

AMAURY CARDOSO BASTOS JUNIOR

ANÁLISE DA TAXA DE CORROSÃO DO COBRE
ELETROLÍTICO EM ÁGUA PURA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Edison Gonçalves, Depto. Eng. Mecânica

foram palavras de ordem em minha educação. Sinto-me grato por tudo.
pessoas que sempre estiveram ao meu lado. O incentivo e a força

Aos meus pais,

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Edison Gonçalves pela sua orientação, sempre objetiva e aberta. Levo comigo grandes ensinamentos profissionais e pessoais.

As colaborações dos amigos eng. André Wulffhorst, eng. Juan Carlos Silvero, prof.Dr. Gilberto F.M. de Souza, prof.Dr. George C. Kachan, prof.Dr. Wolfgang K. Reick, prof.Dr. Miguel A. Buelta e profª.Drª. Sonia B. Faldini. Companheiros sempre presentes em todos os passos desse trabalho. Agradeço ao suporte da engª. Luciana C. Penteado, Elaine Rosendo e Icimone Braga de Oliveira cujo apoio foi fundamental para a execução dos ensaios.

A Itaipu Binacional pela contribuição financeira ao Projeto de Pesquisa, bem como ao seu corpo técnico, que colaborou na obtenção e análise dos resultados.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

O fenômeno da corrosão em tubos de cobre tem sido observado em vários sistemas de refrigeração, cujo fluido circulante é água pura. Dentre estes sistemas destaca-se o circuito de refrigeração de hidrogenadores, que é realizado através de condutores ociosos de cobre, localizados nos estatores, por onde passam água pura.

Com o objetivo de entender e caracterizar este fenômeno, foram realizados ensaios convencionais de corrosão em condições pré-determinadas de pH, temperatura e teor de O_2 dissolvido na água pura. Estes ensaios foram conduzidos em cubas contendo água pura sob atmosfera de N_2 . Utilizaram-se corpos de prova de cobre eletrolítico provenientes de chapas laminadas. Ao final dos ensaios calculou-se a taxa de corrosão através de medida direta da perda de massa dos corpos de prova.

A taxa de corrosão do cobre depende da concentração de oxigênio, temperatura e pH da água pura. Os resultados indicam que um aumento na temperatura causa uma elevação exponencial na taxa de corrosão do cobre eletrolítico. Em concentrações de oxigênio na faixa entre 100 e 500 ppb ocorre um máximo na taxa de corrosão; com o aumento do pH, a taxa de corrosão diminui e em torno de 9,0 tem-se ótimos resultados.

RESUMO

ABSTRACT

The phenomenon of corrosion in copper tubes has been observed in several cooling systems, in which the circulating fluid is pure water. Among these systems, the hydrogenators cooling circuit is distinguished, it occurs through the hollow copper conductors, located at the stator windings, where pure water flows.

With the aim to understand and characterize this phenomenon, corrosion conventional experiments were carried out in pre-determined conditions as pH, temperature and the amount of O_2 dissolved in pure water. Those tests were done inside recipients with pure water under N_2 atmosphere. The test specimens were removed from electrolytic copper rolled-sheets. At the end of experiments, the corrosion rate was calculated through direct measurement of the specimens weight-loss.

The corrosion rate of copper depends on the oxygen concentration, temperature and pH of the pure water. The results indicate that an increase in temperature causes an exponential rise in corrosion rate of electrolytic copper. With the oxygen concentrations between 100 and 500 ppb there is a maximum corrosion rate, with increasing pH, the corrosion rate decreases and about 9,0 is the optimum pH.

INDICE

I	Dedicatória
II	Agradecimentos
III	Resumo
IV	Abstract
V	Índice
VII	Lista de Figuras
01	1. INTRODUÇÃO
01	1.1 Considerações iniciais
02	1.2 Objetivo do trabalho
03	1.3 Escopo do trabalho
05	2. ASPECTOS DA CORROÇÃO DO COBRE
05	2.1 Conceitos básicos da corrosão
08	2.2 Corrosão do cobre em meios aquosos
11	2.3 Comportamento do cobre em água pura
20	3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
21	3.1 Corpos de prova utilizados nos ensaios
23	3.2 Aparelhagem experimental
32	3.3 Procedimento de Preparação dos Corpos de Prova
34	3.4 Procedimento de Preparação de Ensaio
35	3.4.1 Procedimento para Obtenção de Água Pura com Teor de O ₂ superior a 1200 ppb
35	3.4.2 Procedimento para Obtenção de Água Pura com Teor de O ₂ inferior a 1200 ppb
41	3.5 Procedimento de Execução dos Ensaios
42	3.6 Procedimento de Finalização dos Ensaios
43	3.6 Procedimento de Finalização dos Ensaios

85	7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS
82	6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES
61	5. ANÁLISE DOS RESULTADOS
47	4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

LISTA DE FIGURAS

2.1	Ilustração esquemática da reação anódica de dissolução do ferro e da reação catódica de evolução do hidrogênio, em soluções ácidas nas (a) diferentes partes da mesma superfície e (b) superfícies de diferentes metais [11]	07
2.2	Curvas de polarização para dissolução do cobre em soluções ácidas e solução de cianeto com reações catódicas associadas	09
2.3	Taxas Médias de Corrosão do Cobre [1].	12
2.4	Diagrama Potencial - pH para o sistema Cobre - Água a 25°C [8]	13
2.5	Solubilidade de Equilíbrio dos Sistemas Cu^+/Cu_2O e Cu^{2+}/CuO dependendo do valor de pH [1]	14
3.1	Desenho esquemático ilustrando os corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão convencional	22
3.2	Aparelhagem experimental empregada no ensaio de corrosão convencional	26
3.3	Manômetro de mercúrio empregado no controle da pressão de nitrogênio no interior das cubas	26
3.4	Medição do teor de oxigênio dissolvido na água ao final de um ensaio	40
4.1	Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O_2 dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 6,5 e 7,0.	50
4.2	Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O_2 dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,0 e 7,5.	51

52	4.3	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,5 e 8,0.
53	4.4	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5.
54	4.5	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0.
55	4.6	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5.
56	4.7	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,5 e 9,0.
57	4.8	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5.
58	4.9	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0.
59	4.10	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 9,0 e 9,5.
60	4.11	Varição da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido menor que 100 ppb e pH entre 9,0 e 9,5.
62	5.1	Efeito da temperatura na taxa de corrosão [23].
64	5.2	Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O ₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 6,5 e 7,0.

- 5.3 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,0 e 7,5.
- 5.4 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,5 e 8,0.
- 5.5 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5.
- 5.6 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0.
- 5.7 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5.
- 5.8 Regressão linear dos valores da taxa de corrosão com uma faixa de intervalo de confiança de 95 % (água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5).
- 5.9 Gráfico mostrando a influência do pH e da temperatura sobre a taxa de corrosão do cobre em água pura com teor de O₂ entre 1200 e 2500 ppb
- 5.10 Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função do pH em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e temperatura de 35 °C
- 5.11 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O₂ dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,0 e 8,5 e temperatura de 55 °C
- 5.12 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O₂ dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,0 e 8,5 e temperatura de 75 °C
- 5.13 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O₂ dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 35 °C

- 80 5.16 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 9,5 e 10,0 e temperatura de 35 °C.
- 79 5.15 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 75 °C.
- 78 5.14 Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 55 °C.

Sistemas de refrigeração de equipamentos industriais, em sua grande maioria, são compostos de tubos por onde circula um fluido refrigerante. Em Usinas Hidroelétricas, como é o caso de Itaipu Binacional, a dissipação de calor de hidrogeneradores é feita através de sistemas de refrigeração com esse mesmo princípio de funcionamento. Nesses sistemas a circulação do fluido refrigerante é realizada no interior de condutores ocios de cobre que compõem as barras estatóricas do enrolamento do estator. Em usinas hidroelétricas foi especificada água desmineralizada como meio refrigerante dos condutores estatóricos, que possui características especiais, como baixa condutividade elétrica, devido à reduzida presença de íons, teor de oxigênio e pH controlado. Esses hidrogeneradores fornecem uma potência de 737 MVA e 823,6 MVA, respectivamente, para os setores de 60 (lado brasileiro) e 50 Hz (lado paraguaio). O sistema de refrigeração descrito deveria ser do tipo "no-maintenance", entretanto ao longo dos últimos anos o Departamento de Engenharia de Itaipu Binacional tem registrado uma série de paradas dos hidrogeneradores causadas por um fenômeno de corrosão dos condutores ocios de cobre. Material proveniente desse processo corrosivo deposita nas câmaras de entrada e saída de água das barras que constituem o barramento do enrolamento do estator, causando o

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

entupimento do sistema. Para remoção desses resíduos é necessário a parada do hidrogenerador, resultando graves prejuízos econômicos. Esse detrimental processo corrosivo vem sendo observado e relatado por outros autores, [1-7], os quais discutem as possíveis causas do problema.

1.2 Objetivo do trabalho

Visando a caracterização do fenômeno de corrosão do cobre eletrolítico em água pura, foram realizados ensaios, com o objetivo de determinar a influência das principais variáveis no processo corrosivo do cobre. O fenômeno da corrosão é influenciado pelas condições químicas do meio (pH, teor de oxigênio dissolvido, presença de íons complexantes), condições físicas (temperatura, velocidade do fluxo sobre o metal) e condições metalúrgicas do metal (acabamento superficial, características microestruturais). Neste trabalho, analisou-se a influência da temperatura, do pH e do teor de oxigênio dissolvido no meio na corrosão do cobre. Para tanto, estudou-se a corrosão do cobre em água pura sob um aspecto estático, sem a presença de um fluxo, em cubas de vidro sob atmosfera inerte de nitrogênio. Os ensaios foram especificados a partir da análise de uma série de estudos de normas técnicas, [8-10]. Foram realizados ensaios em condições pré-determinadas de pH, teor de oxigênio dissolvido e temperatura da água pura. Procurou-se trabalhar nas condições de operação dos hidrogeneradores, bem como

em outras condições, com o intuito de verificar os pontos críticos de funcionamento desses sistemas. Além da medição da perda de massa das amostras dos ensaios de corrosão, calculou-se a taxa de corrosão do cobre em função da temperatura, do pH e do teor de O_2 dissolvido na água. Com isso, pôde-se determinar a influência de cada variável citada, no processo de corrosão do cobre.

1.3 Escopo do trabalho

Após breve introdução ao tema, apresenta-se no Capítulo 2, uma introdução teórica ilustrando, de uma forma geral, o fenômeno da corrosão, bem como o comportamento do cobre, com relação à corrosão, mostrando os principais mecanismos e variáveis envolvidas.

No Capítulo 3 deste trabalho apresentam-se os corpos de prova que foram utilizados nos ensaios de corrosão, mais especificamente o cobre eletrolítico, que é comumente empregado na fabricação de componentes elétricos. Em seguida, é apresentada a especificação detalhada dos ensaios de corrosão convencional, contendo informações sobre os procedimentos de preparação dos corpos de prova, de preparação da água pura, descrição da aparelhagem experimental utilizada nos ensaios, bem como os procedimentos de montagem, execução, acompanhamento e finalização dos ensaios, incluindo o processo de cálculo da

taxa de corrosão e as técnicas para monitoração do pH, da temperatura e do teor de O₂ da água pura.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e no Capítulo 5 é apresentada a análise desses resultados, através de gráficos, mostrando a influência das variáveis supracitadas sobre a taxa de corrosão, e comparando com resultados extraídos da literatura.

E, finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e recomendações mais importantes deste estudo.

2. ASPECTOS DA CORROSÃO DO COBRE

2.1 Conceitos básicos da corrosão

Os problemas causados pela corrosão têm constituído uma grande fonte de prejuízo nas mais variadas actividades industriais. Com isso, o estudo do comportamento da corrosão sob diversos aspectos assume um papel importante na actualidade.

O termo *corrosão* pode ser definido como a reacção de um metal com o seu meio, resultando na deterioração do primeiro. Quando isso ocorre, são alteradas suas propriedades, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto da corrosão formado é extremamente pobre em termos dessas propriedades, [11].

A corrosão pode, de um modo geral, ser classificada como corrosão seca ou corrosão aquosa. Neste trabalho é abordada a corrosão sob presença de água ou corrosão aquosa. A corrosão aquosa ocorre por meio de um processo eletroquímico no qual se estabelece uma diferença de potencial eléctrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal, causando reacções *anódicas e catódicas*.

A seguir são apresentadas algumas definições:

i) *Anodo*: refere-se ao metal ou região do metal que corrói, ou seja, à região onde a corrente deixa o metal.

!!) *Cátodo*: refere-se ao metal ou região do metal para onde a corrente se

dirige.

!!!) *Eletrolito*: solução através da qual a corrente é conduzida na forma de

íons.

As reações de corrosão envolvem basicamente ânodos, cátodos e

eletrolitos. Durante a corrosão ocorrem, essencialmente, dois tipos de reações: a

reação anódica e a reação catódica.

As reações anódicas, ou reações de oxidação ocorrem no ânodo da célula

eletroquímica, e são as seguintes nos meios aquosos:

a) Dissolução do metal para formar cátions:



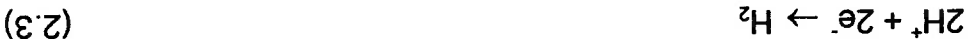
b) Dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos:



As reações catódicas ocorrem no cátodo da célula eletroquímica. As

reações catódicas mais comuns em meios aquosos são as seguintes:

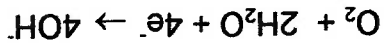
a) Evolução do hidrogênio (importante em soluções ácidas)



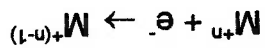
b) Redução do oxigênio (ocorre em soluções ácidas, aeradas)



c) Redução do oxigênio (ocorre em soluções básicas ou neutras, aeradas)



d) Redução de íons metálicos oxidantes



e) Deposição de metal



É bom lembrar que, durante a corrosão, pode ocorrer mais de uma reação

anódica e mais de uma catódica.

A Figura 2.1 ilustra a reação anódica de dissolução do ferro e a reação

catódica de evolução do hidrogênio nas diferentes partes do mesmo metal e em

superfícies de diferentes metais.

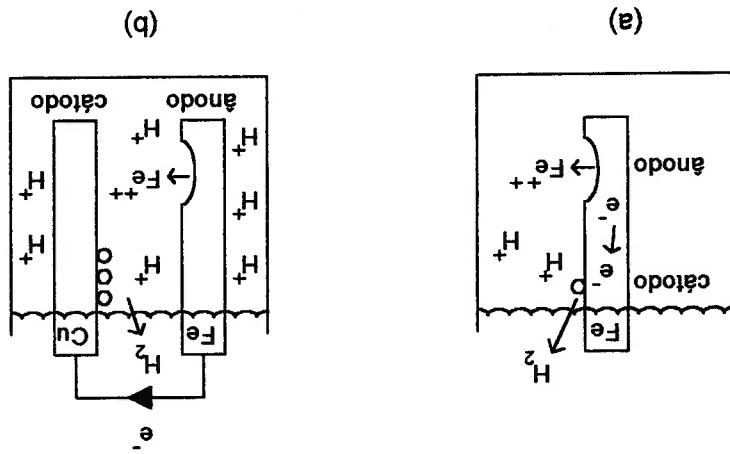


FIGURA 2.1 - Ilustração esquemática da reação anódica de dissolução do ferro e da reação catódica de evolução do hidrogênio, em soluções ácidas nas (a) diferentes partes da mesma superfície e (b) superfícies de diferentes metais [11].

2.2 Corrosão do cobre em meios aquosos

De um modo geral, o cobre é um metal bastante utilizado em certos ambientes agressivos, por apresentar uma boa resistência à corrosão. Em meios ácidos desaerados não apresenta oxidação, uma vez que, de acordo com a série eletroquímica, é termodinamicamente mais nobre que o H^+ . Então, para haver oxidação (corrosão) do cobre é necessário a presença de uma espécie oxidante, que não seja o H^+ . Essa espécie pode ser o oxigênio dissolvido na solução. Porém, se houver a presença de íons complexantes no meio, mesmo sem a presença de oxigênio, haverá corrosão do cobre. A Figura 2.2 ilustra este fenômeno, mostrando as curvas de polarização para dissolução do cobre na presença de substâncias que formam complexos e na ausência delas. Quando o meio se encontra isento dessas substâncias, o cobre mostra um potencial positivo, bem acima daquele da evolução do hidrogênio. A curva ND, expressando a evolução do hidrogênio, está abaixo da curva MB para a dissolução do cobre. Assim, na ausência de oxigênio, não haverá corrosão do cobre em soluções ácidas. Na presença de oxigênio, a curva catódica desloca-se para cima, em um outro nível, representando a formação $O_2 \rightarrow H_2O$, como mostra a curva PB, e ocorre a corrosão do cobre correspondendo a velocidades dadas pelas correntes i_1 e i_2 , dependendo se muito ou pouco oxigênio é dissolvido no ácido.

Se ao invés de um ácido, um cianeto de potássio é usado, ocorre corrosão

do cobre, mesmo sem a presença de oxigênio, fornecendo a velocidade de

corrosão dada por i_3 .

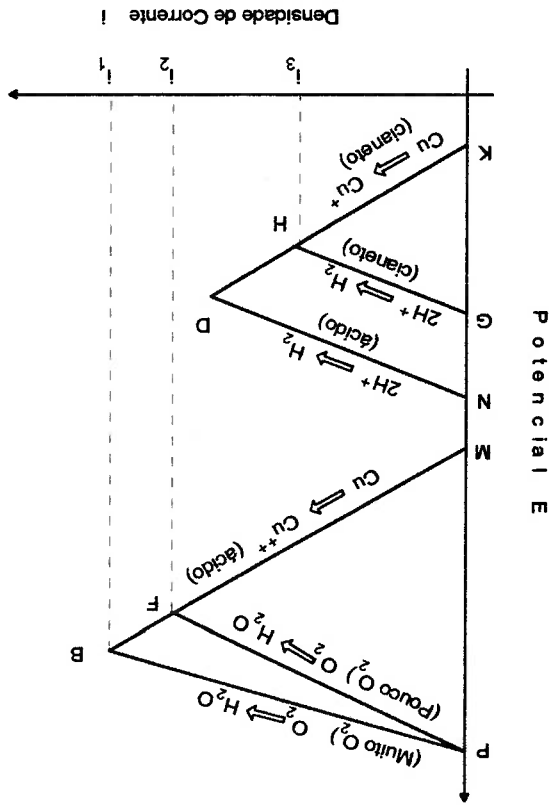


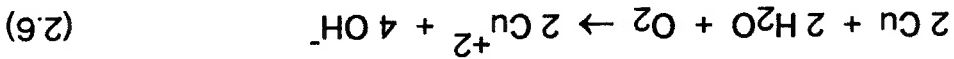
FIGURA 2.2 - Curvas de polarização para dissolução de cobre em soluções ácidas e solução de cianeto com reações catódicas associadas.

O oxigênio dissolvido em soluções básicas ou neutras pode sofrer a reação

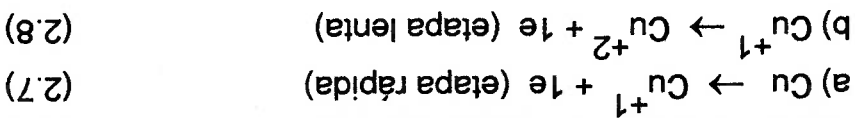
de redução apresentada na equação 2.5.

Assim, a reação global de corrosão do cobre, em soluções básicas ou

neutras é dada por:

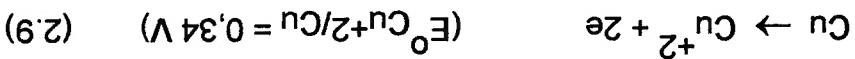


A reação de oxidação do cobre ocorre em duas etapas:



Como a segunda etapa é a mais lenta, ela determina a cinética da reação

global de oxidação:



A reação de redução do oxigênio também ocorre em etapas, uma das quais

torna-se determinante da velocidade, [11]:

a) Transferência de oxigênio através da interface solução/atmosfera.

b) Transporte de oxigênio através da solução por convecção ou por difusão para

regiões na solução próximas à superfície metálica.

c) Transporte de oxigênio para a interface solução/metálica.

d) Transferência de carga na superfície do eletrodo.

Geralmente, a etapa (d) é determinante da velocidade quando o

suprimento de oxigênio para a superfície metálica é rápido, de outro modo a

difusão do oxigênio é determinante da velocidade.

Ainda não se possui um conhecimento pleno sobre o comportamento do cobre em água pura, devido a complexidade das reações envolvidas. Por esta e outras razões, diversos trabalhos vêm sendo publicados a esse respeito, [1-7].

2.3 Comportamento do cobre em água pura

A taxa de corrosão do cobre depende das condições químicas do meio (pH, teor de oxigênio dissolvido, presença de íons complexantes), condições físicas (temperatura, velocidade do fluxo sobre o metal) e das condições superficiais do metal, como por exemplo rugosidade e limpeza. proteger este metal contra a corrosão.

A formação de filmes óxidos sobre o cobre em meios alcalinos podem avermelhada, porém quando obtido artificialmente pode ser amarelo, laranja, vermelho ou marrom escuro. O óxido cúprico, CuO , tem a coloração preta. Quando encontrado na natureza, o Cu_2O apresenta uma coloração

- CuO (óxido cúprico)
- Cu_2O (óxido cuproso)

Basicamente, o cobre forma dois óxidos: Geralmente, estes óxidos geram uma película protetora sobre a superfície do cobre reage com a água, sob presença de oxigênio, para formar óxidos.

Por outro lado, diante dos mecanismos que regem a corrosão do cobre e a formação dos seus óxidos, alguns autores, [1-5, 7], através de estudos em circuitos experimentais, propõem teorias sobre o fenômeno de entupimento de condutores ocios, devido à corrosão do cobre, com o auxílio de curvas obtidas experimentalmente. Apesar de existirem várias semelhanças nos resultados destas publicações, ainda não existe uma solução para evitar o problema da corrosão/obstrução de tubos de cobre nestes sistemas de refrigeração.

Schleithoff e Emshoff [1] simularam diversas condições de operação, variando o teor de oxigênio para diferentes valores de pH, em um circuito experimental, à temperatura de 30 °C durante 10.000 horas. A Figura 2.3 mostra, que com concentrações de O₂ entre 200 e 300 ppb, a taxa de corrosão é máxima; com o aumento do pH, a influência do teor de O₂ dissolvido diminui.

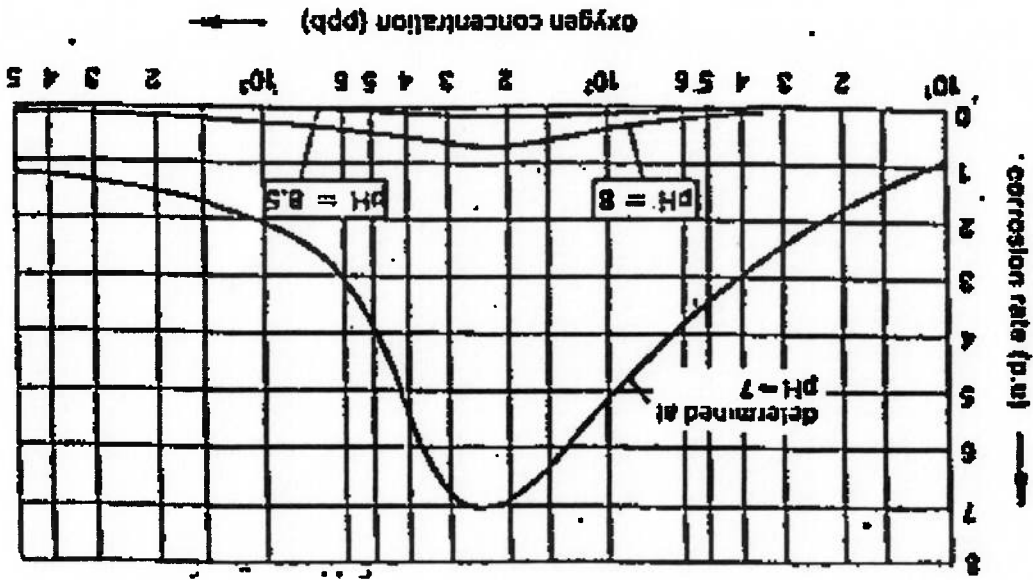
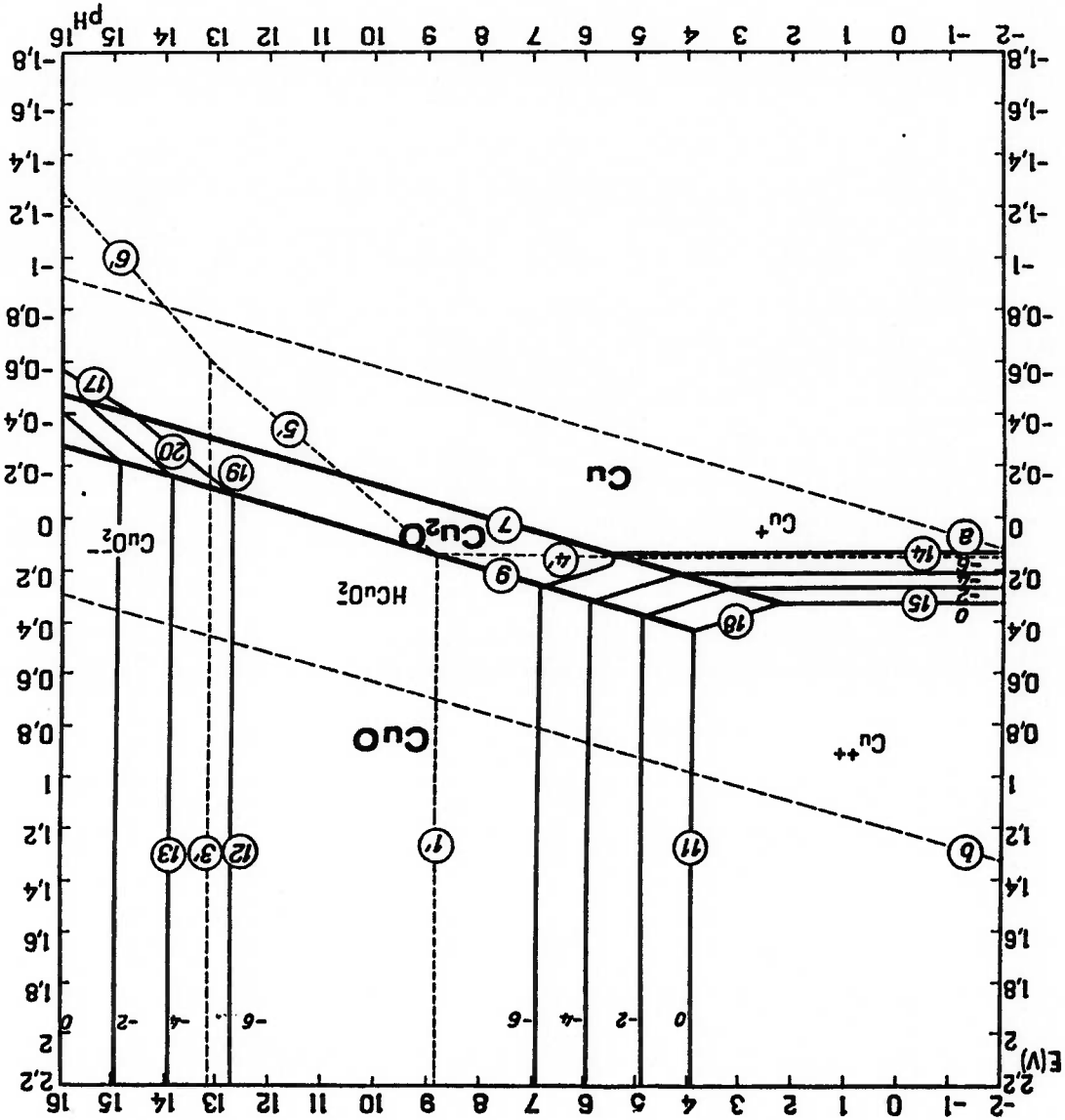


FIGURA 2.3 - Taxas Médias de Corrosão do Cobre em água pura à 30 °C [1].

FIGURA 2.4 - Diagrama Potencial - pH para o sistema Cobre - Água a 25°C [8].



De acordo com o Diagrama de Pourbaix, da Figura 2.4, [12], que reúne os dados termodinâmicos das reações de equilíbrio (eletroquímico ou químico) do cobre em água pura, verifica-se que se forma, primeiro, o óxido cuproso, Cu₂O e em condições mais oxidantes (valores mais positivos de potencial), com a presença de maior teor de oxigênio, pode-se formar o óxido cúprico, CuO.

O diagrama de Pourbaix mostra que, em soluções de pH abaixo de 7,0 e acima de 9,5, os filmes formados sobre a superfície do cobre não apresentam estabilidade. Esse fato pode ser comprovado pelos dados de solubilidade desses óxidos em água pura, reunidos na Figura 2.5, [1]. Essa figura mostra que em pH menor que 8 a solubilidade de Cu_2O , em água pura, é significativamente menor que a do CuO . Com a diminuição do pH, a solubilidade dos óxidos formados cresce consideravelmente. Segundo o autor dessa figura, em pH maior que 9, a temperatura ambiente, a solubilidade dos óxidos cresce novamente. Com o aumento da temperatura, o ponto de mínimo das curvas se desloca para valores mais baixos de pH.

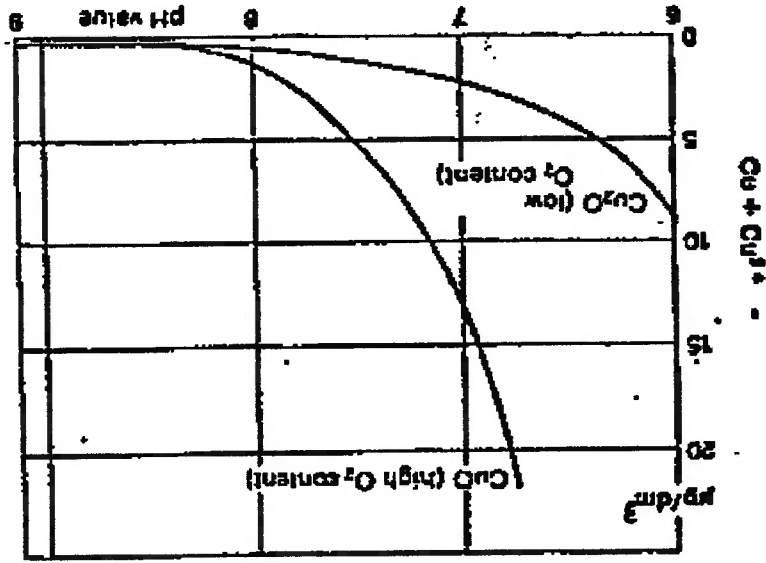


FIGURA 2.5 - Solubilidade de Equilíbrio dos Sistemas $\text{Cu}^+/\text{Cu}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$ dependendo do valor de pH [1].

Segundo Schleithoff, [1], o pH da água pura diminui devido à entrada de CO₂ no sistema de refrigeração; isto leva, portanto, a um aumento na solubilidade dos óxidos.

Schleithoff, [1], após um estudo de vários anos sobre o entupimento de

tubos de cobre em sistemas de refrigeração de usinas termelétricas, concluiu que essa falha é devido a entrada de ar no sistema. Segundo ele, com a entrada de ar, ocorre simultaneamente a entrada de CO₂ e O₂; o pH cai devido a presença de CO₂, aumentando, assim, a solubilidade dos óxidos. O O₂ colabora no aumento da taxa de corrosão, fornecendo mais ions Cu⁺ e Cu⁺² para a solução. Com isso, potenciais (V) mais elevados são alcançados, levando à formação de CuO que possui uma solubilidade consideravelmente maior que o Cu₂O em condições mais ácidas (ver Figura 2.5). Como a entrada de O₂ é esporádica, tem-se um consumo rápido do O₂. Na sequência, o pH é elevado devido as resinas reguladoras de pH. Portanto, com o aumento do pH, ocorre uma queda na solubilidade dos óxidos e a precipitação acontece. Esta precipitação, segundo o autor, ocorre em áreas preferencialmente de maior turbulência e em pontos de maior temperatura. No final do artigo, o autor recomenda a aplicação de um pH entre 8,5 e 9,0, no qual o oxigênio, segundo ele, não tem efeito significativo na taxa de corrosão (ver

Figura 2.3).

A influência do pH sobre a taxa de corrosão do cobre foi abordada em recentes artigos, [13-15], que mostram a variação da taxa de corrosão em função do pH do meio, em soluções aquosas à 30 °C. Os resultados indicam que para

Nestas soluções, a presença de ions Na^+ é indiferente tanto nos processos anódicos quanto nos catódicos. Kim e Nobe, [17], em seu trabalho sobre a polarização do cobre em soluções ácidas e alcalinas, com o uso de técnicas galvanostáticas, determinaram a inclinação de Tafel para a reação de descarga de água e concluíram que a velocidade de dissolução anódica do cobre é função dos ions hidroxila. Susínka e Miadoková, [18], publicaram vários trabalhos com eletrodos monocristalinos e policristalinos de cobre em soluções altamente alcalinas. Os resultados mostraram que o processo de dissolução do cobre, em

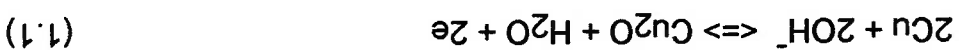
valores de pH, ou seja, soluções altamente alcalinas, com o pH em torno de 12. envolvidos. As reações mostradas neste artigo envolvem soluções com altos e lha [16], a qual apresenta uma vasta revisão bibliográfica sobre os mecanismos apresentadas pelo cobre em soluções de hidróxidos é assunto do artigo de Brotto injeção de NaOH no meio. A complexidade das reações eletroquímicas Uma possibilidade para manter o pH em valores básicos é através da encontrada é 25 - 30 °C.

óxidos. Em quase todos os artigos abordados, a temperatura mais comumente acelerador da velocidade de reação, seja ela corrosão, ou reação de formação de A elevação da temperatura é, como para qualquer reação química, um fator porosos não fornecendo uma proteção efetiva.

valores ácidos de pH, os óxidos formados sobre a superfície do cobre são mais conseqüentemente nestes meios o cobre apresenta menor taxa de corrosão. Para valores básicos de pH entre 8,0 e 10,0, os óxidos formados são mais protetores, e

de óxidos e hidróxidos de cobre nos estados +1 e +2. A camada base de Cu₂O cresce, com a dissolução de Cu em Cu²⁺ em seus poros, seguida por uma supersaturação, nucleação e crescimento do filme de Cu(OH)₂. Uma passividade

2. O segundo estágio de oxidação é mais complexo e envolve uma mistura



A eletroformação destas camadas envolve:

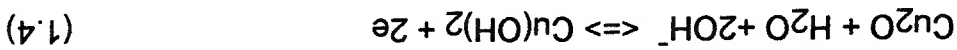
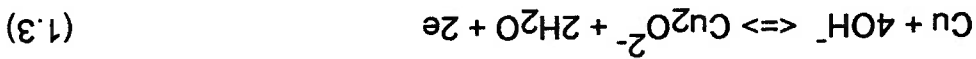
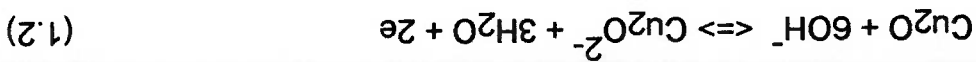
1. Um estágio inicial de oxidação com a electrodeposição do ion OH⁻ originando uma monocamada de CuOH, seguida por nucleação e crescimento tridimensional de uma camada de Cu₂O ou CuOH. A reação correspondente é:

1. Cu/Cu₂O (camada interna porosa)/CuO (camada externa)
2. Cu/Cu₂O (camada interna porosa/ CuO/Cu(OH)₂ (camada externa)

formação de duas estruturas complexas de camadas anódicas:

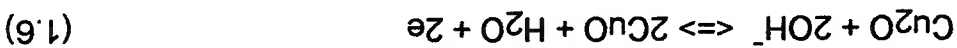
em soluções de NaOH 0,1M, com alto valor de pH. Os resultados mostram a potenciostáticas e de disco-anel rotativo, estudaram o comportamento do cobre ensaios. Becerra et al., [19], utilizando técnicas potenciodinâmicas, de hidróxido de sódio, 3. pressão de oxigênio e 4. temperatura aplicada nos orientação dos planos cristalográficos dos cristais na superfície, 2. concentração soluções de pH elevado (em torno de 12), é função dos seguintes fatores: 1.

completa é causada pela formação de CuO, nos poros do filme base. As reações que ocorrem são:



A nucleação e o crescimento bi-dimensional da camada de Cu(OH)₂ são

inibidos pela formação de CuO, pois é possível a reação:



Desta forma, o autor do trabalho conclui que a construção da camada de

Cu(OH)₂ (cor azul esverdeada) compete com a formação de CuO, e conforme o caso, domina a formação de uma das duas camadas.

Os autores salientam ainda que as propriedades das camadas produzidas sob condições estacionárias diferem daquelas formadas sob condições

potenciodinâmicas.

Percebe-se, portanto, que a formação de uma camada que realmente forneça proteção contra a corrosão do cobre, depende principalmente das

condições do meio, ou seja, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e

valores de pH.

Para a especificação dos ensaios executados, foi realizada uma consulta à

várias normas relativas a ensaios de corrosão.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo do trabalho apresenta-se a especificação para execução do ensaio de corrosão convencional, definindo os corpos de prova, a aparelhagem experimental utilizada para o ensaio, bem como os procedimentos de preparação da água pura e dos corpos de prova. Adicionalmente, apresentam-se os procedimentos de montagem, execução, acompanhamento e finalização do ensaio.

Este tipo de ensaio tem como objetivo avaliar a influência de algumas variáveis específicas sobre o processo de corrosão do cobre imerso em água pura, na ausência de fluxo, sendo analisados os efeitos das seguintes variáveis sobre o processo em estudo:

- i) temperatura da água pura;
- ii) pH da água pura e
- iii) teor de oxigênio dissolvido.

A especificação dos ensaios teve como base as normas ASTM apresentadas nas referências, [8-10]. O tempo de exposição dos corpos de prova foi de sete dias.

Os ensaios foram executados com uma faixa de Temperatura entre 35 °C e 75 °C, que é a faixa usual de temperatura da água encontrada em circuitos de refrigeração de hidrogenadores de Usinas Hidroelétricas. A água pura

Os corpos de prova de cobre eletrolítico foram todos retirados de uma mesma chapa de cobre SAE CA110, que é classificado como sendo cobre eletrolítico. Esse cobre é normalmente utilizado na fabricação de fios e componentes elétricos, apresentando condutividade elétrica de 98% IACS (International Annealed Copper Standard). Na Tabela 3.1 apresenta-se a especificação deste material, obtida com o fornecedor do mesmo. A chapa de cobre apresentava um comprimento de 1200 mm, largura 600 mm e espessura 3,18 mm (1/8"). Os corpos de prova ensaiados nos ensaios de corrosão convencionais foram confeccionados com comprimento de 50 mm e largura de

3.1 - Corpos de prova utilizados nos ensaios

apresentou pH superior a 6,0, caracterizando uma faixa de variação de pH entre levemente ácido e básicos, sendo executados um maior número de ensaios em água pura apresentando pH básico, que é a condição que conceitualmente vem sendo utilizada na operação de hidro-turbogeradores, [1-4]. Com relação à concentração de oxigênio dissolvido na água, foram executados ensaios com água pura contendo baixos teores de O₂, na faixa de 0-100 ppb, bem como teores de O₂ nas faixas de 100-500 ppb, 500-1200 ppb e teores maiores que 1200 ppb, buscando a reprodução de algumas condições conceituais de operação de circuitos de refrigeração de turbo e hidrogenadores, verificando a sua influência sobre o fenômeno de corrosão do cobre.

25 mm, sendo os mesmos cortados da chapa com auxílio de uma guilhotina.

Tabela 3.1. Especificação do cobre eletrolítico utilizado nos ensaios

material	lim. resistência	escoamento	dureza	condutividade
SAE CA 110	32 Kgf/mm ²	27 Kgf/mm ²	90 HB	98%IACS
<i>Composição Química Nominal (%)</i>				
Sn	Pb	Zn	NI	Fe
0,01	0,005	0,01	0,0044	0,0079
			Al	Si
			0,0026	0,0003
			P	Cu
			0,0055	99,95

Um esquema da configuração dos corpos de prova pode ser visto na

Figura 3.1.

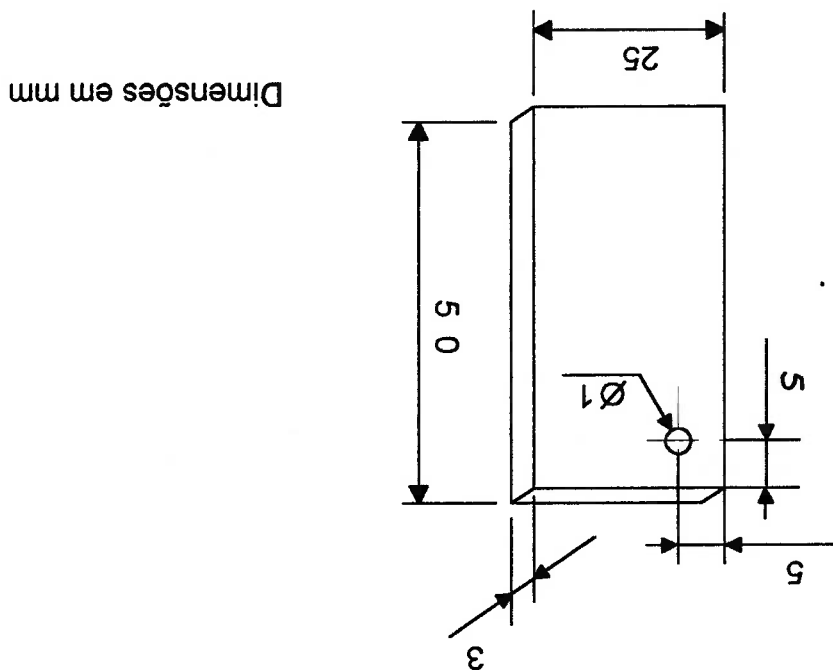


FIGURA 3.1 - Desenho esquemático ilustrando os corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão convencional.

Deve-se ressaltar que os corpos de prova tiveram as suas superfícies submetidas a um procedimento de preparação, antes de serem imersos em água pura para execução dos ensaios. Tais procedimentos são descritos no decorrer deste capítulo.

3.2 - Aparelhagem Experimental

Para execução do ensaio de corrosão convencional, utilizou-se um recipiente de vidro (cuba), com formato esférico e uma tampa especial, que garantiu a estanquidade do sistema, dentro do qual estavam imersos os corpos de prova de cobre. No interior do recipiente, ou cuba, foi armazenado um volume de 2500 ± 25 ml de água pura, com condições pré-definidas de pH, teor de O_2 e condutividade, sendo injetado nitrogênio no interior da cuba, a uma pressão de aproximadamente 100 mbar, formando uma atmosfera protetora, que evitou a eventual contaminação do interior da cuba com ar atmosférico.

A cuba de vidro foi colocada no interior de uma manta térmica, a qual foi empregada para aquecer a água pura, mantendo-a sob níveis de temperatura pré-fixados durante a execução dos ensaios.

A tampa da cuba possui sete orifícios, sendo um orifício central, com diâmetro nominal de 40 mm, e seis orifícios periféricos, localizados em torno do orifício central, com diâmetro de 10 mm. O orifício central, que permaneceu fechado durante a execução dos ensaios, foi utilizado para colocação dos

corpos de prova no interior da cuba e para a injeção de gotas de NaOH, que foi utilizado para o ajuste do pH da água pura a um valor previamente especificado. Os orifícios perifericos foram utilizados da seguintes forma:

i) Dois orifícios foram empregados para injeção de nitrogênio no interior da cuba. Nestes orifícios foram instalados duas hastes de vidro, com torneiras na sua extremidade superior, as quais controlam a vazão de nitrogênio para o interior da cuba. Uma das hastes é longa o suficiente para poder ser mergulhada na água pura contida no recipiente;

ii) Um orifício foi utilizado para instalação de um termômetro de mercúrio, com escala de 0°C a 100°C, e precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$, o qual foi empregado na monitoração da temperatura da água pura;

iii) Em um orifício foi instalado um condensador de bolas, que condensa a água que evapora do sistema, evitando assim, perdas por evaporação;

iv) Dois outros orifícios permaneceram fechados, sendo considerados como elementos auxiliares, para o caso de necessidade de utilização de qualquer outro equipamento de controle no interior da cuba.

Por questões de segurança, a pressão interna nos recipientes, gerada pela atmosfera de nitrogênio, foi cuidadosamente controlada. Para tanto,

utilizou-se um manômetro de mercúrio, formado por um tubo em U aberto na extremidade superior. A outra extremidade do tubo foi acoplada, através de uma mangueira de silicone, à haste mais longa inserida no recipiente de ensaio. Já a haste mais curta, também inserida no recipiente, foi conectada à linha de nitrogênio do laboratório, que permitiu o acesso do nitrogênio ao interior da cuba. A pressão interna foi, então, monitorada pelo manômetro de Hg, dada a sua ligação com o recipiente, através da circulação de N₂ pela haste mais longa e pela mangueira de silicone, atingindo o interior do manômetro.

O arranjo da cuba de ensaio e o manômetro de mercúrio são esquematicamente mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente.

O nitrogênio empregado ao longo dos ensaios foi fornecido pela empresa "Air Liquide", apresentando a seguinte especificação :

Pureza:	N50 Emissão
Especificação:	O ₂ < 1 ppm de contaminantes
	THC < 0,5 ppm
	NOx < 0,1 ppm
	CO + CO ₂ < 1 ppm

FIGURA 3.3 - Manômetro de mercúrio empregado no controle da pressão de nitrogênio no interior das cubas.

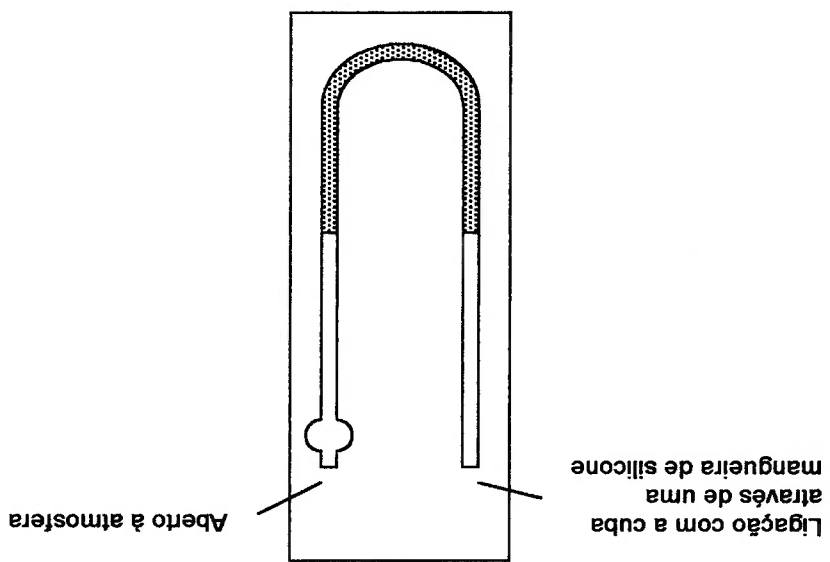
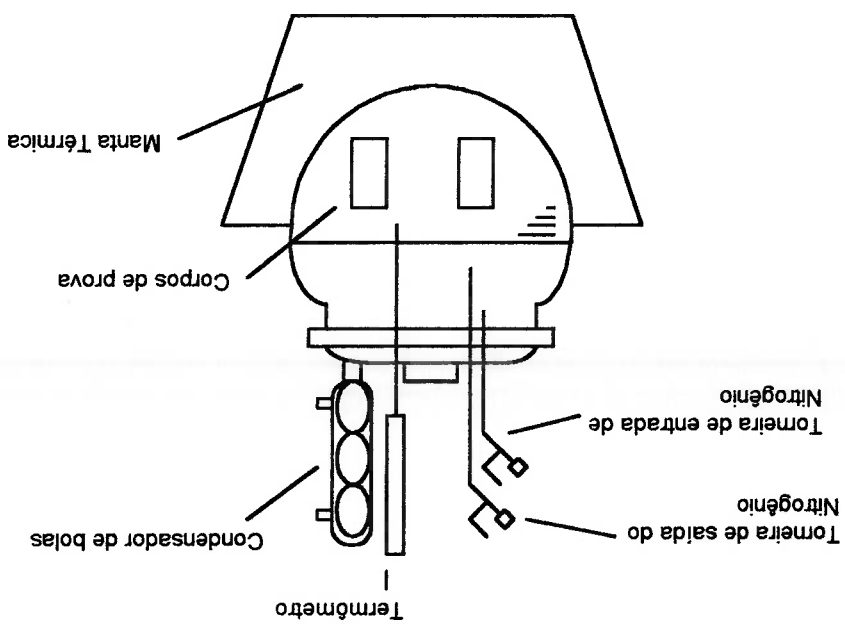


FIGURA 3.2 - Aparelhagem experimental empregada no ensaio de corrosão experimental.



Os equipamentos empregados para medição da condutividade da água pura, pH da água e concentração de oxigênio dissolvido têm a sua especificação apresentada a seguir:

i) **Medidor de Condutividade:** equipamento ORION Modelo 160,

[20], empregado para registro da condutividade da água pura. Este é constituído por um eletrodo e por um registrador/microprocessador. O eletrodo para registro da condutividade é mergulhado na água pura no interior do recipiente destinado à tomada de medida. A especificação básica do equipamento é a seguinte:

* temperatura de operação: 0 a 90°C;

* faixa de medição de condutividade: 0 a 2 S/cm, em seis escalas;

* resolução: 0,01 μ S/cm;

* compensação automática de temperatura;

* sensor de condutividade também registra temperatura do fluido;

* calibração por fluidos padrão.

ii) **Medidor de pH:** equipamento ORION Modelo 290A, [21],

empregado para registro de pH da água pura. O equipamento é basicamente constituído por um eletrodo e por um registrador/microprocessador. O eletrodo para registro de pH é mergulhado na água pura no interior do recipiente destinado à

tomada de medida. Para medidas do pH em água pura, isenta de NaOH, ou com pouca concentração de NaOH, gerando uma baixa atividade iônica, utilizou-se um ativador de força iônica, denominado phisa. A especificação básica do equipamento é a

que segue abaixo:

* temperatura de operação: -5 a 105°C;

* faixa de medição de pH: -2,000 a 19,999;

* resolução: 0,001 pH;

* calibração por fluidos padrão (pH 1,68; 4,01; 7,00; 10,01; 12,46);

!!!)

Medidor de Concentração de Oxigênio: equipamento

ORBISPHERE Modelo 26060, [22], para registro da concentração de O₂ na água pura. Este é basicamente constituído por um sensor e por um registrador/processador. No caso dos ensaios de corrosão convencional, o sensor foi acoplado à uma câmara de fluxo. Através dessa câmara, o fluxo de água pura proveniente da cuba foi com uma vazão entre 70 e 200 ml/min. A especificação básica do equipamento é a seguinte:

* faixa de operação de O₂: 0,1 ppb a 20 ppm;

* temperatura de operação, com compensação automática: 0°C a 80°C (acima de 80°C podem ocorrer desvios de compensação);

* fluxo mínimo na membrana: 70 ml/min.

Além dos equipamentos já mencionados, que têm vinculação direta com a execução e monitoração dos ensaios de corrosão convencional, existem alguns equipamentos que foram empregados na preparação e avaliação destes ensaios, tais como Sistema de Produção de Água Pura, Dessecador de Corpos de Prova, Balança Analítica e Politriz, sendo a especificação dos mesmos apresentadas abaixo:

i) **Sistema de Produção de Água Pura:** este sistema foi empregado na produção da água deionizada utilizada nos ensaios de corrosão. O sistema é constituído por dois equipamentos básicos, os quais são: destilador e equipamento de troca iónica.

O destilador, ligado a um filtro, produz uma água livre de elementos contaminantes. Esta água ainda apresenta condutividade elevada, superior a 20 $\mu\text{S/cm}$, para poder ser caracterizada como água pura. A retirada de íons, com a finalidade de redução de condutividade, é executada com o auxílio de um equipamento de troca iónica, constituído por módulos de purificação que contêm carvão ativo para remoção de compostos orgânicos dissolvidos e resinas de troca iónica.

Segue-se a especificação básica destes sistemas:

armazenamento dos corpos de prova que saíram dos ensaios e produzida com auxílio de uma bomba peristáltica, durante o no seu interior houve uma atmosfera de pressão reduzida (vácuo), mesmo possui um elemento desumidificador de sílica, sendo que corpos de prova preparados para o ensaio ou já ensaiados. O **Dessecador:** equipamento destinado ao armazenamento de

!!)

qualidade.

- Recirculação da água tratada, para manutenção da sua

- Cartuchos de troca iônica de fácil troca.

- Capacidade: 3,3 litros/hora.

- Reduzida pressão de entrada.

0,5 µS/cm.

- Condutividade da água deionizada igual ou inferior a

b) Sistema de Troca Iônica ELGA Elgastat UHQ-PS

- Rendimento: 5 litros/hora.

- Proteção contra falta de água.

contaminação do vapor com íons metálicos.

tubos de condensação de aço inoxidável, para evitar a

- Caldeira fabricada em material estanhado, com defletores e

a) Destilador FISATOM Modelo 525

aguardavam a limpeza química. O armazenamento de corpos de prova neste equipamento tem como objetivo a remoção de umidade dos mesmos, bem como evitar sua contaminação com elementos presentes no ar atmosférico.

!!!) **Balança Analítica:** o equipamento utilizado na medição da massa

dos corpos de prova foi a balança analítica OHAUS Modelo AP250-D, antes e após a execução do ensaio de imersão. A diferença entre estas massas, denominada de perda de massa, foi utilizada para avaliar a taxa de corrosão do cobre em cada uma das condições adotadas para a água pura, ao longo da execução dos ensaios de imersão. As especificações básicas deste equipamento são:

* faixa de medição: 0 a 210 g.

* faixa de resolução: até 52 g ... 0,01 mg

52 g até 210 g ... 0,1 mg

* auto-calibração:

* compensação automática de vibrações.

Além dos equipamentos mencionados, foram empregados materiais básicos para um laboratório de química, tais como vidraria em geral (beckers, pipetas, bureta graduada, pissetes, suportes para vidraria), pinças metálicas, tanques plásticos para armazenamento de água destilada, escova para lavagem

de vidraria, etc. Foram utilizados alguns reagentes básicos para preparação de soluções, tais como: hidróxido de sódio p.a. em lentilhas (para preparar uma solução de NaOH 0,1 M com o intuito de regular o pH da água pura), sabão neutro (para lavagem dos balões e vidraria dos ensaios), ácido clorídrico e etanol (para lavagem e limpeza dos corpos de prova, antes e após a execução dos ensaios de imersão). Adicionalmente, utilizou-se um sistema de lixamento para preparação da superfície dos corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de imersão. O aparelho utilizado foi uma poltriz metalográfica STRUERS DPU-10.

3.3 - Procedimento de Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova de cobre eletrolítico foram submetidos a um procedimento de limpeza superficial, antes de serem inseridos no interior do recipiente de ensaio. Este procedimento foi executado após o corte dos corpos de prova, e teve como objetivo a remoção de impurezas da superfície dos corpos de prova, as quais poderiam influenciar o processo de corrosão do cobre, alterando os resultados experimentais.

O procedimento de limpeza abaixo descrito, foi desenvolvido em conformidade com as exigências da norma ASTM G1-81, "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens", [9]. A

seqüência de limpeza adotada foi a seguinte:

- i) Lixar os corpos de prova com lixa d'água, empregando, seqüencialmente, lixas com granulometria 180, 220, 400 e 600 µm. Este lixamento é executado com o auxílio da polítriz STRUERS, Modelo DPU -10. Deve-se ressaltar que todas as faces dos corpos de prova são cuidadosamente lixadas, evitando a formação de sulcos superficiais, que poderiam afetar o fenômeno de corrosão.

ii) Lavar os corpos de prova com água destilada e deionizada;

iii) Lavar os corpos de prova com álcool etílico absoluto p.a. (para análise);

iv) Secar cuidadosamente os corpos de prova, empregando lenços de papel;

v) Repetir a operação de lavagem dos corpos de prova com água destilada e deionizada;

vi) Secar os corpos de prova, utilizando lenços de papel;

vii) Manter os corpos de prova armazenados no interior do secador até o início do ensaio, sendo que esse período de armazenamento deve ser superior a 1 hora.

3.4 - Procedimento de Preparação de Ensaio

O ensaio de corrosão convencional, durante a sua preparação, exige a execução de uma série de atividades, tais como lavagem da aparelhagem experimental, preparação da água pura, medição de grandezas relacionadas à caracterização da água pura, etc, as quais devem ser realizadas de acordo com uma sequência e conforme procedimentos pré-estabelecidos. Neste item do trabalho apresenta-se a sequência de preparação destes ensaios.

São descritos, separadamente, os procedimentos de preparação do ensaio considerando duas faixas de teor de oxigênio, ou seja, até 1.200 ppb e superior a 1.200 ppb, pelas diferenças que apresentam, como mostrado a seguir:

3.4.1 - Procedimento para Obtenção de Água Pura com Teor de O₂ Superior a 1.200 ppb

Utilizou-se a seguinte sequência:

- I. Lavar o conjunto de vidraria a ser utilizado na montagem do ensaio, composto por cuba, tampa, termômetro, condensador de bolas e hastes com torneiras. A lavagem deve ser executada com água corrente e sabão neutro, sendo que é feito um primeiro enxágue com água corrente. Posteriormente são feitos mais três enxágues das peças, porém empregando-se água destilada e deionizada, a fim de remover impurezas que foram introduzidas pelo enxágue com água corrente;

- II. A secagem das peças é feita em ar atmosférico, com a vidraria apoiada sobre uma mesa, forrada com papel toalha;

- III. Montar o conjunto recipiente estéril + tampa + manta térmica. Todos os equipamentos que são montados na Tampa já devem ser instalados nessa fase de preparação do ensaio;

- IV. Pesar o conjunto recipiente estéril + tampa + manta Térmica em uma balança digital, com capacidade para 10 kg de carga. Anotar o valor;

VIII. Conectar a extremidade de uma mangueira de silicone à haste mais curta da cuba e a outra extremidade da mesma à linha de nitrogênio. Utilizar uma outra mangueira de silicone para conectar a haste longa da cuba ao manômetro de mercúrio. Abrir a torneira da haste menor, aumentando a pressão de nitrogênio no interior cuba, até o valor de 100 mbar. Ligar a manta Térmica com o nível de aquecimento adequado correspondente a uma dada temperatura desejada para a água pura;

VII. Transferir o conjunto cuba + manta para a bancada de ensaios;

VI. Fechar o orifício central com a tampa apropriada. Fechar a torneira da haste que controla a entrada de nitrogênio, mantendo o sistema estanque. Desconectar a mangueira de silicone da haste;

V. Ligar uma mangueira de silicone na haste mais longa da cuba fazendo a ligação entre a rede N₂ e o recipiente de ensaio. Circular o nitrogênio no interior da cuba. Zerar a balança digital com o conjunto recipiente + tampa + manta posicionado sobre a mesma. Mantendo o nitrogênio circulando, adicionar água destilada e deionizada, recém produzida, através do orifício central da tampa. A adição é realizada até a balança marcar 3100 g, correspondendo a 3100 ml de água;

- IX. Aguardar a água pura atingir a temperatura especificada para o ensaio;
- X. Aumentar a vazão de nitrogênio no interior da cuba, e abrir a tampa do orifício central, permitindo a circulação de nitrogênio no interior da cuba;
- XI. Com o auxílio de uma bureta graduada de 50 ml, adicionar NaOH à água pura, através do orifício central da cuba. O NaOH é adicionado gota a gota, sendo que o número de gotas adicionado é função do pH desejado para a água pura;
- XII. Colocar os corpos de prova através do orifício central da tampa;
- XIII. Tampar o orifício central. Reduzir a vazão de nitrogênio. Fechar a torneira da haste longa bloqueando a passagem de nitrogênio para o manômetro. Desconectar a mangueira de silicose do manômetro;
- XIV. Imergir a haste longa na água pura e após esta operação, conectar a mangueira de silicose entre a haste longa e a câmara de entrada do medidor de concentração de oxigênio;
- XV. Medir a concentração de oxigênio, no início do ensaio, utilizando-se o equipamento Orbisphere da água pura através dos seguintes passos:

- a) Conectar uma mangueira à saída do medidor de oxigênio, e colocar sua outra extremidade no interior de uma proveta graduada de 100ml, com divisões de 10 ml, onde a água a ser retirada da cuba será coletada;
- b) Abrir a torneira da haste longa, permitindo a circulação de água, através da haste, para a câmara de fluxo do medidor de oxigênio. Regula-se a abertura da torneira;
- c) Regula-se a vazão de água na câmara de fluxo do medidor de oxigênio, de forma a obter-se uma vazão na faixa de 120 ml/min a 180 ml/min. A vazão é controlada através da verificação do volume de fluido coletado na proveta graduada em um intervalo de tempo conhecido;
- d) Quando a vazão estiver estabilizada, executa-se o registro da concentração de oxigênio na água pura;
- e) Manter a vazão de água pura até a completa retirada do excesso de fluido do interior da cuba, reduzindo a quantidade de água pura no interior desta, até ser atingido o volume de 2500 ml, valor este previsto para a execução do ensaio. O volume retirado vai sendo medido na proveta onde a água está sendo coletada;

f) Fechar a torneira da haste longa, impedindo o fluxo de água pura;

XVI. Desconectar a mangueira de silicone da entrada da câmara de fluxo do medidor de oxigênio e conectá-la ao manômetro de mercúrio;

XVII. Levantar a haste longa, de forma a removê-la do interior da água pura. Abrir a torneira da haste longa permitindo a passagem de nitrogênio para o manômetro de mercúrio. Deixar o ensaio continuar pelo período de tempo de 7 dias, conforme especificado na norma ASTM G31-85 - "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", [6].

A foto da Figura 3.4 mostra a medição do teor de oxigênio dissolvido realizada ao final de um ensaio.

Utilizando-se a água descartada pela saída da câmara de fluxo, coleta-se 80 ml desta água em um becker de vidro, a qual representa uma amostra de água pura, contida no interior da cuba, onde será imerso o eletrodo de condutivímetro, para o registro da condutividade da água pura, no início do ensaio.

Utilizando-se também a água descartada pela saída da câmara de fluxo, coleta-se 100 ml desta água em um becker de plástico, onde será imerso o eletrodo de medidor de pH, para registro do pH da água pura, no início do ensaio. A temperatura da água pura no interior da cuba é obtida com o auxílio

do termômetro instalado na tampa do recipiente de vidro, sendo a mesma monitorada continuamente ao longo do ensaio.



FIGURA 3.4 - Medição do teor de oxigênio dissolvido na água ao final de um ensaio.

3.4.2 - Procedimento para Obtenção de Água Pura com Teor de O₂ Interior a 1.200 ppb

O procedimento de preparação de ensaio com água pura com concentração de oxigênio dissolvido até 1.200 ppb é similar ao utilizado para água pura com maior teor de O₂, descrito no item 3.4.1, porém com a introdução de algumas operações específicas que visam a redução do teor de oxigênio dissolvido.

A primeira alteração com relação ao procedimento anteriormente descrito refere-se à necessidade de remover oxigênio dissolvido da água pura. Para tanto, após ser pesado o conjunto cuba + manta térmica, e a balança zerada, este mesmo conjunto é retirado da balança e colocado em uma bancada.

Utilizando-se a manta térmica como fonte de calor, a água pura armazenada no interior da cuba é aquecida até que seja atingida a temperatura de ebulição. Este procedimento de ferver a água tem como objetivo remover o oxigênio dissolvido na água pura. Dependendo do tempo em que a água pura permanece sob a temperatura de ebulição, haverá uma variação na quantidade de oxigênio removida, havendo uma maior redução no teor de O₂ quanto maior for esse tempo. Tipicamente, para obter-se água pura com teor de O₂ da ordem de 50 ppb, deve-se manter a água à temperatura de ebulição por 10 minutos. Durante a ebulição o orifício central da cuba deve permanecer aberto.

Após a água ser fervida, deve-se desligar a manta térmica, e o conjunto cuba + manta deve ser posicionado sobre a balança digital, já de forma a obter-

se o peso, e consequentemente, o volume de água pura que se encontra no interior da cuba após a operação de aquecimento .

Na sequência, a cuba é retirada da manta de aquecimento e transferida para uma outra manta na bancada de ensaios. O orifício central deve ser fechado, com o auxílio da tampa apropriada para esta função.

Após a execução das operações descritas, executam-se as etapas descritas nas allineas VIII a XVII do procedimento de preparação de ensaios apresentado no item 3.4.1. Após a execução das mesmas, o ensaio deve continuar pelo período de tempo previamente especificado.

Deve-se ressaltar que os procedimentos de medição da condutividade e do pH da água são os mesmos já descritos no item 3.4.1.

3.5 - Procedimento de Execução dos Ensaios

Os corpos de prova, dois por ensaio, foram colocados cuidadosamente dentro das cubas, de maneira que sua área superficial estivesse totalmente em contato com a solução.

Durante os ensaios, monitorou-se a temperatura da água e a pressão de N₂, a fim de garantir uma sobrepressão nas cubas ao longo de todo ensaio. A temperatura foi controlada através de um termômetro de mercúrio, cujo valor foi registrado em uma planilha de acompanhamento de. Após o final do ensaio, calculou-se a temperatura média através da ponderação dos valores

se medir a concentração de O₂ da água pura, com o mesmo procedimento mangueira de silicone curta, que fará a união da cuba à câmara de fluxo, para silicone, ao manômetro de mercúrio. Acopla-se, então, à essa torneira uma de saída do N₂ da cuba, que está ligada, através de uma mangueira de a realização dessas medições foi o seguinte: primeiramente, fecha-se a torneira leitura da condutividade, e de plástico, para leitura do pH. O procedimento para de fluxo medidor de O₂ e colhendo amostras em recipientes de vidro, para A realização das medições é feita purgando a água, através da câmara da cuba.

concentração de O₂, pH e condutividade, antes de se retirar os corpos de prova Ao final do ensaio, realizaram-se novamente as medições de

3.6 - Procedimento de Finalização dos Ensaios

recipiente de ensaio.
com o intuito de notar possíveis presenças de precipitados óxidos no fundo do temperaturas elevadas. Além disso, realizaram-se análises visuais da solução, observando perdas por evaporação menores que 1%, mesmo em ensaios com ao longo dos ensaios. O nível do volume de água também foi acompanhado, realizadas, a fim de constatar eventuais mudanças de cor e formação de pites Observações visuais periódicas da superfície dos corpos de prova foram registrados ao longo do tempo.

descrito em XV do item 3.4.1. Efetuem-se, aqui também, duas coletas de amostras, uma de 80 ml em um becker de vidro de 100 ml, para efetuar a medida de condutividade, e outra de 100 ml em um becker de plástico de 150 ml para efetuar a leitura de pH. A condutividade é medida diretamente com o auxílio do condutímetro. Para efetuar a leitura do pH deve-se informar previamente ao equipamento a temperatura da amostra, para haver uma compensação da temperatura e o equipamento fornecer uma leitura referenciada à 25 °C. Em ensaios, onde a água pura contém muito pouca quantidade de NaOH, adiciona-se 1 ml de uma solução ativadora de força iônica, denominada phisa, na amostra, antes de efetuar a leitura.

Após efetuadas as leituras, fecha-se a válvula de inox da linha de N₂, cortando a entrada do gás na cuba. Abre-se a tampa e retiram-se os corpos de prova. Em todos os ensaios os corpos de prova foram analisados visualmente, a fim de verificar o tipo de deposição superficial, a sua possível não uniformidade, coloração, eventual presença de pite ou qualquer outra observação que possa ser utilizado na análise do resultado do ensaio.

Os corpos de prova foram secados com um lenço de papel e colocados no dessecador por 1 h, da forma em que foram retirados da solução. Pesam-se, então, os corpos de prova com o auxílio da balança analítica, fornecendo a massa do corpo com os óxidos aderidos na superfície. Em seguida, retira-se a camada superficial oxidada, através de uma limpeza química. Essa limpeza é efetuada da seguinte forma:

1. Imergir os corpos de prova em solução de ácido clorídrico de acordo com as seguintes condições:

a) 500 ml de ácido clorídrico p.a. (HCl, puro específico 1,19);

b) 500 ml de água deionizada ou destilada;

c) temperatura ambiente;

d) 2 minutos de tempo de imersão.

2. Lavar os corpos de prova com água destilada e deionizada e em seguida com álcool etílico p.a.;

3. Secar os corpos de prova com lenços de papel;

4. Manter os corpos de prova em dessecador por 1 h.

Esse procedimento de limpeza está de acordo com a norma ASTM G1-81

"Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion", [9].

Após a realização desse procedimento, uma nova pesagem é realizada.

Para o cálculo da taxa de corrosão, utiliza-se a diferença entre a

pesagem que antecedeu o ensaio e essa última pesagem, após a limpeza

química.

O cálculo da taxa de corrosão é feita segundo a expressão retirada da

norma, [8]:

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{k \cdot W}{A \cdot t} \text{ (mg/cm}^2 \cdot \text{ano)} \quad (3.1)$$

onde: k = constante de valor ($8,76 \cdot 10^6$)

W = perda de massa em g (precisão: 1 mg)

A = área afetada pela corrosão em cm^2 (precisão: 0,01 cm^2)

t = tempo de ensaio em h (precisão: 0,01 h)

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Visando a execução de um número de ensaios que produzam uma variedade de resultados que ilustrem o comportamento do fenômeno de corrosão do cobre em função da alteração das características da água pura, optou-se pela variação de parâmetros de controle desta água por faixas pré-determinadas, conforme mostrado a seguir:

i) Temperatura: de 27 °C a 78 °C;

ii) Valores de pH :

1) $6,5 \leq \text{pH} < 7,0$;

2) $7,0 \leq \text{pH} < 7,5$;

3) $7,5 \leq \text{pH} < 8,0$;

4) $8,0 \leq \text{pH} < 8,5$;

5) $8,5 \leq \text{pH} < 9,0$;

6) $9,0 \leq \text{pH} < 9,5$;

7) $9,5 \leq \text{pH} < 10,0$;

8) $10,0 \leq \text{pH} < 10,5$;

Estas faixas foram escolhidas visando a execução de ensaios para valores de pH possíveis de ser encontrados em água pura de sistemas de refrigeração, desde o ligeiramente ácido (faixa 1) até um pH considerado básico

(faixa 8). A largura de cada faixa foi escolhida em função da precisão do equipamento de medição de pH, como um todo, bem como da hipótese de que a taxa de corrosão é pouco influenciada por uma variação de pH, dentro da ordem de magnitude dessas faixas.

!!!!) Concentração de Oxigênio Dissolvido na Água:

- 1) $0 < \text{teor de } O_2 \leq 100 \text{ ppb}$
- 2) $100 < \text{teor de } O_2 \leq 500 \text{ ppb}$
- 3) $500 < \text{teor de } O_2 \leq 1200 \text{ ppb}$
- 4) $1200 < \text{teor de } O_2 \leq 2500 \text{ ppb}$

Estas faixas foram definidas a partir da análise da curva de variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de oxigênio, apresentada na Figura 2.3. Verifica-se que esta curva apresenta um comportamento similar a uma curva tipo sino, havendo um máximo da taxa de corrosão para uma faixa de teor de O_2 entre 100 e 500 ppb, sendo que esta taxa decai para teores de O_2 inferiores a 100 ppb e superiores a 500 ppb.

Foram realizados 15 ensaios de corrosão convencional, dentre os quais selecionaram-se 90 ensaios considerados válidos. O restante foi eliminado por um dos motivos abaixo citados:

- i) Descontrole durante o ensaio, com relação à manutenção da atmosfera de nitrogênio dentro da cuba;

ii) Diferença dos valores de taxa de corrosão entre os dois corpos de

prova imersos na cuba ser maior que 10% com relação à média,

segundo norma ASTM G31-85, [8];

iiii) Variação entre os valores de pH inicial e final maior que 0,5;

iv) Valores de concentração de oxigênio inicial e final situarem-se em

faixas distintas;

v) Análise visual dos corpos de prova após o ensaio registrar

irregularidades na deposição superficial, como por exemplo

aparecimento de pites.

Os ensaios considerados válidos forneceram dados para a construção

dos gráficos apresentados nas Figuras 4.1 a 4.11.

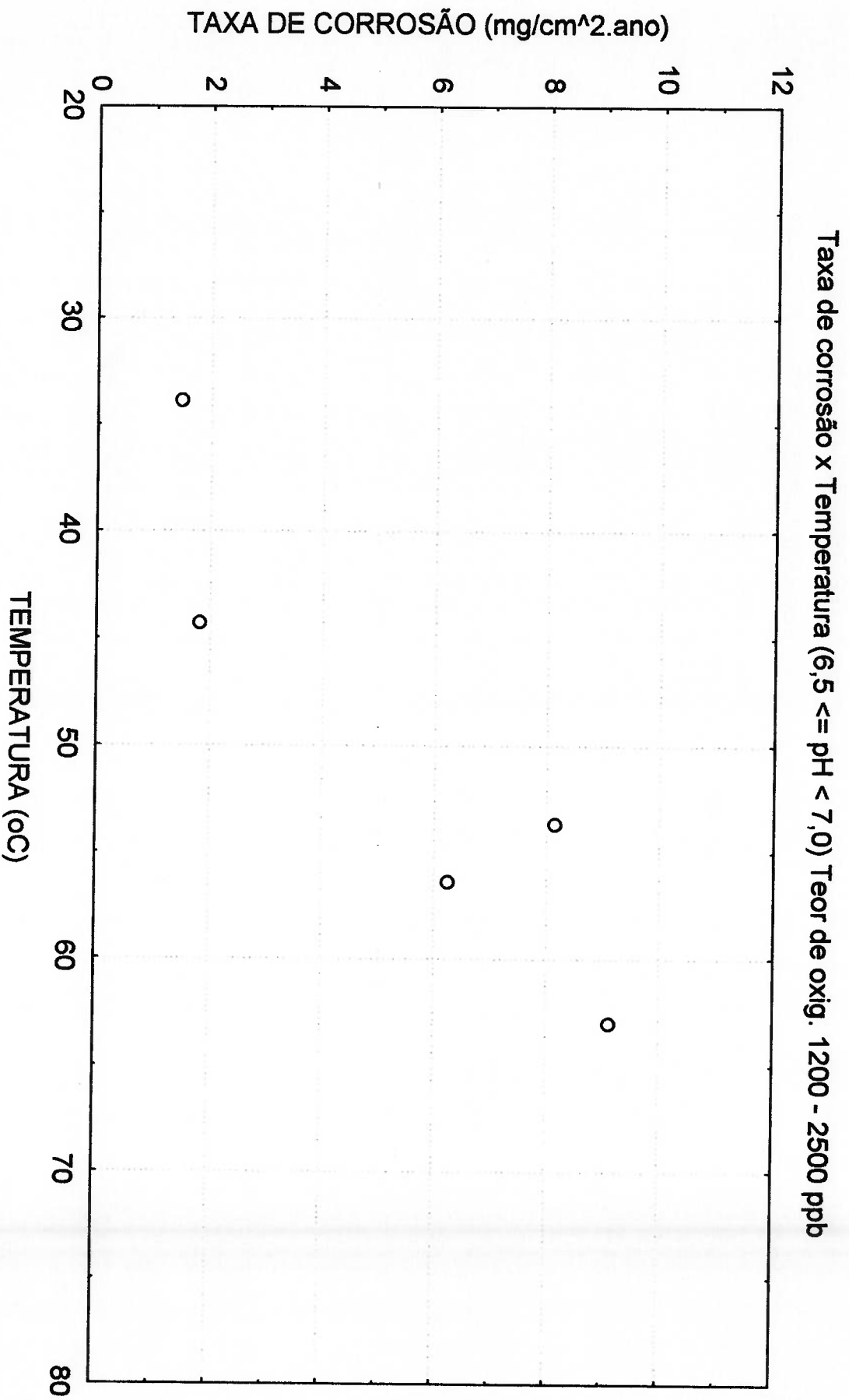


FIGURA 4.1 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 6,5 e 7,0)

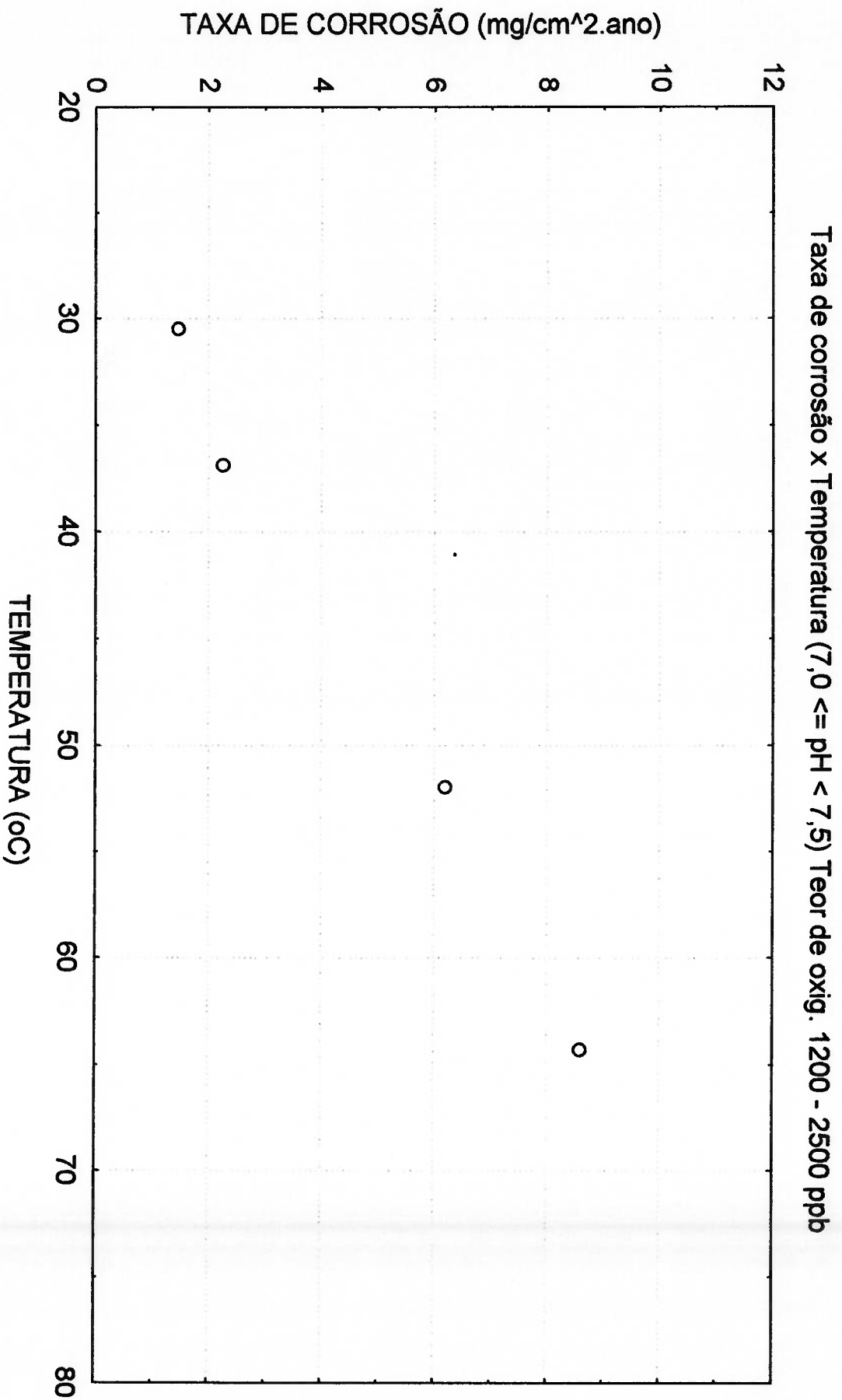


FIGURA 4.2 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,0 e 7,5)

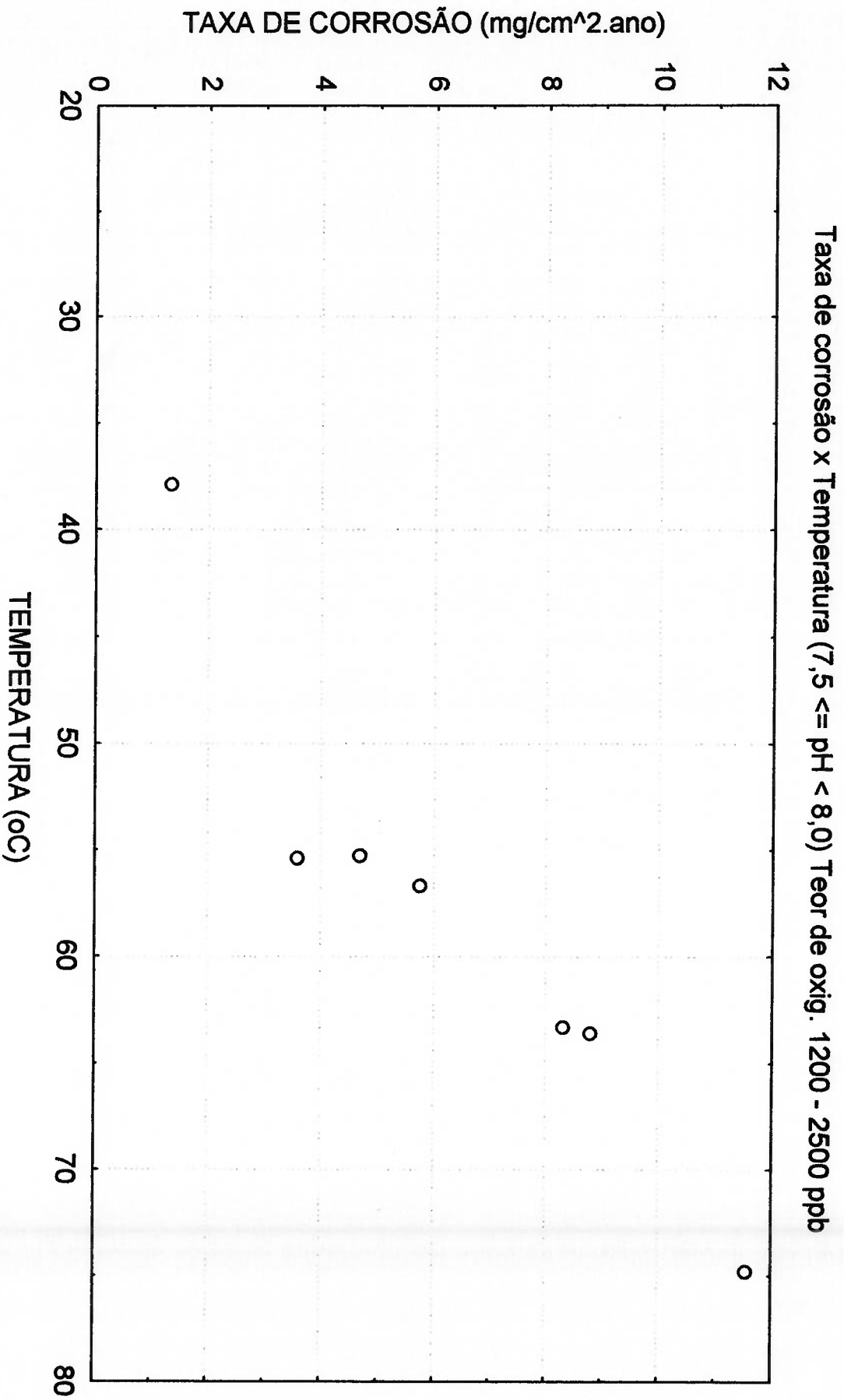


FIGURA 4.3 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,5 e 8,0)

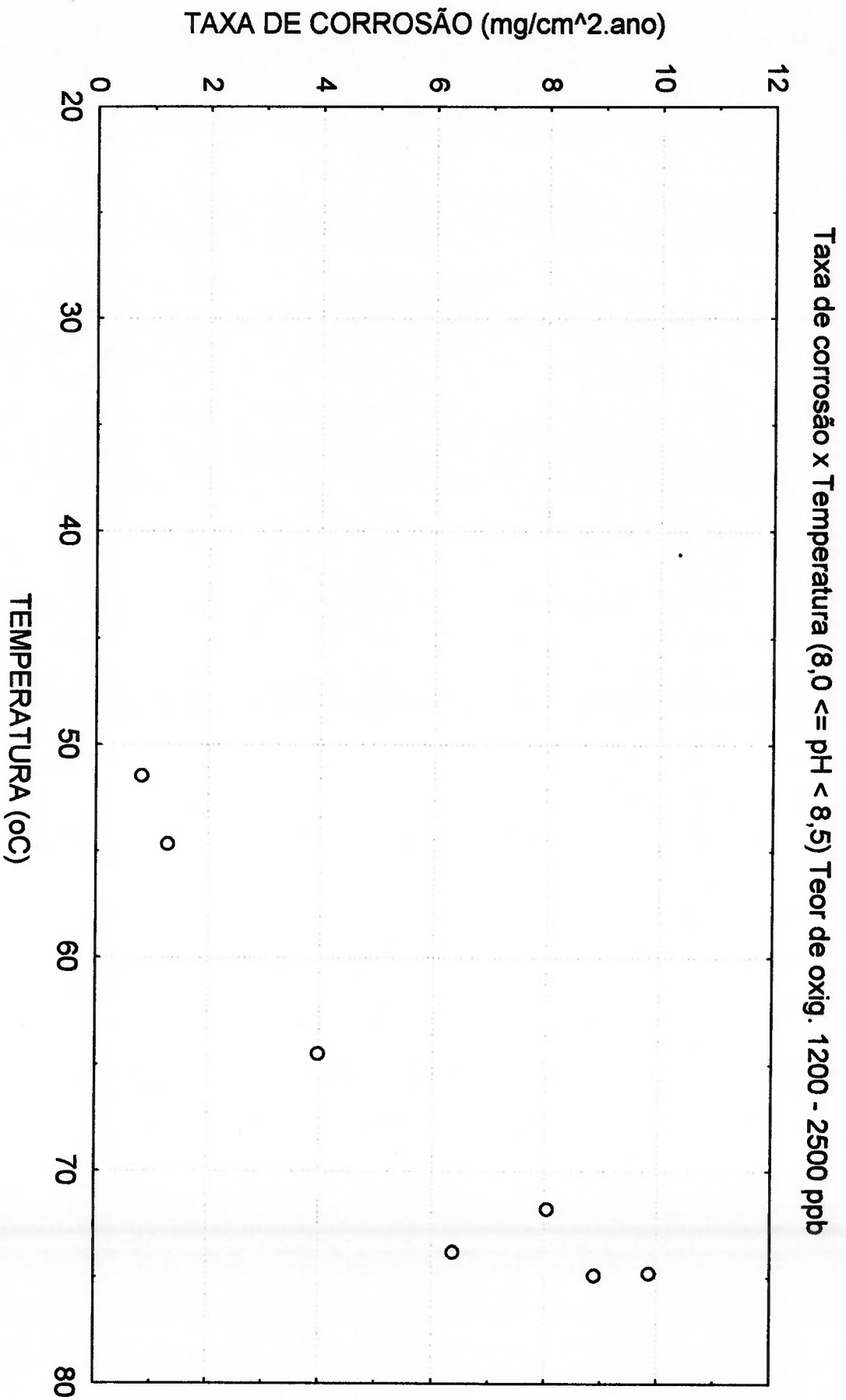


FIGURA 4.4 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5)

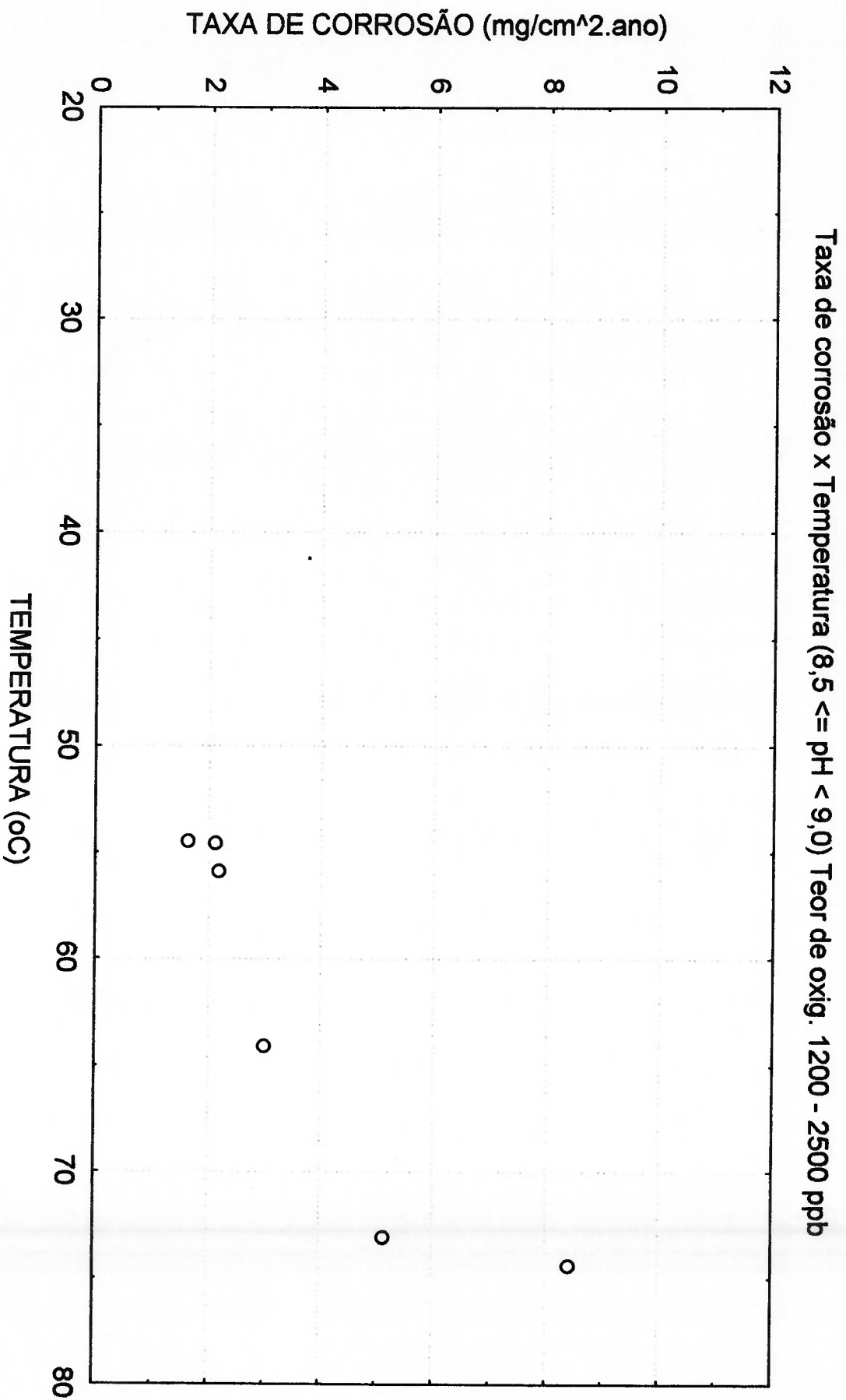


FIGURA 4.5 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0)

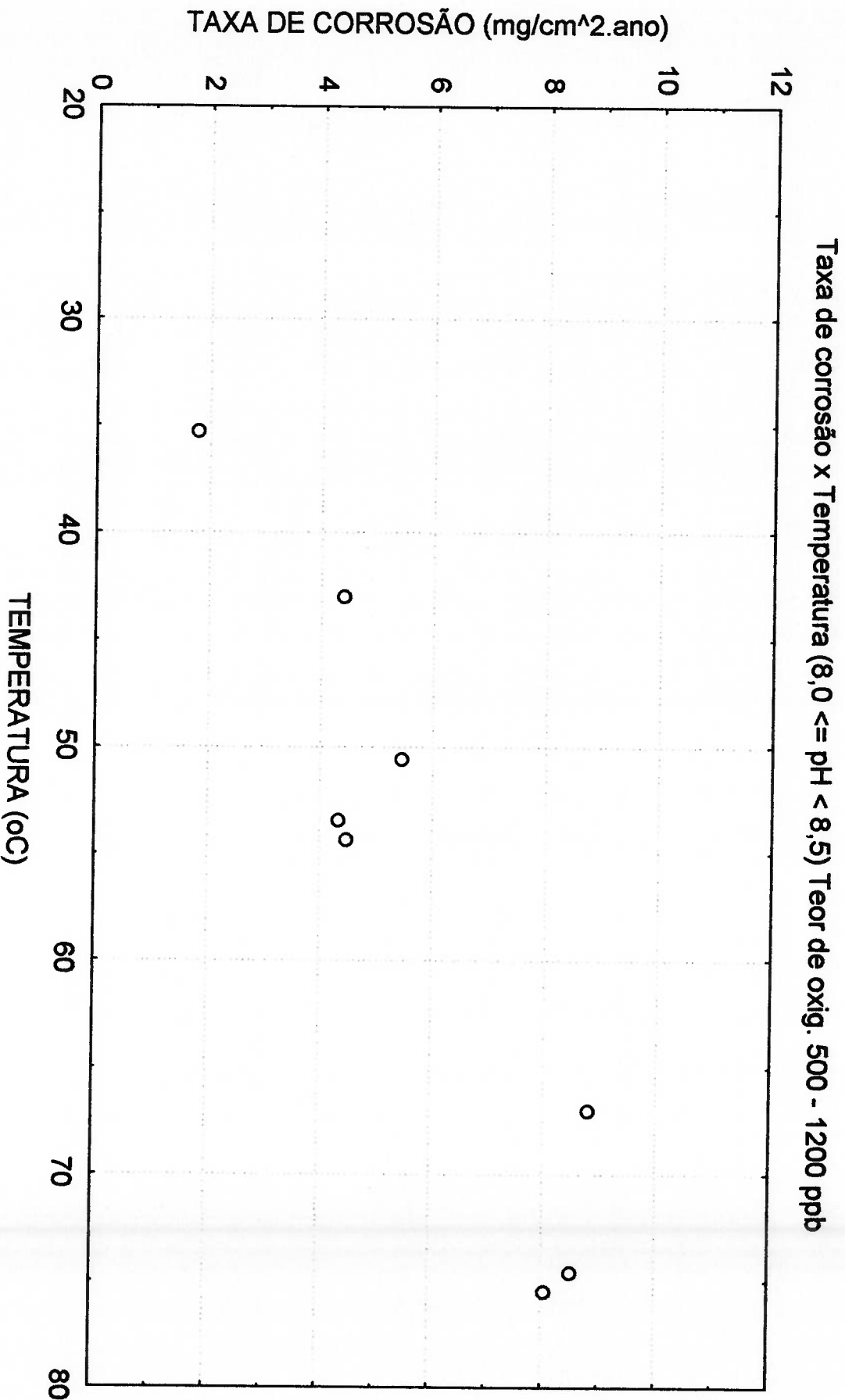


FIGURA 4.6 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5

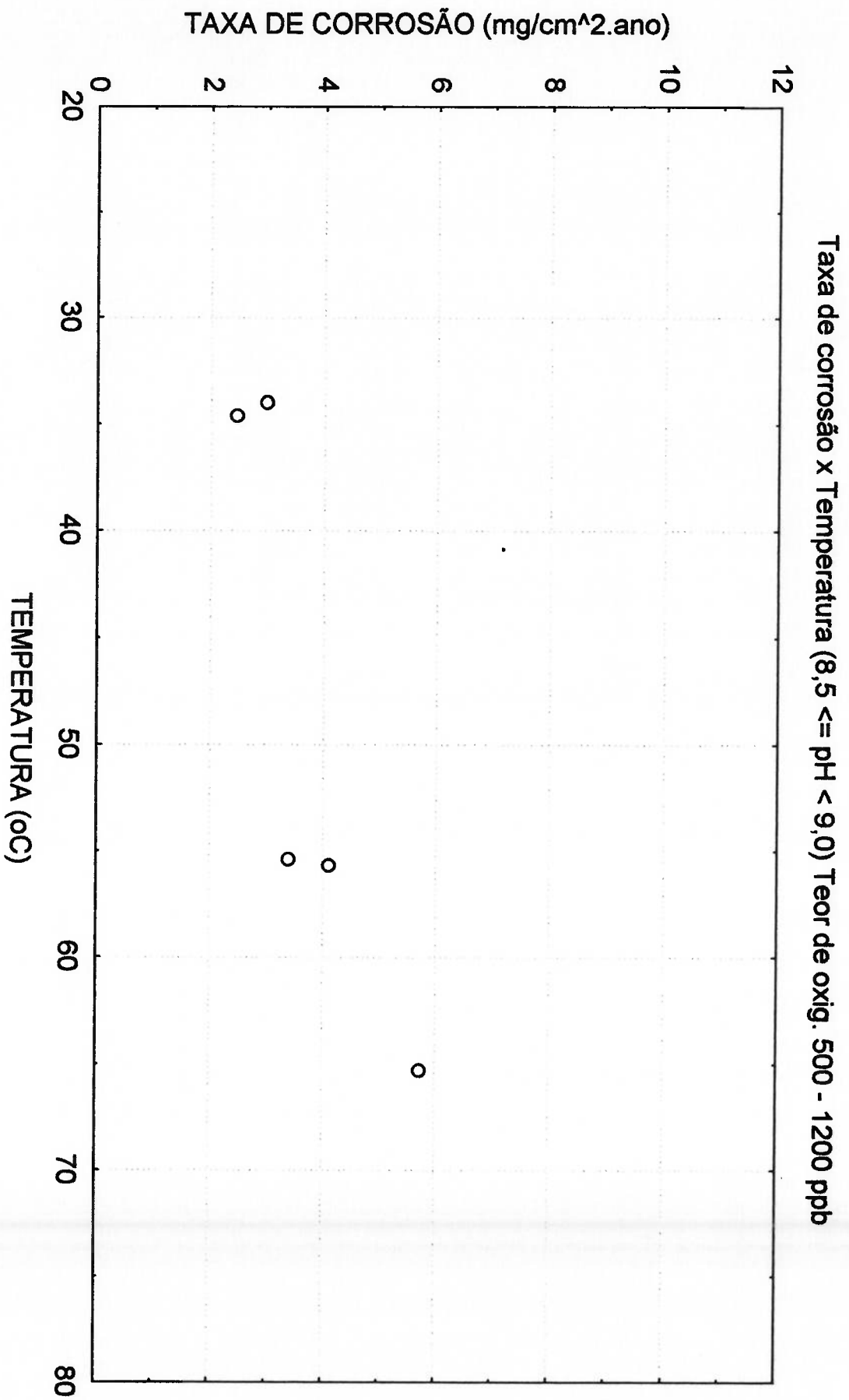


FIGURA 4.7 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,5 e 9,0

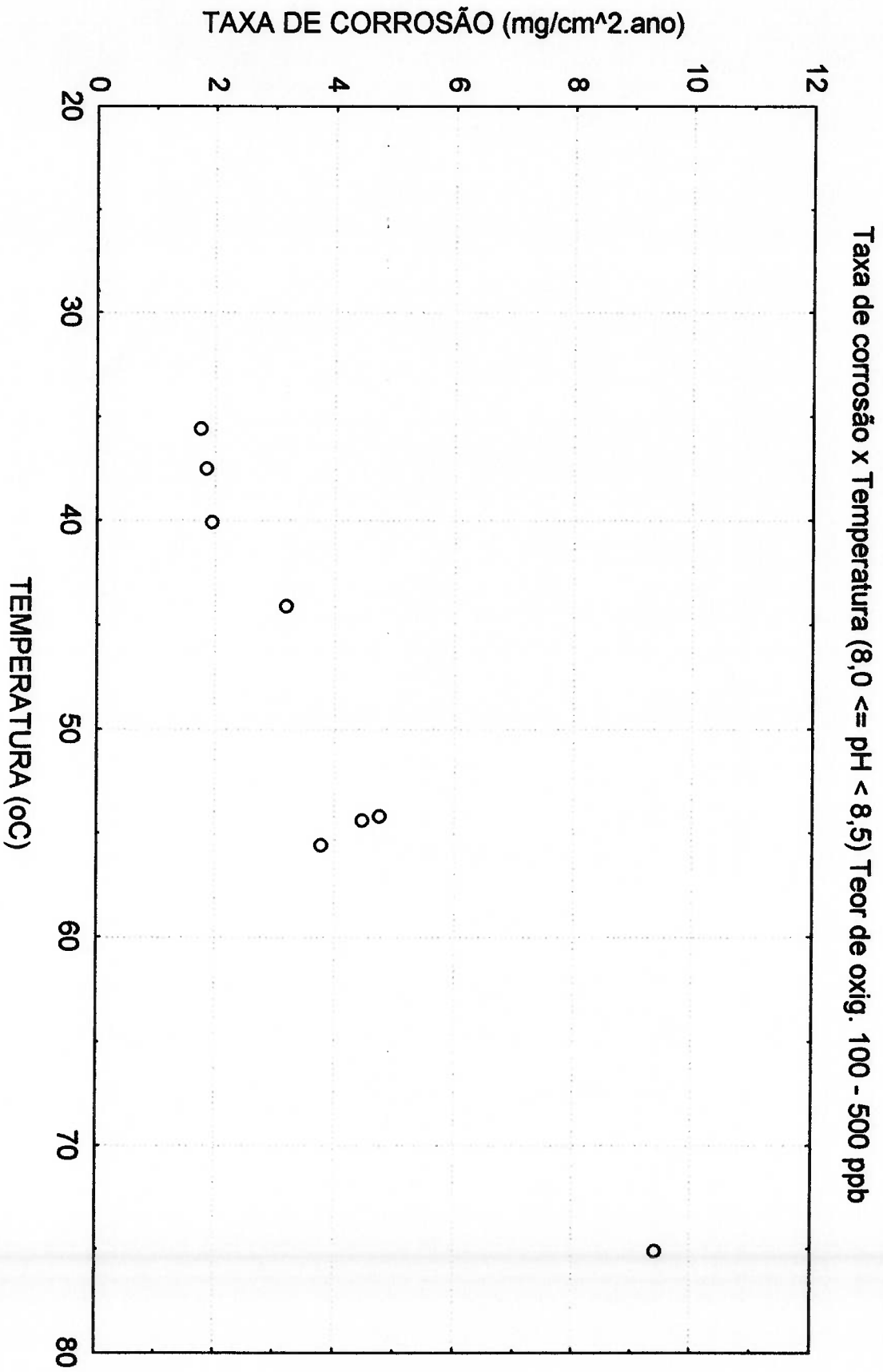


FIGURA 4.8 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5

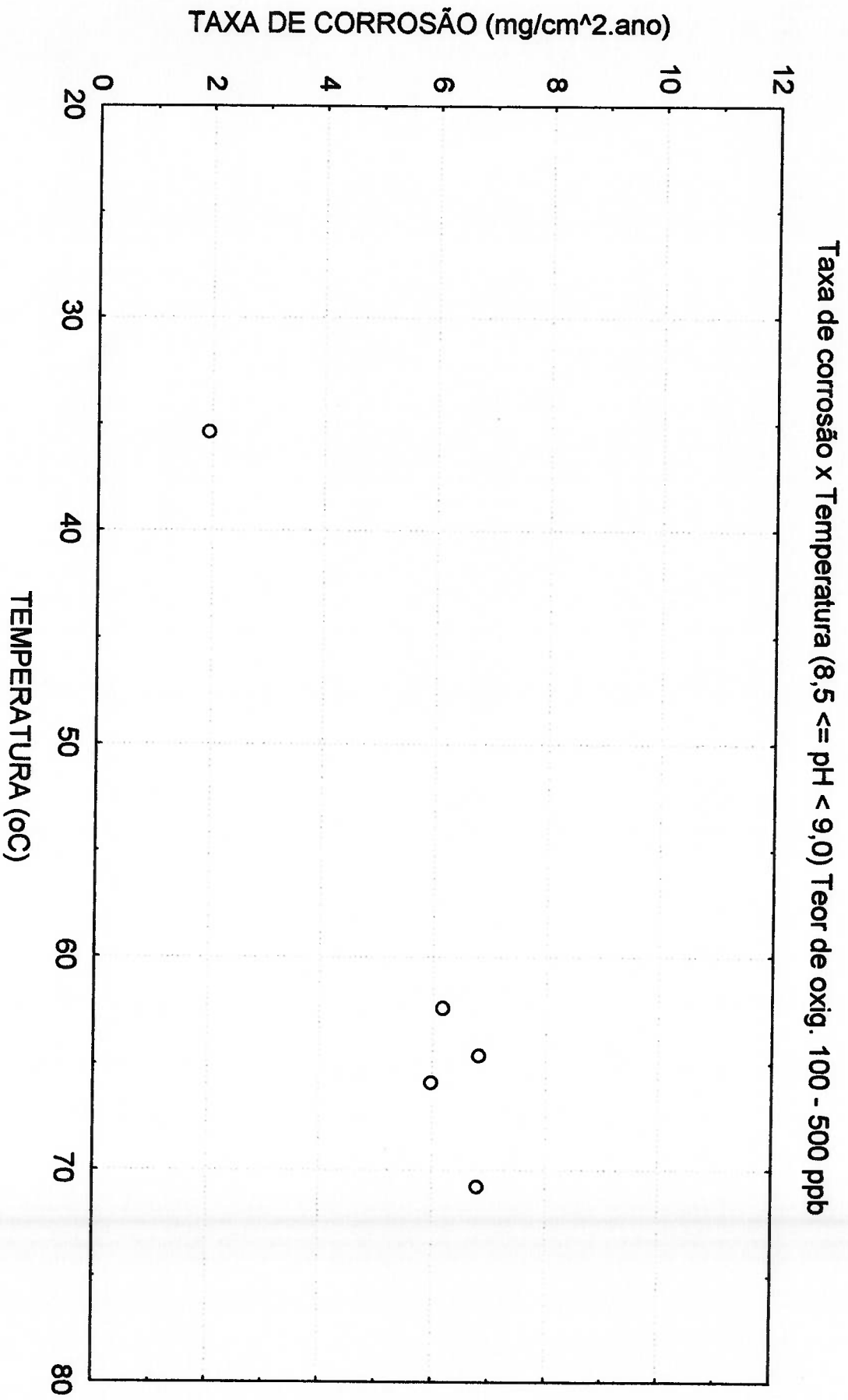


FIGURA 4.9 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0

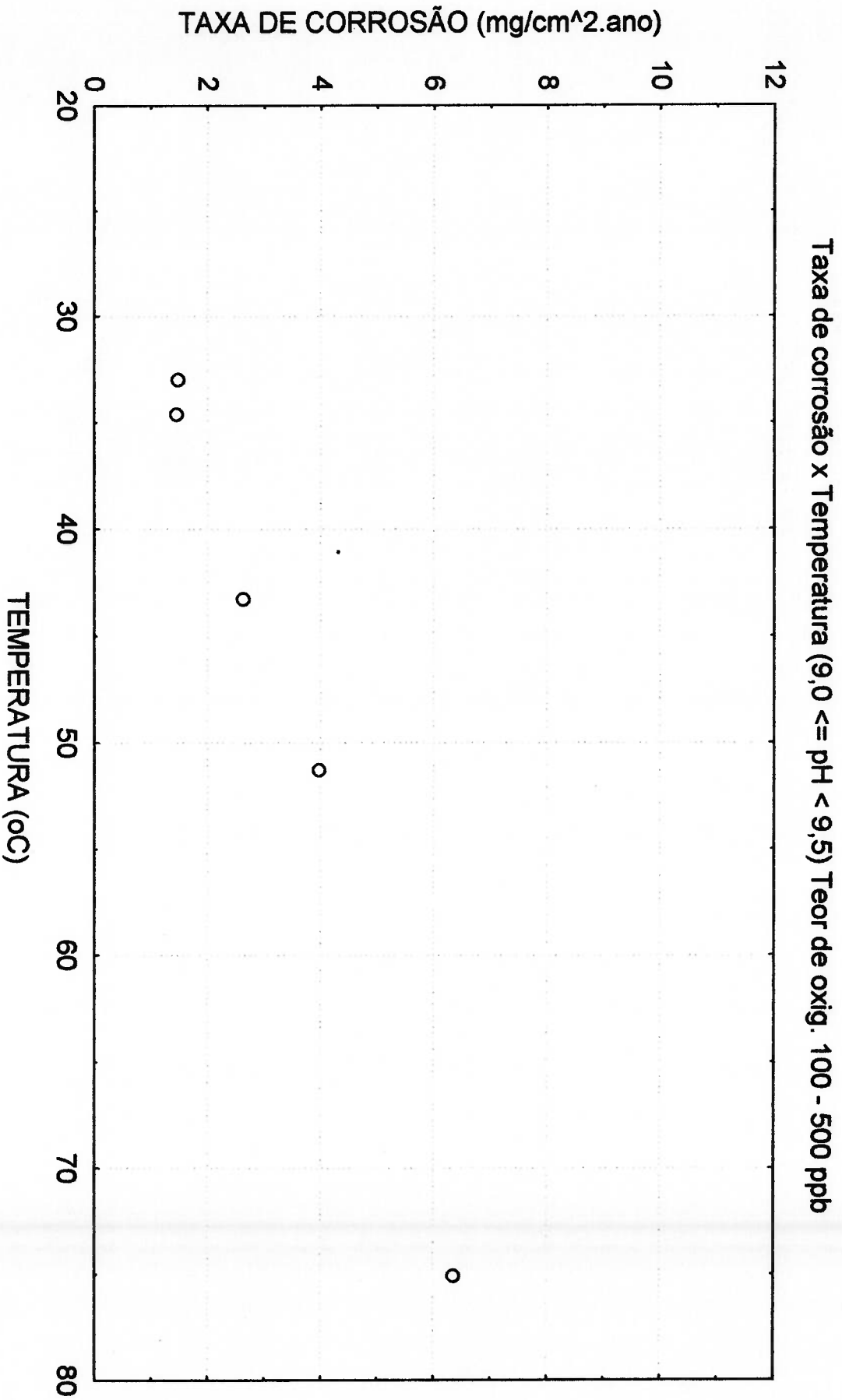


FIGURA 4.10 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 100 e 500 ppb e pH entre 9,0 e 9,5)

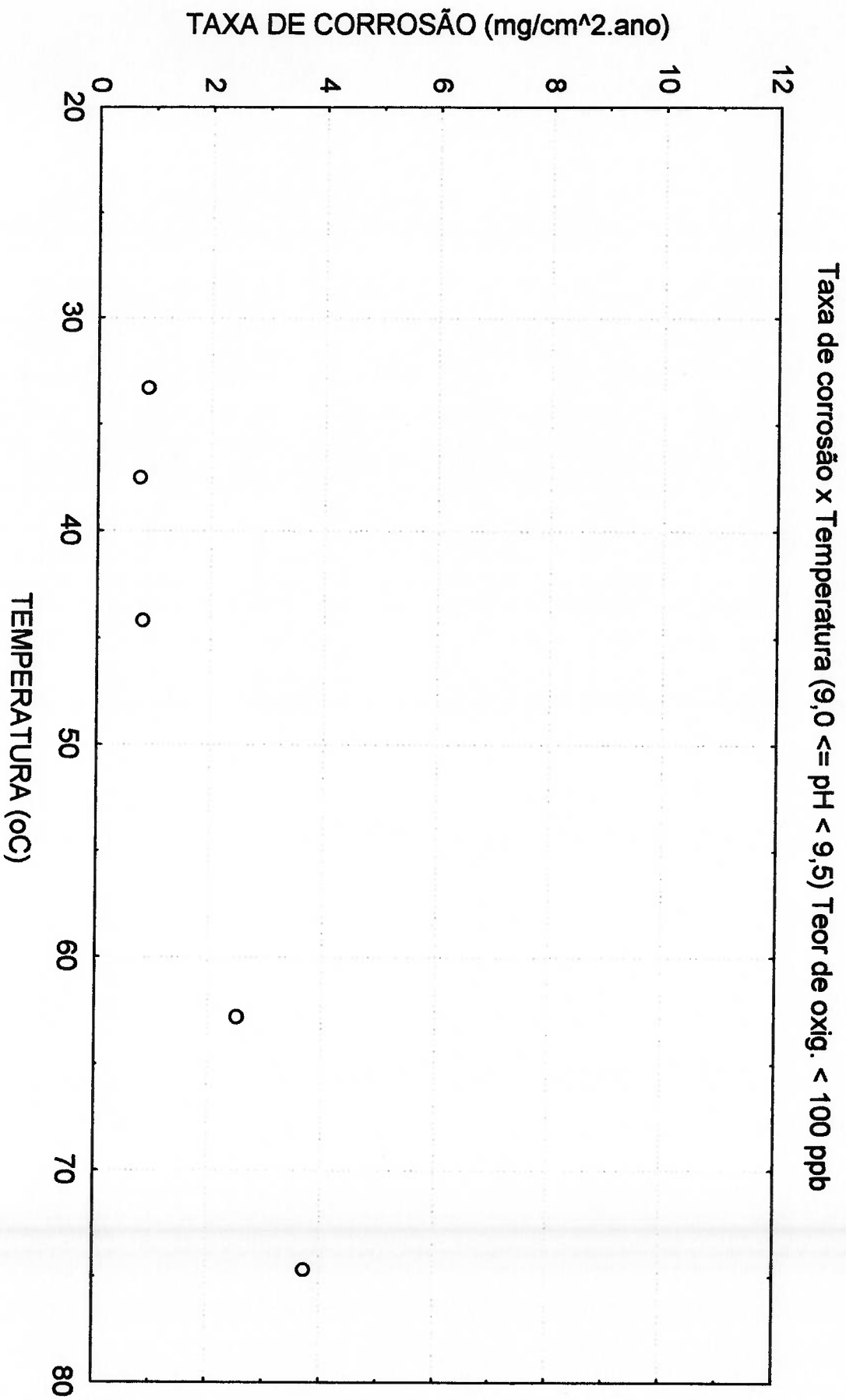


FIGURA 4.11 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido menor que 100 ppb e pH entre 9,0 e 9,5)

5. ANÁLISE DE RESULTADOS

Através dos dados obtidos, pôde-se realizar uma investigação na influência das três variáveis controladas: temperatura, pH do meio e concentração de O_2 dissolvido.

Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior, foram construídas curvas da taxa de corrosão em função da temperatura para faixas variadas de pH e teor de oxigênio dissolvido entre 1200-2500 ppb; gráficos da taxa de corrosão em função do teor de oxigênio dissolvido para certas faixas de pH e temperatura e finalmente, um gráfico da taxa de corrosão em função do pH para 35 °C e uma faixa de concentração de oxigênio dissolvido entre 100-500 ppb.

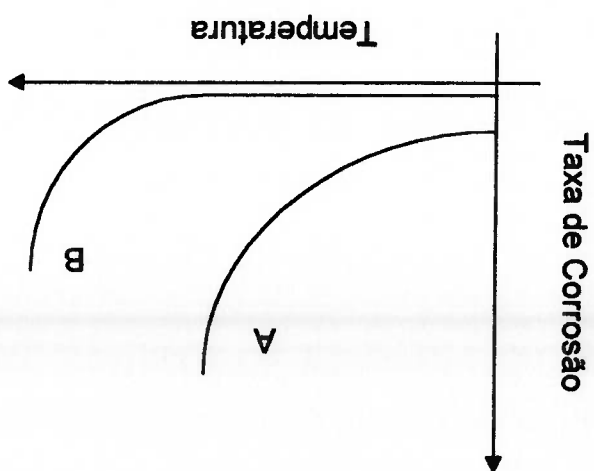
A partir dos pontos dos gráficos da taxa de corrosão em função da temperatura foram levantadas curvas visando um modelo que explique a influência da temperatura sobre a taxa de corrosão, obtendo como o melhor resultado, curvas exponenciais. Esse comportamento exponencial da taxa de corrosão com o aumento da temperatura foi relatado por Fontana, [23], que cita que o comportamento da taxa de corrosão dos metais com o aumento da temperatura é sempre crescente, podendo apresentar dois tipos de curvas, como mostra a Figura 5.1, [23]. Para o caso em estudo neste trabalho, a curva "A" se ajusta mais aos resultados obtidos experimentalmente.

As curvas construídas a partir dos pontos experimentais foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Foram realizadas análises qualitativas da influência das variáveis supra citadas na taxa de corrosão do cobre através da observação e comparação dos gráficos e curvas construídas. Estas análises já foram parcialmente

proposto. porcentagem da variação do fenômeno que é explicado pelo modelo teórico de corrosão do cobre em água pura. O coeficiente de determinação indica a teórico proposto para representação da influência da temperatura sobre a taxa apresentado o coeficiente de determinação (r^2) relacionado ao tipo de ajuste curva com uma faixa de intervalo de confiança de 95%. Nessa curva é crescimento exponencial, foi realizada uma regressão linear, gerando uma Para o caso extremo, ou seja, para a curva que pior se ajustou à lei de

FIGURA 5.1 - Efeito da temperatura na taxa de corrosão [23].



apresentadas, com a colaboração deste autor, nas referências [24] e [25].
Na sequência apresentam-se os itens abaixo, que mostram a influência de cada variável no fenômeno.

i) Influência da temperatura

Os gráficos das Figuras 4.1 a 4.11 apresentam um mesmo comportamento da influência da temperatura sobre a taxa de corrosão do cobre em água pura, ou seja, a taxa de corrosão para todos os casos aumentou com o aumento da temperatura. Para os gráficos com teor de oxigênio dissolvido entre 1200-2500 ppb foram ajustadas curvas exponenciais, como mostram as Figuras 5.2 a 5.6. Nota-se que para temperaturas mais altas, as taxas de corrosão para as curvas apresentadas ficam com valores mais elevados. Pode-se dizer que nesses casos de alta temperatura, esta passa a ser mandatória no fenômeno de corrosão. Apesar dessas curvas indicarem uma tendência crescente, a validade delas é até uma temperatura de 80 °C.

Os gráficos apresentados mostram a equação da curva ajustada, permitindo, assim, uma extrapolação dos valores de taxa de corrosão para outras temperaturas. Aparelentemente, a curva média apresentada nos fornece uma boa previsão do fenômeno. Para o gráfico da Figura 5.7 foi realizada uma regressão linear que gerou o gráfico da Figura 5.8. O coeficiente de determinação desse ajuste foi o menor de todos os gráficos analisados, e por esse motivo esse gráfico mereceu destaque neste trabalho. O valor obtido foi de

Taxa de corrosão x Temperatura (6,5 <= pH < 7,0) Teor de oxig. 1200 - 2500 ppb
 $y = 0.1112 \cdot \exp(0.072 \cdot x)$

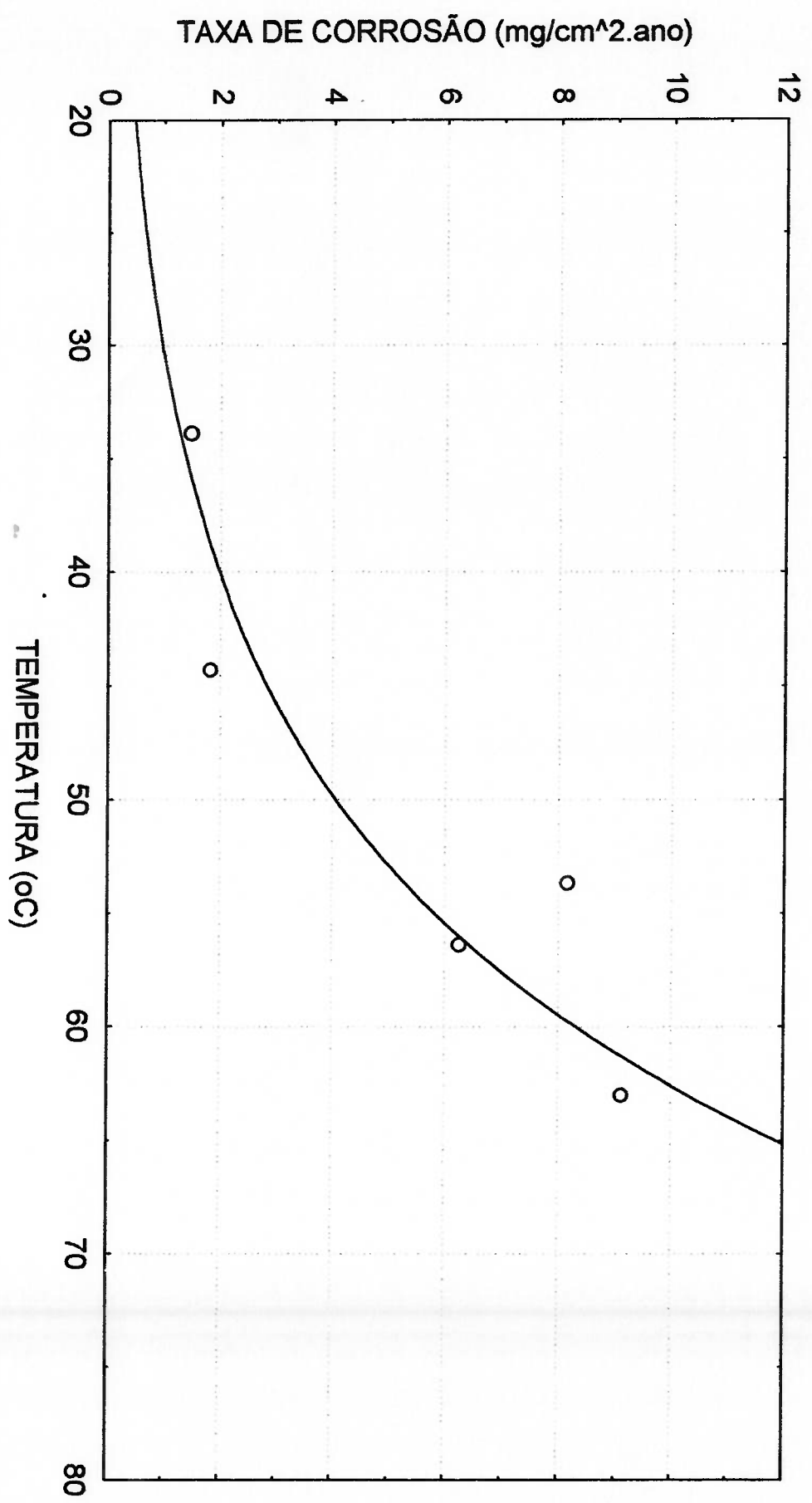


FIGURA 5.2 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 6,5 e 7,0

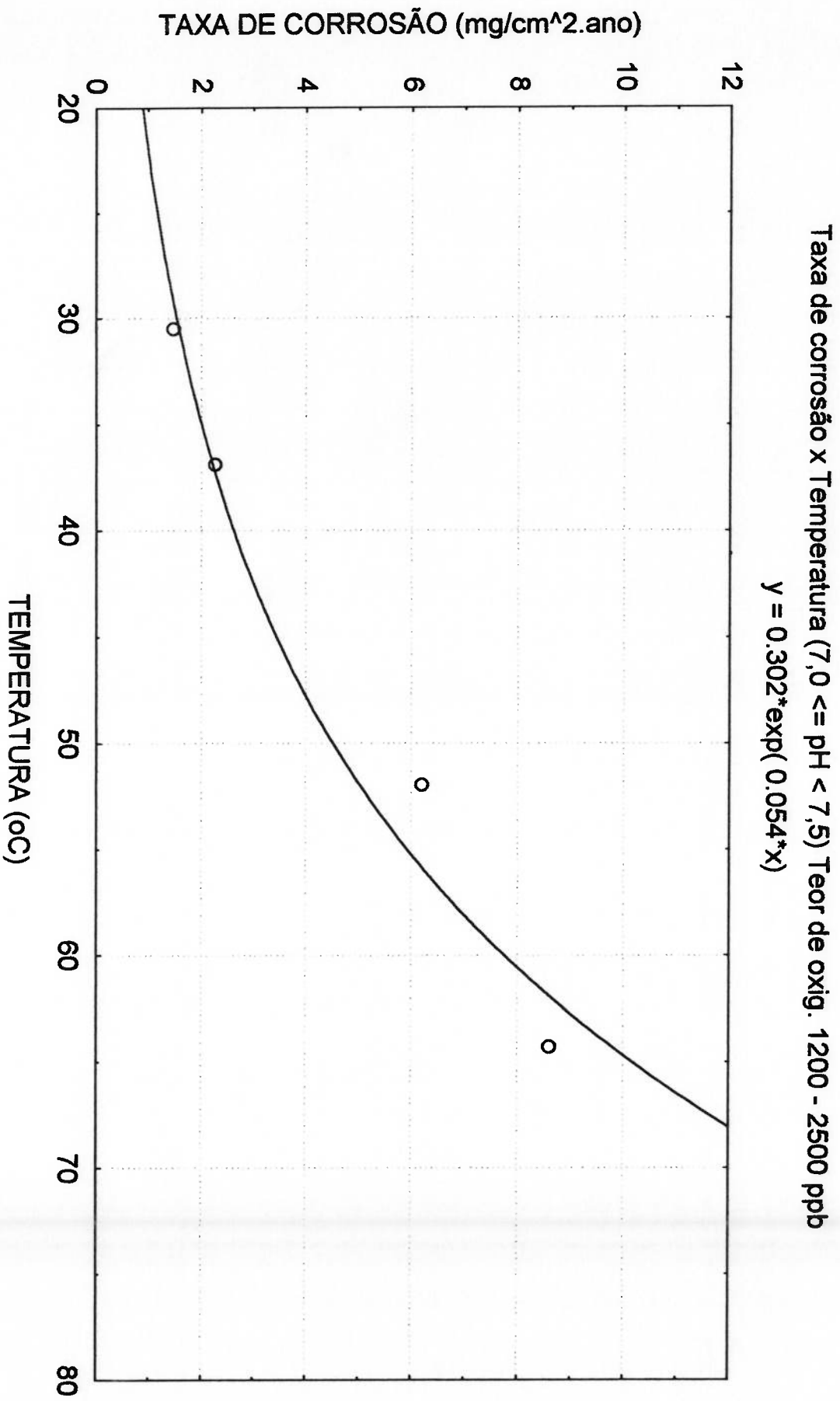


FIGURA 5.3 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,0 e 7,5

Taxa de corrosão x Temperatura (7,5 <= pH < 8,0) Teor de oxig. 1200 - 2500 ppb
 $y = 0.139 \cdot \exp(0.062 \cdot x)$

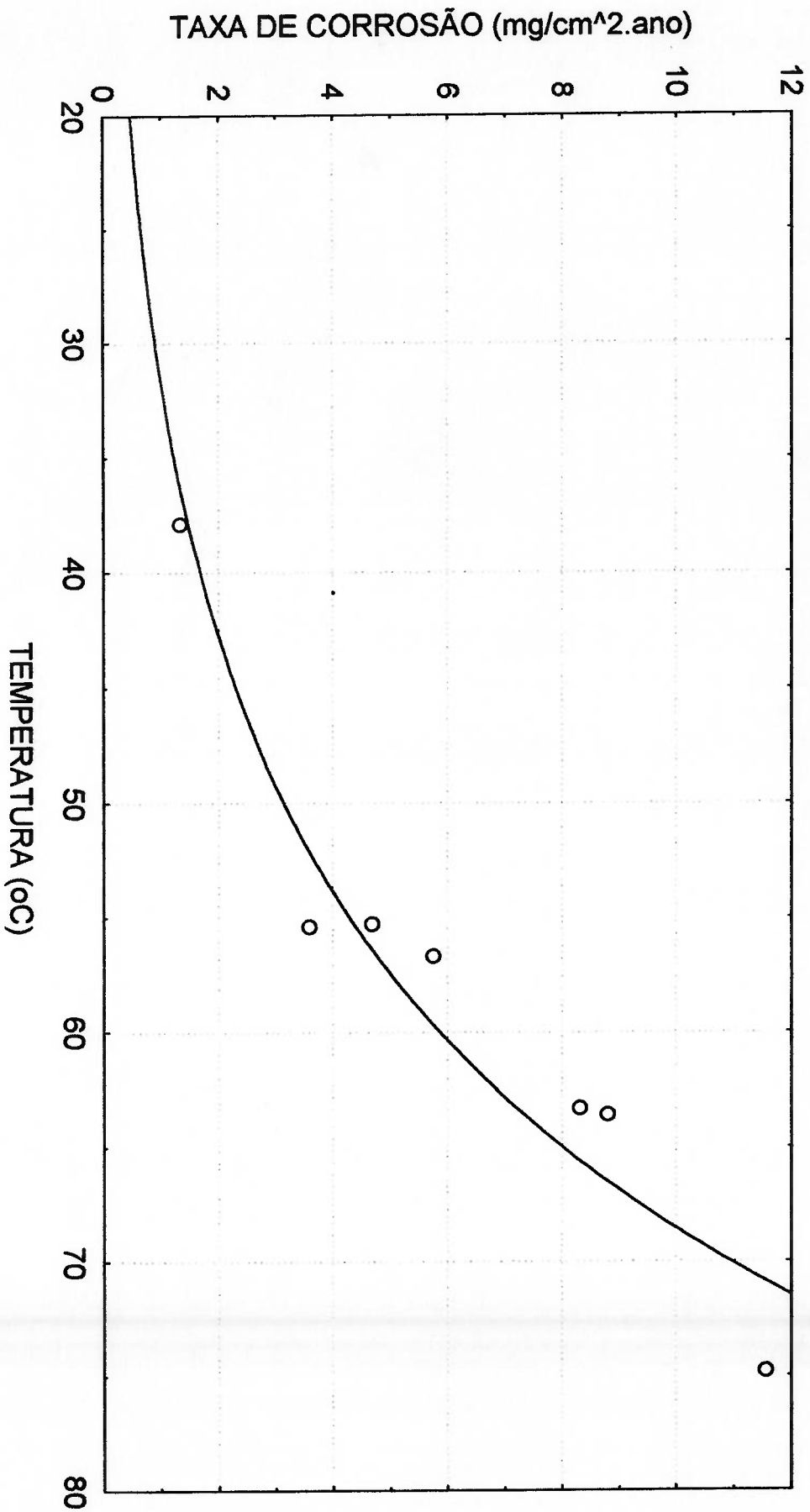


FIGURA 5.4 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 7,5 e 8,0

Taxa de corrosão x Temperatura (8,0 ≤ pH < 8,5) Teor de oxig. 1200 - 2500 ppb
 $y = 0.005 * \exp(0.1 * x)$

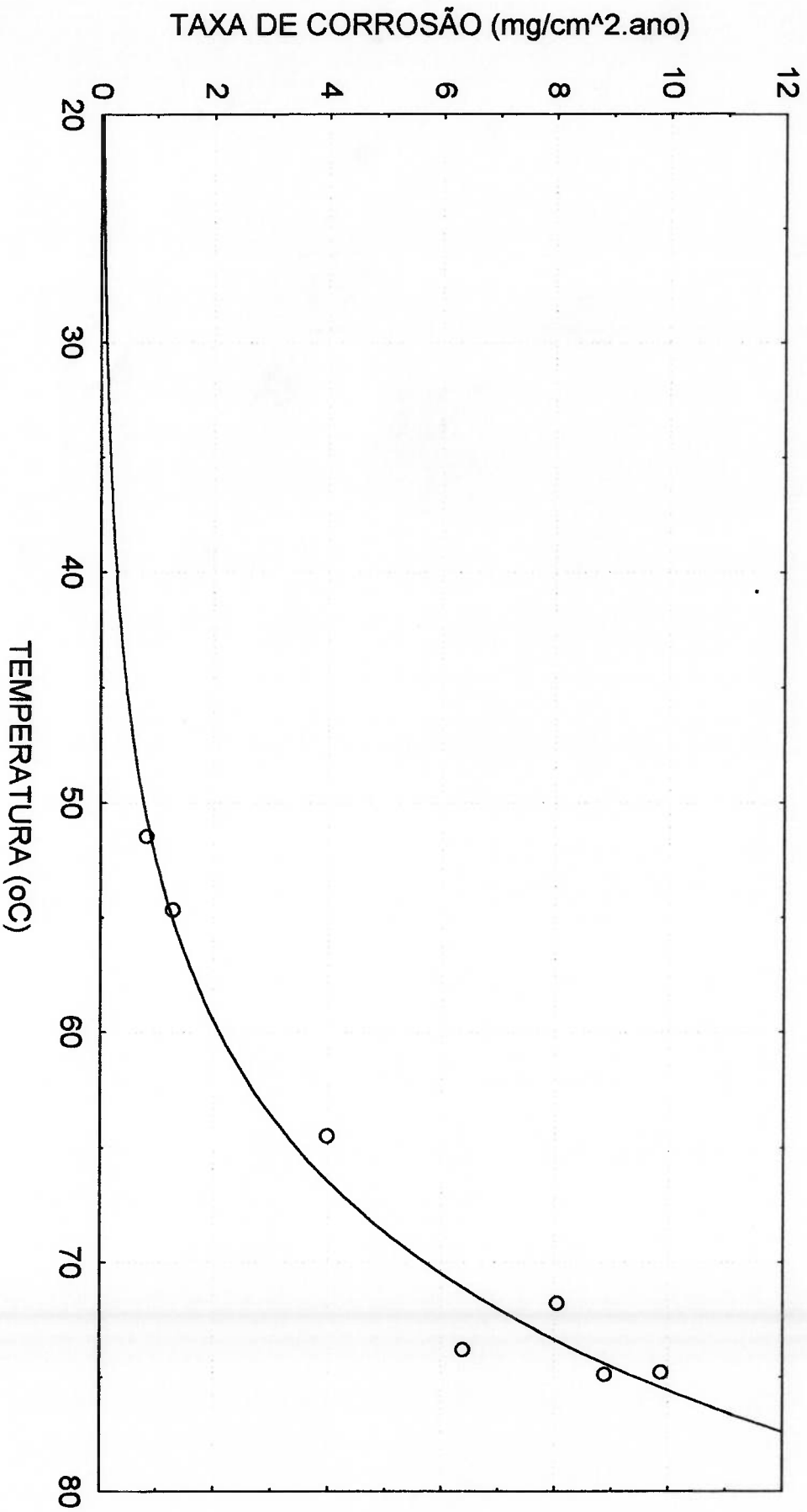


FIGURA 5.5 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,0 e 8,5

Taxa de corrosão x Temperatura (8,5 <= pH < 9,0) Teor de oxig. 1200 - 2500 ppb
 $y = 0.052 \cdot \exp(0.065 \cdot x)$

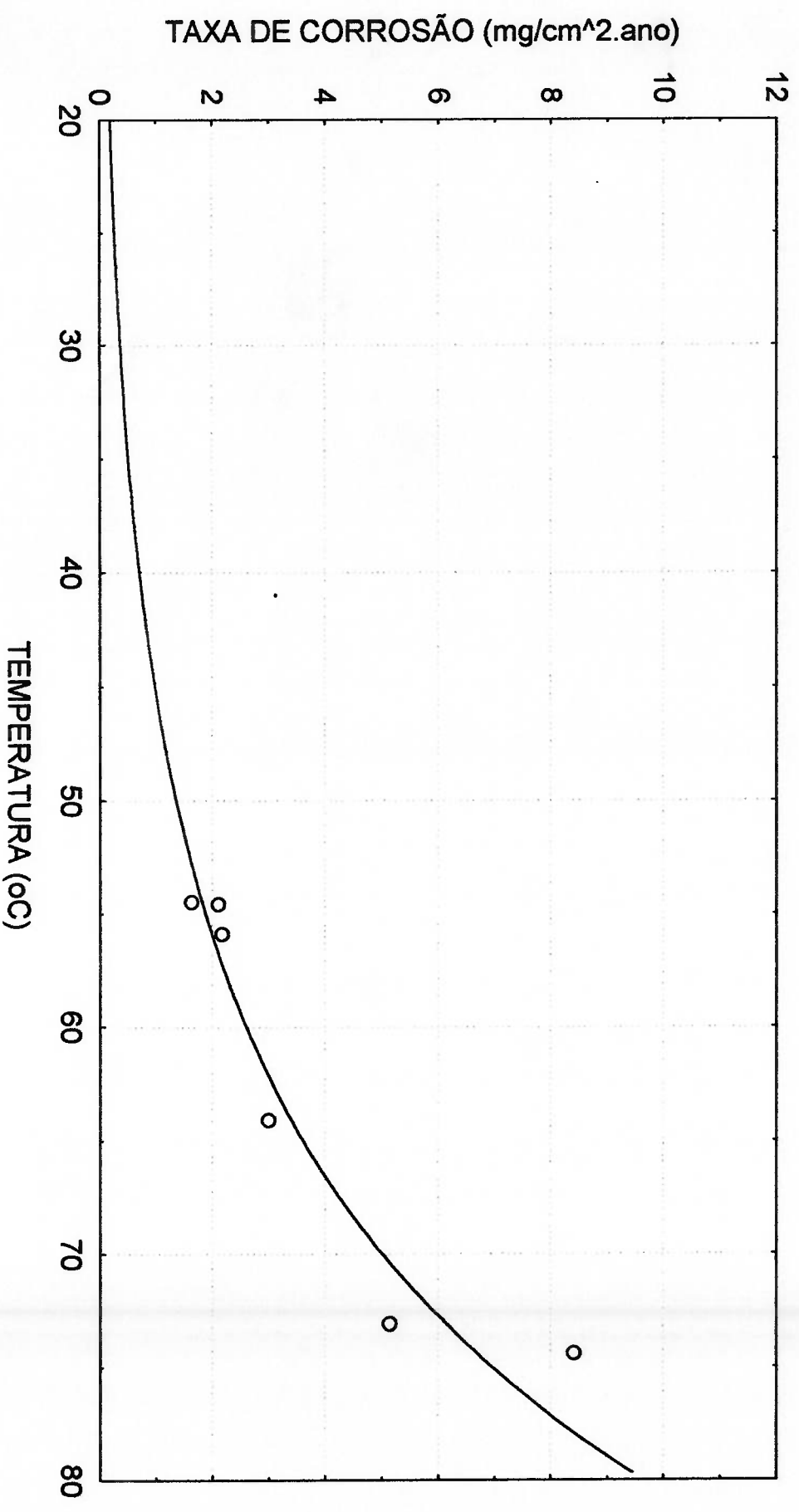


FIGURA 5.6 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 1200 e 2500 ppb e pH entre 8,5 e 9,0

Taxa de corrosão x Temperatura (8,0 ≤ pH < 8,5) Teor de oxig. 500 - 1200 ppb
 $y = 0.799 \cdot \exp(0.033 \cdot x)$

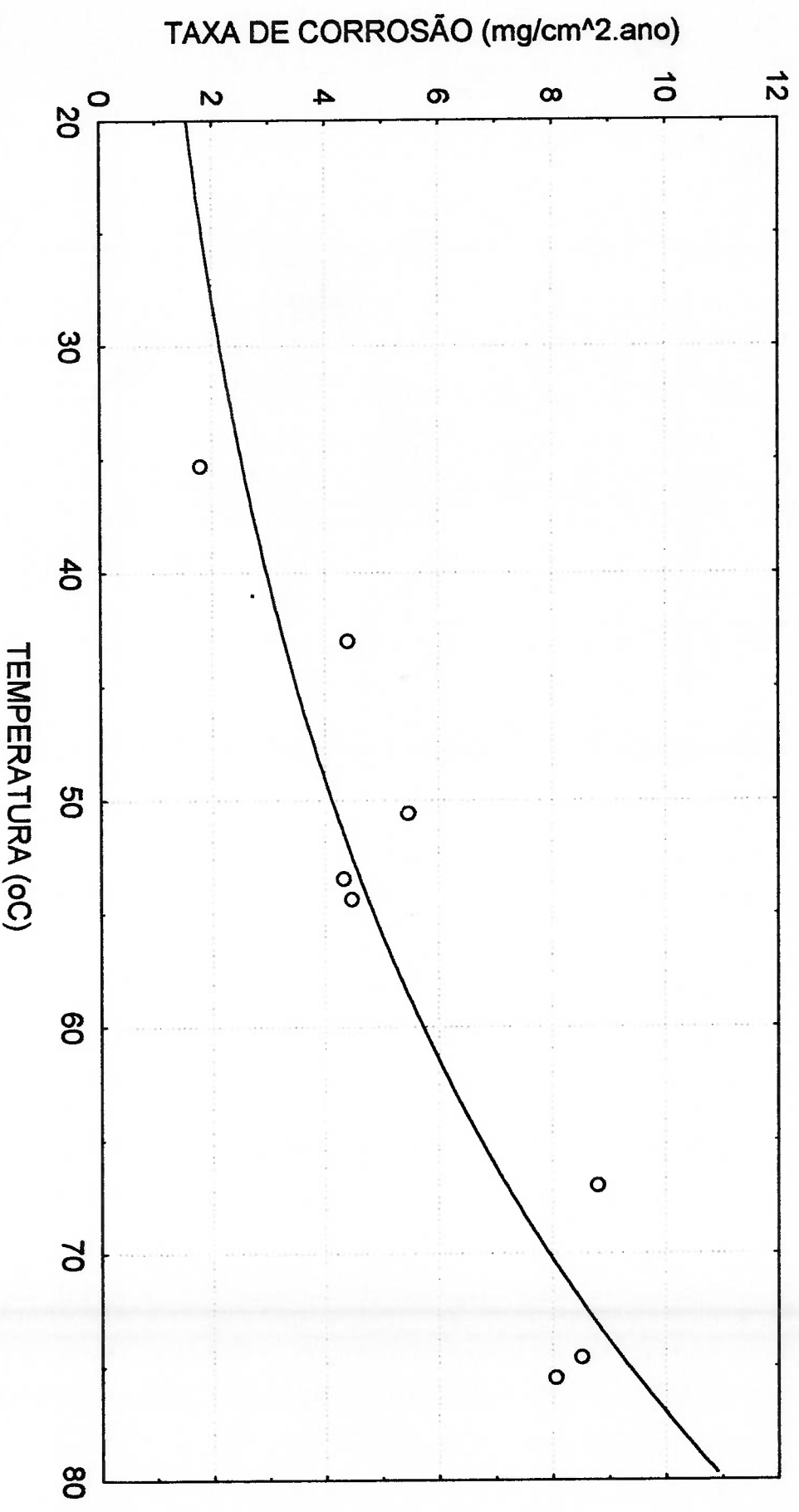


FIGURA 5.7 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função da temperatura em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5

Regressão Linear com intervalo de confiança de 95%
 $Y = -0.222 + 0.033 \cdot X$ r quadrado = 0.81121

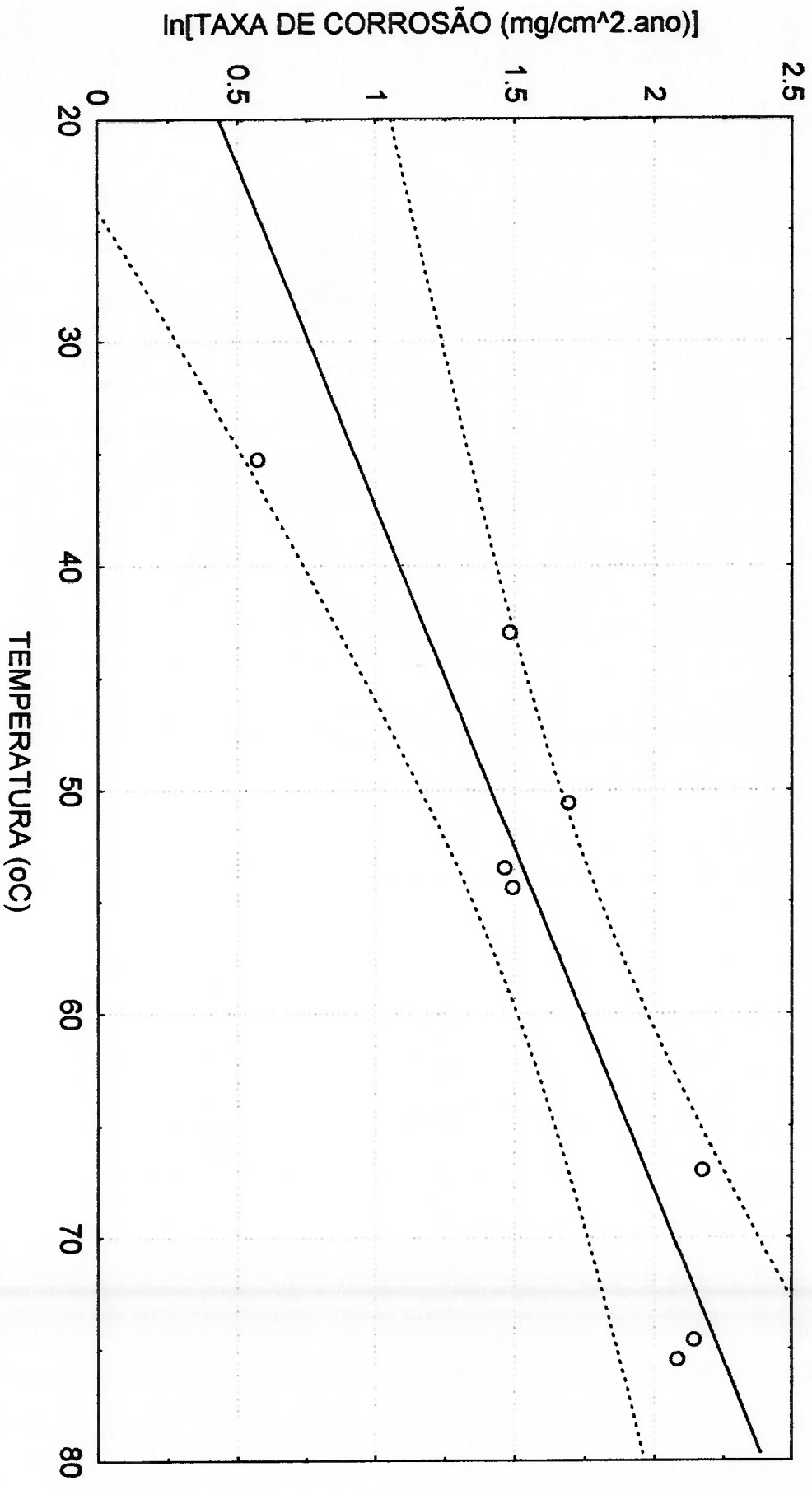


FIGURA 5.8 - Regressão linear dos valores da taxa de corrosão com uma faixa de intervalo de confiança de 95% (água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e pH entre 8,0 e 8,5)

As curvas das Figuras 5.2 a 5.6 foram reunidas em um só gráfico, apresentado na Figura 5.9, onde pode-se observar que elas possuem uma mesma tendência, porém, com inclinações diferentes, mostrando que a taxa de corrosão, como um todo, diminui quando o pH do meio passa de um valor levemente ácido para um pH básico. Este resultado confirma a tendência de que os filmes formados em meios ácidos não apresentem estabilidade e, portanto a taxa de corrosão é superior para estes casos. Entretanto, segundo Feng, [13], para valores de pH maiores que 10,0, a taxa de corrosão aumenta novamente. Em meios com elevados valores de pH, maiores que 10,0, os filmes formados

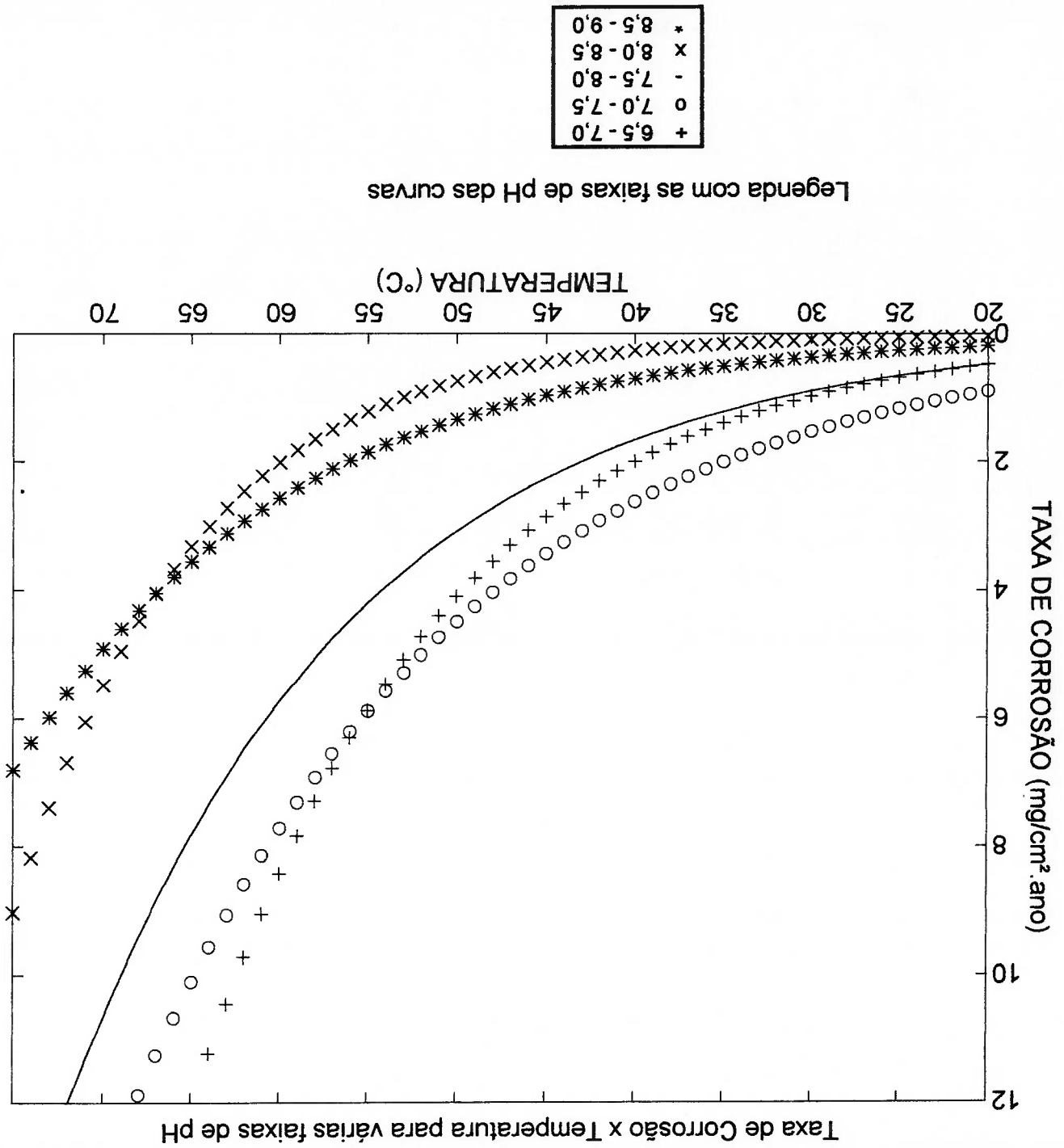
ii) Influência do pH do meio

Em quase todos os artigos abordados, através de busca bibliográfica, a temperatura mais comumente encontrada é 25 - 30 °C. Por esse motivo, tornou-se mais difícil a comparação direta dos resultados experimentais apresentados neste trabalho, com dados retirados da literatura.

0,81121%, o que, ainda, mostra uma boa explicação do modelo de ajuste efetuado. Nesse gráfico também se observa a curva com um intervalo de confiança de 95%, onde nota-se que alguns pontos se encontram no limite superior do intervalo de confiança. Devido a esse fato, para determinação ou previsão de um certo valor de taxa de corrosão para uma dada temperatura, deve-se utilizar, por segurança, o intervalo de confiança superior.

Em quase todos os artigos abordados, através de busca bibliográfica, a temperatura mais comumente encontrada é 25 - 30 °C. Por esse motivo, tornou-se mais difícil a comparação direta dos resultados experimentais apresentados neste trabalho, com dados retirados da literatura.

FIGURA 5.9 - Gráfico mostrando a influência do pH e da temperatura sobre a taxa de corrosão do cobre em água pura com teor de O_2 entre 1200 e 2500 ppb



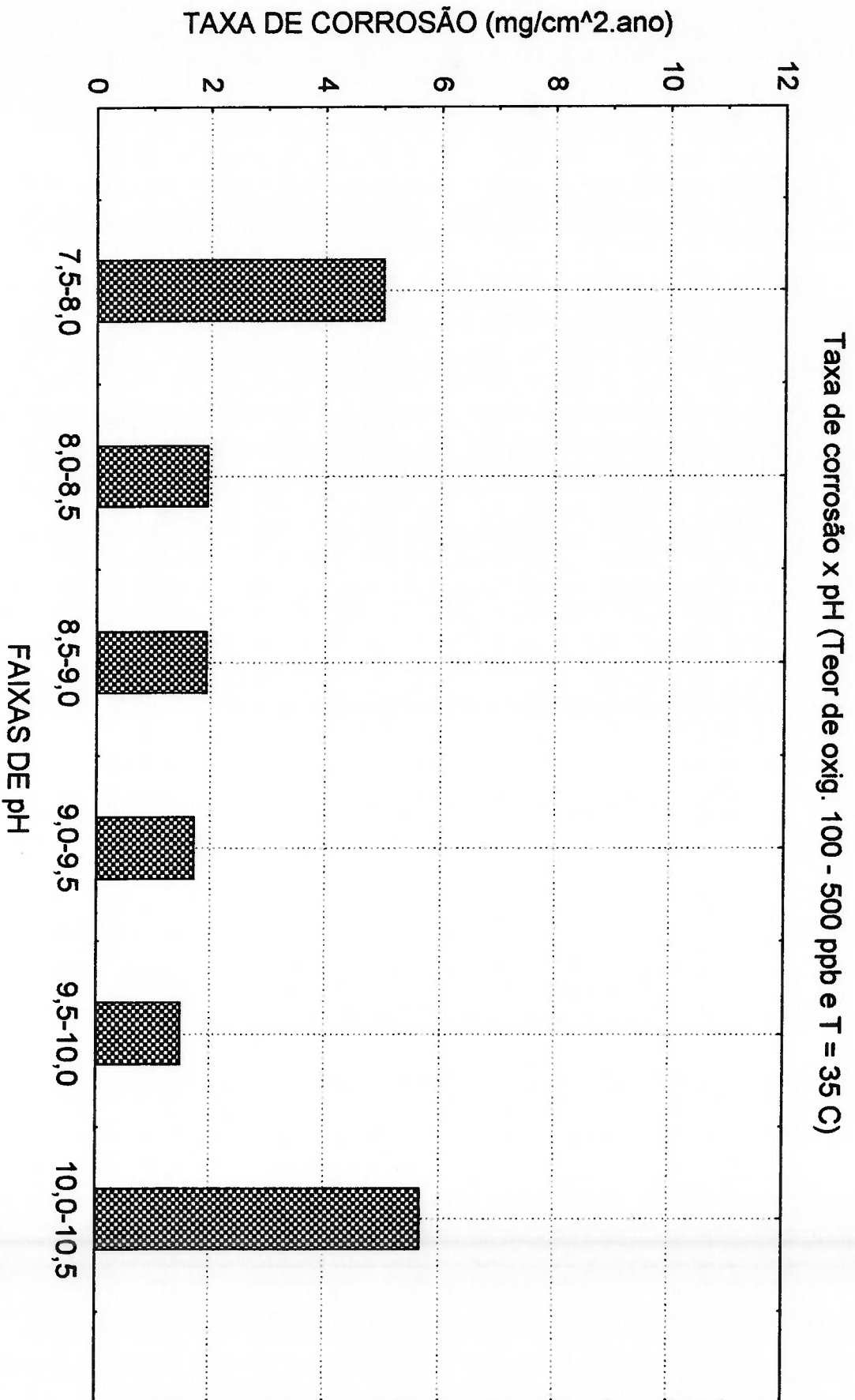


FIGURA 5.10 - Gráfico da taxa de corrosão do cobre em função do pH em água pura com uma faixa de teor de O₂ dissolvido entre 500 e 1200 ppb e temperatura de 35 °C

apresentam menor proteção contra a corrosão e, segundo o autor, há uma maior taxa de corrosão. Além disso, em meios alcalinos, com pH maior que 9,0, a solubilidade dos óxidos aumenta, contribuindo para o aumento da taxa de corrosão, [13-15].

Resultados similares, podem ser vistos na Figura 5.10, cuja temperatura dos ensaios foi mantida em 35 °C. Nota-se uma tendência clara da taxa de corrosão aumentar em valores de pH maiores que 10,0.

!!) Influência da concentração de O₂ dissolvido

Agрупando os resultados em diferentes faixas de pH e temperatura, pôde-se observar a influência na taxa de corrosão do cobre, meios com diferentes concentrações de oxigênio dissolvido. Os gráficos das Figuras 5.11 a 5.16 ilustram essa análise.

A influência da concentração de oxigênio na taxa de corrosão do cobre pode ser observada nos gráficos das Figuras 5.11 a 5.16, que confirmam a tendência apresentada por Schleihtoff, [1], e mostrada na Figura 2.3. As taxas de corrosão são maiores para a faixa de concentração de oxigênio dissolvido na água entre 100 e 500 ppb, diminuindo para valores fora dessa faixa. Esse comportamento é observado nas Figuras 5.11 e 5.14, e faz com que a curva Taxa de Corrosão X Concentração de oxigênio tenha a forma de um sino. Entretanto, observa-se que para altas temperaturas ou para valores de pH mais

FIGURA 5.11 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,0 e 8,5 e temperatura de 55 °C.

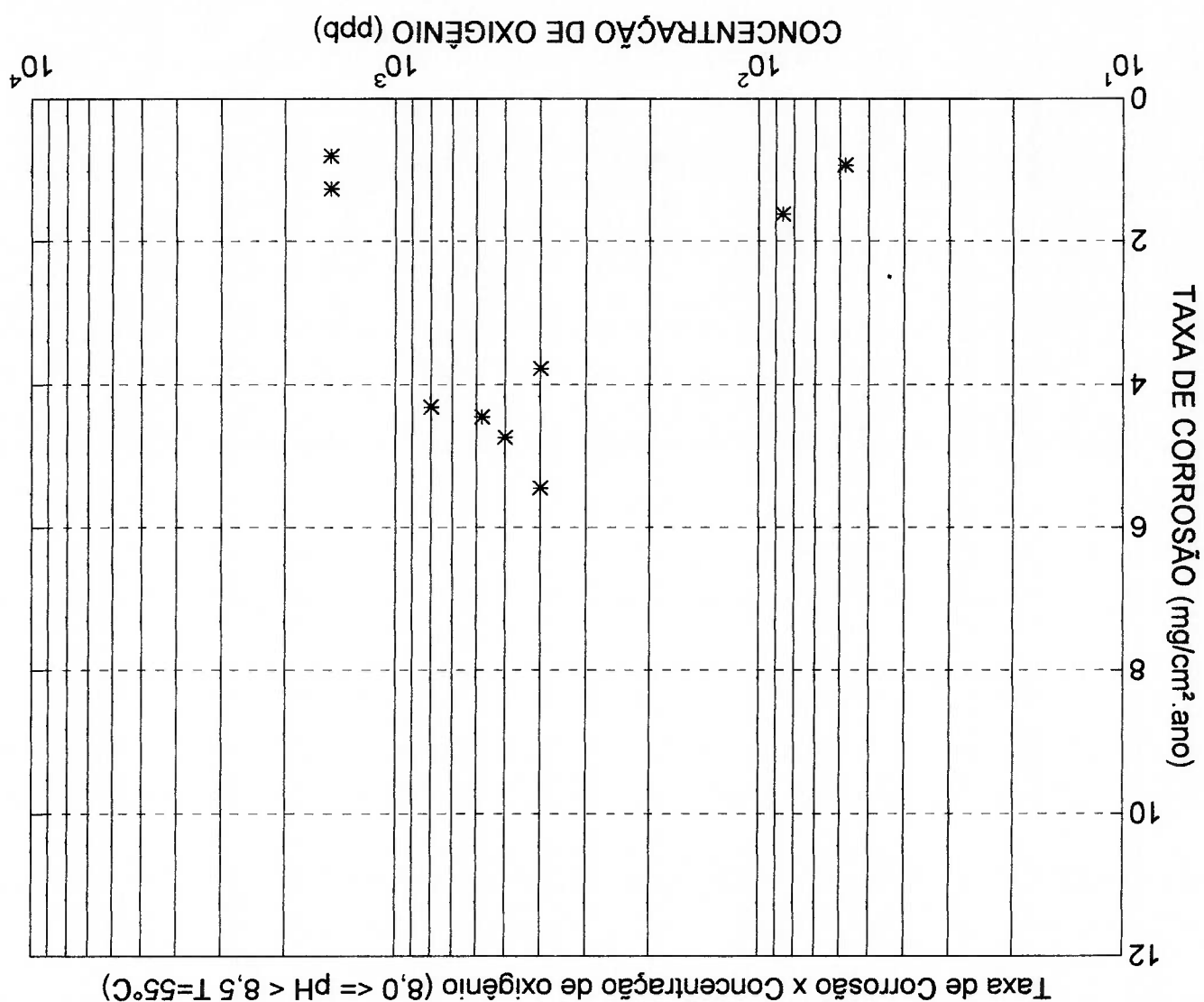


FIGURA 5.12 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,0 e 8,5 e temperatura de 75°C.

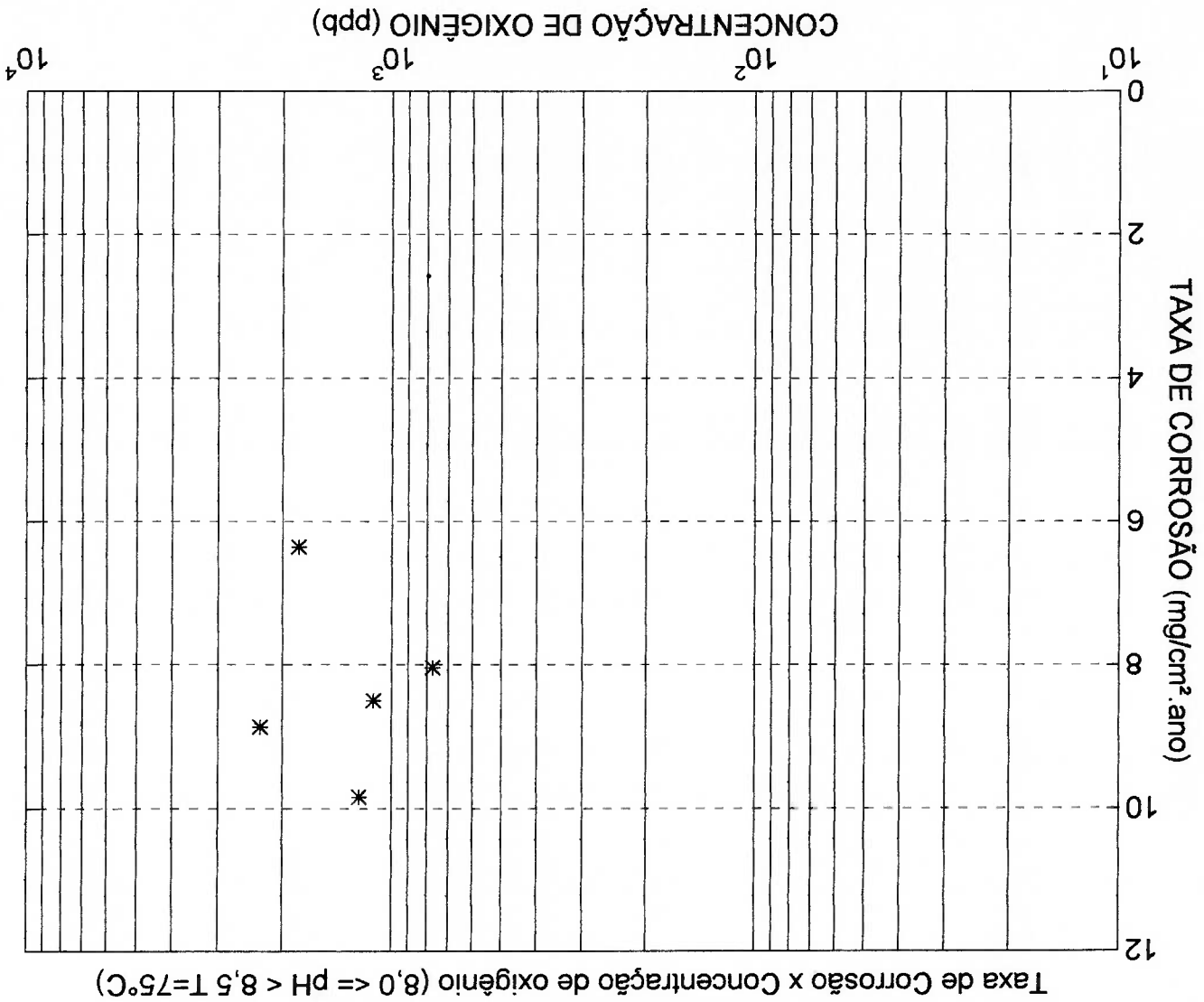


FIGURA 5.13 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 35°C.

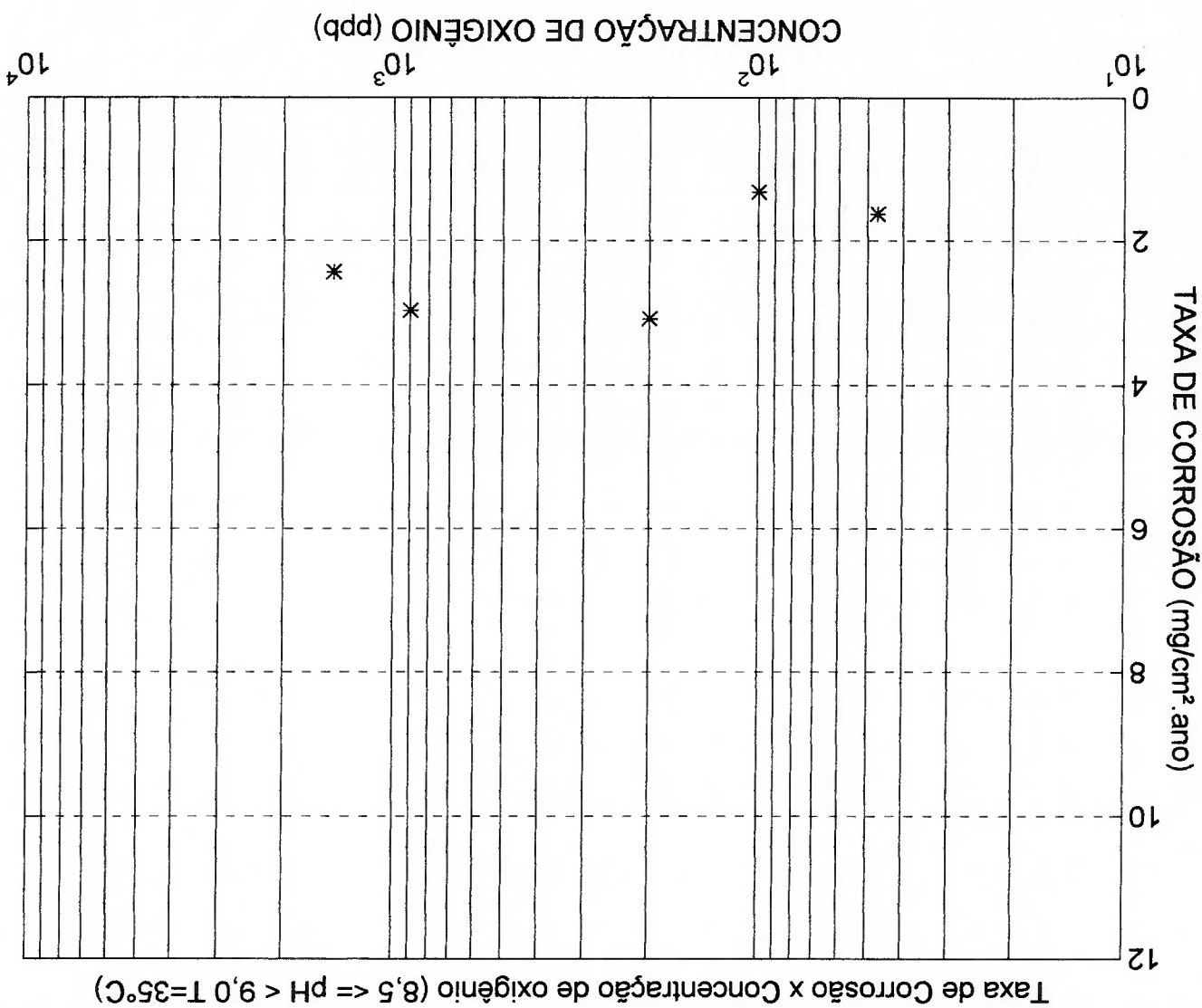


FIGURA 5.14 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 55°C.

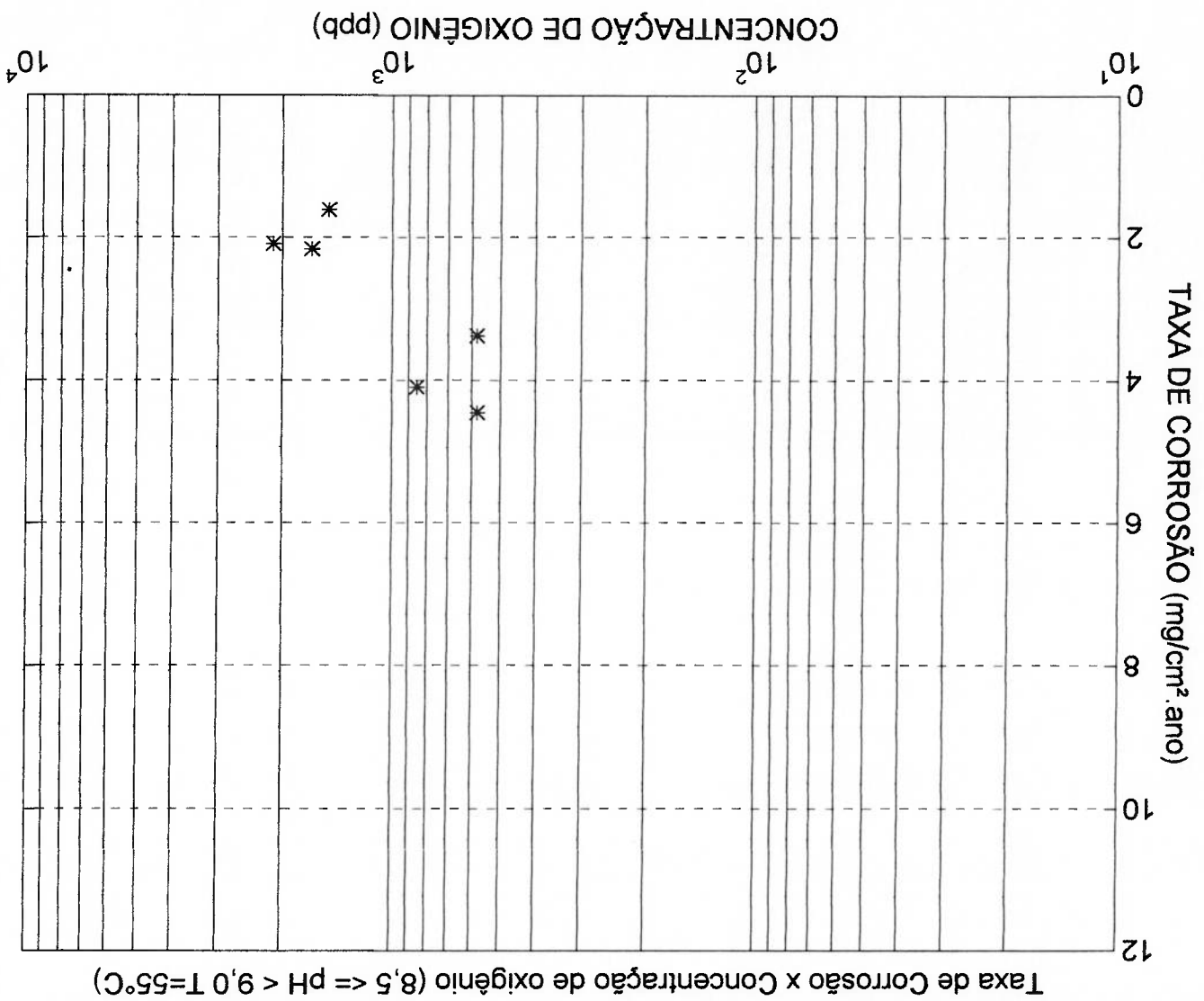


FIGURA 5.15 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 8,5 e 9,0 e temperatura de 75°C.

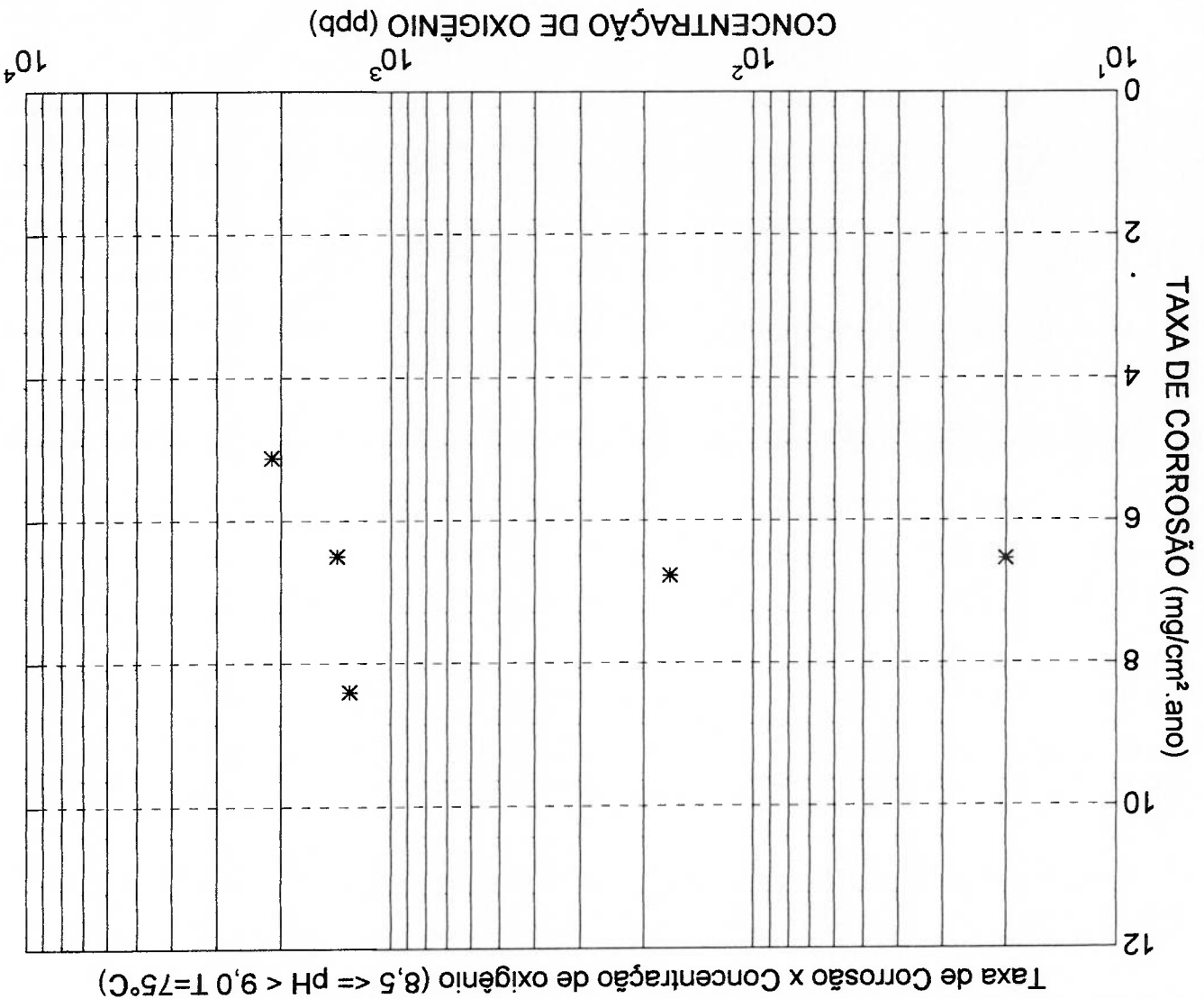
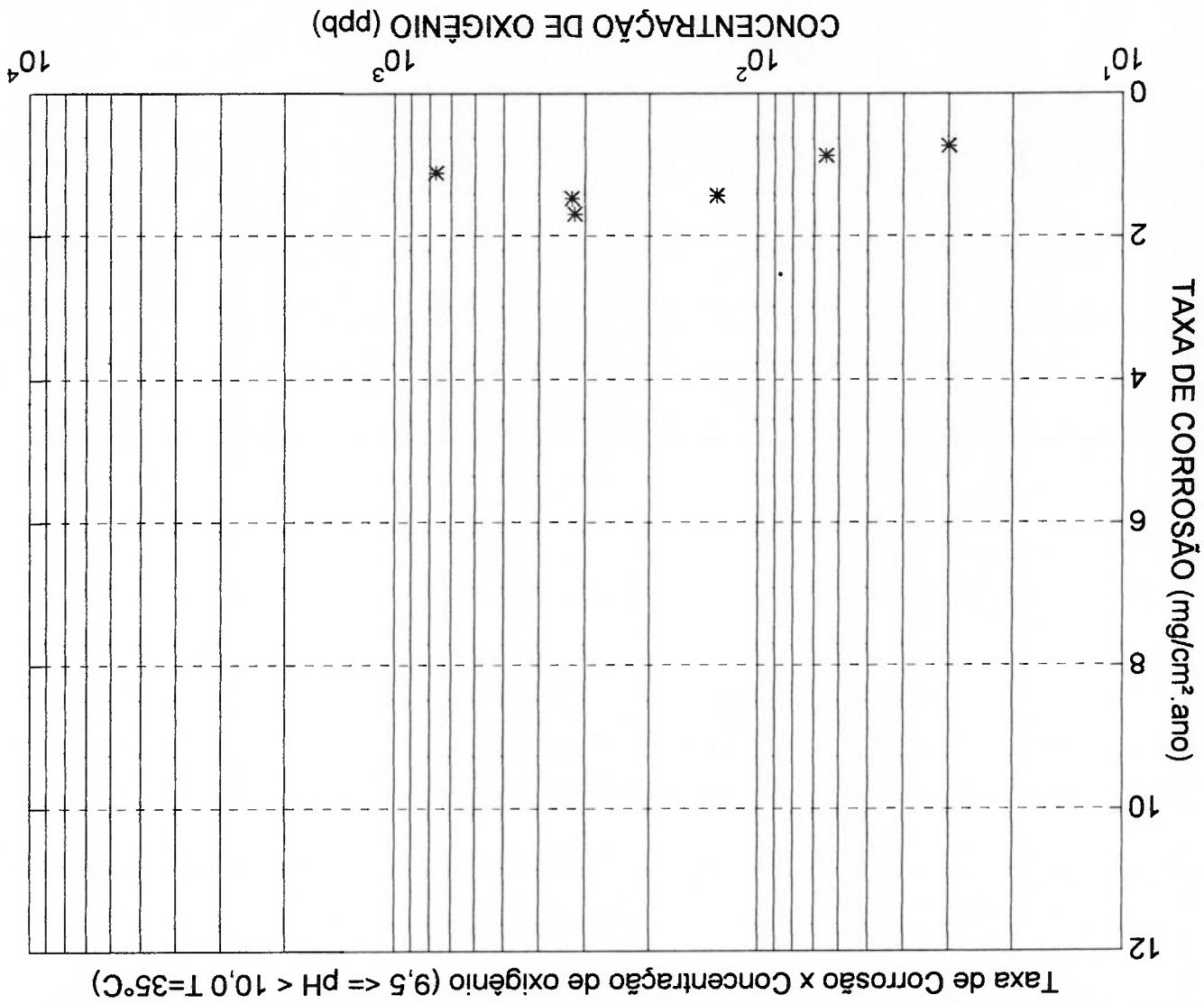


FIGURA 5.16 - Variação da taxa de corrosão do cobre em função do teor de O_2 dissolvido em água pura com uma faixa de pH entre 9,5 e 10,0 e temperatura de 35 °C.



elevados (Figuras 5.12, 5.13, 5.15 e 5.16) as curvas tendem a ter um "achatamento" dessa sua forma de sino. Schleithoff analisou somente a influência do pH nas curvas Taxa de Corrosão X Concentração de oxigênio apresentadas na Figura 2.3, [1]. Neste presente trabalho, verificou-se, também, que a temperatura modifica a forma dessas curvas, ou seja, para temperaturas mais elevadas há um nivelamento superior das curvas, e para temperaturas mais baixas ocorre um nivelamento inferior das mesmas.

Levando em consideração que a curvas apresentadas nas Figuras 5.11 a 5.16 mostram taxas de corrosão para uma condição estática, e Schleithoff construiu as suas curvas em um circuito experimental, pode-se dizer, portanto, que torna-se bastante factível extrapolar dados obtidos de forma estática, em experimentos relativamente curtos e simples, para condições dinâmicas e reais.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Ensaio de corrosão convencional de cobre em água pura foram realizados com o intuito de caracterizar a influência das principais variáveis no detrimental processo corrosivo. Os ensaios foram realizados sob condições pré-determinadas de pH, concentração de oxigênio e temperatura em cubas sob atmosfera de nitrogênio.

Os resultados dos ensaios realizados e apresentados neste trabalho tiveram como objetivo principal caracterizar o fenômeno de corrosão do cobre em água pura. O procedimento adotado nos ensaios propiciou subsídios para classificar a influência de algumas características físicas e químicas da água pura, tais como temperatura, pH e concentração de oxigênio, sobre o processo de corrosão do cobre.

Os resultados mostraram que a temperatura é uma variável bastante influente no processo corrosivo do cobre, para todas as faixas de pH e concentração de oxigênio dissolvido na água. A medida em que a temperatura aumenta, a taxa de corrosão também aumenta, tendo um crescimento mais acentuado a partir de temperaturas mais elevadas. Com isso, extrapolando para o caso de hidrogenadores, pode-se observar que nas últimas barras de um circuito de refrigeração, onde a temperatura é sensivelmente maior que nas primeiras barras, o processo corrosivo tende a ser mais acentuado. Para mais altas temperaturas, estas passam a ser mandatórias no valor da taxa de corrosão.

Os ensaios experimentais apresentados neste trabalho foram ferramentas efetivas na compreensão inicial do fenômeno de corrosão que ocorre com o cobre em água pura. E, já podem ser considerados importantes indicadores na possível escolha de pontos de operação de alguns sistemas de refrigeração industriais, como por exemplo nos hidrogenadores de

- elevada, a taxa de corrosão tende a crescer novamente.
- Para pH maior que 10,0, além da condutividade se manter que não é recomendável para determinadas aplicações;
- A faixa de pH entre 9,0 e 10,0 ainda mantém essa menor taxa de corrosão, mas a condutividade da água torna-se elevada, o de corrosão, sendo a mais recomendável nesse aspecto;
- A faixa de pH entre 8,0 e 9,0 é a que apresenta a menor taxa de corrosão, sendo a mais recomendável nesse aspecto;
- Para a faixa de pH entre 7,0 e 8,0, a taxa de corrosão começa diminuir;
- A taxa de corrosão é maior para água pura ácida ($\text{pH} < 7,0$);

seguintes tendências foram observadas:

Em relação à influência do pH da água pura sobre a taxa de corrosão, as

é mais acentuado para baixos valores de temperatura e pH. Para temperatura e pH fixos, as taxas de corrosão são maiores para a faixa de concentração de oxigênio dissolvido na água entre 100 a 500 ppb, diminuindo para valores fora dessa faixa. Esse comportamento, que faz com que a curva Taxa de Corrosão X Concentração de O_2 tenha a forma de um sino,

Hidroelétricas, em termos de pH, concentração de O_2 e temperatura da água pura. É possível afirmar que operar à temperaturas elevadas é um fato agravante para os valores de taxa de corrosão. Com relação ao pH, recomenda-se operar em valores de 8,0-9,0, uma vez que valores mais altos de pH geram uma condutividade da água bastante elevada, influenciando na operação de hidrogenadores. Por último, o teor de oxigênio dissolvido deve ser mantido fora da faixa de 100-500 ppb.

Recomenda-se, porém, a realização de ensaios em circuitos experimentais, com o intuito de validar os resultados aqui apresentados, e ter-se uma melhor extrapolação dos valores obtidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Schleithoff, K. e Emshoff, H-W - "Optimization of the Conditioning of Generator Cooling Water", VGB Kraftwerkstechnik, 70, 1990, n.9, pp 677-681.
- [2] Brunoro, G; Perboni, G; Rochini, G. e Trabaneli, G. - "Behaviour of Copper in High Purity Water", 11th International Corrosion Congress, Florença, Itália, 1990.
- [3] Molière, M; Verdier, Y e Leymonie, C. - "Oxidation of Copper in High Purity Water at 70 °C: Application to Electric Generator Operation", Corrosion Science, 30, 12-30, pp 183-88, 1990.
- [4] Molière, M; Verdier, Y e Leymonie, C. - "Contribution à l'étude de l'oxydation du cuivre dans l'eau très pure à 70 °C", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Serie II, Vol. 300, n. 15, pp739-742, 1985.
- [5] Kim, W.B. et al. - "The Effects of Water Chemistry on Flow Degradation in Water Cooled Stator Winding of Large Turbogenerators", Proceedings of Korean Nuclear Society Autumn Meeting, vol.2, 1994.
- [6] Eriksen, T.E.; Ndalama, P. e Genthe, I. - "On the Corrosion of Copper in Pure Water", Corrosion Science, 29 (10), pp1241-1250, 1989.
- [7] Bourchacourt, M. - "Flow Assisted Corrosion in Power Plant- Part I - The EDF Research Program", IAEA- Specialist Meeting on Corrosion and Erosion Aspects in Pressure Boundary Components in LWR, Viena, 1988.
- [8] American Society for Testing Materials - ASTM G31-85 "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", ASTM Standards.

- [9] American Society for Testing Materials - ASTM G1-81 "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM Standards.
- [10] American Society for Testing Materials - ASTM D 2688-94 "Standard Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Methods)", ASTM Standards.
- [11] Ramanathan, L.V. - "Corrosão e seu controle", São Paulo, ed. Hemus.
- [12] Poubairx, M. - "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", pp385-392, Bruxelles, 1966.
- [13] Feng, Y.; Siow, K.S.; Teo, W.K.; Tan, K.L.; Hsieh, A.K. - "Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values", Corrosion Science, 53 (05), pp389-398, 1997.
- [14] Feng, Y.; Siow, K.S.; Teo, W.K.; Tan, K.L.; Hsieh, A.K. - "The Corrosion Behaviour of Copper in Neutral Tap Water. Part I: Corrosion Mechanisms", Corrosion Science, 38 (03), pp369-385, 1996.
- [15] Feng, Y.; Siow, K.S.; Teo, W.K. e Hsieh, A.K. - "The Corrosion Behaviour of Copper in Neutral Tap Water. Part I: Determination of Corrosion Rates", Corrosion Science, 38 (03), pp387-395, 1996.
- [16] Brotto, M.E. e Iha, K. - "Comportamento Eletroquímico do Cobre em Soluções de Hidróxidos", An. Cong. Bras. Quim., 45 (2), pp73-96, 1996.
- [17] Kim, C.P. e Nobe, K.; Corrosion, 27, 382, 1971, citado em (9).
- [18] Susínka, P. e Miadoková, M.; Collect. Czech. Chem. Commun., 46, 2317, 1981, citado em (9).
- [19] Becerra, J.G. et al.; Electrochem. Soc., 33, 613, 1988, citado em (9).

- [20] ORION, "Model 160 Conductivity Meter Instruction Manual", 1990.
- [21] ORION, "Model 290 A Portable pH/SE Instruction Manual", 1991.
- [22] ORBISPHERE LABORATORIES, "2713 Series Dissolved Oxygen Analyser", 1991.
- [23] Fontana, M.G. - "Corrosion Engineering", ed. Mc Graw Hill.
- [24] Relatório Técnico CENO nº 04/311 - "Ensaio Convencionais para a Avaliação do Processo de Corrosão do Cobre", CENO / USP, Setembro de 1997.
- [25] Wulfhorst, A.; Bastos Jr., A.C.; Gonçalves E.; Souza, G.F.M.; Madrignac, G.; Silvero, J.C.; Buelta, M.A.; Bacherelli, O., "Corrosão do cobre em água pura" - III Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, La Habana - Cuba, Setembro 1997.