uma barreira entre o substrato e o meio corrosivo, e retardando a atividade química da superfície. É possível imaginar que a camada de lubrificante que fica na superfície do tubo após o processo de fabricação pode oferecer alguma resistência à corrosão. Os maiores ângulos de fase nas altas frequências para este tipo de amostra em comparação às desengraxadas e às jateadas, apesar da menor espessura da camada de produtos de corrosão associada a esta, apóia esta hipótese.

Os resultados deste trabalho são apoiados por Mattsson & Fredriksson (1968) e Devroey (apud Al-Kharafi, 1995) que sugeriram que tubos duros e sem tratamento da superfície têm maior resistência à corrosão devido à presença de resíduos de óleos utilizados no processo de trefilação, os quais devem proporcionar proteção contra a corrosão do tubo de cobre. Na Suécia é utilizado o tubo duro sem tratamento como forma de evitar a corrosão.

O efeito do tratamento de recozimento na resistência à corrosão foi analisado por comparação com o das amostras desengraxadas por ambas as superfícies apresentarem teores de carbono próximos, ao final do tratamento. Os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para estes dois tipos de acabamento são mostrados na Figura 45.

Maiores impedâncias foram relacionadas com as amostras recozidas bem como maiores ângulos de fase, particularmente nas altas frequências. Esta última característica deve-se à maior espessura do óxido sobre esta amostra enquanto as maiores impedâncias e maiores ângulos de fase nas baixas frequências indicam maior resistência à corrosão do substrato. Uma camada mais compacta que fosse formada sobre a superfície recozida poderia explicar estes resultados. De fato, a observação da Figura 41 sugere que, apesar de a camada de produtos de corrosão sobre a amostra recozida ser mais espessa, esta também parece ser mais compacta que a sobre o material apenas desengraxado. Uma das possíveis razões para a formação de uma camada mais compacta e mais protetora sobre as amostras recozidas pode ser pela maior homogeneidade da superfície uma vez que o tratamento de recozimento diminui o efeito da atividade química associada às regiões de deformação causadas pelos processos de fabricação dos tubos.

(a)

(b)

Figura 45 – Diagramas (a) de Nyquist e (b) de ângulo de fase de Bode para amostras desengraxadas ou recozidas e ensaiadas no circuito fechado durante um ano.

5.3 Considerações gerais

Os resultados apresentados para o estudo do efeito do teor de cloreto na resistência à corrosão sugerem a mudança de mecanismo de ataque corrosivo localizado para generalizado quando a concentração de NaCl é elevada de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 46 (a) mostra a superfície interna de uma amostra de cobre polarizada em solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, observando-se a formação de produtos de corrosão em algumas regiões da superfície, enquanto parte desta permanece praticamente intacta. Por outro lado, apenas ataque generalizado da superfície e ausência de produtos de corrosão depositados foram identificados na amostra polarizada no meio de maior concentração ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$), indica ataque como indicado na Figura 46 (b).

Os resultados do presente trabalho referentes ao efeito da condição superficial na resistência à corrosão de tubos de cobre indicam que os tratamentos que resultam em maior eliminação do teor de carbono na superfície, produzem superfícies com maior resistência à corrosão. Estes resultados também mostram que os efeitos colaterais dos tratamentos superficiais na resistência à corrosão devem ser considerados. Por exemplo, embora o tratamento de jateamento reduza o teor de carbono superficial, este também causa o aumento da rugosidade e a introdução de defeitos na superfície, os quais, por sua vez, resultam em sua ativação e diminuição da resistência à corrosão, que pode ocorrer de forma localizada ou generalizada. Ao mesmo tempo, os resultados chamaram a atenção para a resistência à corrosão comparativamente elevada das amostras ensaiadas na condição sem tratamento, levando à suposição que o óleo residual do processo de trefilação, ao ser deixado sobre a superfície dos tubos, pode proporcionar proteção contra a corrosão do substrato, atuando como barreira parcial entre o substrato e o meio corrosivo.

A literatura indica que o filme de carbono só influencia na corrosão por pite em águas duras, frias e de tubos que foram recozidos (Campbell, 1971; Gentil, 2003; BS EN 12502-2, 2004; Royuela & Otero, 1993; Al-Kharafi & Shalaby, 1995, Fujii 1984). Todavia, os resultados do presente trabalho não apóiam esta indicação, uma vez que utilizou-se água mole e aquecida e só se identificou um pite em uma das amostras ensaiadas durante um ano em circuito fechado, sendo esta amostra foi ensaiada na condição sem tratamento, ou seja, com os teores mais elevados de carbono na superfície.

Sato (Sato apud Al-Kharafi & Shalaby, 1995) também propõe que a susceptibilidade de tubos duros a desenvolverem processo corrosivo é altamente independente da presença do

filme de carbono nessa superfície, mas depende da energia armazenada nos contornos de grão. devido ao processo de fabricação, que é um dos fatores que pode ativar o processo de corrosão. Entretanto, são necessários maiores estudos para a compreensão da participação da microestrutura na resistência à corrosão de tubos de cobre, podendo ser este tema objeto de estudo futuro.

Embora tenham sido empregados tubos de diâmetros diferentes na construção do circuito fechado, para investigação da influência da velocidade de circulação da água no processo de corrosão, este efeito não foi verificado pela observação da superfície de todos os tubos ensaiados por MEV. Concluiu-se, portanto que este parâmetro não tem influência significativa na resistência à corrosão de tubos de cobre nas condições testadas.

(a)

(b)

Figura 46 - Micrografia da superfície interna de tubo de cobre após polarização em solução de (a) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

1. Os resultados apresentados no presente trabalho mostraram que o teor de cloreto no meio tem influência significativa na resistência à corrosão da superfície interna de tubos de cobre. A taxa de corrosão aumentou e o potencial de corrosão do cobre diminuiu com o aumento no teor de cloreto no meio.
2. A influência do cloreto na resistência à corrosão do cobre depende da concentração dos íons cloreto no meio, observando-se pouca variação no comportamento eletroquímico do cobre em soluções com teores entre $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto grande alteração foi observada quando aumentou-se o teor de cloreto para $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.
3. O teor de cloreto no meio pode alterar o tipo de mecanismo de corrosão atuante na superfície do cobre. Em baixas concentrações de cloreto observou-se maior tendência ao ataque localizado, enquanto para a maior concentração testada ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) há tendência apenas para ataque generalizado.
4. O tipo de acabamento da superfície de cobre tem influência na sua resistência à corrosão. Tratamentos que reduzem o teor de carbono na superfície são benéficos à resistência à corrosão, mas este não é o único fator que afeta a propriedade de corrosão, outras características superficiais introduzidas pelo tratamento da superfície devem também ser consideradas. Os tratamentos superficiais que resultaram em resistência à corrosão mais elevadas foram aqueles que também produziram superfícies com menores teores de carbono, a saber, desengraxe e recozimento.
5. O tratamento de jateamento que também causou a redução em cerca de dez vezes do teor de carbono na superfície mostrou-se prejudicial à resistência à corrosão por causar

aumento da rugosidade superficial e camada de produtos de corrosão menos protetora que a formada sobre as superfícies com os demais tratamentos.

6. Os resíduos de óleo lubrificantes provenientes do processo de fabricação atuaram de forma benéfica na resistência à corrosão do tubo de cobre nas condições de ensaio adotadas neste estudo, a saber, água mole e no caso específico analisado, tubo duro (sem recozimento).
7. O tratamento de recozimento, além de causar a redução do teor de carbono superficial por cerca de vinte vezes, foi associado com a camada de produtos de corrosão mais espessa e também mais protetora, mostrando-se apropriado como tratamento para resistência à corrosão.

APÊNDICE A

TIPOS DE CORROSÃO MAIS COMUNS EM TUBULAÇÕES DE COBRE

Além da corrosão por pite que foi objeto principal desta dissertação, a corrosão de tubulações de cobre usadas para condução de água apresenta-se de várias outras formas, dependendo das condições de uso destas. A seguir serão apresentados, de forma sucinta, aspectos gerais dos principais tipos de corrosão do cobre e que não foram abordados no corpo do texto, por fugir dos objetivos do presente trabalho.

1.1 Corrosão Uniforme.

A corrosão uniforme em tubulações de cobre para condução de água se manifesta de forma evidente devido a liberar na água produtos solúveis com coloração esverdeada/azulada, os quais mancham metais sanitários, banheiras, vasos, pisos e azulejos.

Diferente da corrosão por pite a corrosão uniforme ocorre em toda a superfície do metal levando a uma perda de massa do metal generalizada, Wagner & Young (1990) mediu a velocidade da corrosão uniforme em água potável na Inglaterra a velocidade de corrosão encontrada foi de 0,00068 cm/y até um máximo de 0,00122 cm/y.

Baseados em casos observados na prática, neste tipo de falha é rara a ocorrência de vazamentos e a superfície interna do tubo, geralmente livre de pites, pode ter uma camada não-protetora de produtos de corrosão azul ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$) e/ou verde ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) além da camada de Cu_2O . Estes produtos de corrosão são solúveis e liberam íons de cobre que deixam a água com a cor azulada/esverdeada.

A Figura 1 mostra a superfície de um tubo que sofreu corrosão uniforme em 3 anos de utilização em água de poço artesiano com pH de 5,5.

Figura 1 – Aspecto da superfície interna do tubo de cobre que sofreu corrosão uniforme com formação de uma camada de produtos de cor esverdeada (arquivo do autor).

Casos de corrosão uniforme geralmente ocorrem em água com pH abaixo de 7,5 e com alto teor de oxigênio, que fica estagnada por longos períodos dentro da tubulação e a temperaturas acima de 35 °C.

No Brasil, águas de poços artesianos ou minas (de profundidade), e algumas águas de rede pública, têm valores de pH muito baixo, da ordem de 6 a 5. Gentil (2003) cita que a presença de gás carbônico (CO_2) em água de poço artesiano, é responsável pelo pH baixo devido à formação do ácido carbônico. Esse ácido reage com óxido de cobre Cu_2O , cuprita, impedindo sua permanência na superfície interna dos tubos e, conseqüentemente, sua ação protetora.

A corrosão uniforme pode ser evitada pela adição de inibidores, por exemplo, ortofosfatos, ou pela alcalinização da água pela adição de NaOH e/ou Na_2CO_3 , que eleva o pH para valores acima de 7,5.

1.2 Corrosão-Erosão

A corrosão erosão em tubulações de cobre ocorre quando o movimento da água é suficientemente turbulento para remover o filme protetor de óxido cuproso. Este tipo de corrosão tem influência significativa do projeto e instalação do sistema hidráulico, pois altas

velocidades, mudança de direção brusca devido a curvas e redução do diâmetro da tubulação favorecem a turbulência e o arrancamento mecânico dos produtos de corrosão.

Em edificações onde a água potável flui com alta velocidade como, por exemplo, em banheiros de academias e saunas, observa-se claramente na superfície dos tubos a ausência de produtos de corrosão, bordas bem definidas em forma de ferradura e, geralmente, o desenvolvimento de pites com formas alongadas (vide Figura 2). A Figura 3 mostra a superfície interna de um tubo de cobre utilizado em banheiro de academia, onde a água fluía com alta velocidade.

Rebarbas, cavacos e partículas grosseiras que ficam aderidas de alguma forma na superfície do tubo, provenientes da operação de corte do tubo para soldagem, podem ser locais favoráveis para turbulência causando o ataque localizado por corrosão-erosão. Ramanathan (1988) classifica este tipo de corrosão como ataque por colisão.

Como já citado este tipo de ocorrência é muito influenciado pelas características do projeto e instalação da tubulação, entretanto a água pode influenciar no tipo de produtos de corrosão formado na superfície dos tubos. Se a água estiver contaminada com gás sulfídrico, a camada de produtos de corrosão não terá características protetoras, será pouco aderente e não compacta sendo, desta forma, facilmente removida mesmo com baixas velocidades de escoamento (Panossian, 1997).

Figura 2 – Pite alongado causado por corrosão- erosão (arquivo do autor).

Figura 3 – Superfície interna de tubo de cobre onde água apresentava alta velocidade de fluxo (arquivo do autor).

A presença de bolhas de vapor na água pode levar a um tipo de corrosão-erosão provocado por cavitação, que está associada ao colapso de bolhas de vapor ou cavidades em líquidos em rápido movimento. Quando a água escoar em regime turbulento, causado pela variação repentina na direção de fluxo, geralmente pode acontecer formação de bolhas. Com a mudança de diâmetro da tubulação ocorre mudança de pressão, e isto provoca o colapso destas bolhas. O colapso das bolhas libera uma onda de choque suficiente para danificar as superfícies internas do tubo, causando cavidades, como mostrado na Figura 4.

A norma EN BS 12502-2:2004 sugere que o escoamento da água em tubulações para água fria seja com velocidades abaixo de 3 m/s; e para sistemas onde a temperatura da água varia muito, a velocidade da água deve ser abaixo de 2 m/s. Em sistemas em que a água flui a altas temperaturas, o limite de velocidade deve ser de 0,5 m/s.

James Meyers (Michels, 2002) recomenda que os sistemas de tubulações sejam projetados de tal modo que a velocidade não exceda 1,2 a 1,5 m/s e seguir as especificações da norma ASTM B828.

Figura 4 – Aspecto da superfície interna de um tubo com cavidades causadas pelo colapso de bolhas de ar (arquivo do autor).

1.3 Corrosão sob fadiga

Em sistemas de água aquecida, podem ocorrer esforços cíclicos devido à expansão e contração térmica, ou vibrações causadas por bombas, e estes ciclos intermitentes de tensão associados a meios corrosivos como água, solos e cimentos contaminados, podem levar a trincas por corrosão sob fadiga. As trincas observadas neste tipo de ataque ocorrem mais rápidas do que as trincas originadas em processos apenas de fadiga.

A Figura 5 mostra uma trinca no sentido longitudinal reto provocada por corrosão sob fadiga em tubulações de cobre para água aquecida. Neste caso particular, as tensões cíclicas estiveram localizadas na secção transversal. Em geral as trincas ocorrem na direção perpendicular à direção da tensão.

Quando a corrosão sob fadiga tem origem na superfície interna e se propaga para a superfície externa do tubo, isto se deve ao meio corrosivo e/ou fluxo de soldagem utilizado em excesso, que também tem características corrosivas. Nestes casos, a corrosão se inicia com pites, como mostrado na Figura 6 e, em seguida, ocorre a propagação da trinca.

Figura 5 – Trinca em tubo de cobre causada por corrosão sob fadiga (arquivo do autor).

Figura 6 – Seção transversal da trinca mostrando (a) pite mais superficial e (b) propagação da trinca (arquivo do autor).

As trincas de corrosão sob fadiga geralmente são transgranulares e apresentam também várias trincas paralelas. Existem evidências de trincas com característica intergranular, contornando os grãos, mas estes casos são mais raros.

Em alguns casos as trincas de corrosão sob fadiga iniciam-se na superfície externa do segmento do tubo, o que indica que o meio corrosivo pode ser o solo ou cimento/argamassa com aditivos geralmente para pega rápida.

1.4 Corrosão na parte externa da tubulação

Muitos casos de corrosão em tubulações de cobre em sistemas hidráulicos têm sua origem na superfície externa do tubo o que pode resultar em vazamentos.

As causas de vazamentos por corrosão externa são muitas entre as quais podem ser citadas a corrosão por corrente de fuga, corrosão pelo solo, corrosão por produtos químicos. Na maioria dos casos tais tipos de corrosão poderiam ser evitados com medidas como:

- No caso de tubulações enterradas, quando as condições previstas forem favoráveis a corrosão, a tubulação deve receber proteção adequada conforme norma ABNT/NBR 5626:1998.
- Não aterrar o sistema de pára-raios na tubulação.
- Após soldagem dos tubos, limpar a parte externa para retirar o excesso de fluxo/pasta utilizado como decapante para o processo de soldagem.
- Armazenar os tubos de forma que não fique em contato com madeira molhada e produtos químicos, e também evitar o contato com excrementos e urina de animais.

As causas principais da corrosão na parte externa da tubulação são:

a) Corrosão pelo solo

Quando um trecho da tubulação de cobre é enterrado e não é feita proteção com fita isolante, os danos por corrosão podem ocorrer de várias formas. A Figura 7 mostra tubulação de água aquecida que ficou em contato com amônia presente no solo durante de 4 anos de utilização e sofreu vazamento. Um dos fatores agravantes neste caso foi a elevada umidade e, conseqüentemente, alta condutividade do solo que acelerou o processo de corrosão.

Figura 7 – Corrosão na parte externa do tubo causada por contaminantes presentes no solo (arquivo do autor).

Casos de corrosão de cobre em contato com solo contendo amônia são muito comuns em residências rurais, pois amônia pode ter origem no próprio solo ou na utilização de fertilizantes e urina e excremento de animais que infiltram no solo com a ajuda da chuva. Além da amônia, outros produtos químicos podem infiltrar no solo como ácidos utilizados na limpeza de pisos e pedras de granito. A Figura 8 mostra um tubo de cobre que ficou instalado próximo a um piso de pedra de granito onde a limpeza das pedras era feita com ácido muriático e este era descartado na terra.

Figura 8 – Corrosão na parte externa do tubo de cobre causada pelo contato com ácido muriático (arquivo do autor).

b) Corrosão por corrente de fuga

O aterramento de pára-raios em tubulações de cobre é muito comum, apesar das normas ABNT/NBR 5410 “Instalações elétricas de baixa tensão.” e ABNT/NBR 5419 “Proteção de estruturas contra descargas atmosféricas”, não recomendarem esta prática.

Este processo de corrosão eletrolítica é causado por correntes elétricas de interferência (correntes de fuga), que podem ter a sua origem devido à deficiência de isolamento/aterramento de instalações elétricas, e/ou em virtude de alguma descarga elétrica atmosférica que atinge o prédio, e em consequência, a tubulação de cobre. A corrosão ocorre na região da tubulação onde a corrente de fuga abandona a instalação hidráulica, retornando ao circuito original através do meio (por exemplo, solo, água e alvenaria em geral).

Os vazamentos causados por esse tipo de corrosão ocorrem em pouco tempo de utilização da tubulação. Figura 9 mostra um caso de corrosão por corrente de fuga, sem a presença de produtos de corrosão ao redor do rompimento.

Figura 9 – Vazamento causado por processo de corrosão eletrolítica em tubo de cobre (arquivo do autor).

c) Corrosão por armazenamento e práticas de limpeza inadequadas.

Alguns problemas de corrosão em tubulações de cobre são causados por estocagem inadequada; por exemplo, em muitos casos os tubos de cobre ficam expostos ao intemperismo, às vezes em locais fechados e úmidos. A Figura 10 mostra tubos que foram estocados em uma loja de materiais de construção civil, e ficaram manchados por oxidação devido a estocagem em cavaletes de madeira que absorvem a umidade do meio.

Figura 10 – Oxidação do tubo de cobre provocada pela umidade do meio (arquivo do autor).

Nos canteiros de obras, os tubos ficam estocados em condições precárias. A Figura 11 mostra o aspecto da corrosão de tubo de cobre causada pelo contato com urina de rato ainda na

armazenagem deste tubo. A falta de estrutura como local adequado para alimentação dos funcionários ou até mesmo falta de banheiros adequados, pode atrair ratos e pombos e outros animais que acabam por contaminar o local.

Muitos casos de corrosão na parte externa da tubulação são causados por uso inadequado de fluxo ou pasta de soldagem. A norma ASTM B828-02 sugere como procedimento após soldagem, a limpeza dos tubos e conexões com um pano limpo, evitando que o resíduo de fluxo ou pasta de soldagem fique na superfície do tubo.

Figura 11 – Região corroída pelo contato do tubo com urina de rato (arquivo do autor).

Nos casos de corrosão em que o instalador não realiza esta limpeza após a soldagem, como o fluxo ou pasta contém cloreto de zinco e cloreto de amônia, que atacam o cobre, acaba ocorrendo acúmulo destes compostos nesta região. Esta situação é agravada quando a tubulação é de água aquecida, pois a condensação de gotículas na superfície externa do tubo acaba elevando ainda mais a condutividade do eletrólito, favorecendo o processo corrosivo. A Figura 12 mostra um tubo que sofreu este tipo de corrosão em 2 anos de utilização.

Figura 12 – Corrosão na parte externa causada por utilização de fluxo/pasta em excesso. A seta aponta para um pite (arquivo do autor).

Especificação quantitativa e qualitativa para resíduo de carbono						
Diâmetro externo nominal (mm)		Tempera do material	Carbono Residual ¹ (mg/dm ²) máximo	Carbono Potencial ¹ (mg/dm ²) máximo	Carbono Total (mg/dm ²) máximo	Teste do filme de carbono
De até incluindo	10 54	Recozido / mole	0,20	-	0,20	Sim
		½ Duro	0,20	-	-	Sim
		Duro	-	0,20	-	Sim
acima	54	½ Duro	0,20	-	-	Sim
		Duro	-	1,00	-	Não

¹Definição de acordo com a prEN723

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alhajji, J.N.; Reda, M.R. Role of solution chemistry on corrosion of copper in synthetic solutions: effect of bicarbonate ion concentration on uniform and localised attack. *British Corrosion Journal*, 31, (2), p125-131 1996
2. Al-Kharafi F.M.; Shalaby, H. M. Corrosion behavior of annealed and hard-drawn copper in soft tap water. *Corrosion Engineering*, v. 51, n°6, p. 469-481, 1995.
3. American Society of Mechanical Engineers. Standard Practice for Making Capillary Joints by Soldering of Copper and Copper Alloy Tube and Fittings, West Conshohocken, 2006. (ASTM B 828-02).
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Instalações elétricas de baixa tensão, São Paulo, 2004 (NBR 5410).
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Proteção de estruturas contra descargas atmosféricas, São Paulo, São Paulo, 2005. (NBR 5419).
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Tubo de cobre leve, médio e pesado, sem costura, para condução de fluidos – Requisitos, São Paulo, 2007, (NBR 13206).
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Instalação predial de água fria, São Paulo, 1998, (NBR 5626)
8. Atlas, D. The Corrosion of copper by chlorinated drinking waters. *Water Research*, Vol 16, p. 693-698, 1982.
9. Boulay, N.; Edwards, M. Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water. *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 683-690, 2001.
10. British Standard. Copper and copper alloys. Combustion method for determination of carbon on the inner surface of copper tubes or fittings, Brussels, 1996. (BS EN 723)
11. British Standard. Protection of metallic materials against corrosion. Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems. Influencing factors for copper and copper alloys Brussels, 2004. (BS EN 12502-2)
12. BS EN 1057:2006 – Copper and Copper Alloys – Seamless Round Copper Tubes for Water and Gas in Sanitary and Heating applications
13. BS EN 12502-2:2004 – Protection of Metallic Materials Against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems – Part 2: Influencing factors for copper and copper alloys.

14. Cahoon, J.R.; Bandyopadhyay, R.; Tennese, L. The concept of protection potential applied to the corrosion of metallic orthopedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.6, p.259-264, 1975.
15. Campbell, Hector S. A Review: Pitting Corrosion of Copper and its Alloys, Localized Corrosion. NACE. 1971. V.3 p.625 a 643.
16. Charlton, R.S. Failures of copper potable water piping due to design, materials and poor workmanship. *Corrosion*. Paper n. 01486, 2001.
17. Deutsche Institut für Normung. Drinking Water Supply Systems – Prevention of Corrosion and Scaling, Berlin: DIN, 1988, Parte 7, (DIN1988).
18. Drogowska, M; Brossard, L.; Menard, A. H. anodic copper dissolution in the presence of Cl⁻ ions at pH 12. *Corrosion*, v. 43, setembro, 1987.
19. Fernandes, P. J. L. Type I pitting of copper tubes from a water distribution system. *Engineering Failure Analysis*, v. 5, n. 1, p.35-40, 1998
20. Fujii, Tetsuo The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water, *Corrosion Science*, v. 24, n. 10, p. 901-912, 1984
21. Gentil, Vicente. *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro, R.J.: Editora LTC, 2003
22. Hodgkiess, T; Arhtar, J. Observations on the corrosion behaviour of copper in glasgow tap water, In: *Corrosion and related aspects of materials for potable water supplies*, Londres, The Institute of Materials – I.M., 1993.
23. Huttunen – Saarivirta, E; Tiaine, T. Autocatalytic Tin Plating in the Fabrication of Tin Coated Copper Tube. *Journal of Materials Processing Technology*, 170, p 211-219, 2005.
24. Ingelgem, Y.V.; Hubin, A.; Vereecken, J. Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES. *Eletrochimica Acta*, 52, p. 7642-7650, 2007.
25. Ismail, K. M. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Eletrochimica Acta*, 52, 7811-7819, 2007.
26. Joseph, G – *Copper: Its Trade, Manufacture, Use and Environmente Status*, CDA – ASM International, 2002.
27. King, F.; Ahone, L; Taxen, C.; Vuorine, U.; Wermen, L. Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository. In *SKB-Posiva Study*, Stockholm, 2001, (TR-01-23).

28. Leidheiser Jr., H. Corrosion of copper, tin and their alloys. Nova York: John Wiley, 1971.
29. Lehtola, M. J.; Miettinen, I. T.; Lampola, T.; Hirvonen, A.; Vartiainen T.; Martikainen, P. J. Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems. *Water Research*, 39, p.1962-1971, 2005.
30. Liberto, R.C.N.; Magnabosco, R; Alonso-Falleiros, N. Selective corrosion in sodium chloride aqueous solution of cupronickel alloys with aluminum and iron additions. *Corrosion Science Section*, v. 63, n. 3, p. 211-219.
31. Li, W.; Li, D. Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior, *Acta Materialia*, 54, p. 445-452, 2006.
32. Mankowski, G.; Duthil, J.P.; Giwsti, A. The pit Morphology on Copper in Chloride and Sulphate – Containing Solutions. *Corrosion Science*, v. 39, n. 1, p.27-42, 1996.
33. Mattsson, E; Fredriksson, A.M. Pitting corrosion in copper tube – cause of corrosion and counter-measures. *British Corrosion Journal*, v. 3, p. 246-257, 09/1968.
34. Metals Handbook. Corrosion. 9. ed Metals Park: ASM, v. 13, 1987
35. Metals Handbook. Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals. 9 ed. Metals Park: ASM, v. 2, 1979.
36. Michels, H.T. How the copper industry helps solve corrosion problems. In: Symposium – Copper plumbing tube pitting, 2002, Denver, Disponível em: <http://www.copper.org/environment/NACE02122/homepage.html>. Acesso em 26/01/04, 15:50
37. Myers, J.R.; Cohen, A. Soldering Flux-Induced Pitting of Copper Water Lines. *Materials Performance*, v.33, n.10, pg 62-63, 1994
38. Nishikata, A. Passivation and Its Stability on Copper in Alkaline Solution Containing Carbonate and Chloride Ions. *Corrosion Science*, v. 31, p. 287 – 292, 1990.
39. Niwa, M.; Imai, M.; Atsumi, T. Thermal decomposition of lubricants during annealing of copper tube. *Sumitomo Light Metal Technical Reports*, v. 37, n.4, p. 147 –153, 1996.
40. NO OTHER PLUMBING MATERIAL HAS THE SERVICE PERFORMANCE RECORD OF COPPER WATER TUBE AND FITTINGS. Disponível em <http://www.ccbda.org/publications/pub28E/28e-section4.html> . acesso em 23/04/04, 13:30

41. Nuttall, J.L. Corrosion and related aspects of materials for potable water supplies, Londres, The Institute of Materials – I.M., 1993.
42. Pagotto, S.; Panossian, Z., Freitas, S. Corrosão e tubos de cobre utilizados em redes de sprinklers, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v.2, n.1, pg.24-29, 2005.
43. Panossian, Zehbour. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálica. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológica 1993. v. 2 p.497 a 501.
44. Pourbaix, M. Atlas of eletrochemical equilibria in aqueous solutions. 2. ed. Houston : NACE, 1974
45. Ramanathan, L.V. Corrosão e seu controle. São Paulo, Hemus, s.d.p., 1988.
46. Rodelli, G.; Vicentini, B.;Cigada, A. Localized corrosion tests on austenitic stainless steels for biomedical applications. British Corrosion Journal, v.32, n.3, p.193-196, 1997.
47. Rossum, John R. Pitting in Copper Water Tubing. Journal American Water Works Association, p. 70-73, outubro/1985.
48. Royuela, J.J; Otero, E. The Assessment of Short Term Data of Pipe Corrosion in Drinking Water – II. Copper, Corrosion Science, v. 34, n.10, p. 1595-1606, 1993.
49. Rushing, J. C.; Edwards, M. Effect of aluminion solids and chlorine on cold water pitting of copper, Corrosion Science ,46, p. 3069-3088, 2004.
50. Rushing, Jason C.; Edwards, Marc - The Role of Temperature Gradients in Residencial Copper Pipe Corrosion. Corrosion Science, nº 46, 1883-1894, 2004.
51. Shim, J. J.; Kim, J. G. – Copper corrosion in potable water distribution systems influence on copper products on the corrosion behavior. Materials Letters, nº58, p 2002-2006, 2004
52. Srivastava, A.; Balasubramaniam, R. Microstructural characterization of copper corrosion in aqueous and soil environments. Materials Characterization, 55, p. 127-135, 2005.
53. Siedlarek, H. Microbiologically Influenced Corrosion of Copper: The Ionic Transport Properties of Biopolymers. Corrosion Science, Vol 36, nº10, p. 1751-1763, 1994.
54. Sathiyarayanan, S; Sahre, M.; Kautek, W. In situ grazing incidence X-ray diffractometry observation of pitting corrosion of copper in chloride solutions, Corrosion Science, v. 41, p.1899-1909, 1999.
55. Shreir, L.L. Corrosion. 2.ed. London: Newnes-Butterworths, v.1:metal/evironment reactions., 1977.

56. Sobue, K.; Sugahara, A.; Nakata, T.; Imai, H.; Magaino, S. Effect of free carbon dioxide on corrosion behavior of copper in simulated water, *Surface and Coatings Technology*, 169-170, p. 662-665, 2003.
57. Souto, R. M. Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution. *Electrochimica Acta*, v. 39, N° 2619-2628, 1994.
58. Suzuki, I. The pitting corrosion of copper tubes in hot water, *Corrosion Science*, v. 23, n. 10, pg. 1095-1106, 1983.
59. Suzuki, I. The prediction of pit initiation time for copper tubes in hot water from water composition, *Corrosion Science*, v. 24, n. 5, p. 429-437, 1984
60. Szklarska – Smialowska, Z. Pitting corrosion of metals. *Nacional of. Corrosion Engineers. E.U.A.*, 1986
61. Valcarce, M.B. Localized attack of copper and brass in tap water: the effect of pseudomonas, *Corrosion Science*, n. 47, p 795-809, 2005.
62. Veazey, M. V.; Writer, S. New research may explain pinholes in copper tubing. *Materials Performance*, maio, p.18-22, 2004.
63. Wagner Jr., J; Young, W. T. Corrosion in building water systems, *Environment Treatment & Control*, outubro, p.40-46, 1990.
64. Yabuki, A.; Murakami, M. Critical ion concentration for pitting and general corrosion of copper, *Corrosion Science Section*, v. 63, n. 3, p.249-257.
65. Zhang, X.; Pehkonen, S. O.; Kocherginsky, N.; Ellis, G. A. Copper corrosion in mildly alkaline water with the disinfectant monochloramine. *Corrosion Science*, 44, p.2507-2528, 2002.