

AVALIAÇÃO DAS RESISTÊNCIAS À CORROSÃO E ABRASÃO DAS NOVAS MOEDAS DO REAL COMO PRÉ-REQUISITOS NA DEFINIÇÃO DA VIDA ÚTIL DAS MESMAS EM USO CONTÍNUO

Diego Valentim Crescente Cara

Bolsista de Inic. Científica, Biologia Ambiental, UniverCidade

Orientadores:

Luis Gonzaga Santos Sobral Eng^o. Químico

Ronaldo Luiz C. Santos Eng^o. Químico

Byron Roseberg Químico

RESUMO

Neste estudo foram realizados testes para a avaliação das resistências à corrosão e abrasão das novas moedas do real como pré-requisitos na definição da vida útil das mesmas em uso contínuo. Foram realizados testes no Laboratório do CETEM, por solicitação da Casa da Moeda do Brasil, que perfizeram um total de sete tipos de ensaios: a) exposição ao ambiente interno de laboratório, b) perda de coloração quando em contato com distintos compostos químicos em fase líquida, c) exposição aos vapores de vinagre, d)

exposição aos vapores d'água, em distintas umidades relativas, e) teste de ciclagem, que consistiu em contactar as moedas, de maneira seqüencial, com uma solução de suor sintético, seguido de um período de abrasão em um tambor revestido com feltro e, por último, imersão em salmoura, f) teste de dobramento, que consistiu em dobrar, por ação mecânica, as moedas em estudo, a 90° e 180°, com o objetivo de verificar a aderência dos depósitos eletrolíticos.

1. INTRODUÇÃO

A nova versão das moedas do Real possui distintas composições que estão relacionadas com as taxas em questão. As moedas de R\$0,01 e R\$0,05, são constituídas de um substrato de aço carbono com acabamento superficial em cobre eletrolítico; as moedas de R\$0,10 e R\$0,25 com o mesmo substrato de aço carbono com acabamento superficial de um depósito eletrolítico de uma liga cobre-estanho. Por último, a moeda de R\$1,00 é composta por duas partes: um disco de aço inox sem revestimento eletrolítico e um anel de aço carbono com acabamento superficial em uma liga cobre-estanho. A Figura 1, a seguir, mostra as moedas utilizadas nos ensaios de corrosão e abrasão.

Fig. 1- Moedas utilizadas nos ensaios de corrosão e abrasão.

Após o acabamento superficial, os discos são levados para um tratamento térmico, a fim de se aumentar a aderência da camada depositada ao substrato, por formação de uma fase de interdifusão; homogeneizando os grãos da liga depositada, assim como, melhorar as características mecânicas do conjunto (substrato-depósito), sobretudo para estabelecer nos discos a utilidade requerida para a cunhagem. Após o tratamento térmico os discos vão para a fase de cunhagem, na qual as faces dos discos são moldadas por meio de um dispositivo conhecido como cunho. Esse dispositivo apresenta o negativo da estampa a ser transferida para as faces do disco, sendo este, e por efeito da estampa, característico de cada taxa. O efeito da cunhagem é produzido por pressão e como consequência da deformação mecânica produzida, as faces das moedas apresentam regiões de alto e baixo relevos, que em conjunto produzem regiões de ancoragem para depósitos das mais variadas naturezas, considerando os distintos ambientes de circulação das moedas. Outrossim, verifica-se que essas deformações faciais produzem micro áreas de stress mecânico, que se distribuem sobre as moedas, contribuindo assim para o processo corrosivo.

2. OBJETIVO

Propõe-se comparar a resistência à corrosão entre os discos eletrorevestidos e pós-cunhagem (moedas) tratados termicamente sobre aqueles sem esse tratamento, quando em exposição a ambientes de potencial corrosivo crescente. Busca-se, pois, simular as atmosferas em que as moedas eventualmente são expostas quando em circulação, de maneira que os conhecimentos obtidos sobre o comportamento de estabilidade entre os conjuntos de amostras ensaiados possam dar subsídios para uma avaliação confiável sobre o custo/benefício da etapa de tratamento térmico atualmente praticado no processo de confecção da nova família do Real. Outrossim, pretende-se comparar a resistência a corrosão entre o revestimento eletrolítico obtido com a tecnologia atualmente utilizada pela

CMB (Casa da Moeda do Brasil) em relação ao revestimento obtido por uma tecnologia distinta de propriedade da RCM(Royal Canadian Mint).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 materiais

Os discos e moedas, com e sem tratamento térmico, utilizados nesse estudo foram fornecidos pela Casa da Moeda do Brasil (CMB) e Royal Canadian Mint (RCM), cujos dados estão sumarizados na tabela 1.

Tabela 1 - Fornecedor, taxa e características das moedas e discos

Moedas		Características
CMB	R\$ 0,05*	Moedas com substrato de aço-carbono e revestimento eletrolítico 100% em cobre (cor vermelha)
	R\$ 0,10* E R\$ 0,25	Moedas com substrato de aço-carbono e revestimento eletrolítico com liga de 88% em cobre e 12% em estanho (cor amarela)
	R\$ 1,00	Anel externo com substrato aço-carbono e revestimento eletrolítico com liga de 88% em cobre e 12% em estanho e disco interno em aço inóx
RCM	R\$ 0,25	Moedas com substrato de aço-carbono e revestimento externo em tricamada cobre-níquel-(cobre-estanho)
Discos		Características
CMB	R\$ 0,05*	Discos com substrato de aço-carbono e revestimento eletrolítico 100% em cobre (cor vermelha)
	R\$ 0,10* E R\$ 0,25	Discos com substrato de aço-carbono e revestimento eletrolítico com liga de 88% em cobre e 12% em estanho (cor amarela)
RCM	R\$ 0,25	Discos com substrato de aço-carbono e revestimento externo em tricamada de cobre-níquel-(cobre-estanho)

* Estas taxas são divididas em dois grupos: com e sem tratamento térmico

Todos os reagentes empregados no presente trabalho são da marca Merck grau P.A., com exceção das preparações produzidas para fins alimentares, tais como Coca-Cola e Leite e outros como álcool comercial e detergentes.

3.2 Métodos

3.2.1 Testes de Exposição ao Ambiente Interno

Esse ensaio se baseia na exposição dos corpos de prova (discos e moedas com e sem tratamento) à atmosfera interna de um laboratório de metalurgia extrativa, visando verificar as alterações das características físico-químicas dos corpos de prova (perda de coloração e brilho e grau de corrosão) que serão tomadas como parâmetros de avaliação da resistência dessas amostras às emanções laboratoriais. As amostras, em triplicata, foram expostas (uma de suas faces) sobre uma folha de papel cartolina, por um período de exposição de 72 horas.

3.2.2 Testes de perda de coloração

Esses ensaios consistiram em promover o contato direto de reagentes, de utilização cotidiana, com a superfície dos discos e moedas em teste. Essa exposição visa simular a ação de distintos produtos químicos sobre a camada de acabamento eletrolítico superficial dos substratos de aço carbono que constituem as moedas da nova família do Real, quando em circulação. Os reagentes foram selecionados segundo sugestão da RCM (Royal Canadian Mint) e de acordo com a prática de utilização desses reagentes, a saber: 1) Ácido Sulfúrico 0,5% v/v, reagente utilizado em decapagens e/ou limpeza superficial de metais; 2) Água do Mar, salmoura a qual as moedas podem estar expostas quando esquecidas em trajes de banho; 3) Leite, por conter um ácido fraco (ácido láctico); 4) Coca-cola, por conter ácido fosfórico que confere um pH de 3 ao refrigerante; 5) Benizana, reagente utilizado como desengraxante; 6) Álcool Etilico, produto de limpeza caseiro; 7) Hidróxido de Amônio 5% v/v, reagente presente em alguns produtos de limpeza; 8) Hidróxido de Sódio 1% p/v, utilizado no desentupimento de vasos sanitários; 9) Água Sanitária 5% v/v, agente bactericida de ampla utilização; 10) Detergente, produto utilizado nas tarefas de limpeza de vidrarias e louças. Esses ensaios forneceram informações sobre a variação de tonalidade e brilho dos corpos de prova e, eventualmente, dados sobre grau de exposição do substrato, quando do rompimento da camada de acabamento superficial e

formação de sais de ferro por efeito da ação dos reagentes supracitados. Esse ensaio consistiu em colocar as amostras sobre uma superfície plana e, em seguida, cobrir a face superior com a solução teste. A duração do ensaio foi determinada pela evaporação natural e completa da solução. Ao final do ensaio, algumas amostras foram lavadas com água destilada e outras foram mantidas com o resíduo, após a evaporação da solução, para efeito comparativo.

3.2.3 Testes de Água 1 e Água 2

A Figura 2 mostra o conjunto dos corpos de prova e suporte inseridos em um becher de 5,0 litros.



Fig. 2- Sistema reacional utilizado nos testes de exposição a vapores.

Esses ensaios foram realizados considerando as normas da Deutsche Nickel A.G. que estabelecem que os corpos de prova sejam submetidos a duas umidades relativas controladas, obtidas por meio de vapores d'água à 50 °C, que proporciona uma umidade relativa de 100% e 36 °C que proporciona uma umidade relativa de 94% . O sistema consiste de um suporte de acrílico dotado de sulcos para que as moedas mantenham-se na posição vertical, e de orifícios para a passagem dos vapores d'água gerados pela superfície da película de água que se encontra a 2 cm de distância do suporte e sob agitação de 150 rpm.

3.2.4 Teste de exposição aos vapores de vinagre

O teste de vinagre foi realizado de acordo com os procedimentos indicados por DEUSTCHE NICKEL A.G. Nesse teste usou-se ácido acético concentrado (CH_3COOH) à temperatura ambiente e sob velocidade de agitação de 150 rpm. O sistema reacional utilizado foi o mesmo da Figura 2.

3.2.5 Testes de dobramento a 90° e 180°

O testes de dobramento das amostras foram realizados usando-se um torno de bancada para prender os corpos de prova na linha do diâmetro de cada amostra em particular e, em seguida, dolpeá-las, por no máximo duas vezes, com um martelo de peso médio no sentido de provocar uma deformação de 90° e, num segundo evento, uma deformação a 180°. Logo em seguida as amostras deformadas foram submetidas a uma observação ao MEV (microscópio eletrônico de varredura), visando identificar possíveis deslocamentos das camadas eletrodepositadas, na linha de deformação, e, até mesmo, a exposição do substrato de aço carbon, fato que foi evidenciado pela análise pontual dessas regiões por EDS (energy dispersing spectrometry).

3.2.6 Testes de ciclagem

Esses testes, seguiram as normas estabelecidas pela Royal Canadian Mint, que têm como objetivo submeter as amostras a três ciclos de testes perfazendo um total de 27 horas de duração cada ciclo. No primeiro ciclo, os corpos de prova são imersos, por dez segundos, em uma solução de suor sintético, constituída da mistura de 40g de NaCl (cloreto de sódio) + 5g de Na_2HPO_4 (fosfato mono-ácido de sódio) + 4 ml de ácido láctico + 4,0 litros de água destilada. Em seguida, as amostras são levemente contactadas com uma toalha de algodão para remover excesso de solução. As peças umedecidas são, então, colocadas no suporte de acrílico, com a configuração da Figura 2 e expostas, por 24 horas, aos vapores d'água gerados no sistema reacional da Figura 1. Cessada a exposição aos vapores d'água, as amostras foram secadas e inseridas no tambor circular, revestido com feltro e com uma deformação interna proposital, que visa uma melhor movimentação dos corpos de prova em processo de abrasão (mudança de face), como mostra a Figura 3.



Fig. 3- Sistema reacional utilizado nos testes de abrasão.

3.2.7 Teste de par galvânico

A moeda de R\$1,00 é bimetálica, isto é, ela é constituída por um disco interno de aço inox e de um anel externo de liga alpaca (Cu-Sn-Zn). Portanto, existe a possibilidade de ocorrer corrosão galvânica desde que as ligas possuam potenciais eletroquímicos distintos e/ou exista entre elas um meio suficientemente condutor. Nesse teste as moedas de um real (R\$1,00) foram imersas em dois tipos de eletrólitos: uma solução de suor sintético e outra de NaCl a $10^{-3}M$. Usou-se um capilar de Luggin, como uma extensão do eletrodo de referência, para se fazer o monitoramento dos potenciais do disco e anel quando em contato com os eletrólitos supracitados e da corrente gerada quando as partes, isoladamente, foram expostas aos meios corrosivos utilizados, com o auxílio de um contra-eletrodo de platina. A Figura 4, a seguir, mostra, de forma esquemática, o arranjo experimental para tais medidas.

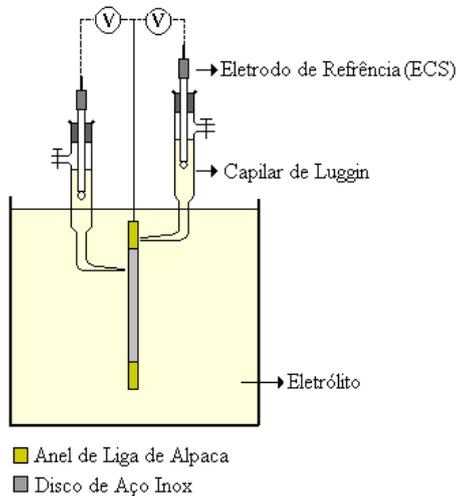


Fig. 4- Arranjo experimental para a aferição do par galvânico.

4.1 RESULTADOS

4.1.1 Teste de exposição ao ambiente interno

De um modo geral, as amostras apresentaram mudança de coloração. As moedas e discos de R\$0,05, com acabamento superficial 100% em cobre, perderam o brilho, de forma parcial, com o surgimento de nuances de coloração dourada, com pequenas manchas azuladas, devido à formação de sais de Cu^{2+} . Já as moedas e discos de R\$0,10 e R\$0,25 perderam os brilhos característicos e ligeiramente escurecidos. A liga de alpaca do anel externo da moeda de R\$1,00 também adquiriu uma tonalidade dourada escura. Já a superfície do disco central de aço inox se manteve inalterada. Como se tratou de um ambiente laboratorial, que via de regra possibilita a exposição dos materiais a diferentes vapores desde de ácidos minerais voláteis (HNO_3 , HCl , HF) até gases como SO_2 (anidrido sulfuroso), SO_3 (anidrido sulfúrico) etc., é de se esperar que esses agentes modifiquem o aspecto superficial das moedas e discos em estudo. No caso particular observado pode ser comprovado que mesmo após as 72 horas de exposição nesse ambiente,

não houve o comprometimento da integridade das moedas e discos ensaiados.

4.1.2 Teste de Perda de coloração

Nesse ensaio foram realizadas observações microscópicas das superfícies das amostras. Foram também registrados os aspectos superficiais das amostras ao término dos ensaios, sem limpeza (após evaporação das soluções de ataque) e com limpeza (após limpeza com água destilada).

Na solução de **ácido sulfúrico** (pH=1,3), todas as amostras foram atacadas pelo ácido, sendo as revestidas em cobre as mais atacadas tendo em vista a dissolução da camada de óxido com formação de sulfato de cobre (CuSO_4), de cor azulada. Por outro lado, quando da presença de oxigênio (meio aerado) essas soluções são capazes de dissolver o cobre metálico, também com formação do sulfato de cobre, o que significa a continuidade do processo de dissolução/oxidação.

Na **água do mar**, após a evaporação da água, observou-se a presença de um produto esverdeado na superfície de todas as amostras. As manchas produzidas permaneceram após a lavagem da superfície. Como no caso anterior, as soluções de cloreto de sódio mostraram-se agressivas para o cobre e suas ligas, conforme mostrou a difração de raios X, que identificou a presença das formas polimórficas atacamita e paratacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Essas estruturas cristalinas não são aderentes à superfície e são bastante solúveis em água. Isso significa dizer que, em exposição continuada desses materiais em água do mar, o substrato de aço carbono será facilmente alcançado, fato que danificará em definitivo as moedas.

Na **água sanitária** (pH=8,0), todas as amostras perderam a coloração original, sendo observado um ataque mais intenso nas moedas de R\$0,05. Observouse nas amostras, em geral, a formação de um produto esverdeado com as mesmas características físicoquímicas dos produzidos com a salmoura.

A **benzina**, praticamente, não atacou os materiais estudados. Nesse caso, por ser a benzina um composto orgânico muito volátil, qualquer ataque ocorrido pode ser considerado por conta tão somente da presença de impurezas de seu processo produtivo, bem como de umidade residual.

A **solução de detergente** (pH=6,6) provocou manchas nas moedas, que foram parcialmente removidas com água. Embora os detergentes não sejam agentes tipicamente agressivos, podem, quando em contato com as moedas parcialmente oxidadas, em escala microscópica, atuar como agente tensoativo, provocando a remoção mecânica dos óxidos existentes, acarretando perda parcial do brilho.

O **etanol hidratado** (álcool comercial) produziu manchas nas moedas, que foram totalmente removidas com a lavagem com água. Nesse caso, por ser o etanol solúvel em água, que quase sempre está presente no álcool etílico comercial, em proporções variando entre 4 e 8% (v/v), trás consigo algo de oxigênio dissolvido que promove um ligeiro ataque da superfície, cujos produtos desse ataque são facilmente removidos da superfície metálica, sem comprometer o aspecto superficial das moedas.

A solução de **hidróxido de amônio** (pH=12,0) atacou intensamente o cobre e suas ligas. As manchas produzidas não foram removidas com água. A ação conjunta do NH_4OH e oxigênio, agente oxidante, dissolvido no meio aquoso, foi responsável pelo ataque intenso observado nas amostras ensaiadas. O produto azulado obtido foi o resultado da evaporação da solução de complexos de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, sendo, ainda, solúvel em água, fato que proporciona a continuidade do processo corrosivo.

A solução de **hidróxido de sódio** (NaOH) (pH=12,5) produziu efeitos semelhantes ao NH_4OH , sendo que o produto gerado foi o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, não aderente à superfície metálica, sendo removido no processo de lavagem.

O **leite** (pH=6,9) produziu manchas nas moedas, que foram parcialmente removidas da superfície metálica. O ataque da superfície, parcialmente oxidada, pelo ácido láctico resultou na formação de sais parcialmente solúveis em água.

A **Coca-Cola** (pH=2,2) atacou as moedas, acarretando a formação de manchas, de coloração azulada, típicas do fosfato cúprico $[\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, devido à presença do ácido fosfórico (H_3PO_4), que permaneceram mesmo após lavagem.

4.1.3 Água 1 e Água 2

Conforme indicado anteriormente, as amostras foram expostas aos vapores d'água a 50 °C, no caso do teste Água 1, que correspondeu a uma umidade relativa de 100%, e a 36 °C, no caso do teste água 2, umidade relativa de 94%. Ao final dos experimentos, verificou-se, no caso de ambos os testes, que as amostras estavam em perfeito estado, isto é, com a mesma cor e com o brilho característico que apresentavam no início dos testes. Isso se deve ao fato que durante a volatilização da água, por efeito da temperatura, gerando uma atmosfera com 100% de umidade relativa, vapor esse que não carrega os sais dissolvidos na água, que favorecem, normalmente, um abaixamento de pH. O tempo de 24 horas de exposição ao vapor d'água foi insuficiente para comprometer a integridade das moedas em estudo.

4.1.4 Teste de Exposição aos Vapores de Vinagre

Ao final dos testes verificou-se que as amostras estavam cobertas por um composto de cor esverdeada e não aderente. Ao se lavar as amostras, esse composto foi facilmente removido, ficando a superfície limpa e com a cor própria de cada material, mas sem o brilho característico inicial. No exame microscópico e difratométrico foram detectados os seguintes compostos: cuprita, nas camadas mais próximas da superfície metálica, em seguida a formação de acetato cúprico hidratado $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e hidroxacetato de cobre II $[\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. Tais compostos foram identificados como muito solúveis em meio aquoso, fato que acarretou a perda de brilho das amostras, sem comprometer a integridade das amostras ensaiadas.

4.1.5 Teste de Dobramento a 90° e 180°

Seguindo os procedimentos estabelecidos pela RCM, os discos e moedas foram submetidos aos testes de dobramento. Inicialmente as amostras foram dobradas a 90°, sendo, em seguida, observadas, na região de deformação, ao microscópio eletrônico de varredura, sofrendo, então, a continuidade da operação de dobramento até 180°. A Figura 5, a seguir, mostra uma micrografia da região de deformação a 180° de um disco da moeda de R\$0,25, produzido pela CMB, com a respectiva análise pontual da região deformada pela técnica de EDS (Energy dispersing spectrometry).

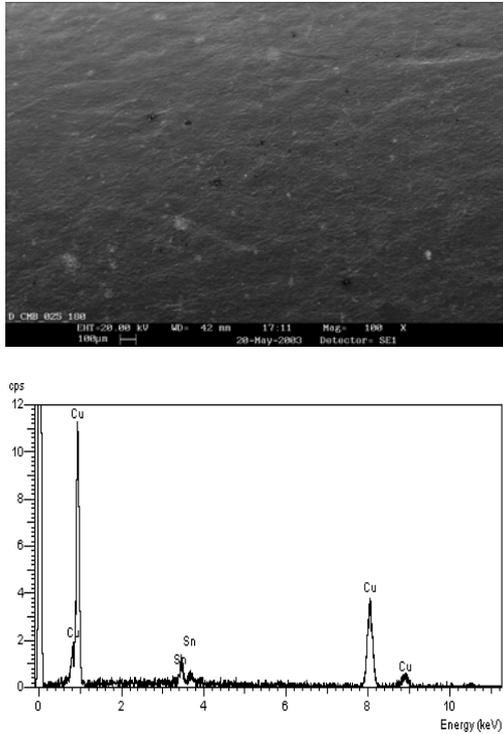


Fig. 5- micrografia da região de deformação a 180° de um disco da moeda de R\$0,25, produzido pela CMB e o EDS correspondente.

Como pode ser observado, mesmo que a 180° de deformação, não houve comprometimento do acabamento superficial do disco de aço carbono, anteriormente revestido na liga cobre-estanho, não sendo, por conseguinte, detectado a presença de ferro.

4.1.6 Teste ciclagem

Seguindo os procedimentos estabelecidos pela RCM (Royal Canadian Mint – Especificações Técnicas S-45), as amostras foram submetidas a distintos testes rigorosos visando simular as condições reais de uso, durante o ciclo de vida das amostras em circulação, para assegurar que as mesmas

resistirão, por um período mínimo de 25 anos, às condições reais de uso. Após o término do primeiro ciclo, as moedas/discos iniciaram um processo de corrosão superficial sem o surgimento de sais coloridos. No segundo ciclo, realizado nas mesmas condições do primeiro, houve uma intensificação do processo corrosivo das amostras ensaiadas no primeiro ciclo, mas sem qualquer evidência de sais coloridos. No terceiro ciclo, o processo corrosivo se intensificou sem, no entanto, comprometer a integridade das amostras ensaiadas, fato que seria evidenciado pela presença de sais de ferro.

4.1.7 Par Galvânico

A corrente que circula num processo de corrosão galvânica depende, entre outros fatores, da diferença de potencial dos metais envolvidos e da resistividade do meio. No caso em questão, resistividade não acarretou nenhum problema pois os meios utilizados são suficientemente condutores. Entretanto, a diferença de potencial entre anodo (anel de alpaca) e catodo (disco de aço inox) foi muito pequena, cerca de 30 mV, não sendo, portanto, suficiente para provocar uma dissolução significativa do anodo, minimizando a possibilidade de que ocorra uma corrosão espontânea da moeda.

5. CONCLUSÕES

Constatou-se que o tratamento térmico se torna desnecessário pois as amostras sem tal tratamento, apesar de se ter observado um ataque mais intenso, conseguiram atingir um resultado satisfatório em relação aos testes em que foram submetidos, considerando os critérios de aprovação estabelecidos pelos organismos internacionais supracitados. No entanto, há que se ressaltar que tal tratamento térmico, definido como fundamental pelos detentores da tecnologia dos acabamentos superficiais de substratos metálicos, se faz necessário pois proporciona a formação de uma camada de interdifusão entre o substrato metálico e a camada superficial eletrodepositada caracterizando uma ancoragem mecânica perfeita.

BIBLIOGRAFIA

[1]	Pourbaix, M. (1975). " <u>Leçons en Corrosion Electrochimique</u> ", Ed. Ceibelcor (Bélgica).
[2]	A. de S. Brasunas, N. E. Hamner, <u>NACE Basic Corrosion Course, Scope</u>

	<u>and Language of Corrosion</u> . National Association of Corrosion Engineers.
[3]	<u>Handbook of Corrosion Experiments</u> . A project of the Education Committee of National Association of Corrosion Engineers.
[4]	M. G. Fontana, <u>Corrosion Engineering</u> , Third Edition, McGraw Hill Book Company.