

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Corrosão do cobre em meio citrato em diferentes pH

Rui Carlos Barros da Silva¹

Abstract

Copper is widely used in alloys such as brass and has many applications due to its physical, chemical, electric properties and others. This paper reports the evaluation of corrosion behavior of copper into citrate solution at different pH values. Immersion assays with mass loss of copper samples, scanning electron microscopy and energy dispersive of rays-X analysis spectroscopy techniques were conducted. Also open circuit potential measurements were maintained. It was verified the mass loss (in terms of total concentration of Cu ions) during the immersion time. The highest corrosion rate of copper in citrate solution is observed at pH 5. The mass loss is practically constant after 72 hours-immersion time, at pH 7 and 9. The micrographs of the copper surface reveal uniform corrosion at pH 5; although, at neutral and alkaline citrate solutions, localized corrosion and insoluble precipitates onto surface occur. It is suggested that the crystallites are oxides and/or hydroxides originated by the reaction of the Cu ions and the oxygen gas dissolved with the ions OH⁻ in solution. Citrate ions increase the copper corrosion. Probably the citrates ions have some complexing power of Cu ions; though it is noted that the citrate ions act as corrosion inhibitor for high concentrations.

Resumo

O cobre é usado em muitas ligas, como o latão, e de larga aplicação devido as suas propriedades físicas, elétricas, entre outras. É utilizado na fabricação de circuitos impressos, componentes eletro-eletrônicos, em tubulações de sistemas de distribuição de água potável, entre outros. Assim, é imprescindível que, antes do emprego do cobre para uma determinada aplicação, seja avaliada a tendência a corrosão deste metal em diversas soluções. Este trabalho tem como objetivo avaliar a corrosão do cobre em meio citrato em diferentes valores de pH. Para tal feito, foram conduzidos testes de imersão de amostras de cobre na meio de citrato, bem como, realizadas análises das amostras por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X. Também, foram efetuadas medidas de potencial a circuito aberto. Foi verificada a perda de massa (em termos de concentração total de íons Cu) da amostra para o tempo de imersão. Verifica-se que o cobre possui maior taxa de corrosão em pH 5 (pH ácido). A partir de 72 horas de imersão, a perda de massa nas amostras de cobre tende a ser constante para valores de pH 7 e 9. As micrografias da superfície do cobre evidenciam corrosão uniforme em pH ácido, enquanto que, em pH neutro e básico, tem-se não somente regiões de corrosão uniforme, mas também, há áreas de corrosão localizada e a existência de cristalitos insolúveis sobre a superfície.

¹ Pesquisador, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão Microbiana - UECE

Sugere-se que estes cristalitos sejam óxidos e/ou hidróxidos formados devido à reação de íons Cu com o oxigênio dissolvido e com íons hidroxila em meio. Por outro lado, é provável que o íon citrato incremente o processo corrosivo pela formação de espécies complexadas com íons cobre, embora tenha efeito inibidor de corrosão em altas concentrações.

Palavras-chave: cobre, citrato, corrosão

Introdução

O cobre é usado em muitas ligas, como o latão, e é completamente miscível com ouro. É utilizado na fabricação de circuitos impressos, componentes eletro-eletrônicos, em tubulações de sistemas de distribuição de água potável, entre outros [1-20, 31-56]. Por outro lado, a deposição e a dissolução de cobre são processos-chave para a fabricação de circuitos impressos [21].

Portanto, fica evidenciado que os componentes do meio e o pH influem significativamente no processo de corrosão do cobre. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo primordial avaliar a corrosão do cobre em meio de citrato em diferentes valores de pH, uma vez que se tem poucos trabalhos relacionados com a corrosão do cobre em meio de ácidos orgânicos [28-30,59].

Para tal feito, foram conduzidos testes de imersão de amostras de cobre na meio de citrato, bem como, realizadas análises das amostras por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X. Também, foram efetuadas medidas de potencial de circuito aberto do eletrodo de cobre imerso na meio citrato.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

1-Revisão bibliográfica

Vários estudos apontam que a corrosão do cobre é balanceada pela redução de oxigênio [22-28]. Embora o mecanismo dessas reações e a função do oxigênio no processo anódico de dissolução do cobre são ainda assuntos de investigação, não existem dúvidas quanto à velocidade de dissolução do cobre seja afetada pelos processos de transporte de massa no eletrólito e pela composição do meio [29-35].

Os resultados obtidos por Zelinsky e colaboradores [49] indicam que a velocidade global do processo de corrosão é limitada exclusivamente por transporte de moléculas de O₂ dentro da zona de reação (para soluções naturalmente aeradas não-agitadas). A influência da composição de um meio sobre a velocidade de corrosão do cobre tem sido bastante investigada em soluções contendo grandes quantidades de íons cobre, e em soluções de ácido sulfúrico. Sob condições comparáveis, os resultados de medidas da velocidade de corrosão do cobre em soluções de H₂SO₄ naturalmente aeradas não-agitadas, que foram encontrados por diferentes autores, são muito próximos entre si [52]. El-Mahdy [57] verificou a resistência de polarização de cobre sujeito a meio de NaCl e sulfato de amônio sobre condições de ciclagem (seco/molhado) pela técnica de impedância eletroquímica. Foi encontrado que o cobre tem a sua velocidade de dissolução aumentada rapidamente durante os estágios iniciais de exposição e diminui vagarosamente e atinge um estado estacionário no final da exposição. O

mecanismo de corrosão do cobre estudado sobre aquelas condições segue o mecanismo de dissolução-precipitação.

Broo, Berghult e Hedberg [51] estudaram a corrosão do cobre em água potável por varredura potenciodinâmica, testes de amostra e medidas de campo em diferentes cidades da Suécia. Os resultados foram comparados com os cálculos de equilíbrio. Foi mostrado que nas primeiras horas de estagnação da água, o sistema não está em equilíbrio e a quantidade de cobre é determinada pelo processo de corrosão. Na ausência de cálcio, a velocidade de corrosão aumenta linearmente com o logaritmo da quantidade de CO₂ livre (a soma do ácido carbônico protonado e o dióxido de carbono dissolvido). Por outro lado, os autores postularam que, em presença de íons cloreto, encontrado normalmente em água potável, diminui a velocidade de corrosão do cobre. Portanto, nota-se que os componentes da meio influem significativamente no processo de corrosão do cobre. Em trabalho recente [39], as características de corrosão de micropartículas e nanopartículas de cobre em água destilada foram estudadas por técnicas de medidas de absorvância, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Neste trabalho foi encontrado que o modo de corrosão de nanopartículas de cobre difere daquele que ocorre em micropartículas, verificando-se que no primeiro tem-se a velocidade de dissolução altamente crescente nos primeiros períodos de imersão, atingindo um máximo e o subsequente declínio até se manter praticamente constante e abaixo daquela para o segundo, isto é, para a micropartícula de cobre. Foi relatado também que os produtos de corrosão de micropartículas de cobre e nanopartículas de cobre após 315 h em água destilada são muito diferentes. Os produtos finais de corrosão de micropartículas de cobre são Cu e CuO, mas os produtos finais de corrosão de nanopartículas de cobre são Cu, CuO, Cu(OHCl)₂.2H₂O e Cu₂(CO₂)(OH)₂.

Portanto, fica evidenciado que os componentes do meio e o pH influem significativamente no processo de corrosão do cobre. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo primordial avaliar a corrosão do cobre em meio de citrato em diferentes valores de pH, uma vez que se tem poucos trabalhos relacionados com a corrosão do cobre em meio de ácidos orgânicos [28-30,59].

2- Materiais e Métodos

Foram utilizadas amostras de cobre (Aldrich, 99,9%) na forma de placas de, aproximadamente, 1 cm² de área geométrica exposta. A preparação das amostras consistiu do polimento mecânico de uma das faces em lixas d'água de granulometria 200, 600 e 1200, consecutivamente, sob jato de água corrente. Este procedimento foi executado a fim de retirar possíveis óxidos aderidos à superfície e outros resíduos e, até o momento onde se atingiu o brilho especular da superfície. A outra face foi isolada com material adesivo inerte. Após o polimento, as amostras foram lavadas com água destilada, desengorduradas em álcool etílico anidro e lavadas novamente em exaustão com água bidestilada, secadas e submetidas à medida de suas massas em balança analítica de precisão (Fanem, modelo Fan2101N).

O meio de citrato de sódio foi preparado mediante a dissolução direta do C₆H₅Na₃O₇.2H₂O em água deionizada e praticamente isenta de gases dissolvidos, ajustando-se o pH com adição de NaOH diluído ou HCl diluído. O pH foi medido em pHmetro (Marconi, modelo PA-200), previamente calibrado, a temperatura ambiente do laboratório (em torno de 25°C).

Os experimentos de ensaio de imersão com perda de massa da amostra de cobre foram conduzidos mantendo-se um perfil hidrodinâmico uniforme e estável, ou seja, sem agitação do meio. Estes experimentos foram realizados mantendo-se atmosfera inerte de gás nitrogênio seco sobre a superfície da solução. Também, foi verificada a concentração total de íons cobre na meio citrato através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica

(EAA), onde se utilizou o espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, modelo Spectraa55).

Após o ensaio de imersão, as amostras tiveram suas massas medidas e foram submetidas à caracterização superficial, recorrendo-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de análise por espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX), utilizando o microscópio eletrônico de varredura (Phillips, modelo XL-30), onde se tem acoplado a câmara de análise espectroscópica. As amostras não necessitaram de recobrimento metálico a fim de facilitar a sua análise microscópica.

As medidas de potencial a circuito aberto (E_{CA}) foram tomadas em tempos de imersão previamente estabelecidos à temperatura ambiente sob atmosfera inerte sobre a solução de citrato. Para este efeito, foi utilizado um multímetro portátil digital de alta impedância (Smart, modelo DT-830B). O eletrodo de trabalho era uma placa de cobre de, aproximadamente, 1cm^2 de área geométrica exposta, soldada a uma haste de latão, embutida em resina epóxi. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl (KCl 3M).

3- Resultados e Discussão

A Figura 1 abaixo ilustra o gráfico obtido para a perda de massa de cobre em função do tempo de imersão. Observa-se que em pH 5, tem-se o aumento crescente da perda de massa; todavia, verifica-se que este perfil se modifica a partir de 72 horas de imersão da amostra de cobre em meio. É provável que, inicialmente, tenha-se a formação de óxidos/hidróxidos sobre a superfície do cobre, os quais tendem a se dissolverem em meio ácido, assim, notando-se após o tempo de imersão de 72 horas, o aumento da taxa de corrosão. Por outro lado, se observa que em pH 7, tem-se que o perfil do processo corrosivo do cobre muito se assemelha àquele observado para o pH igual a 5. No entanto, a partir de 72 horas, este perfil também tende a se alterar, verificando-se que a taxa de corrosão praticamente não varia e é menor que a taxa de corrosão em pH 5. Este fato deve estar relacionado à presença de óxidos fortemente aderidos à superfície do cobre, os quais são insolúveis em meio de pH neutro.

Em pH 9, nota-se que a taxa de corrosão do cobre em meio citrato é praticamente constante e muito pequena. Porém, observa-se que o perfil do processo corrosivo segue o mesmo que aqueles encontrados para pH 5 e 7. Não obstante, nota-se que ocorre o aumento da taxa de corrosão a partir de 72 horas, ainda seguindo o mesmo perfil encontrado para as soluções em pH menores. No entanto, observa-se que a o perfil tende a se tornar invariante, notando-se um patamar a partir de 96 horas de imersão. Possivelmente, este último fato esteja associado à formação de grande quantidade de hidróxidos de cobre insolúveis sobre a superfície do cobre. Isto se deve a grande quantidade de íons hidroxila presente no meio, inibindo a ação complexante dos íons citrato.

Os gráficos da Figura acima exibem duas regiões distintas. Uma em que se verifica a lenta dissolução do cobre (até 72 horas de imersão) e outra, onde nota-se a dissolução ativa com o aumento da taxa de corrosão (após 72 horas). É provável que o efeito complexante dos íons citrato seja atuante naquele período.

As análises por MEV e EDX denunciam o aumento da massa de cobre após o ensaio de imersão, para pH 9. As imagens micrográficas da superfície do cobre mostram pequenos cristais de óxido de cobre na superfície do metal e os espectros confirmam a presença dos elementos oxigênio e carbono, como ilustrado nas Figuras 2 e 3. Estes elementos estão associados não somente a formação de óxidos, mas também, a presença de íons citrato adsorvidos na superfície. Para pH 5 e 7, é notado comportamento semelhante; no entanto, é evidenciado que, praticamente, não ocorre a formação de óxidos de cobre (Figuras 4 a 7).

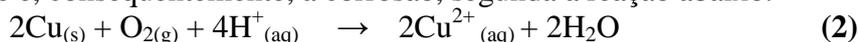
As imagens micrográficas revelam que o metal cobre é susceptível a corrosão localizada. Este aspecto foi encontrado por Almeida e colaboradores [59,60], nos estudos da corrosão do estanho em meio ácido cítrico. Portanto, é possível que íons citrato induzam a corrosão por pite da superfície metálica.

A Figura 8 exibe o perfil da concentração total de íons cobre em meio citrato em função do tempo de imersão em diferentes valores de pH.

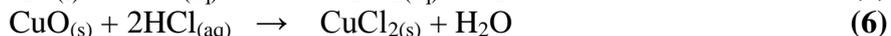
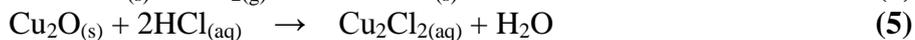
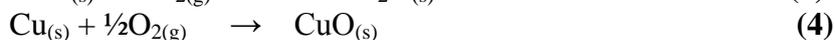
A Figura 9 ilustra as micrografias da superfície do cobre após 120 horas de imersão no meio citrato em função do pH. É visto claramente que a superfície do cobre apresenta corrosão uniforme (Figuras 9a e 9b), notando-se a formação de cristais sólidos insolúveis sobre a superfície, estando associado a óxido e/ou hidróxido de cobre. Por outro lado, é evidenciada a formação de pites, como mostrado na Figura 9c. Bertrand e colaboradores [25] encontraram que a dissolução do cobre procede por um mecanismo de dissolução preferencial que induz à corrosão por pites sobre a superfície. Este aspecto morfológico leva a considerar duas regiões distintas: área de corrosão localizada e área de precipitação. Sendo assim, existe a proposição de um mecanismo simples, segundo as evidências mostradas pelos pesquisadores, onde se tem a redução de íons Cu (II) a óxido de cobre (I), o qual precipita sobre a superfície, de acordo com seguinte reação:



É encontrado na literatura [58] que o cobre metálico não é atacado por ácidos não-oxidantes, como HCl, por exemplo. Entretanto, se este ácido for contaminado com oxigênio, tem-se a oxidação do cobre e, conseqüentemente, a corrosão, segunda a reação abaixo.



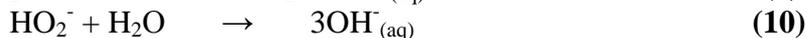
No entanto, tem-se a ocorrência de reações intermediárias com formação de CuO ou Cu₂O, que são então, atacados pelo HCl [29,58], como demonstrado pelas reações a seguir.



Por outro lado, em meio de pH neutro, a seguinte reação deve ocorrer [58].



Em pH 9, a precipitação de hidróxido de cobre, Cu(OH)₂, era prevista; porém este não se forma; uma vez que se verifica que, mesmo a meio tornando-se esverdeada, indicando a presença de íons cobre (II). Na literatura [58] se afirma que o hidróxido de cobre (II) não é precipitado na presença do íon citrato. Este fato está relacionado ao forte poder complexante deste íon frente a íons cobre (II) em meio. Em meio básica, ocorrem as seguintes reações:



Como verificado pelas reações (8), (9) e (10), tem-se o aumento da concentração de íons hidroxila no meio, o que incrementaria a formação de hidróxido de cobre. Fato este não observado neste trabalho, como já citado acima.

A Figura 10 exibe o gráfico da perda de massa de cobre em meio ácida para diferentes concentrações de íon citrato em pH 5 em função do tempo de imersão. Observa-se que para concentrações de 0,1 e 2,0M o comportamento é similar, porém tende a se modificar a partir de 48 horas. Por outro lado, o perfil torna-se constante a partir de 72 horas e observa-se uma significativa perda de massa para a concentração de 0,1M; enquanto que para 2,0M ocorre um acréscimo de massa até 72 horas e, a partir de então, ocorre uma significativa perda de massa. A curva referente a concentração de 0,5M tem um comportamento crescente

até 96 horas e, a partir de então, tornando-se constante. A perda de massa é crescente, a partir de 24 horas de imersão na concentração de 1,0M. É observado que, para o intervalo de 120 horas, ocorre maior perda de massa para concentração de 1,0M, ao se comparar com os valores de perda de massa verificados para as concentrações de 0,5, 0,1 e 2,0M. É verificado que a taxa de corrosão do cobre nesta meio é, aproximadamente, igual a $14 \text{ mg.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$. Desta forma, tem-se que, nas concentrações de 0,1 e 2,0M de íons citrato em meio, ocorre a inibição da corrosão do cobre.

A Tabela 1 exibe os valores de taxa de corrosão do cobre em função da concentração de íons citrato. Observa-se que para a concentração de íons citrato igual a 0,1M, a taxa de corrosão é igual a $5,9 \text{ mg.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e tende a aumentar com o incremento da concentração destes íons. No entanto, é verificado que na concentração de 2,0M de citrato, a taxa de corrosão é a menor entre todas. É provável que este efeito esteja relacionado ao fato de que os íons citrato estejam atuando nesta concentração como inibidores de corrosão, agindo através de mecanismo de adsorção sobre a superfície metálica ou, ainda, por outro mecanismo influente na reação catódica e/ou anódica de dissolução do cobre em meio citrato.

A Figura 11 exibe o comportamento do potencial a circuito aberto obtido para o cobre em meio de citrato em função do tempo. Verifica-se que nos primeiros períodos, está ocorrendo na superfície do cobre vários fenômenos transientes que denotam não somente as características superficiais em modificação, como também a influência dos componentes do meio. É interessante observar que o potencial praticamente não se modifica com o tempo, a partir de 48 horas. Isto sugere que os íons citrato devam estar fortemente adsorvidos sobre a superfície, implicando na inibição da dissolução do metal.

A existência de conexão entre a taxa de corrosão e o pH da meio, bem como, a investigação do efeito de íons citrato, permite citar que sob as condições experimentais verificadas neste trabalho, a corrosão do cobre é parcialmente controlada por ativação (reação de dissolução do cobre metálico) e por difusão. Os mecanismos propostos para a corrosão do cobre em diferentes valores de pH são aqueles apresentados nas reações (1) a (8). Todavia, estas reações são freqüentemente usadas para explicar os resultados experimentais sobre a corrosão do cobre sob condições que diferem daquelas apresentadas aqui. Os resultados obtidos na presente investigação indicam, em particular, que a corrosão do cobre é limitada pelo transporte de moléculas de O_2 na solução (sob as condições de aeração natural e não-agitada) e, também, devido à presença de íons citrato com forte tendência a complexar íons cobre.

Conclusões

Conclui-se que a taxa de corrosão do cobre ocorre à medida que aumenta a concentração de íons citrato em meio, até 1,0 M para pH 5. Esta constatação baseia-se na observação dos resultados de perda de massa e de medidas de potencial a circuito aberto. A corrosão do cobre é fortemente influenciada pelo pH da meio. Por outro lado, tem-se que os íons citrato podem atuar como inibidor de corrosão do cobre. As micrografias da superfície do cobre evidenciam corrosão uniforme em pH ácido, enquanto que, em pH neutro e básico, tem-se não somente a corrosão uniforme, mas também, a existência de cristalitos insolúveis sobre a superfície e regiões de corrosão localizada (formação de pites). Sugere-se que estes cristalitos sejam óxidos e/ou hidróxidos formados devido à reação de íons Cu com o oxigênio dissolvido e com íons hidroxila em meio. Por outro lado, é provável que o íon citrato incremente o processo corrosivo pela formação de espécies complexadas com íons cobre, embora tenha efeito inibidor de corrosão em altas concentrações.

Referências bibliográficas

- [1] E. Turley *et al.* Assessing Copper Status - A Review. *Nutrit Food Sci*, 6 (2007) 229.
- [2] D. M. Danks. Copper Deficiency in Humans. *Ann. Rev. Nutrit*, 8 (1988) 235.
- [3] R. G. Hopkins e M. L. Failla. Copper Deficiency reduces interleukin-2-(IL-2) production and IL-2 mRNA in Human T-lymphocytes. *J. Nutrit.*, 127 (1997) 257.
- [4] D. S. Kelley, P. A. Dauda, P. C. Taylor, B. E. Mackey e Tumlund, J. R. Effects of Low-Copper Diets on Human Immune Response. *Am. J. Clin. Nutrit.*, 62 (2003) 412.
- [5] A. J. Lewis. The Role of Copper in Inflammatory Disorders. *Agents and Actions*. 15 (1984) 513.
- [6] M. C. Linder e M. Hazegh-Azam. Copper Biochemistry and Molecular Biology. *Am. J. Clin. Nutr.* 63 (1996) 797s.
- [7] H. H. Sandstead. Requirements and Toxicity of Essential Trace Elements, illustrated by Zinc and Copper. *Am. J. Clin. Nutrit.*, 61 (1995) 621s.
- [8] D. A. Schuschke, J. T. Saari, F. N. Miller e D. G. Lominadze. Microvascular Control Mechanism in Copper Deficiency. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*. 9 (1996) 63.
- [9] K. K. Tong, B. M. Hannigan, G. McKerr e J. J. Strain. The Effects of Copper Deficiency on Human Lymphoid and Myeloid Cells – An *in vitro* Model. *Brit. J. Nutrit.* 75 (1996) 97.
- [10] J. R. Tumlund *et al.* Copper Status of Young Men Consuming a Low-Copper Diet. *Am. J. Clin. Nutr.* 65 (1997) 72.
- [11] H. Siedlarek, D. Wagner, W. R. Fischer e H. H. Paradies. Microbiologically Influenced Corrosion of Copper: The Ionic Transport Properties of Biopolymers. *Corros. Sci.* 36 (1994) 1751.
- [12] A. G. Zelinsky, B. Pirogov e O. A. Yurjev. Open Circuit Potential Transients and Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry Measurements of Dissolution of Copper in Acidic Sulfate Solutions. *Corros. Sci.* 46 (2004)1083.
- [13] V. Ososkov, B. Kebbekus e D. Chesbro. Field Determination of Cr(IV) in Water at Low PPB Level. *Anal. Letters*. 29, 10 (1996) 1829.
- [14] W. L. Hsueh e C. C. Wan. Anodic Dissolution of Lead in Methylsulfonate System. *Bull. Electroch.*, 6, 9 (1990) 790.
- [15] G. Láng, I. Bakos e G. Horányi. An alternative explanation of confined copper dissolution by an STM tip. *J. Electroanal. Chem.* 493, 1-2 (2000) 141.
- [16] R. F. V. Villamil, P. Coriok, J. C. Rubim e S. M. L. Agostinho. Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper chloridric acid interfaces. *J. Electroanal. Chem.* 535, 1-2 (2002) 75.
- [17] J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro e E. D’Elia. Effect of Cysteine on the Anodic Dissolution of Copper in Sulfuric Acid Medium. *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 91.
- [18] D. P. Schweinsberg, G. A. Hope, A. Trueman e V. Otieno-Alego. An Electrochemical and SERS Study of the Action of Polyvinylpyrrolidone and Polyethylenimine as Inhibitors for Copper in Aerated H₂SO₄. *Corros. Sci.* 38, 4 (1996) 587.
- [19] J. C. Rodríguez-Placeres, G. Ruiz-Cabrera, J. A. Sánchez e A. A. Arévalo. Method for the Polarographic Determination of the Stability Constants of Mixed Complexes. *J. Electroanal. Chem.*, 194 (1985) 173.
- [20] J. A. Santos. Estudos e Aplicações de Eletrólito Metanosulfonato de Sódio e Ácido Metanosulfônico. Tese de Doutorado. DQ/UFSCar, São Carlos, SP, 1995. 111p.

- [21] C. M. C. Couto, M. C. B. S. M. Montenegro e S. Reis. Complexação da Tetraciclina, da Oxitetraciclina e da Clortetraciclina com o Catião Cobre (II). Estudo Potenciométrico. Quím. Nov. 23, 4 (2000) 457.
- [22] R. K. Astakhova, S. R. Balushkina, V. I. Kravtsov e N. V. Peganova. Kinetics and Mechanism of Electroreduction of Ammonia Complexes of Nickel(II) on a Dropping Mercury Electrode. Russ. J. Electrochem. 35, 11 (1999) 1232.
- [23] E. R. Gonzalez e N. R. Stradiotto. Métodos de Determinação de Parâmetros Cinéticos de Processos Eletrodicos. Quím. Nov. 5, 2 (1982) 38.
- [24] Y. Furunaka, Y. Konishi, Y. Tomii, Y. Nakahiro e K. Kuribayashi. Electrochemical Interfacial Phenomena under Microgravity: Part I. Anodic Dissolution of Copper in Drop Shaft. Metal. Mater. Trans. 30B, n.2 (1999) 99.
- [25] G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J-C. Labrune e P. Steinmetz. In-situ Electrochemical Atomic Force Microscopy Studies of Aqueous Corrosion and Inhibition of Copper. J. Electroanal. Chem. 489 (2000) 38.
- [26] S. T. Keera, E. A. Eissas e A. R. Taman. Corrosion of Copper Metal in Distillation Process. Anti-Corros. Meth. Mater. 45, 4 (1998) 252.
- [27] M. Scendo. Corrosion Inhibition of Copper by Potassium Ethyl Xanthane in Acidic Chloride Solutions. Corros. Sci. 47 (2005) 2778.
- [28] C. A. Baah e F. I. Baah. Inhibition Effect of Oxalic Acid on Copper Corrosion. Anti-Corros. Meth. Mat. 47, 2 (2000) 105.
- [29] G. G. Pound. Hydrogen Ingress into Copper-Nickel Alloys in Acetic Acid. Corros. 50 (2004) 310.
- [30] V. B. Singh e R. N. Singh. Corrosion and Inhibition Studies of Copper in Aqueous Solutions of Formic and Acetic Acids. Corros. Sci. 37 (1995) 1399.
- [31] C. Varalakshmi e B. V. Appa Rao. Inhibition of Corrosion of Copper by 5-Mercapto-3-p-Nitrophenyl-1,2,4-Triazole in Aqueous Environment. Anti-Corros. Meth. Mater. 48, 3 (2001) 171.
- [32] B. M. Carrillo *et al.* Microbiologically induced corrosion of copper intrauterine devices by *Enterobacter sp.* In a synthetic intrauterine medium. Anti-Corros. Meth. Mater. 51, 5 (2004) 331.
- [33] J. M. Bastidas e J. Simancas. Characterization of corrosion products on a copper containing intrauterine device during storage at room temperature. Biomater. 58 (1997) 247.
- [34] M. I. Beltrán-García, A. Espinosa, A. Perez-Zapata e T. Ogura. In vitro cell toxicity and catalase activation by metallic copper of the intrauterine device. Pathophys. 5 (2001) 82.
- [35] M. I. Beltrán-García *et al.* Formation of copper oxychloride and reactive species as causes of uterine injury during copper oxidation of Cu-IUD. Contracept. 61 (2000) 99.
- [36] M. Holland e I. White. Heavy metals and human spermatozoa III. The human toxicity of copper ions for spermatozoa. Contracept. 14 (1988) 25.
- [37] J. D. Lee. Química Inorgânica. Um novo texto conciso. 3ª edição. Editora Edgar Blücher Ltda.: São Paulo, 1980. p. 376-380.
- [38] K. Kiss. Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution. Editora Elsevier: Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1988. 260p.
- [39] J. O'M. Bockris e S. U. M. Khan. Surface Electrochemistry. A molecular level approach. Editora Plenum Press: New York-London, 1993. 1040p.
- [40] A. J. Bard e L. R. Faulkner. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. Editora John Wiley&Sons: New York, 1980. 718p.
- [41] K. B. Oldham e J. C. Myland. Fundamentals of Electrochemical Science. Editora Academic Press, Inc.: San Diego-New York-Boston, 1994. 474p.

- [42] P. A. Christesen e A. Hamnett. Techniques and mechanisms in Electrochemistry. 1ª edição. Editora Blackie Academic&Professional: London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1994. 379p.
- [43] N. Breuer *et al.* AFM investigations for development of printed circuit boards. Appl. Physics A. 66 (1998) 799s.
- [44] T. I. Lezhava, B. V. Tsanova e M. P. Kikabidze. Effect of Pyrophosphate Ions on the Mechanism of Discharge–Ionization of Copper in Acid Sulfate Solutions. Russ. J. Electrochem. 39, 9 (2003) 973.
- [45] C-W. Shih, Y-Y. Wang e C-C. Wan. Study of the mechanism of additives on copper dissolution in monoethanolamine complexed cupric ion solution. J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 987.
- [46] A. M. Egorov, S. A. Matyukhova e A. V. Anisimov. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Carbon Tetrachloride with Copper in Dimethylacetamide Kinetics and Catalysis, 44, 4 (2003), 471.
- [47] G. Gyozo *et al.* New EQCM, voltammetric and radiotracer evidences proving the role of Cu^+ ions in the behavior of the Cu^{2+} –Cu system. J. Electroanal. Chem. 522 (2002) 179.
- [48] A. G. Makarov, V. V. Batrakov, G. V. Makarov e I. G. Gorichev. Effect of Sulfide Ions on the Anodic Dissolution of Copper in Acetate Media. Protection of Metals, 40, 1 (2004) 49.
- [49] A. G. Zelinsky *et al.* Open circuit potential transients and electrochemical quartz crystal microgravimetry measurements of dissolution of copper in acidic sulfate solutions. Corros. Sci. 46 (2004) 1083.
- [50] M. F. C. Carneiro e V. A. Leão. Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio. Rev. Esc. Min., Ouro Preto, 58, 3 (2005) 231.
- [51] A. E. Broo, O. B. Berghult e T. Hedbergt. Copper corrosion in drinking water distribution systems – The influence of water quality. Corros. Sci. 39, 6 (1997) 1119.
- [52] W. A. Forster. The determination of copper in plant material. Analyst. 78 (1953) 614.
- [53] R. G. Menel e M. L. Jackson. Determination of copper and zinc in plants and soils. Anal. Chem. 23 (1951)1861.
- [54] G. B. Jones. The polarographic determination of copper and zinc in plants and soils. Anal. Chim. Acta. 7 (1952) 578.
- [55] A. Jewsbury. The determination of copper with sodium diethyldithiocarbamate in presence of nickel and other interfering elements. Analyst. 78 (1953) 363.
- [56] A. Claasen e L. Bastings. The photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate. Interferences and their elimination. Zechscriber Analich Chemie. 153 (1956) 30.
- [57] G. A. El-Mahdy. Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions. Corros. Sci. 47 (2005) 1370.
- [58] A. Vogel. Química Analítica Qualitativa. 5ª edição revisada. Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981, 659p.
- [59] C. M. V. Almeida, B. Giannetti e T. Rabockay. Intrepretação modelística de transientes de corrente de eletrodo de estanho em meio ácido. Anais do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (X SIBEE), EF2, São Carlos-SP, 27 a 30 de outubro de 1996.
- [60] C. M. V. Almeida, T. Rabockay e B. F. Giannetti. Inhibiting effect of citric acid on the pitting corrosion of tin, J. Appl. Electrochem. 422 (1999) 185.

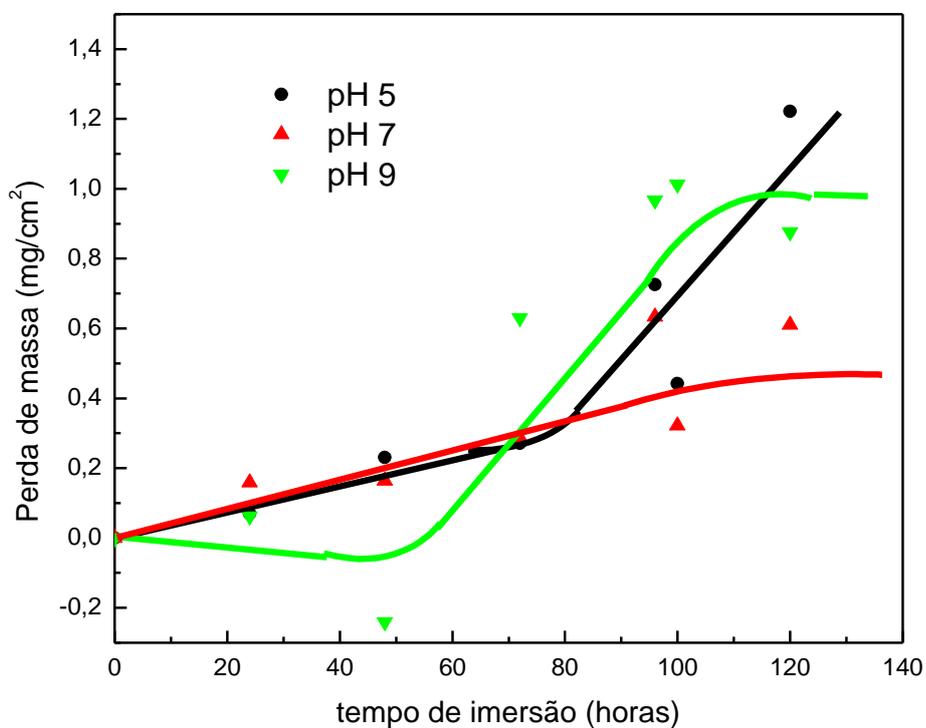


Figura 1. Perda de massa de cobre em função do tempo de imersão em diferentes valores de pH, a 25°C, sob condições de aeração natural.

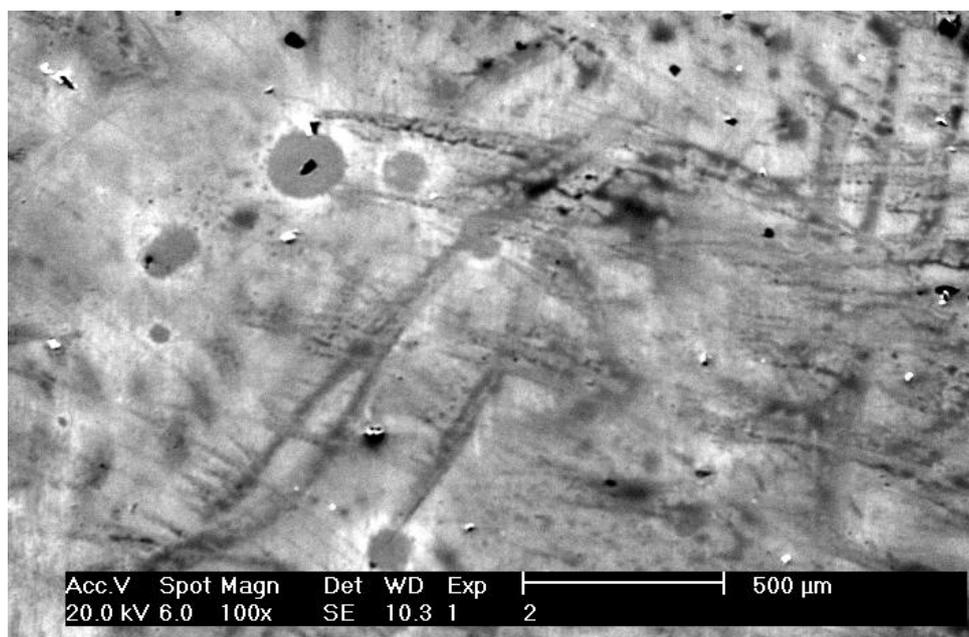


Figura 2. Superfície do cobre em meio citrato (pH 9) após 24 horas de imersão.

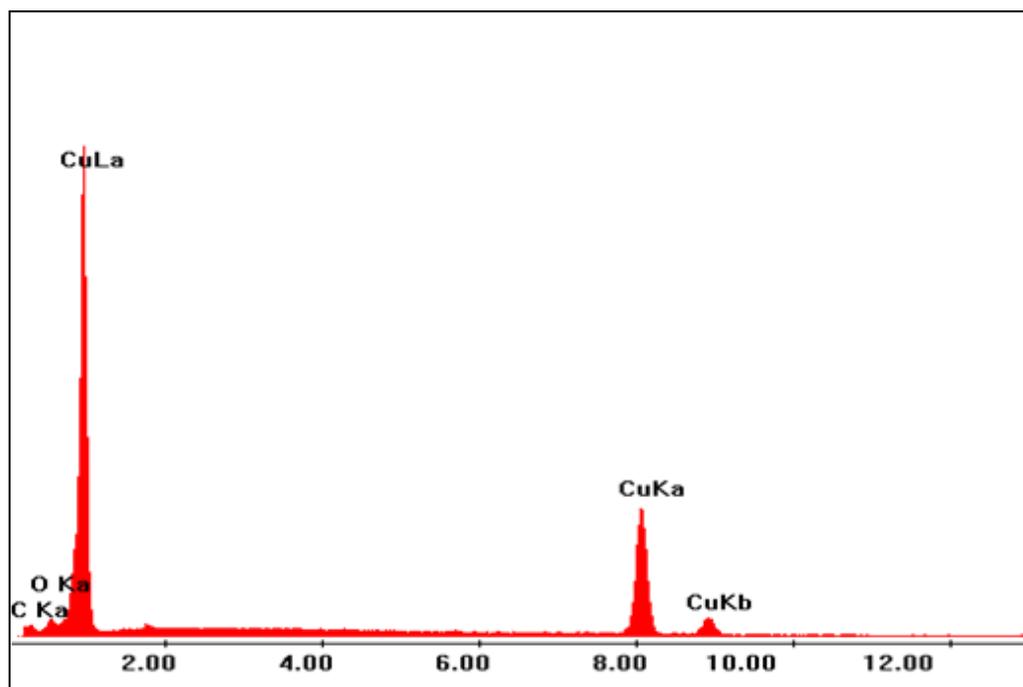


Figura 3. Espectro da superfície do cobre em meio citrato (pH 9) após 24 horas de imersão.

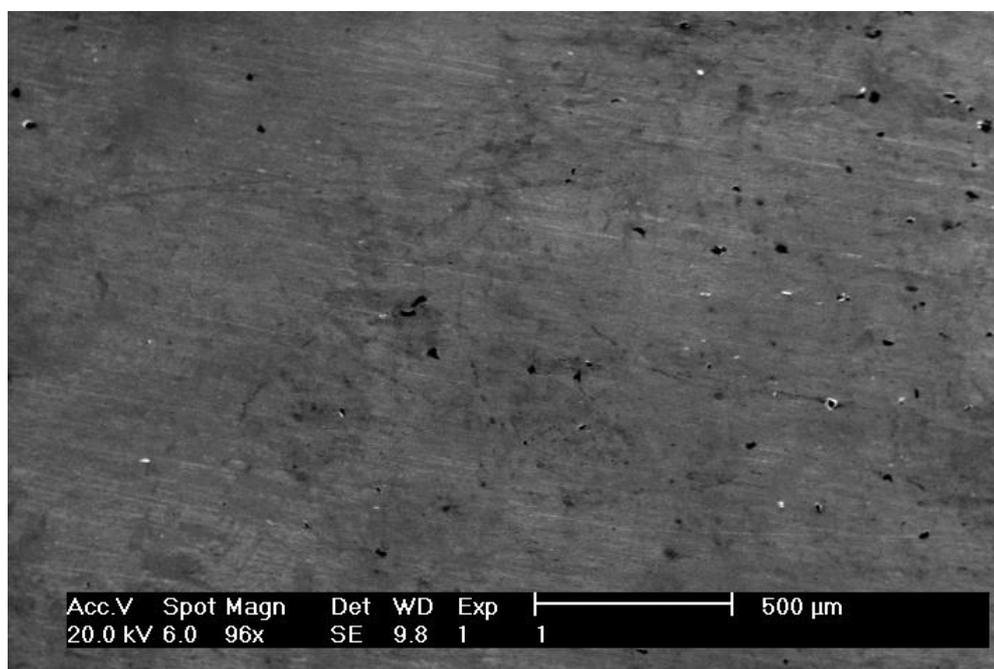


Figura 4. Superfície do cobre em meio citrato (pH 7) após 24 horas de imersão.

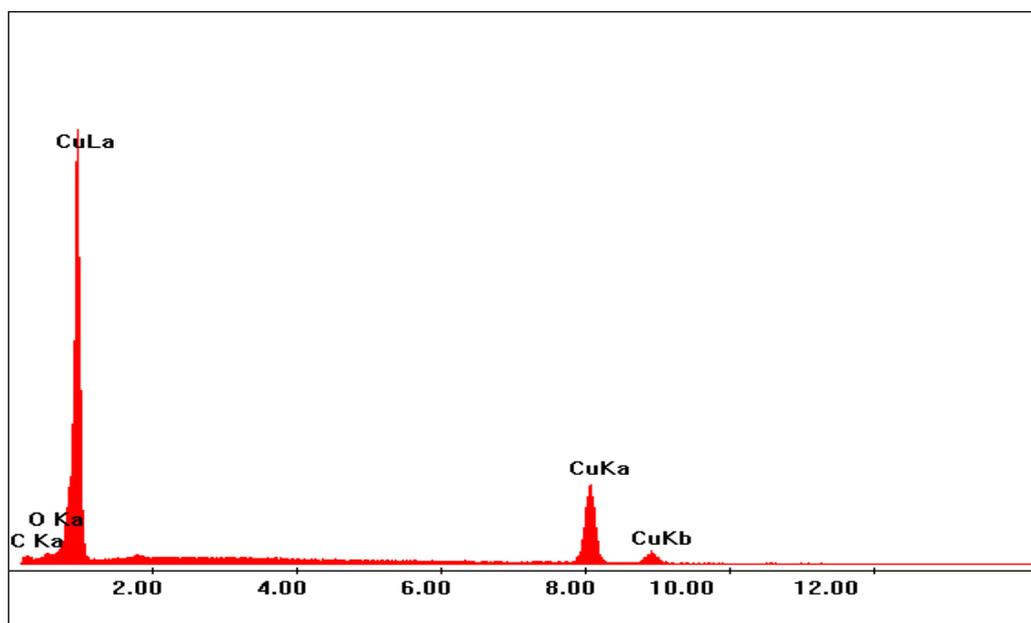


Figura 5. Espectro da superfície do cobre em meio citrato (pH 7) após 24 horas de imersão.

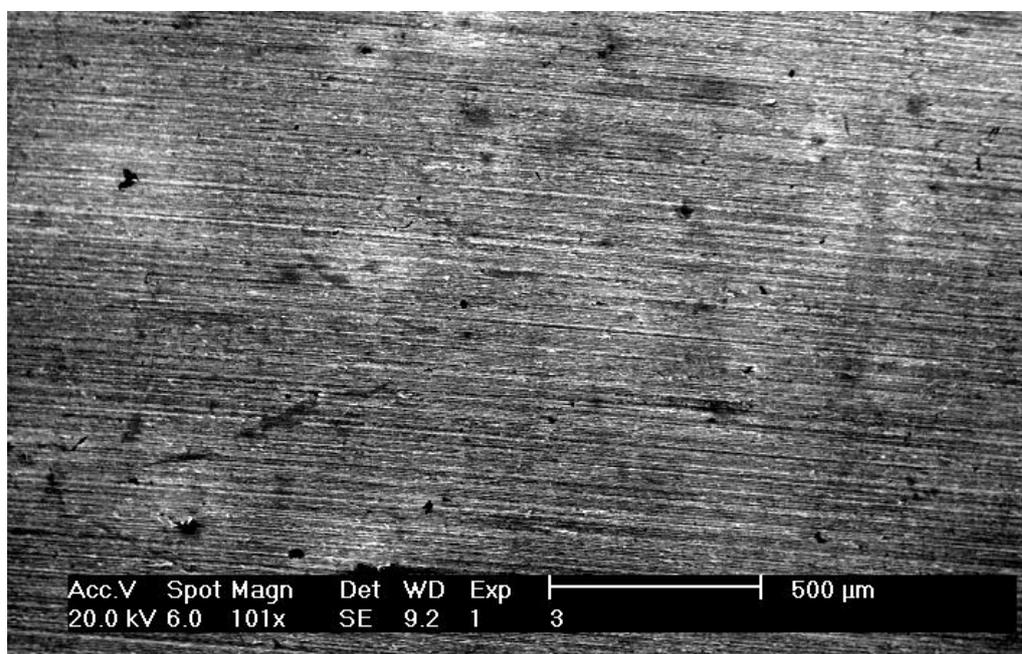


Figura 6. Superfície do cobre em meio citrato (pH 5) após 24 horas de imersão.

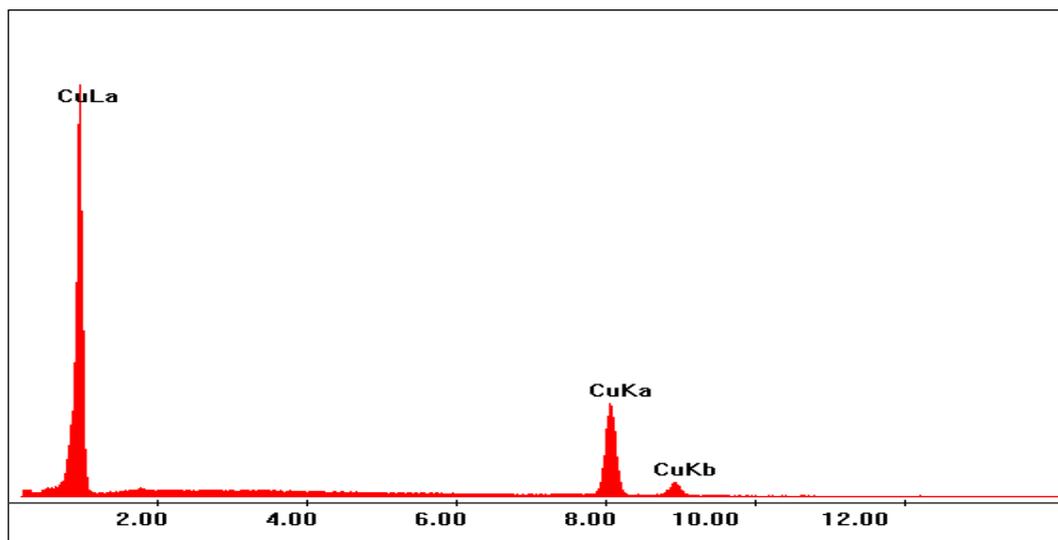


Figura 7. Espectro da superfície do cobre em meio citrato (pH 5) após 24 horas de imersão.

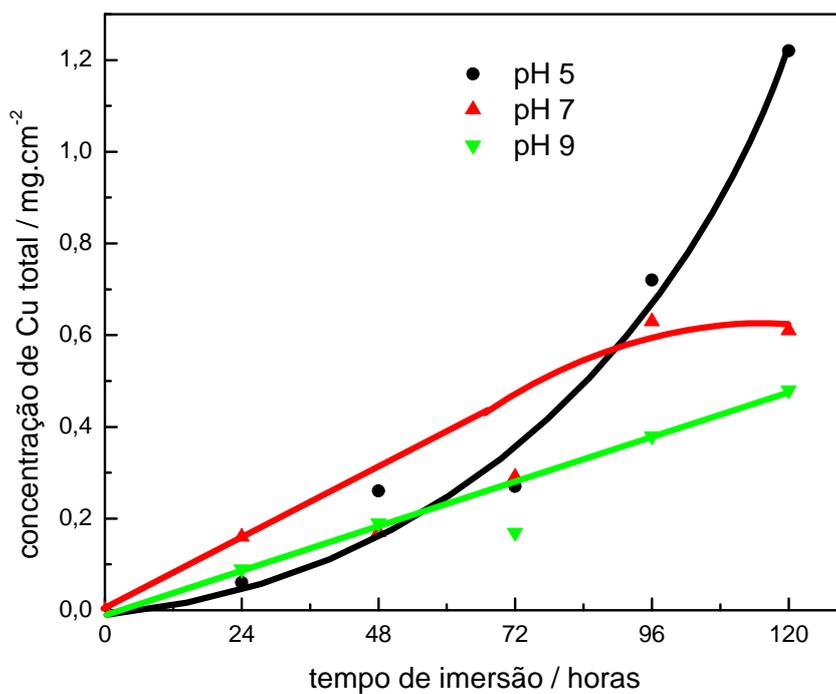
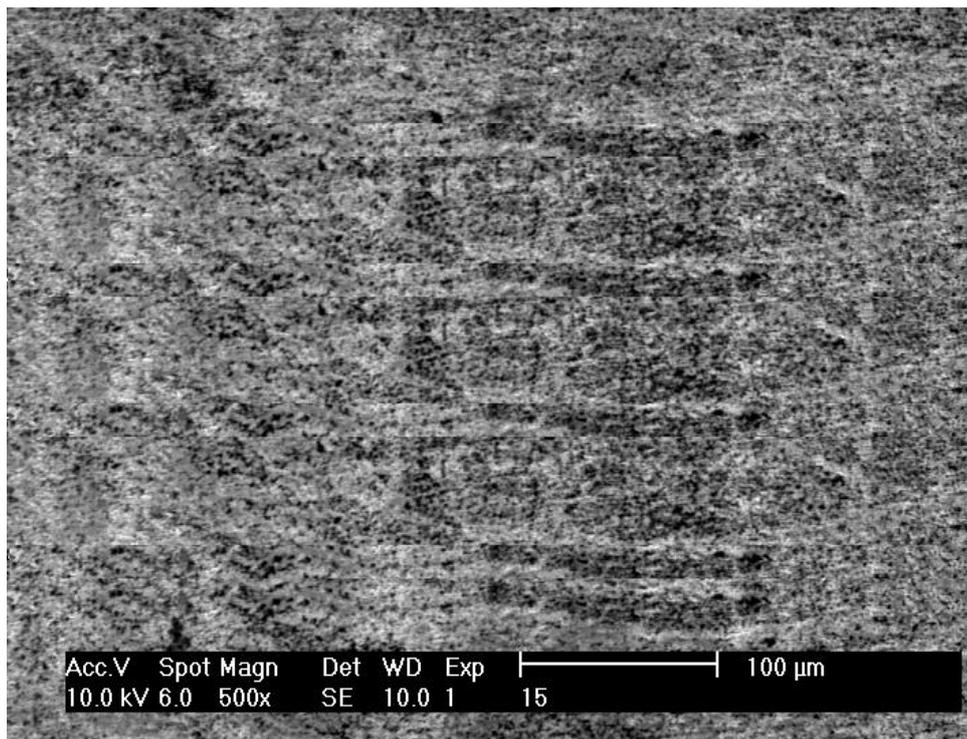
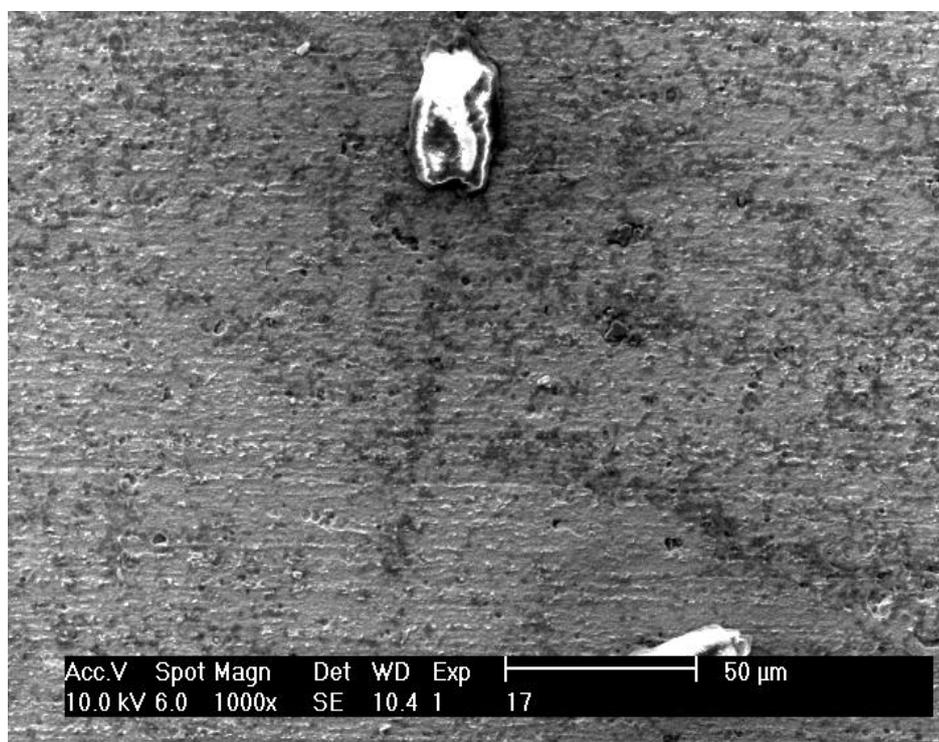


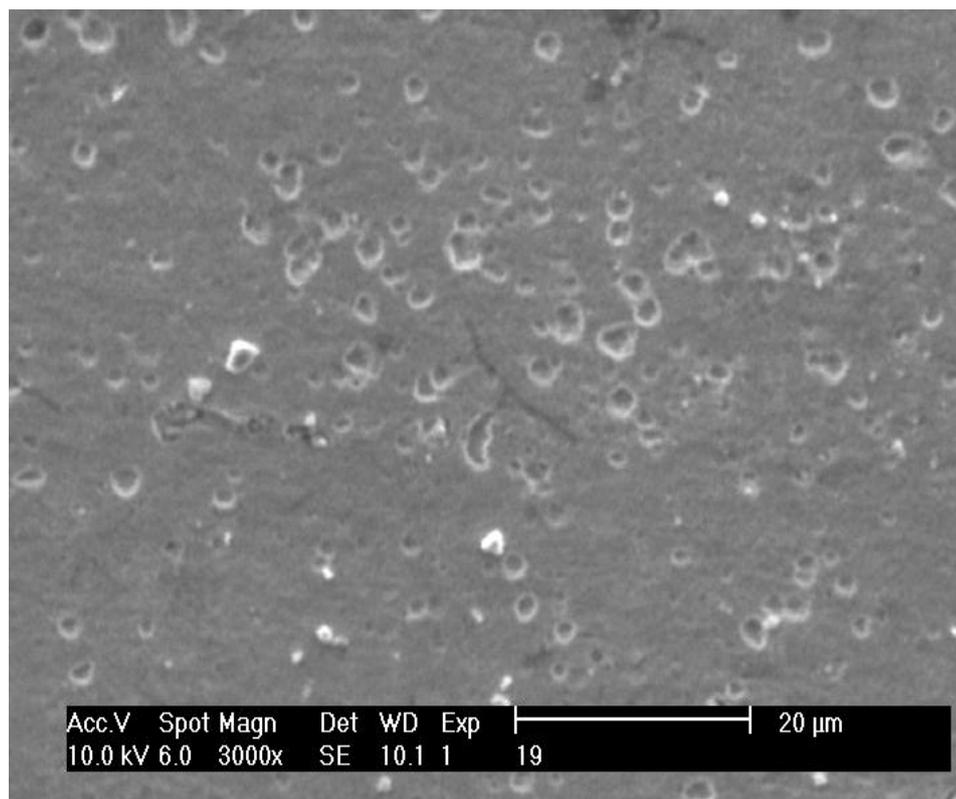
Figura 8. Concentração total de íons cobre em meio citrato em função do tempo de imersão.



(a)



(b)



(c)

Figura 9. Morfologia da superfície do cobre após 120 horas de imersão em meio de citrato em pH: (a) 5, (b) 7 e (c) 9; em condições de aeração natural e não-agitada, a temperatura ambiente (25° C).

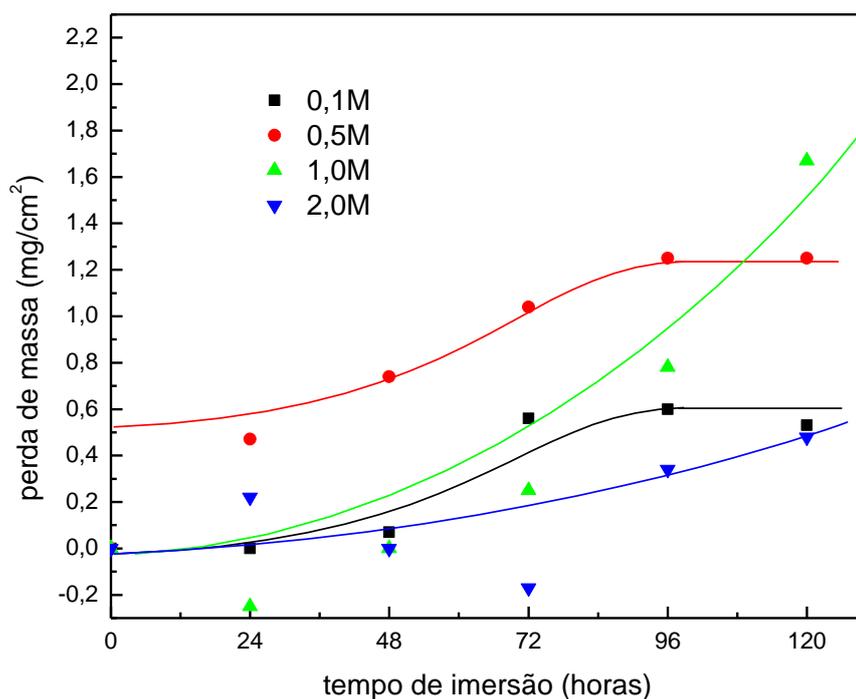


Figura 10. Perda de massa de cobre em função do tempo de imersão e da concentração de citrato em pH 5, a 25°C, sob condições de aeração natural.

Tabela 1. Valores de taxa de corrosão do cobre em meio de citrato (pH 5) para diferentes concentrações de citrato. Temperatura: 25 °C. Sob condição de aeração natural do meio.

Taxa de corrosão (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)			
0,1M	0,5M	1,0M	2,0M
5,88	10,58	13,92	3,08

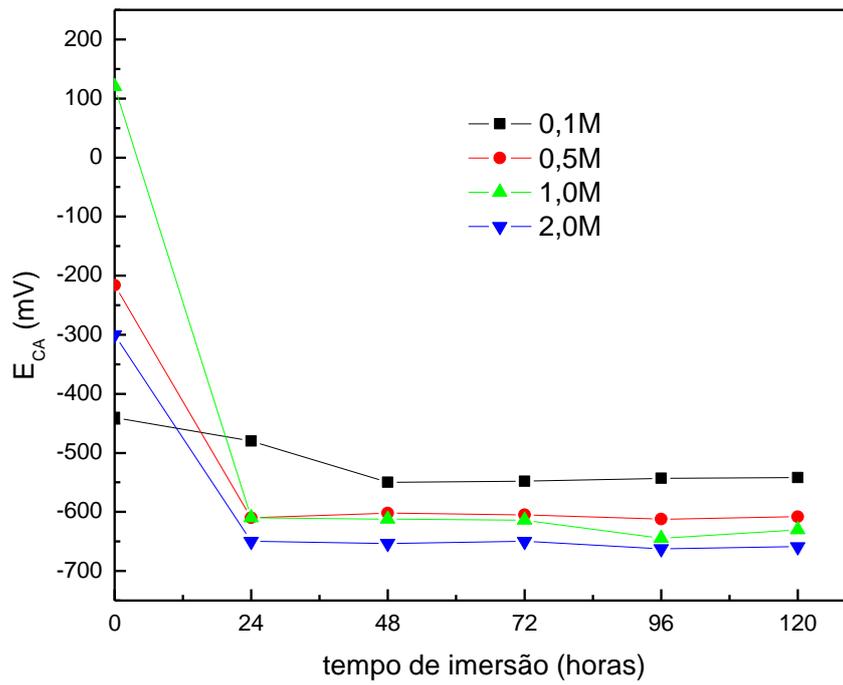


Figura 11. Potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão e da concentração de citrato (pH 5). Temperatura: 25 °C. Sob aeração natural do meio.