INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

Avaliação da corrosão do cobre puro quando imerso em água de chuva sintética de São Paulo e do Rio de Janeiro

Rocio Del Pilar Bendezù Hernandez[1] , Marina Martins Mennucci[2], Hercilio Gomes de Melo[3] e Idalina Vieira Aoki[4]

Abstract:

Copper is one of the metals most widely used to produce metallic artifacts of the artistic and cultural heritage. Many of such artifacts are permanently exposed to open air, being thus subjected to the action of atmospheric agents such as rain and pollutants. In this work the electrochemical behavior of pure copper specimens in contact with São Paulo and Rio de Janeiro synthetic rainwater solutions was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and also by cathodic and anodic potentiodynamic polarization curves. Results showed that, for both solutions, a progressive attack of the metal occurs which mechanism is closely associated to the initial solution composition. EIS measurements also detected the progressive formation of a corrosion products layer, identified by X-ray diffraction as mainly formed by cuprite and nantokite, which stability, composition and formation rate in the synthetic solutions are closely related to the electrolyte composition. A mechanism is proposed to explain copper behavior in both solutions, which takes into account the presence or absence of NH_4^+ in the test electrolyte.

Keywords: atmospheric corrosion, copper, EIS, rainwater synthetic solution, cuprite, nantokite.

Resumo:

O cobre é um dos metais mais utilizados para a produção de peças metálicas com valor histórico e cultural, muitas delas permanecem em contato com a atmosfera, estando, portanto, sujeitas a ação de agentes agressivos atmosféricos, entre eles a chuva e os poluentes. Neste trabalho o comportamento eletroquímico de amostras de cobre eletrolítico quando em contato com soluções de água de chuva sintética das cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e por curvas de polarização catódica e anódica. Os resultados mostraram que, para ambas as soluções ocorre um ataque progressivo do metal, o qual é extremamente dependente da composição inicial da solução,. Os ensaios de EIS também detectaram a formação progressiva de uma camada de produtos de corrosão composta principalmente por cuprita e nantoquita, como determinado por análise de difração de raios X, cuja estabilidade nas duas soluções parece estar intimamente ligada à velocidade de dissolução da cuprita pelo eletrólito. Um mecanismo é proposto para explicar o comportamento do cobre nas duas águas de chuva sintéticas e este está relacionado à presença ou ausência do íon amônio.

Palavras-chave: corrosão atmosférica , cobre, EIS, água de chuva sintética, cuprita, nantoquita.

1. Introdução

O cobre é um dos metais mais utilizados para a produção de peças metálicas com valor histórico e cultural. Além da boa resistência à corrosão, a capacidade deste metal em se combinar com outras espécies e íons formando compostos, genericamente denominados pátinas, com uma variada gama de cores [1], talvez seja uma das principais razões para este uso específico, uma vez que o fator estético é de grande importância em uma obra de arte. Entretanto, em sua existência, tais peças são normalmente expostas a diversas condições agressivas, o que altera a composição original da pátina e provoca a corrosão do substrato metálico.

Em se tratando de peças expostas à atmosfera os eletrólitos de interesse para o desenvolvimento de atividade eletroquímica superficial são a água de chuva e a umidade do ar, cujas composições e agressividades variam de acordo com o tipo de atmosfera: rural, urbana ou industrial. De acordo com Nassau [2] e Arroyave [3] as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície de um metal exposto à atmosfera englobam a adsorção da umidade e suas interações com os poluentes do ar.

Diversos trabalhos mostram que as emissões das áreas industriais e urbanas têm um papel importante na formação final da pátina sobre o cobre e suas ligas, influindo sobre o tempo necessário para seu total desenvolvimento [4, 5], e também sobre a uniformidade da pátina desenvolvida [2, 6, 7]. Em áreas urbanas predominantemente industriais, os principais gases poluentes encontrados são: SO_2, NO_x, O_3 [8]. Esses gases, uma vez dissolvidos na fina camada de eletrólito presente na superfície do metal, induzem uma diminuição considerável do pH e um incremento do poder oxidante da fase aquosa, aumentando sua agressividade [8] Por outro lado, em regiões próximas ao mar, deposições úmidas ricas em cloretos aumentam a condutividade do eletrólito, incentivando a atividade eletroquímica. Compostos orgânicos, de amônia, materiais particulados higroscópicos, dentre outros, também estão presentes em atmosferas urbanas, contribuindo para a alteração das propriedades das pátinas e para aceleração dos processos corrosivos.

Neste trabalho, o comportamento eletroquímico do cobre puro quando em contato com água de chuva sintética do Rio de Janeiro e de São Paulo foi avaliado. O estudo foi realizado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e através da obtenção de curvas de polarização anódicas e catódicas. A difração de raios-X (DRX) foi empregada para a identificação dos produtos de corrosão formados.

2. Materiais e Métodos

O substrato empregado neste estudo foi cobre obtido eletroliticamente. Para a realização dos ensaios os corpos-de-prova foram cortados na forma de discos com aproximadamente 16 mm de diâmetro e embutidos em baquelita. Após este procedimento, o metal era lixado em politriz com lixas de carbeto de silício de granulometria 320, 400 e 600, lavado durante 5 minutos em banho de acetona ultra-sônico, depois lavado com álcool, acetona e seco com jato de ar quente. Os eletrólitos utilizados foram soluções de água de chuva sintética das cidades do Rio de Janeiro [9] e de São Paulo [10]. A Tabela 1 apresenta a composição das soluções adotadas como sendo representativas dessas águas de chuva.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata ($Ag/AgCl/KCl_{sat}$), e uma grade de platina como contra-eletrodo.

Os ensaios de EIS foram realizados utilizando um equipamento Autolab (PGSTAT 30) dotado de um analisador de respostas em freqüência, e comandado por um microcomputador. Os diagramas foram obtidos na faixa de freqüência entre 10 kHz a 10 mHz, com taxa de aquisição de 10 pontos por década de freqüência e amplitude de perturbação de 10 mV (rms). Os experimentos foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA) tendo sido obtidos diagramas após diferentes tempos de imersão.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram traçadas com o mesmo potenciostato empregado nos ensaios de EIS, com cada ramo da curva tendo sido obtido a partir de um corpo-de-prova diferente. Tais ensaios foram realizados logo após a obtenção de um diagrama de impedância, portanto, são apresentadas curvas de polarização obtidas em tempos equivalentes àqueles para os quais foram realizados os ensaios de impedância. A velocidade de varredura empregada foi de 0,1 $mV.s^{-1}$, e os ensaios eram interrompidos quando o potencial atingia um valor de ± 2,0 V em relação ao PCA, ou então quando a corrente líquida atingia o valor de ± 1 mA.

As análises por difração de Raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Philips, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Foi utilizada a radiação de Cu K α com λ = 1,5406 Å. A varredura foi realizada no intervalo entre 20º e 100º, com incrementos de 2º.

3 Resultados e discussão

3.1. Caracterização da superfície por difração de raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para amostras de cobre após diversos tempos de contato com as soluções de água de chuva sintética de São Paulo 1(A) e do Rio de Janeiro 1(B). Independentemente da composição inicial do meio agressivo foram identificados apenas picos atribuídos à cuprita (Cu_2O) e à nantoquita (CuCl). A ausência de sulfatos na amostra exposta à água de São Paulo pode ser explicada ou pela baixa cinética de formação dos mesmos [11] ou então devido à solubilidade destas espécies na presença de cloretos [12]. Para ambas as soluções picos quantitativamente significativos só foram obtidos após 7 dias de imersão, tendo os mesmos sido intensificados para maiores períodos de ensaio. Os picos atribuídos à cuprita foram mais intensos para a amostra em contato com a água sintética do Rio de Janeiro, indicando que a camada é mais espessa sobre esta amostra. Isto pode ser explicado pelo maior teor de cloretos na água de São Paulo, que contribui para a dissolução da camada de cuprita através da reação:

$$\frac{1}{2}Cu_2O + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + \frac{1}{2}H_2O \qquad \log K = 4{,}8^{32} \text{ .....(1)...[13]}$$

INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

A reação (1) ocorre prioritariamente nos pontos defeituosos da camada de cuprita (contornos de grão) [5], contribuindo para a deterioração localizada da camada. Porém, o aumento da intensidade do pico da cuprita com o tempo de ensaio indica que, apesar da dissolução, ocorre um espessamento natural desta camada quando exposta ao eletrólito aquoso.

Na Figura 1, observa-se que o pico relativo à nantoquita é mais intenso e aparece em tempos de imersão mais curtos, 7 dias, na amostra exposta à solução de água de chuva do Rio de Janeiro quando comparado à amostra exposta à solução de água de chuva de São Paulo, 15 dias. De acordo com Strandberg e Johansonn [13] a nantoquita é formada a partir da reação de íons Cu^+ produzidos pela dissolução do cobre metálico na interface metal/solução nas regiões defeituosas da camada de cuprita, com os íons cloretos, através da seguinte reação:

$$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl \quad k_f = 3{,}2 \times 10^6 \qquad (2)$$

Nas composições de soluções adotadas no presente trabalho, apresentadas na Tabela 1, o teor de cloretos total na solução de água de chuva de São Paulo é superior ao do Rio de Janeiro, levando também a um ataque mais rápido da cuprita (já discutido anteriormente). Levando-se em conta estes fatores seria de se esperar que a nantoquita fosse formada mais rapidamente e em maior quantidade nesta primeira solução. Entretanto este resultado aparentemente contraditório pode ser explicado levando-se em conta o papel dos íons NH_4^+ no mecanismo de dissolução do cobre metálico.

Lobnig e colaboradores [14, 15], estudando a corrosão atmosférica do cobre na presença de partículas sub-micrométricas de sulfato de amônio, propuseram que, nestas condições, o cobre corrói segundo a seguinte seqüência de reações:

$$2NH_4^+ \rightarrow 2NH_3 + 2H^+ \quad (3)$$

$$Cu + 2NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_2^+ + e^- \quad (4)$$

Sendo a intensidade do processo aumentada em situações de maior umidade relativa. A reação (4) pode ser considerada como ocorrendo em duas etapas:

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad (5)$$

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_2^+ \qquad k_f = 1 \times 10^8 \ldots \qquad .(6). \qquad [16]$$

O fato da constante de formação do complexo $Cu(NH_3)_2^+$ ser quase duas ordens de grandeza maior que para a formação de nantoquita (equação 2) explica porque esta espécie aparece mais tardiamente nos produtos de corrosão formados na água de chuva de São Paulo, apesar do teor mais elevado de cloretos, já que, nesta solução, os íons cuprosos formados encontram-se complexados pela amônia, não estando disponíveis para a precipitação da nantoquita. Não se pode também deixar de levar em conta o fato de que a presença de um forte complexante como a amônia (NH_3) aumenta a solubilidade de compostos insolúveis precipitados como a cuprita e a própria nantoquita, o que também explica a menor intensidade dos picos de nantoquita na água sintética de São Paulo, apesar do teor mais elevado de cloretos, e também a menor intensidade dos picos relativos à cuprita. Como etapas subseqüentes as seguintes reações são possíveis para o $Cu(NH3)_2^+$ [14, 15]:

INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

$$2Cu(NH_3)_2^+ + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 4NH_3 \qquad (7)$$

$$4Cu(NH_3)_2^+ + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cu(NH_3)_2^{2+} + 2H_2O \qquad (8)$$

A reação (7) contribui para uma regeneração parcial da cuprita na interface metal/solução e para a produção de amônia, que irá alimentar a reação (6). Entretanto, a regeneração da amônia propiciada por esta reação também alimenta o processo de complexação dos íons cuprosos, acelerando o processo corrosivo. Concomitantemente, a evaporação progressiva da amônia com o tempo diminui a complexação dos íons cuprosos permitindo a precipitação da nantoquita (reação 2) e possibilitando a sua detecção nas análises por DRX em maiores tempos de imersão. Verifica-se desta maneira que a presença ou não de íons amônio afeta de maneira decisiva a formação dos produtos de corrosão de cobre nos meios estudados.

3.2 Resultados dos ensaios eletroquímicos para amostras de cobre imersas em solução de água de chuva sintética de São Paulo.

A Figura 2 apresenta diagramas de impedância obtidos para o cobre durante 7 dias de imersão em solução de água de chuva sintética de São Paulo. Os resultados mostram uma grande atividade superficial no início do período de exposição (constante de tempo com características basicamente resistivas para exposição de 1 e 3 horas) e um aumento da impedância do sistema até um período de 3 dias, ocorrendo depois uma diminuição. Os diagramas mostram também um claro desenvolvimento de uma constante de tempo em altas freqüências, indicando o espessamento de uma camada de produtos de corrosão (provavelmente espessamento da camada de cuprita, como detectado nos ensaios de DRX) que contribui para a diminuição do ataque corrosivo até um período de 72 horas. Para tempos de imersão maiores, ocorre um decréscimo da impedância, que parece estar associado a uma deterioração da camada protetora, uma vez que ocorre uma diminuição da resposta capacitiva associada à constante de tempo em altas freqüências.

A Figura 3 apresenta um detalhe da região em médias freqüências de um diagrama de Nyquist obtido após 7 dias de imersão de uma amostra de cobre na solução de água de chuva sintética de São Paulo. A reta traçada na Figura mostra que, na região em destaque, após o arco capacitivo AF, os pontos experimentais formam um ângulo muito próximo de 45° em relação ao eixo real, o que é indicativo da presença de fenômenos controlados por difusão. De acordo com a reação (1) a cuprita pode ser dissolvida por íons cloreto, dando origem ao complexo $CuCl_2^-$, espécie cujo transporte em solução é controlado por difusão [17, 18]. Este ataque se daria de maneira localizada (nos contornos de grão da cuprita) e pode explicar a deterioração progressiva da camada, diminuindo a impedância global do sistema para tempos mais longos de ensaios. Este processo também pode ser parcialmente responsável pela componente difusiva identificada na Figura 3**.**

De acordo com o mecanismo de reação proposto na seção 3.1, em soluções contendo íons cloretos e amônio, dois tipos de produtos de corrosão sólidos podem ser formados: CuCl (reação 2) e Cu_2O (reação 7). Ambos são formados na interface metal/solução (nas regiões defeituosas da camada de cuprita) e envolvem íons cuprosos formados a partir da dissolução anódica do cobre metálico [5, 14, 15] ou dissolução da cuprita. Estes processos, juntamente

com o espessamento natural da cuprita, podem também contribuir para o desenvolvimento da constante de tempo em altas freqüências até três dias de imersão observado nos diagramas de EIS, desde que formem camadas compactas e protetoras. O espessamento da cuprita através da reação (7) compete com a sua dissolução em tempos mais curtos de ensaios, quando existe uma grande disponibilidade de íons amônio, enquanto a formação da nantoquita (reação (2)) predomina em tempos mais longos, devido à evaporação progressiva da amônia formada (reações (3) e (7)). Segundo nossa interpretação, a dissolução da camada de nantoquita deve ser a principal responsável pela componente difusiva detectada nos diagramas de impedância após períodos mais longos de ensaio. De acordo com a literatura [19], na presença de cloretos, o CuCl pode se dissolver quimicamente, formando o complexo $CuCl_2^-$, espécie que, como já frisado, tem o transporte em solução controlado por difusão:

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \qquad (9)$$

A reação (9) afeta diretamente a velocidade dos processos interfaciais pois a dissolução da nantoquita desloca para a direita o equilíbrio da reação (2), implicando em um maior consumo de íons Cu^+ na interface metal/solução. Como a reação (9) só é significativa em tempos longos de ensaio, quando a evaporação da amônia formada nas reações (5) e (7) permitir que a reação (2) ocorra com maior intensidade que a reação (7) e também quando a camada protetora de cuprita estiver fortemente danificada, na solução de água de chuva sintética de São Paulo, a componente difusiva aparece apenas após períodos relativamente longos de ensaio.

É importante destacar que a deterioração excessiva da camada de cuprita permite a penetração de uma quantidade suficientemente grande de íons deslocando para a direita a reação (9), contribuindo também para explicar a diminuição progressiva da componente capacitiva em altas freqüências para tempos mais longos de imersão de imersão. Nesta condição particular é possível que o $CuCl_2^-$ formado a partir da reação (1) também passe a contribuir para a componente difusiva, pois o mesmo aumentará a saturação da interface deslocando para a esquerda o equilíbrio da reação (9).

Apesar de, na solução em questão, as análises por DRX terem detectado a presença de CuCl apenas após 15 dias de ensaio (tempo para o qual não foram realizados ensaios eletroquímicos), é possível que esta espécie já esteja presente na composição da camada de produtos de corrosão para tempos mais curtos de imersão estando apenas abaixo do limite de detecção do equipamento de DRX, em forma nanocristalina ou então sob a camada de cuprita uma vez que a corrosão se dá de maneira localizada (análises preliminares por XPS apresentaram fortes evidências desta acumulação).

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para o cobre imerso em solução de água de chuva sintética da cidade de São Paulo. Cada ramo de curva foi obtido independentemente, após estabilização do PCA pelos períodos indicados na Figura, tendo sido os ensaios realizados após a obtenção dos diagramas de impedância. As curvas mostram que, para tempos de imersão de até três dias, ocorre uma polarização tanto do ramo catódico como do ramo anódico das curvas, o que pode ser atribuído à formação da camada de produtos de corrosão, como identificado nos diagramas de impedância e nas análises por DRX. Por outro lado, entre três e sete dias ocorre uma importante despolarização da reação catódica, indicando um aumento da velocidade da reação de redução do oxigênio, o que é acompanhado por uma ligeira despolarização da reação anódica. Estes fenômenos

devem ser conseqüência da deterioração excessiva da camada de cuprita, como já discutido anteriormente, facilitando o acesso de espécies agressivas e expondo a superfície do eletrodo.

3.3. Amostras de cobre imersas em solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro

A Figura 5 apresenta os diagramas de impedância para o cobre após imersão de até 7 dias em solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro. Assim como nos ensaios realizados na água de chuva sintética de São Paulo (Figura 2), os diagramas mostram o desenvolvimento progressivo de uma constante de tempo em altas freqüências, indicando a formação de uma camada de produtos de corrosão, entretanto as alterações na região em altas freqüências do diagrama de Bode são menos acentuadas, o que sugere que este processo é menos importante. No que diz respeito aos valores absolutos de impedância, a mesma aumentou até 12 horas de imersão diminuindo posteriormente, apontando para uma exposição mais rápida da superfície do eletrodo ao eletrólito agressivo.

Também para esta solução, o tratamento gráfico dos diagramas de Nyquist na região de médias freqüências (semelhante ao apresentado na Figura 3) detectou a presença de processos controlados por difusão na região de médias freqüências, porém isto ocorreu em tempos muito mais curtos do que aqueles obtidos na solução de água de chuva sintética de São Paulo, apontando para um processo mais rápido de dissolução da nantoquita.

A principal diferença na composição da água de chuva sintética do Rio de Janeiro em relação à de São Paulo é a ausência de teores significativos de SO_4^{2-} e NH_4^+, este último concorre pelos íons cuprosos interfaciais com os cloretos, e também regenera parcialmente a camada de cuprita.(reações (6) e (7)), contribuindo também para acelerar a corrosão do substrato (reação (6)). Na ausência de tal íon (NH_4^+) o mecanismo de dissolução do Cu seria composto apenas pelas reações (1), (2) e (9), logo, nas regiões defeituosas da camada de cuprita a formação e dissolução da nantoquita poderiam ser rapidamente estabelecidas, o que explica porque na água de chuva sintética do Rio de Janeiro o processo difusivo se estabelece para tempos mais curtos de imersão, e também porque a nantoquita é detectada mais cedo na superfície da amostra submetida ao contato com a água de chuva sintética do Rio de Janeiro.

Para sete dias de ensaio, o diagrama da Figura 5 mostra o desenvolvimento de uma constante de tempo AF, que pode estar associada ao desenvolvimento de uma camada extremamente porosa de nantoquita, através da qual os processos de corrosão passariam a ocorrer primordialmente.

Comparando as respostas globais de impedância para as amostras expostas à água de chuva sintética de São Paulo e do Rio de Janeiro (Figuras 2 e 5) nota-se uma maior agressividade da água de São Paulo muito provavelmente devido à presença de altos teores de cloreto e do íon amônio.

A Figura 6 apresenta curvas de polarização anódica e catódica para o cobre imerso em água de chuva sintética do Rio de Janeiro, os experimentos foram realizados após períodos de imersão equivalentes àqueles apresentados na Figura 5. A Figura mostra, para o ramo anódico, uma polarização inicial (entre 3 e 24 horas) seguida de uma despolarização progressiva. Por sua vez, o ramo catódico da curva apresenta estabilidade entre 3 e 24 horas e depois passa a despolarizar. Coerentemente com os resultados de impedância, a comparação destes

resultados com aqueles exibidos na Figura 4 indica que a solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro tende a atacar mais rapidamente a superfície do cobre que a água de chuva sintética de São Paulo, o que, de acordo com nossa interpretação, está intimamente ligado ao papel dos íons amônio na corrosão do cobre.

A Figura 7 apresenta uma comparação entre os valores de impedância a 10 mHz (limite baixa freqüência) para as amostras imersas nas soluções de água de chuva sintética das duas cidades. Os dados foram obtidos a partir de duas séries de experimentos independentes, uma delas não apresentada neste trabalho. Para períodos curtos de imersão, os valores mostram, uma maior resistência do Cu à corrosão em água de chuva sintética do Rio de Janeiro, o que pode ser explicado pela menor agressividade desta solução à camada de cuprita, em função do teor mais reduzido em cloretos e à ausência de íons amônio, implicando na criação de um menor número de pontos defeituosos, com conseqüente exposição do substrato ao eletrólito corrosivo. Porém, após tempos mais longos de ensaio, o cobre passa a apresentar impedâncias semelhantes nos dois meios, o que, de acordo com nossa interpretação, está ligado ao papel dos íons amônio na corrosão do substrato e na regeneração parcial da cuprita. Desta maneira, na amostra exposta à água de chuva sintética de São Paulo, enquanto houver íons amônio em quantidade suficiente, nas regiões defeituosas da camada de cuprita original (mais numerosas que na amostra exposta à água de chuva do Rio, como detectado pela impedância para períodos curtos de imersão) ocorre uma regeneração parcial da cuprita propiciada pela decomposição dos íons complexos entre cobre(I) e amônio, inicialmente formados, contribuindo para a relativa estabilidade do comportamento de impedância verificado. Por sua vez, a ausência da regeneração parcial da cuprita na amostra exposta à água sintética do Rio de Janeiro é responsável pelo declínio contínuo da impedância com o tempo de ensaio verificado para estas amostras. Vale ressaltar que em se tratando de água de chuva, os resultados para curtos tempos de exposição, são os mais significativos para classificar a agressividade das diferentes águas, pois representam os tempos reais de contato com o metal. É claro que a concentração das espécies presentes ocorrerá, após a evaporação do filme de água e a umidade relativa do ambiente passará a exercer papel fundamental.

.

4. Conclusões

Neste trabalho o comportamento eletroquímico do cobre quando em contato com soluções de água de chuva sintética das cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica e por curvas de polarização. Os resultados dos ensaios de impedância mostraram que, em ambos os casos, ocorre um ataque progressivo da camada protetora de cuprita (detectada nas análises por DRX) pela solução contendo cloretos ou íons amônio levando à exposição direta do substrato ao eletrólito, e também o desenvolvimento de uma camada nantoquita (detectada por DRX). Os resultados também evidenciaram que a água de chuva sintética de São Paulo utilizada é mais agressiva pela elevada concentração de cloretos e íons amônio. A presença dos íons amônio influencia de forma acentuada o mecanismo de deterioração que se estabelece.

5. Agradecimentos

Rocio del Pilar Bendezú é grata ao CNPq pela bolsa de doutorado.
Marina M. Mennucci agradece à CAPES pela sua bolsa de doutorado.

6. Referências.

(1) MOUREY, W. **La conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée. L.C.R.R.A**, Draguignan. 1987.

(2) NASSAU, K.;MILLER, A. E.; GRAEDEL, T. E. The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds. **Corrosion Science**, v.27, n.7, p. 703–719, 1987.

(3) ARROYAVE, C. AND MORCILLO, M. The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals. **Corrosion Science**, v.37, n.2, p.293-305, 1995.

(4) FITZGERALD, K.P.; NAIRN, J.; SKENNERTON, G. A. Atrens Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. **Corrosion Science**. v.48, n. 9, p.2480–2509, 2006.

(5) WATANABE, M; TOYODA, E.; HANDA, T; ICHINO, T; KUWAKI, N; HIGASHI, Y; TANAKA, T. Evolution of patinas on copper exposed in a suburban area. **Corrosion Science,** v. 49, n.2, p.766–780, 2007**.**

(6) GRAEDEL, T. E., NASSAU, K.; FRANEY, J. P. "Copper Patinas formed in the Atmosphere – I. Introduction. **Corrosion Science**, v. 27 n 7, p. 639–657, 1987.

(7) FRANEY, J. P., DAVIS, E. Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere. **Corrosion Science**, v. 27, n. 7, p. 659-668, 1987.

(8) CHIAVARI, C. COLLEDAN, A, FRIGNANI, A; BRUNORO, G. Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic castings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, n.2-3, p.252–259, 2006.

(9) MELLO. W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the metropolitan region of Rio Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**. v. 114,n. 2, p 235 – 242, 2001.

(10) LEAL, T. F. M., FONTELE, A. P. G, PEDROTTI, J. J e FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

(11) NASSAU, K.; MILLER, A. E.; GRAEDEL, T. E. The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds. **Corrosion Science,** v. 27, n.7, p. 703 – 719, 1987.

(12) STRANDBERG, H., Ractions of copper patina compounds – I Influence of some air pollutants. **Atmospheric Environment**, v. 32. n. 29, p 3511-3520, 1998.

(13) STRANDBERG, H; AND JOHANSSON, L. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride. **Journal of the Electrochemical. Society**. v. 145, n 4, p. 1093-1100, 1998.

(14) R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D.J. Scionolfi, J. D. Sinclair, The effect of submicron ammonium sulfate particles on the corrosion of copper. **Journal of the Electrochemical** Society, v. 140, n. 7, p.1902-1907,1993

(15) R.E. Lobnig, R.P. Frankhental, D.J. Scionolfi, J.D. Sinclair, M. Stratmann, Mechanism of atmospheric corrosion of copper in the presence of submicron ammonium sulfate particles at 300 and 373 K. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141 n. 11, p.2935-2941,1994.

(16) J. Tidblad, T.E. Graedel, GILDES model studies of aqueous chemistry. IV. Initial (NH4)2SO4-induced atmospheric corrosion of copper. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n.8, p. 2666-2675,1997.

(17) LEE, H. P.; NOBE, K. J. Kinetics and mechanisms of Cu electrodissolution in chloride media. **Journal of the Electrochemical Society**, v.133, n. 10, p 2035 - 2043. 1986

(18) TROMANS, D.; SILVA, J. A C. Anodic behavior of copper in chloride/tolytriazole and chloride/benzotriazole solutions. **Corrosion**, v. 53,n.1, p.16–25, 1997

(20) BENEDETTI, A.V.; SUMODJO, P. T. A.; NOBE, K.; CABOT, P. L.; PROUD, W. G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 40,n. 16, p.2657-2668, 1995

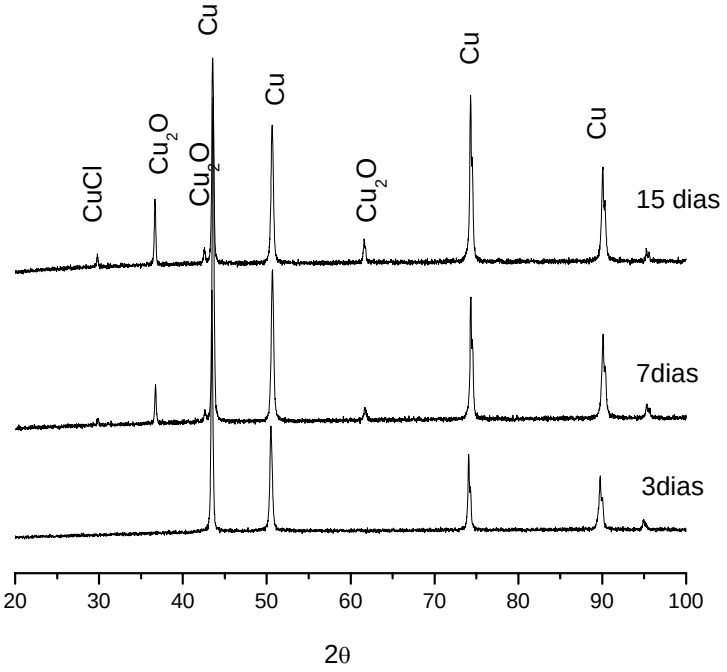
INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

TABELAS E FIGURAS.

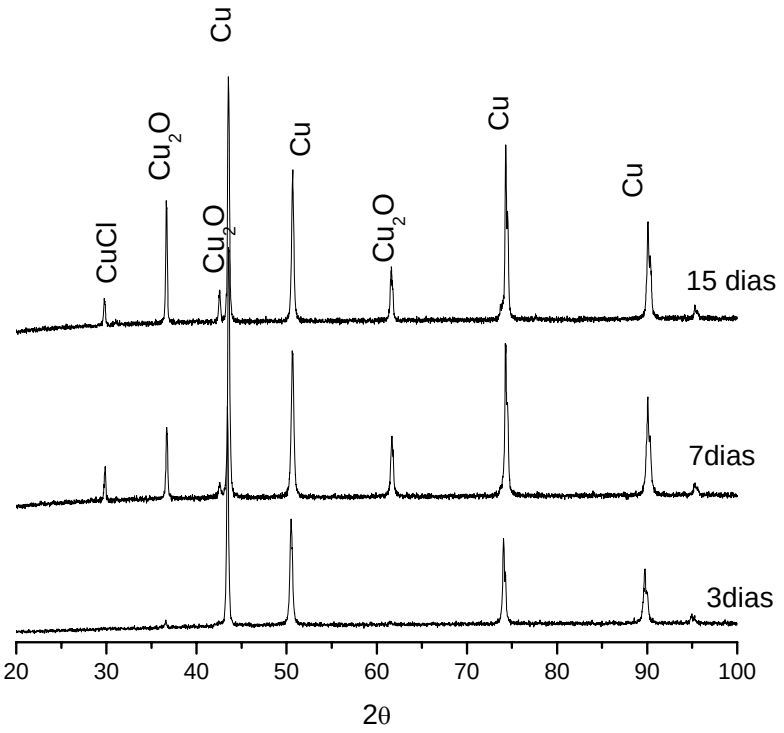
Tabela 1. Composição das soluções de água de chuva sintética do Rio de Janeiro [9]. e de São Paulo [10] ($\mu g.L^{-1}$).

Conc.(μgL^{-1}) / Local de ref.	$NaNO_2$	$NaNO_3$	NaOH	NaCl	$C_2O_4(NO_4)_2$	K_2SO_4	$(NH_4)SO_4$	$(NH_4)Cl$	$MgSO_4$
SP*	54.28	337.2			106.64		2818.28	893.45	349.2
RJ*		25.91	147.20	124.54		95.70		62,12	

*SP: São Paulo.
RJ: Rio de Janeiro.

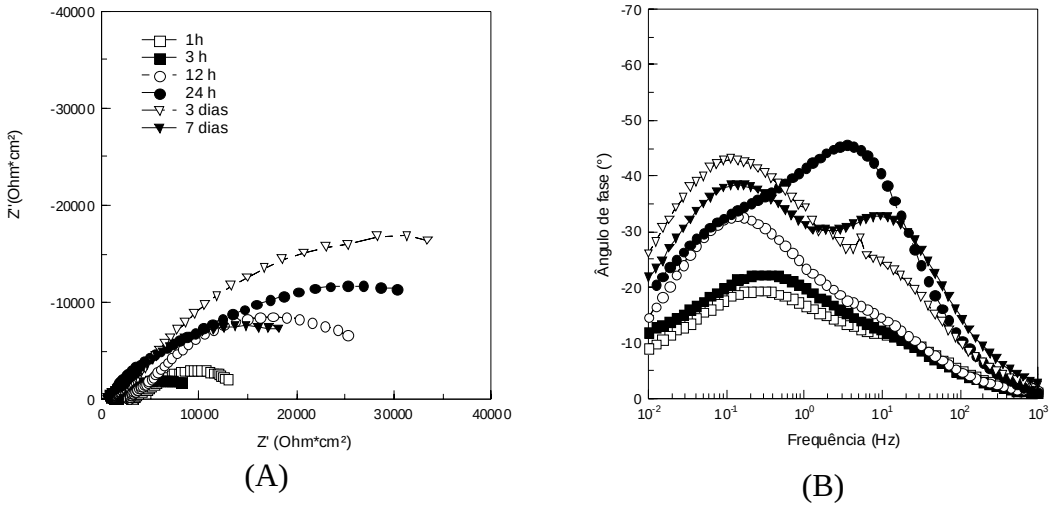


(A)



(B)

Figura 1 – Difratogramas da superfície de amostras de cobre eletrolítico após diversos tempos de contato com soluções de água de chuva sintética: (A) de São Paulo, (B) do Rio de Janeiro.



(A) (B)

Figura 2 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B)para amostras de Cobre imersas em solução de água de chuva sintética de São Paulo.

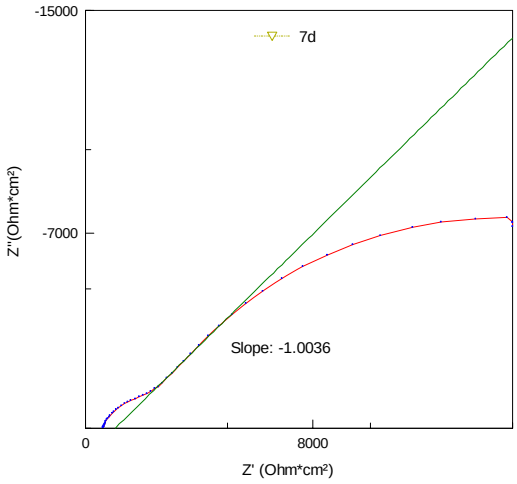


Figura 3 – Ampliação do diagrama de Nyquist na região de altas freqüências para uma amostra de cobre imersa durante 7 dias em solução de água de chuva sintética de São Paulo. O ângulo próximo a 45° entre o diagrama de impedância e o eixo real indica a presença de fenômenos difusivos.

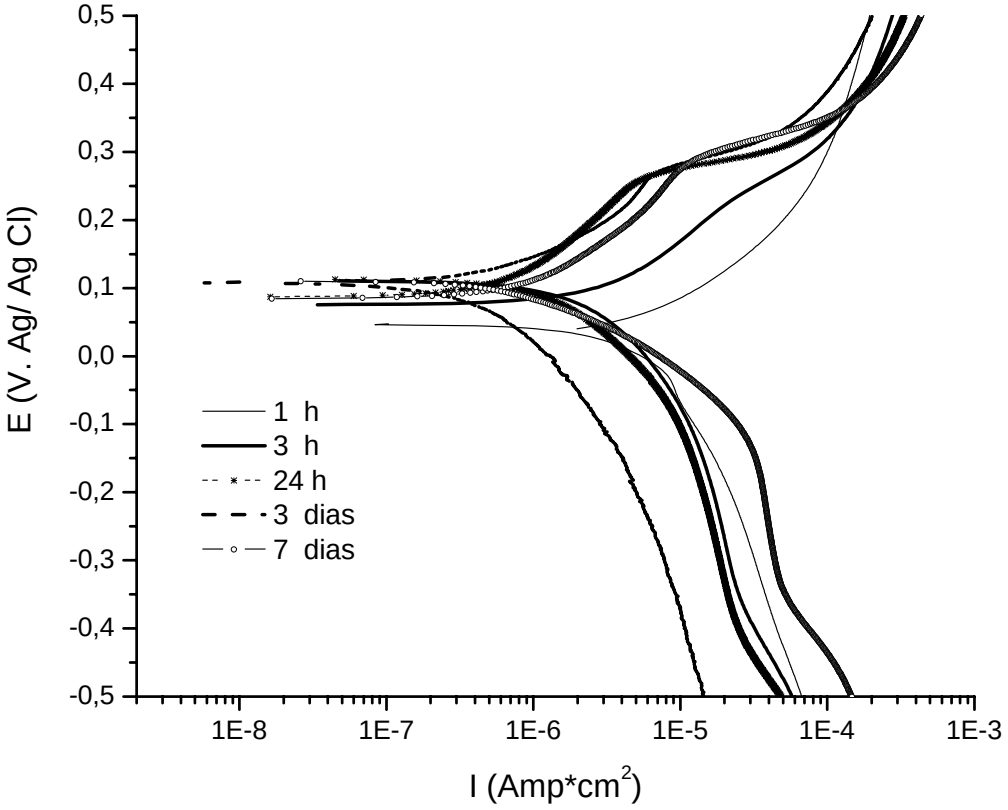
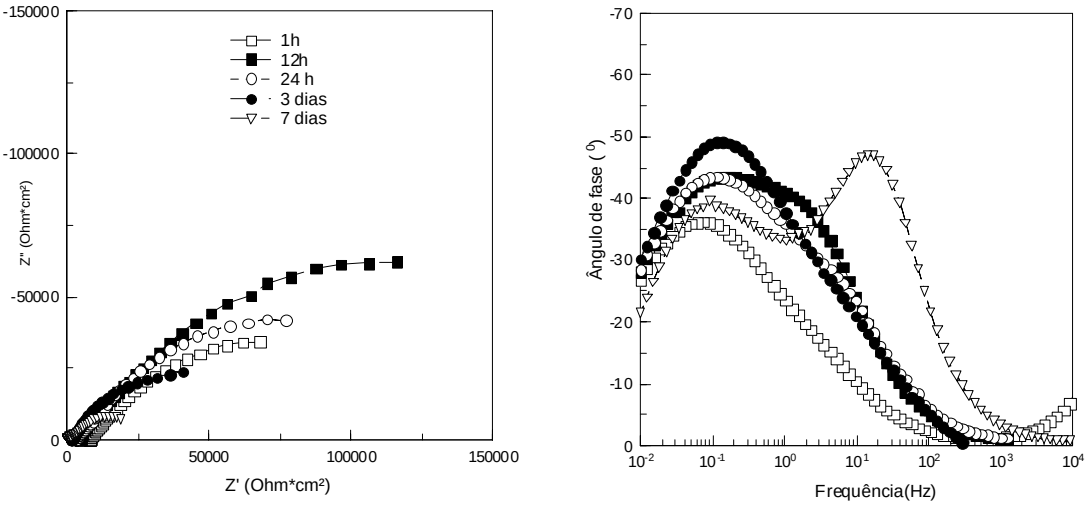


Figura 4 - Curvas de polarização anódica e catódica para eletrodos de cobre imersos em solução de água de chuva sintética de São Paulo. Cada curva foi obtida independentemente. Ensaios realizados após a obtenção dos diagramas de impedância.



(A) (B)

Figura 5 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para amostra de Cobre imersa em solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro.

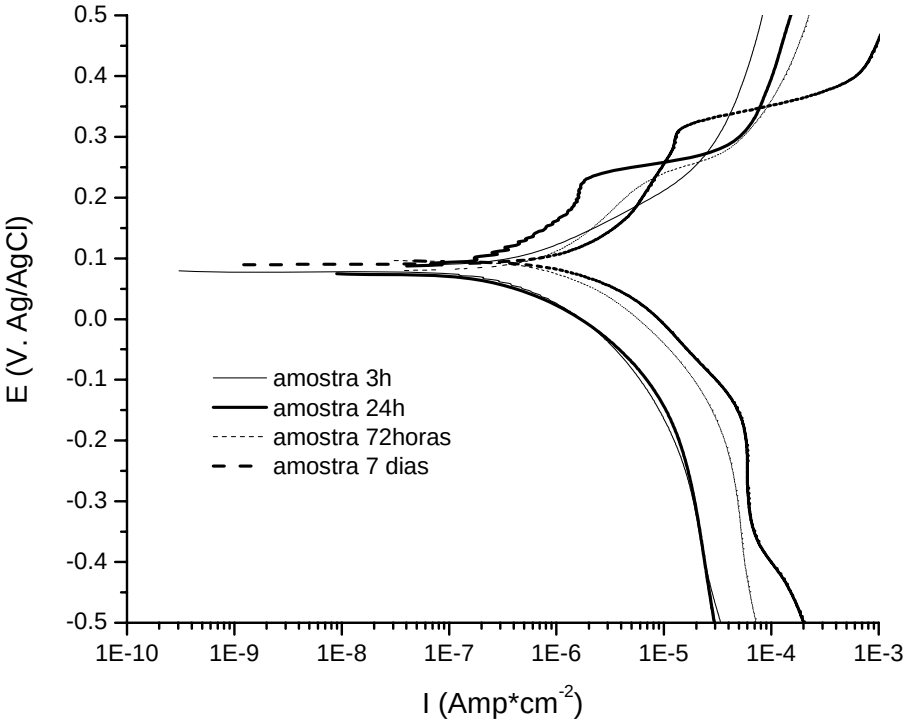


Figura 6 - Curvas de polarização anódica e catódica para eletrodos de cobre imersos em solução de água de chuva sintética do Rio de Janeiro. Cada curva foi obtida independentemente. Ensaios realizados após a obtenção dos diagramas de impedância.

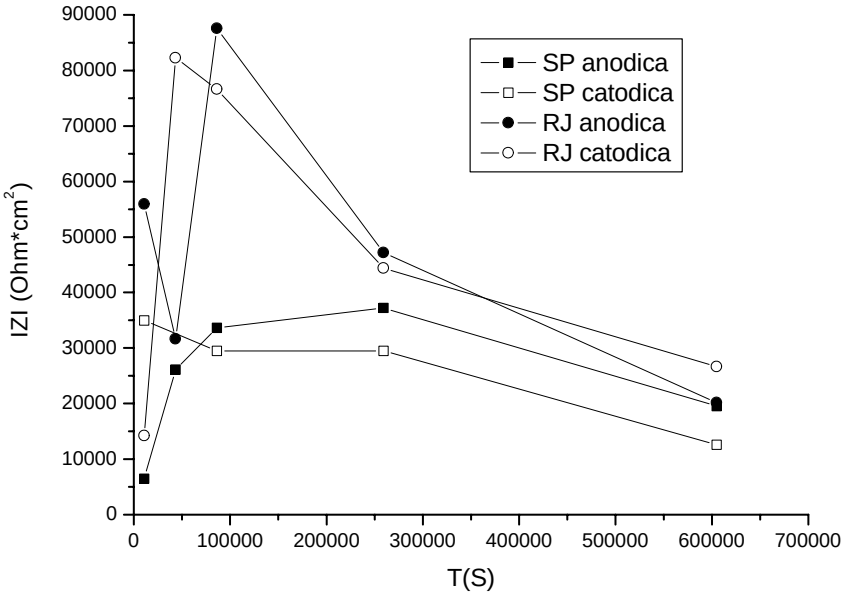


Figura 7 – Evolução em função do tempo de imersão dos valores de impedância a 10 mHz para amostras de cobre imersas em soluções de águas de chuva sintéticas das cidades do Rio de Janeiro e de São Paulo. Resultados obtidos imediatamente antes do levantamento das curvas de polarização anódicas e catódicas.