Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

Artigo

Efeito dos Óxidos de Nitrogênio e de Enxofre na Corrosão de Cobre e Zinco: Um Experimento para o Ensino da Corrosão

Vaz, E. L. S.; Codaro, E. N.; Acciari, H. A.*

Rev. Virtual Quim., **2013**, *5* (4), 713-723. Data de publicação na Web: 10 de junho de 2013

http://www.uff.br/rvq

Effect of Nitrogen and Sulfur Oxides on Copper and Zinc Corrosion: An Experiment for Teaching of Corrosion

Abstract: This paper proposes a didactic experience on the simulation of the atmospheric corrosion of copper and zinc due to the presence of sulfur and nitrogen oxides. Quantitative parameters of corrosion such as gain and loss of mass were determined to assess the variation of the layer thickness of the metal and of the corrosion products. This proposal aims a better understanding of some basic aspects of acid rain formation using fundamental concepts of chemistry such as the reactivity of gases.

Keywords: Chemistry teaching; atmospheric corrosion; nitrogen oxides; sulfur oxides.

Resumo

Neste trabalho propõe-se uma experiência didática de simulação por corrosão atmosférica do cobre e do zinco devida à presença dos óxidos de enxofre e de nitrogênio. Parâmetros quantitativos de corrosão como o ganho e a perda de massa foram determinados para avaliar a variação da espessura da camada de metal e dos produtos de corrosão. Essa proposta permite a compreensão de alguns aspectos fundamentais da formação da chuva ácida, utilizando conceitos elementares da área de química, como a reatividade dos gases.

Palavras-chave: Ensino de química; corrosão atmosférica; óxidos de nitrogênio; óxidos de enxofre.

* Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, CEP 12516-410, Guaratinguetá-SP, Brasil.

heloisa@feg.unesp.br

Volume 5, Número 4

Julho-Agosto 2013

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Efeito dos Óxidos de Nitrogênio e de Enxofre na Corrosão de Cobre e Zinco: Um Experimento para o Ensino da Corrosão

Ednilson L. S. Vaz, Eduardo N. Codaro, Heloisa A. Acciari*

Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, CEP 12516-410, Guaratinguetá-SP, Brasil.

* heloisa@feg.unesp.br

Recebido em 28 de julho de 2013. Aceito para publicação em 22 de abril de 2013

1. **Introdução**
2. **Fundamentação Teórica**
   2.1. Propriedades e Reações
3. **Parte Experimental**
   3.1. Materiais e Reagentes
   3.2. Corrosão dos c-d-p
   3.3. Remoção química dos produtos de corrosão (decapagem)
4. **Resultados e Discussão**
5. **Conclusões**

1. Introdução

O ar atmosférico concentra-se em uma camada relativamente fina (10 a 15 km) chamada troposfera onde acontecem os fenômenos climáticos e na qual os materiais metálicos estão mais frequentemente expostos. Sua composição é aproximadamente constante (Tabela 1) exceto quanto à concentração de vapor de água, que depende da zona geográfica (tropical, subtropical, temperada, ártica ou antártica), da região (marinha, industrial, urbana, rural, árida) e da época do ano (chuvosa, úmida ou seca).[1-3] Os fatores que influenciam a ação corrosiva (corrosividade) são a temperatura, que altera a velocidade das reações químicas, a chuva, que lava as impurezas da superfície (particulados) e arrasta produtos que oferecem proteção, e o vento, que altera a composição relativa dos poluentes do ar.[4,5]

Tabela 1. Composição média do ar seco não poluído próximo do nível do mar[1]

Componentes gasosos	Fração molar	mL m^{-3}	g m^{-3}
Nitrogênio	0,78084	780840	894
Oxigênio	0,20948	209480	274
Argônio	0,00934	9340	15,2
Dióxido de carbono	0,00038	380	0,68
Neônio	0,00002	20	0,017
Outros	<0,00001	<10	<0,008

Os gases poluentes comumente encontrados são o dióxido de enxofre (SO_2), o trióxido de enxofre (SO_3), o óxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2), sendo o primeiro e o último os mais abundantes. Os óxidos de enxofre são gerados naturalmente nas erupções vulcânicas e nos processos de decomposição de animais e vegetais, enquanto que os óxidos de nitrogênio são originados pelas descargas elétricas na atmosfera. As fontes antropogênicas dos óxidos de enxofre são oriundas da combustão dos derivados do petróleo nas metrópoles, das fábricas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), de produtos químicos e petroquímicos nos polos industriais e das queimadas florestais. Os óxidos de nitrogênio são provenientes dos escapamentos dos veículos automotores, das centrais termoelétricas e das fábricas de ácido nítrico e de fertilizantes.[6-10] Um indicativo da qualidade do ar é oferecido no endereço eletrônico oficial da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Tabela 2).[11] A tabela mostra os padrões nacionais de qualidade do ar que definem legalmente os intervalos de concentração de SO_2 e NO_2 que afetam o bem estar da população, a fauna, a flora e o meio ambiente. A comparação com a Tabela 1 mostra que esses dois gases estão presentes em níveis de traço e em quantidades variáveis. No que se refere aos materiais metálicos, concentrações de SO_2 inferiores ou iguais a 12 $\mu g\ m^{-3}$ são consideradas atmosferas de corrosividade muito baixa, enquanto que concentrações superiores a 250 $\mu g\ m^{-3}$ correspondem a corrosividade muito alta.[12]

Tabela 2. Concentrações de SO_2 e de NO_2 que determinam a qualidade do ar

Qualidade	SO_2 ($\mu g\ m^{-3}$)	NO_2 ($\mu g\ m^{-3}$)
Boa	0 – 80	0 - 100
Regular	81 – 365	101 - 320
Inadequada	366 – 800	321 - 1130
Má	801 – 1600	1131 - 2260
Péssima	>1600	>2260

A corrosividade da atmosfera pode ser classificada em função da taxa de corrosão no primeiro ano de exposição de certos metais e ligas de referência como zinco, cobre e aço carbono (Tabela 3).[12] É importante ressaltar que a classificação obtida com esses materiais metálicos não pode ser generalizada, pois dependendo da natureza e da concentração dos poluentes, juntamente com outros fatores que influenciam a ação corrosiva, uma atmosfera pode ser agressiva para alguns materiais e não o ser para outros.

Tabela 3. Taxa de corrosão no primeiro ano de exposição para cinco categorias de corrosividade.[12]

		Perda de espessura média por ano, ε_a ($\mu m\ a^{-1}$)		
Categoria	Corrosividade	Aço carbono	Zinco	Cobre
C_1	Muito baixa	$\leq 1,3$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
C_2	Baixa	$1,3 < \varepsilon_a \leq 25$	$0,1 < \varepsilon_a \leq 0,7$	$0,1 < \varepsilon_a \leq 0,6$
C_3	Média	$25 < \varepsilon_a \leq 50$	$0,7 < \varepsilon_a \leq 2,1$	$0,6 < \varepsilon_a \leq 1,3$
C_4	Alta	$50 < \varepsilon_a \leq 80$	$2,1 < \varepsilon_a \leq 4,2$	$1,3 < \varepsilon_a \leq 2,8$
C_5	Muito alta	$80 < \varepsilon_a \leq 200$	$4,2 < \varepsilon_a \leq 8,4$	$2,8 < \varepsilon_a \leq 5,6$

Em regiões de elevada umidade relativa, estes óxidos podem ser convertidos em H_2SO_4 e HNO_3 (equações 1 a 6) aumentando assim, a agressividade do meio. A corrosividade é potencializada pela presença de particulados que criam depósitos adsorventes como o carvão ou a fuligem, fazendo com que a conversão para ácidos aconteça sobre o material metálico.[3,9]

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \quad (1)$$

$$SO_2(g) + ½O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \quad (2)$$

$$SO_2(g) + ½O_2(g) \xrightarrow{lenta} SO_3(g) \quad (3)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \quad (4)$$

$$NO(g) + ½O_2(g) \xrightarrow{rápida} NO_2(g) \rightleftharpoons ½N_2O_4(g) \quad (5)$$

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + NO(g) \quad (6)$$

Quando ocorre precipitação, a água da chuva, que é levemente ácida devido à dissolução de CO_2 (equação 7), pode alcançar valores de pH muito baixos por causa dos gases formados. Em algumas regiões altamente industrializadas da Europa e dos Estados Unidos o pH pode chegar a 3,0. Quando a água atinge valores de pH inferiores a 5,6, a chuva é dita ácida.[2,6]

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$K = 4,3x10^{-7} \quad (7)$$

Além da ação direta sobre os materiais metálicos, essas chuvas provocam a acidificação das represas, açudes, lagos e lagoas que servem como reservatórios para captação de água de uso industrial, para a transferência de calor, a geração de energia ou para processos produtivos. Desta maneira, a água torna-se mais corrosiva, deteriorando prematuramente tubulações, válvulas, bombas e equipamentos.

O objetivo do presente trabalho é demonstrar quantitativamente, mediante um experimento simples de laboratório, o efeito conjunto dos óxidos de enxofre e de nitrogênio sobre cobre e zinco, numa tentativa de mostrar a corrosividade de uma atmosfera altamente poluída.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Propriedades e Reações

O SO_2 e o NO_2 são gases de odor forte, são irritantes e tóxicos, e são bem mais densos do que o ar e apreciavelmente solúveis em água. No laboratório, o SO_2 pode ser obtido pela adição de HCl ao $NaHSO_3$, segundo a equação 8. Por outro lado, NO e NO_2 formam-se quando o ácido clorídrico reage com $NaNO_2$, de acordo com as equações 9, 10 e 11:[13,14]

$$NaHSO_3(s) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + SO_2(g) + H_2O(l) \quad (8)$$

$$NaNO_2(aq) + HCl(aq) \rightarrow HNO_2(aq) + NaCl(aq) \quad (9)$$

$$2HNO_2(aq) \rightleftharpoons N_2O_3(g) + H_2O(l) \quad (10)$$

$$N_2O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + NO(g) \quad (11)$$

Os metais selecionados para a experiência estão expostos às mais diversas condições atmosféricas, por que são utilizados em coberturas, estruturas, equipamentos, instalações e ornatos. Cobre e suas ligas estão presentes em monumentos, estátuas e placas de homenagens. Também são fabricados tubos e telhas para indústria civil, e condutores para a indústria eletroeletrônica. Zinco e suas ligas são utilizados como revestimentos protetores de aços estruturais na indústria civil e automobilística.

Em atmosferas não poluídas, dependendo da umidade relativa do ar, esses metais reagem com oxigênio formando finas camadas de óxidos (e.g. Cu_2O, CuO, ZnO) e hidróxidos (e.g. $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$). Na presença de dióxido de carbono esses produtos podem se transformar em carbonatos básicos (e.g. $CuCO_3.Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2.2ZnCO_3$).[15-20]

Em atmosferas poluídas, esses metais e seus óxidos reagem com dióxido de enxofre formando sulfatos básicos (e.g. $CuSO_4.3Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_{3/2}(SO_4)_{1/4}$) e sulfatos (e.g. $CuSO_4.nH_2O$, $CuSO_4.nH_2O$) e, com dióxido de nitrogênio formando nitratos (e.g. $Cu(NO_3)_2.nH_2O$, $Zn(NO_3)_2.nH_2O$). Os óxidos e sais básicos formam películas que protegem da corrosão, no entanto, essa proteção pode ser parcial ou totalmente perdida à medida que aumenta a poluição atmosférica. Isto acontece porque a umidade torna o ar suficientemente ácido para neutralizar os compostos básicos, transformando-os em sais solúveis que podem ser lixiviados pelas chuvas, fenômeno acentuado quando as chuvas são ácidas.[15-20] Nesse tipo de atmosfera, a corrosão do Cu e do Zn pelo $H_2SO_4(aq)$ e pelo $HNO_3(aq)$ pode ser explicada com base nos potenciais-padrão de redução (E^0).[21] De acordo com $E^0(Cu^{2+}/Cu)$ = +0,34 V e $E^0(Zn^{2+}/Zn)$ = -0,76 V, somente Zn deveria ser atacado em $H_2SO_4(aq)$, no entanto, na presença de O_2 [$E^0(O_2/H_2O)$ = +1,23 V] o ataque ao Cu também se torna possível. O $HNO_3(aq)$ por ser um oxidante mais forte do que o $H^+(aq)$, [$E^0(NO_3^-/NO)$ = +0,96 V], [$E^0(NO_3^-/N_2O)$ = +1,12 V], [$E^0(NO_3^-/NH_4^+)$ = +0,88 V], reage com ambos os metais originando diferentes produtos. Assim, é de se esperar a formação de uma mistura de produtos de corrosão sobre a superfície de cada metal.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes necessários para a realização deste experimento são: 4 Corpos de prova (c-d-p): sugerem-se chapas finas: duas de Cu e duas de Zn de

aproximadamente 75 x 15 mm, com um furo em cada extremidade para amarração com fio de náilon; 3 Suportes universais; 1 Garra metálica; 1 Balão de Engler de 100 mL com rolha; 1 Seringa descartável de 10 mL com a ponta acoplada a um tubo fino de plástico de 12 cm de comprimento; 1 Mangueira de látex; 1 Tubo de vidro em U; 1 Tripé metálico; 1 Tela de amianto; 1 Bico de Bunsen; 2 Anéis metálicos; 2 Provetas de 250 mL; 7 Béqueres, quatro de 250, um de 600 e dois de 1000 mL; 1 Bastão de vidro; 1 Termômetro de 0 a 100 ^{o}C; 1 Seringa descartável de 60 mL, com a ponta acoplada a um tubo fino de plástico de 20 cm, para insuflar ar; 1 pHmetro de bancada ou papel indicador de pH; 2 Pissetas, uma com água destilada e outra com álcool; 1 Lixa d'água n° 80; 1 Pinça metálica com pontas revestidas com plástico; 1 Balança analítica; 1 Secador de cabelos; 1 Cronômetro; $NaHSO_3$ P.A.; $NaNO_2$ P.A.; Solução de HCl 1,5 mol L^{-1}; Solução de H_2SO_4 10 % v/v; Solução de NH_4OH 25 % v/v; Água destilada.

3.2. Corrosão dos c-d-p

Para a realização da experiência é necessário dispor de uma ou mais capelas para a exaustão de gases. Sugere-se que cada grupo de alunos trabalhe com quatro c-d-p, sendo dois de Cu e dois de Zn, de modo que, um c-d-p de Cu e outro de Zn fiquem expostos a uma mistura de gases constituída por SO_2, NO, NO_2, ar e vapor de H_2O, enquanto que os outros dois estejam expostos a uma mistura de ar e vapor de H_2O, para uma medida de referência. A Figura 1 mostra a aparelhagem usada para geração dos gases e exposição dos c-d-p aos mesmos.

Figura 1. Dispositivo para coleta dos gases

3.2.1 Preparação dos c-d-p

A preparação da superfície dos c-d-p deve ser feita com o auxílio de uma lixa para obter duas faces brilhantes e fisicamente semelhantes. Após esse procedimento, pegar um dos c-d-p com uma pinça metálica, lavá-lo com água destilada e depois com álcool, secá-lo com secador de cabelo e pesá-lo. Amarrar seus extremos com fio de náilon de modo a que seja possível puxá-lo do fundo da proveta da Figura 1 no final do experimento. Introduzir dois c-d-p, um de Cu e outro de Zn, na proveta da seguinte forma: flexionar o c-d-p de Cu formando um U e empurrá-lo com um bastão de vidro para dentro da proveta sem encostá-lo no fundo. Flexionar o c-d-p de Zn, posicioná-lo na boca da proveta de forma cruzada ao c-d-p de Cu e empurrá-lo até ficar a aproximadamente 1 cm deste último. Repetir este procedimento em outra proveta que servirá de branco. Encher as provetas com água destilada, invertê-las e introduzi-las em dois béqueres, cada um com aproximadamente 700 mL de água destilada.

3.2.2 Dispositivo para coleta de gases

De acordo com a montagem experimental da Figura 1, os gases são obtidos (equações 8-11) utilizando-se um balão de Engler como recipiente da reação. Este balão tem uma abertura lateral que permite que os gases formados sejam transferidos, através de uma mangueira, até o interior de uma proveta invertida previamente preenchida com água destilada. Deste modo, à medida que os gases se formam e sobem até a parte superior da proveta, a água se desloca. É por esta razão, que estes gases não devem reagir com a água e devem, também, ser insolúveis,[1] o que não é o caso do SO_2 e do NO_2. No entanto, usando recipientes pequenos para diminuir o volume morto (espaço livre no balão e na mangueira) e condições controladas de temperatura para acelerar e completar a reação, é possível coletar de forma rápida um volume significativo de SO_2. Isto não é totalmente efetivo para NO_2 devido a sua maior solubilidade. Entretanto, coletando e oxidando NO pode-se gerar facilmente NO_2, que ficará disponível para uma posterior reação.

3.2.3 Geração de SO_2, NO e NO_2

Com base na Tabela 2, foram determinadas as massas de $NaHSO_3$ e $NaNO_2$ que, em contato com a solução de HCl produzem o mesmo volume de gases de enxofre e de nitrogênio, respectivamente. Para formar a mistura de gases e avaliar o efeito conjunto destes gases foi gerado primeiramente o SO_2, porque ele reage bem mais lentamente com os metais Cu e Zn do que o NO_2.[22] A interação entre estes gases na proveta pode ocorrer (equação 12),[21] mas isto não constitui um problema, uma vez que os produtos da reação continuam sendo componentes de atmosferas poluídas.

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g)$$

$$\Delta G^0 = -36 \text{ kJ} \quad (12)$$

Estabelecidas as condições experimentais, pesar 1,0 g de $NaHSO_3$ e colocá-lo dentro do balão da Figura 1. Pegar uma seringa com uma rolha acoplada, medir 7,0 mL de solução de HCl 1,5 mol L^{-1} e posicionar a rolha firmemente na boca do balão. Insuflar na proveta 60 mL de ar. Em seguida, dar início à reação de formação de SO_2. Aquecer o banho-maria a uma taxa de aproximadamente 2 ^oC min^{-1} até a temperatura de 65 ^oC. Assegurar que o nível da água no béquer do banho cubra metade do balão. Manter essa temperatura até o consumo total do $NaHSO_3$. Nessas condições, o SO_2 deslocará entre 70 e 80 mL de água na proveta invertida. Retirar o tubo em U do interior da proveta e o banho de água, depois lavar o balão. Após secá-lo, introduzir 0,40 g de $NaNO_2$ e posicionar a seringa, agora com 4,0 mL de ácido. Recolocar o tubo em U no

interior da proveta e dar início à reação de formação de NO e NO_2. Prestar atenção às mudanças no aspecto visual dos c-d-p quando os gases de nitrogênio entram na proveta. Observar que logo no início da geração destes gases, o líquido no balão torna-se azulado (cor atribuída à presença das espécies da equação 10), enquanto a fase gás fica castanha, primeiro no balão e depois na proveta, devido à formação de NO_2 (equação 11),[13,14] conforme mostrado na Figura 1. Nessas condições, o volume final na proveta estará entre 190 e 210 mL. Retirar os c-d-p das provetas puxando os fios de náilon, colocá-los em vidros de relógio, deixá-los secar ao ar por aproximadamente 20 min e depois pesá-los. Medir o pH da água nos béqueres que contêm as provetas. Notar que estas soluções ácidas permanecem incolores e sem partículas dispersas ou sedimento, sugerindo a ausência de produtos de corrosão.

3.3. Remoção química dos produtos de corrosão (decapagem)

Nesta parte da experiência, recomenda-se que os alunos de um mesmo grupo dividam as tarefas, de modo que uns realizem a decapagem do c-d-p de Cu por imersão em H_2SO_4 10 % v/v,[23] e outros, a do c-d-p de Zn por imersão em NH_4OH 25 % v/v.[15] Para tal fim, pegar os c-d-p com pinça metálica e mergulhá-los nas respectivas soluções. No caso do Cu, a cada 30 s retirar o c-d-p da solução, enxaguá-lo com água destilada, secá-lo com secador de cabelos e pesá-lo. Com o Zn, o intervalo de imersão deve ser de 60 s. Repetir este procedimento até que duas pesagens sucessivas não difiram em mais de 0,1 mg.

4. Resultados e Discussão

Nesta experiência pode-se constatar claramente o efeito dos óxidos de enxofre e de nitrogênio, principais constituintes da chuva ácida, na corrosão de Cu e Zn. As medidas de pH realizadas antes e após o experimento indicam diminuição apreciável (cerca de 4 unidades) somente na água em que os gases foram coletados. Este fato confirma o caráter ácido dos gases poluentes de acordo com as equações 1, 2, 4 e 6. Os c-d-p expostos a uma mistura de ar e vapor de H_2O não sofreram corrosão (Figura 2a), ao contrário dos expostos à mistura de gases (Figura 2b).

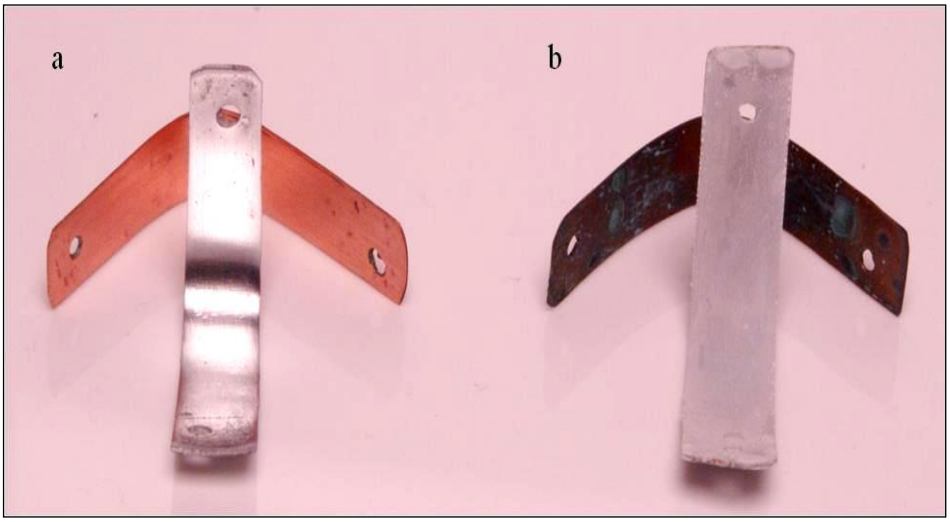

Figura 2. Cu (horizontal) e Zn (vertical) expostos: a) ar e vapor de água (branco) e b) óxidos de enxofre e de nitrogênio

As superfícies do Cu e do Zn atacadas exibiram aspecto opaco com produtos de corrosão coloridos bem diferenciados. Os produtos obtidos sobre o Cu apresentaram colorações marrons e azuis celestes, enquanto que os produtos sobre o Zn são esbranquiçados. Com base na literatura apresentada e nos resultados obtidos, esses produtos devem ser constituídos principalmente por óxidos, sulfatos básicos, sulfatos e nitratos. Por exemplo: Cu_2O é vermelho, CuO é preto, os vários $CuSO_4.nCu(OH)_2$ (n = 2 ou 3) são azuis-esverdeados, $CuSO_4.5H_2O$ e $Cu(NO_3)_2.nH_2O$ (n = 3 ou 6) são azuis, ZnO, $Zn(OH)_{3/2}(SO_4)_{1/4}$, $ZnSO_4.nH_2O$ (n = 1, 6 ou 7) e $Zn(NO_3)_2.nH_2O$ (n = 3 ou 6) são brancos. Foi atribuída aos óxidos a formação de uma película fina e aderente, resistente à corrosão, no entanto, os sulfatos básicos, por serem insolúveis, também conferem certa proteção atuando como barreira entre o metal e o meio. Na presente condição experimental, se os produtos de corrosão forem aderentes, estes conduzirão a um aumento de massa nos c-d-p. Os ganhos de massa relativa por unidade de área (G), calculados a partir da equação 13, confirmam essa apreciação. Nesta equação, A é a área exposta do c-d-p, m_f e m_i são suas massas final e inicial, respectivamente. O valor de G para o Zn foi aproximadamente o dobro daquele calculado para o Cu ($G_{Cu} \approx 0{,}0020$ % cm^{-2}). Isto não significa necessariamente que o Zn seja menos resistente à corrosão no meio considerado, porque tanto Zn como Cu, uma vez oxidados, podem formar diferentes produtos de corrosão que contribuem em proporções desconhecidas para o ganho de massa.

Embora os dados de ganho de massa não sejam suficientes para determinar qual dos dois metais apresentou melhor desempenho, eles podem ser úteis para fins didáticos. A espessura média da película (h) formada pela ação dos gases pode ser estimada pela equação 14, sendo (m_f - m_i) o aumento de massa, ρ_{MM} e MM a densidade e a massa molecular de um produto de corrosão e, M a massa atômica do Cu ou do Zn. De acordo com esta equação, maior aumento de massa implica numa maior espessura de película.

$$G = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i}\right)\left(\frac{100}{A}\right) \qquad (13)$$

$$h = \left(\frac{m_f - m_i}{A\ \rho_{MM}}\right)\left(\frac{MM}{MM - M}\right) \qquad (14)$$

As espessuras calculadas para diferentes produtos de corrosão[24] estão relacionadas na Tabela 4. Observa-se que elas são maiores que aquelas presentes nos metais e nas ligas que se oxidam espontaneamente ao ar formando filme protetor ($\leq 10^{-6}$ cm), tal como ocorre no titânio e suas ligas, alumínio e suas ligas e nos aços inoxidáveis e, estão na ordem de grandeza das películas formadas sobre Zn e Cu nas intempéries. Para uma mesma região e período de exposição à atmosfera, as películas formadas sobre Zn são mais espessas do que sobre Cu.[15-18]

Após o procedimento de decapagem, as perdas de massa relativa por unidade de área (P), calculadas mediante a equação 15, na qual m_{ff} é a massa final do c-d-p decapado, foram $P_{Cu} \approx 0{,}0044$ % cm^{-2} e $P_{Zn} \approx 0{,}0074$ % cm^{-2}. Este resultado indica maior resistência à corrosão do Cu no tempo de duração do experimento. A partir destes valores pode-se estimar a perda de espessura média do c-d-p (ε) segundo a equação 16, sendo ρ_M a densidade do Cu (8,92 g cm^{-3}) ou do Zn (7,14 g cm^{-3}),[24] os valores médios em cada caso foram $\varepsilon_{Cu} = 4{,}0 \times 10^{-5}$ e $\varepsilon_{Zn} = 1{,}2 \times 10^{-4}$ cm. Embora os c-d-p apresentem geometria e dimensões semelhantes, a relação entre P_{Zn}/P_{Cu} é menor do que $\varepsilon_{Zn}/\varepsilon_{Cu}$ devido a diferença entre ρ_{Zn} e ρ_{Cu}.

Um ponto que merece ser destacado é que a espessura da película de produtos de corrosão aumenta em decorrência da perda de espessura do metal, mas não na mesma proporção. Isso pode ser explicado considerando que as densidades dos metais estudados são superiores às dos supostos produtos de corrosão da Tabela 4 ($\rho_M > \rho_{MM}$)

e, em consequência, $\varepsilon < 2h$.

Tabela 4. Espessuras médias determinadas conforme os produtos de corrosão

Metal	Produto de Corrosão	ρ_{MM} (g cm^{-3})	MM (g mol^{-1})	h (cm)
Zn	ZnO	5,60	81,4	$2,2 \times 10^{-4}$
	$ZnSO_4.H_2O$	3,20	179,5	$1,2 \times 10^{-4}$
	$ZnSO_4.6H_2O$	2,07	269,5	$1,5 \times 10^{-4}$
	$ZnSO_4.7H_2O$	1,97	287,5	$1,6 \times 10^{-4}$
	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	2,07	297,5	$1,5 \times 10^{-4}$
Cu	Cu_2O	6,00	143,1	$2,3 \times 10^{-5}$
	CuO	6,30	79,5	$6,2 \times 10^{-5}$
	$Cu(SO_4).2Cu(OH)_2$	3,88	354,7	$2,4 \times 10^{-5}$
	$Cu(SO_4).3Cu(OH)_2$	3,78	452,3	$2,4 \times 10^{-5}$
	$CuSO_4.5H_2O$	2,29	249,7	$4,6 \times 10^{-5}$
	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	2,32	241,6	$4,6 \times 10^{-5}$
	$Cu(NO_3)_2.6H_2O$	2,07	295,6	$4,6 \times 10^{-5}$

$$P = \left(\frac{m_i - m_{ff}}{m_i}\right)\left(\frac{100}{A}\right) \quad (15)$$

$$\varepsilon = \frac{2\,(m_i - m_{ff})}{A\ \rho_M} \quad (16)$$

5. Conclusões

A experiência pode ser feita com material comum de laboratório no tempo de uma aula de quatro horas e revela claramente a deterioração de dois materiais metálicos expostos aos óxidos de enxofre e de nitrogênio. No entanto, é importante ressaltar que não se trata de um método de ensaio para testar a resistência à corrosão do cobre e do zinco em uma atmosfera poluída, mas sim de uma experiência didática para evidenciar a corrosividade desses gases poluentes do ar e calcular alguns parâmetros utilizados para avaliar a corrosão atmosférica.

Agradecimentos

PROPe/Unesp e Fundunesp.

Referências Bibliográficas

[1] Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R.; *Química: a Ciência Central*, 9a. ed., Pearson Education: São Paulo, 2005.
[2] de Carvalho Jr., V. N. *Rev. Tecnol., Fortaleza* **2004**, *25*, 61 [Link]
[3] Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J. G. L.; Mierzwa, J. C.; Barros, M. T.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S.; *Introdução à Engenharia Ambiental*, 2a. ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2005.
[4] Gentil, V.; *Corrosão*, 6a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2011.
[5] Gemelli, E.; *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*, 1a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2001.

[6] Migliavacca, D. M.; Teixeira, E. C.; Machado, A. C. M.; Pires, M. R. *Quím. Nova* **2005**, *28*, 371. [CrossRef]
[7] Ugucione, C.; Felix, E. P.; da Rocha, G. O.; Cardoso, A. A. *Eclet. Quim.* **2002**, *27*, 103. [CrossRef]
[8] Ferreira, A. L. *Revista de Ciência & Tecnologia* **2001**, *8*, 43.
[9] Baird, C. *Química Ambiental*, 2a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2005.
[10] Martins, C. R.; de Andrade, J. B. *Quím. Nova* **2002**, *25*, 259. [Crossref]
[11] Sítio da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 27 julho 2012.
[12] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14643: Corrosão Atmosférica – Classificação da Corrosividade de Atmosferas, Rio de Janeiro, 2001.
[13] Vogel, A.; *Química Analítica Qualitativa*, 5a. Ed., Mestre Jou: São Paulo, 1981.
[14] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, 4a. ed., Bookman: São Paulo, 2006.
[15] Almeida, N. L.; Panossian, Z.; *Corrosão Atmosférica 17 Anos*, São Paulo: IPT, 1999.
[16] Vilche, J. R.; Varela, F. E.; Codaro, E. N.; Rosales, B. M.; Moriena, G.; Fernandez, A. *Corros. Sci*. **1997**, *39*, 655. [CrossRef]
[17] Vilche, J. R.; Varela, F. E.; Acuña, G.; Codaro, E. N.; Rosales, B. M.; Fernandez, A.; Moriena, G. *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 941. [CrossRef]
[18] Rosales, B. M.; Fernández, A.; Ayllón, E.; Codaro, E. N.; Varela, F. E.; Vilche, J. R. *Mater. Sci. Forum*, **1995**, *192*, 543. [CrossRef]
[19] Fontinha, I. R.; Salta, M. M. *Corros. Prot. Mater.* **2008**, *27*, 87. [CrossRef]
[20] Craig, B. D.; *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*, Plenum Press: New York, 1991.
[21] Russel, J. B.; *Química Geral*, 2ª ed., Makron Books: São Paulo, 1994.
[22] Bidetti, B. B.; Balthazar, P. A.; Acciari, H. A.; Codaro, E. N. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 1472. [CrossRef]
[23] American Society for Testing and Materials. ASTM G1-90: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, West Conshohocken, 1994.
[24] Handbook of Chemistry and Physics, 92nd ed., CRC: Oxford, 2011-2012. Disponível em: <http://www.hbcpnetbase.com/>. Acesso em: 8 novembro 2012.