

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM MONTAGEM INDUSTRIAL

EDILSON FERREIRA DE BARROS

**AVALIAÇÃO DE LIGA DE CUPRONÍQUEL EM ÁGUA DO MAR CONTAMINADA
COM FERTILIZANTES NITROGENADOS**

Niterói, RJ

2020

EDILSON FERREIRA DE BARROS

**AVALIAÇÃO DE LIGA DE CUPRONÍQUEL EM ÁGUA DO MAR CONTAMINADA
COM FERTILIZANTES NITROGENADOS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Orientador:

Professor Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

Niterói, RJ

2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

B277a Barros, Edilson Ferreira de
AVALIAÇÃO DE LIGA DE CUPRONÍQUEL EM ÁGUA DO MAR CONTAMINADA
COM FERTILIZANTES NITROGENADOS / Edilson Ferreira de Barros ;
Fernando Benedicto Mainier, orientador. Niterói, 2020.
94 f. : il.

Dissertação (mestrado profissional)-Universidade Federal
Fluminense, Niterói, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PMI.2020.mp.94049130734>

1. Corrosão. 2. Fertilizante. 3. Ensaio laboratoriais. 4.
Liga de cuproníquel. 5. Produção intelectual. I. Mainier,
Fernando Benedicto, orientador. II. Universidade Federal
Fluminense. Escola de Engenharia. III. Título.

CDD -

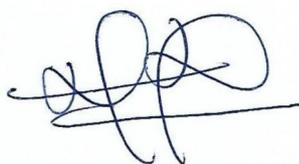
EDILSON FERREIRA DE BARROS

**AValiação de LIGA DE CUPRONÍQUEL UTILIZADA EM ÁGUA DO MAR
CONTAMINADA COM FERTILIZANTES NITROGENADOS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Aprovado em 13 de agosto de 2020

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc. – Orientador - Presidente

Universidade Federal Fluminense (UFF)



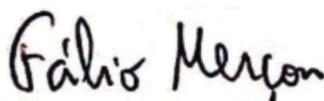
Prof. Ph.D. Roger Matsumoto Moreira

Universidade Federal Fluminense (UFF)



Prof.ª Dr.ª Luciane Pimentel Costa Monteiro

Universidade Federal Fluminense (UFF)



Prof. Dr. Fábio Merçon

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Niterói, RJ

2020

Dedico esse trabalho aos meus pais, a todos que me incentivaram, ao Professor Mainier, e a Deus, por ter me permitido chegar até aqui e pela ajuda constante para a realização de mais uma conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

À minha família, pelo apoio e pela compreensão em todos os momentos.

Aos meus colegas do Mestrado em Montagem Industrial, pelo apoio e pela ajuda para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos professores e funcionários do LEMMA (Laboratório de Energia, Materiais e Meio Ambiente), bem como o LABMETT (Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos) pelo fundamental apoio cedido e por disponibilizar o laboratório para a realização dos experimentos.

À Universidade Federal Fluminense e a todos os professores, funcionários e amigos que tive a oportunidade de conhecer ao longo desse processo de Mestrado.

À minha companheira de mais esta jornada, Carla Monte, jornada que ela acompanhou desde o início e que sempre me apoiou e teve compreensão em todos os momentos.

Ao querido Professor Dr. Fernando Benedicto Mainier, ser humano fantástico que aprendi a admirar e considerar como um membro da família, com seu exemplo de simplicidade, amizade e ensinamentos, uma figura inesquecível para mim.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram e me acompanharam durante este trabalho.

RESUMO

Tendo em vista que ligas de cuproníquel têm sido utilizadas na fabricação de equipamentos, bombas e tubulações para sistema de refrigeração, trocadores de calor, entre outros. Considerando que boa parte das plantas de fabricação de fertilizantes nitrogenados são construídas próximas a regiões com acesso fluviais, como rios e portos que, em casos de acidente, podem contaminar a água do mar pelos efluentes descarregados de plantas industriais na região, ou mesmo de esgoto e matéria orgânica. Torna-se importância crítica garantir a integridade e a vida útil dos equipamentos envolvidos no processo de fertilizantes nitrogenados e sua exposição com a água do mar. No estudo de caso específico, foi considerado a análise em liga de cuproníquel do tipo 90% de cobre e 10% de níquel, por ser um dos materiais mais utilizados para esta aplicação. O presente trabalho tem por objetivo analisar como esta liga se comporta com relação à corrosão através do desenvolvimento de ensaios gravimétricos (perda de massa) e ensaios eletroquímicos em solução salina, com adições de fertilizante nitrogenado, em algumas diferentes proporções. Diante disso, observou-se nas superfícies dos corpos de prova um ataque superficial, sem a presença de pites e alvéolos. Ressalta-se a possível ocorrência de corrosão por aeração diferencial na superfície do furo onde o corpo de prova é suspenso por um fio de teflon. Também, notou-se uma coloração esverdeada na superfície com aumento do tempo de imersão e com a maior adição de fertilizante. Os resultados dos ensaios de perda de massa da liga cuproníquel com solução salina, mostraram para os casos de injeção de fertilizantes nitrogenados, nas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa, a corrosividade varia de baixa para moderada, e que apesar de sofrer corrosão no ambiente salino, o cuproníquel apresenta boa resistência a este processo corrosivo e pode ser considerado como o material mais indicado para aplicação em ambientes muito agressivos como, por exemplo, o sistema de captação de água do mar.

Palavras-chave: Ligas de cuproníquel, corrosão, ensaios laboratoriais, fertilizante nitrogenado.

ABSTRACT

Bearing in mind that cupronickel alloys have been used in the manufacture of equipment, pumps and pipes for the refrigeration system, heat exchangers, among others. Considering that a good part of the nitrogen fertilizer manufacturing plants are built close to regions with river access, such as rivers and ports that, in the event of accidents, can contaminate sea water with effluents discharged from industrial plants in the region, or even with sewage and organic matter. Becomes critical importance to ensure the integrity and useful life of the equipment involved in the nitrogen fertilizer process and its exposure to sea water. In the specific case study, the analysis of 90% copper and 10% nickel cupronickel alloy was considered, as it is one of the most used materials for this application. The present work aims to analyze how this alloy behaves in relation to corrosion through the development of gravimetric tests (mass loss) and electrochemical tests in saline solution with nitrogen fertilizer additions, in some different proportions. Therefore, a superficial attack was observed on the surfaces of the specimens, without the presence of pits and alveoli. The possible occurrence of corrosion by differential aeration on the surface of the hole where the specimen is suspended by a teflon wire is highlighted. Also, there was a greenish coloration on the surface with increased immersion time and with the greatest addition of fertilizer. The results of the mass loss tests of the cupronickel alloy with saline solution, showed that for cases of injection of nitrogen fertilizers, in concentrations of 1%, 3% and 5% by mass, corrosivity varies from low to moderate, and that despite to suffer corrosion in the saline environment, cupronickel has good resistance to this corrosive process and can be considered as the most suitable material for application in very aggressive environments such as, for example, the sea water capture system.

Keywords: Copper-nickel alloy, corrosion, laboratory tests, nitrogen fertilizer.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das principais ligas de Cuproníquel.....	15
Tabela 2 - Indicadores macroeconômicos do mercado de fertilizantes nacional	16
Tabela 3 - Ranking do consumo mundial de fertilizantes	17
Tabela 4 - Composição química (% em massa) das ligas comerciais	31
Tabela 5 - Comparação da composição química entre várias especificações de cuproníquel 90/10 usado como material de tubulação	32
Tabela 6 - Especificações equivalentes C70400.....	50
Tabela 7 - Composição química C70400	50
Tabela 8 - Composição química C70400	50
Tabela 9 - Especificações equivalentes C70600.....	51
Tabela 10 - Composição química C70600	51
Tabela 11 - Propriedades Mecânicas C70600	52
Tabela 12 - Especificações equivalentes C71000.....	52
Tabela 13 - Composição química C71000	52
Tabela 14 - Propriedades Mecânicas C71000	53
Tabela 15 - Especificações equivalentes C71000.....	53
Tabela 16 - Composição química C71300	53
Tabela 17 - Propriedades Mecânicas C71300	53
Tabela 18 - Especificações equivalentes C71500.....	54
Tabela 19 - Especificações equivalentes C71500.....	54
Tabela 20 - Especificações equivalentes C71500.....	54
Tabela 21 - Propriedades mecânicas de ligas cobre níquel	55
Tabela 22 - Valores para a Constante K (adaptada da norma ASTM G 31-72, 1999).....	57
Tabela 23 - Critério para avaliação da corrosividade, segundo a NACE	57
Tabela 24 - Composição (% em massa) de um tubo de liga de cuproníquel 90/10.....	61
Tabela 25 - Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão.....	68
Tabela 26 - Classificação da taxa de corrosão com base na Norma NACE-RP-07-05	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Foto aérea do incêndio ocorrido na fábrica de fertilizante da BASF na Alemanha	19
Figura 2 - Típico sistema de refrigeração industrial utilizando água do mar.. Erro! Indicador não definido.	
Figura 3 - Fluxograma do processo	24
Figura 4 - Fluxograma das Etapas Experimentais.....	25
Figura 5 - Corrosão eletroquímica.....	26
Figura 6 - Representação esquemática do óxido tipo-p (Cu_2O)	30
Figura 7 - Taxa de corrosão ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia}$) de ligas cuproníquel em solução 3% NaCl à 80C (exposta por 48 horas)	33
Figura 8 - Efeito da adição de ferro na resistência à corrosão-erosão da liga cuproníquel 90-10 em água do mar, em um teste realizado por 30 dias para uma velocidade de 3 m/s.....	33
Figura 9 - Resistência à corrosão das ligas cobre-níquel-ferro	34
Figura 10 - Esquema do desenvolvimento dos tipos de produtos de corrosão do cobre em água do mar	35
Figura 11 - Diagrama de fase para ligas de Cu-Ni	36
Figura 12 - Representação esquemática das camadas que revestem a superfície corroída.....	38
Figura 13 - Amostras de cuproníquel C70600 depois de serem expostas a 2 anos a diferentes ambientes no Mar do Norte: a) respingo; b) Ondas; c) Submersas e d) uma estrutura semelhante em aço após exposição por 1 ano no mesmo local sob a mesmas condições submersas	41
Figura 14 - Exemplo de corrosão uniforme.....	44
Figura 15 - Corrosão uniforme em amostras de chapa de cobre	44
Figura 16 - Exemplo de corrosão alveolar	45
Figura 17 - Corrosão alveolar.....	45
Figura 18 - Exemplo de corrosão Puntiforme	46
Figura 19 - Desenho esquemático do fator de pite	47
Figura 20 - Instrumentação eletroquímica para realizar medições em potenciostato	59
Figura 21 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_c = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca	60
Figura 22 - Esquema do corpo de prova utilizado nos ensaios gravimétricos	62
Figura 23 - Preparação dos corpos de prova	63
Figura 24 - Imagem dos CPs, antes do tratamento superficial.....	63
Figura 25 - Imagem dos CPs, depois do tratamento superficial.....	64
Figura 26 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina.....	65
Figura 27 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina.....	65

Figura 28 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico dinâmico em solução salina.....	66
Figura 29 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina aerada	67
Figura 30 - Preparação do corpo de prova.....	69
Figura 31 - Preparação do corpo de prova.....	70
Figura 32 - Preparação da superfície final dos CPs para os ensaios eletroquímicos.....	70
Figura 33 - Detalhe do embutimento do corpo de prova.....	70
Figura 34 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica. 1 - Célula eletroquímica; 2 - Eletrodo calomelano saturado (SCE); 3 - eletrodo de referência (platina); 4 - Eletrodo de trabalho (corpo de prova)	71
Figura 35 - Ensaio eletroquímico	72
Figura 36 - Perda de massa dos corpos de prova no ensaio estático	74
Figura 37 - Taxa de corrosão (mm/ano) dos corpos de prova no ensaio estático em solução salina com adição de fertilizante nitrogenado	74
Figura 38 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 1% de fertilizante.....	75
Figura 39 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 3 % do fertilizante.....	75
Figura 40 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 5 % do fertilizante.....	75
Figura 41 - Perda de massa dos corpos de prova no ensaio dinâmico com água do mar sintética e adição de 5% de fertilizante nitrogenado	77
Figura 42 - Taxa de corrosão dos corpos de prova no ensaio dinâmico com água do mar sintética e adição de 5 % de fertilizante nitrogenado	78
Figura 43 - Avaliação visual dos corpos de prova imersos no ensaio dinâmico em solução salina sintética com adição de 5 % do fertilizante.....	78
Figura 44 - Ensaio de polarização eletroquímica CP de cuproníquel 90/10 em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente e sem borbulhamento de ar	82
Figura 45 - Ensaio de polarização eletroquímica CP de cuproníquel 90/10 em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente, sem borbulhamento de ar adições, respectivamente, 1, 3 e 5 % de fertilizante nitrogenado.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	<i>British Standard</i>
BASF	<i>Badische Anilin & Soda Fabrik</i> (Fábrica de Anilina e Soda de Baden)
CP	Corpo de prova
CFC	Clorofluorcarbonos
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DTCPM	Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAFEN	Fábrica de fertilizantes nitrogenados
FGV	Fundação Getúlio Vargas
G2E	Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica
ICIS	<i>Independent Chemical Information Services</i>
IFA	<i>International Fiscal Association</i>
IZA	<i>International Zinc Association</i>
LABMETT	Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (UFF)
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NBR	Norma Brasileira
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
Ppm	Parte por milhão
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
SAE	Society of Automotive Engineers
SCC	<i>Stress Corrosion Crack</i> (Corrosão sob tensão fraturante)
SIACESP	Sindicato das Indústrias de Adubos e Corretivos Agrícolas
TC	Taxa de Corrosão
TNT	Trinitrotolueno

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1.1 APRESENTAÇÃO	13
1.2 ACIDENTES	15
1.3 ESTUDO DE CASO	20
1.4 OBJETIVOS	21
1.5 JUSTIFICATIVAS	21
1.6 INEDITISMO	22
1.7 METODOLOGIA.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 CORROSÃO	26
2.1.1 Resistência à corrosão das ligas de cobre.....	28
2.1.2 Resistência à corrosão das ligas de cuproníquel.....	30
2.1.3 Morfologia da corrosão	36
2.1.4 Corrosão localizada (<i>Pitting Corrosion</i>)	37
2.1.5 Corrosão sob tensão fraturante - <i>Stress corrosion cracking</i> (SCC).....	38
2.1.6 Corrosão Influenciada pela micro incrustação biológica (MIC)	39
2.1.7 Efeito da Cloração	41
2.1.8 Formação de película protetora	42
2.1.9 Efeito da velocidade	43
2.1.10 Corrosão uniforme (caracterizada)	43
2.1.11 Corrosão alveolar (caracterizada).....	44
2.1.12 Corrosão puntiforme ou por pite	45
2.2 LIGAS DE CUPRONÍQUEL	47
2.2.1 Cobre	47
2.2.2 Níquel	48
2.2.3 Cuproníquel	48
2.2.3.1 Principais tipos e aplicação das ligas de cuproníquel.....	49
2.2.3.1.1 Ligas 95% Cu e 5% Ni 9	50
2.2.3.1.2 Ligas 90% Cu e 10% Ni	51
2.2.3.1.3 Liga 80% de cobre e 20% de níquel	52
2.2.3.1.4 Liga 75% cobre e 25% de níquel.....	53
2.2.3.1.5 Liga 70% de cobre e 30% de níquel com manganês e ferro.....	54
2.3 ENSAIO GRAVIMÉTRICO - PERDA DE MASSA	56

2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO	
58	
2.4.1 Curvas de Polarização	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Confeções dos corpos-de-prova de liga cuproníquel	61
3.2 Reagentes usados nos ensaios gravimétricos e ensaios eletroquímicos.....	64
3.3 Ensaios de perda de massa (ensaio gravimétrico)	65
3.4 Ensaios ELETROQUÍMICOS	68
3.4.1 Preparação dos corpos de prova	68
3.4.2 Eletrólito	69
3.4.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	69
4 RESULTADOS	73
4.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS	73
4.1.1 Ensaio Estático	73
4.1.2 Ensaio Dinâmicos	77
4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	81
5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	83
5.1 CONCLUSÕES.....	83
5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS	84

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Segundo Gentil (2011), a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representam alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgastes, variações químicas, ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso.

O cobre, um elemento químico de símbolo Cu (do latim *cuprum*), e a liga de cobre são os materiais metálicos mais antigos usados pela humanidade, a condutividade elétrica e condutividade térmica sempre foram suas qualidades mais procuradas, perdendo apenas para prata. O cobre pode formar uma solução sólida com muitos elementos, sendo que a maior parte da liga de cobre é homogênea. Mas o cobre em liga geralmente tem melhores propriedades físico-químicas do que o cobre puro. Não só mantém as vantagens das propriedades físico-químicas de cobre, mas também adquire novas propriedades de outros elementos.

As principais características da liga cobre e níquel, combinam a boa resistência à corrosão uniforme em água salgada e maior resistência à erosão do que outras ligas de cobre e de aço carbono. Além disso, as ligas de cuproníquel são resistentes a bioincrustação (acúmulo de micro-organismos, plantas, algas e/ou animais sobre as estruturas molhadas) proporcionando vários benefícios econômicos. Apesar das propriedades adequadas desta liga, algumas falhas podem ocorrer e de certo modo comprometer o processo de captação de água do mar (SCHLEICH, 2005).

O estudo das características físico-químicas da liga de cobre é importante para o desenvolvimento de equipamentos e materiais baseados na boa condutividade térmica, condutividade elétrica, resistência à corrosão, ductilidade e a resistência à abrasão. Ligas de cobre têm sido utilizadas em muitos processos industriais, como catalisadores, eletrocatalíticos, semicondutores, por sua resistência à corrosão, etc.

As indústrias investem continuamente em pesquisas para melhorar o desempenho, além de diminuir custos. A corrosão adiciona um grande custo para os projetos, tanto no dimensionamento quanto na manutenção. Perdas econômicas originárias da corrosão podem ser diretas e indiretas, ocasionando muitas vezes perdas irreparáveis. O custo com a corrosão, segundo a DTCPM (Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais) ultrapassa os

bilhões de dólares. Um estudo encomendado pelo Congresso Americano, realizado de 1999 a 2001 nos EUA, estimou que os custos diretos da corrosão são 3,1% do PIB americano e que 20% a 30% desses custos poderiam ser evitáveis (DTCPM, 2019). Tal valor está de acordo com o indicado por Baboian (1990), que afirmam que os gastos na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados devido à corrosão podem chegar a 5% da receita de uma nação industrializada, sendo que os valores mais aceitos estão entre 3,5 e 4%. Por esse motivo, há uma preocupação da indústria de todos os ramos neste quesito. Encontrar soluções técnicas, econômicas e ambientais viáveis e amigáveis para mitigação dos processos corrosivos é um desafio diário de engenheiros e técnicos.

Na indústria de fertilizantes não é diferente, a preocupação é ainda maior por atuarem com compostos químicos extremamente agressivos. E todas as etapas da produção são afetadas por esse fenômeno.

Ligas de cobre e CuNi (também conhecidas como cuproníqueis) tem sido usado por mais de 50 anos para aplicações em água do mar, normalmente em tubulações, bombas e trocadores e condensadores de calor porque elas têm boa resistência à corrosão. É bem conhecido entre os autores das principais referências, como GENTIL (2011) e ROBERGE (2000), que a adição de níquel ao cobre, como uma liga componente, para formar ligas CuNi, dá origem à produção de material resistente à corrosão. Por esta razão, tem sido utilizado na construção de equipamentos para indústria química de maneira geral. A composição das principais ligas de Cuproníquel pode ser vista na Tabela 1.

A liga de cobre com adição de níquel proporciona uma superfície resistente à corrosão. Revestimentos de liga de CuNi são usados com frequência em diferentes indústrias, especialmente em sistema de tubulação, navios, estações de energia, trocadores de calor, devido à sua excelente propriedade como trabalhabilidade e condutividade térmica. Desta forma, embora a literatura tenha relatado as boas propriedades desta liga, a contaminação por fertilizantes nitrogenados é um risco grave e pode afetar o meio marinho em muitas indústrias, tais como geração de energia, petroquímica, papel e celulose, e principalmente a indústria de fertilizantes nitrogenados, cuja amônia, nitrato de amônia, ácido nítrico são alguns dos produtos produzidos, além é claro, da preocupação com segurança e meio ambiente. Portanto, a importância do estudo da influência dos fertilizantes nitrogenados em meio marinho sobre estas ligas é significativa, pois entender seus efeitos podem fornecer informações úteis na correta aplicação destes materiais nestes tipos de ambientes, bem como os cuidados necessários em termos de riscos de segurança e meio-ambiente, para evitar passivo ambiental correspondente ao investimento que uma empresa deve fazer para corrigir os impactos

ambientais gerados e não controlados ao longo dos anos de operação (MAINIER; SILVA, 2004).

Nesse intento a busca por materiais mais resistentes aos processos de corrosão e a busca, das empresas, por melhores posições no mercado, em função da competitividade do setor, tem intensificado ainda mais a necessidade de mais pesquisas (MOURA, 2011).

Tabela 1 - Composição das principais ligas de Cuproníquel

Liga	Designação	Cobre	Níquel	Ferro	Manganês
90/10	C70600	Balanço	9,0 - 11,0	1,0 - 2,0	0,3 - 1,0
70/30	C71500	Balanço	29,0 - 32,0	0,5 - 1,5	0,4 - 1,0

Fonte: Bell, 2019.

1.2 ACIDENTES

Os fertilizantes são produtos que constituem uma das principais substâncias e/ou misturas da indústria agrícola. A indústria de fertilizantes é um dos negócios que mais prosperam dentro do mundo do agronegócio. Tais indústrias utilizam materiais procedentes da petroquímica e da mineração, que em alguns casos, são extremamente tóxicos, inflamáveis ou corrosivos, trazendo graves riscos inerentes à população e ao meio ambiente. Além disso, possuem processos perigosos e insalubres, gerando diversos resíduos que qualquer tipo de vazamento poderia ser no mínimo danoso. Estes efeitos podem vir como consequência do descarte não apropriado, acidentes de transporte, derramamentos e vazamentos acidentais, causando problemas de poluição, efeitos sobre a saúde humana e alterando ecossistemas. As emissões de gases podem intensificar fenômenos globais como a chuva ácida (pela emissão industrial de óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio), a degradação da camada de ozônio (pelos gases clorofluorocarbonos - CFCs) ou o aquecimento global (devido à emissão de gases de efeito estufa). O cenário dos fertilizantes brasileiros é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Indicadores macroeconômicos do mercado de fertilizantes nacional

Fertilizantes Entregues ao Mercado (em toneladas de produto)					
	2015	2016	2017	2018	2018/2017
Dezembro	2.020.097	2.675.753	2.357.981	2.369.673	0,5%
Total do Ano	30.201.993	34.083.415	34.438.840	35.506.301	3,1%
Produção Nacional de Fertilizantes Intermediários (em toneladas de produto)					
	2015	2016	2017	2018	2018/2017
Dezembro	748.911	792.339	613.748	724.893	18,1%
Total do Ano	9.115.260	9.040.747	8.184.611	8.169.543	-0,2%
Importação de Fertilizantes Intermediários (em toneladas de produto)					
	2015	2016	2017	2018	2018/2017
Dezembro	1.232.042	2.106.418	2.216.339	2.628.771	18,6%
Total do Ano	21.087.299	24.481.089	26.324.628	27.496.625	4,5%
Obs.: Não inclui informações para uso não fertilizante. (Fonte: Siacesp)					
Principais Exportações de Fertilizantes e Formulações NPK (em tons. de produto)					
	2015	2016	2017	2018	2018/2017
Dezembro	32.699	52.158	33.657	20.148	-40,1%
Total do Ano	526.173	549.444	331.629	336.071	1,3%
Estoques de Produtos Intermediários para Fertilizantes e Formulações NPK (em ton de produto)					
	2015	2016	2017	2018	2018/2017
31 de dezembro	5.404.242	5.070.505	5.533.690	6.057.250	9,5%
Obs.: Estoques disponíveis na indústria (SSP e TSP na forma granulada).					
15/05/2019					

Fonte: ANDA, 2019.

Os fertilizantes inorgânicos nitrogenados contêm, principalmente, sob forma elementar o nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). O nitrogênio é fornecido principalmente por compostos nitrogenados, tais como: fertilizantes de ureia, nitrato, fosfatos, sulfatos e carbonatos de amônia. Outras participações de nitrogênio estão contidas em fertilizantes complexos que combinam todos os três nutrientes da planta (NPK) (SAVCI, 2012).

O Brasil possui cerca de 329 milhões de hectares de terras agriculturáveis, sendo 80 milhões para cultivo de lavouras anuais ou perenes e 172 milhões destinados às pastagens (de acordo com dados do Centro de Agronegócios da FGV - GV). O Brasil é o 4º consumidor mundial de Fertilizantes (IFA, 2013), que, por sua vez, está intrinsecamente ligado à extensa produção agropecuária e à baixa eficiência de utilização de fertilizantes pelas culturas, ficando atrás apenas da China, da Índia e dos Estados Unidos. Em 2012 o Brasil consumiu 29,53 milhões de toneladas de fertilizantes dos quais 17,9 milhões (66,04%) foram importadas (ANDA, 2013). No mesmo ano aproximadamente 84% dos fertilizantes nitrogenados

consumidos no país foram importados (IFA, 2013) o que demonstra grande dependência externa. Além disso, conta-se com grande parte do volume total da água doce disponível no planeta (cerca de 13%), regime de chuvas regulares, diversidade de climas, abundância de energia solar e uma grande predisposição ao desenvolvimento do Agronegócio, sendo este, inclusive, uma das locomotivas da economia nacional (MATTOS, 2017).

A Tabela 3, a seguir, demonstra os principais consumidores de fertilizantes no ano de 2010 (o cenário mostrado permanece o mesmo nos dias atuais), destacando a notável participação do Brasil.

Tabela 3 - Ranking do consumo mundial de fertilizantes

Posição	NPK	Part.	Nitrogênio	Part.	Fósforo	Part.	Potássio	Part.
1º	China	29%	China	31%	China	28%	China	19%
2º	Índia	16,5%	Índia	16%	Índia	20%	EUA	16%
3º	EUA	12%	EUA	11%	EUA	10%	Brasil	15%
4º	Brasil	6,5%	Indonésia	3%	Brasil	9%	Índia	12%
5º	Indonésia	3%	Brasil	3%	Paquistão	2%	Indonésia	4%
Milhões de toneladas nutrientes	178,2		107,7		41,1		29,4	
Participação do Brasil								
Consumo:	6,5%		3%		9%		15%	
Produção:	2%		1%		3,2%		1%	

Fonte: IFA, ANDA, 2012.

As projeções para o futuro do agronegócio brasileiro indicam crescimento da área plantada, da produção e da produtividade, mas também apontam fatores críticos capazes de afetar a competitividade das commodities brasileiras no mercado internacional. Dentre os mais relevantes insumos, os fertilizantes se destacam pela capacidade de afetar os custos de produção agrícola, influenciando significativamente a competitividade do setor (KULAIF, 2009).

Da mesma forma que os fertilizantes a base de nitratos são uma fonte de nitrogênio para o desenvolvimento da agricultura, também, na contramão da sociedade, os compostos a base de nitratos servem a indústria de explosivos e armamentos bélicos. Daí, o posicionamento dos acidentes no setor industrial.

Acidentes em fábrica de fertilizantes ocorreram ao longo das últimas décadas, e trouxeram à tona os riscos que rondam estas indústrias. Segundo o autor Kossoris & Kjaer (1938), durante anos, a indústria de fertilizantes foi classificada entre as indústrias com altas

taxas de frequência e severidade por lesões incapacitantes na pesquisa realizada anualmente pelo *Bureau of Labor Statistics*. Entre as 30 indústrias manufatureiras, a indústria de fertilizantes teve a terceira e quarta maior taxa de frequência em 1935 e 1936, respectivamente, e a terceira maior taxa de severidade em cada um desses anos. Destacam-se alguns deles, a seguir.

Em 2 de abril de 1916, uma fábrica em *Uplees, Faversham* (Inglaterra), explodiu depois que um incêndio se espalhou em um armazém de 25 toneladas de TNT e 700 toneladas de nitrato de amônio. A explosão matou 115 pessoas e estilhaçou janelas do outro lado do estuário do rio Tamisa, enquanto o tremor foi sentido em Norwich (ASM INTERNATIONAL, 2012).

Em 4 de outubro de 1918, outra empresa nos EUA, *Gillespie Company Shell Loading*, ocorreu explosão da planta, no depósito de Morgan, Nova Jersey, onde haviam 4000 toneladas de nitrato de amônia armazenado em barris (UNITED STATES, 1919).

Em 2001, entre 20 e 120 toneladas de uma unidade populacional que continha mais de 300 toneladas de resíduos de nitrato de amônio, foram detonados na fábrica de fertilizantes AZF em Toulouse. As causas e circunstâncias que cercaram o acidente dariam origem a várias investigações e avaliações de especialistas durante os meses seguintes. Em uma área de 250 m² de área, o depósito formou uma faixa de 25 m de comprimento, 8 a 10 m largura e 2 a 4 m de altura. A explosão, correspondendo a uma magnitude de 3,4 na escala Richter, pôde ser observado até 75 km de distância. Esta intensidade foi avaliada como equivalente a 20-40 toneladas de TNT. Entre 17 e 19 de outubro, várias toneladas de solução amonizada poluíram significativamente o rio Garonne e provocaram a mortandade de 8.000 peixes. Os custos de desmontagem e descontaminação do local são avaliados em 100 M €. (ARIA, 2013).

Em agosto de 2015, fábrica de fertilizante próximo ao porto de Tianjin, na China, ocorreu um incêndio, que 40 minutos depois desencadeou a detonação de cerca de 800 toneladas de nitrato de amônio armazenadas nas proximidades. 110 funcionários e 55 moradores faleceram. 798 pessoas ficaram feridas.

Em janeiro de 2003, em Cartagena, na Espanha, a planta de fertilizante da Fertiberia teve um incêndio em um sistema de fertilizantes nitrogenados (MILAM, 2015; FAROOQ, 2011; BARAZA *et al.*, 2020).

Em dezembro de 1994, ocorreu um acidente na planta de processamento de fertilizante de *Port Neal*, localizado em *Iowa*, próximo ao rio *Missouri* (EUA), operada pela Terra Industries. Houve uma contaminação do rio e do solo freático pelos produtos químicos vazados como resultado do acidente (THOMAS *et al.*, 1996).

A Figura 1 mostra as impressionantes chamas da explosão de uma planta química da BASF, em Ludwigshafen (oeste da Alemanha), que explicou que o acidente ocorreu “durante uns trabalhos em umas tubulações, que explodiram e ocasionaram o incêndio.” (ESTADÃO, 2016).



Figura 1 - Foto aérea do incêndio ocorrido na fábrica de fertilizante da BASF na Alemanha

Fonte: Estadão, 2016.

No dia 5 de outubro de 2008, ocorreu um vazamento de amônia ocasionado pela Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados - FAFEN, subsidiária da Petrobrás, que fabrica fertilizante e ureia, causando a morte de milhares de peixes no rio Sergipe, e o desemprego de centenas de pescadores da região (INFONET, 2009; AMBIENTEBRASIL, 2008).

A unidade de recuperação de enxofre da fábrica de fertilizantes Araucária Nitrogenada S.A., em Araucária, município da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), registrou um acidente em 21 de fevereiro de 2018. A unidade é uma subsidiária da Petrobras no Paraná e, segundo as informações, houve um vazamento de gás seguido de incêndio (BEMPARANA, 2018).

E o que todos estes acidentes têm em comum? Todas estas plantas estavam próximas do mar ou rios, os quais eram utilizados de alguma forma em seus sistemas de processamento, refrigeração ou tratamento de efluentes. E neste processo, de acordo com as investigações feitas, provavelmente o elemento corrosão esteve presente, direta ou indiretamente, em quase todo o processo que levou e/ou originou as catástrofes.

1.3 ESTUDO DE CASO

No caso do presente estudo, trata-se de uma fábrica de fertilizantes, que não será identificada por razões de sigilo, situada próximo ao porto com o objetivo de facilitar o escoamento, muito comum em plantas deste tipo, onde ocorre a utilização da água do mar para reuso em seu sistema de refrigeração.

Nesse sistema de refrigeração, a água do mar é captada, utilizada para trocar calor com o sistema de tubulação, trocadores e condensadores de calor, bombas de refrigeração, e a água retorna para o mar, sem contato direto com nenhum material poluente, conforme ilustrado na Figura 2, com um típico sistema de refrigeração com uso da água do mar.

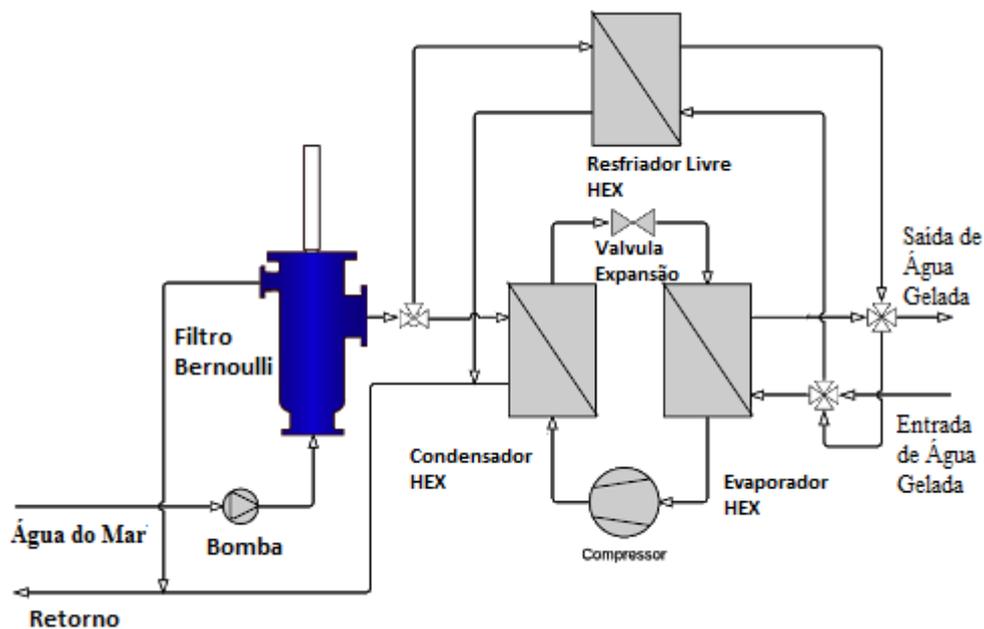


Figura 2 - Típico sistema de refrigeração industrial utilizando água do mar

Fonte: Bernoulli, 2019, modificado.

Como o sistema utiliza água do mar, a liga de cuproníquel é o material indicado, especificado e utilizado para os equipamentos (tubulações, bombas, compressores, entre outros.).

Contudo, houve um despejo acidental de compostos nitrogenados e depósitos amoniacais por certo tempo, e estes materiais poderiam ocasionar o processo de corrosão nas ligas de cuproníquel utilizadas no sistema mencionado, e em consequência poderiam

acontecer vazamentos que impactariam a operação da unidade industrial, bem como o meio ambiente e riscos à saúde da população de uma forma geral.

1.4 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho estão centrados nos seguintes pontos:

- Investigar o comportamento de uma liga de cobre níquel 90/10, sob a influência da água do mar e nitratos, simulando uma contaminação marítima por fertilizantes nitrogenados;
- Avaliar com base em ensaios gravimétricos e eletroquímicos o comportamento da liga cuproníquel em solução salina com adições de contaminação por nitratos;
- Obter dados para usar como referência em estudos similares, bem como contribuir para futuras propostas de modificações de projetos ou de procedimentos operacionais de forma a preservar os componentes da liga de cuproníquel em sistemas salinos com a contaminação de nitratos.

1.5 JUSTIFICATIVAS

As ligas de cuproníquel têm sido utilizadas na fabricação de equipamentos, bombas e tubulações para sistema de refrigeração, trocadores de calor, etc. sendo que boa parte das plantas de fabricação de fertilizantes nitrogenados, são construídas próximas a regiões com acesso fluviais, como rios e portos, que em casos de acidente, podem contaminar a água do mar pelos efluentes descarregados de plantas industriais na região, ou mesmo de esgoto e matéria orgânica.

O crescimento da indústria de fertilizantes tem acentuado o problema. A indústria de fertilizantes está a cada ano se desenvolvendo mais e se tornando ainda mais competitiva. Recentes estudos publicados pelos especialistas do setor, projetam crescimentos cada vez maiores desta indústria. Este aumento significativo na produção, aumentou também o interesse das indústrias e, conseqüentemente, a competitividade entre elas. E com isso, o risco de acidentes e vazamentos em sistemas de refrigeração, condensadores, etc. tem sido frequentemente estudado.

Um dos principais gargalos científicos é desenvolver melhores maneiras e processos de monitorar e controlar a corrosão e, portanto, minimizar o uso de recursos naturais, que já são escassos, e que não venham agredir o meio ambiente.

A liga de cuproníquel 90-10 é extensivamente utilizada como material em tubulações, trocadores de calor e condensadores tubular, e dados históricos no efeito dos compostos nitrogenados na resistência a corrosão do cuproníquel 90-10 em água do mar contaminada, não existem tantos trabalhos relacionados, assim sendo, investigações foram realizadas para estabelecer o efeito da água do mar contaminada por fertilizantes nitrogenados na resistência a corrosão do cuproníquel 90-10. A importância de novas pesquisas e tecnologias é necessária, pois além de gerar uma maior produção, garante confiabilidade aos produtos e segurança ao trabalhador e meio ambiente.

Assim sendo, baseado em um estudo de caso real, uma empresa de fertilizantes que utiliza a água do mar em seu sistema de refrigeração, a proposta será estudar um material bastante utilizado em equipamentos da indústria química, em especial, na indústria de fertilizantes. Esse material é o Cuproníquel, um material bastante utilizado nessa indústria, devido a sua excelente característica contra a corrosão, além de suas ótimas propriedades mecânicas, que sofreu uma contaminação e foi exposto a compostos nitrogenados.

Logo, um estudo detalhado desse material é de suma importância para melhor entendê-lo. Um melhor conhecimento do material, assim como de suas características, é essencial para melhor entendimento da sua aplicação, avaliação de risco e um projeto menos custoso, como também para um melhor planejamento das manutenções. Este trabalho poderá servir de base para especificações técnicas mais confiáveis para aquisição de amostras de perda de massa, revisões de procedimentos e normas nacionais e internacionais.

Finalizando, é importante para a indústria nacional ter uma base sólida de informações, para contribuir com seu desenvolvimento e fornecimento destes materiais em montagens e construções industriais, que podem utilizar a técnica apresentada neste estudo, para acompanhamento de seus processos.

1.6 INEDITISMO

Durante a pesquisa bibliográfica e análise de viabilidade deste estudo, que abrangeram publicações na internet, livros e publicações e repositórios acadêmicos, não foram identificadas publicações que abrangesse toda metodologia, propósito e parâmetros apresentados, estudados, discutidos e desenvolvidos nesta dissertação.

Análise de corrosão por métodos gravitacionais, perda de massa, desenvolvidos em laboratório, ainda são métodos de monitoramento bastante utilizados e ainda possuem um papel muito relevante nas pesquisas e tomadas de decisão quanto à operacionalidade e segurança de equipamentos e tubulações de maneira geral.

1.7 METODOLOGIA

A primeira etapa da dissertação consistiu por levantamento bibliográfico, incluindo artigos e dissertações acadêmicas com relevância para o tema proposto.

Posteriormente serão realizados ensaios em laboratório, procurando simular os parâmetros de processo relevantes. O principal equipamento a ser utilizado no experimento será um recipiente em plástico, com um sistema de recirculação, projetado para conduzir estudos simulando a água do mar em movimento. Assim, um sistema contínuo de circulação será mantido em *loop*.

Será analisado o efeito da adição de diferentes concentrações de compostos nitrogenados, na taxa de corrosão da liga de cuproníquel 90-10. Estas concentrações variam de 1%, 3% e 5%, para poder viabilizar a análise do comportamento da liga nestas condições, proporções estas, que podem servir de base para extrapolações, quando necessário.

Para cada um deles são previstas as possíveis influências e interações com os demais, para a concepção da análise, além de verificar outros possíveis impactos gerados.

Após esta etapa, foi realizado uma extensiva análise dos efeitos da contaminação proposta aos corpos de prova, através de ensaios de taxa de corrosão por perda de massa e ensaio eletroquímico.

Por último, com base nos resultados dos ensaios, são apresentados os resultados, bem como análises, comentários e conclusão do experimento, validando assim, os resultados obtidos e garantindo a precisão dos métodos adotados na pesquisa.

A metodologia de pesquisa adotada para o desenvolvimento deste trabalho foi do tipo exploratória, uma vez que a aquisição de maior conhecimento recaiu sobre a realização dos ensaios laboratoriais utilizando os corpos de prova de liga cuproníquel em água em solução salina. A Figura 3 apresenta, a seguir, um esquema de como foi realizada a confecção desta dissertação.

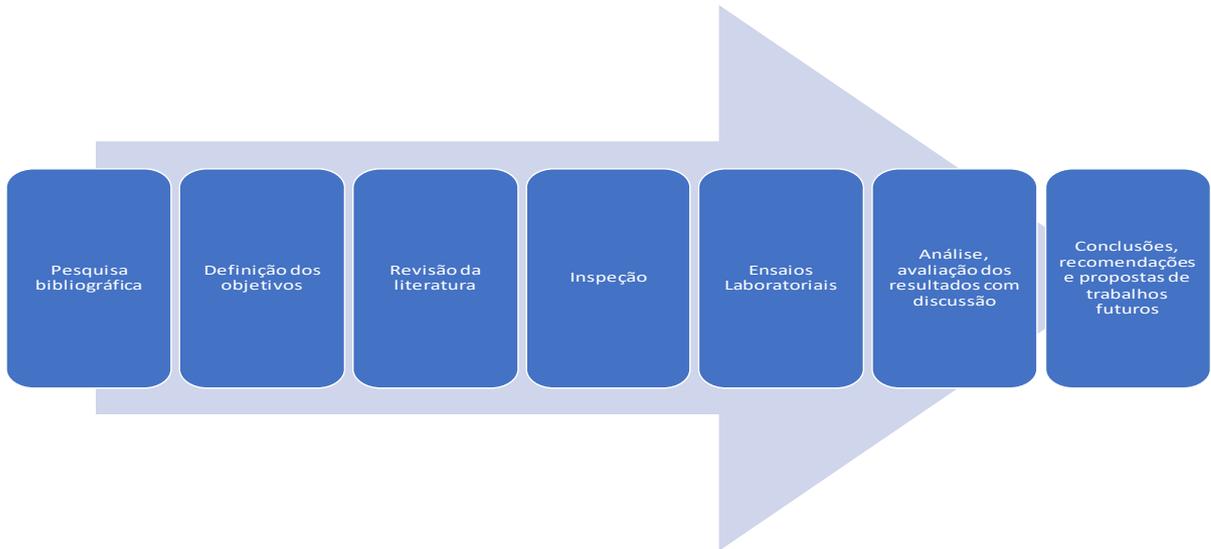


Figura 3 - Fluxograma do processo

Fonte: Autor.

A execução deste trabalho seguiu as etapas ilustradas no fluxograma exibido na figura acima. A metodologia das etapas experimentais apresentada através do esquema da figura 4, será detalhada no decorrer dos próximos capítulos. O fluxograma detalha as diversas etapas envolvidas desde a preparação até a finalização da análise. Algumas delas são concomitantes, outras são interpostas. O fluxo apresentado tem apenas uma finalidade didática de exposição. Na realidade ela é extremamente flexível, podendo ser iterativa, paralela ou linear.

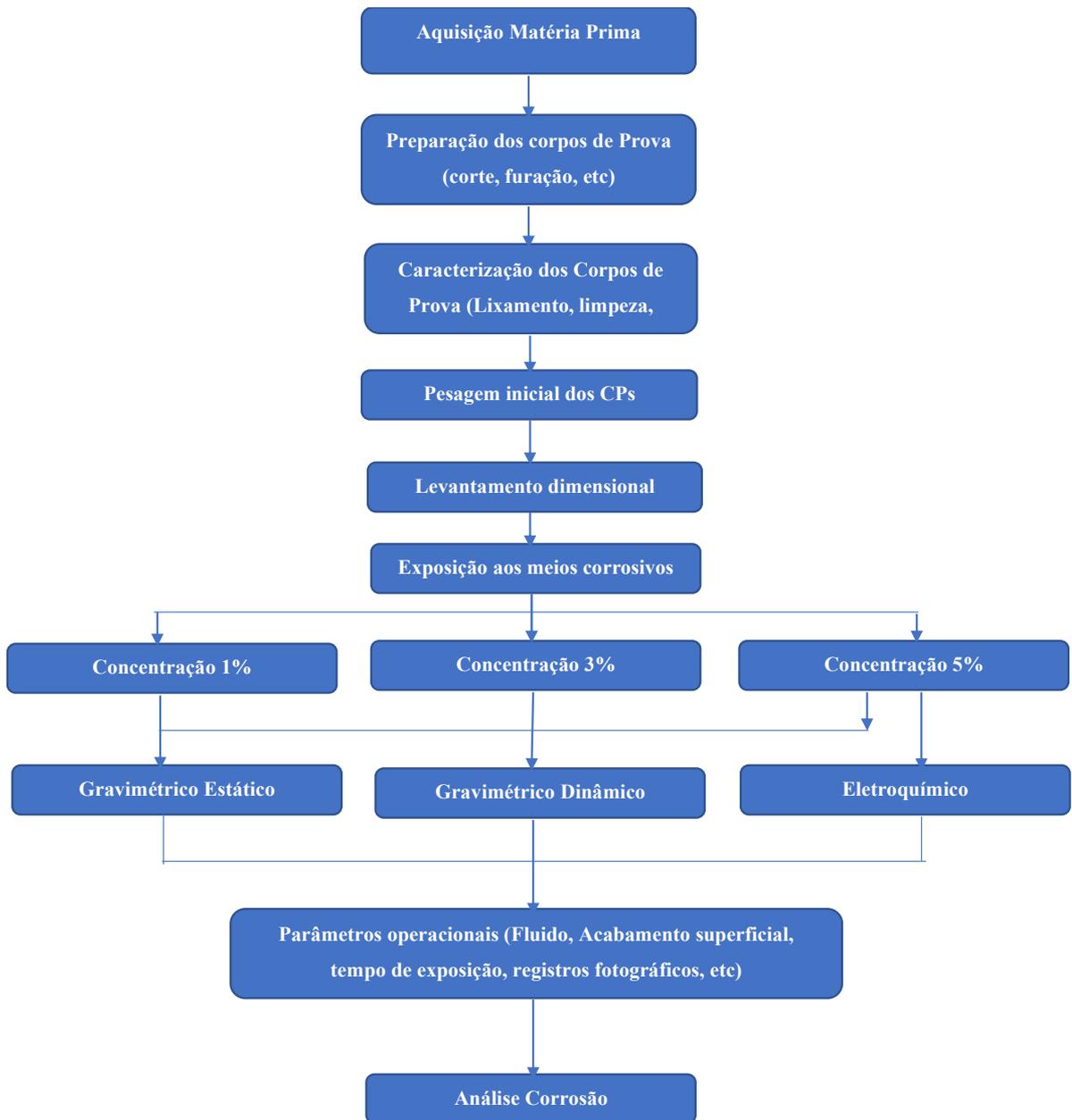


Figura 4 - Fluxograma das Etapas Experimentais

Fonte: Autor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar e introduzir os diversos assuntos presentes no trabalho, bem como explicá-los de forma resumida, e assim permitir a compreensão de cada um deles.

2.1 CORROSÃO

Corrosão tem sido tema para a publicação de milhares de livros e artigos, afinal, trata-se de um dos assuntos mais discutidos em meios acadêmicos, técnicos ou no próprio cotidiano do nosso dia a dia. Afinal, quem nunca se preocupou com a corrosão apresentada em seu próprio veículo, pelo rompimento da tinta de proteção, ou quem nunca discutiu sobre uma determinada corrosão aparente que surgiu na estrutura da sua casa ou no prédio do seu condomínio?



Figura 5 - Corrosão eletroquímica

Fonte: Fogaça, 2020.

Na Figura 5 têm-se a corrosão eletroquímica da corrente e, ao fundo, a corrosão química de parede de concreto.

Da mesma forma, existe uma grande preocupação das empresas com relação a este assunto, pois interferem diretamente nos resultados do negócio. Além dos inúmeros estudos e publicações feitos sobre o assunto, tem se tornado um grande desafio para empresas de diversos segmentos, controlar o processo de corrosão em seus equipamentos e produtos. Investimentos têm sido feitos na tentativa de evitar e proteger o processo corrosivo, principalmente em plantas químicas que estão expostas a todo tipo de corrosão possível, como estaleiros nas construções dos seus navios e empresas de automóveis.

Conforme apresentado por ROBERGE (2000), corrosão é o ataque destrutivo de um material por reação com seu meio ambiente. As graves consequências do processo de corrosão vêm transformando em um problema de importância mundial. Além do nosso cotidiano onde encontramos com esta forma de degradação, a corrosão provoca interrupções, desperdício de recursos valiosos, perda ou contaminação do produto, redução de eficiência, manutenção dispendiosa e projetos caros; também compromete a segurança e inibe o progresso tecnológico.

TELLES (2003), define corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio circunvizinho.

Corrosão envolve a interação (reação) entre um metal ou liga e seu ambiente. A corrosão é afetada pelas propriedades do metal ou da liga e do ambiente, conforme enfatizado no ASM Handbook, 1987.

Repararam que “Metal” é mencionado na definição de corrosão? Mas qualquer material pode ser danificado pelo seu ambiente, como por exemplo, os plásticos incham em solventes, o concreto se dissolve no esgoto, a madeira apodrece e assim por diante. Essas situações são todos problemas muito sérios, que ocorrem por vários mecanismos (BRADFORD, 1992).

Outros termos, no mundo da corrosão, também são comumente utilizados, como oxidação e ferrugem. Para entender melhor as diferenças entre estes termos, segue uma breve e objetiva explicação a seguir, elaborada pela QUIMATIC TAPIMATIC (2019):

Oxidação - Todos os metais podem sofrer o processo de oxidação. O motivo mais comum é o contato direto do metal desprotegido (sem pintura, por exemplo) com o ar, vapor d'água ou água. A oxidação é o início do processo de degradação do metal e deve ser tratada logo no início, para não dar origem à corrosão e ferrugem no caso dos metais ferrosos.

Corrosão - A corrosão é o desgaste do metal a partir da oxidação. Em um ciclo vicioso, ocorre um maior desprendimento do metal, que vai ficando cada vez mais exposto

aos danos causados pelo contato com a atmosfera. Se o metal contar com ferro em sua composição - como aço e ferro fundido - dá-se início à ferrugem.

Ferrugem - Quando estão oxidados e corroídos, os metais ferrosos começam a gerar o hidróxido de ferro, a camada avermelhada conhecida como ferrugem. A ferrugem destrói a resistência do metal e, dependendo de sua amplitude, inviabiliza a recuperação.

A corrosão tem sido estudada também, pois suas consequências têm sido bastante onerosas para as empresas e usuários que sofrem impacto de seu processo.

Estudos mostram que em alguns países desenvolvidos, como por exemplo, os Estados Unidos onde os processos corrosivos demandam um gasto econômico na ordem de 4,9% do Produto Interno Bruto (BRADFORD, 1992). O autor menciona um custo à economia americana de quase US\$ 300 bilhões por ano, conforme dados de 1995 (ROBERGE, 2000).

No caso do Brasil as estimativas de gastos para a mesma finalidade indicam que sejam de aproximadamente 4% do PIB (Conforme estudo da entidade *Internacional Zinc Association* (IZA) com apoio da USP-SP), que em dados de 2017, corresponde a cerca de 264 bilhões de reais (FIEP, 2019)

2.1.1 Resistência à corrosão das ligas de cobre

O cobre é encontrado na natureza na forma combinada, e é relativamente fácil obtê-lo puro por redução dos seus compostos. Não é um material muito ativo quimicamente e oxida muito lentamente ao ar, em temperatura ambiente. Na série eletroquímica dos elementos, o cobre não desloca o hidrogênio, mesmo em soluções ácidas ROBINSON (1990). Como o cobre não é inerentemente reativo, a velocidade de corrosão é comumente baixa, mesmo quando desprovido da película passiva. Mesmo quando ocorre a quebra da película passiva, não há um ataque tão rápido como acontece com metais mais reativos UHLIG; RAVIE (1995).

A resistência de todos os tipos de cobre à corrosão atmosférica é boa, daí seu amplo uso em coberturas e em contato com a maioria das águas. O metal desenvolve revestimentos protetores aderentes, inicialmente de óxido, mas posteriormente espessamento para dar uma pátina verde familiar nos telhados e cor marrom acastanhada escura da estátua de bronze. Como o cobre não é afetado em grande parte por água potável, é amplamente utilizado em tubos que transportam água e água industrial (ROBERGE, 2000).

O comportamento de corrosão do cobre-níquel depende da presença de oxigênio e outros oxidantes, pois é catódico ao eletrodo de hidrogênio. Durante a reação de corrosão

primária, um óxido cuproso é produzido como um filme predominantemente responsável pela proteção contra a corrosão (TUTHILL, 1987). A proteção das ligas de cobre está relacionada com a camada de óxido cuproso Cu_2O formada na superfície, e que é aderente. Já sua taxa de crescimento pode ser descrita por uma equação parabólica. Neste caso, uma vez que o óxido é formado sobre a superfície metálica, e que separa fisicamente o metal e o oxigênio, a oxidação posterior envolve duas etapas: as reações nas interfaces metal-óxido e óxido-oxigênio, e o transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, através do óxido. O mais lento dos processos controla a velocidade de crescimento do óxido. Apesar da película apresentar um caráter protetor, o processo de corrosão continua ocorrendo, onde os íons de cobre e os elétrons continuam migrando sem interrupção pela película de Cu_2O . Isto ocorre porque esta película é semicondutora do tipo-p (ou deficiente em elétrons), com um alto número de lacunas e baixa resistência elétrica (WEST, 1986; BRADFORD, 2007).

A Figura 6 mostra uma representação idealizada do Cu_2O , onde nesta estrutura, as posições de lacunas são denotadas por quadrados. Para cada lacuna de íon de cobre, há um íon de cobre bivalente na posição normal do reticulado. Este íon de cobre bivalente pode ser considerado como um íon monovalente e uma lacuna de elétron. Os cátions de valência mais alta são defeitos eletrônicos que determinam a condutibilidade de elétrons, e esta condução ocorre pela troca de elétrons entre íons de cobre monovalentes e bivalentes. A presença de íons estranhos no reticulado do óxido influencia a concentração de defeitos iônicos. Assim, a introdução de cátions de valência mais baixa no Cu_2O tipo-p diminui a concentração de lacunas catiônicas e aumenta o número de lacunas de elétrons. Por outro lado, a introdução de cátions de valência mais alta no Cu_2O tipo-p aumenta a concentração de lacunas catiônicas e diminui o número de lacunas de elétrons, o que leva a um aumento na velocidade de oxidação controlada por difusão. Alguns autores propõem que se a película for dopada com cátions bivalentes ou trivalentes, a resistência à corrosão do cobre pode melhorar, dando um caráter mais protetor (NORTH; PRYOR, 1970; PAGANO, 1995).

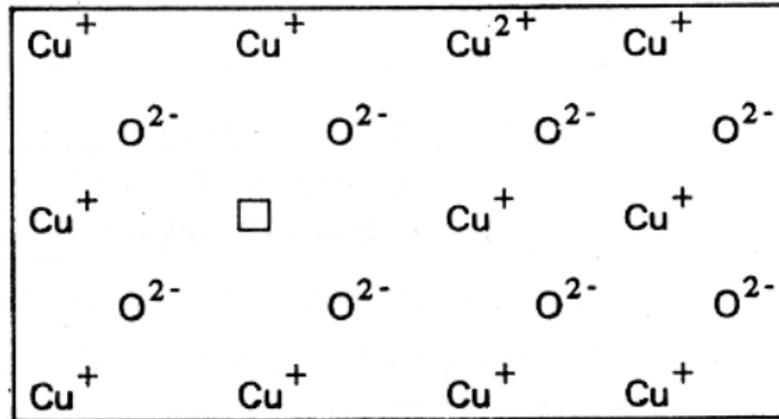


Figura 6 - Representação esquemática do óxido tipo-p (Cu₂O)

Fonte: Ramanathan, 1997.

Cobre e ligas de cobre têm bom desempenho em indústrias, atmosferas marinhas e rurais, exceto em atmosferas contendo amônia, que foram observados como causadores de SCC em latões contendo mais de 20% de zinco (ROBERGE, 2000).

2.1.2 Resistência à corrosão das ligas de cuproníquel

Conforme apresentado anteriormente, a corrosão ocorre em função da exposição do material a um determinado meio. Como o presente trabalho trata de corrosão de ligas de cuproníquel, será tratado especificamente os mecanismos da corrosão para estas ligas, que apresentam boa resistência à corrosão, principalmente ao efeito benéfico da adição de níquel.

Dentre as ligas comercialmente importantes e mais resistentes à corrosão aquosa, tem-se o cuproníquel 70-30 (70%Cu-30%Ni em massa); no entanto, a liga cuproníquel 90-10 (90%Cu-10%Ni em massa) é muito mais utilizada, pois oferece boa resistência mecânica aliada a menor custo, de acordo com BRESCIANI; GOMES(1977) e UHLIG; RAVIE (1995).

As taxas gerais de corrosão para o cobre 90-10 e 70-30 para a água do mar são baixas, variando entre 25 e 2,5 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Para a maioria das aplicações, essas taxas permitiriam essas ligas tenham uma vida útil necessária e haveria pouca probabilidade de falha prematura de serviço devido ao mecanismo da corrosão. (ROBERGE, 2000)

Apesar das boas características de resistência à corrosão, com a crescente utilização de tubos de ligas cuproníquel em sistemas de resfriamento, começaram a surgir problemas de corrosão, sobretudo corrosão localizada como pites. O processo de corrosão localizada das ligas cuproníquel tem sido relacionado com a presença de depósitos no interior dos tubos, conhecida como corrosão por depósitos. Estes depósitos são frequentemente de origem orgânica, o que propicia a fixação e o crescimento de colônias de microrganismos. Começou-

se a observar, também, alguns casos de corrosão seletiva do níquel (desníquelção), à medida que estas ligas passaram a ser utilizadas em condições mais severas, como gradientes elevados de temperatura, baixas velocidades de escoamento e sob depósitos, conforme demonstrado por MUSSOI (2002).

Com a introdução de outros elementos de liga, houve uma melhora na resistência das ligas de cuproníquel, e um desses elementos é o ferro, que proporcionou excelentes resultados em relação à corrosão-erosão, conforme demonstrado pelos autores pesquisados: BUTTS (1954); UHLIG; REVIE (1995); BAILEY (1951).

Nas últimas décadas, a liga de cuproníquel 90-10 comercial conhecida como UNS C70600 (ver Tabela 4 e 5), apresentando em sua composição pequenas adições de ferro, vem sendo utilizada na maioria dos sistemas abertos de resfriamento que envolvem trocadores de calor, bombas, gerados das usinas, onde a água utilizada é a própria água do reservatório, que é apenas submetida a uma filtração antes de entrar nos trocadores de calor. No entanto, caso o sistema de resfriamento não opere adequadamente, há um aumento da temperatura do gerador, o que automaticamente conduz ao desligamento do mesmo. Em caso de perfurações dos tubos dos trocadores de calor, pode ocorrer vazamento de água no gerador, com possibilidade de acarretar um curto-circuito capaz de danificar seriamente a máquina geradora MUSSOI (2002).

Tabela 4 - Composição química (% em massa) das ligas comerciais

Elementos	Ligas			
	UNS C71500	UNS C70600	UNS C19400	UNS C443
Cu	65,0 min	86,5 min	97,0-97,8	70,0-73,0
Ni	29,0-33,0	9,0-11,0	---	---
Fe	0,4-0,7	1,0-1,8	2,1-2,6	0,06 max
Zn	1,0 max	1,0 max	0,05-0,2	Restante
Pb	0,05 max	0,05 max	0,03 max	0,07 max
Mn	1,0 max	1,0 max	---	---
As	---	---	---	0,02-0,1
P	---	---	0,015-0,15	0,9-1,2

Fonte: Sheldon, 1985.

As ligas cuproníquel com a adição de ferro ainda apresentam um elevado grau de segurança quanto à corrosão intergranular, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga em meios marinhos, o que indica o emprego destas ligas na construção de evaporadores, mas isto somente se o ferro estiver em solução sólida.(NEWTON, 1987; MARINE ENGINEERING, 1971; CAIRNS, 1967; UHLIG (1968). No entanto, o aumento do teor de ferro nas ligas

cuproníquel provoca o decréscimo das resistências à corrosão por depósitos e à corrosão por pite (Figura 7). A Figura 8 mostra o efeito benéfico da adição de ferro na resistência à corrosão-erosão da liga cuproníquel 90-10, em água do mar (CASTLE, 1988).

Tabela 5 - Comparação da composição química entre várias especificações de cuproníquel 90/10 usado como material de tubulação

Norma	DIN/EN ¹	ASTM ²	ISO ³	EEMUA ⁴	KME5
Designação	CuNi10Fe1Mn		CuNi10Fe1Mn		CuNi10Fe1,6Mn
No. Ref.	2.0872/CW352H	UNS C70600		UNS 7060X	
Cobre	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.
Níquel	9,0-11,0	9,0-11,0	9,0-11,0	10,0-11,0	10,0-11,0
Ferro	1,0-2,0	1,0-1,8	1,0-2,0	1,5-2,0	1,5-1,8
Manganês	0,5-1,0	1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,6-1,0
Estanho	0,03	-	0,03	-	0,03
Carbono	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
Chumbo	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Fósforo	0,02	0,2	0,02	0,02	0,02
Enxofre	0,05	0,02	0,02	0,02	0,005
Zinco	0,05	0,5	0,5	0,2	0,05
Cobalto	0,1	-	0,05	-	0,1
Impurezas	0,2	-	0,1	0,3	0,02

¹Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização); ²American Society for Testing and Materials; ³International Organization for Standardization; ⁴Engineering Equipment and Materials Users Association; ⁵Kombinierte Montage-Einrichtungen. Valores únicos representam o conteúdo máximo.

Fonte: Schleich, 2005.

Adições de níquel, alumínio, ferro, zinco e estanho geralmente reduzem significativamente as taxas de corrosão, e podem melhorar e/ou promover outras propriedades desejáveis (MILOSEV, 1997). No caso das ligas cuproníquel, os autores North e Pryor (1970) propõem que o efeito benéfico do níquel está relacionado com a incorporação de íons de níquel nos defeitos do arranjo do filme de Cu_2O , diminuindo a condutividade iônica e eletrônica. Outros autores como Uhlig (1968), mostram que para adições superiores a 40% em massa de níquel, as taxas de corrosão estabilizam-se em soluções contendo cloreto, devido à formação de outra camada de hidróxido cloreto cúprico ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) que cobre a camada de Cu_2O . Estas reações produzem um óxido resistente em alguns potenciais, e mais ativo em outros, o que promove, então, a dissolução preferencial do níquel (MURALIDHARAN et al., 2000).

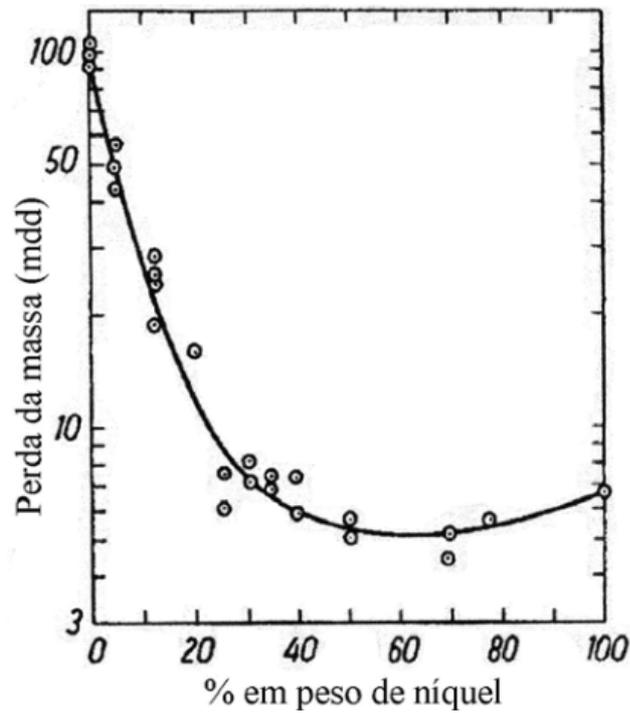


Figura 7 - Taxa de corrosão (mg/dm²/dia) de ligas cuproníquel em solução 3% NaCl à 80°C (exposta por 48 horas)

Fonte: Uhlig, 1968.

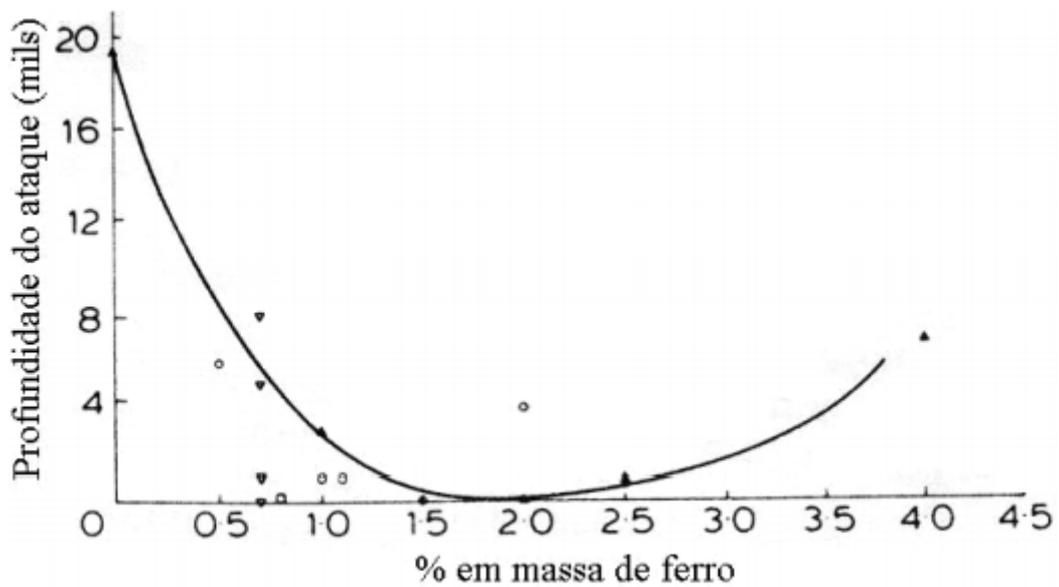


Figura 8 - Efeito da adição de ferro na resistência à corrosão-erosão da liga cuproníquel 90-10 em água do mar, em um teste realizado por 30 dias para uma velocidade de 3 m/s

Fonte: Castle, 1988 (modificado).

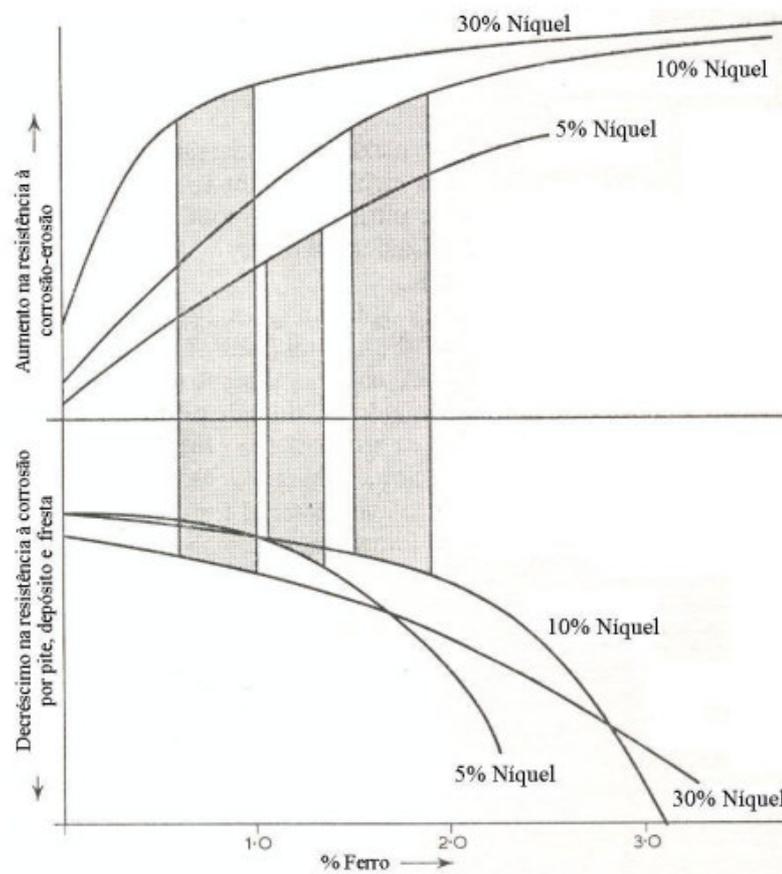
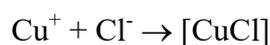


Figura 9 - Resistência à corrosão das ligas cobre-níquel-ferro

Fonte: Cairns, 1967 (modificado).

Segundo Bengough et al. apud Kear et al. (2004), a formação da camada protetora na superfície do cobre em soluções neutras contendo cloreto consiste basicamente, mas não inteiramente, de produtos de corrosão. Assume-se que inicialmente os produtos de cobre formados são CuCl , de acordo com a reação:



Propõe-se que CuCl , sendo ligeiramente solúvel em soluções contendo cloreto de sódio, reaja para produzir o óxido Cu_2O , que constitui a camada protetora, em uma primeira etapa. O óxido Cu_2O geralmente sofre oxidação produzindo os compostos $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ e $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ na presença de cloretos. No entanto, a natureza química e a escala de formação estão relacionadas com a fonte de oxigênio. Uma representação esquemática do desenvolvimento dos produtos de corrosão para o mecanismo proposto pode ser observada na Figura 10 (KEAR et al., 2004).



Figura 10 - Esquema do desenvolvimento dos tipos de produtos de corrosão do cobre em água do mar

Fonte: Kear et al., 2004.

Em relação ao comportamento das ligas cuproníquel em soluções alcalinas, como por exemplo em solução 1M NaOH, verifica-se um comportamento um pouco diferente, onde primeiramente ocorre a formação de um filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cresce rapidamente, provocando um acúmulo de cobre na superfície do metal, que leva à formação do óxido cuproso (Cu_2O) sob filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. À medida que o potencial aumenta, ocorre a incorporação do óxido níqueloso - NiO- nas camadas de óxido. Nos estágios iniciais não se verifica a presença de Cu_2O e a relação metal/óxido CuO é pequena, mas esta relação aumenta em potenciais mais positivos. Nestes potenciais ocorre a oxidação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para NiOOH , e paralelamente à formação de NiOOH ocorre a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A Figura 11 mostra o diagrama de fase dessas ligas. (MURALIDHARAN et al., 2000)

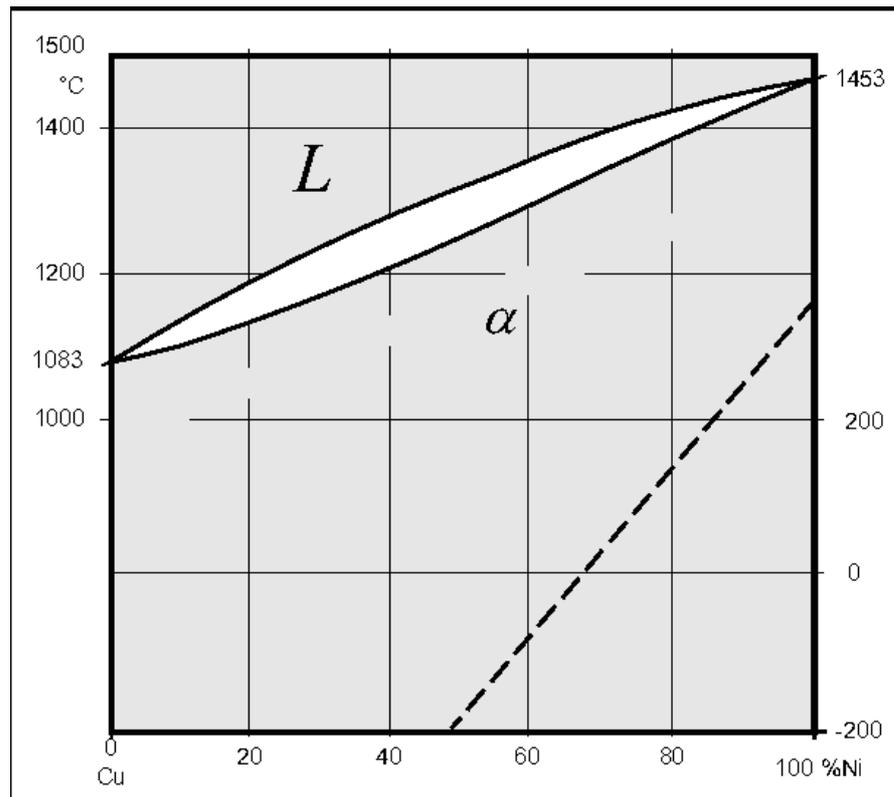


Figura 11 - Diagrama de fase para ligas de Cu-Ni

Fonte: Schleich, 2005.

2.1.3 Morfologia da corrosão

A categorização mais comum e frequentemente usada da corrosão é provavelmente as oito formas apresentadas por Fontana e Greene (1978): ataque uniforme, corrosão em fresta, puntiforme ou pite, corrosão intergranular, intragranular, lixiviação seletiva (esfoliação), corrosão-erosão, corrosão sob tensão, filiforme, grafítica, deszinificação e fragilização pelo hidrogênio. Esta classificação de corrosão foi baseada em características visuais da morfologia de ataque. As observações introdutórias de Fontana e Greene (1978) em seu capítulo sobre formas de corrosão indicam que essa classificação é arbitrária e que muitas das formas estão inter-relacionadas, tornando a distinção exata impossível. Em outros tipos de corrosão, proeminentes autores como UHLIG; REVIE (1995) e EVANS (1960) evitaram um formato de classificação e simplesmente discutiram tipos clássicos de corrosão (por exemplo, corrosão por pite e em fresta), em relação a metais e ligas específicas (ASM Handbook, 1987).

As formas de corrosão mais comum encontradas em ambientes de plantas químicas e offshore são: uniforme, alveolar, por pites e por placas. No entanto, como acontece com

qualquer sistema de classificação, essas categorias não são distintas e não representam necessariamente o único modo de ataque que pode ser observado.

2.1.4 Corrosão localizada (*Pitting Corrosion*)

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas da superfície metálica, sendo uma limitação importante para o uso seguro e confiável de muitas ligas metálicas em várias aplicações.

Segundo a literatura que trata do assunto, o processo de corrosão por pite ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre pela quebra da passividade em algum ponto da superfície do metal, que provoca em seguida a formação de uma célula eletroquímica, onde o anodo é uma área microscópica do metal ativo e o catodo é toda a área macroscópica restante do material. A diferença de potencial entre anodo e catodo faz, por efeito galvânico, com que a dissolução na área anódica seja muito acentuada, originando uma densidade de corrente muito alta. Uma vez iniciado, o pite cresce por um processo auto catalítico, isto é, no interior do pite são criadas condições que mantém o processo corrosivo em atividade. (LIBERTO, 2004)

Embora o cobre-níquel tenha um filme passivo na superfície, segundo o autor Roberge, 2000, informa que eles têm vantagens sobre alguns outros tipos de ligas por terem uma alta resistência à bioincrustação, diminuindo assim o número de locais onde a corrosão pode ocorrer. As ligas níquel-cobre também têm uma alta resistência inerente à corrosão por fissuras e pites em água do mar sem agitação. As taxas de penetração por pites podem ser bem conservadoras e inferior a 127 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Testes com duração de dezesseis anos em ligas 70 a 30 relataram a média profundidade de 20 pites mais profundos, seja inferior a 127 μm . Quando ocorrem, os pites tendem a ser rasos e de natureza ampla, e não profundos tipo de corrosão que pode ser esperado em outros tipos de ligas.

Schleich (2005), afirma que na água do mar natural limpa ou na água do mar clorada a níveis suficientes para controlar o metabolismo biológico, o UNS C70600 é resistente a ataques localizados. Devido à sua resistência à bioincrustação, o número de locais em potencial para ataques por pites é limitado, mesmo em água do mar em movimento lento. No entanto, em águas poluídas contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S), os ataques por pite geralmente ocorrem na forma de pites largos e rasos. O tipo de rebaixo do ataque de pites normalmente associado ao aço inoxidável, não é comum para o CuNi 90/10.

Apenas uma quantidade limitada de informações está disponível sobre falhas de cobre-níquel devido à corrosão por frestas. Teoricamente, o comportamento de corrosão na liga é geralmente controlado por um mecanismo de concentração de células de íons onde o acúmulo de íons de cobre na fenda leva ao enobrecimento. Assim, se encontrado, o ataque de corrosão tenderia a ocorrer na região adjacente à fenda, que fica exposto à água. (PARVIZI, 1988).

A Figura 12 mostra uma representação esquemática da região do pite, que é dividida em duas regiões, uma acima e outra abaixo da película de Cu_2O . A região I apresenta os produtos formados dentro do pite formado, enquanto a região II apresenta um aumento da expansão dos produtos de corrosão.

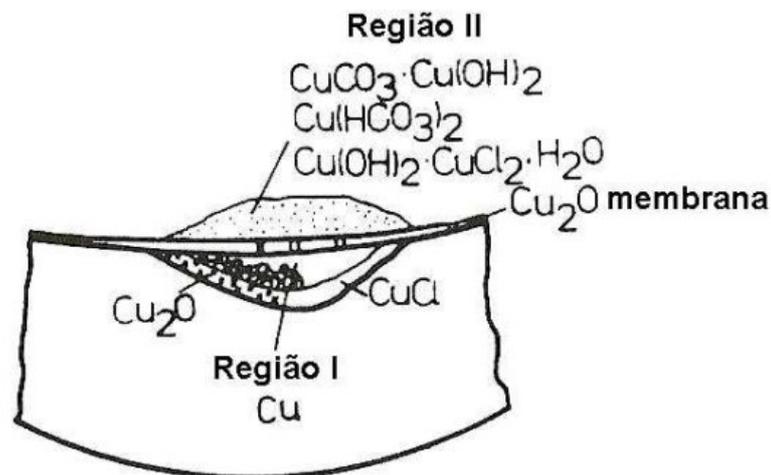


Figura 12 - Representação esquemática das camadas que revestem a superfície corroída

Fonte: Liberto, 2004.

2.1.5 Corrosão sob tensão fraturante - *Stress corrosion cracking* (SCC)

Segundo Roberge (2000), o níquel-cobre 90-10 e 70-30 são resistentes a SCC induzido por cloreto e sulfeto. Algumas ligas à base de cobre tais como alumínio/bronze estão sujeitas a SCC na presença de amônia. Na prática, isso impede seu uso na seção de remoção de ar de condensadores de usinas. As ligas de cobre-níquel, no entanto, são resistentes ao SCC e são comumente usados em seções de remoção de ar.

Uhlig e Revie (1995), também afirmam que as ligas de cobre-níquel não são muito suscetíveis a SCC. Devido à sua alta resistência ao SCC, as ligas de cuproníquel 90 - 10 têm substituído as ligas suscetíveis ao SCC, como o bronze em ambientes com pequenas

quantidades de NH_3 . Verificou-se que a suscetibilidade ao SCC da liga Cu-Ni-Si na atmosfera de NH_3 depende do tempo de envelhecimento e na extensão da deformação plástica anterior ou posterior ao envelhecimento, acentuada melhora na resistência causada por trabalho a frio anterior e, em menor grau, por deformação subsequente ao envelhecimento. O efeito benéfico de deformação plástica é atribuído ao aumento do número local de corrosão preferencial e consequentemente diminuindo a taxa de penetração.

Foi relatado por Schleich (2005), que as falhas de cuproníquel devido à SCC são desconhecidas na água do mar poluído com amônia. As ligas também são imunes a trincas por corrosão sob tensão com cloretos e sulfetos. Portanto, nenhum tratamento de alívio de tensão é necessário para material soldado ou trabalhado a frio.

2.1.6 Corrosão Influenciada pela micro incrustação biológica (MIC)

As ligas de cobre têm boa resistência à micro incrustação, suas propriedades bacteriostáticas e resistência são bem reconhecidas e largamente utilizadas, embora não sejam totalmente imunes a este processo. A micro incrustação pode ser encontrada em trocador de calor e tubulação do condensador. Um intervalo de 90 a 100 dias entre as limpezas para ligas de cobre comparadas favoravelmente com o intervalo de 10 dias considerado necessário para outros tubos de condensador de liga no estudo feito por Tuthill (1987). A capacidade de cobre-níquel para resistir à micro incrustação e permanecer eficaz como uma superfície transferidora de calor na água do mar, pelos intervalos normais de 3 a 4 meses entre limpezas mecânicas, sem cloração, é um benefício claro e uma das razões pelas quais o cobre-níquel continua como um material de tubulação útil onde as águas salinas são usadas para resfriamento.

Como o condensador é um equipamento importante na refrigeração de indústrias de energia ou de processo, bem como em navios, sua confiabilidade e eficiência afetam o desempenho geral do sistema. Depósitos e filmes que se acumulam e crescem na superfície interna do tubo afetam capacidade de transferência de calor e, por sua vez, sua capacidade de condensar vapor. O trocador de calor é simplesmente um equipamento que direciona os caminhos de fluxo de maneira que os dois fluxos são colocados em contato térmico através de uma parede condutora enquanto é mantido fisicamente separado. O tubo de relativa parede fina, selecionado principalmente pela eficiência na transferência de calor, torna-se o componente crítico em condensadores e outros trocadores de calor e deve ter um bom

desempenho por longos períodos, às vezes em condições operacionais muito difíceis (GILBERT, 1981).

As ligas de cuproníquel 90-10 foram desenvolvimentos bem sucedidos a partir das ligas de 70-30 como resultado da conservação de níquel como metal estratégico durante a Segunda Guerra Mundial. O ferro a 1,5% aumentou a resistência à corrosão-erosão, mas adições maiores do que 3,5% aumentam a suscetibilidade ao ataque a depósitos e bioincrustação (CHAMBERLAIN et al., 1988).

As ligas de cobre-níquel são tradicionalmente usadas para tubos que trabalham transportando água do mar, pois exibem corrosão e resistência à bioincrustação, mas mais recentemente as ligas de 90 Cu - 10 Ni têm sido utilizadas na construção marítima, nos sistemas de reaproveitamento de água do mar, para usinas de força refrigeradas a água do mar, gaiolas para criação de peixes, revestimento para plataformas de petróleo e gás, como também em barcos e navios (MORETON et al., 1980).

Taxas médias de corrosão relatados são de cerca de 0,02 mm/ano (0,8 mpy, 5 mdd). Apesar das ligas de 90 Cu - 10 Ni terem muito boa resistência à corrosão, principalmente em velocidades de fluxo abaixo de 4 m / s, elas corroem levemente. Essa liberação lenta de cobre é responsável pelas propriedades antiincrustante, e se for adicionado um sistema de proteção catódica ou acoplamento galvânico a um metal menos nobre, em seguida, a bioincrustação irá ocorrer (MORETON et al., 1980).

Por outro lado, o cuproníquel gera um filme passivo, que consiste em várias camadas diferentes. Uma fina camada de óxido cuproso, formada no metal a granel, fornece resistência à corrosão suficiente. As camadas superiores, que são formadas durante reações secundárias de corrosão, têm um poro fracamente aderente na estrutura que reduz a taxa de liberação de íons cuprosos. Isso pode permitir que alguns assentamentos de organismos venham ocorrer na superfície em condições onde o fluxo é mais lento, embora, devido à fraca aderência das camadas superiores, a bioincrustação possa ocorrer periodicamente, revelando novamente a camada protetora interna de óxido cuproso.

A Figura 13 compara a aparência de cuproníquel e chapas de aço expostas sob condições semelhantes. A diferença significativa no acúmulo de massa biológica em amostras de aço é evidente. Dispendiosos procedimentos de limpeza e tratamento de cloro da água do mar se tornam desnecessários. No entanto, tem sido amplamente reconhecido que, se protegido catodicamente, a resistência à bioincrustação do cuproníquel diminui.

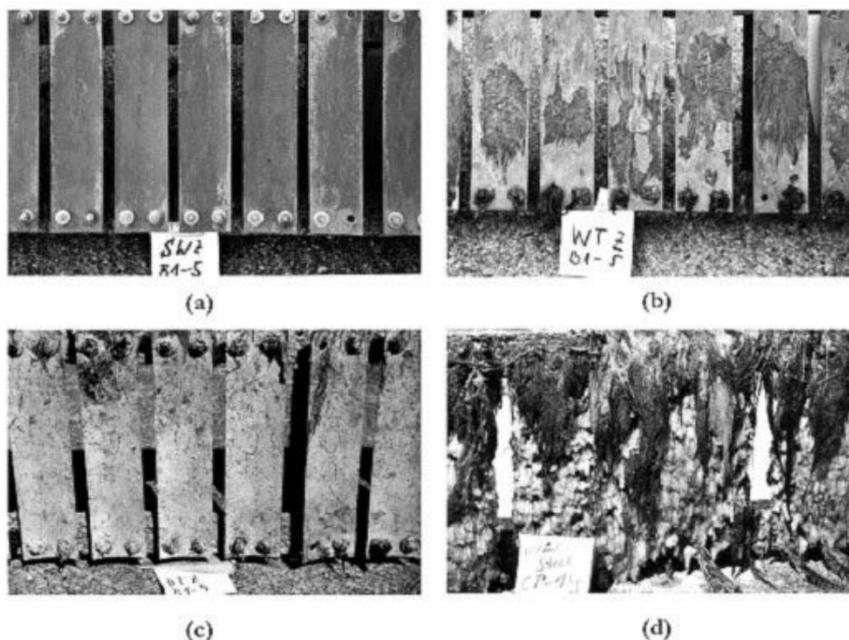


Figura 13 - Amostras de cuproníquel C70600 depois de serem expostas a 2 anos a diferentes ambientes no Mar do Norte: a) respingo; b) Ondas; c) Submersas e d) uma estrutura semelhante em aço após exposição por 1 ano no mesmo local sob a mesmas condições submersas

Fonte: Schleich, 2005.

2.1.7 Efeito da Cloração

A cloração da água do mar é o método mais comum para controlar a bioincrustação e tem sido relatado que a cloração contínua até um nível residual de cloro livre de 0,25 ppm pode ser 100% eficaz contra incrustações. (ANDERSON et al., 1966)

Também foi relatado que, na presença de 0,25 ppm de cloro livre, a corrosão do CuNi 90/10 aumentou durante 30 dias de exposição, mas o efeito do cloro enfraqueceu posteriormente. Kirk (1991) afirmou que, de acordo com a experiência geral, nenhum efeito negativo das concentrações de cloro 0,2-0,5 ppm foi indicado no comportamento de corrosão da liga de cobre-níquel durante muitos anos no litoral, nas indústrias de energia e processos. Apesar da resistência à bioincrustação do cobre-níquel, o tratamento com cloro estendeu os intervalos entre as limpezas mecânicas, para restaurar o desempenho dos trocadores de calor de 2 meses sem cloração, para até 1 ano sob condições de cloro em plantas costeiras.

Francis publicou em 1982 e 1985 artigos cujos resultados de testes, relacionados ao efeito das adições de cloro na faixa entre 0,3 e 4,0 ppm em testes de corrosão e impacto de jato (velocidade do jato 9 m/s por 2 meses) do UNS C70600 exposto à água do mar natural. Os produtos formados no cuproníquel durante a cloração, levaram a consideráveis polarizações anódicas e catódicas e, portanto, de alguma forma para uma melhoria na

resistência à corrosão. No entanto, esses produtos prejudicaram a resistência mecânica da superfície de cobre-níquel, levando a um aumento da suscetibilidade ao impacto. Para adições contínuas e intermitentes de cloro, foram recomendadas concentrações de 0,3 e 0,5 ppm, respectivamente. Por fim, o autor apontou que seus resultados requerem mais pesquisas adicionais.

Outro estudo feito pelo Romero (2000), propôs um possível mecanismo para o efeito do cloro livre (Cl_2) no desempenho da corrosão de CuNi 90/10 em água salobra altamente poluída, contendo quantidades apreciáveis de planctônicos e bactérias redutoras de sulfato. Supunha-se que o processo de corrosão na presença de cloro fosse controlado pela transformação da camada de Cu_2O em compostos secundários como $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ devido ao alto poder oxidante do meio. Esses produtos secundários não são bem aderentes à superfície e são facilmente removidos, permitindo maior formação de Cu_2O . Infelizmente, nenhuma perda de massa ou profundidades de ataque de corrosão foi apresentada neste artigo.

Obviamente, são necessárias mais pesquisas sobre o efeito da cloração no CuNi 90/10. No entanto, pode-se concluir que deve ser evitada a cloração excessiva da água do mar.

Elevadas concentrações de cloro em água do mar podem aumentar as taxas de corrosão de ligas cuproníquel (MAINIER et al., 2019).

2.1.8 Formação de película protetora

A boa resistência à corrosão na água do mar oferecido pelas ligas de cobre-níquel resulta da formação de um filme protetor de óxido na superfície do metal. O filme se forma naturalmente e rapidamente, alterando a exposição inicial da liga à água do mar. Em água do mar limpa, o filme é predominantemente óxido cuproso, com o valor da proteção aumentado pela presença de níquel e ferro. Hidróxido de cobre e óxido cúprico também podem estar presentes (TUTHILL, 1987).

O filme protetor continua a se tornar mais protetor com o tempo, conforme indicado pelas medidas da taxa de corrosão realizadas ao longo de vários anos. Estudos em água do mar sem fluxo, mostram que o tempo se aproxima de 4 anos antes que a diminuição da taxa de corrosão se torne insignificante. Na água do mar com fluxo, a taxa de corrosão diminuiu continuamente ao longo de período de 14 anos, sendo o efeito semelhante para ligas 90-10 e 70-30. O filme normal do produto de corrosão é fino, aderente e durável. Depois de totalmente formado e razoavelmente maduro, o filme sobre ligas de cobre-níquel suportará excursões consideráveis na velocidade da água, poluição e outras condições normalmente

adversas ao bom desempenho de tubos de liga de cobre. As ligas de cobre-níquel permanecem resistentes a corrosão em água do mar desareada e com pH baixo, como já foi observado em inúmeras instalações de dessalinização do tipo destilação (GILBERT, 1981).

2.1.9 Efeito da velocidade

A combinação de baixas taxas gerais de corrosão e alta resistência à corrosão por fissuras e frestas garante que as ligas de cuproníquel terão bom desempenho em água do mar parada, limpa e arejada. À medida que a vazão da água do mar aumenta, a taxa de corrosão permanece baixo devido ao filme protetor que se na superfície das ligas. No entanto, uma vez que a velocidade é tal que o filme fica danificado e a ativa a camada inferior do metal fique exposta, a corrosão por erosão (ataque por impacto) ocorre rapidamente. A velocidade da água do mar na qual esse processo ocorre é frequentemente chamada de velocidade de ruptura, e diferentes ligas à base de cobre mostram diferentes velocidades de ruptura.

O cuproníquel 90-10 tem melhor resistência ao impacto do que o latão ao alumínio, que por sua vez é melhor que o cobre (GILBERT, 1988). A liga 70-30 mostra melhor resistência do que a liga 90-10. Contudo, esta não é uma representação completa. As taxas de ataque não dependem apenas da velocidade da água do mar, mas também do diâmetro da tubulação.

Embora tenha sido escrito muito sobre o efeito da alta velocidade, muito menos atenção foi dada ao efeito extremamente prejudicial de baixas velocidades. Várias análises de falhas conduzidas na tubulação C70600 revelou que as taxas de fluxo do projeto original eram inferiores a 1 m/s. Com taxas de fluxo tão baixas, há tempo para a formação de lama e sedimentos muito leves que são depositadas na tubulação, levando à corrosão sob o depósito e falhas no tubo. Taxas de fluxo baixas podem realmente ser mais prejudiciais do que altas vazões e deve ser previsto a proteção no projeto original e operação (KIRK, 1991).

2.1.10 Corrosão uniforme (caracterizada)

É a corrosão mais simples, tratando-se de uma deterioração do material, onde ocorre uma perda progressiva da espessura original do material, que estaria exposta ao meio corrosivo. Ainda segundo a ótica de BRADFORD (1992), a corrosão uniforme é de longe o tipo mais comum de corrosão, mas ao mesmo tempo é significativa. Um exemplo de corrosão uniforme é mostrado nas Figuras 14 e 15.



Figura 14 - Exemplo de corrosão uniforme

Fonte: Marine Engineering, 1971.

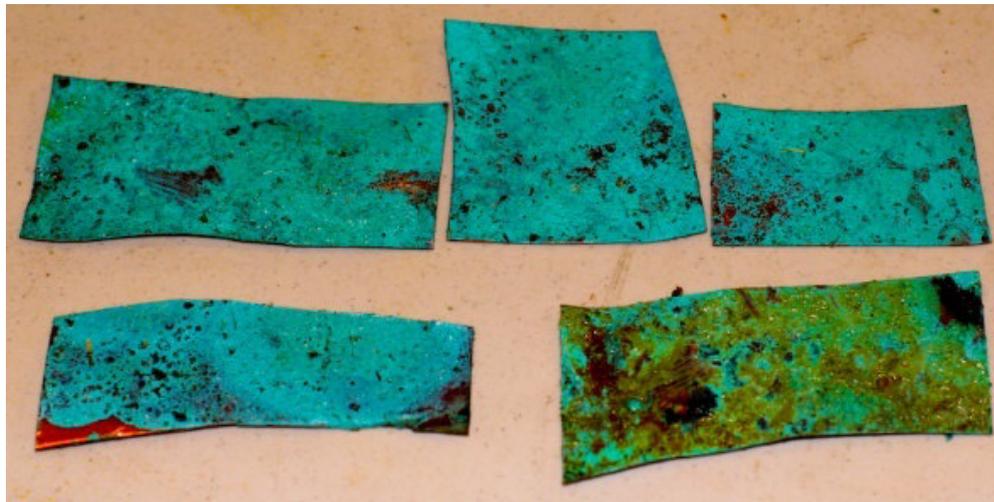


Figura 15 - Corrosão uniforme em amostras de chapa de cobre

Fonte: Marine Engineering, 1971.

2.1.11 Corrosão alveolar (caracterizada)

A corrosão alveolar se assemelha a corrosão por pite, também se processando na superfície metálica e produzindo sulcos, com perfurações semelhantes a alvéolos, sendo que diferentemente da corrosão por pite, apresenta fundo também arredondado, há desníveis e escavações, mas com profundidade geralmente menor que o diâmetro.



Figura 16 - Exemplo de corrosão alveolar

Fonte: Bresciani; Gomes, 1977.

As erupções são em formatos circulares conforme Figura 16 e 17, também provocando irregularidades na peça.



Figura 17 - Corrosão alveolar

Fonte: Fontana, 1978.

2.1.12 Corrosão puntiforme ou por pite

A corrosão se processa em pontos (*points*) ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo os pites, que são pequenas e até microscópicas cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. Segundo o ASM Handbook (1987), a corrosão por pite representa uma limitação

importante para o uso seguro e confiável de muitas ligas em vários setores. Pite é um tipo muito grave de dano por corrosão devido à rapidez com que as seções metálicas podem ser perfuradas. A imprevista ocorrência de pites e sua imprevisível taxa de propagação dificultam sua correta consideração e avaliação em projetos de engenharia.

Nas indústrias de processamento químico, a corrosão localizada é uma das principais causas de falhas de serviço repetidas e estima-se que sejam responsáveis por pelo menos 90% dos danos de metal por corrosão, conforme Figura 18.

O pite é o tipo de corrosão localizada que produz perfurações, isto é, locais de ataque corrosivo que são relativamente pequenos comparados com o total da superfície. Se um ataque apreciável está confinado a uma área fixa relativamente pequena de metal atuando como um ânodo, as perfurações resultantes são descritas como profundas. Se a área de ataque é relativamente maior e não tão profunda, as perfurações são chamadas de rasas.

A profundidade do pite é algumas vezes expressa pelo termo fator de pite. Esta é a relação entre a penetração de metal mais profunda e a penetração média do metal, conforme determinado pela perda de peso da amostra (Figura 19). Um fator de corrosão da unidade representa corrosão uniforme ou geral.

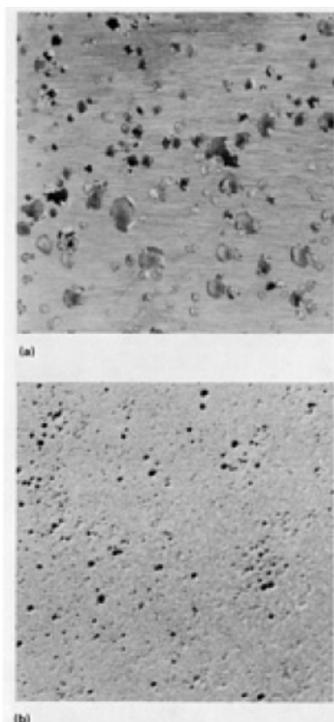


Figura 18 - Exemplo de corrosão Puntiforme

Fonte: Evans, 1960.

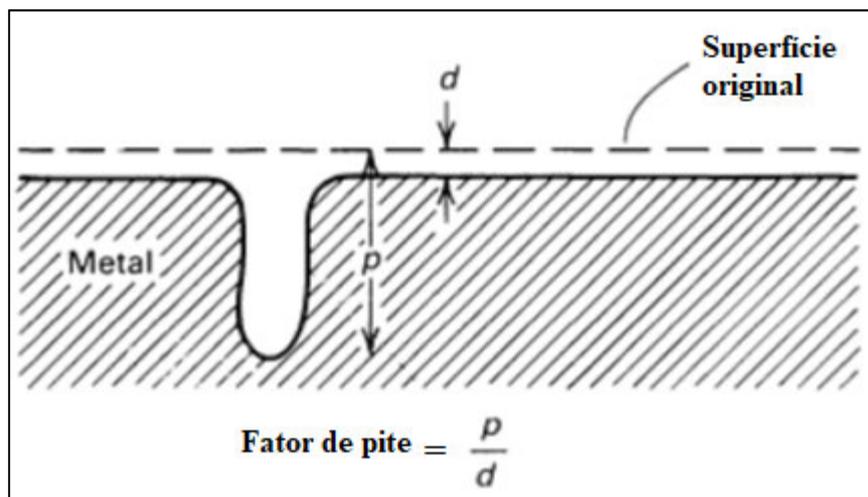


Figura 19 - Desenho esquemático do fator de pite

Fonte: Francis, 1982.

2.2 LIGAS DE CUPRONÍQUEL

2.2.1 Cobre

O elemento metálico cobre é relativamente raro na crosta terrestre. As características físico-químicas do cobre são ponto de fusão relativamente baixo (1.083°C), boa ductibilidade, maleabilidade, resistência à corrosão e alta condutividade térmica e elétrica (SOUZA, 2008). Empresas de mineração removem vastas quantidades de material de baixa qualidade de minas a céu aberto para extrair cobre da crosta terrestre. Aproximadamente 2 toneladas de sobrecarga devem ser removidas para extrair 1 tonelada de cobre. O minério de cobre é normalmente triturado, moído e concentrado, geralmente por flotação, para produzir um minério beneficiado contendo 25% de cobre. O cobre atua naturalmente com elementos como chumbo, níquel, prata e zinco. É amplamente utilizado na indústria, tanto como um metal puro ou como um material liga. A indústria do cobre é composta por dois segmentos: produtores (indústrias de mineração, fundição e refino) e fabricantes (moinhos de arame, moinhos de latão, fundições e fábricas de pó). Os produtos finais dos produtores de cobre, o mais importante dos quais são o cátodo refinado, cobre e fio-máquina, são vendidos quase inteiramente para fabricantes de cobre.

Os produtos finais dos fabricantes de cobre podem ser geralmente descritos como produtos de moagem e fundição, e consistem em fios e cabos, chapas, tira, placa, haste, barra, fio mecânico, tubulação, forjamentos, extrusões, fundidos e formas de metalurgia do pó. Estes

produtos são vendidos a uma grande variedade de usuários industriais (ASM Handbook, 1998).

2.2.2 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, peso específico 8,5 g/cm³, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1.453°C, calor de fusão 68 cal/g, peso atômico 58,68, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico; número atômico 28. Os minerais de níquel são: os sulfetos, milerita e pentlandita (FeNi, 9S8), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado às rochas básicas (peridotitos), concentrando-se por processos de intemperismo nas partes alteradas, onde forma veias e bolsas de cor verde maçã).

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil e em diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas para o fabrico de ímãs (metal Alnico), em ligas elétricas, magnéticas e de expansão, ligas de alta permeabilidade, ligas de cobre-níquel, tipo níquel-45, e em outras ligas não ferrosas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel.

Nos países industrializados o níquel tem aproximadamente 70% de utilização na siderurgia, sendo os restantes 30% divididos em ligas não-ferrosas, galvanoplastia etc. (SILVA, 2001).

2.2.3 Cuproníquel

Cuproníquel ou cobre-níquel (CuNi) é uma liga de cobre que contém elementos de níquel e reforço, como ferro e manganês. O conteúdo de cobre geralmente varia de 60 a 90%. (O metal Monel é uma liga de níquel-cobre que contém um mínimo de 52% de níquel)

Apesar de seu alto teor de cobre, o cuproníquel é prateado. Cuproníquel é altamente resistente à corrosão pela água salgada e, portanto, é usado para tubulações, trocadores de

calor e condensadores em sistemas de água do mar, bem como para equipamentos marítimos. Às vezes é usado para hélices, eixos propulsores e cascos de barcos de alta qualidade. Outros usos incluem equipamentos militares e indústrias químicas, petroquímicas e elétricas (SAKIEWICZ, et al., 2015).

Outro uso moderno comum de cuproníquel é moedas de cor prata. Para este uso, a liga típica tem proporção de 3:1 de cobre para níquel, com quantidades muito pequenas de manganês. No passado, as verdadeiras moedas de prata eram rebaixadas com cuproníquel.

Além dos termos cuproníquel e cobre-níquel, vários outros termos foram usados para descrever o material: os nomes comerciais Alpaka ou Alpaca, *Argentan Minargent* e o termo francês *cuivre blanc* ("cobre branco") ainda estão registrados; O cuproníquel também é ocasionalmente referido como prata do hotel, *plata alemana* (espanhol para "prata alemã"), prata alemã e prata chinesa (DKI, 1980).

Ligas Cupro-níquel contêm entre 5 e 30% níquel, com ligas específicas com adição de ferro e manganês; As ligas 90/10 e 70/30 (Cu/Ni) são geralmente soldadas. Estas ligas são monofásicas e são geralmente consideradas prontamente soldáveis usando processos de gás inerte e, em menor extensão, MMA. Um enchimento de correspondência é normalmente utilizado, mas 70/30 (C18) é frequentemente enchimento universal para estas ligas. Porque a condutividade térmica das ligas cuproníquel é semelhante aos aços de baixo carbono, o pré-aquecimento não é obrigatório.

Estas ligas não contêm desoxidantes; portanto, soldagem autógena não é recomendado por causa da porosidade. Composições de metal de enchimento tipicamente contêm 0,2 a 0,5% de titânio para evitar a porosidade do metal de solda.

O gás de proteção de argônio é normalmente usado tanto para o TIG quanto para o MIG, mas na soldagem TIG, uma mistura de argônio-H₂, com um enchimento adequado, melhora a fluidez e produz um cordão de solda mais limpo. Suporte de gás (geralmente argônio) é recomendado, especialmente na soldagem de tubos (ASM Handbook, 1998).

2.2.3.1 Principais tipos e aplicação das ligas de cuproníquel

O Cobre e as ligas de Cobre são amplamente utilizados em muitos ambientes e aplicações devido à sua excelente resistência à corrosão, além de combinações de outras propriedades desejáveis, como propriedade elétrica superior e condutividade térmica, facilidade de fabricação e união, ampla gama de propriedades mecânicas atingíveis e resistência a bio-contaminação (ASM Handbook, 1998).

Na sequência será apresentado algumas das principais ligas de cuproníquel e suas propriedades químicas, mecânicas e aplicações.

2.2.3.1.1 Ligas 95% Cu e 5% Ni 9

A liga Cobre-Níquel C70400 95/5 é excelente na trabalhabilidade a frio e a quente e é resistente à corrosão atmosférica, salobra, à água do mar e à corrosão ácida não oxidante.

Usos típicos:

Industrial: condensadores, placas condensadoras, tubos evaporadores, mangas, tubos trocadores de calor, resistentes à corrosão, petroquímicos, água salgada, erosão e impacto, moderada força, mantém a resistência a altas temperaturas.

Marítimo: Sistemas de admissão de condensadores, tubulação de água salgada.

Tabela 6 - Especificações equivalentes C70400

ESPECIFICAÇÕES	DESIGNAÇÕES
ISO	CuNi5Fe1Mn
BS - Inglaterra	CN 101
Rússia	MNZ5-1

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 7 - Composição química C70400

Categoria de aço	Cu	Sn	Al	Como	Ni	Fe	Manganês	Pb	Zn
C70400	Restante	-	-	-	4.8-6.2	1.3-1.7	0.3-0.8	0,05 máximo	1,0 máximos

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 8 - Composição química C70400

Categoria de aço	Têmpera	Mpa da resistência à tração	Mpa da força de rendimento		Alongamento %	Expansão Exigência %	Tamanho de grão milímetro	
		Min	Min	Máximo	Min	Min	Min	Máximo
C70400	061	260	85	-	-	30	0,01	0,045
	H55	275	205	-	-	20	-	-

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

2.2.3.1.2 Ligas 90% Cu e 10% Ni

O C70600 *Copper Nickel* 90/10 é a liga que oferece resistência à corrosão em ambientes de água salgada. A liga contém 10 a 30% de níquel com adição de ferro e manganês, necessários para manter a resistência à corrosão. Ver Tabela 9.

Usos típicos para o níquel de cobre C70600 "90/10":

AUTOMOTIVO: Tubo de Direção Hidráulica, Linhas de Freio

CONSUMIDOR: Bases para lâmpadas de parafuso

INDUSTRIAL: Placas de Condensador, Condensadores, Pontas de Tocha de Solda, Tubos de Trocadores de Calor, Corpos de Válvulas, Tubos de Evaporador, Vasos de Pressão, Tubos de Destilação, Impulsores de Bomba para Refino de Óleo, Virolas, Evaporadores

MARINHO: Cascos de barco, folha de tubo para serviço de água salgada, acessórios de tubulação de água salgada, sistemas de tubulação de água salgada, envoltório de empacotamento de água salgada, tanques de água quente, deflectores de água salgada, mangas de hélice, cascos de navios, mangueiras de água

TUBULAÇÃO: Flanges¹

Tabela 9 - Especificações equivalentes C70600

ESPECIFICAÇÕES	DESIGNAÇÕES
ISO	CuNi10Fe1Mn
Europa	CuNi10Fe1Mn
BS - Inglaterra	CN 102
JIS - Japão	C 7060
Rússia	MNZMo10-1-1

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 10 - Composição química C70600

Categoria de aço	Cu	Sn	Al	C	Ni	Fe	Manganês	Pb	Zn
C70600	Restante	-	-	-	9.0-11.0	1.0-1.8	1,0 máximos	0,05 máximo	1,0 máximos

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

¹ Disponível em: <https://www.shree-extrusions.com/copper-alloy-nickels.html>.

Tabela 11 - Propriedades Mecânicas C70600

Categoria de aço	Têmpera	Mpa da resistência à tração	Mpa da força de rendimento		Alongamento %	Expansão Exigência %	Tamanho de grão milímetro	
		Min	Min	Máximo	Min	Min	Min	Máximo
C70600	061	275	105	-	-	30	0,01	0,045
	H55	310	240	-	-	20	-	-

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

2.2.3.1.3 Liga 80% de cobre e 20% de níquel

O cupronickel C71000, é um fio de liga usado em temperaturas operacionais de até 1200°C (2200°F). Sua composição química fornece boa resistência à oxidação, especialmente sob condições de troca frequente ou amplas variações de temperaturas. 80/20 Ni Cr *Resistance Wire* é também conhecido como *Nichrome / Nicrove V, Brightray C, Cronix 80, Microthal 80, Chromalloy, Chromel e Gilphy 80*. Especificações na Tabela 12.

Aplicações típicas: Elementos de aquecimento, tanto em aparelhos domésticos como industriais e em resistores de controle.

Tabela 12 - Especificações equivalentes C71000

ESPECIFICAÇÕES	DESIGNAÇÕES
ISO	CuNi20Fe1Mn
Europa	CuNi20Fe1Mn
BS - Inglaterra	CN 104
ASME	SB466
SAE	J461 E J463

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 13 - Composição química C71000

Categoria de aço	Cu	Sn	Al	Como	Ni	Fe	Manganês	Pb	Zn
C71000	Restante	-	-	-	19.0-23.0	0.5-1.0	1,0 máximos	0,05 máximo	1,0 máximos

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 14 - Propriedades Mecânicas C71000

Categoria de aço	Têmpera	Mpa da resistência à tração	Mpa da força de rendimento		Alongamento %	Expansão Exigência %	Tamanho de grão milímetro	
		Min	Min	Máximo	Min	Mino	Min	Máximo
C71000	061	295	110	-	20	30	0,01	0,045
	H55	310	240	-	-	20	-	-

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

2.2.3.1.4 Liga 75% cobre e 25% de níquel

A liga de níquel cobre C71300 “70/25”, é uma liga não-marinha. É também conhecido como 75-25 Copper-Nickel e UNS C71300 e CuNi25 e Alpaca.

Aplicações típicas: cunhagem de moedas. As ligas de cobre-níquel têm uma resistência muito boa à biocombustível e à corrosão marinha e possuem boa capacidade de fabricação. O cobre ganha mais força e resistência à corrosão quando o níquel é adicionado a ele.

Tabela 15 - Especificações equivalentes C71000

ESPECIFICAÇÕES	DESIGNAÇÕES
ISO	75CuNi25
Europa	75CuNi25Fe1Mn
UNS	C71300

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 16 - Composição química C71300

Categoria de aço	Cu	Sn	Al	Como	Ni	Fe	Manganês	Pb	Zn
C71300	Restante	-	-	-	23.5-26.5	0.20	1,0 máximos	0,05 máximo	1,0 máximos

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 17 - Propriedades Mecânicas C71300

Categoria de aço	Têmpera	Mpa da resistência à tração	Mpa da força de rendimento		Alongamento %	Expansão Exigência %	Dureza Rockwell B	
		Min	Min	Máximo	Min	Mino	Min	Máximo
C71300	061	295	103	-	40	11	69	
	H55	359	538	-	-	40	-	-

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

2.2.3.1.5 Liga 70% de cobre e 30% de níquel com manganês e ferro

A liga de níquel cobre C71500 "70/30" é a liga resistente à corrosão usada principalmente em ambiente de água salgada. A liga é a combinação de níquel, ferro e manganês que ajuda a manter uma boa resistência à corrosão e é comumente usada em válvulas e componentes de bombas.

Tabela 18 - Especificações equivalentes C71500

ESPECIFICAÇÕES	DESIGNAÇÕES
ISO	70Cu30Ni
Europa	70CuNi30Fe1Mn0,7Fe
ASTM	C260
UNS	C71500

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 19 - Especificações equivalentes C71500

Categoria de aço	Cu	Sn	Al	Como	Ni	Fe	Manganês	Pb	Zn
C71500	Restante	-	-	-	29.0-33.0	0.5-1.0	1,0 máximos	0,05 máximo	1,0 máximos

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Tabela 20 - Especificações equivalentes C71500

Categoria de aço	Têmpera	Mpa da resistência à tração	Mpa da força de rendimento		Alongamento %	Dureza Brinell (HB)	Tamanho de grão milímetro	
		Min	Min	Máximo	Min	Mino	Min	Máximo
C71500	061	330	120	-	62	65	0,01	0,045
	H55	850	540	-	3	160	-	-

Fonte: Adaptado do ASM Handbook, 1990; Metals Handbook, 1998; Francis, 1985.

Aplicações:

Aplicações Industriais: impulsores de bomba, tubos de trocadores de calor, tubos de evaporador, tubos de destilação, placas de condensador, frigoríficos, equipamentos de processo, componentes de condensadores, virolas, anéis de soldagem, mangueira de metal flexível, arame de solda, peças de caldeira, condensadores, mangas de hélice, trocador de calor componentes.

Aplicações Marítimas: flanges de água salgada, tubulação de água salgada, corpos de válvulas, serviço de água marinha, conexões, condensadores de água do mar, conexões de tubos de água salgada, caixas de água - aplicações de água salgada, corpos de bomba e peças internas - água do mar².

A Tabela 21, a seguir, apresenta as propriedades mecânicas de algumas ligas de cobre níquel.

Tabela 21 - Propriedades mecânicas de ligas cobre níquel

Liga	Composição	Limite de resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento	Alongamento	Dureza Brinell (%)	Limite de resistência à fadiga (MPa)
704	93,5Cu 5Ni 1Fe 0,5 Mn	280 - 320	90 - 350	45 - 10	60 - 100	95 - 190
706	88,5Cu 10Ni 1Fe 0,5 Mn	320 - 420	120 - 380	38 - 12	65 - 120	95 - 150
-	79,7Cu 20Ni 0,3 Mn	340 - 460	150 - 420	40 - 12	80 - 135	240
710	78,3Cu 20Ni 0,7Fe 1Mn	340 - 470	150 - 420	40 - 14	80 - 130	120 - 235
-	74,7Cu 25Ni 0,3 Mn	370	160	42	85	275
715	68,7Cu 30Ni 0,3Fe 1Mn	360 - 520	150 - 450	42 - 16	85 - 145	140 - 245
-	54,7Cu 44Ni 0,3Fe 1Mn	480 - 700	200 - 550	45 - 5	95 - 165	290

Fonte: ASM Handbook, 1990.

Liga C71500 (Cu-30Ni) tem a melhor resistência geral à corrosão aquosa de todos os comercialmente importantes ligas de cobre, mas C70600 (Cu-10Ni) é frequentemente selecionado porque oferece boa resistência a baixo custo. Ambos estas ligas, embora adequadas para aplicações na indústria química, têm sido mais amplamente utilizadas para condensadores tubos e trocadores de calor em sistemas de recirculação de vapor. Eles são superiores aos cobsres e outras ligas de cobre. Resistindo a soluções ácidas e são altamente resistentes ao SCC e à corrosão do impacto (ASM Handbook, 1998).

Os testes de corrosão são ferramentas importantes para uma variedade de tarefas que podem variar muito ao longo da vida de um Sistema. A seguir, um breve resumo sobre os ensaios realizados.

² Fonte: <https://www.shree-extrusions.com/copper-alloy-nickels.html>.

2.3 ENSAIO GRAVIMÉTRICO - PERDA DE MASSA

A determinação da taxa de corrosão por perda de massa é o mais simples e difundido método de monitoramento da corrosão utilizado. Consiste na introdução de corpos de prova de materiais similares aos que se deseja avaliar, em regiões cuja corrosividade é representativa do sistema (FÓFANO, 1999).

Segundo De Paula Nunes (2007), os cupons de perda de massa são altamente usados pela indústria para se obter de maneira bastante simples as taxas de corrosão em tubulações e equipamentos fabricados em aço carbono. Permite também obter informações a respeito da morfologia do processo corrosivo e natureza dos depósitos.

Normalmente os corpos de prova são submetidos a duas análises: a primeira é visual, quando se busca caracterizar qualitativamente o tipo de corrosão (uniforme, localizada) e a segunda, de caráter quantitativo, que permite a determinação da taxa de corrosão por medição da perda de massa (diferença entre a massa inicial e a final do corpo de prova, ou seja, antes de sua instalação e após remoção).

Os ensaios gravimétricos avaliam a velocidade de corrosão pela determinação da perda de massa do material quando imerso no meio corrosivo. Antes de efetuar o cálculo da perda de massa, deve-se proceder corretamente com a limpeza do corpo de prova (GENTIL, 2011).

Como a variação de massa sofre influência da área exposta e do tempo de imersão, essas duas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão. Há, também, a possibilidade de expressar essa taxa em função da profundidade ou penetração do ataque. Algumas unidades usadas para expressar a taxa de corrosão são: miligramas por decímetro quadrado por dia, gramas por metro quadrado por dia, polegada por penetração por ano, milímetro por ano, gramas por metro quadrado por ano, milésimo de polegada de penetração por ano, entre outras (GENTIL, 2011).

Os valores de taxas de corrosão de diferentes materiais apresentados em Tabelas devem servir apenas de referência, visto que parâmetros como tratamento térmico, estado da superfície, limpeza, ação conjunta dos diversos meios corrosivos presentes em campo e considerações operacionais não são levadas em consideração. Assim, um estudo detalhado deve ser conduzido a fim de se determinar as taxas corretas (GENTIL, 2011).

Na presente pesquisa serão respeitadas as práticas, os métodos e os parâmetros recomendados pela norma ASTM G31-72 (1999) - ASTM G1-90 (referência) e NACE TM0169 (idem), que tratam sobre os ensaios laboratoriais de corrosão em metais por imersão.

Assim sendo, a taxa de corrosão pode ser calculada pela equação e com base na Tabela 22, a seguir:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(\text{massa antes da exposição} - \text{massa após exposição}) \cdot K}{\rho \cdot t \cdot s}$$

Onde:

- Taxa de corrosão: mm/ano;
- Diferença de massa: grama;
- K: Constante (mm/ano), ver a Tabela 22;
- ρ : Massa específica (g/cm^3);
- t: Tempo da exposição (horas)
- s: Área exposta do cupom (cm^2).

Tabela 22 - Valores para a Constante K (adaptada da norma ASTM G 31-72, 1999)

Unidade de taxa de corrosão	Valor da constante K
Grama por metro quadrado ($\text{g/m}^2 \text{ h}$)	$1,00 \times 10^4$
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 \times 10^6$
Milímetros por ano (mm/ano)	$8,76 \times 10^4$
Micrômetros por ano ($\mu\text{m/ano}$)	$8,76 \times 10^7$
Miligramas por decímetro quadrado por ano (mda)	$8,76 \times 10^8$

Fonte: ASTM G 31-72, 1999

A partir do cálculo da taxa de corrosão é possível então classificar a corrosividade do meio estudado conforme classificação NACE RP 0775 (2005) a qual será detalhada no capítulo seguinte.

Tabela 23 - Critério para avaliação da corrosividade, segundo a NACE

Potencial de Corrosividade	Taxa Uniforme (mm/ano)
Severo	$>0,125$
Moderado	$0,025 \text{ a } 0,125$
Baixo	$<0,025$

Fonte: NACE RP 0775, 2005.

Esse método é comumente utilizado como referência (padrão de calibração) para outras técnicas de monitoração de corrosão, como a Resistência à Polarização Linear (FÓFANO, 1999).

O tempo de exposição em campo deve ser definido em função do grau de corrosividade do meio. O tempo médio mínimo pode variar de 3 a 6 meses de exposição. No entanto, Gentil (2011) sugere que em ensaios laboratoriais quando a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, pode-se manter constantes as condições do ensaio e reduzir a duração dos experimentos, para se obter resultados mais rápidos.

2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS AO ESTUDO DA CORROSÃO

O Manual de Testes e Padrões de Corrosão (BABOIAN, 2005), subdivide o laboratório testes de corrosão em quatro categorias: testes de gabinete, testes de imersão, testes de alta pressão / alta temperatura e testes eletroquímicos. Enquanto estas quatro categorias representam diferentes conjuntos de condições de processos de corrosão, somente os testes eletroquímicos amplificam o impacto dos processos de corrosão. A principal razão pela qual isso é possível, é que todos os testes eletroquímicos usam algum modelo fundamental da cinética dos eletrodos, associada aos processos de corrosão para quantificar as taxas de corrosão. A amplificação dos sinais elétricos gerados durante estes testes, permitiu medições muito precisas e sensíveis a serem realizadas.

2.4.1 Curvas de Polarização

Segundo Dutra (2011) as informações importantes sobre intensidade e morfologia dos processos ocorridos na região de interface entre o metal e a solução podem ser fornecidas através das curvas de polarização. Neste processo o potencial aplicado exerce a função de uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que por sua vez podem comportamento anódico ou catódico.

Al-Hashem e Carew (2002), utilizaram o ensaio eletroquímico experimentalmente para estudos e análise de corrosão sobre ligas de cobre, também em água do mar.

A variação do potencial de um eletrodo causada pela passagem de uma corrente elétrica e também denominada de polarização. A medida inicial da polarização tem como origem o potencial de repouso do eletrodo em causa. Se a variação ocorrer no sentido positivo, define-se que a polarização é anódica e, se esta variação for no sentido negativo, a polarização será catódica. Assim é possível afirmar que a polarização está associada à intensidade e ao sentido da corrente elétrica em circulação no sistema (DUTRA; NUNES, 2011).

Segundo Shreir (2000) apesar de apresentar algumas limitações este método proporciona algumas vantagens tais como monitorar rapidamente taxas de corrosão instantâneas; além disso, pequenas as alterações de potencial requeridas durante a realização dos ensaios não geram perturbações significativas no sistema. Assim, é possível afirmar que o método é capaz de medir com precisão taxas de corrosão alta e baixa, podendo ser utilizado como uma ferramenta de laboratório para desenvolvimento de pesquisas.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conforme descrito na Figura 20 permitindo o levantamento de uma curva de polarização e fornecendo, assim, o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003).

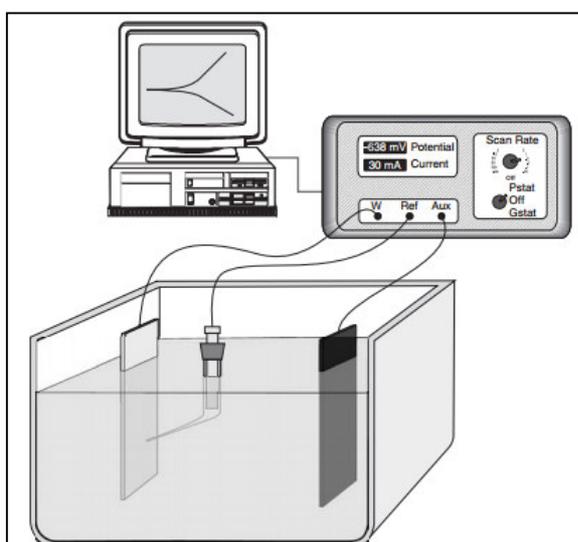


Figura 20 - Instrumentação eletroquímica para realizar medições em potenciostato

Fonte: Roberge, 2008.

Informações importantes são obtidas a partir das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica.

Segundo Mennucci (2006) devido a equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização deverão ser apresentadas num diagrama E vs. $\log i$. Para obtenção do valor de i_{corr} , é necessário realizar a extrapolação da reta de Tafel até o (E_{corr}), conforme indicado na Figura 21.

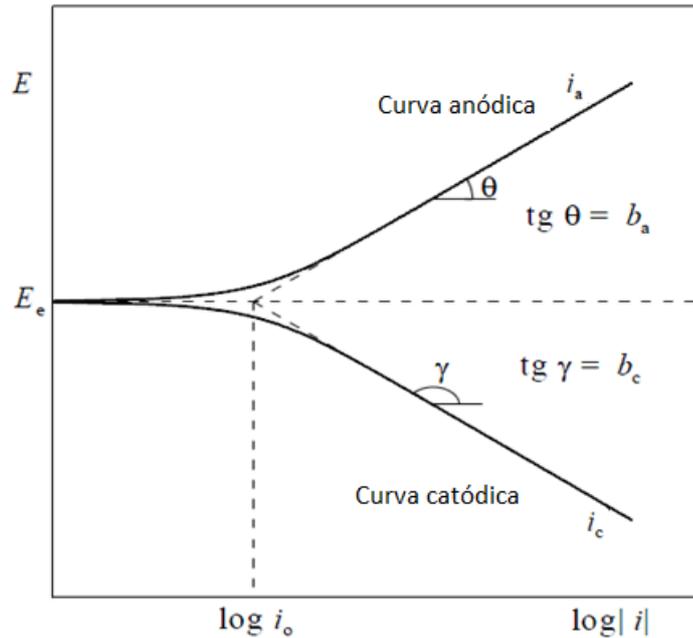


Figura 21 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca

Fonte: Woly nec, 2003.

Nas indústrias o maior interesse em mensurar a taxa de corrosão está relacionado com o monitoramento da corrosão, isso permite acompanhar as variações da corrosividade nos diferentes meios, e podem ser controladas por meio de ajuste da composição ou adição de inibidores de corrosão. Portanto, não há interesse em saber qual valor exato da taxa de corrosão, mas sim, de sua variação. Assim, acompanhar o valor de R_p é suficiente e, caso este diminua, significa que a corrosividade do meio aumentou (BARDAL, 2004; WOLYNEC, 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado a metodologia e a descrição dos materiais utilizados, para desenvolvimento dos experimentos, cujos resultados são analisados e comentados no capítulo 4.

São utilizados diversos corpos de prova, identificados com a abreviação de CP, confeccionados em liga de cobre e níquel, também conhecido como liga de cuproníquel para o desenvolvimento das seguintes etapas experimentais desta análise:

- a. **Ensaio gravimétrico** (também conhecido como “perda de massa”), estáticos e dinâmicos, onde é possível analisar os efeitos da corrosão do CP exposto ao fertilizante nitrogenado ao longo do tempo, e assim determinar a taxa de corrosão.
- b. **Ensaio eletroquímico**, onde é possível analisar os efeitos da corrosão eletroquímica do CP exposto ao fertilizante nitrogenado, e assim determinar as curvas de polarização para obtenção dos parâmetros eletroquímicos.

A seguir, será detalhado todo o procedimento na avaliação dos corpos de prova (CP) confeccionados em liga de cuproníquel submetidos a solução salina com adições de fertilizante nitrogenado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Energia, Materiais e Meio Ambiente (LEMMA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense, bem como no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense.

3.1 CONFECÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA DE LIGA CUPRONÍQUEL

O material utilizado para confecção dos corpos de prova (CP) utilizados neste estudo foi a liga cuproníquel constituída de 90% de cobre e 10% de níquel, podendo conter ferro de 1% a 1,4% e manganês no máximo de 1,0%. Esta liga é enquadrada na Norma ASTM B171 / B171M-12 (ASTM, 2012) como C 70600. As amostras foram retiradas de um tubo de Ø25 x 2,0 mm. A composição do tubo é mostrada na Tabela 24.

Tabela 24 - Composição (% em massa) de um tubo de liga de cuproníquel 90/10

Ni	Fe	Mn	C	Pb	S	P	Cu
10,4	1,51	0,59	0,009	<0,001	0,002	0,002	Bal.

Fonte: Adaptado de MA et al., 2015.

A Norma NACE RP0775-2005 (NACE *International*, 2005) traz recomendações acerca da preparação de cupons de corrosão. Basicamente, o procedimento de fabricação deve ser tal que preserve as características metalúrgicas do material de fabricação. Atenção deve ser tomada para a não introdução de tensões mecânicas na estrutura por quaisquer técnicas de conformação e acabamento superficial utilizadas na fabricação. A exposição do material a temperaturas elevadas deve também ser evitada. Por este motivo, a utilização de ferramentas que causariam aumento extremo de temperatura no material foi evitada, utilizando-se apenas serra manual para recorte dos corpos de prova.

Os corpos de prova utilizados nos experimentos foram retirados de um tubo de cobre e confeccionados com as dimensões aproximadas de: comprimento: 30,0 mm; largura: 15,0 mm e espessura de 2,0 mm conforme mostra a Figura 22. Porém, como não foi possível assegurar dimensão precisa, todos os corpos de prova foram medidos ao longo do experimento.

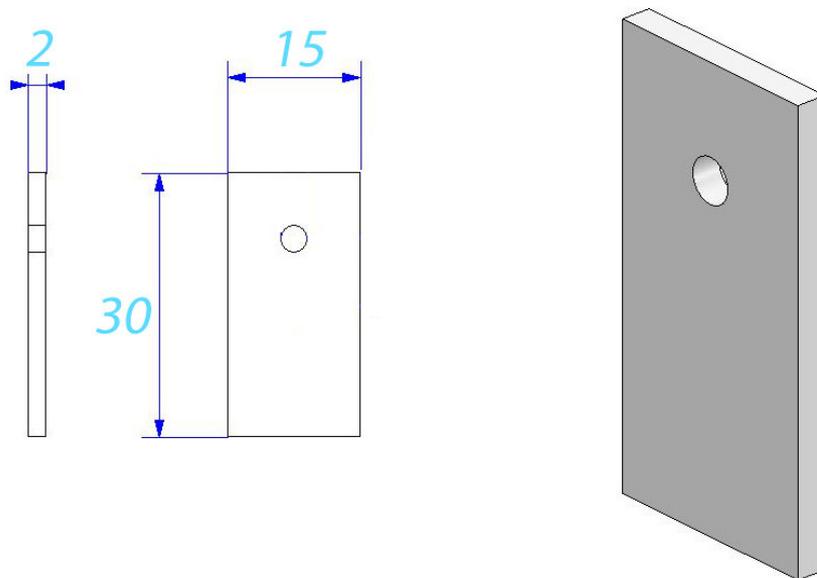


Figura 22 - Esquema do corpo de prova utilizado nos ensaios gravimétricos

Fonte: Autor

Os corpos de provas foram obtidos através de cortes em chapas de tubo de cuproníquel, utilizando ferramentas manuais como serras, alicates, morsas e régua. Após cortados nos tamanhos desejados, os mesmos foram perfurados com furadeira manual, para possibilitar a fixação dos mesmos durante os experimentos, conforme apresenta a Figura 23.

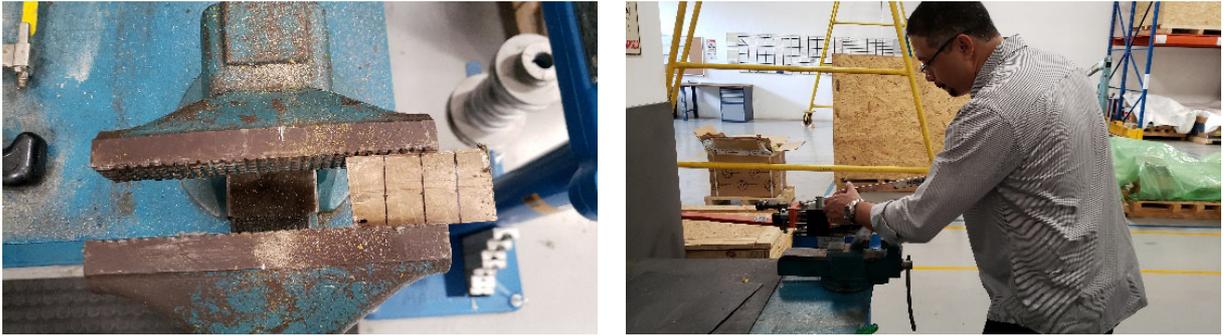


Figura 23 - Preparação dos corpos de prova

Fonte: Autor

Todos os corpos de prova foram previamente tratados através do lixamento com quatro lixas de diferentes granulações comerciais, sendo estas de 80, 120, 180 e 320, a fim de garantir a homogeneidade da superfície metálica, e serem mais facilmente comparados ao longo do tempo, conforme mostram as Figuras 24 e 25. As amostras cortadas previamente foram cuidadosamente lixadas com o grão apropriado em uma direção, depois em 90° daquela direção até que os primeiros arranhões desaparecessem, depois voltando a direção original. Esse procedimento garantiu a remoção das superfícies originais e forneceu uma superfície com uma rugosidade adequada para os ensaios. Papéis abrasivos foram usados apenas uma vez e depois descartados.



Figura 24 - Imagem dos CPs, antes do tratamento superficial

Fonte: Autor



Figura 25 - Imagem dos CPs, depois do tratamento superficial

Fonte: Autor

Em seguida foram lavados com água deionizada, desengordurados com álcool etílico e acetona, secados em estufa.

Após atingirem a temperatura ambiente, os corpos de prova foram pesados com balança de precisão de quatro casas decimais.

Para evitar contaminar a superfície dos corpos de prova, bem como causar algum dano superficial que influenciasse de alguma forma a corrosão superficial das amostras, para identificação dos corpos de prova, foram utilizadas etiquetas de papel plastificado, sempre com o cuidado de evitar qualquer tipo de exposição com os corpos de prova.

3.2 REAGENTES USADOS NOS ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O meio corrosivo utilizado nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (% em massa) contendo, respectivamente, 800 mg e 400 mg, respectivamente de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e cloreto de cálcio ($CaCl_2$). O pH foi fixado entre 7,2 - 8,0 com hidróxido de sódio.

As adições de fertilizante nitrogenado na solução salina foram feitas com uma solução de nitrato duplo de sódio e potássio, formada por 15% de Nitrogênio (N) e 14% de Óxido de Potássio (K_2O), em formato mineral simples. Em proporção de 1%, 3% e 5% em massa.

3.3 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA (ENSAIO GRAVIMÉTRICO)

O ensaio constou, essencialmente, de duas etapas, onde foram analisados o desempenho dos corpos de prova em um estado estático e outro dinâmico.

No caso do ensaio gravimétrico estático, os ensaios foram realizados com a colocação dos CP em recipientes de polietileno com capacidade de 100 mL onde os corpos-de-prova ficaram imersos completamente, nas soluções salinas de 3,5% de NaCl, com adição do fertilizante nitrogenado, em 3 proporções diferentes: 1%, 3% e 5% em temperatura e pressão ambiente, com tempo de exposição de 15, 30 e 60 dias, de forma completamente estática (Figuras 26 e 27).

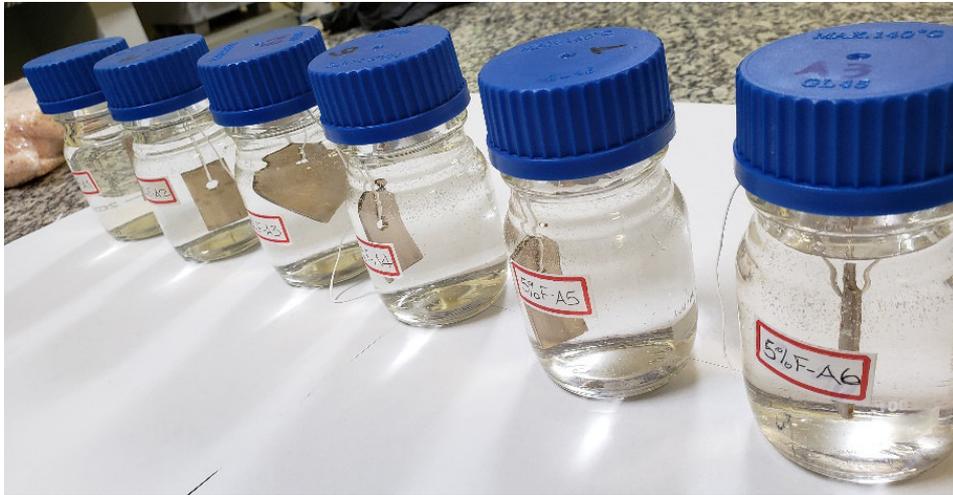


Figura 26 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina

Fonte: Autor

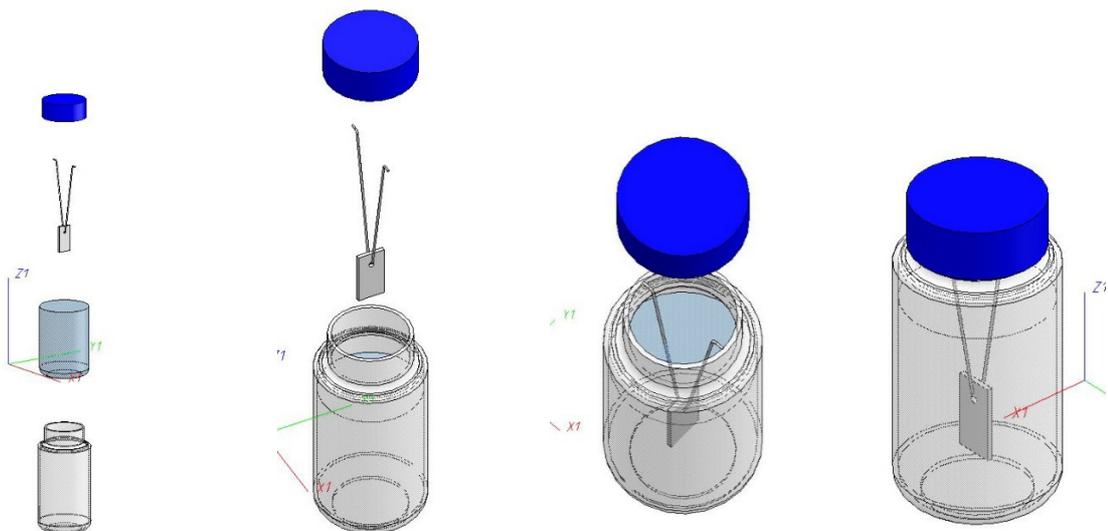


Figura 27 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina

Fonte: Autor

Em cada etapa de análise dos corpos de prova, os CPs foram lavados com água destilada deionizada, álcool etílico e/ou acetona, secos com ar quente em estufa, sempre realizando controle dimensional. Após a secagem e a temperatura ambiente, os CP foram novamente pesados na mesma balança analítica e fotografados.

No caso do ensaio gravimétrico dinâmico, os ensaios foram realizados com a colocação dos CPs em recipientes de plástico com capacidade de 55 litros, onde foram carregados com 40 litros de solução salina sintética de 3,5% de NaCl, contendo adição de fertilizante nitrogenado, com uma solução de nitrato duplo de sódio e potássio, formada por 15% de Nitrogênio (N) e 14% de Óxido de Potássio (K_2O), em formato mineral simples com proporção de 5% (50 mg/L) em temperatura e pressão ambiente, com tempo de exposição de 15, 30 e 60 dias, escolha justificada como sendo a situação mais crítica do presente ensaio.

Um sistema de circulação contínua foi montado no recipiente de plástico, através de uma bomba submersa, e para manter a taxa de oxigenação constante, foi utilizado a injeção de ar comprimido por um compressor de ar, visando assim, replicar condições mais próximas a da simulação de um ambiente marítimo, criando condições mais agressivas.

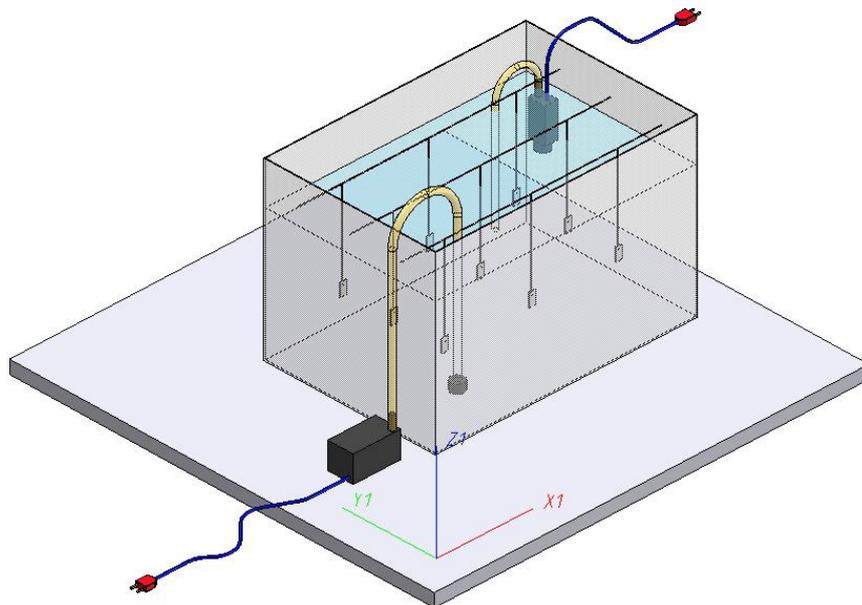


Figura 28 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico dinâmico em solução salina

Fonte: Autor

Seguindo o mesmo procedimento adotado no teste gravimétrico estático, todos os corpos de provas usados neste estudo, tiveram suas dimensões registradas, com dimensões

gerais aproximadas de 2 mm de espessura, 35 mm de comprimento e 15 mm de largura, conforme mostra Figura 22.

Todos os corpos de prova foram devidamente tratados antes de iniciar o experimento, lixados com lixas contendo 3 tipos diferentes de granulações, isto é, 150, 320 e 400, com o objetivo de garantir a homogeneidade superficial, bem como retirar qualquer resíduo e deixar a superfície limpa de gorduras ou corrosão indesejada para influenciar nos resultados na superfície do metal. Na sequência, os mesmos foram lavados abundantemente com água deionizada, depois banhados com álcool etílico e/ou acetona, e por fim secados em estufa, sempre se utilizando de luvas para manuseá-los e assim evitar possível contaminação.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, aproximadamente em torno de 25 °C, e pressão atmosférica constante, e não houve a substituição do meio corrosivo ao longo do tempo. Para o ensaio dinâmico, foram utilizados 9 corpos de provas, que foram totalmente imersos na solução corrosiva, utilizando fios de teflon, conforme Figura 29.

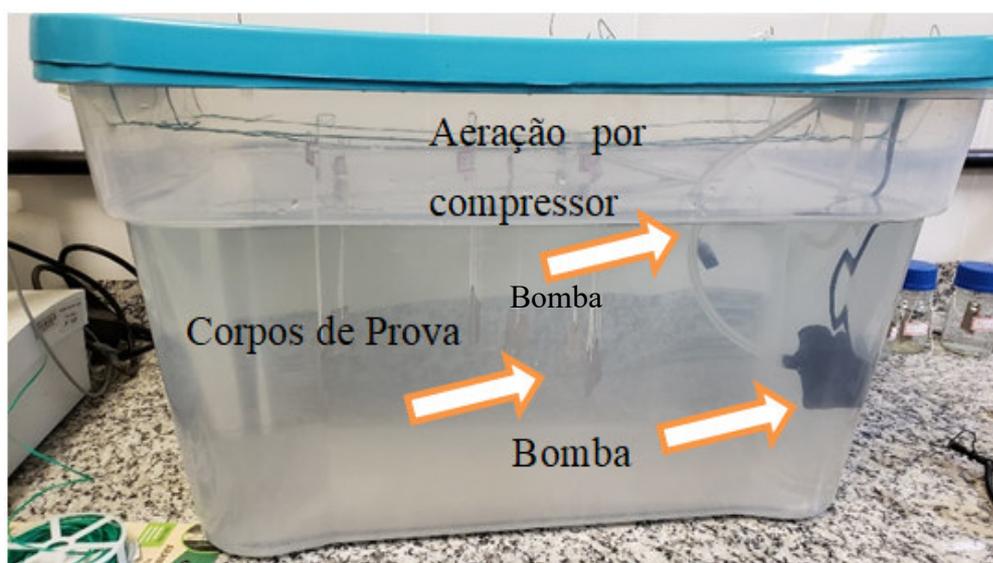


Figura 29 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina aerada

Fonte: Autor

Em cada etapa de análise dos corpos de prova, os CP foram lavados com água deionizada, álcool etílico e/ou acetona, secos com ar quente em estufa, sempre realizando controle dimensional. Após a secagem e a temperatura ambiente, os CP foram novamente pesados na mesma balança analítica e fotografados.

As taxas de corrosão foram calculadas em mm/ano conforme estabelecido na norma ASTM G1-03 (ASTM, 2011) baseando-se na área inicial total da superfície do corpo de prova e a massa perdida durante o teste utilizando a equação:

$$TC = \frac{K.W}{A.t.\rho}$$

Onde:

TC = Taxa de corrosão, em mm/ano;

K = constante (para mm/ano = $8,76 \times 10^4$);

W = perda de massa, em g;

A = área, em cm^2 ;

t = tempo de exposição, em horas;

ρ = massa específica, em g/cm^3 (para a liga foi utilizado o valor de $8,9 \text{ g/cm}^3$).

A partir do cálculo da taxa de corrosão da liga cuproníquel é possível classificar a corrosividade do meio estudado conforme é apresentado na Tabela 25.

Tabela 25 - Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

(NACE RP 07-75, NACE 2005).

3.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.4.1 Preparação dos corpos de prova

Corpos de prova foram retirados e preparados de um tubo comercial em liga cuproníquel 90/10. Chapas de aproximadamente $1,0 \times 1,0 \text{ cm}$ foram preparadas para os testes eletroquímicos, sendo lixadas em uma série de lixas da maior gramatura para a menor gramatura, em seguida enxaguando com água deionizada por três vezes, imerso em acetona, depois em banho ultrassônico para desengorduramento e depois secagem com fluxo de ar quente. Os cupons preparados foram então imediatamente armazenados em um dessecador antes do uso.

3.4.2 Eletrólito

A mesma solução de 3,5% (em massa) de NaCl e Fertilizante Nitrogenado foi utilizada como eletrólito. O fertilizante foi usado nas concentrações de 1%, 3% e 5% (em massa).

3.4.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica

O ensaio potenciodinâmico foi realizado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) - UFF, onde todas as amostras analisadas passaram por preparação das superfícies através de lixas granulométricas variando de 80, 110, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200#, conforme mostram as Figuras 30 a 33.



Figura 30 - Preparação do corpo de prova

Fonte: Autor



Figura 31 - Preparação do corpo de prova

Fonte: Autor

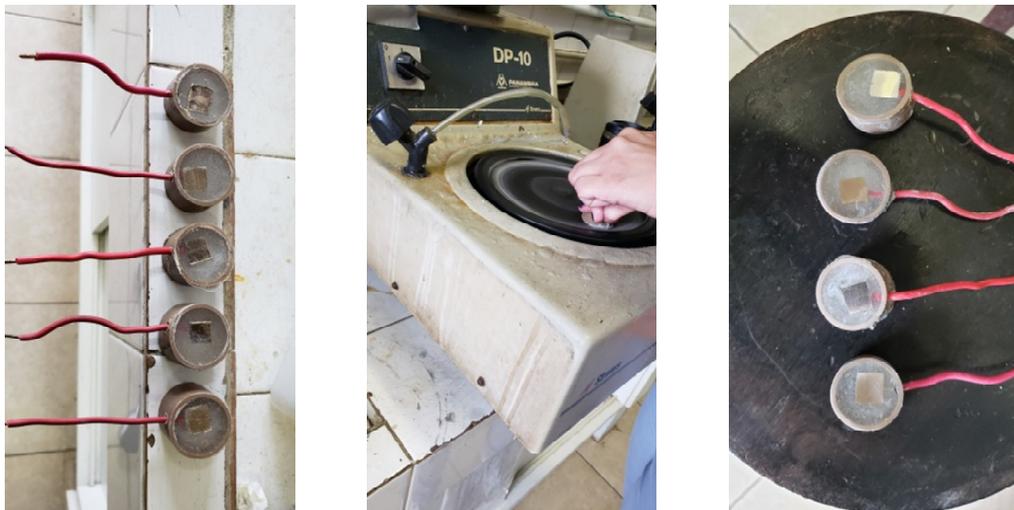


Figura 32 - Preparação da superfície final dos CPs para os ensaios eletroquímicos

Fonte: Autor



Figura 33 - Detalhe do embutimento do corpo de prova

Fonte: Autor

O corpo da célula é em vidro com capacidade para 200 mL. A tampa, construída em Teflon (PTFE), possui orifícios para os eletrodos e saída de gases. A célula eletroquímica empregada consiste de um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), conforme mostra o esquema da Figura 34.

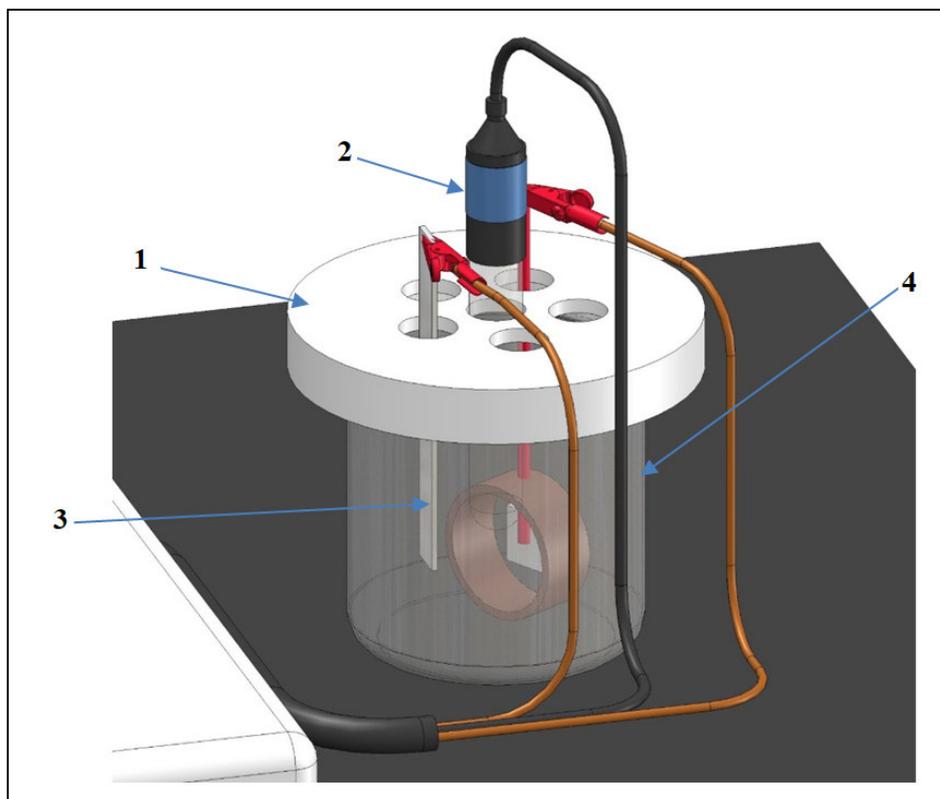


Figura 34 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica. 1 - Célula eletroquímica; 2 - Eletrodo calomelano saturado (SCE); 3 - eletrodo de referência (platina); 4 - Eletrodo de trabalho (corpo de prova)

Fonte: Autor

O equipamento utilizado para realização do ensaio de polarização potenciodinâmica, foi um potenciostato galvanostato μ Autolab®Type III, conectado a um microcomputador, conforme mostrado na Figura 35, juntamente controlado com o programa Omni Lab Pro (versão 7.1).

Todas as medidas foram repetidas pelo menos três vezes para garantir uma boa reprodutibilidade. Os dados obtidos foram analisados usando o software Origin Lab Pro (versão 7.1).

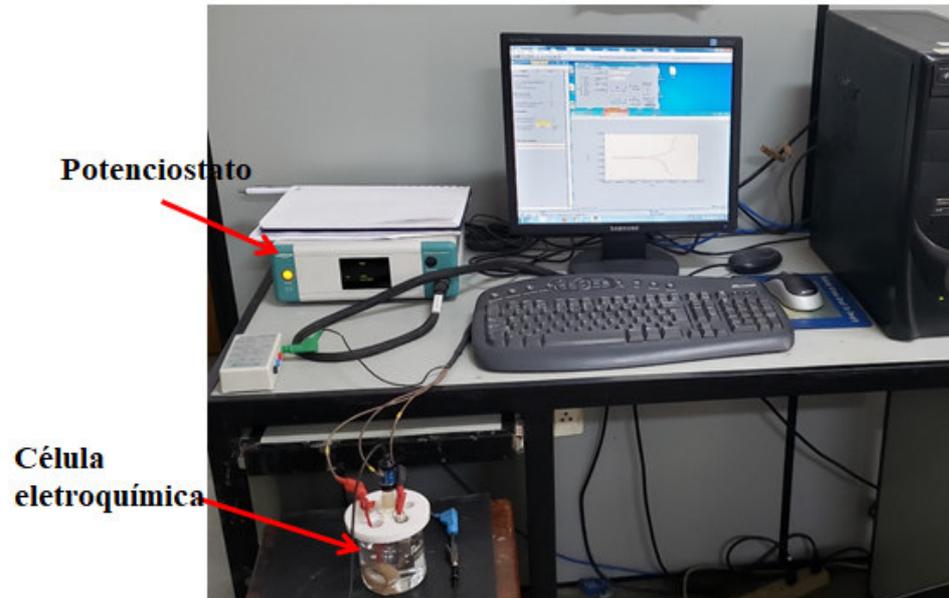


Figura 35 - Ensaio eletroquímico

Fonte: Autor

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos referentes à liga cuproníquel (90-10) em água do mar sintética com adições de fertilizante nitrogenado.

4.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS

4.1.1 Ensaio Estático

Conforme descrito na metodologia, os cupons da liga de cuproníquel foram ensaiados estaticamente durante o período de 2 meses (15, 30 e 60 dias), tendo como eletrólito solução salina com adições de fertilizantes nitrogenados nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa. Os resultados das médias dos corpos de prova de perdas de massa (mg/cm^2) e da taxa de corrosão (mm/ano) por ano são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 36 e 37.

Os corpos de prova foram submetidos a solução salina na concentração de 3,5% de NaCl, em temperatura ambiente. Após permanecerem no período de 15, 30 e 60 dias apresentaram as seguintes diferenças de massa em uma taxa de mg/cm^2 , e finalmente a taxa de corrosão, em uma taxa de milímetros por ano, conforme mostram, a seguir a Figura 36 e os gráficos apresentados nas figuras a seguir.

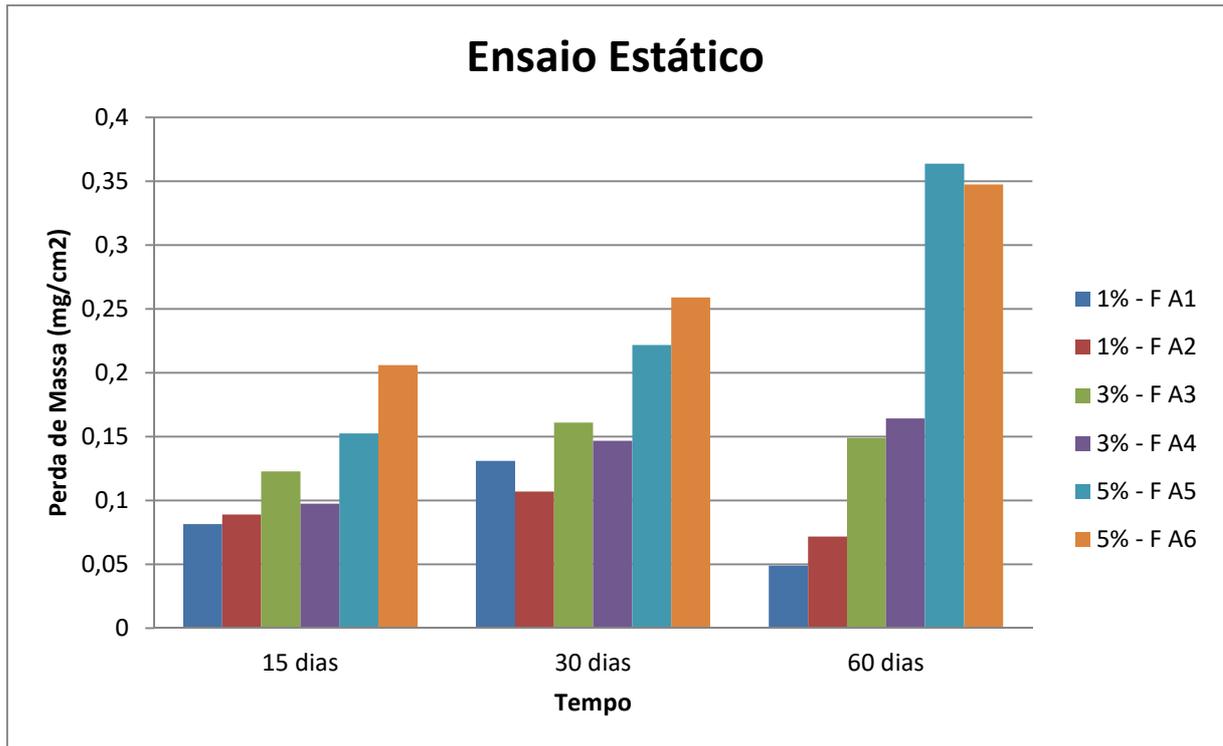


Figura 36 - Perda de massa dos corpos de prova no ensaio estático

Fonte: Autor

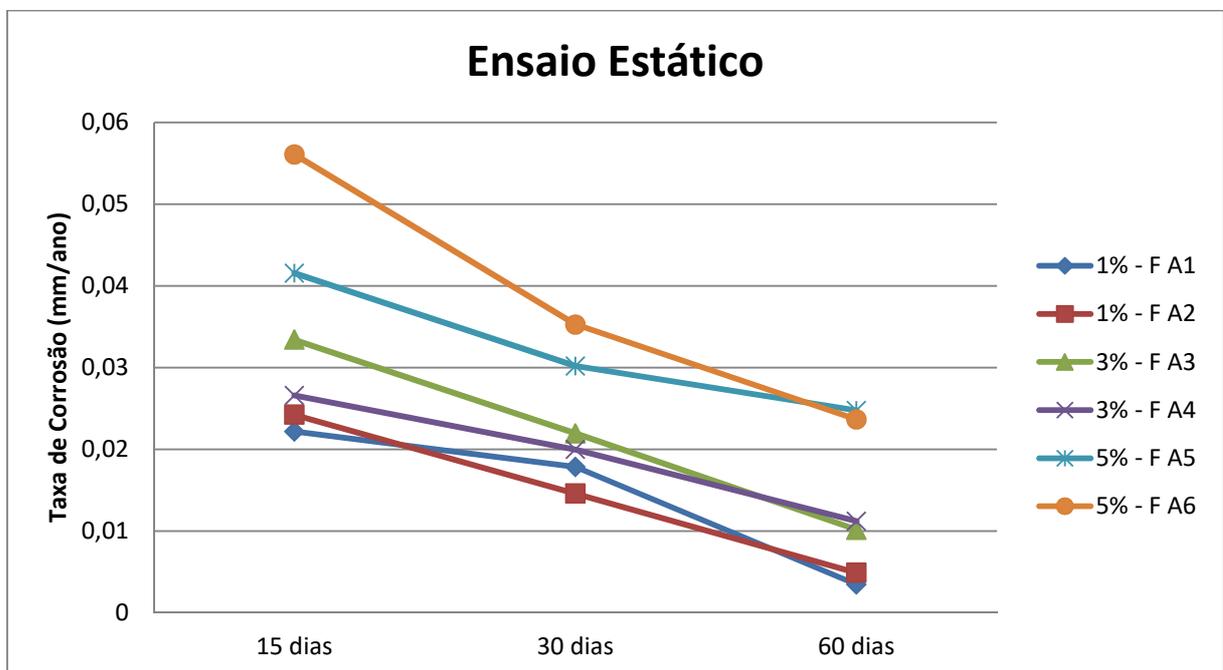


Figura 37 - Taxa de corrosão (mm/ano) dos corpos de prova no ensaio estático em solução salina com adição de fertilizante nitrogenado

Fonte: Autor

As Figuras 38, 39 e 40, a seguir, mostram os aspectos das superfícies dos corpos de prova removidos dos ensaios estáticos.

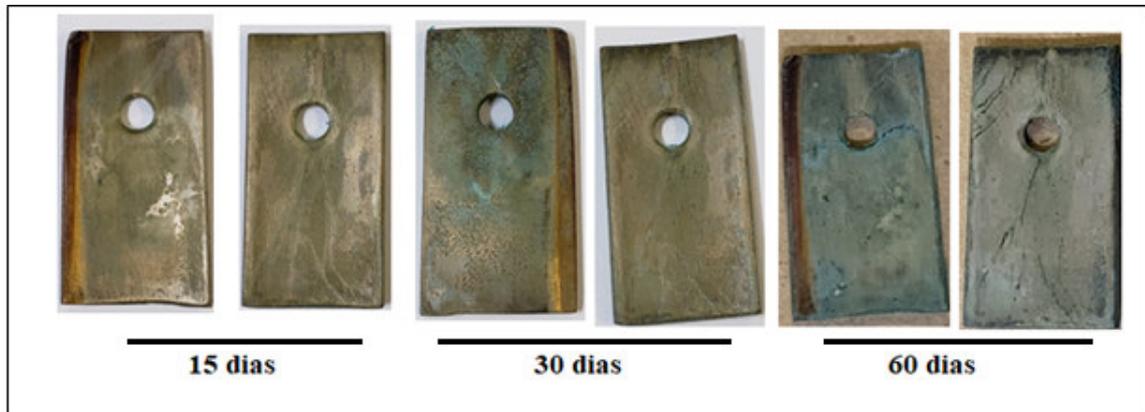


Figura 38 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 1% de fertilizante

Fonte: Autor

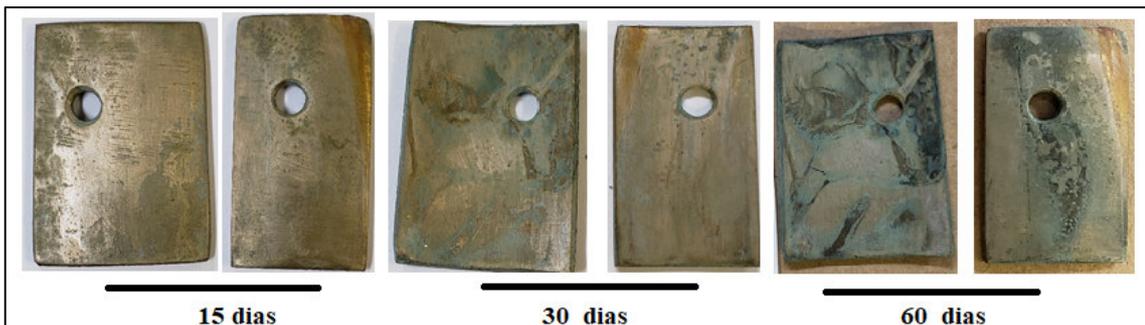


Figura 39 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 3% do fertilizante

Fonte: Autor



Figura 40 - Avaliação visual dos corpos de prova em solução salina sintética com adição de 5% do fertilizante

Fonte: Autor

Observa-se nas superfícies dos corpos de prova um ataque superficial, sem a presença de pites e alvéolos. Ressalta-se a possível ocorrência de corrosão por aeração diferencial na superfície do furo onde o corpo de prova é suspenso por um fio de teflon. Também, notou-se uma coloração esverdeada na superfície com aumento do tempo de imersão e com a maior adição de fertilizante.

As análises de difração de RX realizadas nos depósitos escuros aderentes à superfície dos corpos de prova revelam que são constituídos basicamente de óxido cuproso (Cu_2O) e traços de hidróxido cúprico - $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A formação deste óxido protetor, ou seja, a passivação desta superfície é confirmada pelos trabalhos de pesquisas desenvolvidos por Liberto et al. (2007), Mathiyarasu et al. (1999; 2001; 2002). Importante ressaltar que a adição do fertilizante a base de nitrato não alterou a formação da película de Cu_2O .

Os ensaios gravimétricos dos corpos de prova de cuproníquel mostraram que o aumento da concentração de fertilizante nitrogenado na solução salina e o aumento do tempo de imersão favorecem a perda de massa da liga de cuproníquel, cabendo as seguintes considerações:

- quanto maior a concentração de fertilizante adicionado à solução salina, embora não tão proeminente, maior é a taxa de corrosão;
- em todos os casos analisados foi identificado que com o passar do tempo as taxas de corrosão decaíram ao longo do tempo. Isso demonstra que para um sistema estático o ambiente é mais agressivo no início do período da imersão tornando-se menos intenso com o passar do tempo;
- segundo a Norma NACE-RP-07-05 (NACE, 2005), que estabelece a classificação de corrosividade (Tabela 26), para os casos com concentração de fertilizante nitrogenado em 1%, a corrosividade é considerada baixa, e já na concentração de 3% e 5% a corrosividade varia de baixa para moderada.

Tabela 26 - Classificação da taxa de corrosão com base na Norma NACE-RP-07-05

Taxa de Corrosão (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

Fonte: NACE, 2005, modificado.

4.1.2 Ensaio Dinâmicos

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência do tempo de exposição dos cupons expostos sob as mesmas condições, nos valores de taxa de corrosão uniforme. Os resultados obtidos para cupons de cuproníquel 90/10 submetidos ao ensaio dinâmico no período de 15 dias, 30 dias e 60 dias, em solução salina e adição de 5% de fertilizante nitrogenado são apresentados na Figura 41. Enquanto, na Figura 42 é apresentada a variação da taxa de corrosão em mm/ano e na Figura 43 é apresentada o aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio dinâmico.

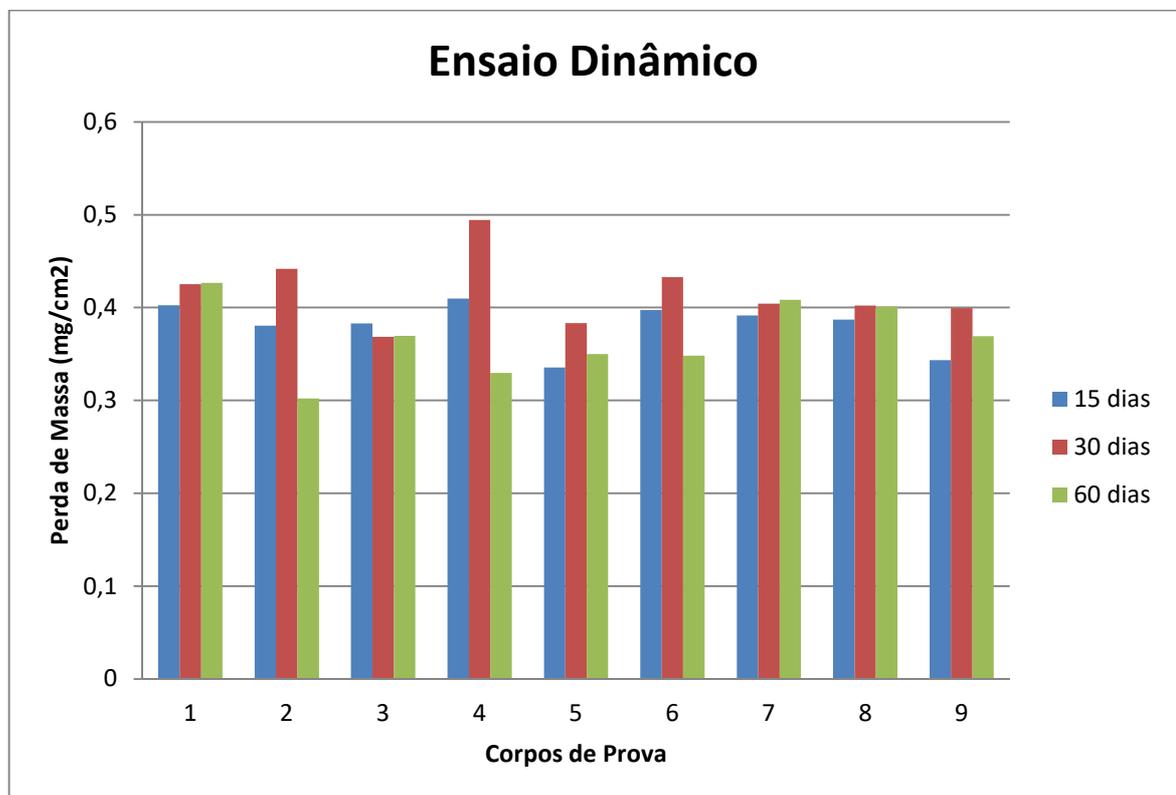


Figura 41 - Perda de massa dos corpos de prova no ensaio dinâmico com solução salina e adição de 5% de fertilizante nitrogenado

Fonte: Autor

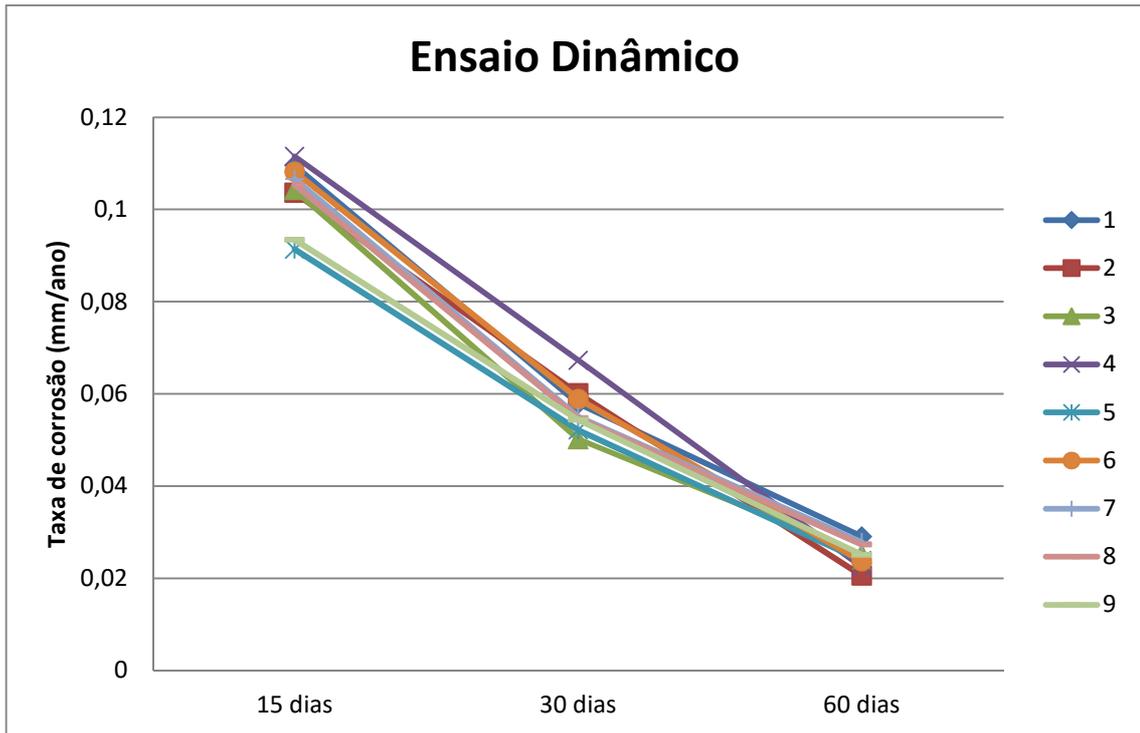


Figura 42 - Taxa de corrosão dos corpos de prova no ensaio dinâmico com solução salina e adição de 5 % de fertilizante nitrogenado

Fonte: Autor

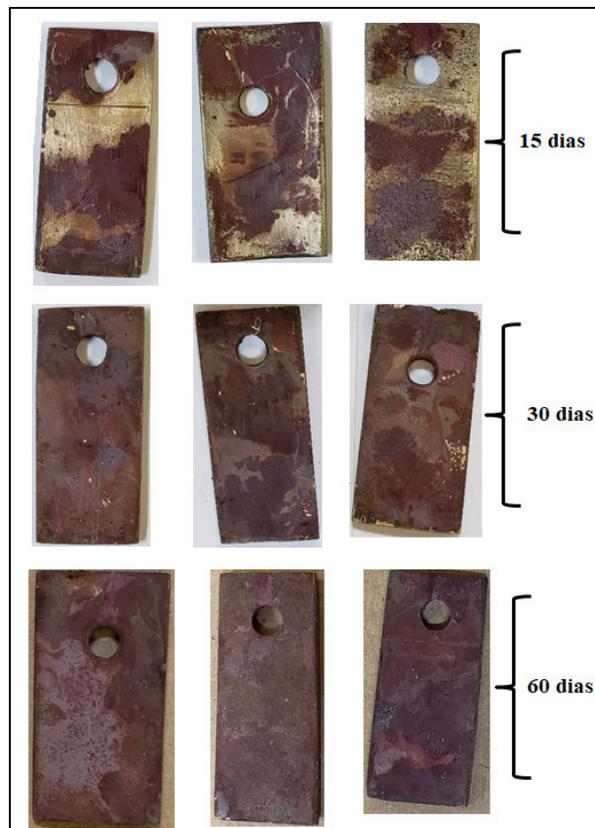


Figura 43 - Avaliação visual dos corpos de prova imersos no ensaio dinâmico em solução salina sintética com adição de 5 % do fertilizante

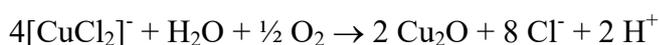
Fonte: Autor

Os ensaios gravimétricos dinâmicos dos corpos de prova de cuproníquel 90/10 mostraram que o aumento da concentração de fertilizante nitrogenado na solução salina e o aumento do tempo de imersão favorecem a perda de massa da liga de cobreníquel, cabendo as seguintes considerações:

- quanto maior a concentração de fertilizante nitrogenado adicionado à solução salina, maior é a taxa de corrosão;
- Após 60 dias de imersão os CPs apresentam, visualmente, uma degradação mais profunda, superior ao encontrado nas amostras utilizados nos ensaios gravimétricos estáticos, mesmo em concentração de igual proporção de fertilizante nitrogenado. Foi possível verificar uma coloração escura ao final do período de testes;
- em todos os casos analisados foi identificado que com o passar do tempo as taxas de corrosão decaíram ao longo do tempo. Isso demonstra que para um sistema estático o ambiente é mais agressivo no início do período da imersão tornando-se menos intenso com o passar do tempo;
- segundo a Norma NACE-RP-07-05 (NACE, 2005), que estabelece a classificação de corrosividade (Tabela 26), para os casos com concentração de 5% de fertilizante nitrogenado, a corrosividade varia de moderada para baixa;
- ocorreu um ataque localizado do tipo por aeração diferencial junto ao furo onde os CP são suspensos;
- Também foi observado ataque localizado nas bordas de alguns corpos de prova.

As análises de difratometria de RX realizada nas películas removidas dos corpos de prova mostraram que são constituídas basicamente pelo Cu_2O (LIBERTO et al. (2007); MATHIYARASU *et al.* (2002). Também foram identificados pela difração de RX traços de hidróxido cúprico - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e cloreto hidróxido cúprico - $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Ainda, segundo Mathiyarasu *et al.* (2002) a presença do oxigênio dissolvido na solução de cloreto de sódio favorece a formação da película passivadora de Cu_2O da liga de cuproníquel com base na seguinte reação:



Usando como referência o trabalho publicado por COELHO, 2018, assim como o artigo relacionado a este trabalho por MAINIER et al, 2019, os autores informam que os ensaios gravimétricos que foram realizados utilizando corpos de prova de cuproníquel, mostraram que o aumento da concentração de hipoclorito na solução salina e o aumento do

tempo de imersão favoreceram, assim como o fertilizado nitrogenado, a perda de massa da liga de cobreníquel.

Para os casos com concentração de 100 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L a corrosividade variou de moderada para baixa e já na concentração de 5000 mg/L a corrosividade variou de alta para moderada. MAINIER et al, 2019 ressalta ainda, que o aumento da concentração de hipoclorito de sódio provocou o aumento da formação de pites e alvéolos localizados na superfície metálica.

Observa-se também em trabalhos similares, como o citado anteriormente, que o aumento da taxa de corrosão é proporcional ao aumento da concentração da solução salina com a mistura corrosiva, seja o fertilizante nitrogenado, como o hipoclorito de sódio.

Em todos os casos analisados foi identificado que com o passar do tempo as taxas de corrosão decaíram ao longo do tempo. Isso demonstra que para um sistema estático o ambiente é mais agressivo no início do período da imersão tornando-se menos intenso com o passar do tempo

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios eletroquímicos de polarização conforme procedimentos descritos no capítulo 3. A Figura 44, a seguir, apresenta a curva de polarização em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente e sem borbulhamento de ar. Neste ensaio o potencial ficou na ordem de -450 mV diferentemente dos ensaios realizados com a adição de fertilizantes nitrogenados.

A Figura 45, representa as curvas de polarização em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente, sem borbulhamento de ar e com adições de 1, 3 e 5 % de fertilizante nitrogenado.

Observando-se as curvas da Figura 45, nota-se certa similaridade, parecendo que a adição do fertilizante nitrogenado, praticamente, não influencia a disposição e o contorno das curvas potenciométricas. Observa-se no trecho catódico (parte inferior da curva) que há uma tendência de a densidade de corrente aumentar com a sobretensão catódica sem, no entanto, definir claramente o trecho linear de Tafel. Nas sobretensões catódicas mais altas a densidade de corrente aumenta menos acentuadamente. No trecho anódico, primeiramente observa-se um comportamento passivo, com densidades de corrente da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} A/cm². O potencial em relação ao eletrodo padrão de calomelano fica restrito a -200 mv a - 300 mv.

Este ensaio eletrolítico tem as mesmas condições do ensaio estático, ou seja, sem agitação e borbulhamento de ar onde a única diferença está no tempo de ensaio. O ensaio de imersão foi de 15, 30 e 60 dias enquanto o tempo no ensaio para obtenção das curvas de polarização é de 1 hora.

De acordo com Babouri *et al.* (2015) ensaios eletroquímicos realizados com liga cuproníquel em solução de cloreto de sódio a 3,0% com tempos de exposição de 15 minutos a 90 minutos, o potencial eletroquímico em relação ao eletrodo de calomelano variou de -230 mv a -280 mv referendando os ensaios eletroquímicos executados com solução de NaCl com e sem adição de fertilizantes nitrogenados também ficou numa faixa entre -200 a -300 mV.

Segundo Ezuber *et al.* (2016) a formação de uma película protetora Cu₂O associada a uma outra camada do cloreto hidróxi de cúprico favorece a formação de uma película inerte reduzindo a densidade de corrente. A formação destas películas também é aceita por Mathiyarasu *et al.* (2002).

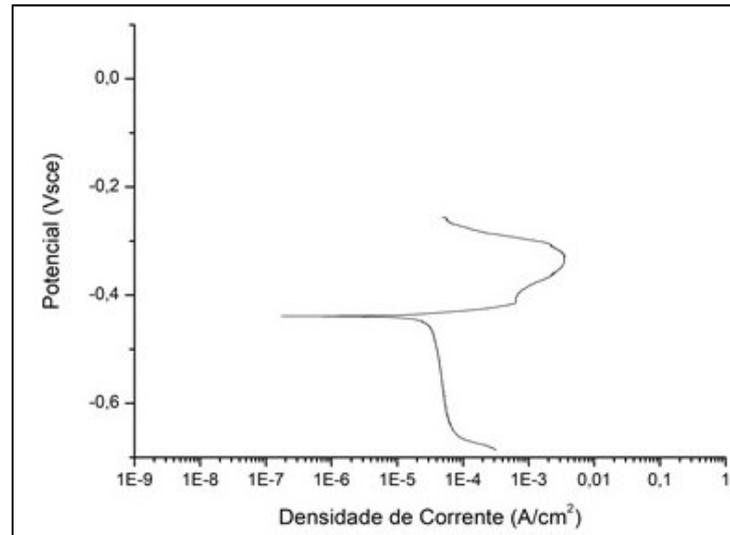


Figura 44 - Ensaio de polarização eletroquímica CP de cuproníquel 90/10 em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente e sem borbulhamento de ar

Fonte: Autor

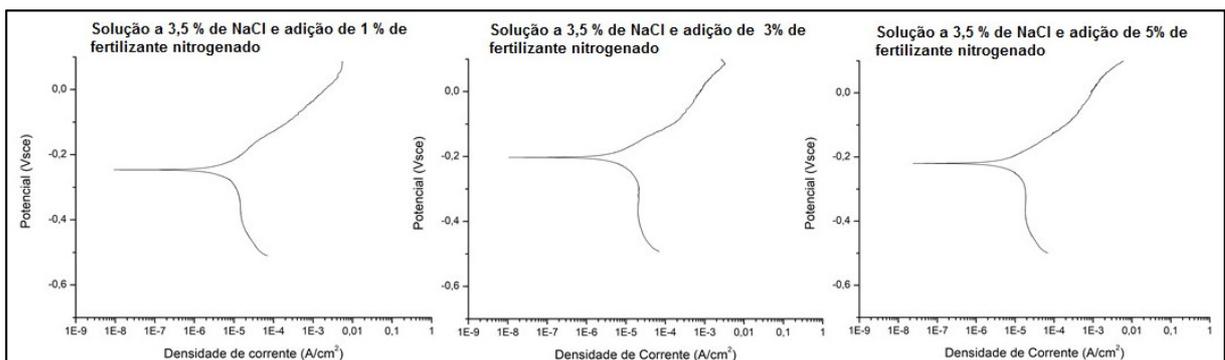


Figura 45 - Ensaio de polarização eletroquímica CP de cuproníquel 90/10 em solução a 3,5 % de NaCl, na temperatura ambiente, sem borbulhamento de ar adições, respectivamente, 1, 3 e 5 % de fertilizante nitrogenado

Fonte: Autor

Usando como referência o trabalho publicado por COELHO, 2018, assim como o artigo relacionado a este trabalho por MAINIER et al, 2019, ensaios eletroquímicos realizados nos respectivos trabalhos, também corroboraram os ensaios gravimétricos que se mostraram mais agressivos, a partir do nível de concentração de solução maior.

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com base nas referências bibliográficas e nos resultados dos ensaios laboratoriais conclui-se que:

- Embora a liga de cuproníquel com 90 % de Cobre e 10 % de níquel (especificação ASTM C70600) seja indicada para confecção de equipamentos e tubulações para sistemas de captação de água do mar e refrigeração, é possível esperar uma corrosão caso ocorra uma alta injeção de fertilizantes nitrogenados;
- Os ensaios de perda de massa da liga cuproníquel com solução salina, mostraram para os casos de injeção de fertilizantes nitrogenados nas concentrações de 1%, 3% e 5% em massa, a corrosividade varia de baixa para moderada;
- A formação de uma película de óxido cuproso (Cu_2O) identificado por difração de RX e alicerçado pelos ensaios laboratoriais mostra a passivação da superfície da liga cuproníquel;
- É fundamental monitorar os possíveis vazamentos de fertilizantes nitrogenados de estações industriais para preservar o ambiente e o homem;
- Apesar de sofrer corrosão no ambiente salino, o cuproníquel apresenta boa resistência a este processo corrosivo e pode ser considerado como o material mais indicado para aplicação em ambientes muito agressivos como, por exemplo, o sistema de captação de água do mar.

5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o mesmo tipo de análise para as ligas de cuproníquel com diferentes teores de níquel e cobre;
- Realizar o mesmo tipo de análise, incluindo avaliação microscópica ótica dos corpos de prova após os ensaios gravimétricos;
- Realizar o mesmo tipo de análise, incluindo análise metalográfica dos corpos de prova após ensaios de polarização;
- Desenvolver ensaios estáticos e dinâmicos utilizando água do mar contaminada com sulfeto de hidrogênio e compostos amoniacais.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA SISTEMA FIEP (Federação das Indústrias do Estado do Paraná). *Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados*, 2019. Disponível em <https://agenciafiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/> Acesso em: 14 out. 2019.

AL-FOZAN, Saleh A.; MALIK, Anees U. Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys. *Desalination*, v. 228, n. 1-3, p. 61-67, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408002324>. Acesso em: 15 fev. 2020.

AL-HASHEM, A; CAREW, J. *The use of electrochemical impedance spectroscopy to study the effect of chlorine and ammonia residuals on the corrosion of copper-based and nickel-based alloys in seawater*, *Desalination* 150, 2002, 255-262.

AMBIENTEBRASIL. *Vazamento de amônia em rio de Laranjeiras/SE mata cerca de 3 toneladas de peixes*, 23/10/2008, Disponível em <https://noticias.ambientebrasil.com.br/clipping/2008/10/23/41471-vazamento-de-amonia-em-rio-de-laranjeirasse-mata-cerca-de-3-toneladas-de-peixes.html>. Acesso em: 28 fev. 2020.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Estatísticas*, 2013. <http://www.anda.org.br/>. Acesso em: 28 fev. 2020.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Pesquisa Setorial: Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes*. Disponível em: http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Principais_Indicadores_2019.pdf. Acesso em: 28 fev. 2020.

ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. *Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes 2011*. São Paulo: ANDA, 2012.

ANDERSON, E. W.; BLESSER, E. J.; COLLINS, G. B.; FUJII, T.; MENES, J.; TURKOT, F.; CARRIGAN, R. A.; EDELSTEIN, R. M.; HIEN, N. C.; MCMAHON, T. J.; NADELHAFT, I. *Brookhaven National Laboratories Rpt.* No. 10136, 1966.

ARIA. *Explosion of ammonium nitrate in a fertilizer plant*, nº 21329, 2013. Disponível em: https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/A21329_ips21329_008.pdf. Acesso em: 14 out. 2019.

ASM Handbook. *Composites*. Prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee, vol. 21, 1987.

ASM Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM international, vol. 2, 1990, 889-896.

ASM Handbook. *The Metals Handbook Desk Edition. 2ª ed.*, 1998.

ASM International. *Tales of horror and heroism after the great explosion*. Faversham Times. Faversham. March 29, 2012. p. 8. ProQuest document ID 957148980.2000, “The Effects and Economic Impact of Corrosion”. Chapter 1. S.D.

ASTM B171 / B171M-12. *Standard Specification for Copper-Alloy Plate and Sheet for Pressure Vessels, Condensers and Heat Exchangers*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM G1-03. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM G1-72. *Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA, 2004.

BABOIAN, R. *Corrosion - a problem of international importance*. In: ASTM STP 1000. Corrosion testing and evaluation: Silver Anniversary Volume, Philadelphia, 1990.

BABOIAN, R. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. In: ASTM International. Stock Number: MNL20 – 2nd. 2005.

BABOURI, L., BELMOKRE, K., KABIR, A., ABDELOUAS, A., & EL-MENDILI, Y. *Structural and electrochemical study of binary copper alloys corrosion in 3% NaCl solution*. J Chem Pharm Res, 7(4), 1175-1186, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Pr_Yassine_El_Mendili/publication/275651751_Structural_and_electrochemical_study_of_binary_copper_alloys_corrosion_in_3_NaCl_solution/links/5cfa627392851c874c553c22/Structural-and-electrochemical-study-of-binary-copper-alloys-corrosion-in-3-NaCl-solution.pdf. Acesso em: 02 fev. 2020.

BADAWYA, W. A., ISMAIL, K. M., FATHI, A. M. *Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions*, Electrochimica Acta, vol. 50, p. 3603-3608, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604012447>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BAILEY, Norman T.J. *Testing the Solubility of Maximum Likelihood Equations in the Routine Application of Scoring Methods*. Biochemical Journal. Vol. 7, No. 3, 1951.

BARAZA, Xavier; PEY, Alexis; GIMÉNEZ, Jaime. *The self-sustaining decomposition of ammonium nitrate fertiliser: Case study, Escombreras valley, Spain*. Journal of Hazardous Materials. Vol 387, 2020, 121674. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389419316280?via%3Dihub>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BARDAL, E. *Corrosion and Protection*. 1^a. ed., Manchester, London: Springer-Verlag, 2004.

BELL, Terence. *Cobalt Metal Characteristics, Production, Applications and More*. ThoughtCo. August 13, 2019. Disponível em: <https://www.thoughtco.com/metal-profile-cobalt-2340131>. Acesso em: 15 jul. 2019.

BEMPARANA, 2018. *Fábrica de fertilizantes de Araucária registra vazamento de gás*. Disponível em: <https://www.bemparana.com.br/noticia/fabrica-de-fertilizantes-de-araucaria-registra-vazamento-de-gas--#.XlwIZHdFzlg>. Acesso em: 14 ago. 2019.

BENNET, L. H. *Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States*. Vol. 1: A Report to the Congress by the National Bureaus of Standard. Forgotten Books, Maio 1978.

BERNOULLI SYSTEM. *Application: Seawater cooled HVAC-system*. Disponível em: http://www.bernoulli.se/images/downloads/Application%20sheet_HVAC_EN.pdf. Acessado em 20 jun 2019.

BRADFORD, S. A. *Corrosion Control*, CASTI Publishing Inc., Van Nostrand Reinhold, 1992.

BRADFORD, S. A. *Corrosion: Fundamentals of corrosion in gases*. 9ª ed. Metals Handbook, v.13, p. 61-67. 2007.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro. Brasília : DNPM, anos 1989 a 2000.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília : DNPM, ano 1988.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Economia Mineral do Brasil. Brasília : DNPM, ano 1995.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. III. Brasília : DNPM, ano 1988.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro. Brasília : DNPM, anos 1989 a 2001.

BRESCIANI, F.E.; GOMES, R.M. *Propriedades e uso de metais não ferrosos*. São Paulo: CEBRACO, p.140-207, 1977.

BUTTS, A. (Ed.) *Copper, the science and technology of the metal. its alloys and compounds*. Reinhold Publishing Co., New York, 1954.

CABRAL, A.E.B. *Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação da corrosão da armadura por cloretos*. UFRGS, Porto Alegre, 2000.

CAIRNS, John H.; GILBERT, Peter T. The technology of heavy non-ferrous metals and alloys. *GEORGE NEWNES, LTD., LONDON*. 1967. 379 P, 1967.

CHAMBERLAIN, A. H. L.; GARNER, B. J. The influence of iron content on the biofouling resistance of 90/10 copper-nickel alloys. *Biofouling*, v. 1, n. 1, p. 79-96, 1988.

COELHO, A. *Avaliação da corrosividade da liga de cuproníquel utilizada em bombas de captação de água do mar*. Dissertação Mestrado, UFF, 2018.

CRISTIANI, Pierangela; PERBONI, Giorgio; DEBENEDETTI, Alessandro. Effect of chlorination on the corrosion of Cu/Ni 70/30 condenser tubing. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 1, p. 100-107, 2008.

DAVIS, Joseph R. et al. (Ed.). *Copper and copper alloys*. ASM international, 2001.

DE PAULA NUNES, Laerce. Fundamentos de resistência à corrosão. Interciência, 2007.

DKI - DEUTSCHES KUPFER-INSTITUT (Hrsg.): Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen. Berlin, 1980.

DTCPM, *Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais*. Disponível em: http://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/?page_id=227. Acesso em: 15 jul. 2019.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. *Proteção Catódica*. 5ª ed. Interciência ABRACO IBP. p. 32-56, Rio de Janeiro, 2011.

ELDERING, AnnMarie et al. Hydrochloric acid: a regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of Southern California. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, v. 25, n. 10, p. 2091-2102, 1991.

EPA, Environmental Protection Agency of United States. *Expert Review of EPA Chemical Accident Investigation Report Terra Industries, Inc. Nitrogen Fertilizer Facility, Port Neal, Iowa*. 1996. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/100039KE.PDF?Dockkey=100039KE.PDF>>. Acesso 17 set. 2019.

ESTADÃO. Explosão em fábrica da Basf na Alemanha deixa dois mortos e seis feridos. 2016 Disponível em: <https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,explosao-em-fabrica-da-basf-na-alemanha-deixa-um-morto-e-seis-feridos,10000082698>. Acesso em: 17 jul. 2019.

EVANS, Ulick R. *The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications*, E. Arnold, 1960.

EZUBER, Hosni M. et al. Corrosion Behavior of Copper-Nickel Alloys in Seawater Environment. In: *MECC. 16th Middle East Corrosion Conference & Exhibition. Bahrain: Bahrain Society of Engineers*. 2016.

FAROOQ, Amir. *Management of environmental disasters caused by chemical accidents and spillages in Punjab*. 2011. Tese de Doutorado. National College of Business Administration & Economics Lahore.

FÓFANO, S. Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial, 273f. 1999. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. *Tipos de Corrosão*; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/tipos-corrosao.htm>. Acesso em: 22 fev. 2020.

FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 1978.

FORSLUND, M.; LEYGRAF, C. In situ weight gain rates on copper during outdoor exposures: Dependence on airborne pollutants and climatic parameters. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n. 1, p. 113, 1997.

FRANCIS, R. *Corrosion*, NACE International. August, 26, No. 3, 1985.

FRANCIS, R. *Galvanic Corrosion: Practical Guide for Engineers*, NACE International, p. 81-13, 2001.

FRANCIS, R. *Materials Performance*, NACE International. August, 21, nº. 8, 1982.

GENTIL, V. *Corrosão*, 6ª. ed. RJ, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2011.

GILBERT, P. T. *A Review of Recent Work on Corrosion Behavior of Copper Alloys in Seawater*, *Materials Performance*, 21:47-53, 1981.

GILBERT, P. T. Use of a Copper-Nickel Alloy Sheathing for Corrosion and Fouling Protection of Marine Structures, Paper from Marine Engineering With Copper-Nickel, Institute of Metals Conference Proceedings, London, April 19-20, 1988. *Papers*, p. 21-41, 1988.

GOES, Paula. *Brasil: Vazamento de pesticida mata 80 ton de peixes no RJ*. 2008 Disponível em: <https://pt.globalvoices.org/2008/12/10/brasil-vazamento-de-pesticida-mata-80-ton-de-peixes-no-rj/>. Acesso em 4 out. 2019.

GRAEDEL, T. E.; FRANEY, J. P. *Copper Patina Formation*. *Corrosion Science*, 27, 639, 1987.

GRAEDEL, T. E.; FRANEY, J. P.; KAMMLOTT, G. W. *The corrosion of copper by atmospheric sulphurous gases*. *Corrosion Science*, 23, 1141, 1983.

HANDBOOK, Metals. Desk edition. ASM Int., Metals Park, Ohio, USA, 1998.

HOLM, R., MATTSON, E., in *Atmospheric Corrosion of Metals*, ASTM STP 767, S. W. Dean, Jr., and E. C. Rhea (Eds.), ASTM, Philadelphia, PA, p. 85, 1982.

IFA - International Fertilizer Association. *Database*. 2013. Disponível em: <http://www.fertilizer.org>. Acesso em: 15 fev. 2020.

INFONET. *Acidente ambiental da Fafen: sem acordo*. 2009. Disponível em: <<https://infonet.com.br/noticias/cidade/acidente-ambiental-da-fafen-sem-acordo/>>. Acesso em: 14 out. 2019.

ISMAIL, K. M.; FATHI, A.; BADAWY, W. *Electrochemical behavior of copper-nickel alloys in acidic chloride solutions*. *Corrosion Science* 48, p. 1912-1925, 2006.

KAPSALIS, C. et al. *New investigations on critical wall shear stresses of CuNi alloys in natural and artificial seawater*. Eurocorr-2011, Stockholm, Sweden, 2011.

KEAR, G. et al. Electrochemical corrosion behaviour of 90-10 Cu-Ni alloy in chloride-based electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, n. 7, p. 659-669, 2004.

KIRK, W. W.; TUTHILL, A. H. Copper-Nickel Condenser and Heat Exchanger Systems, Paper from a Seminar, The Application of Copper-Nickel Alloys in Marine Systems, Presented Jointly by ICA, CDA and Nickel Development Institute in Cooperation with Japan Copper Development Association, Korean Institute of Metals, Tokyo, Osaka and Nagasaki, Japan, Pusan and Kirje Island, Republic of South Korea, November, 1991. *CDA Rep, USA*, 1991.

KOCH, Gerhardus H. et al. *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*. United States. Federal Highway Administration, 2002.

KOSSORIS, Max D.; KJAER, Swen. Causes and Prevention of Accidents in the Fertilizer Industry, 1936. *Monthly Labor Review*, v. 46, n. 4, p. 831-845, 1938. Disponível em www.jstor.org/stable/41815427. Acesso em: 1 mar. 2020.

KUCERA, V. et al. *Reactions of copper patina compounds - II. Influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants*, in International Congress on Metal Corrosion, Madras, India, Vol. 1, Central Electrochemical Research Institute, p. 167, 1987.

KULAIF, Yara. *Perfil dos Fertilizantes N-P-K*, Relatório Técnico 75, J. Mendo Consultoria, 2009.

LIBERTO, R. C. N. *Corrosão e propriedade mecânica de ligas cuproníquel 90-10 com adição de ferro e alumínio*. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 162 p., 2004.

LIBERTO, R. C. N.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Selective corrosion in sodium chloride aqueous solution of cupronickel alloys with aluminum and iron additions*. *Corrosion*, v. 63, n. 3, p. 211-219, 2007.

MA, A. L.; JIANG, S. L.; ZHENG, Y. G.; KE, W. Corrosion product film formed on the 90/10 copper-nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corrosion Science*, v. 91, p. 245-261, 2015.

MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S. *Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos*, Rio de Janeiro, 2005.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. C. M. *Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente*. ENGEVISTA, v. 6, n. 3, p. 106-112, dezembro 2004. Disponível em: <http://www.uff.br/engevista/36Engevista9.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2019.

MAINIER, Fernando B.; COELHO, Alessandro Martins; BARROS, Edilson Ferreira. Corrosivity Evaluation of Copper-Nickel Alloy (90/10) in Pumps Used in Offshore Platforms for Seawater Pumping. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res*, v. 9, n. 5, p. 4636-4639, 2019.

MARINE ENGINEERING. New York: The Society of Naval Architects and Marine Engineers, 1971.

MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V. S. An insight into the passivation of cupronickel alloys in chloride environment. *Journal of Chemical Sciences*, v. 113, n. 1, p. 63-76, 2001.

MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V. S. Corrosion resistance of cupronickels-An overview. *Corrosion Reviews*, v. 18, n. 1, p. 65-103, 2000.

MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V. S. Cyclic voltammetric studies on the electrochemical behaviour of cupronickel in sodium chloride solution. *Bulletin of electrochemistry*, v. 18, n. 11, p. 489-495, 2002.

MATHIYARASU, J.; PALANISWAMY, N.; MURALIDHARAN, V. S. Effect of Nickel Content on the Electrochemical Behaviour of Cupronickel alloy in Neutral Chloride Solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 17, p. 45-56, 1999.

MATTOS, Leticia Anselmo de. *Análise de riscos nas indústrias de fertilizantes: um passo para promoção de segurança*. Joinville, SC, Brasil, 10 a 13 de outubro de 2017. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/TN_STO_238_376_31553.pdf. Acesso em: 15 jul. 2019.

MENNUCI, M. M. *Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto*. 2006. Tese de Doutorado. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 33-38p.

METALS SAMPLES. *Linear Polarization Resistance Monitoring*, Disponível em: <https://www.alspi.com/LPRMonitoring.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2019.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana et al. Copper–nickel alloys modified with thin surface films: corrosion behaviour in the presence of chloride ions. *Corrosion science*, v. 53, n. 1, p. 347-352, 2011.

MILAM, M. *Spain Fertiberia restarts plants down since May accident*. 04/06/2015. Disponível em: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2015/06/04/9892250/spain-fertiberia-restarts-plants-down-since-may-accident/>. Acesso em: 15 ago. 2019.

MILOŠEV, Ingrid; METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana. The behaviour of Cu-xNi (x= 10 to 40 wt%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions. *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 10, p. 1537-1548, 1997.

MORETON, B. B.; GLOVER, T. J. *Microbial fouling and corrosion of 90/10 copper-nickel alloys*, in 5th Int. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Editorial Garsi, p. 267-278, 1980.

MOURA, J.P. de; URTIGA FILHO, S.L. *Análise de crimes ambientais provenientes de derramamentos por corrosão em dutos e sua relação com o licenciamento ambiental nas atividades de exploração e produção de petróleo on shore*. 2011. Artigo em Hypertexto. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2011_2/CrimesAmbientais/index.htm. Acesso em: 1 mar. 2020.

MUSSOI, CRS; SERRA, E. T.; ARAÚJO, A. A. Corrosão seletiva nas ligas cuproníquel (90-10) empregadas em trocadores de calor de usinas hidrelétricas. In: *COTEQ-CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS*. 2002.

NACE RP 0775. *Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*. National Association of Corrosion Engineers, April, 2005.

NEWTON, J.; WILSON, C.L. *Metallurgy of copper*. New York: JOHN WILEY & SONS, p.379-401, 415-418, 1987.

NORTH, R.F.; PRYOR, M.J. *The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys*. *Corrosion Science*, v.10, p. 297-311, 1970.

PAGANO, M.W.W.Q.; ZHANG, G.; LALVANI, S.B. A periodic voltage modulation effect on the corrosion of Cu0Ni alloy. *Corrosion Science*, n.1, v.37, p.97-110, 1995.

PARVIZI, M. S.; ALADJEM, A.; CASTLE, J. E. Behaviour of 90-10 cupronickel in sea water. *International Materials Reviews*, v. 33, n. 1, p. 169-200, 1988.

PATTON, C. C. *Injection Water Applied*. Campbell Pet Series, 1985.

PATTON, C. C. *Water Quality Control and its importance in waterflooding operations*. Journal of Petroleum Technology, Sep, 1988.

POWEL, C. A.; MICHELS, H. T. *Copper-nickel alloys for seawater corrosion resistance and anti-fouling-a state of the art review*. CORROSION 2000. NACE International, 2000.

POWELL, C. A. *Copper-Nickel Alloys - Resistance to Corrosion and Biofouling*. 1998. Disponível em: <http://marine.copper.org/>. Acesso em: 15 fev. 2020.

QUIMATIC TAPMATIC. *Oxidação, corrosão e ferrugem não são a mesma coisa! Saiba como proteger os metais*. 2017. Disponível em: <https://www.quimatic.com.br/blog/2017/03/entender-a-diferenca-entre-oxidacao-ferrugem-e-corrosao-garante-melhor-protacao-aos-metais/>. Acesso em: 15 jul. 2019.

RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. Hemus. Cap.5. 1997.

ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill, 2000.

ROBINSON, P. *Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10.ed. Metals Handbook, v.2, p.217-341, 1990.

RODRIGUES, Antônio F.S.; HEIDER, Mathias; FONSECA, David Siqueira. Cobre. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3982. Acesso em: 15 jul. 2019.

ROMERO, M. de. *Materials of Corrosion*, 56 (8), p. 867-876, 2000.

SAKIEWICZ P., NOWOSIELSKI R., BABILAS R. *Production aspects of inhomogeneous hot deformation in as-cast CuNi25 alloy*. Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, Vol. 22, August 2015, p. 389-398, 2015.

SAVCI, Serpil. An agricultural pollutant: chemical fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 3, n. 1, p. 77-80, 2012.

SCHLEICH, Wilhelm; AG, KM Europa Metal. Application of copper-nickel alloy UNS C70600 for seawater service. *KM Europa Metal AG*, v. 5222, 2005.

SELWYN, Lyndsie S. et al. Outdoor bronze statues: analysis of metal and surface samples. *Studies in conservation*, v. 41, n. 4, p. 205-228, 1996.

SERVATIS irá reparar danos ambientais por vazamento em Resende, RJ. G1, 2013. Disponível em: <http://glo.bo/15yQOQz>. Acesso em: 14 out. 2019.

SHAHALAM, Abulbasher M.; AL-HARTHY, Ali; AL-ZAWHRY, Alaa. Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. *Desalination*, v. 150, n. 3, p. 235-245, 2002.

SHELDON, G. P.; POLAN, N. W. Field testing of power utility condenser tube alloys. *Journal of materials for energy systems*, v. 6, n. 4, p. 313-319, 1985.

SHREIR, L.L. *Corrosion*. London: Newnes-Butterworths, 2000.

SILVA, BCE. *Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2001. 2010.

SILVA, Cristina Socorro da. *Níquel*. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niquel>. Acesso em: 15 jul. 2019.

SINCLAIR, J. D., The Effect of Submicron Ammonium Sulfate Particles on the Corrosion of Copper. *Journal of the Electrochemical Society*. 1988.

SNEDDON, A. D.; KIRKWOOD, D. The influence of fouling upon corrosion rates of steels and copper-nickel alloys in seawater. *Construction and Building materials*, v. 3, n. 1, p. 35-39, 1989.

SOUZA, AE de; FONSECA, David Siqueira. Fosfato. *Brasília: DNPM*, p. 546-568, 2008.

TÁVORA, Michele Portela. *Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO₂*. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

TELLES, P.C.S. *Materiais para Equipamentos de Processo*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275 p., 2003.

THOMAS, J.E. (org.) *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2ª edição, Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

THOMAS, M. J. et al. Chemical accident investigation report: terra Industries, Inc., Nitrogen Fertilizer Facility, Port Neal, Iowa. *Environmental Protection Agency (EPA)*, 1996.

TUTHILL, A. *Guidelines for the use of copper alloys in seawater*. Materials Performance, September, 12-22, 1987.

UHLIG H.H. *The Corrosion Handbook*, John Wiley, 9ª edição, USA, 1968.

UHLIG H.H.; REVIE, R.W. *Corrosion and Corrosion Control*. John Wiley & Sons, 1995.

UNITED STATES. Army. Ordnance Department. Damages to private property at Gillespie plant. Washington, Govt. print. off., 1919. 163 p. 23 cm. F144.M84 U6. Disponível em: <http://hdl.loc.gov/loc.gdc/scd0001.00142074333>. Acesso em: 13 fev. 2020.

WEST, J.M. *Basic Corrosion and Oxidation*. 2.ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 2.ed. p. 191-205, 1986.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editoria da Universidade de São Paulo, 2003.

