



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Jeremias de Freitas Costa

**Avaliação de aminoácidos como inibidores de corrosão para cobre em meio  
de água do mar artificial**

Rio de Janeiro

2013

Jeremias de Freitas Costa

**Avaliação de aminoácidos como inibidores de corrosão para cobre em meio de água do**



requisito  
de Mestre, ao  
em Engenharia  
Estado do Rio  
ção: Novos

Orientadoras: Prof. Dr. Lilian Ferreira de Senna

Prof. Dr. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C837 Costa, Jeremias de Freitas.  
Avaliação de aminoácidos como inibidores de corrosão para cobre em meio de água do mar artificial. / Jeremias de Freitas Costa. - 2013.  
84 f.

Orientador: Lillian Ferreira de Senna.  
Orientador: Dalva Cristina Baptista do Lago.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 2. Aminoácidos - Teses. 3. Inibidores de corrosão – Teses. I. Senna, Lillian Ferreira. II. Lago, Dalva Cristina Baptista do. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 620.193\*

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Jeremias de Freitas Costa

**Avaliação de aminoácidos como inibidor de corrosão para cobre em meio de água do mar artificial**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Novos Materiais.

Aprovado em 28 de fevereiro de 2013.

Banca Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dalva Cristina Baptista do Lago (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Marcia Monteiro Machado Gonçalves  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho  
Escola de Química - UFRJ

---

Prof. Dr. Fabio Merçon  
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2013

Homenagem póstuma a meu avô e minha mãe, pois sei que sempre olham por mim. Dedicado a minha gigantesca família, pela paciência e carinho nestes anos e aos amigos de verdade que sempre estão prontos a encarar novos desafios.

## AGRADECIMENTOS

As minhas orientadoras, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Ferreira de Senna, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dalva Cristina Baptista do Lago, por toda a ajuda e demonstração de força de vontade, pela excelente orientação, apontando os melhores caminhos, dando estímulos para o desenvolvimento deste trabalho e pela compreensão demonstrada nesses anos.

Aos professores do PPGEQ-UERJ e DPI/EQ - UFRJ, pelos ensinamentos, dentro e fora da sala de aula, durante a época do mestrado.

Aos meus amigos de trabalho pela paciência com os meus estudos.

Aos meus amigos de mestrado Juliana Garcia, Tais Guimarães e João Carlos Santos, pelo companheirismo e pelo inegável apoio quando necessário.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, pela amizade.

A UERJ, porque sem ela não poderia ter realizado este sonho de conquista.

A todos aqueles, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

No meio de qualquer dificuldade  
encontra-se a oportunidade.

*Albert Einstein*

## RESUMO

COSTA, Jeremias de Freitas. *Avaliação de aminoácidos como inibidor de corrosão para cobre em meio de água do mar artificial*. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas a um meio agressivo, diminuem ou previnem a reação de oxidação de um metal com este meio e/ou as reações de redução de espécies presentes no meio. Para a inibição da corrosão de cobre e suas ligas em meios ácidos ou neutros, o inibidor mais empregado é o benzotriazol (BTAH), o qual forma complexos com os íons Cu (I) e Cu (II) na superfície do metal, diminuindo o processo corrosivo. A preocupação com a preservação ambiental e a toxicidade de inibidores de corrosão vem sendo discutida na literatura. Vários estudos têm-se intensificado usando aminoácidos, como proposta para substituição ao BTAH, considerado tóxico. Entre os aminoácidos estudados, dois apresentavam enxofre em suas moléculas (cisteína e metionina) e um outro sem heteroátomo na cadeia lateral (glicina). As concentrações variaram entre  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  mol/L e pH da solução entre 7,2 e 8,4. Foram realizadas medidas gravimétricas (ensaios de imersão total) e técnicas eletroquímicas, tais como polarização potencio dinâmica e espectros copia de impedância eletroquímica. A caracterização morfológica da superfície do substrato após os ensaios de imersão total (743 horas) foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS ou EDX) e difração de raios X (DRX). Embora os resultados com aminoácidos tenham sido sempre muito inferiores àqueles obtidos na presença de BTAH, comportamentos semelhantes em função da concentração dos aminoácidos puderam ser observados pelos diagramas de Nyquist. Contudo, com exceção dos resultados verificados para o meio contendo cisteína  $10^{-2}$  mol/L, todas as eficiências de inibição para os meios contendo aminoácidos, obtidas pelos ensaios de imersão total, foram negativas, mostrando que o tempo de exposição também pode ser relevante para o desempenho destes inibidores. Entre todos os aminoácidos testados, os meios contendo glicina apresentaram os piores desempenhos anticorrosivos, inclusive acelerando o processo de dissolução anódica do cobre. Esse resultado pode estar relacionado à faixa de pH das soluções testadas e à solubilidade dos complexos de cobre formados com os aminoácidos, mostrando que uma faixa ótima de pH também deve ser assegurada para aprimorar a ação destes aminoácidos como inibidores de corrosão.

Palavras Chave: Aminoácidos. Inibidores. Corrosão. Água do mar artificial. Cobre.



## ABSTRACT

COSTA, Jeremias de Freitas. *Evaluation of amino acids as corrosion inhibitors for copper in solution, artificial sea water*. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Corrosion inhibitors are substances that, when added to an aggressive medium reduce or prevent the oxidation reaction of a metal with such medium and / or the reduction reactions of specimens present in the medium. For inhibiting the corrosion of copper and copper alloys in acidic or neutral media, the most widely used inhibitor is benzotriazole (BTAH), which forms complexes with the Cu (I) and Cu (II) ions on the metal surface, decreasing the corrosive process. The concern for environmental preservation and the toxicity of corrosion inhibitors have been discussed in the literature. Several studies have been intensified using amino acids as a proposal to replace the BTAH, which is considered toxic. Among the amino acids studied, two presented sulfur in their molecules (cysteine and methionine) and another without heteroatom in the side chain (glycine). The concentrations ranged from  $10^{-2}$  to  $10^{-4}$  mol/L and the pH of the solution varied between 7,2 and 8,4. Gravimetric measurements (total immersion tests) and electrochemical techniques, such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, were performed. The morphological characterization of the substrate surface after the immersion tests (743 hours) was made by means of scanning electron microscopy (SEM), X-rays spectroscopy energy dispersive (EDS or EDX) and X-rays diffraction (XRD). This effect was probably due to the increased concentration of molecules adsorbed on the metal surface. Although the results with amino acids were always lower than those obtained in the presence of BTAH, similar behaviors as a function of the amino acid concentration could be observed for the Nyquist diagrams. However, except for the results observed for the cysteine medium containing  $10^{-2}$  mol/L, all the inhibition efficiencies of the media containing amino acids, obtained by total immersion tests, were negative, showing that exposure time may also be relevant to the performance of these inhibitors. Among all amino acids tested, the medium containing glycine showed the worst corrosion performance, accelerating the process of anodic dissolution of copper. This result may be related to the pH range of tested solutions and to the solubility of the copper complexes formed with amino acids, showing that an optimal range of pH must also be provided to enhance the action of these amino acids as corrosion inhibitors.

Key words: Amino acids. Inhibitors. Corrosion. Artificial seawater. Cooper.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura geral dos aminoácidos.....	11
Figura 2-	Diagrama E-pH para o cobre em meio de água do mar, considerando as espécies Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuCl, CuO, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl.....	15
Figura 3-	Formas tautoméricas para o BTAH.....	23
Figura 4-	Estrutura do complexo Cu(I)BTAH, postulada por Cotton (1963).....	24
Figura 5-	Cu(I)-Cl-BTAH, composto de coordenação proposto por Hashemi e Hagarth, como inibidor para corrosão em cobre.....	25
Figura 6-	Formula estrutural dos principais azóis utilizados como inibidores de corrosão para cobre alternativos ao BTAH.....	26
Figura 7-	Fórmulas estruturais, abreviação e nome dos vinte aminoácidos essenciais.....	28
Figura 8-	Curva de titulação dos aminoácidos formados em solução. Exceto para os Polares Carregados.....	29
Figura 9-	Formas zwitteriônica, aniônica e protonada de aminoácidos.....	30
Figura 10-	Esquema de adsorção de aminoácidos sobre a superfície metálica.....	31
Figura 11-	Curvas de distribuição de espécies de Cu (II) com: (-) Gli-Gli-Gli-Gli e de (---) Gli-Gli-Gli-Gli-Gli: na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol/L e proporções molares de 1:1 do metal-ligando.....	32
Figura 12-	Eletrodo de trabalho de cobre eletrolítico empregado nos ensaios eletroquímicos.....	34
Figura 13-	Eletrodo de trabalho de cobre eletrolítico utilizado nos ensaios de imersão total.....	35
Figura 14-	Célula eletroquímica de 3 eletrodos.....	35
Figura 15-	Curva de polarização para o Cu em solução AMA.....	43
Figura 16-	Curva de polarização para o Cu em solução AMA + BTAH, em concentrações variando de 10 <sup>-2</sup> mol/L a 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	44
Figura 17-	Curva de polarização para o Cu em água do mar na ausência e presença de Cis de 10 <sup>-2</sup> mol/L a 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	46
Figura 18-	Curva de polarização para o Cu em solução de água do mar na ausência e presença Met 10 <sup>-2</sup> mol/L a 10 <sup>-4</sup> mol/L de Me.....	48
Figura 19-	Representação esquemática da adsorção de metionina na superfície do cobre.....	49
Figura 20-	Curva de polarização para o Cu em água do mar na ausência e presença de Gli 10 <sup>-2</sup> mol/L a 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	49
Figura 21-	Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de 10 <sup>-2</sup> mol/L.....	50
Figura 22-	Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol/L.....	51
Figura 23-	Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de 10 <sup>-4</sup> mol/L.....	51
Figura 24-	Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de 10 <sup>-2</sup> mol/L.....	54
Figura 25-	Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de	

	BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-2}$ mol/L.....	55
Figura 26-	Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-2}$ mol/L.....	55
Figura 27-	Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-3}$ mol/L.....	56
Figura 28-	Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-3}$ mol/L.....	56
Figura 29-	Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-3}$ mol/L.....	57
Figura 30-	Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-4}$ mol/L.....	58
Figura 31-	Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-4}$ mol/L.....	58
Figura 32-	Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-4}$ mol/L.....	59
Figura 33-	Taxa de corrosão do cobre em meio de água do mar artificial na ausência e presença de BTAH e aminoácidos após 743 horas de imersão.....	61
Figura 34-	Teores de $\text{Cu}^{2+}$ , determinados por EAA, decorrentes da imersão do cobre por 743 horas nas soluções de AMA contendo BTAH, Cis, Met e Gli.....	62
Figura 35-	Imagens da superfície do cobre após imersão na solução de água do mar sem BTAH ou aminoácidos obtidas por MEV. (A) ampliação de 300 x e (B) ampliação de 2000X.....	66
Figura 36-	Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com BTAH obtidas por MEV. (A) AMA + BTAH $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 300 x. (B) AMA + BTAH $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (C) AMA + BTAH $10^{-3}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (D) AMA + BTAH $10^{-4}$ mol/L em ampliação de 2000 x.....	66
Figura 37-	Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Cis obtidas por MEV. (E) AMA + Cis $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 300 x. (F) AMA + Cis $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (G) AMA + Cis $10^{-3}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (H) AMA + Cis $10^{-4}$ mol/L em ampliação de 2000 x.....	67
Figura 38-	Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Met obtidas por MEV. (I) AMA + Met $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 300 x. (J) AMA + Met $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (L) AMA + Met $10^{-3}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (M) AMA + Met $10^{-4}$ mol/L em ampliação de 2000 x.....	67
Figura 39-	Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Gli obtidas por MEV. (N) AMA + Gli $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 300 x. (O) AMA + Gli $10^{-2}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (P) AMA + Gli $10^{-3}$ mol/L em ampliação de 2000 x. (Q) AMA + Gli $10^{-4}$ mol/L em ampliação de 2000 x.....	68
Figura 40-	Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + BTAH $10^{-4}$ mol/L, (A) Espectro de EDS; (B) presença de cloreto na superfície. (C) presença de oxigênio na superfície.....	69
Figura 41-	Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + cisteína $10^{-4}$ mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de enxofre na	

	superfície; (C) presença de cloreto na superfície.....	69
Figura 42-	Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + Metionina $10^{-4}$ mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de enxofre na superfície. (C) presença de oxigênio na superfície.....	70
Figura 43-	Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + Glicina $10^{-4}$ mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de cloreto na superfície. (C) presença de oxigênio na superfície.....	70
Figura 44-	Imagens de MEV e EDS (Mg) para corpo de prova de cobre em solução de água do mar artificial com Gli $10^{-2}$ mol/L.....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Componente da água do mar artificial adaptado de Bidwell e Spotte, 1985.....	33
Quadro 2-	Parâmetros da EIE.....	36
Quadro 3-	Parâmetros da PP.....	38
Quadro 4-	Características dos corpos de prova e das soluções após os ensaios de imersão total.....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Revisão dos autores que apresentam em seus trabalhos cada mecanismo reacional proposto para a formação do $\text{CuCl}_2^-$ .....	17
Tabela 2-	Constantes químicas para a Cisteína, Metionina e Glicina.....	30
Tabela 3-	Valores médios de $E_{\text{OCP}}$ para o cobre, obtidos em água do mar artificial, nas condições de presença e ausência de BTAH ou aminoácidos, em diferentes concentrações.....	42
Tabela 4-	Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica AMA + BTAH.....	46
Tabela 5-	Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.....	47
Tabela 6-	Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.....	48
Tabela 7-	Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.....	50
Tabela 8-	Dados obtidos no ensaio de imersão total para um tempo e imersão de 743 horas, avaliando a taxa de corrosão em perda de espessura em milímetros por ano (mm/ano) e milésimo de polegada por ano (mpy), onde $1\text{ mpy} = 0,025\text{ mm/ano}$ .....	59
Tabela 9-	Avaliação do DRX padrão de possíveis compostos a serem formados pela corrosão do cobre em AMA.....	73
Tabela 10-	Avaliação do difratograma para a superfície do cobre após 743 horas de imersão em AMA, AMA + BTAH ou Cis, Met e Gli na concentração de $10^{-4}\text{ mol/L}$ .....	74

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>Objetivos</b>	13
<b>Objetivos Específicos</b>	13
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	14
1.1. <b>Utilizações de cobre e ligas em meio aquoso.</b>	14
1.2. <b>A corrosão do cobre na presença de íons cloreto.</b>	15
1.2.1. <u>Potencial e pH para corrosão do cobre imerso em solução contendo íons cloreto.</u>	15
1.2.2. <u>Corrosão do cobre em ambientes marinhos.</u>	17
1.3. <b>Inibidores de corrosão</b>	21
1.3.1. <u>Inibição da corrosão do cobre por benzotriazol (BTAH) em meio com cloretos.</u>	23
1.3.2. <u>Alternativas ao uso do BTAH com propriedades inibidoras a corrosão do cobre</u>	27
1.4. <b>Utilização de aminoácidos na inibição da corrosão ao cobre</b>	28
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
2.1. <b>Preparação das soluções e materiais</b>	34
2.1.1. <u>Solução de água do mar artificial</u>	34
2.1.2. <u>BTAH e aminoácidos em água do mar artificial</u>	34
2.1.3. Preparação dos eletrodos para os ensaios eletroquímicos	35
2.1.4. <u>Preparação dos corpos de prova para os ensaios de imersão total</u>	36
2.2. <b>Ensaio eletroquímicos</b>	36
2.2.1. <u>Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímico (EIE)</u>	37
2.2.2. <u>Ensaio de polarização potenciodinâmica (PP)</u>	38
2.3. <b>Ensaio de imersão total</b>	39
2.4. <b>Avaliação morfológica</b>	40
2.4.1. <u>Microscopia estereoscópica</u>	40
2.4.2. <u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</u>	40
2.5. <b>Espectroscopia de absorção atômica (EAA) para determinação da massa de cobre dissolvida</b>	41

2.6.	<b>Espectroscopia de difração de raios – X (DRX)</b> .....	41
3.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	42
3.1.	<b>Ensaio Eletroquímico</b> .....	42
3.1.1.	<u>Potencial de Circuito Aberto (EOCP)</u> .....	42
3.1.2.	<u>Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP)</u> .....	44
3.1.3.	<u>Ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).</u> .....	53
3.2.	<b>Ensaio de imersão total</b> .....	60
3.2.1.	<u>Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) para determinação da massa de cobre dissolvida para solução.</u> .....	62
3.3.	<b>Avaliação morfológica do Ensaio de Imersão Total</b> .....	63
3.3.1.	<u>Microscopia estereoscópica</u> .....	63
3.3.2.	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)</u> .....	65
3.4.	<b>Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX)</b> .....	72
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	75
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	77



## INTRODUÇÃO

A corrosão, de forma geral, implica em uma interação físico-química entre o ambiente e os mais diversos materiais (metais, cerâmicas, polímeros e outros) representando alterações prejudiciais indesejáveis nos mesmos, tornando-os inadequados para o uso (GENTIL, 1996).

A corrosão é um processo espontâneo extremamente importante devido às inúmeras áreas atingidas, ocasionando prejuízos sociais, ambientais e econômicos. Do ponto de vista industrial, a corrosão é responsável por um grande aumento nos custos de produção e conseqüentemente leva a prejuízos financeiros (HACKERMAN, 1987). Estes custos ocorrem não somente pela necessidade de recuperação ou substituição de estruturas metálicas, mas também de danos por contaminação, paradas desnecessárias na produção e perda de rendimento dos equipamentos.

Assim, faz-se necessária a utilização de técnicas de combate à corrosão, a fim de aumentar o tempo de vida útil desses materiais. Atualmente, existem diversas formas de combate à corrosão, sendo muito comum o uso de revestimentos metálicos, eletrodeposição (galvanização e anodização) e revestimentos orgânicos (tintas). Entretanto, no caso da corrosão interna de tubulações metálicas utilizadas em sistemas de refrigeração, a utilização destes tipos de revestimentos pode ser inviável com relação aos custos e aos riscos. Neste caso, outros métodos de controle e prevenção do processo de corrosão podem ser aplicados, como por exemplo, o uso de inibidores de corrosão.

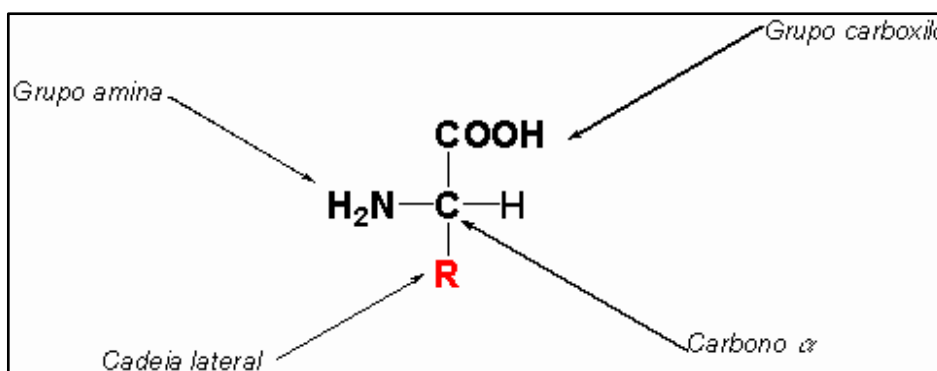
Inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionados a meios agressivos, mesmo que em baixas concentrações, diminuem ou previnem a reação do metal com estes meios. São geralmente fáceis de aplicar e oferecem a vantagem de aplicação *in-situ* sem causar problemas para o processo. Entretanto, algumas considerações como custo, toxicidade, volatilidade, entre outros, devem ser feitas quando da seleção de um inibidor.

Atualmente, alguns compostos orgânicos a base de azóis aromáticos têm sido largamente utilizados para inibição da corrosão de cobre e suas ligas em meio aquosos. Estes promovem a formação de um quelato insolúvel adsorvido na superfície do metal, formado através de ligações covalentes coordenadas entre o composto orgânico e o metal (ZUCCHI *et al* 1996). Deste modo, o metal age como um eletrófilo, uma vez que os centros nucleofílicos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons livres que estão facilmente disponíveis para serem compartilhados, formando assim uma ligação. Os azóis aromáticos são as substâncias orgânicas mais utilizadas para esta finalidade porque contêm

átomos de oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre em suas estruturas.

Contudo, em função da possibilidade de gerarem produtos de toxicidade mais elevada, outros compostos com características que antes similares, porém com menor impacto ambiental, passaram a ser testados como inibidores de corrosão. Entre estes estão incluídos os aminoácidos, que são caracterizados por um carbono opticamente ativo, ao qual se ligam um grupo amina, um grupo carboxila, um átomo de hidrogênio e um radical R responsável pela diferenciação entre eles, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Estrutura geral dos aminoácidos



O ligante genericamente chamado de R é a cadeia lateral dos aminoácidos e define uma série de características próprias destes compostos, tais como polaridade e solubilidade. O radical R também é responsável pela classificação dos aminoácidos, quanto ao radical: (a) apolares, os quais apresentam grupos de hidrocarbonetos apolares ou modificados; (b) polares neutros, contendo grupos que tendem a formar ligação de hidrogênio; (c) ácidos, apresentando grupos com carboxilas; (d) básicos, apresentando grupos com aminas. Ao avaliar aminoácidos como potenciais inibidores da corrosão em metais, o papel do grupo contido no radical R é importante, pois as estruturas dos compostos a serem utilizados como inibidores de corrosão são fundamentais para a sua eficiência para tal função.

O presente trabalho trata da avaliação de três aminoácidos, cisteína (CIS), metionina (MET) e glicina (GLI), como inibidores de corrosão para o cobre em meio de água do mar artificial (AMA). Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos em meios contendo benzotriazol (BTAH), conhecido inibidor para cobre. Desse modo, na seção 1 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema tratado. A metodologia utilizada será descrita na seção 2 e os resultados gerados serão apresentados e discutidos na seção 3. A

seção 4 mostrará as conclusões obtidas com esse estudo, sendo sugeridos tópicos para sua continuação na seção 5. Finalmente, as referências bibliográficas consultadas serão apresentadas na seção 6.

## **Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o emprego de três aminoácidos como inibidores de corrosão para o cobre eletrolítico em meio de água do mar artificial, comparando seus desempenhos com o resultado obtido para o BTAH.

## **Objetivos Específicos**

Avaliar se a concentração de Cisteína, Metionina e Glicina, assim como, o pH resultante da solução são fatores que influenciaram no desempenho anticorrosivo, destas substâncias, para o cobre em meio de água do mar artificial.

Verificar as variações da densidade de corrente de corrosão do cobre em função do potencial a través de ensaios eletroquímicos de polarização potencio dinâmica e impedância eletroquímica.

Avaliar a morfologia da superfície do cobre após imersão total nas soluções contendo os aminoácidos.

Avaliar a eficiência de inibição a corrosão do cobre em meio de água do mar artificial promovida pelos aminoácidos, comparando com os resultados obtidos pelo BTAH.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Utilizações de cobre e ligas em meio aquoso.

O cobre e suas ligas são utilizados em larga escala em tubulações para transporte de fluidos diversos para as indústrias de petróleo, química, bebidas, alimentos e marinha, bem como no transporte de água potável em edifícios e casas. (NUNEZ et al, 2005). Há também uma grande aplicação destes materiais em equipamentos de ar condicionado e sistemas de refrigeração domésticos assim como no resfriamento de malhas mais complexas, com condensadores e trocadores de calor auxiliares. Tanto o metal quanto muitas de suas ligas estão frequentemente em contato com fluidos de características diversas, onde se verifica, principalmente em grandes empreendimentos litorâneos e instalações marinhas, a utilização de água do mar ou salobra para tais fins. O custo para utilização de aço carbono ou aço inox como metal constituinte dos dutos e tubulações de condução nestas regiões, torna-se elevado, pois a salinidade da água reduz a vida útil dos equipamentos. Assim são geralmente incorporados aos processos, projetos para pré-tratamento da água do mar ou salobra para reduzir sua salinidade.

Nestas condições, a aplicação de ligas de cobre, como Cu-Ni, por exemplo, as quais apresentam melhor desempenho e reduzem o custo global da operação, pode ser uma opção interessante (SAITOH et al, 2001; MORRIS, MATER, 1992). Apesar do metal cobre ter, espontaneamente, uma considerável resistência à corrosão, as ligas de cobre apresentam resultados mais expressivos. A formação de uma película de óxidos de cobre (CuO e/ou Cu<sub>2</sub>O), que é mais aderente e compacta em relação àquela produzida sobre o cobre puro, confere uma barreira mais protetiva, reduzindo o contato efetivo das substâncias agressivas ao metal ativo, sem impactar significativamente na taxa de transferência de calor dos equipamentos (KEAR et al, 2004). A condutividade térmica resultante de materiais confeccionados a base de cobre e de suas ligas viabiliza a utilização de ambos os materiais em evaporadores para plantas de dessalinização, condensadores superfície para plantas geradoras de energia elétrica, sistemas de utilidades domésticas e industriais, trocadores de calor para plantas petroquímicas, entre outros (TAHARA, SHINORA, 2005).

Ao longo do tempo, há uma tendência de alterações no padrão de seleção tubo de liga de cobre para permutadores de calor mais críticos, onde os equipamentos necessitam de maior confiabilidade operacional, dado o risco de problemas de corrosão e possível parada dos equipamentos para manutenções não programadas (LIAO et al, 2003). É verificada uma

preferência para utilização de liga Cobre-Níquel, que apresenta bom custo global, permite utilização feixes tubulares mais finos quando comparados com as ligas amarelas tradicionais (SYRETT, 1976).

## **1.2. A corrosão do cobre na presença de íons cloreto.**

### 1.2.1 Potencial e pH para corrosão do cobre imerso em solução contendo íons cloreto.

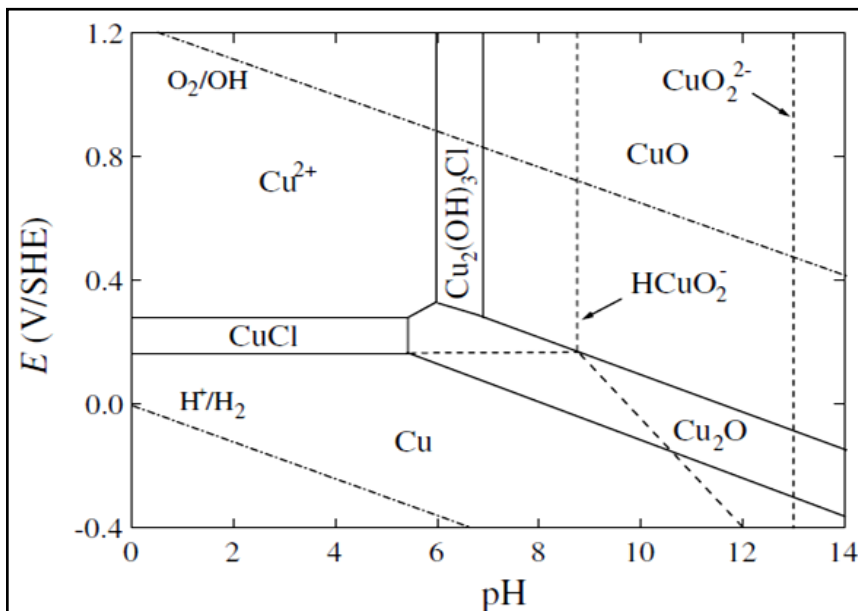
Em eletroquímica, o Diagrama de Pourbaix (ou diagrama de potencial X pH ) é uma representação das possíveis condições estáveis (equilíbrio) de um sistema eletroquímico, em solução aquosa, a temperatura e pressão constantes (normalmente, a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P = 1\text{ atm}$  ). Pode ser utilizado para prever o comportamento de um material metálico em um meio corrosivo. As principais reações que podem ocorrer no sistema geralmente são representadas pelas curvas de equilíbrio, que podem ser uma linha reta (vertical, horizontal ou diagonal). Os diagramas são usados na representação do vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como são condições de equilíbrio então não são usados para prever velocidade de reação.

O eixo vertical do diagrama de Pourbaix mostra o potencial  $E$  (V) do metal no meio em questão, usando como referencia o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio. Por outro lado, o eixo horizontal representa o pH da solução. As curvas de equilíbrio, portanto, representam os valores dos potenciais associados às semi-reações de redução e oxidação, que podem ter lugar no sistema eletroquímico sob consideração, levando em conta ainda a variação do pH. (POURBAIX, 1974).

A partir das equações de Nernst e de equilíbrio químico, para o cobre em uma dada solução salina, por exemplo, obtém-se o diagrama de Pourbaix para esta condição o qual delimita as áreas onde o cobre metálico, seus íons, óxidos, hidróxidos e outros compostos, são termodinamicamente estáveis, e onde apresentam os seus estados de menor energia livre.

Bianchi e Long (1973) apresentaram o diagrama de Pourbaix para cobre em solução de água do mar mediante a avaliação de diferentes reações químicas e eletroquímicas possíveis, incluindo a influencia de íons carbonato bicarbonato. A Figura 2 exemplifica um diagrama para o cobre em meio de água do mar, considerando as principais espécies do eletrólito como  $\text{Cu} / \text{H}_2\text{O} / \text{Cl}^-$ . É possível esperar a formação das fases sólidas as substancias  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

Figura 2- Diagrama E-pH para o cobre em meio de água do mar, considerando as espécies Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, CuO, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl



Fonte: adaptado de Bianchi e Longhi, 1973.

Apesar do diagrama da Figura 2 apresentar somente a influência do Cl<sup>-</sup> nos processos químicos e eletroquímicos do cobre, a composição do eletrólito tem influência crítica sobre a eletroquímica do sistema de corrosão (CHERNOV et al, 1985). Ao comparar o comportamento da corrosão do cobre em solução de NaCl a 3% m/v e em água do mar natural foi verificado que na água do mar o metal tem menor taxa de formação de óxido em relação à solução concentrada de cloreto de sódio, já que a água do mar possui outros compostos que estabilizam o processo reacional, como sulfatos, boratos, carbonatos e bicarbonatos (WHITFIELD, JAGNER, 1981).

Esta propriedade confere maior estabilidade termodinâmica aos óxidos de cobre (I) e cobre (II) em relação ao cloreto de cobre (I), em pH neutro ou alcalino, dado o efeito tamponante de água do mar, que limita possíveis alterações no pH do eletrólito adjacente à superfície ativa. Assim, estabelecem-se condições particulares para o cobre em meio de água do mar que devem ser estudadas diferentemente das condições para o meio de cloretos concentrado.

### 1.2.2 Corrosão do cobre em ambientes marinhos.

Apesar de apresentar propriedades relativamente nobres em relação ao aço carbono e aço inoxidável em soluções como a água do mar, a taxa de corrosão do cobre nestes meios ainda é significativamente elevada e a aplicação de técnicas protetoras para minimizá-la se faz necessária (SHERIF et al, 2005).

Esta elevada dissolução anódica do cobre em meio marinho é atribuída à concentração dos íons cloretos em solução. Os resultados experimentais encontrados na literatura apontam que em concentrações de cloreto inferiores a 1 mol/L, a dissolução do cobre ocorre através da formação de cloreto de cobre (I) (CuCl), sendo este convertido ao composto solúvel de cobre (I) e cloreto (CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>) (WARRAKY et al, 2004). Por outro lado, em concentrações de cloreto maiores do que 1 mol/L, complexos com cobre (I), tais como CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> e CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup> são formados, além de CuCl e CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> em menores proporções, expondo o metal ao ataque por mais íons agressivos (LEE, NOBE, 1986).

Em ambiente marinho, a concentração de cloretos é aproximadamente 0,6 mol/L. Assim, o cobre eletrolítico é raramente utilizado, em função do que foi anteriormente mencionado. Segundo Salah (2004) nestas condições, ligas mais nobres, como Cu/Ni, são aplicadas por resistir melhor ao ataque por íons cloreto e oxigênio. Entretanto, como o cobre é o elemento majoritário da liga, a maioria dos estudos investiga inicialmente os processos eletroquímicos e fatores de influenciam a corrosão na superfície do cobre eletrolítico com o meio corrosivo (MATTSSON, HOLM, 1982).

A investigação da corrosão do cobre em diferentes eletrólitos que contêm cloretos e simulam a água do mar inicia-se na avaliação do mecanismo reacional anódico em pH neutro ou quase neutro, onde se formam produtos de corrosão protetores. Estes podem ser óxidos e hidróxidos de cobre que se aderem à superfície do metal, conforme observado no Diagrama de Pourbaix para este metal apresentado na Figura 2, sendo similar àquele observado em diferentes eletrólitos que contêm cloretos (KEAT et al, 2004). Em um eletrólito complexo como a água do mar, mais de um produto da corrosão pode ser formado. Contudo, resultados experimentais sugerem que a principal etapa reacional anódica é a formação de complexos de cobre com cloreto, como demonstram os mecanismos propostos nas Reações (1.1) a (1.5) (KHALED, 2011). Foi verificada que a taxa de dissolução do metal é diretamente proporcional à taxa de formação do cloreto de cobre (I) na região anódica do processo.

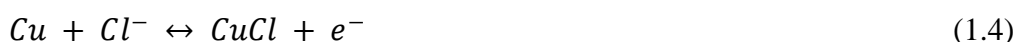
## Mecanismo I



## Mecanismo II



## Mecanismo III



A Tabela 1 apresenta os autores que convergem para cada mecanismo reacional do cobre em estudos realizados em solução com concentração de cloreto em 0,6 mol/L, como uma simulação da água do mar. Os processos reacionais convergem para a formação do produto reacional  $CuCl_2^-$  que, devido a sua solubilidade, promove a corrosão do metal.

Tabela 1 - Revisão dos autores que apresentam em seus trabalhos cada mecanismo reacional proposto para a formação do  $CuCl_2^-$ .

Mecanismo I	Mecanismo II	Mecanismo III
Bacarella e Griess (1973)	Taylor (1971)	Flatt e Brook (1971)
Faitaet <i>al</i> (1975)	Bianchi <i>et al.</i> (1978)	Bonfiglioet <i>al.</i> (1973)
Brossard (1983)	Lush e Carr (1979)	Walton e Brook (1977)
Tribollet e Newman (1984).	Braun e Nobe (1979)	Lee <i>et al.</i> (1985, 1986)
Bjorndahl e Nobe (1984)	Sanchez e Schiffrin (1982)	Deslouiset <i>al.</i> (1988)
Georgiadou e Alkire (1998)	Wood e Fry (1990)	King <i>et al.</i> (1995)

Tianet al (2011) mostraram que o processo catódico do cobre imerso em solução de NaCl 3,5 % m/v pode ser descrito pelas reações (1.6) a (1.8):





As reações (1.6) e (1.7) são reações catódicas que ocorrem preferencialmente em meio ácido, enquanto que a reação (1.8) ocorre em meios neutros ou alcalinos. Em soluções de água do mar, natural ou simulada, a reação catódica mais provável é a redução de oxigênio (reação (1.8)).

A reação anódica pode ser mais detalhada para o cobre imerso em solução de NaCl 3,5 % m/v, seguindo as etapas propostas por Tianet *al* (2011), onde primeiramente o Cu (0) é oxidado a Cu (I), segundo a reação (1.9), atingindo uma corrente de pico.



Na presença de íons cloreto, rapidamente forma-se um filme insolúvel de CuCl, conforme mostra a reação (1.10), havendo uma diminuição na densidade de corrente, a qual atingiu um valor mínimo.



Entretanto, devido à baixa aderência e estabilidade do CuCl, este sal não confere proteção à superfície do cobre de um subsequente ataque do meio corrosivo. O CuCl é imediatamente convertido a um complexo solúvel de cloreto de cobre (I) ( $CuCl_2^-$ ), seguindo novamente a reação (1.5). Como consequência deste processo, observa-se novamente um aumento na densidade de corrente.

Os íons  $CuCl_2^-$  que se difundem para o seio da solução podem ser oxidados a  $Cu^{2+}$  (reação (1.11)).



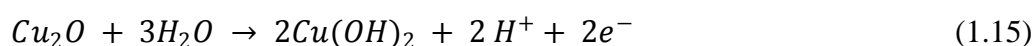
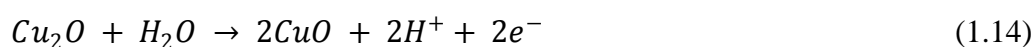
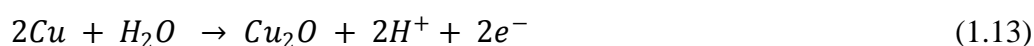
Uma reação de desproporcionamento entre Cu (0) e Cu (II) ocorre com formação de CuCl (reação (1.12)).



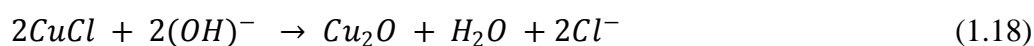
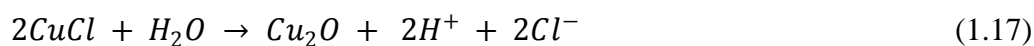
Em seguida, o processo de corrosão retorna mais uma vez para a reação (1.5) e o ciclo se repete.

Os óxidos e hidróxidos de cobre que se formam na superfície do metal como produtos da semi-reação catódica (reação (1.8)) são insolúveis e podem desacelerar a velocidade da etapa anódica, assim como a reação de redução de oxigênio. É importante ressaltar, porém, que a taxa de corrosão do cobre é influenciada pelo pH da solução, possuindo o menor valor em soluções levemente alcalinas (BASTIDAS et al, 2003). Assim, óxidos estáveis de cobre podem ser formados na faixa de pH entre 8 e 12. Em valores de pH menores que 7, a dissolução do cobre torna-se significativa, especialmente abaixo de pH = 5, onde a formação de óxidos estáveis na superfície não é possível. O estudo das propriedades fotoeletroquímicas dos produtos de corrosão de cobre mostrou que o crescimento de óxido de cobre (I) inicia-se em pH acima de 4, sendo a dissolução controlada principalmente por difusão (DUGDALE, COTTON, 1963). Com o aumento do pH, a formação de  $Cu_2O$  é favorecida, os cristais de óxido tornam-se menores, e o filme mais fino e compacto (DUGDALE, COTTON, 1963). Isso resulta em uma mudança no controle de dissolução de difusão mista em filme de óxido, em soluções de pH 4 e 5, para difusão em filme de óxido em  $pH \geq 6$ . Em soluções de pH 10, forma-se na superfície do eletrodo um filme de  $Cu_2O$  muito fino, denso e liso, resultante da passivação espontânea, enquanto que em pH 12, observa-se a formação de um filme fino, monoclinico de  $CuO$ , cuja espessura aumenta com a alcalinidade da solução (BASTIDAS et al, 2003).

Porém, outros mecanismos de dissolução anódica do cobre têm sido reportados na literatura pela formação de filmes de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície do cobre, conforme mostram as reações de (1.13) a (1.15).



Adicionalmente, devido à presença de oxigênio e/ou a hidrólise de  $CuCl$ , filmes de óxido de cobre (I) podem também ser formados, segundo as reações (1.16) a (1.18).



Conseqüentemente, a dissolução anódica do cobre é controlada tanto pela eletrodissolução do cobre, quanto pela difusão de  $\text{CuCl}_2^-$  para o seio da solução.

Estudos realizados por Kearet *al* (2004), com cobre em água do mar, mostraram que o principal produto de corrosão inicial do cobre é o  $\text{CuCl}$ , conforme já demonstrado na reação (1.10). É proposto que o  $\text{CuCl}$ , o qual é levemente solúvel em solução diluída de  $\text{NaCl}$ , reaja com a água ou a hidroxila produzindo óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), sendo o principal constituinte de uma camada mais espessa (reações (1.17) e (1.18)).  $\text{Cu}_2\text{O}$  é normalmente oxidado com o tempo a hidróxido de cobre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , atacamita ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuOH}_2$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) na presença de água do mar.

Assim, faz-se necessária a utilização de técnicas para mitigação a corrosão do cobre em meio aquoso marinho. Para esta finalidade, a utilização de inibidores de corrosão é largamente explorada industrialmente e pesquisas buscam novas tecnologias para redução dos impactos ambientais provocados pela emissão dessas substâncias ao meio ambiente.

### 1.3 Inibidores de corrosão

Um grande número de inibidores de corrosão está descrito na literatura para diferentes sistemas material/meio corrosivo. Uma característica marcante destes sistemas é a sua seletividade: um inibidor que tem uma ação extremamente eficiente em um sistema pode ter péssima atuação em outro. Esta seletividade é atribuída à adsorção preferencial do inibidor sobre uma superfície metálica. Os parâmetros a serem considerados para um inibidor de corrosão são (PATEL, MEHTA, 2012):

- Solubilidade;
- Compatibilidade com o sistema material/meio corrosivo;
- Estabilidade por longos períodos de tempo em condições estacionárias e ou dinâmicas, sob diferentes temperaturas e pH do meio;
- Efeitos indesejáveis do efluente contendo o inibidor (poluição);
- Custo.

Os inibidores de corrosão podem ser classificados em (GENTIL, 2010; PATEL E MEHTA, 2012):

- Inibidores anódicos (passivadores ou formadores de filme passivo): estas substâncias reduzem a área anódica atuando nos sítios anódicos, geralmente pela formação de uma camada de óxido protetora e polarizando a reação anódica. Ainda não há consenso na literatura sobre o mecanismo de ação destes inibidores e muitas teorias foram descritas para explicar o fenômeno. Em algumas delas, o filme passivo é sempre uma barreira de difusão originada por um produto de corrosão (por exemplo, um óxido metálico), que separa um metal de sua vizinhança e diminui a taxa de corrosão. Em outras, essa barreira tem origem em camadas passivas superficiais formadas por ligações coordenadas entre átomo metálico e os componentes do meio corrosivo (principalmente oxigênio da água ou átomos do inibidor que apresentem pares de elétrons livres para doação).
- Inibidores catódicos (adsorção): são substâncias que reduzem a área catódica por atuarem nos sítios catódicos, geralmente pela formação de um filme barreira, polarizando a reação catódica. Em sua maioria são compostos contendo heteroátomos como N, O, S e P, por exemplo, adicionados ao meio agressivo. Estes heteroátomos agem como centros reacionais e auxiliam ao composto a se adsorver na superfície do metal, seja em sua forma iônica ou molecular. A inibição interfacial presume uma forte interação física entre o substrato corroído e o inibidor.
- Inibidores mistos: substâncias que afetam simultaneamente as reações anódicas e catódicas, embora nem sempre com a mesma intensidade. São, em geral, compostos orgânicos que se adsorvem na superfície do metal e suprimem, ao mesmo tempo, a dissolução anódica e a reação de redução. Quando a ação sobre a reação anódica é mais eficiente do que a catódica, tais inibidores podem ser perigosos, pois podem ocorrer riscos de corrosão por pite.
- Inibidores por precipitação: estes inibidores são formadores de filmes naturais, como silicatos e fosfatos, por exemplo. São efetivos em bloquear os sítios anódicos e catódicos, precipitando sobre o metal e formando uma barreira protetora. Contudo, a eficiência deste tipo de inibidor depende do pH e do seu grau de saturação. Este, por sua vez, depende da composição e da temperatura da solução aquosa onde o metal está exposto.
- Inibidores em fase vapor (VPI) ou inibidores de corrosão voláteis (VCI): são inibidores orgânicos que prontamente se vaporizam formando uma camada protetora do inibidor sobre a superfície do metal.

### 1.3.1 Inibição da corrosão do cobre por benzotriazol (BTAH) em meio com cloretos

Muitas substâncias aplicadas como inibidores de corrosão de metais e ligas metálicas são compostos orgânicos. Como anteriormente apresentado, a ação inibidora de tais compostos é geralmente atribuída às suas interações com a superfície do metal através da sua adsorção direta ou pela formação de um quelato insolúvel na superfície do metal. Em geral, a adsorção de um inibidor sobre a superfície do metal depende da natureza e da carga da superfície do metal, do modo de adsorção, da sua estrutura química e do tipo de solução de eletrólito (KHALED,2011).

A eficiência do inibidor depende da estabilidade de o quelato formado e de sua adsorção na superfície. Grupos funcionais polares são considerados como o centro da reação que estabiliza o processo de adsorção. Por exemplo, os compostos heterocíclicos, que contêm grupamento azol aromático são bem conhecidos por serem bons inibidores de corrosão de cobre e de ligas de cobre. Um dos mais estudados é o benzotriazol (BTAH), de fórmula molecular  $C_6N_3H_5$ . O BTAH tem sido usado industrialmente em cobre e ligas de cobre desde os anos 1940, como aditivos em sistemas aquosos, tais como sistemas de aquecimento e resfriamento, detergentes, lubrificantes, fluidos hidráulicos nos quais há componentes de cobre, além de ser empregado para reduzir a contaminação da água por íons cobre dissolvidos (SCOTT, 2002).

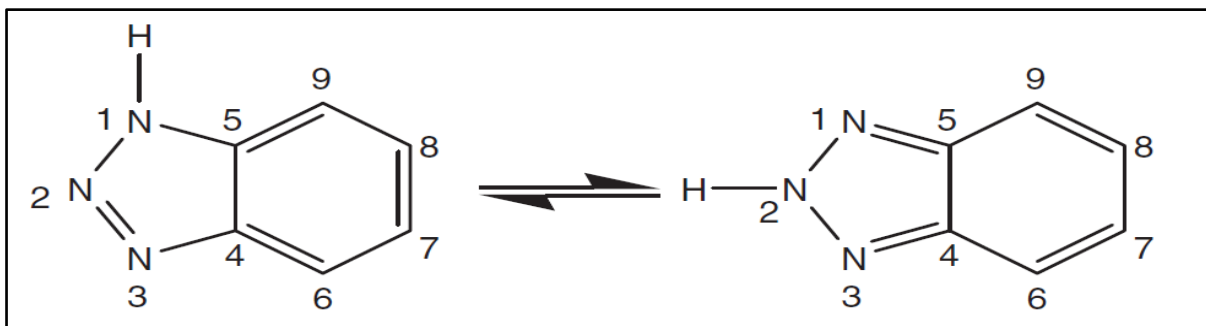
Finsgar e Milosev (2010) indicam em seu estudo de revisão sobre as propriedades inibidoras a corrosão promovidas pelo benzotriazol (BTAH), que a estrutura do BTAH em solução é um fator que influencia no seu desempenho como inibidor de corrosão. Mediante a avaliação dos  $pK_1$  e  $pK_2$ , postulados por Hansen *et al* (1962), verifica-se que a estrutura que possui maior efeito inibidor é a BTAH que está presente em soluções com pH entre 1 e 8,2 aproximadamente, conforme as reações (1.19 e 1.20) apresentadas a seguir. (SCENDO, MALYSZKO,2010).



Finsgar e Milosev (2010) apud, Roberts (1974), indicam que o BTAH é um bom de receptor de elétrons dado seus átomos de nitrogênio 1,2 e 3. Do ponto de vista químico, este inibidor é um composto orgânico aromático contendo um grupo triazol, onde cada átomo de nitrogênio possui um par de elétrons não compartilhado, cuja molécula pode ser representada

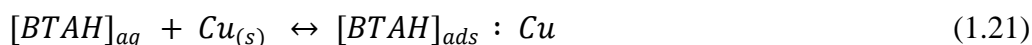
através das formas tautoméricas, já que se verifica a coordenação com o cobre com duas formas distintas. A Figura 3 apresenta o equilíbrio entre as formas tautoméricas da molécula de BTAH que podem coordenar com o cobre.

Figura 3 -Formas tautoméricas para o BTAH.



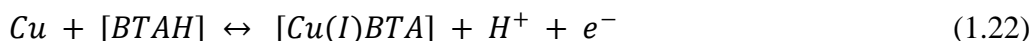
Normalmente, BTAH atua como inibidor de corrosão anódico, através da fisissorção na superfície do cobre, seguindo, na maioria dos casos, uma isoterma de Langmuir (ASHOUR et al, 2009). Contudo, é mostrado, em alguns casos, a atuação do BTAH como inibidor misto, isto é, retardando a reação de redução do oxigênio e a reação de oxidação do cobre (FINSGAR, MILOSEV, 2010 Apud COTTON et al, 1963).

Dois mecanismos têm sido propostos para explicar a alta eficiência do BTAH em eletrólitos aquosos (ASHOUR et al, 2009). O primeiro atribui esta eficiência à adsorção do BTAH na superfície do cobre, segundo a reação (1.21).



onde  $[BTAH]_{aq}$  refere-se ao BTAH dissolvido em solução aquosa e  $[BTAH]_{ads} : Cu$  representa as moléculas de BTAH adsorvidas na superfície do cobre. Recentemente, estudos revelaram que BTAH está ligado à superfície do cobre via nitrogênio triazol numa orientação vertical ou inclinada. Um aumento na  $[BTAH]_{aq}$  desloca o equilíbrio da equação (1.21) para a direita, conferindo um maior grau de cobertura e portanto, uma maior proteção ao cobre (ASHOUR et al, 2009).

Por outro lado, o segundo mecanismo atribui a eficiência de inibição do BTAH à formação de um filme protetor de um complexo de Cu(I)BTA na superfície do metal, segundo a reação (1.22) (ASHOUR et al, 2009).

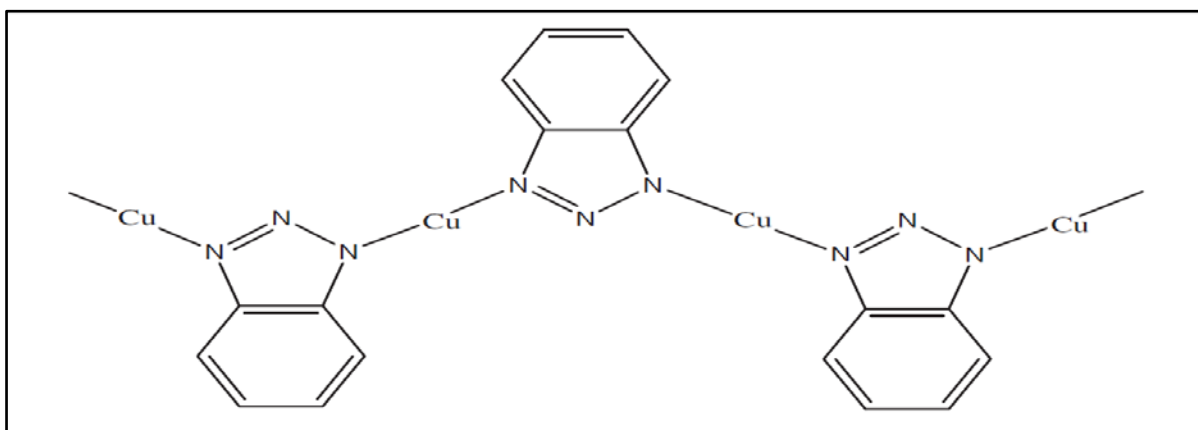


Há uma grande evidência de que o complexo Cu(I)BTA exista na forma polimérica, estabilizando ainda mais o filme, isto é representado na reação (1.23).

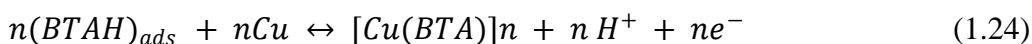


Esta cadeia polimérica tem átomos de cobre e moléculas de BTAH alternando com a estrutura proposta na Figura 4:

Figura 4 – Estrutura do complexo Cu(I)BTAH, postulada por Cotton (1963).

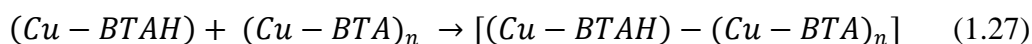
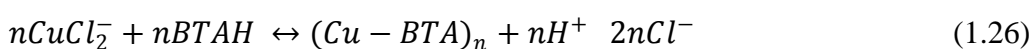


Segundo Ashouret *al* (2009), as condições sob as quais cada mecanismo prevalece são assunto de muitos debates. Muitos estudos relacionam o mecanismo de inibição do BTAH com as propriedades de equilíbrio do filme protetor e seus efeitos nas reações parciais anódicas. Por outro lado, Youdaet *al* (1990), sugeriram que a adsorção e a formação do complexo estão em equilíbrio, conforme mostra a reação (1.24).



A equação (1.24) mostra que um aumento no pH desloca os potenciais do eletrodo de cobre na direção mais nobre (potenciais mais positivos) e um aumento na concentração de BTAH favorecem a formação de um complexo polimérico protetor. Por outro lado, a adsorção se torna favorável em meio ácido, em menores concentrações de BTAH e quando o potencial muda para valores de potenciais mais negativos (YOUUDA et al, 1990).

Em soluções de cloreto de sódio 3% m/v e em água do mar, o pH varia de neutro a ligeiramente alcalino. Assim pode-se determinar que nestas soluções o mecanismo de inibição do benzotriazol estão relacionados a espécie BTAH. Tromans e Sun (1991) mostraram que uma camada de Cu-BTAH protetora pode ser formada sobre uma superfície de óxido de cobre metálico numa solução contendo íons cloreto. Com base em experimentos eletroquímicos eles propuseram o mecanismo reacional apresentado pelas Equações 1.25 a 1.27

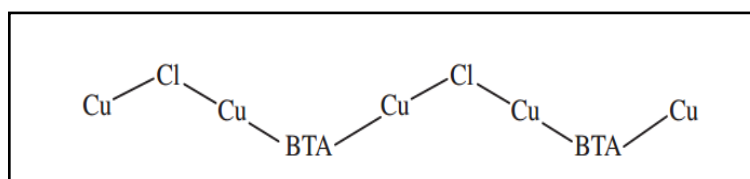


A adsorção dos complexos de Cu-BTAH depende do tempo de imersão na solução e do potencial. Segundo Evans (1968) em seus estudo para corrosão do cobre, em pH superior a 3, o composto apresenta melhor efeito protetor em solução contendo cloretos.

Finsgar e Milosev, (2010) publicaram uma revisão sobre a eficiência da inibição a corrosão do cobre pelo BTAH, referenciando publicações relevantes para diversas soluções eletrolíticas. Diversos autores avaliação as interações do BTAH com o cobre e seus produtos de corrosão através de análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios - X, onde acreditam que na presença de cloretos há formação de complexo de BTAH-Cu-Cl apresenta características inibidoras à corrosão.

A Figura 5, apresenta a provável estrutura para o composto coordenado de Cu(I)-Cl-BTAH em solução contendo cloreto em proporção 2:1:1. Este composto é proposto por Hashemi e Hogarth, (1988) propõe que este composto é capaz de inibir a corrosão mediante a formação de um filme que é adsorvido ao cobre metálico.

Figura 5- Cu(I)-Cl-BTAH, composto de coordenação proposto por Hashemi e Hagarth, como inibidor para corrosão em cobre.





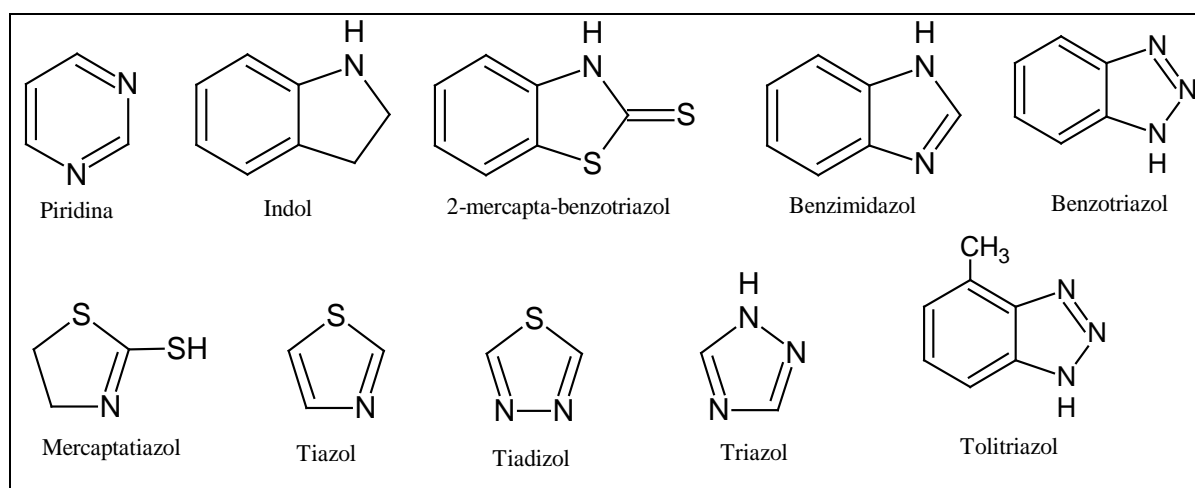
Embora já estabelecido como um eficiente inibidor de corrosão para o cobre o BTAH, a comunidade científica busca soluções alternativas ao uso do BTAH na inibição do cobre em meio agressivo ácido ou contendo elevada concentração de cloreto como a água do mar.

### 1.3.2 Alternativas ao uso do BTAH com propriedades inibidoras a corrosão do cobre

As propriedades de inibição a corrosão do cobre das substâncias triazole, imidazole, tiazole e seus derivados indol são comprovados por diversos autores (HUYNH et al, 2000). Os estudos realizados por Stupniseket al (2002) indicam que moléculas como pirazole, pirimidina, tiadiazol e benzimidazole têm mostrado inibir a alta eficiência para o cobre em meio agressivos. O fato pode ser atribuído à presença do átomo de enxofre tem forte adsorção pelo cobre (SCENDO, PODDEBNIK, MALYSKO, 2003). Compostos com grupo mercaptana foram desenvolvidos como inibidores da corrosão do cobre para as diferentes aplicações industriais.

Zhang, Gao e Zhou (2004), encontraram resultados satisfatórios ao avaliar a inibição a corrosão do cobre em meio ácido por compostos heterocíclicos derivados do BTAH contendo o grupamento mercaptana. Estes resultados corroboram os resultados encontrados por Yan, Lin e Cao (2000), na avaliação do 2-mercaptobenzoxazol (MBO) como inibidor de corrosão para cobre em meio de cloreto de sódio. Os compostos 2-mercapto-benzotiazol (MBT), 2,4-dimercaptopirimidina, 2-amino-5-mercapto-tiadiazole, 2-mercaptothiazoline, também são estabelecidos como bons inibidores de corrosão para o cobre em meio ácido ou na presença de cloretos. A Figura 6 apresenta as fórmulas estruturais de algumas destas substâncias alternativas a utilização de BTAH como inibidor de corrosão para cobre.

Figura 6 - Formula estrutural dos principais azóis utilizados como inibidores de corrosão para cobre



A maioria dos azóis disponíveis são tóxicos, assim há diversos estudos para substituí-los por novos inibidores ambientalmente amigáveis. Recentemente, as pesquisas são orientadas para o desenvolvimento de inibidores de corrosão verdes, que apresentem baixo risco de poluição ao ambiente.

#### **1.4 -Utilização de aminoácidos na inibição da corrosão ao cobre**

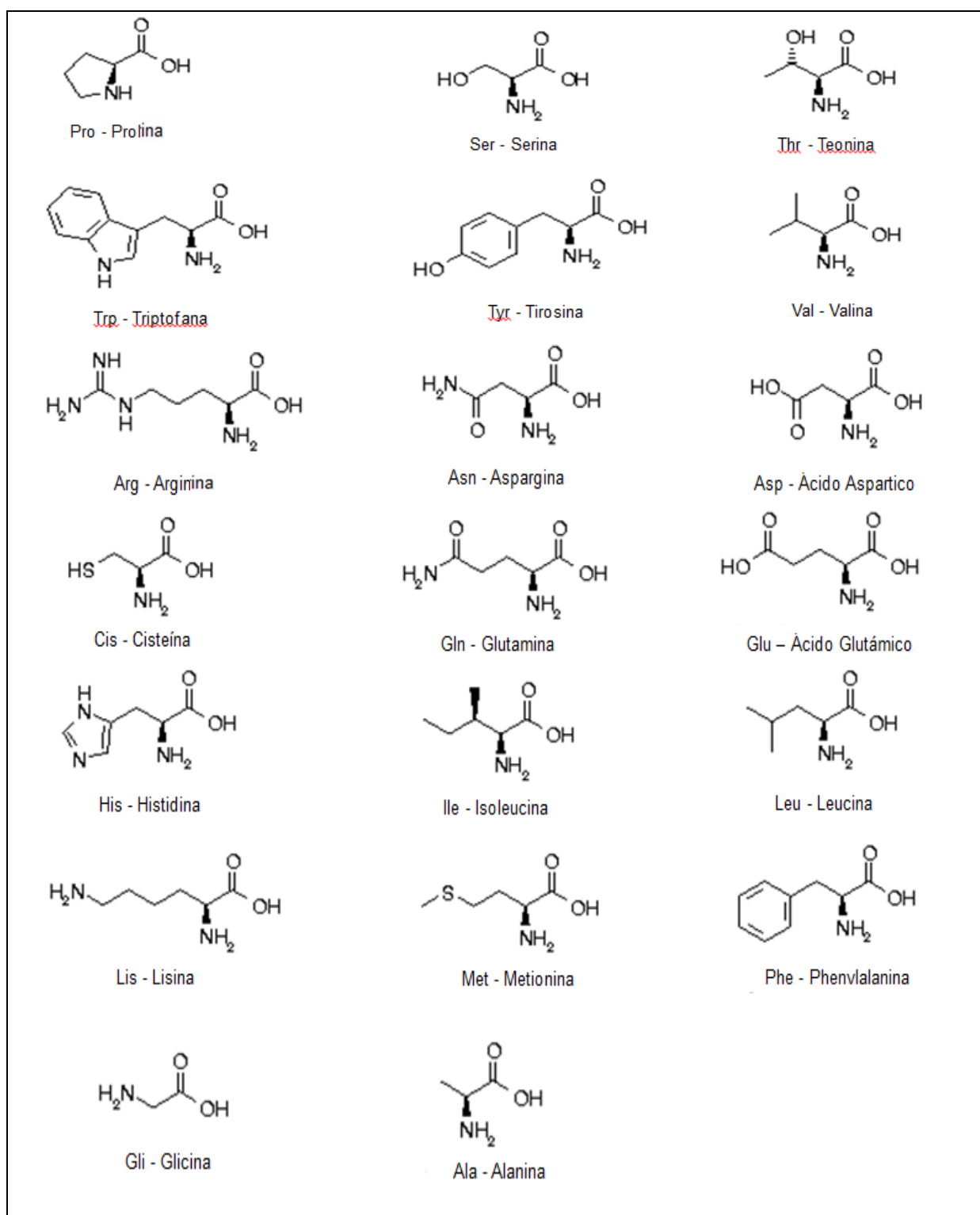
Os metais de transição agem como ácidos de Lewis nas reações de coordenação com diversos compostos orgânicos. Espera-se que o composto orgânico que atue como inibidor de corrosão molecular tenha centros de reação capazes de formar ligações coordenadas com a superfície de metal por transferência eletrônica. Nestas reações, o metal age como um eletrófilo, enquanto o inibidor atua como uma base de Lewis, cujos centros nucleofílicos são O, S e/ou átomos de N com par de elétrons desemparelhados (LEE, 2000).

Os íons cobre (I) e íons cobre (II), são considerados ácidos de Lewis dadas suas características eletrolíticas, facilitando assim a coordenação de compostos capazes de coordenar pares de elétrons desemparelhados (bases de Lewis). Os aminoácidos possuem o grupamento amina em sua estrutura, onde os átomos de nitrogênio podem estabelecer uma ligação com o cobre e íons cobre aderidos a superfície metálica. A Figura 7 ilustra os vinte aminoácidos essenciais (STONE, et al 2004).

Analisando a estrutura molecular de cada aminoácido é possível listar os grupos funcionais das cadeias laterais que também poderiam estabelecer uma forte ligação com o cobre e íons cobre, além dos grupos presentes nas ligações peptídicas, conforme descrito a seguir:

- Grupos carboxílicos (COOH) nos compostos ácidos;
- Grupo amina (NH<sub>2</sub>) nos compostos básicos;
- Grupo alquílico (OH) da Serina ou Treonina;
- Grupo aromático da Tirosina;
- Grupo imidazol da Histidina;
- Grupo tiol (SH) da Cisteína;
- Grupo tioéter da Metionina.

Figura 7 - Fórmulas estruturais, abreviação e nome dos vinte aminoácidos essenciais.

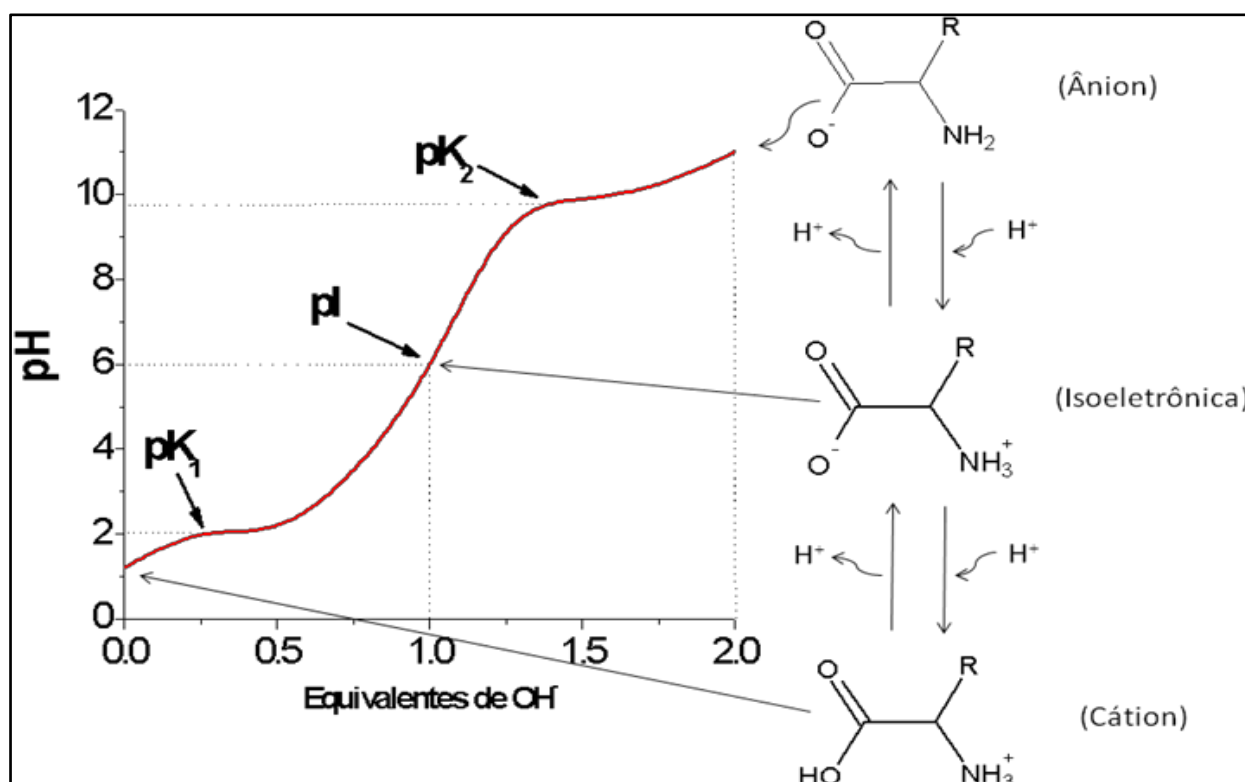


Os grupos amina e carboxila, presentes nas estruturas moleculares dos aminoácidos conferem a eles o mesmo caráter básico e ácido, respectivamente. Por isso os aminoácidos apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com

bases. Essa característica torna-se importante, pois dependendo do meio no qual se encontra o aminoácido, ele pode apresentar uma estrutura diferente e assim proporcionar formas diferentes de inibição de corrosão ao material.

A figura 8 mostra a simulação de uma curva de titulação indicando as formas possíveis de aminoácidos em diferentes pHs. Entretanto, esta curva de titulação não se aplica aos aminoácidos polares carregados pois os mesmos possuem propriedades particulares e diferentes pKs.

Figura 8 – Curva de titulação dos aminoácidos formados em solução. Exceto para os Polares Carregados



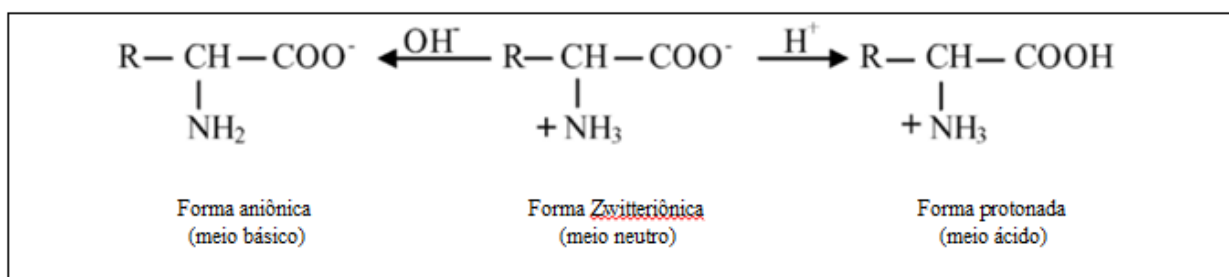
Dada a boa interação dos metais com os grupamentos a base de nitrogênio e também de enxofre em alguns compostos, com a formação de quelatos estáveis, surgiu o interesse no uso de aminoácidos como inibidores de corrosão para o cobre e outros metais, pois tais características indicariam que os complexos entre aminoácidos e estes metais poderiam agir como uma barreira aos processos de dissolução anódicos. Assim, inúmeras pesquisas estão direcionadas para investigação da eficiência anticorrosiva dos aminoácidos sobre cobre e outros metais em eletrólitos e pH diversos. Segundo HELAL et al (2008) em soluções neutras e ácidas, a molécula de aminoácido é adsorvida através do NH<sub>3</sub><sup>+</sup> na superfície do eletrodo (nas regiões catódicas de uma célula de corrosão localizada), havendo uma redução na

velocidade da reação catódica, e conseqüentemente, a velocidade da reação anódica será também diminuída.

A ionização de aminoácidos em solução aquosa também depende do pH. Em soluções ácidas, os aminoácidos apresentam-se sob a forma protonada, enquanto que em meios neutros a forma Zwitteriônica é predominante. Os aminoácidos, em ambas as formas, podem ser atraídos para os sítios catódicos da superfície do cobre.

A Figura 9 mostra a forma zwitteriônica genérica presente em meios neutros e as respectivas formas dominantes em meios ácido e básico.

Figura 9 - Formas zwitteriônica, aniônica e protonada de aminoácidos.



A Tabela 2 apresenta os valores das constantes para o ponto isoelétrico e dissociação dos prótons para a Cisteína, Metionina e Glicina. Abaixo ou acima dos respectivos valores, as moléculas são catiônicas ou aniônicas.

Autores indicam que o mecanismo reacional dos aminoácidos esta diretamente relacionado a forma que o mesmo se apresenta em solução. Dado o pH da água do mar estar entre 7,0 e 9,0 em acisteína, metionina e glicina estão na forma Zwitteriônica. Assim seu poder de inibição será reduzido, uma vez que, a eficiência de inibição dos aminoácidos esta relacionada ao momento de dipolo da molécula. (BEREKET, 2001).

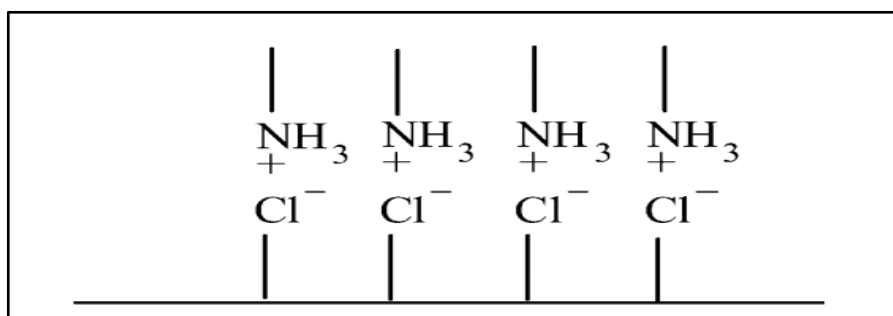
Tabela 2 – Constantes químicas para a Cisteína, Metionina e Glicina.

Aminoácido	Fórmula zwitteriônica	PI	pK <sub>COOH</sub>	pK <sub>SH</sub>	pK <sub>NH3+</sub>
Cisteína	HS-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )-COO <sup>-</sup>	5,07	1,91	8,16	10,25
Metionina	CH <sub>3</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )-COO <sup>-</sup>	5,75	2,28	-	9,21
Glicina	CH <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )-COO <sup>-</sup>	5,97	2,34	-	9,60

A adsorção eletrostática de inibidores pode ser aumentada em soluções contendo íons haleto, especialmente íons cloreto, que são considerados como iniciadores de pites, a

superfície da liga é coberta com camadas adsorvidas de íons cloreto. A molécula de aminoácido encontra-se na forma Zwitteriônica, sendo adsorvida nos sítios ativos, onde os íons cloreto já estão presentes, conforme mostra o esquema da Figura 10. No esquema, os grupos carboxílicos, carregados negativamente, das moléculas de aminoácidos estão direcionados para o lado da solução, conduzindo ao deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos (BADAWY et al, 2006).

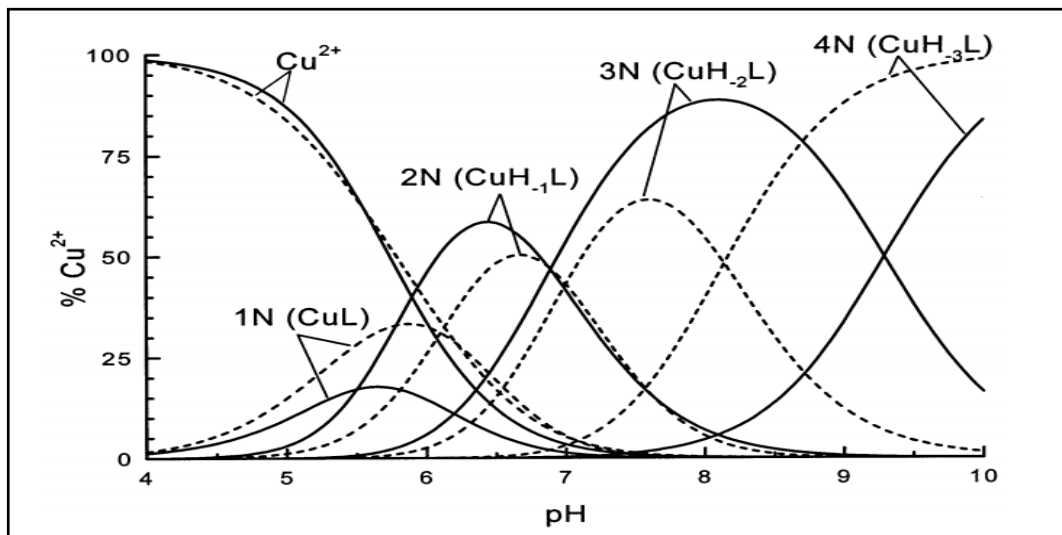
Figura 10- Esquema de adsorção de aminoácidos sobre a superfície metálica



Fonte: BADAWY et al, 2006.

A Glicina é um peptídeo simples que se liga facilmente a íons metálicos bivalentes como o Magnésio (II), Níquel (II) e Cobre (II). Kozlowski *et al* (1999) em seu trabalho de revisão sobre a química de compostos de coordenação, descreveu que a coordenação de Cu (II) com a glicina é feita inicialmente com o átomo de nitrogênio do grupamento amino, que se estabelece como o primeiro sítio de ligação, impedindo solvatação do íon metálico. O oxigênio do carbonila adjacente é o segundo doador, completando o anel de quelato. À medida que o pH é elevado, os íons metálicos são capazes de desprotonar os átomos de nitrogênio das ligações peptídicas sucessivamente, as espécies coordenadas através da ligação metal-nitrogênio, representadas por: um nitrogênio ligante – 1N (CuL), dois nitrogênios ligantes – 2N (CuH<sub>1</sub>L), três nitrogênios ligantes – 3N (CuH<sub>2</sub>L), até 4 nitrogênios ligantes 4N (CuH<sub>3</sub>L). A Figura 11 apresenta a formação preferencial do composto coordenado de Cu-Gli, para interação com 4 e 5 moléculas distintas de glicina em função do pH da solução, para um relação de concentração 1:1 entre o metal e o aminoácido.

Figura 11- Curvas de distribuição de espécies de Cu (II) com: (-) Gli-Gli-Gli-Gli e de (---) Gli-Gli-Gli-Gli-Gli: na concentração de  $10^{-3}$  mol/L e proporções molares de 1:1 do metal-ligando.



Fonte: Kozlowski et al, 1999.

Há relativamente pouca informação sobre o mecanismo de ação da cisteína, metionina e glicina na inibição da corrosão de cobre, assim como a caracterização da interação entre as moléculas de aminoácidos e a superfície do metal neutro contendo solução íons cloretos. O objetivo deste trabalho é discutir a eficácia de inibição a corrosão do cobre em meio a água do mar artificial, promovida por estes aminoácidos, comparando os resultados obtidos com inibidor comercial BTAH.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 – Preparação das soluções e materiais

#### 2.1.1 – Solução de água do mar artificial

Como eletrólito utilizou-se uma solução de água do mar artificial a qual foi preparada conforme formulação adaptada de Bidwell e Spotte (1985). O Quadro 1 apresenta a concentração de cada componente envolvido no preparo da solução de água do mar artificial. A solução foi preparada sobre agitação a temperatura de 50° C a fim de facilitar a dissolução dos sais empregados. O pH resultante foi de 8,8 a 25°C.

Quadro 1- Componente da água do mar artificial adaptado de Bidwell e Spotte, 1985.

Sal	Concentração g/L
Cloreto de Sódio (NaCl)	23,5
Fluoreto de Sódio (NaF)	0,003
Cloreto de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	10,78
Ácido Bórico (H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	0,03
Cloreto de Cálcio (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	1,11
Cloreto de Potássio (KCl)	0,7
Bicarbonato de Sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	0,2
Brometo de Potássio (KBr)	0,1
Cloreto de Estrôncio (SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	0,02
Sulfato de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O)	4,0
Silicato de Sódio (NaSiO <sub>3</sub> )	0,02

#### 2.1.2 - BTAH e aminoácidos em água do mar artificial

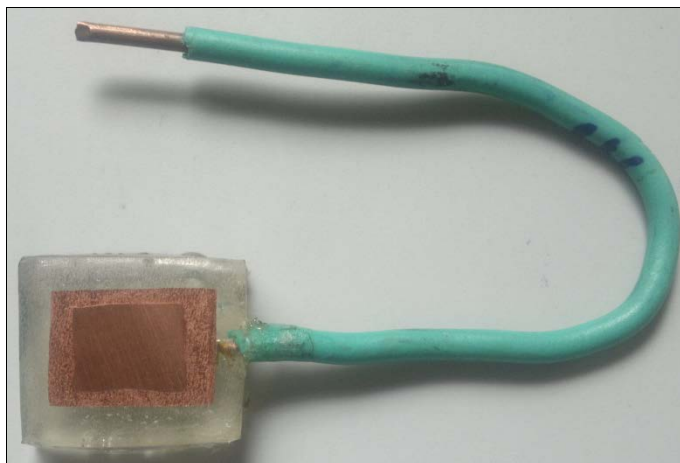
Utilizou-se a solução de água do mar artificial, descrita na tabela, como solvente para o preparo das soluções eletrolíticas contendo BTAH ou aminoácidos, nas concentrações 10<sup>-2</sup> mol/ L, 10<sup>-3</sup> mol/ L e 10<sup>-4</sup> mol/ L. Estas soluções foram empregadas na realização dos ensaios de imersão total e eletroquímicos.



### 2.1.3 - Preparação dos eletrodos para os ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram empregados corpos de prova de cobre eletrolítico (99,99% m/m). Estes foram soldados a um fio de cobre e embutidos em resina epóxi, como mostra a Figura 12. As superfícies dos eletrodos expostas foram lixadas sucessivamente com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh. Após o lixamento os mesmos foram lavados com água deionizada e secos com ar. Uma área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> foi delimitada com esmalte e os corpos de prova foram mantidos em dessecador até a realização dos ensaios eletroquímicos.

Figura 12 – Eletrodo de trabalho de cobre eletrolítico empregado nos ensaios eletroquímicos.



Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado uma célula de três eletrodos, em que o eletrodo de cobre da Figura 1 era o eletrodo de trabalho, Uma espiral de platina (fio de 0,5 mm) foi usada com o eletrodo auxiliar, sua superfície imersa por 5 mm em uma solução de ácido nítrico a 10 % v/v e posteriormente lavado com água deionizada e seco antes da imersão na solução. Como eletrodo de referencia foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS), o qual foi lavado com água deionizada antes do ensaio.

#### 2.1.4 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de imersão total

Para os ensaios de imersão total foram empregados corpos de prova de cobre eletrolítico (99,99% m/m Cu) com área de exposta de aproximadamente 18,52 cm<sup>2</sup>, conforme apresentado na Figura 13 Todos os corpos de prova foram jateados e decapados em solução de ácido nítrico a 20% v/v por 10 minutos sendo lavados com água destilada, secos com ar e pesados imediatamente em balança analítica (Sartorius modelo TE214S).

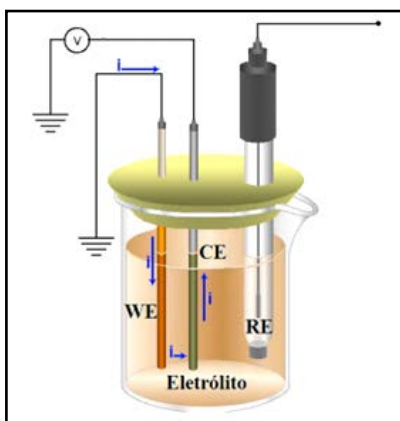
Figura 13 – Eletrodo de trabalho de cobre eletrolítico utilizado nos ensaios de imersão total.



## 2.2 – Ensaio eletroquímico

Para realização de tais ensaios foi utilizado um potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT 302N acoplado a um microcomputador com Software Autolab Nova versão 1,6. Que foi conectado a uma célula eletroquímica descrita no item 2.1.3. A figura 14, ilustra um exemplo de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos.

Figura 14 - Célula eletroquímica de 3 eletrodos



Fonte: Adaptado Pinto, 2004.

### 2.2.1 – Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

A técnica EIE fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades.

Um modelo em série simples que descreve uma célula eletroquímica pode ser representado pela resistência do eletrólito ( $R_e$ ), uma impedância ( $Z$ ) que contém vários subelementos que levam em consideração os efeitos na interface eletrólito/filme, tais como camadas de reações intermediárias, transferência de carga, polarização interfacial, etc

A EIE é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal ac, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica foi aplicada em nossos estudos mediante os parâmetros apresentados no Quadro 2, após o preparo dos corpos de prova (item 2.1.2), onde os mesmos foram imersos em soluções de água do mar artificial, na ausência e presença de BTAH e aminoácidos para a estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{ocp}$ ). Em seguida foram realizados os ensaios de EIE. Utilizou-se a célula eletroquímica de três eletrodos, apresentada no item 2.1.3. Os parâmetros de controle utilizados na realização do ensaio são apresentados no quadro 2.

Quadro 2- Parâmetros da EIE.

<b>Ensaio de Impedância Eletroquímica</b>	
Variação de Frequência	$10^{-3}$ a $10^6$ Hz
Aquisição de pontos	10 pontos por década
Amplitude	$\pm 10$ mV
Eletrodo de Trabalho	Cobre eletrolítico 99,9% m/m
Contra Eletrodo	Platina
Eletro de Referencia	ECS
Tempo de estabilização	600 a 4000 s

### 2.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica (PP)

A técnica de PP fornece um voltamograma completo que possibilita a análise conjunta dos processos redox, assim extrai-se os seguintes parâmetros: Potencial de passivação ( $E_p$ ) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial. Potencial de ruptura  $E_b$ , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial. Região passiva é a região entre o potencial de passivação ( $E_p$ ) e o potencial de ruptura  $E_b$ . Região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação ( $E_p$ ). Região de transpassivação onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura  $E_b$  que ocorre após o processo de passivação onde o eletrodo passa a estar propícia a formação de pite. Densidade de corrente de passivação onde ocorre a formação de uma filme ( $I_{pass}$ ) dado por uma estabilidade ou redução na corrente enquanto ocorre variação do potencial. (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977).

Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, avaliando o quão eficientemente a camada passiva protege o material. Corrosões generalizada e eventualmente puntiformes ocorrem na região ativa; na região passiva ocorre pouca ou nenhuma corrosão e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva (TAIT, 1994).

Os ensaios de PP foram realizados imediatamente após os ensaios de EIE, empregando-se o mesmo equipamento e mesma célula eletroquímica utilizados nos ensaios de EIE. Os ensaios foram realizados empregando-se os parâmetros apresentados no Quadro 3. Das curvas de polarização foram obtidos os valores de densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), por extrapolação das retas de Tafel, que permitiram o cálculo de eficiência de inibição (E.I), segundo a equação (2.1).

$$E.I (\%) = \frac{(I_{corr \text{ sem inibidor}} - I_{corr \text{ com inibidor}}) \times 100}{(I_{corr \text{ sem inibidor}})} \quad (2.1)$$

Quadro 3- Parâmetros da PP.

<b>Ensaio de Polarização Potenciodinâmica</b>	
Variação de potencial	-1 a 2 V <sub>ESC</sub>
Velocidade de Varredura:	5mV/s
Eletrodo de Trabalho	Cobre eletrolítico 99,9% m/m
Contra Eletrodo	Platina
Eletro de Referencia	ECS

Os diagramas da espectroscopia de impedância eletroquímica e as curvas de polarização potenciodinâmica foram plotados com software Oringin 8.0 para sistema operacional Windows.

### 2.3 – Ensaio de imersão total

O ensaio de imersão total foi adaptado da norma ASTM G1-03 e G31-74. Após o preparo dos corpos de prova (item 2.1.4), os mesmos foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e imersos em solução de água do mar artificial, na ausência e presença de BTAH ou aminoácidos durante 743 horas (tempo baseado em norma de melhores práticas Nalco Company). Após este período, os corpos de prova foram retirados, decapados com solução de ácido nítrico a 20 % v/v, por 20 minutos, lavados com água destilada, secos e novamente pesados, para o cálculo da taxa de corrosão (T.C). A taxa de corrosão foi calculada empregando a equação 2.2.

$$T.C. = \frac{87600(m_i - m_f)}{A\rho t} \quad (2.2)$$

Onde:

T.C. = Taxa de corrosão (mm/ano)

$m_i$  = massa inicial do corpo de prova (g)

$m_f$  = massa final do corpo de prova (g)

$A$  = área do corpo de prova (cm<sup>2</sup>)

$\rho$  = densidade do corpo de prova (g/cm<sup>3</sup>)

$t$  = Tempo de duração do ensaio (h)

## 2.4. – Avaliação morfológica

### 2.4.1 – Microscopia estereoscópica

Após o período de imersão, os corpos de prova lavados com água deionizada foram fotografados, onde para esta finalidade utilizou-se o microscópio estereoscópio Olympus SZ 61 com câmera digital acoplada a um microcomputador com software MoticImages Plus 2.0 ML, com base nas mesmas realizou-se avaliação da corrosão conforme norma ASTM G 46-94 de 2005.

### 2.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

OMEV é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados. Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema aquisita e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra.

A análise dos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia do DEPA (Departamento de Estratigrafia e Paleontologia) da FGEL (Faculdade de Geologia) da UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro), utilizando um microscópio eletrônico CARL ZEISS modelo EVO MA 10, equipado com filamento de tungstênio e detector de elétrons secundário (SE). Imagens de 1024 X 768 pixels foram adquiridas no modo de elétrons secundários, em alto vácuo ( $P < 1,30 \times 10^{-3}$  Pa), com 20 kV de tensão.

Análises qualitativas das superfícies dos corpos de prova em questão foram também efetuadas com auxílio de um espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDS – IXRF System Inc.), de modo a identificar os produtos de corrosão na forma de depósitos na superfície de cada corpo de prova. O espectrômetro está acoplado ao MEV, sendo os resultados avaliados com o auxílio do software EDS2008 versão 6.0c (mesmo fabricante anteriormente citado).

## **2.5 – Espectroscopia de absorção atômica (EAA) para determinação da massa de cobre dissolvida**

As soluções remanescentes dos testes de imersão total foram avaliadas por EAA para determinação da concentração de cobre dissolvido para solução. Neste ensaio 15 mL de amostra foram filtrados e posteriormente analisados no espectrômetro de absorção atômica por chama, fabricado pela Perkim Elmer, modelo Analyst 300, utilizou-se o método de padrão externo para obtenção dos resultados.

## **2.6 – Espectroscopia de difração de raios – X (DRX)**

O método de DRX trata da interpretação dos diagramas obtidos na difração de raios X pelas espécies cristalinas. Consiste em irradiar a amostra homogênea, uma radiação monocromática de comprimento de onda. A amostra é constituída por um grande número de cristalitos cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalitos que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl. Tem a vantagem de ser rápida e não destrutiva, quando comparada com outras técnicas de análise química.

Análises de difração de raios X foram realizadas nos corpos de prova após as análises microscópicas e antes da decapagem dos mesmos. O uso desta técnica visou identificar a composição dos depósitos formados na superfície dos corpos de prova e caracterizar os mesmos. Para esta finalidade, utilizou-se um difratômetro de raios-X – RIGAKU MINIFLEX II. A varredura foi feita com valores de  $2\theta$  variando entre  $20^\circ$  a  $120^\circ$ , com velocidade de  $0,1^\circ/\text{s}$  e fonte de Cu ( $\lambda=1.54056$  nm)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em função do modo de interação com metais, a Cis, Met e Gli foram propostos como inibidores de corrosão. A interação destes compostos com a superfície metálica pode ocorrer tanto pelo grupamento amino, quanto pelo grupamento carboxilato, dependendo das condições de interação e do substrato (MARTI, METHIVER, 2004). Como já mencionado, a cadeia lateral do aminoácido tem papel fundamental neste processo. Os aminoácidos estudados nesta dissertação apresentam diferentes cadeias laterais e suas capacidades de inibir a corrosão do cobre no meio de água do mar artificial (AMA) foram avaliadas e comparadas com os resultados apresentadas pelo BTAH.

#### 3.1 – Ensaios Eletroquímicos

##### 3.1.1 – Potencial de Circuito Aberto ( $E_{OCP}$ )

A Tabela 3 apresenta os valores médios do potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ) para o cobre imerso em solução de AMA, na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli, em diferentes concentrações. Estes são os valores finais de  $E_{OCP}$  mensurados antes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Ismail e Sherif (2007), Bereketet *al* (2001) indicam que, ao longo do tempo de imersão em meios agressivos contendo  $Cl^-$ , o potencial do metal pode tender a ficar mais negativo (evidenciando um processo de dissolução do metal) ou positivo (evidenciando um processo de inibição a corrosão do metal, por adsorção de um filme estável na superfície) em função das interações do metal com solução eletrolítica. No presente estudo, o potencial do cobre imerso na solução de AMA, sem BTAH ou aminoácidos (aqui considerado ensaio em branco), foi deslocado para valores negativos, o que poderia ser atribuído à dissolução do metal, tendo como resultado formação de espécies intermediárias, tais como  $CuCl$ , adsorvido sobre a superfície do eletrodo. Como a solubilidade de  $CuCl$  adsorvido na superfície do metal é baixa, a formação desta espécie justificaria a redução do  $E_{OCP}$  para valores menos negativos, em relação ao primeiro instante de imersão neste caso (CRUNDWELL, 1991). Ao longo do tempo de imersão, o potencial tende a se deslocar para valores ainda mais negativos, devido à formação de  $CuCl_2^-$  que é solúvel (DIARD et al, 1998).



Tabela 3 - Valores médios de  $E_{OCP}$  para o cobre, obtidos em água do mar artificial, nas condições de presença e ausência de BTAH ou aminoácidos, em diferentes concentrações.

Composto	Concentração	$E_{OCP}$ (V)	pH
<b>Água do mar artificial</b>	0,6 mol/L de $Cl^-$	-0,239	8,57
<b>Água do mar artificial + BTAH</b>	$10^{-2}$ mol/L	-0,088	7,30
	$10^{-3}$ mol/L	-0,168	7,80
	$10^{-4}$ mol/L	-0,254	8,47
<b>Água do mar artificial + Cis</b>	$10^{-2}$ mol/L	-0,362	8,01
	$10^{-3}$ mol/L	-0,227	8,36
	$10^{-4}$ mol/L	-0,185	8,50
<b>Água do mar artificial + Met</b>	$10^{-2}$ mol/L	-0,252	7,98
	$10^{-3}$ mol/L	-0,206	8,48
	$10^{-4}$ mol/L	-0,208	8,56
<b>Água do mar artificial + Gli</b>	$10^{-2}$ mol/L	-0,251	7,98
	$10^{-3}$ mol/L	-0,235	8,27
	$10^{-4}$ mol/L	-0,184	8,51

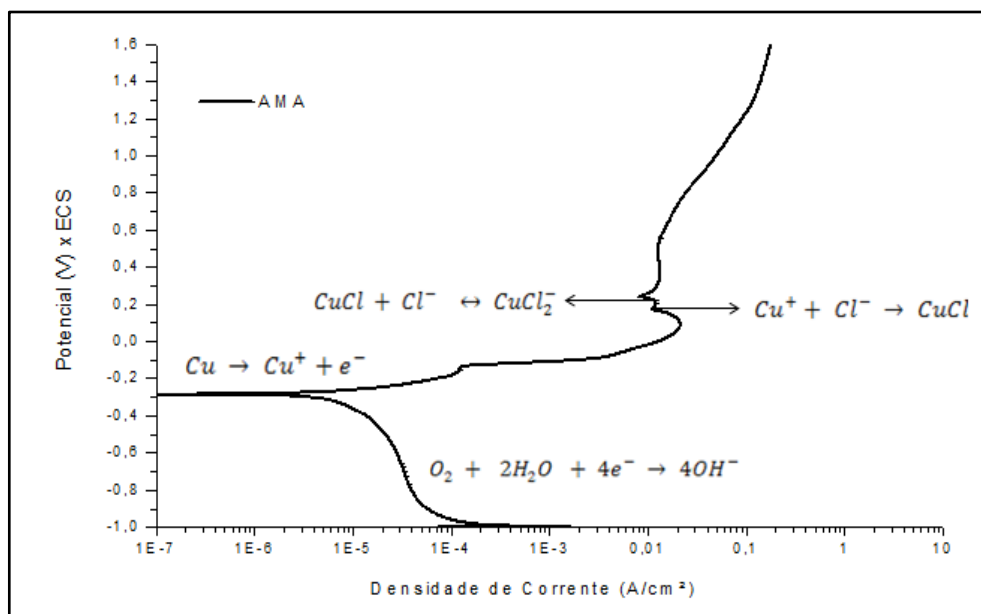
Em meio às soluções eletrolíticas analisadas contendo BTAH ou aminoácidos, pode-se observar o deslocamento do  $E_{OCP}$  final do cobre para valores mais negativos ou mais positivos que aquele verificado para o cobre em solução de AMA na ausência destas substâncias. O deslocamento para potenciais mais negativos (soluções eletrolíticas contendo BTAH  $10^{-4}$  mol/L; Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-2}$  mol/L), indicam que tais substâncias poderiam favorecer reações de corrosão do metal. Por outro lado, nos ensaios contendo BTAH  $10^{-2}$  mol/L e  $10^{-3}$  mol/L; Cis, Met e Gli nas concentrações de  $10^{-3}$  mol/L e  $10^{-4}$  mol/L, o  $E_{OCP}$  do cobre deslocou-se para valores mais positivos em relação ao branco, indicando que as moléculas de BTAH e aminoácidos estariam se adsorvendo na superfície do cobre atuando no ramo anódico do processo de corrosão, reduzindo a corrosão do metal. Nesta condição, contudo, não é possível ainda deduzir se há um efeito imediato de inibição da corrosão do metal em função da adsorção de um filme protetivo na superfície do cobre.

Dois dos fatores que justificariam tais comportamentos divergentes para as medidas de  $E_{ocp}$  para o cobre são: a diferença nas concentrações das soluções, já que uma concentração insuficiente de inibidor gera um baixo efeito protetivo assim como o pH de cada solução.

### 3.1.2 – Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP)

A formação de uma camada protetora, poder ser evidenciada com o aumento na eficiência de inibição da corrosão e o decréscimo de  $I_{\text{corr}}$ , o que diminui a eficácia do ataque do eletrólito, assim como a diminuição da velocidade das reações catódica e/ou anódica. A figura 16 demonstra na curva de PP para o cobre em água do mar artificial os processos reacionais que são propostos ao longo da varredura de potencial do metal. Conforme descrito na revisão bibliográfica item 1.2.2, o ramo catódico da curva de PP está relacionado à reação de redução de oxigênio, já que o meio está aerado. Fica claro também a reação eletroquímica de dissolução anódica do cobre, seguida da reação química de formação de Cloreto Cuproso ( $\text{CuCl}$ ) que ocorre em potenciais anódicos. A conversão de  $\text{CuCl}$  a  $\text{CuCl}_2^-$ , pode ser considerada mediante um aumento de corrente em potenciais de aproximadamente 0,1 (V), assim como a dissolução desta camada é observado em potenciais superiores a 0,2 (V). O mecanismo proposto corrobora com os processos corrosivos do cobre em meio de cloretos propostos na literatura (SHERIF, 2006).

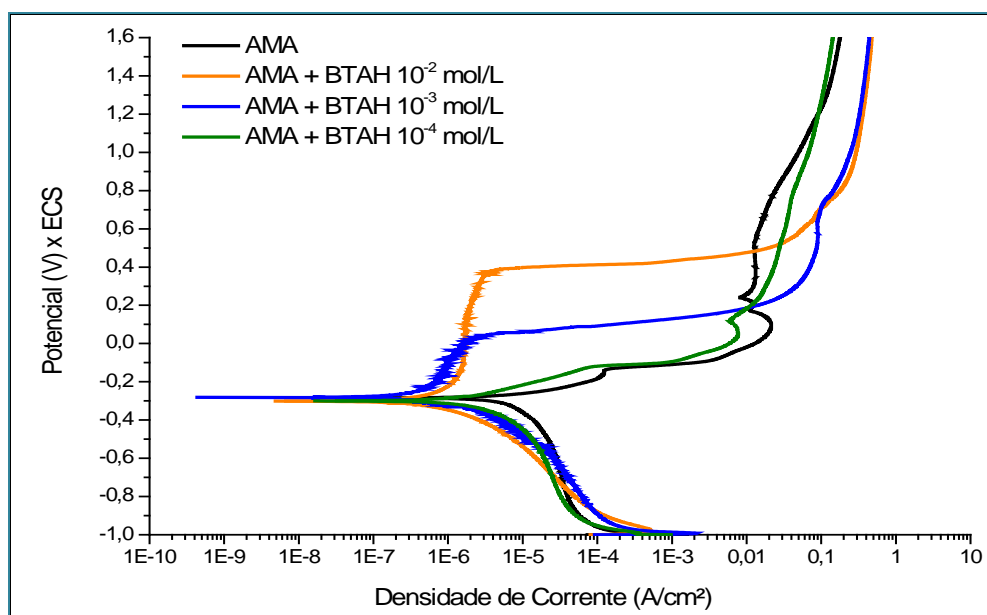
Figura 15 – Curva de polarização para o Cu em solução AMA



A Figura 15 apresenta as curvas de polarização do cobre imerso em solução de AMA na ausência (branco) e na presença de BTAH nas diversas concentrações estudadas. Observa-se na Figura 15 que praticamente não há diferenças entre as curvas catódicas obtidas na ausência e presença de BTAH, onde se verifica uma polarização de concentração em função da redução do oxigênio. De fato, o BTAH apresenta um maior efeito na dissolução anódica do

cobre (nas concentrações de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  mol/L) do que na reação catódica de redução do oxigênio, conforme analogamente observado por Ashouret al (2009) em estudos com ligas de Cu-7%Al em solução de NaCl 3,4 % m/v.

Figura 16 – Curva de polarização para o Cu em solução AMA e AMA + BTAH, em concentrações variando de  $10^{-2}$  mol/L a  $10^{-4}$  mol/L.

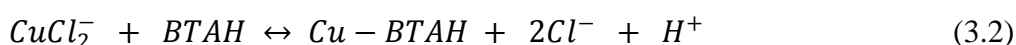


As curvas de polarização anódica do cobre para os ensaios em branco e para aqueles na presença do BTAH apresentam comportamentos diferentes. Na ausência de BTAH verifica-se uma região de dissolução ativa entre aproximadamente  $-0,3 V_{ECS}$  e  $-0,2 V_{ECS}$ , seguida de uma pequena região de passivação. O rompimento desta camada passiva ocorre em cerca de  $0,2 V_{ECS}$ .

As curvas de polarização observadas para o ensaio em branco (ausência de BTAH) apresentaram comportamento semelhante às obtidas para o cobre imerso em solução aquosa de NaCl em diferentes concentrações (de 1 a 20 ppm), em estudos relatados por Tian *et al* (2011).

Observa-se na Figura 16 que na concentração de  $10^{-4}$  mol/L de BTAH, o ramo anódico da curva de polarização apresenta comportamento semelhante ao do branco. A partir de  $10^{-3}$  mol/L de BTAH começa a surgir uma maior diferença nas curvas anódicas, e uma forte passivação é observada para o cobre imerso na solução mais concentrada em BTAH ( $10^{-2}$  mol/L), que se inicia nas proximidades do potencial de corrosão.

Modestovet al (1994) propuseram um mecanismo reversível de ação do BTAH para o cobre em meios contendo íons cloreto, apresentado nas reações 3.1 e 3.2. Num primeiro estágio, o crescimento do filme de Cu-BTAH é controlado pela difusão de  $\text{CuCl}_2^-$  para o interior dos poros do filme. Esta reação é acompanhada pela formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sob este filme de Cu-BTAH. Posteriormente, o crescimento do filme é controlado pela difusão de íons Cu(I) através do filme. O aumento na resistência à corrosão do cobre na presença de BTAH foi atribuído não somente pela formação de Cu-BTAH, mas pela ação estabilizante de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre o filme de Cu-BTAH.



Finšgar e Milošev, (2010) indicam que o mecanismo proposto por Vogtet al (1997), ocorrem mediante a seguinte avaliação de potencial para medições com eletrodo de calomelano saturado: adsorção do BTAH a superfície do cobre em potenciais inferiores a  $-0,6 \text{V}_{\text{ECS}}$ ; substituição das moléculas de BTAH por íons cloretos em potenciais entre  $-0,6 \text{V}_{\text{ECS}}$  e  $-0,35 \text{V}_{\text{ECS}}$ ; formação de  $\text{CuCl}_2^-$  em potenciais superiores a  $-0,35 \text{V}_{\text{ECS}}$  onde haveria a reação com o BTAH presente na solução e a formação do Cu(I)BTAH recobrando a superfície do eletrodo.

Os resultados encontrados para os ensaios de AMA + BTAH corroboram com a literatura já que as curvas de PP apresentam uma clara região de passivação o para potenciais superiores a  $-0,35 \text{V}$  para o cobre em AMA + BTAH nas concentrações de  $10^{-2}$  e  $10^{-3} \text{ mol/L}$ , onde foram verificados maiores valores de eficiência de inibição (98% e 96%, respectivamente). Já na avaliação das curvas de PP para o cobre em AMA + BTAH na concentração de  $10^{-4} \text{ mol/L}$ , nota-se uma menor capacidade de proteção, onde não foi possível a verificação da região de passivação e constata-se redução da eficiência de inibição, este resultado indica que esta concentração não é suficiente para a formação de uma película protetora.

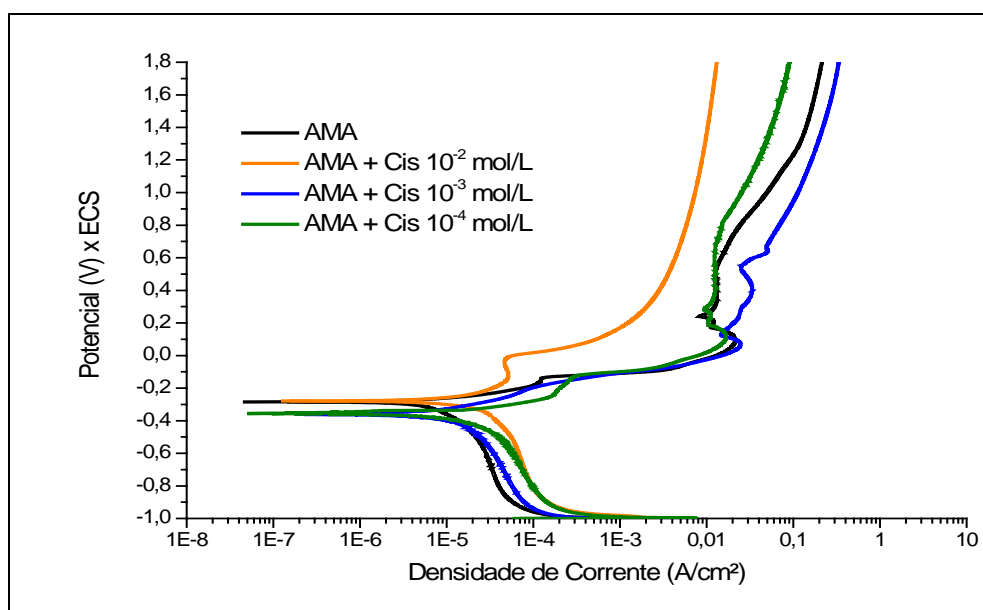
Para os experimentos contendo aminoácidos, foi observado um decréscimo mais acentuado da eficiência de inibição com a concentração da substância utilizada. Entre os aminoácidos, apenas a Cis na concentração de  $10^{-2} \text{ mol/L}$ , apresentou resultados de eficiência de inibição superiores a 50%, em relação à solução de AMA. Os demais ensaios com aminoácidos apresentaram valores negativos de eficiência de inibição ou inferiores a 12%. Os dados de eficiência de inibição e os parâmetros de Tafel são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica AMA + BTAH.

Ensaio	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Eficiência de Inibição (EI%)
AMA	37,0	61,6	-291	1,93	-
AMA + BTAH $10^{-2}$ mol/L	71,5	33,0	-289	0,04	98%
AMA + BTAH $10^{-3}$ mol/L	54,3	37,5	-289	0,08	96%
AMA + BTAH $10^{-4}$ mol/L	35,1	26,5	-296	0,43	78%

A inibição do cobre pela cisteína para solução contendo concentração de cloreto superiores a 0,5 mol/L, tende a aumentar com o aumento da concentração de cisteína na solução (ISMAIL, 2007). Verifica-se na Figura 17, que ambos os ramos anódico e catódico das curvas para as concentrações de  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  mol/L de cisteína não apresentaram diferenças significativas em relação ao branco. Uma maior modificação no processo anódico é observada com a adição de  $10^{-2}$  mol/L de cisteína à solução de AMA. No ramo anódico desta curva de observa-se uma zona de passivação em potenciais acima do  $E_{corr}$ , e a mesma não é verificada para o branco e demais concentrações de cisteína, indicando um possível processo de adsorção da cisteína na superfície do cobre.

Figura 17 – Curva de polarização para o Cu em água do mar na ausência e presença de Cis de  $10^{-2}$  mol/L a  $10^{-4}$  mol/L.



Verifica-se ainda na Figura 17 e na Tabela 5, um deslocamento do potencial de corrosão do cobre imerso em solução de AMA para valores mais negativos quando na presença de Cisteína nas concentrações de  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  mol/L, ocorrendo um decréscimo na velocidade de corrosão da reação catódica, nestas condições a cisteína, atua como um inibidor catódico.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.

Ensaio	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Eficiência de Inibição (EI%)
AMA	37,0	61,6	-291	1,93	-
AMA + Cis $10^{-2}$ mol/L	119,2	75,3	-279	0,80	59%
AMA + Cis $10^{-3}$ mol/L	69,6	84,4	-368	2,15	< 0
AMA + Cis $10^{-4}$ mol/L	40,5	47,8	-372	2,41	< 0

Resultados semelhantes a estes foram verificados por Ismail (2007), em ensaios de polarização potenciodinâmica do cobre imerso em solução de NaCl 0,6 M e HCl 1,0 M, variando-se a concentração de cisteína entre  $10^{-4}$  mol/L e  $10^{-2}$  mol/L. Segundo o autor, o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos é decorrente da adsorção de moléculas de cisteína nos sítios ativos de corrosão na superfície do metal.

Matos et al (2004) mostraram que, em meio de ácido sulfúrico, a cisteína era um bom inibidor de corrosão para o cobre em baixos valores de polarização anódica e que seu efeito inibitório era baseado na formação de um intermediário Cu (I)-cisteína. Adicionalmente, havia um decréscimo na intensidade da reação de evolução de hidrogênio (principal reação catódica), contribuindo para a inibição na corrosão do cobre.

Os aminoácidos são capazes de formar complexos com o cobre (I) em solução ou presentes na superfície do substrato proveniente de sua corrosão. Kenneth et al (2009), apresentam informações sobre as propriedades do metalopeptídeo formado pelo Cu(I)-Cis, dado a presença do átomo de enxofre na forma do grupamento R-SH terminal (tiol ou mercaptana), que tem uma forte afinidade com o cobre.

As curvas de polarização do cobre em AMA na ausência e presença de diferentes concentrações de Met são apresentadas na Figura 18. Observa-se que o cobre na solução de AMA + Met apresentou valores de densidade de corrente de corrosão inferiores a do cobre na solução de AMA ou AMA + BTAH. Avalia-se que na solução de AMA + Met, não ocorreu à

formação de filmes muito protetores, pois os valores de eficiência de inibição foram baixos (4,7 % a 11,5%) conforme Tabela 6.

Figura 18 – Curva de polarização para o Cu em solução de água do mar na ausência e presença Met  $10^{-2}$  mol/L a  $10^{-4}$  mol/L de Met.

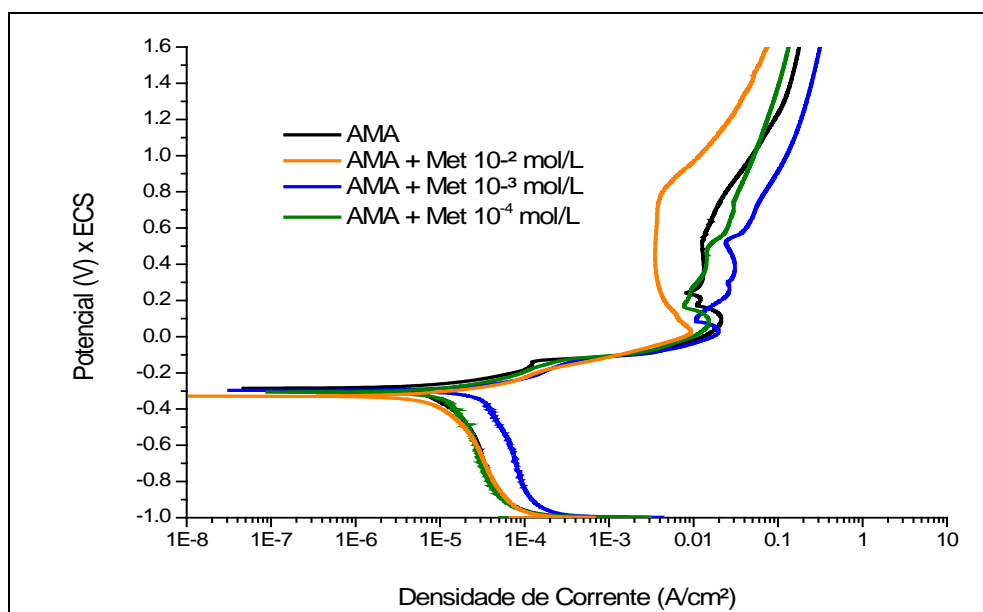


Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.

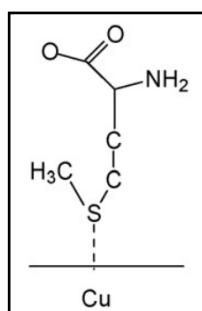
Ensaio	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/c m2)	Eficiência de Inibição (EI% )
AMA	37,0	61,6	-291	1,93	-
AMA + Met $10^{-2}$ mol/L	29,7	51,5	-326	1,71	11%
AMA + Met $10^{-3}$ mol/L	48,1	108,0	-300	1,79	7%
AMA + Met $10^{-4}$ mol/L	25,4	37,7	-305	1,84	5%

À semelhança das curvas de polarização do cobre imerso em solução de AMA e AMA+ Met, observa-se na Figura 18 uma maior diferença no ramo anódico somente para a concentração de  $10^{-2}$  mol/L. Houve um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, indicando que a metionina atua como um inibidor catódico. Verifica-se ainda, um deslocamento do ramo anódico da curva referente à solução mais concentrada do inibidor para regiões de menores densidades de corrente, se comparada com a curva do branco, sugerindo que este aminoácido poderia exercer certa proteção ao substrato de cobre no meio

agressivo estudado. Contudo, o decréscimo da concentração de Met para  $10^{-3}$  mol/L causa um deslocamento das curvas anódica e catódica para maiores valores de densidade de corrente, indicando um favorecimento do processo corrosivo. Não houve diferenças entre as curvas do branco e aquela obtida em  $10^{-4}$  mol/L de Met .

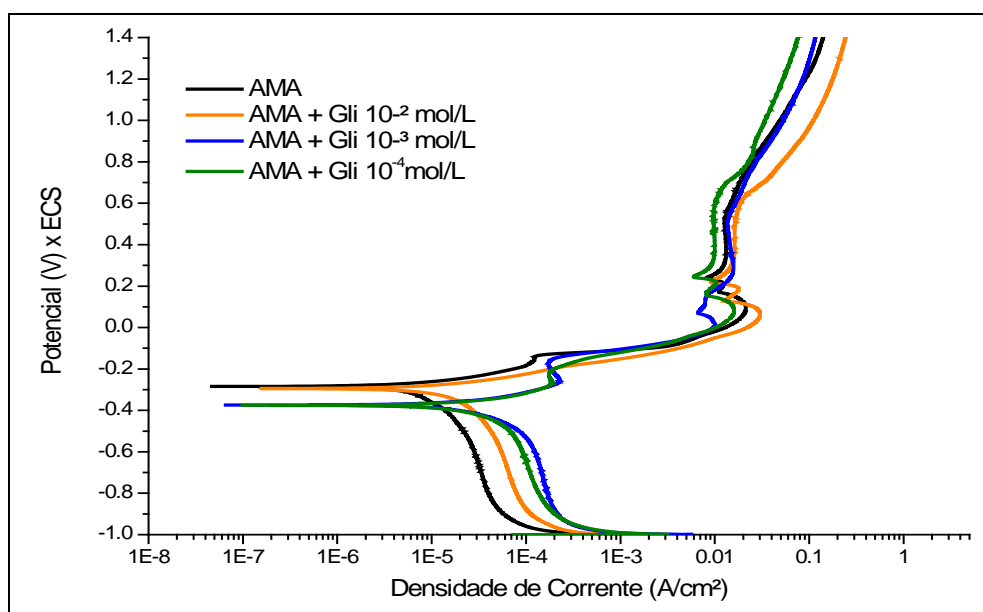
Autores apontam uma possível interação da metionina com o cobre pelos grupamentos R-S-CH<sub>3</sub> na molécula do aminoácido (tio-éter) e que a metionina teria maior facilidade de adsorção a superfície em relação à formação de complexo com o cobre em solução. A Figura 19, é uma representação esquemática para possível adsorção da metionina na superfície do cobre em meio ácido proposto por Zang et al (2009).

Figura 19 – Representação esquemática da adsorção de metionina na superfície do cobre



As curvas de polarização do cobre em AMA na ausência e presença de diferentes concentrações de Gli são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Curva de polarização para o Cu em água do mar na ausência e presença de Gli  $10^{-2}$  mol/L a  $10^{-4}$  mol/L.





A Tabela 7 apresenta os parâmetros de corrosão e eficiência de inibição do Cu imerso em solução de AMA na ausência e presença de diferentes concentrações de Glicina.

A presença de valores negativos para eficiência de inibição indica que, nas condições do presente ensaio, ocorreu uma aceleração do processo corrosivo, isto é, o  $I_{corr}$  do cobre em meio a estes eletrólitos apresentou valores maiores do que aqueles obtidos para a solução de água do mar sem os aminoácidos (ensaio em branco). O potencial de corrosão do cobre ( $E_{corr}$ ) deslocou-se para valores mais negativos em relação à solução em branco, indicando que ocorreram alterações no ramo catódico da curva de polarização do cobre.

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.

Ensaio	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A/c m <sup>2</sup> )	Eficiência de Inibição (EI% )
AMA	37,0	61,6	-291	1,93	-
AMA + Gli $10^{-2}$ mol/L	39,9	72,4	-302	2,82	< 0
AMA + Gli $10^{-3}$ mol/L	23,3	37,6	-367	3,48	< 0
AMA + Gli $10^{-4}$ mol/L	31,0	38,7	-358	3,62	< 0

As Figuras 21, 22, 23 mostram o comparativo das curvas de PP do cobre para cada um dos meios estudados, em função das concentrações de cada substância testada.

Figura 21 – Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-2}$  mol/L.

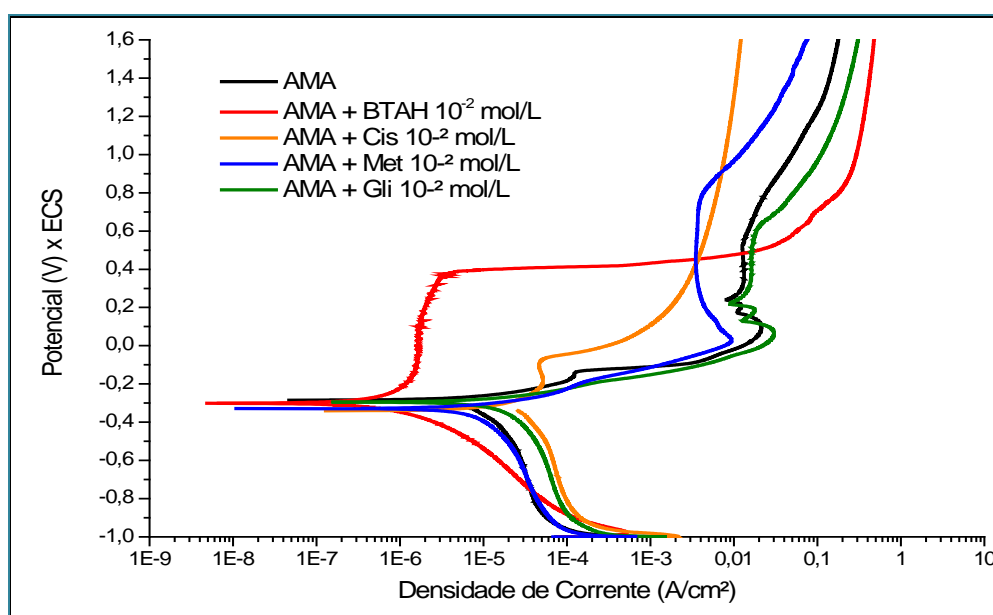


Figura 22 – Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-3}$  mol/L..

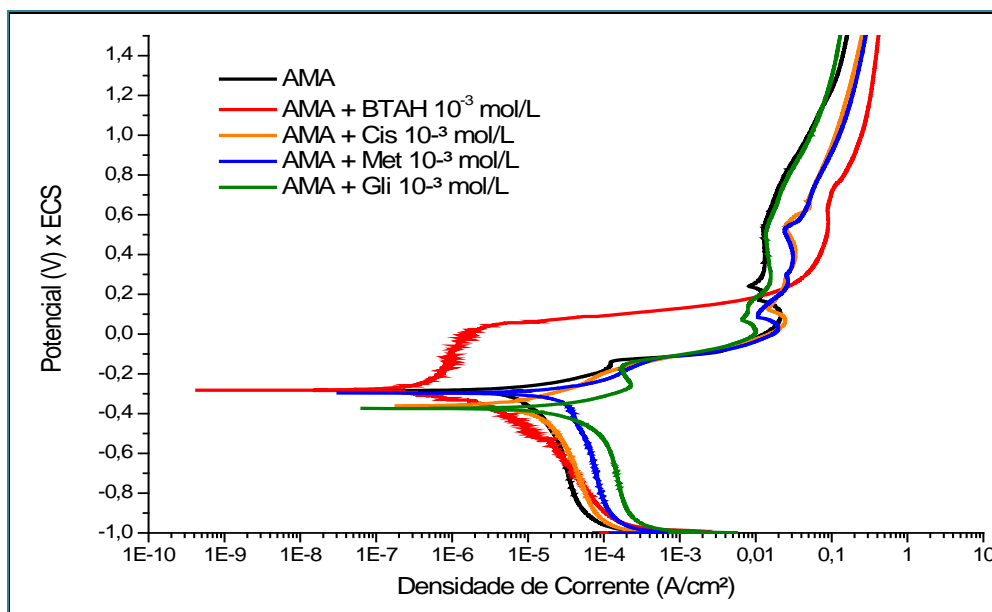
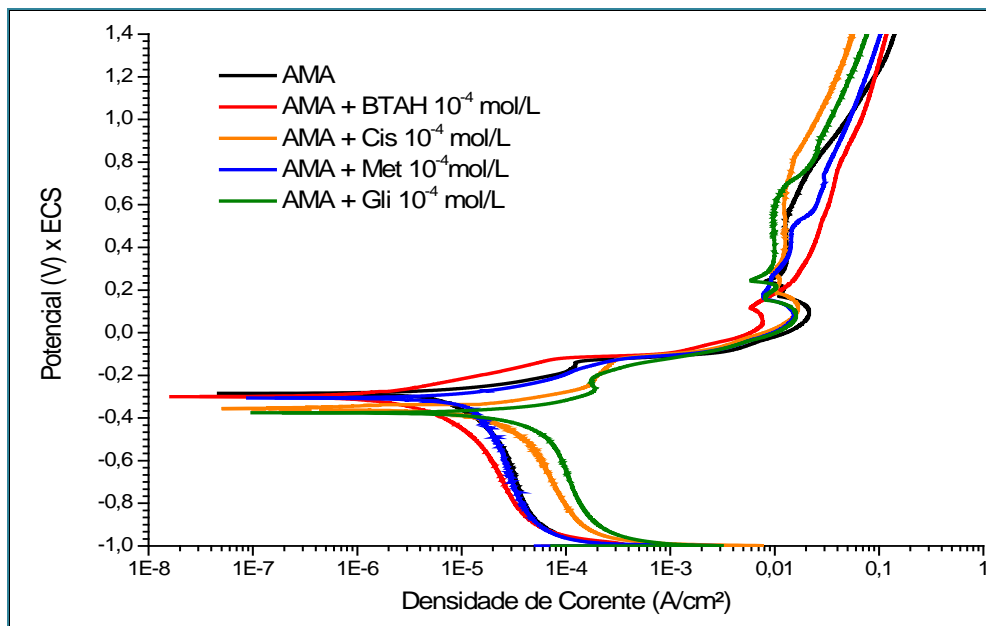


Figura 23 – Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-4}$  mol/L.



Observa-se uma clara região de passivação no ramo anódico nas curvas de polarização do cobre em solução de AMA + BTAH e AMA + Cis na concentração de  $10^{-2}$  mol/L. No ramo catódico, somente em solução de AMA + BTAH observa-se um deslocamento da curva para menores valores de densidade de corrente, o que indica uma inibição no ramo catódico.

Nas curvas de Polarização Potenciodinâmica para o cobre em meio de água do Mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  mol/L. Apenas na solução de AMA + BTAH o cobre apresenta uma região de passivação. No ensaio com AMA + Gli, observa-se um aumento da corrente de corrosão, assim como um estreitamento dos ramo catódico e anódico, indicando um favorecimento aos processos de corrosão do cobre. As curvas de polarização na presença de AMA + aminoácidos apresentam um perfil semelhante a curva de polarização da solução em branco. Não se observa uma região de passivação nas curvas de polarização com as concentrações de inibidores em  $10^{-4}$  mol/L.

Badawy et al (2006) estudaram o comportamento de ligas Cu-Ni em solução neutra (pH=7) de NaCl 0,6 mol/L na ausência e presença de diferentes aminoácidos, dentre eles a cisteína e glicina (0 a 20 mM), também estudadas na presente dissertação, empregando ensaios de polarização potenciodinâmica. Houve também um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, sendo este deslocamento, segundo os autores, atribuído à adsorção de moléculas do aminoácido nos sítios ativos de corrosão e/ou deposição de produtos de corrosão na superfície da liga.

O efeito da variação das concentrações para os experimentos realizados nos meios contendo Cis e Met. Considerando que tanto a Cis quanto a Met são aminoácidos que possuem enxofre em suas moléculas, além dos grupos amino e carboxila, esperar-se-ia que ambos pudessem promover um efeito inibidor do processo de corrosão do cobre no meio estudado. Contudo, uma avaliação conjunta dos resultados pode ressaltar a diferença discrepante entre os resultados de eficiência de inibição encontrados para os dois aminoácidos (Tabela 6). Apenas para o cobre na solução de AMA + Cis  $10^{-2}$  mol/L apresentou comportamento satisfatório de inibição quando comparado com o BTAH que é um inibidor de corrosão mais efetivo para cobre.

### 3.1.3 – Ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

As medidas de impedância foram feitas após estabilização do potencial de circuito aberto, utilizando os eletrodos de cobre eletrolítico imersos nas soluções de trabalho com e sem BTAH ou aminoácidos, nas concentrações de  $10^{-2}$  mol/L,  $10^{-3}$  mol/L e  $10^{-4}$  mol/L. Sherif et al (2007) que investigou as propriedades inibidoras do 3-amino-1,2,4-triazole em água do mar artificial para o cobre, cita referenciando estudos anteriores que quanto maior a

impedância em baixas frequências maior será a passivação da superfície do cobre contra corrosão (MANSFELD, 1987).

Em uma avaliação comparativa para os ensaios diagramas de EIE do cobre em solução de AMA na ausência e presença de contendo BTAH e o aminoácido, verifica-se que o BTAH apresenta maior arco capacitivo em relação ao ensaio com AMA na presença e ausência de aminoácidos para as concentrações de  $10^{-2}$  mol/L e  $10^{-3}$  mol/L.

Assim como avaliado no ensaio de PP o BTAH é uma substância já estabelecida como inibidor de corrosão para o cobre. Aramaki et al (1991), ao realizar estudos eletroquímicos com cobre em meio 0,5 mol/L de sulfato de sódio com a presença de cloretos em solução, sugeriu que em valores de pH mais elevados e em maior concentração de BTAH os polímeros complexos de [Cu-(Cl-BTAH)] são mais facilmente formados o que acarreta em valores mais negativos de potencial, enquanto a quimiossorção é favorecida por pH baixo e menor concentração de cloretos. Os estudos de Aramaki et al (1991) corroboram com os resultados encontrados por Vogt, Modestov et al (1994) para estudos realizados em outros eletrólitos contendo cloretos em solução. Os gráficos de impedância para o BTAH em AMA mostram que o aumento da concentração representou proporcionalmente uma melhora na inibição à corrosão.

Os diagramas mostram que a capacitância e a fase em baixa frequência para as soluções de AMA + BTAH  $10^{-2}$  mol/L e  $10^{-3}$  mol/L são maiores do que para solução de AMA + BTAH  $10^{-4}$  mol/L, o que indica melhor inibição à corrosão. Embora tenha apresentado características de EIE muito próximas ao ensaio somente com água do mar artificial os ensaios com AMA + Met foram coerentes aos estudos PP já referenciados que apontam uma melhora na inibição com o aumento da concentração deste aminoácido.

A avaliação dos ensaios de EIE para o cobre em solução de AMA + Gli mostra que a elevação da concentração de Gli no meio reduz o arco capacitivo, reduz o módulo da impedância em baixa frequência, conseqüentemente, também diminui o ângulo de fase em frequências intermediárias quando comparado com o ensaio em AMA, ficando claro que a glicina acelera a corrosão do cobre com proporcionalmente a elevação de sua concentração. As Figuras 24 a 26 apresentam os diagramas de impedância para os ensaios de AMA + Gli mediante a variação da concentração.

Figura 24 – Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-2}$  mol/L.

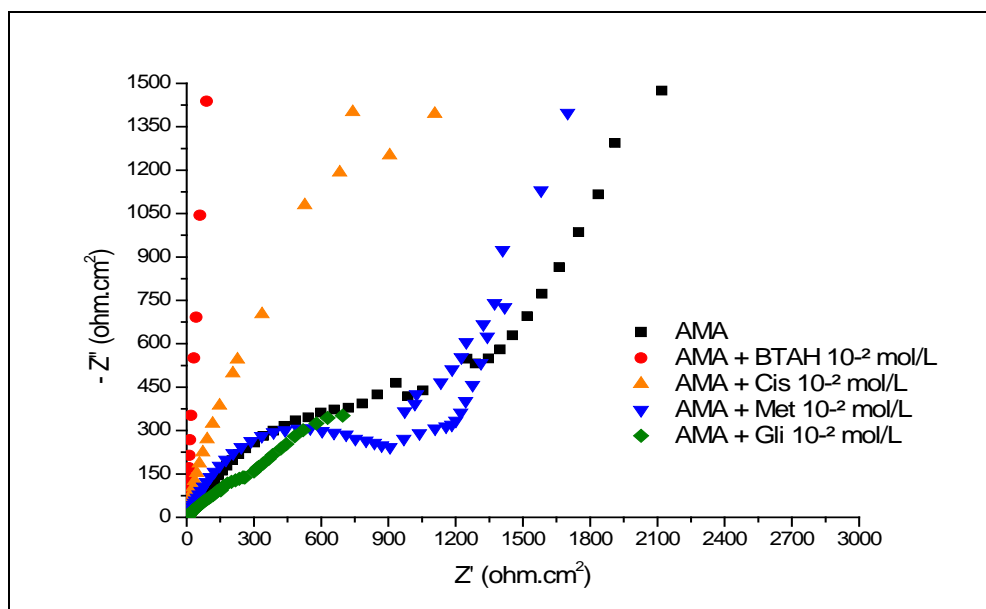


Figura 25 – Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-2}$  mol/L.

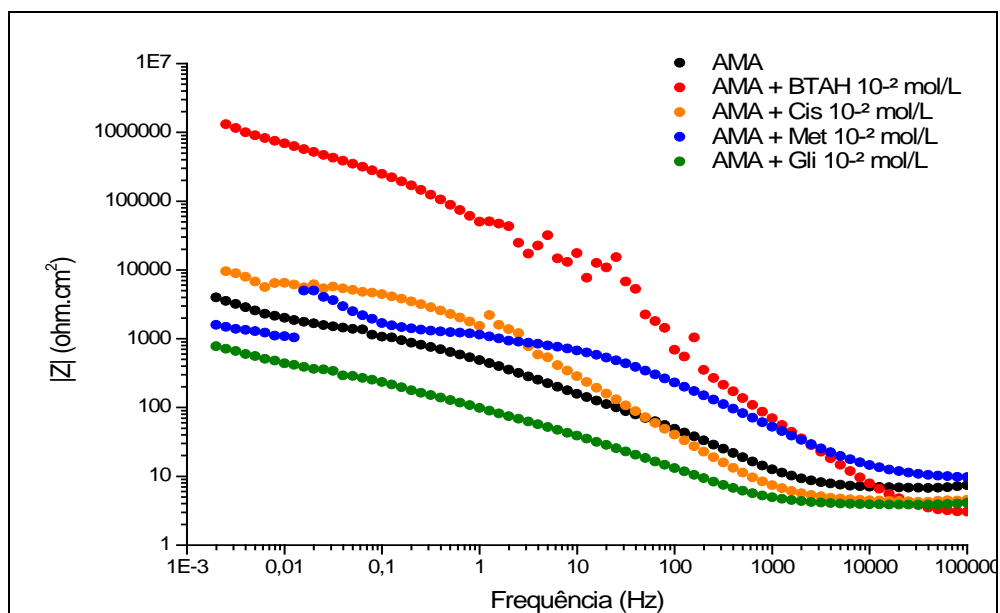
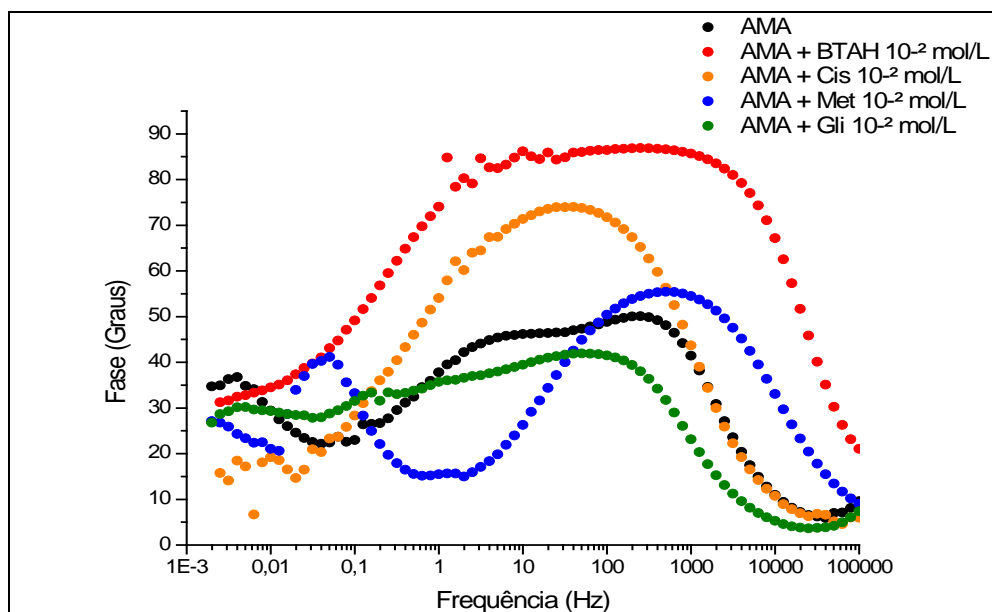


Figura 26 – Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-2}$  mol/L.



Entre os aminoácidos a cisteína foi quem apresentou maior resistência à transferência de carga na interface do eletrodo para o ensaio cobre em AMA + Cis a  $10^{-2}$  mol/L. No diagrama de Nyquist o primeiro semicírculo formado para as concentrações de  $10^{-2}$  mol/L são superiores ao diâmetro aparente do semicírculo da solução livre de aminoácido e da solução na presença de Metionina e Glicina. No diagrama de Bode pode-se verificar a cisteína também apresentou maior módulo de impedância, assim como maior ângulo de fase em frequências intermediárias no diagrama de Fase, isso indica uma dada capacidade de proteção à corrosão em relação à AMA. Os demais aminoácidos para todas as concentrações apresentaram resultados que indicam uma aceleração do processo corrosivo em relação à solução AMA.

Os estudos de impedância os diagramas de Nyquist, Bode e Fase mostram que nas concentrações de  $10^{-2}$  mol/L e  $10^{-3}$  mol/L a Metionina e a Glicina reduziram a resistência à corrosão do cobre em relação à solução de água do mar artificial. Conforme referências anteriores apresentadas no item 1.4, a Metionina e a Glicina formam complexos com os íons cobre (I) e cobre (II), isso favorece a dissolução do filme de óxidos de cobre formado sobre a superfície do cobre metálico. No diagrama de Nyquist observa-se a diminuição do diâmetro aparente do arco capacitivo para estes dois aminoácidos em relação à solução de AMA, indicando a perda de resistividade dos mesmos, provavelmente devido à redução do

filme formado. As Figuras 26, 27 e 30, apresentam os diagramas de Nyquist, Bode e Fase do cobre em AMA mediante a variação das concentrações de BTA e os aminoácidos na concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

Figura 27 – Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

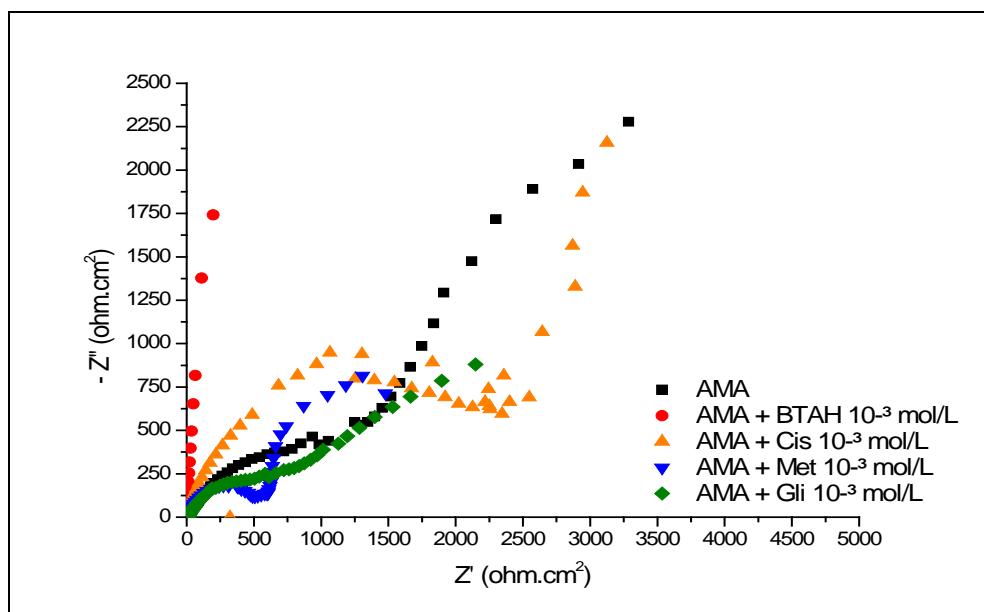


Figura 28 – Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

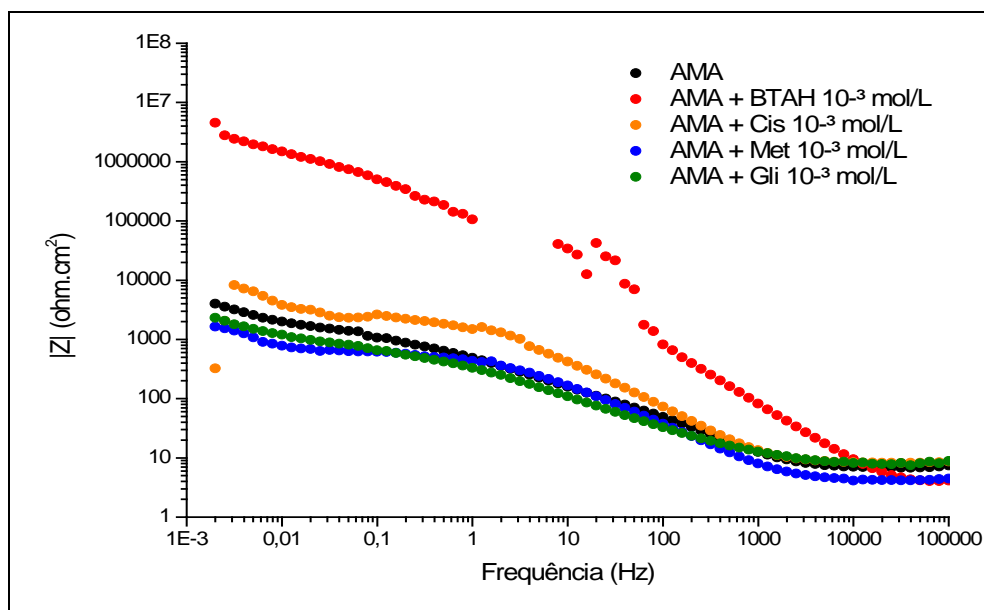
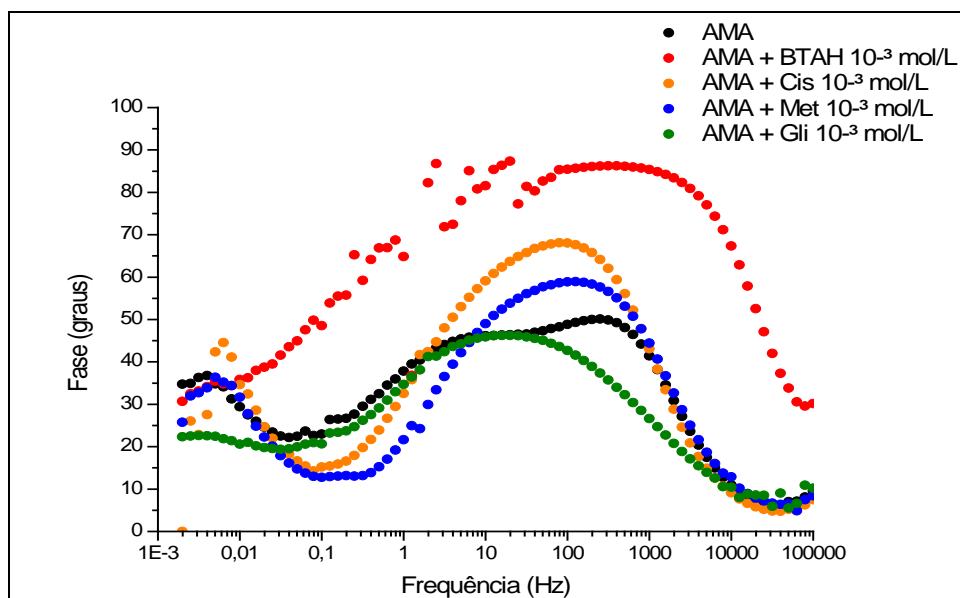


Figura 29 – Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-3}$  mol/L.



Para a concentração de BTAH, Cis, Met e Gli em  $10^{-4}$  mol/L, os resultados de EIE são apresentados nas Figuras 31, 32 e 33, onde não se observa uma coerência aos resultados obtidos com os demais ensaios. A baixa concentração do BTAH e dos aminoácidos e ao tempo de imersão para realização dos ensaios, são dados como condição inadequada para a verificação de uma proteção a dissolução anódica do cobre. O ensaio EIE demonstra que em  $10^{-4}$  mol/L, os aminoácidos não apresentaram proteção efetiva corrosão quando comparados com a solução AMA, mas que o BTAH tem uma eficiência de inibição significativa.



Figura 30– Diagrama de Nyquist, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-4}$  mol/L.

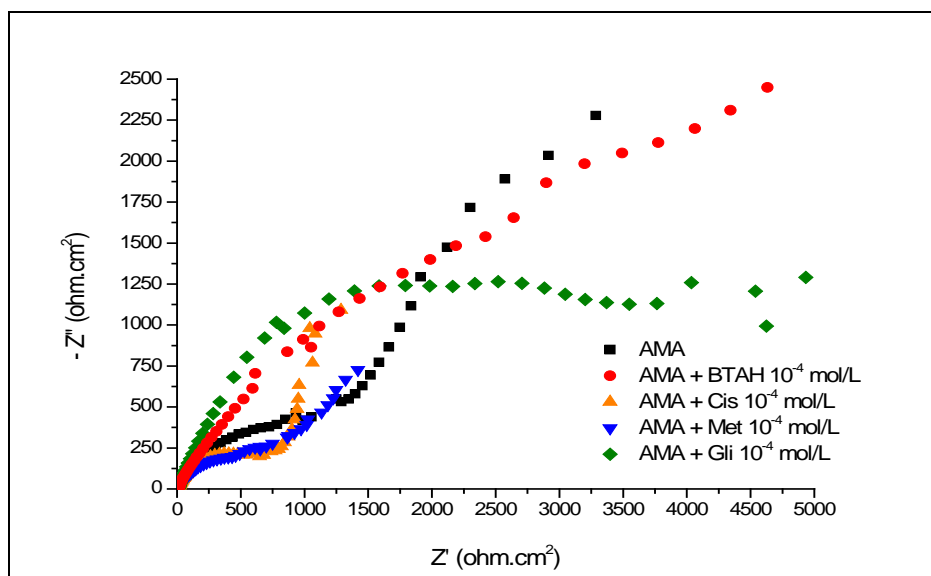


Figura 31– Diagrama de Bode, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-4}$  mol/L.

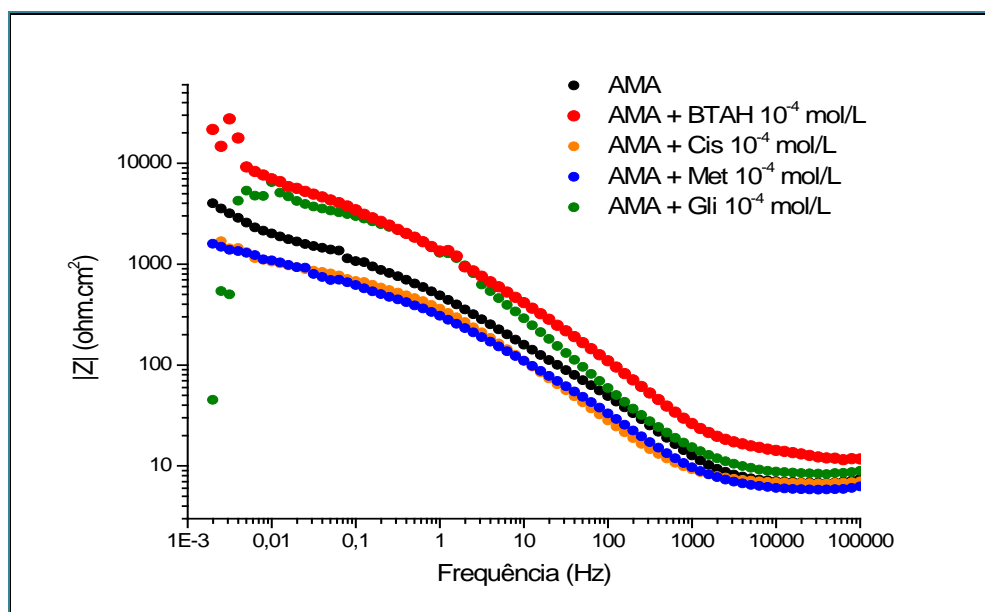
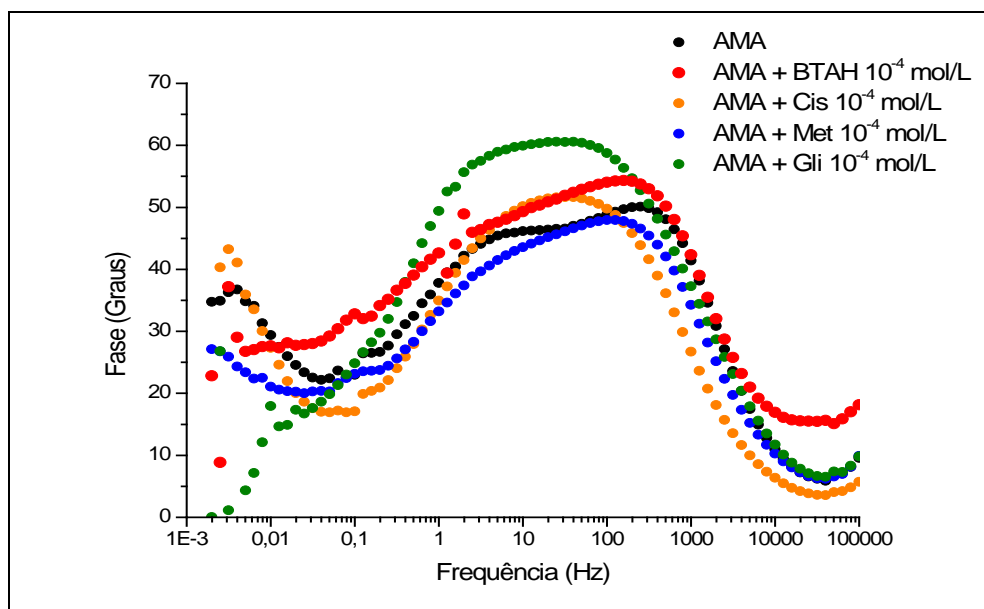


Figura 32 – Diagrama de Fase, para cobre em solução de AMA e na presença de BTAH, Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-4}$  mol/L.



### 3.2 – Ensaios de imersão total

A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de imersão total do cobre em solução de AMA na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli após 743 horas de imersão, sem agitação.

Em relação ao BTAH, observa-se na Tabela 8 um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de BTAH e diminuição no pH das soluções. Verifica-se ainda, que somente o BTAH apresentou um comportamento satisfatório para um longo período de exposição, sendo o melhor desempenho (86 % de eficiência de inibição) obtido para uma concentração de  $10^{-2}$  mol/L. Estes resultados também foram observados para os ensaios de polarização, sendo a maior eficiência de inibição igual a 98,%,

Tabela 8 – Dados obtidos no ensaio de imersão total para um tempo e imersão de 743 horas, avaliando a taxa de corrosão em perda de espessura em milímetros por ano (mm/ano) e milésimo de polegada por ano (mpy), onde 1mpy = 0,025 mm/ano.

Solução	pH	Taxa corrosão		Eficiência de inibição (EI%)
		(mm/ano)	(mpy)	
AMA	8,34	0,010	0,395	-
AMA + BTAH $10^{-2}$ mol/L	7,27	0,001	0,054	86%

AMA + BTAH $10^{-3}$ mol/L	8,19	0,004	0,140	64%
AMA + BTAH $10^{-4}$ mol/L	8,40	0,004	0,149	62%
AMA + Cis $10^{-2}$ mol/L	7,02	0,006	0,249	37%
AMA + Cis $10^{-3}$ mol/L	7,50	0,026	1,012	< 0
AMA + Cis $10^{-4}$ mol/L	8,42	0,020	0,773	< 0
AMA + Met $10^{-2}$ mol/L	8,02	0,047	1,835	< 0
AMA + Met $10^{-3}$ mol/L	8,31	0,084	3,325	< 0
AMA + Met $10^{-4}$ mol/L	8,17	0,059	2,315	< 0
AMA + Gli $10^{-2}$ mol/L	7,76	0,034	1,335	< 0
AMA + Gli $10^{-3}$ mol/L	8,29	0,046	1,816	< 0
AMA + Gli $10^{-4}$ mol/L	8,35	0,017	0,686	< 0

Em relação aos aminoácidos, o comportamento descrito acima para o BTAH não foi verificado para os aminoácidos estudados. Exceto para a concentração de  $10^{-2}$  mol/L de Cis, onde a eficiência de inibição foi de 37 %, os demais aminoácidos apresentaram uma taxa de corrosão superior a do branco.

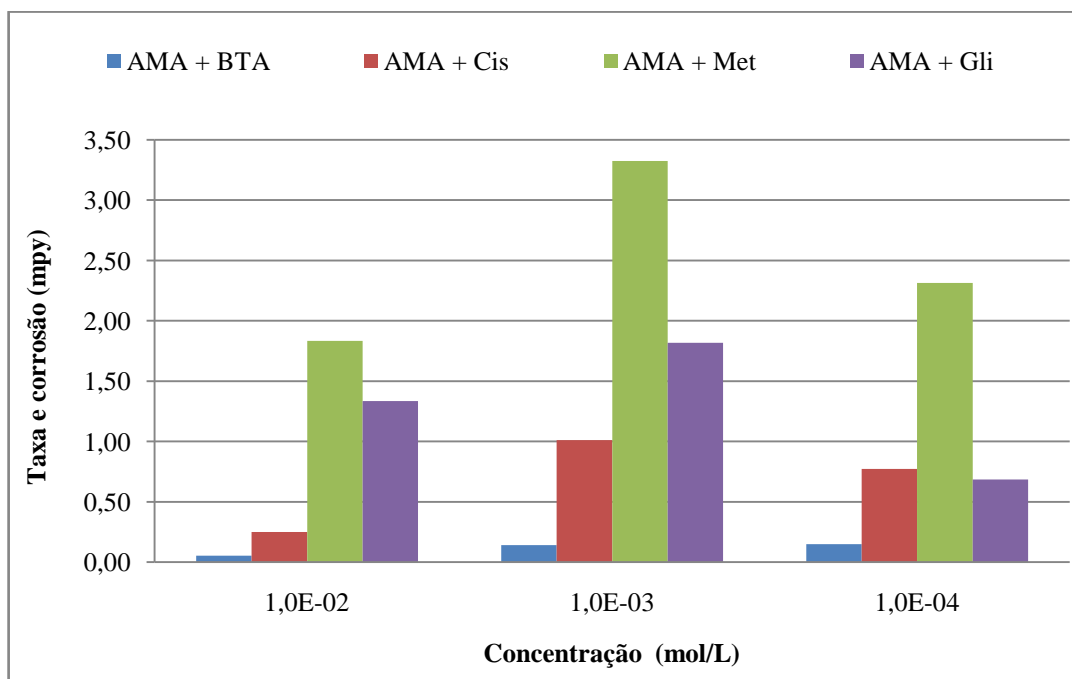
Os resultados corroboram com estudos anteriores de EIE e PP sobre a eficiência do BTAH como inibidor de corrosão para o cobre.

Para a Cis, este resultado parece indicar que para uma concentração menor do que  $10^{-2}$  mol/L, a cisteína acelera o processo de corrosão do cobre em solução de água do mar.

Para a Met e Gli, em todas as concentrações estudadas, a taxa de corrosão do cobre foi menor na ausência destes aminoácidos. Um comportamento um pouco melhor foi verificado para a concentração de  $10^{-2}$  mol/L de Met e  $10^{-2}$  mol/L de Gli.

A Figura 34 mostra a variação da taxa de corrosão (em mpy) do cobre após 743 horas de imersão em solução de AMA na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli, com a concentração da solução. Observa-se na Figura 42 uma diminuição da taxa de corrosão do cobre imerso em AMA+ BTAH com o aumento da concentração de BTAH. Para os aminoácidos estudados verifica-se uma maior redução na taxa de corrosão para a concentração de  $10^{-2}$  mol/L.

Figura 33- Taxa de corrosão do cobre em meio de água do mar artificial na ausência e presença de BTAH e aminoácidos após 743 horas de imersão.



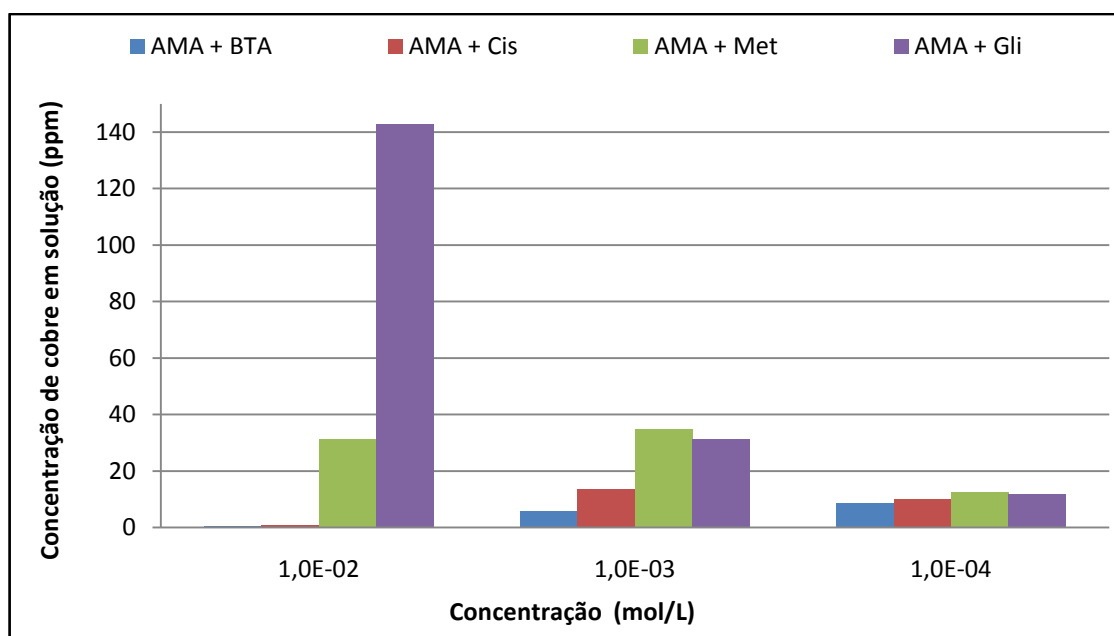
Os ensaios com cobre imerso em AMA + aminoácidos apresentaram taxas de corrosão superiores ao ensaio em branco indicando uma baixa proteção ao longo do tempo. Ashassi *et al* (2005) estudando a corrosão do alumínio em um meio misto de HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizaram 4 tipos de aminoácidos, assim como, Zhang *et al* (2008) estudando a corrosão em cobre em meio de HCl na presença e ausência 4 tipos distintos de aminoácido observaram que o aumento da concentração de aminoácido proporciona maiores EI% para o meio ácido.

Badawy *et al* (2006), em estudos da dissolução do Cu-5Ni em meio de NaCl 0,6 mol/L em pH neutro na presença e ausência de glicina, Lisina, Histidina, Ácido Glutâmico, Leucina, Alanina e Cisteína em concentrações que variam de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-2</sup> mol/L, não obtêm resultados de inibição a corrosão sempre proporcionais à concentração dos aminoácidos. Isso pode ser justificado pela diferença da estrutura dos aminoácidos no meio neutro em relação a meios ácidos.

### 3.2.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) para determinação da massa de cobre dissolvida para solução.

A Figura 34 apresenta os teores de  $\text{Cu}^{2+}$ , determinados por EAA, decorrentes da imersão do cobre por 743 horas nas soluções de AMA contendo BTAH, Cis, Met e Gli.

Figura 34 – Teores de  $\text{Cu}^{2+}$ , determinados por EAA, decorrentes da imersão do cobre por 743 horas nas soluções de AMA contendo BTAH, Cis, Met e Gli.






A solução de AMA apresentou a concentração de 0,39 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, pode-se verificar que para o BTAH e Cis a massa de cobre dissolvida para solução foi proporcional à taxa de corrosão, respectivamente as suas concentrações. Este comportamento pode ser atribuído à formação de uma camada protetiva aderente que atual mesmo quando o corpo de prova de cobre foi submetido ao processo de decapagem. Já para as soluções de Gli, o aumento da concentração promove maior dissolução do cobre para solução. Isso indica que os complexos de complexos de cobre com Gli, não são aderentes e aceleram o processo corrosivo, uma vez que as taxas de corrosão para esta substâncias apresentam em termos absolutos resultados maiores do que o da solução em branco.

### 3.3 – Avaliação morfológica do Ensaio de Imersão Total


#### 3.3.1 – Microscopia estereoscópica








O Quadro 4 mostra as características dos corpos de prova de cobre e das soluções, bem como as imagens dos corpos de prova, obtidas em estereoscópio, após a realização dos ensaios de imersão total.

Quadro 4 – Características dos corpos de prova e das soluções após os ensaios de imersão total.


Solução	Características dos corpos de prova e das soluções estudadas	Imagens dos corpos de prova seco
AMA	Solução: coloração azulada e turbidez leve. Corpo de prova: apresentou manchas marrons em todo o corpo de prova.	
AMA + BTAH 10 <sup>-2</sup> mol/L	Solução: apresentou leve turbidez, mas sem coloração azulada. Corpo de prova: Manchas marrom em tom claro.	
AMA + BTAH 10 <sup>-3</sup> mol/L	Solução: apresentou turbidez, mas sem coloração azulada. Corpo de prova: Não foram observadas manchas no corpo de prova.	


Quadro 4 Continuação – Características dos corpos de prova e das soluções após os ensaios de imersão total.

Solução	Características dos corpos de prova e das soluções estudadas	Imagens dos corpos de prova seco
AMA + BTAH 10 <sup>-4</sup> mol/L	Solução: apresentou turbidez, mas sem coloração azulada. Corpo de prova: A coloração do cupom ficou mais escura em relação aos demais testes com BTAH. Observa-se a presença de pontos de corrosão localizada, principalmente próximos as áreas de tensão presentes no corpo de prova.	

AMA + Cis $10^{-2}$ mol/L	Solução: Não apresentou precipitado e teve aspecto translucido. Corpo de prova: possuía grandes manchas em tons castanhos, mas manteve seu brilho.	
AMA + Cis $10^{-3}$ mol/L	Solução: apresentou leve turbidez. Corpo de prova: Foi possível observar no corpo de prova uma corrosão uniforme um pouco menos intensa quando da solução em AMA.	
AMA + Cis $10^{-4}$ mol/L	Solução apresentou turbidez e coloração escura. Corpo de prova: estava mais oxidado do que os ensaios com concentração superiores.	
AMA + Met $10^{-2}$ mol/L	Solução: observou-se a presença de uma leve coloração azul na solução, assim como um precipitado em forma cristalina azul no fundo da cuba de imersão. Corpo de prova: havia material depositado sobre o corpo de prova.	
AMA + Met $10^{-3}$ mol/L	Solução: apresentou coloração azulada e turbidez leve. Corpo de prova: manchas escuras e precipitado branco não aderente em todo o corpo de prova.	
AMA + Met $10^{-4}$ mol/L		
AMA + Gli $10^{-2}$ mol/L	Solução: apresentou uma coloração azul bem intensa e uma leve turbidez. Corpo de prova: observou-se um precipitado negro sobre toda a superfície do cobre. Ao remover o corpo de prova da solução poder verificar que o mesmo não era aderente a superfície.	

Quadro 4 Continuação – Características dos corpos de prova e das soluções após os ensaios de imersão total.

Solução	Características dos corpos de prova e das soluções estudadas	Imagens dos corpos de prova seco
AMA + Gli $10^{-3}$ mol/L	Solução: apresentou uma coloração azul bem intensa e uma leve turbidez. Corpo de prova: observou-se um precipitado negro sobre toda a superfície do cobre. Ao remover o corpo de prova da solução poder verificar que o mesmo não era aderente a superfície.	

AMA + $\text{Gli}10^{-4}$ mol/L	<p>Solução: A solução apresentou coloração azulada e turbidez leve.</p> <p>Corpo de prova: haviam manchas escuras e precipitado não aderente em todo o corpo de prova.</p>	
------------------------------------	--	---

Mediante uma avaliação do diagrama de Pourbaix para cobre em meio de água do mar (BIANCHI, LONGHI, 1987) dentre os produtos possíveis de se formar mediante a corrosão do cobre em AMA, estão os óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ ) que em geral apresentam coloração escura. As manchas negras e marrons observadas sobre as superfícies dos corpos de prova de Cu podem, possivelmente, ser decorrentes da formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e/ou  $\text{CuO}$ . A presença de tais óxidos será melhor esclarecida pela análise Difração de Raios X (DRX).

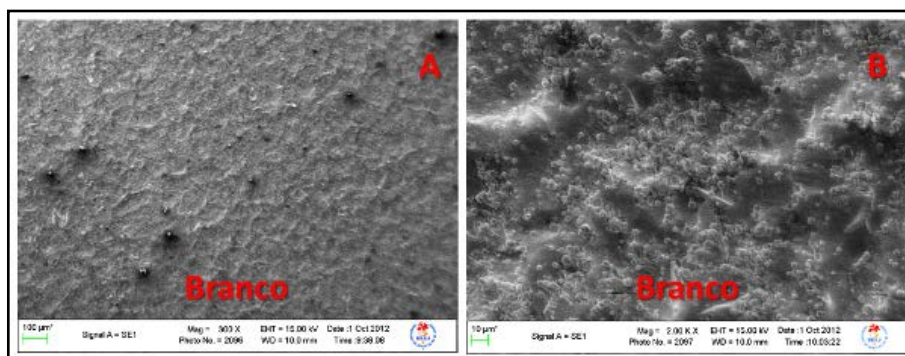
A presença de cobre (II) em solução pode ser identificada pela coloração azul e/ou turbidez na solução resultados que corroboram com a análise de EAA, que verificou a concentração de cobre em solução.

### 3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A caracterização morfológica do substrato foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). E essa caracterização foi realizada a fim 743 horas de imersão dos corpos de nas soluções de água do mar na ausência e presença de BTAH, Cis, Met e Gli onde foi possível observar a evolução dos produtos de corrosão, que são formados no processo de corrosão e que ficam aderidos à superfície do substrato. A Figura 36 mostra a superfície do cobre após imersão na solução de água do mar artificial. Na respectiva imagem é possível observa a formação cristalina dos produtos de corrosão do cobre com o cloreto presente na solução. Estudos a serem apresentados nos itens a seguir buscaram a determinação da espécie química presente.



Figura 35- Imagens da superfície do cobre após imersão na solução de água do mar sem BTAH ou aminoácidos obtidas por MEV. (A) ampliação de 300 x e (B) ampliação de 2000X.



Imagens na mesma resolução foram obtidas para o BTAH, Cis, Met e Gli, assim como a análise de EDS da superfície analisada. As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam as imagens para cada concentração das respectivas substancias em solução.

Figura 36 - Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com BTAH obtidas por MEV. (A) AMA + BTAH  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 300 x. (B) AMA + BTAH  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (C) AMA + BTAH  $10^{-3}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (D) AMA + BTAH  $10^{-4}$  mol/L em ampliação de 2000 x.

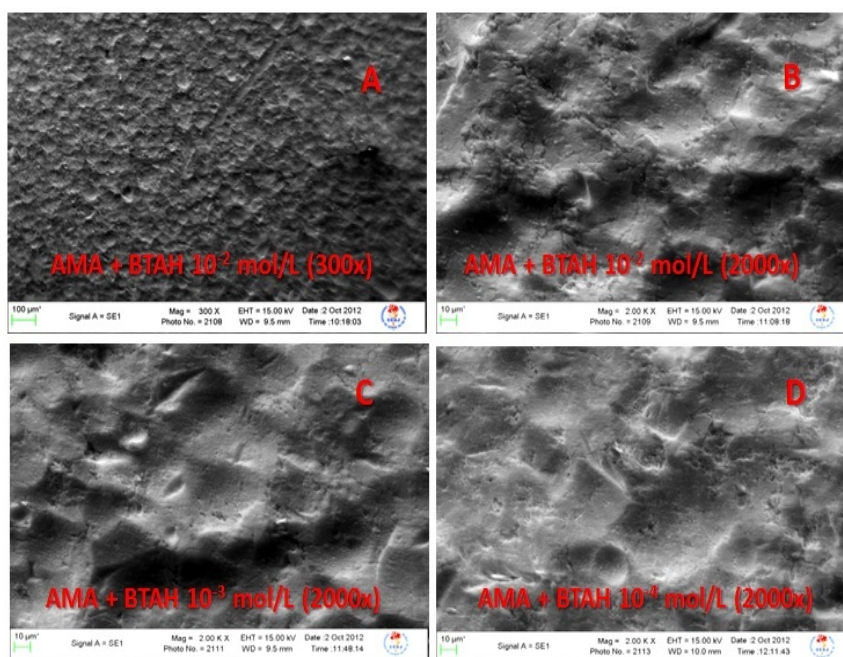


Figura 37 - Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Cis obtidas por MEV. (E) AMA + Cis  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 300 x. (F) AMA + Cis  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (G) AMA + Cis  $10^{-3}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (H) AMA + Cis  $10^{-4}$  mol/L em ampliação de 2000 x.

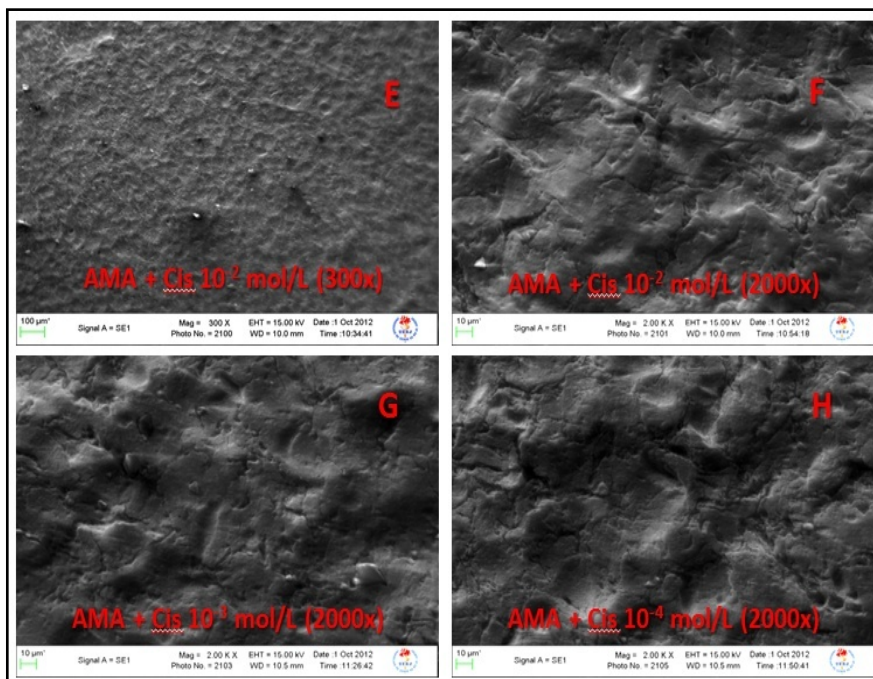


Figura 38 - Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Met obtidas por MEV. (I) AMA + Met  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 300 x. (J) AMA + Met  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (L) AMA + Met  $10^{-3}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (M) AMA + Met  $10^{-4}$  mol/L em ampliação de 2000 x.

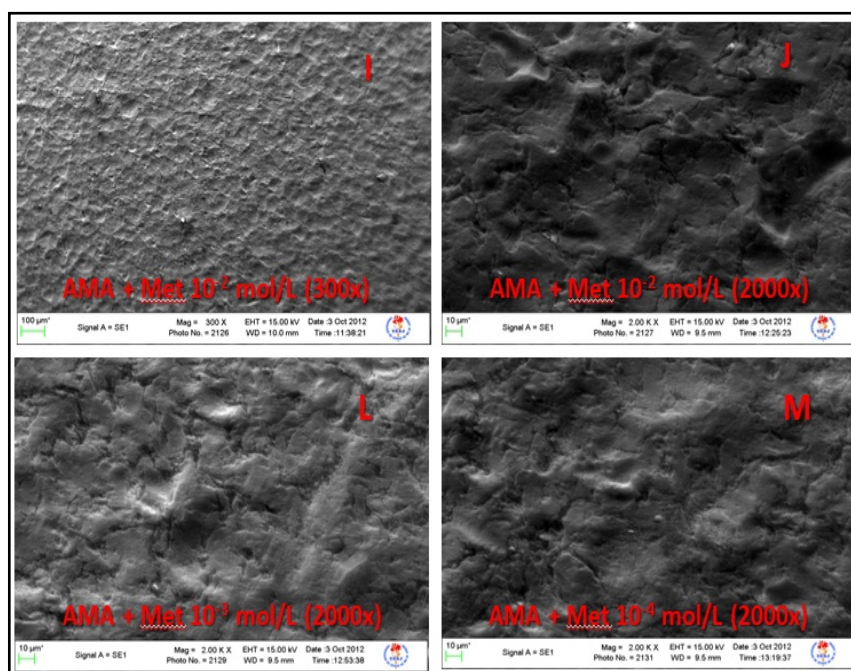
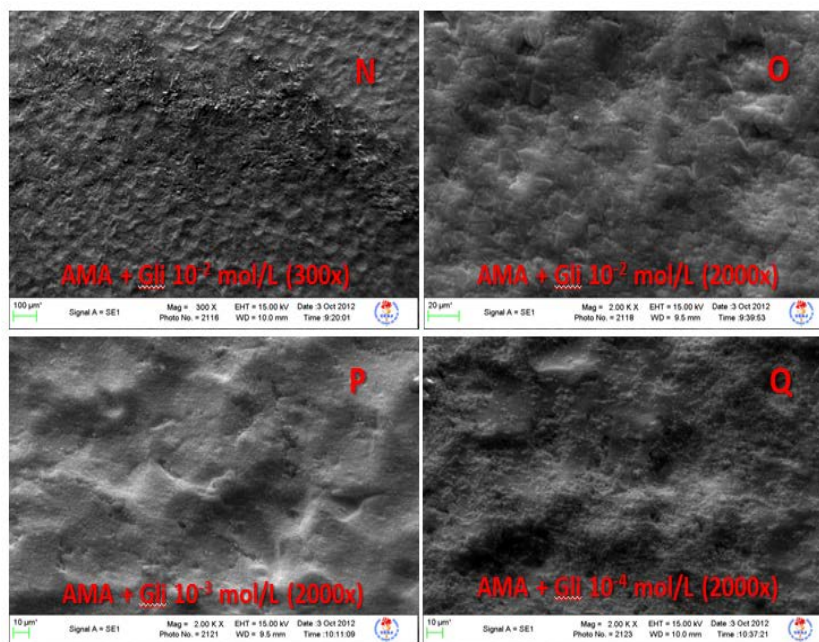


Figura 39 - Imagens da superfície do cobre após imersão por 743 horas na solução de água do mar com Gli obtidas por MEV. (N) AMA + Gli  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 300 x. (O) AMA + Gli  $10^{-2}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (P) AMA + Gli  $10^{-3}$  mol/L em ampliação de 2000 x. (Q) AMA + Gli  $10^{-4}$  mol/L em ampliação de 2000 x.

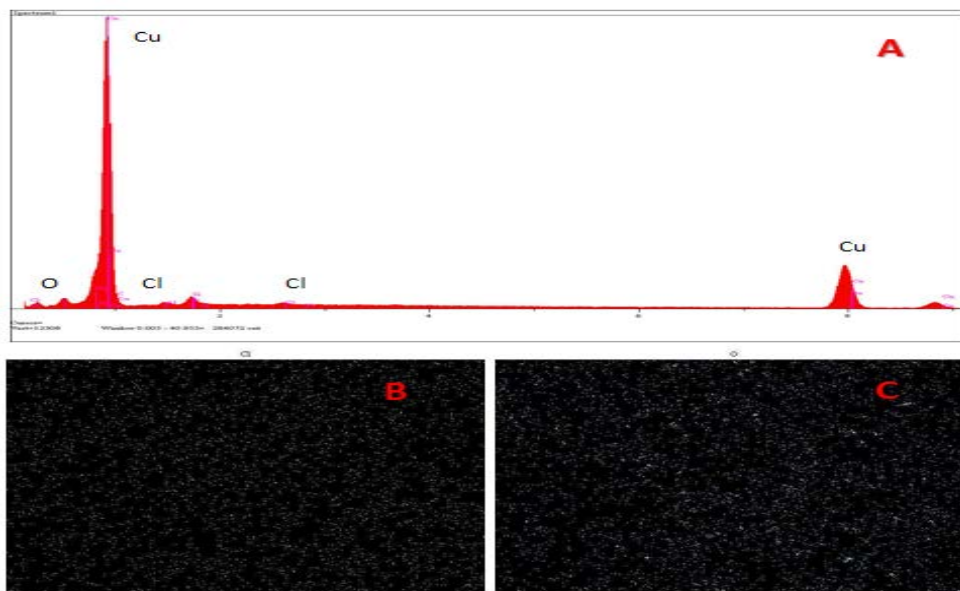


Foi realizada uma avaliação do EDS para verificação qualitativa da incidência dos elementos químicos sobre a superfície dos corpos de prova do cobre após 743 horas de imersão nas soluções AMA e na presença BTAH, Cis, Gli e Met em suas respectivas concentrações. Os elementos carbono, cloreto, oxigênio, enxofre e cobre, foram encontrados na superfície do corpo de prova analisada por EDS sobre ampliação de 300 X.

As Figuras 41 para a cobre em AMA + BTAH  $10^{-4}$  mol/L, as Figura 40 para a cobre em AMA + Cis  $10^{-4}$  mol/L, as Figura 41 para a cobre em AMA + Met  $10^{-4}$  mol/L e as Figura 42 para a cobre em AMA + Gli  $10^{-4}$  mol/L, demonstram mediante EDS que o elemento enxofre foi encontrado nas soluções contendo cisteína (aminoácido que possui o grupamento tiol) e metionina (aminoácido que possui o grupamento tiol éter).



Figura 41 - Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + BTAH  $10^{-4}$  mol/L, (A) Espectro de EDS; (B) presença de cloreto na superfície. (C) presença de oxigênio na superfície



A presença do elemento oxigênio é verificada para todas as superfícies analisadas, isso indica uma possível formação de óxido de cobre sobre a superfície, e uma não aderência do filme formado sobre o metal.

Figura 41 - Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + cisteína  $10^{-4}$  mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de enxofre na superfície; (C) presença de cloreto na superfície.

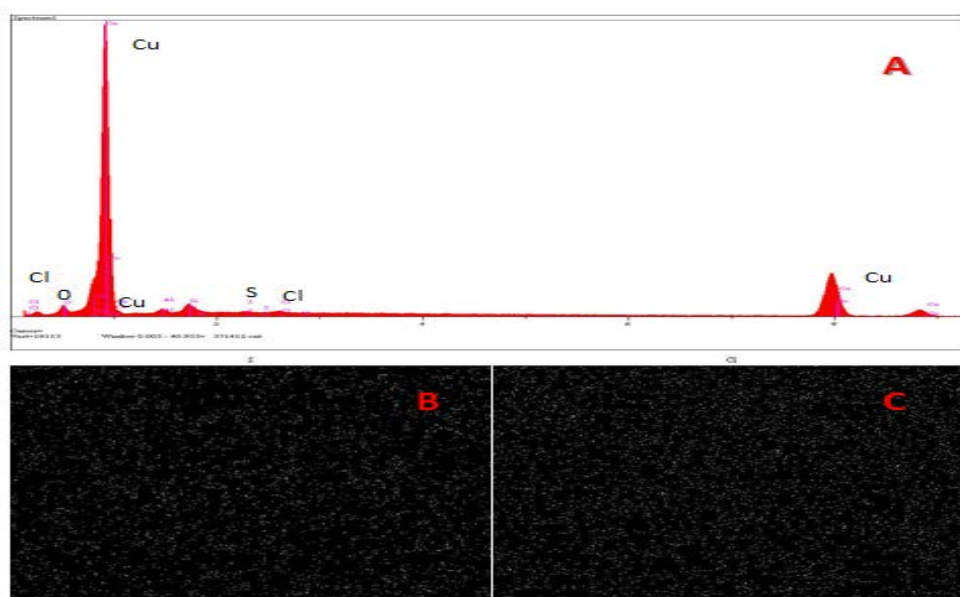


Figura 42- Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + Metionina  $10^{-4}$  mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de enxofre na superfície. (C) presença de oxigênio na superfície;

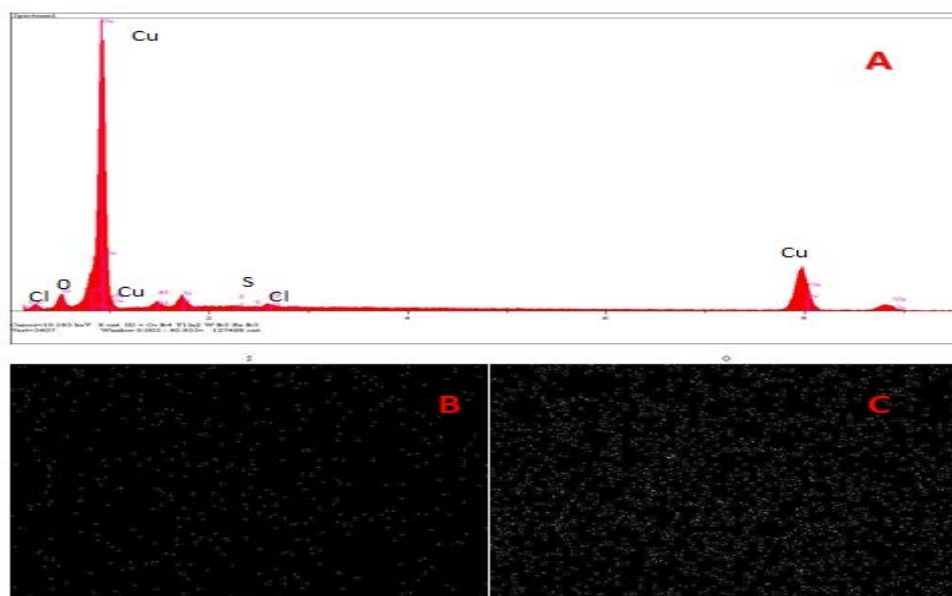
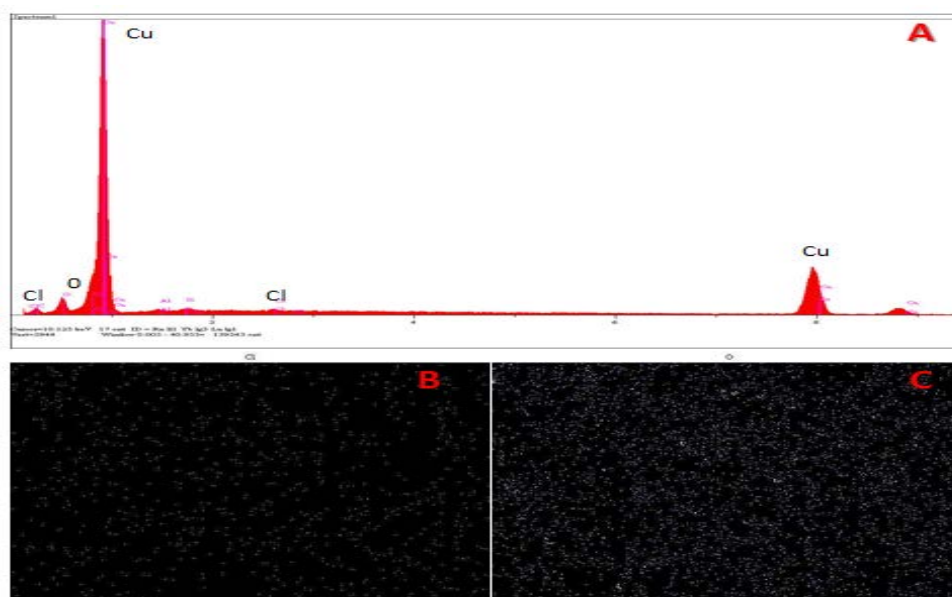


Figura 43- Imagens da superfície do cobre após imersão em AMA + Glicina  $10^{-4}$  mol/L, (A) imagem ampliada 300 X; (B) presença de cloreto na superfície. (C) presença de oxigenio na superfície;

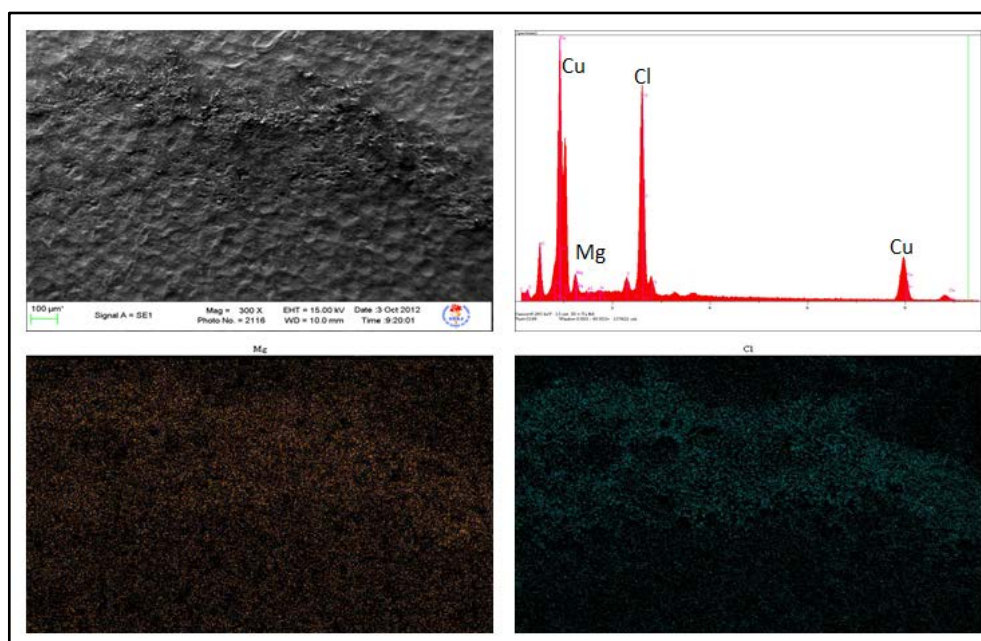


Badawy et al (2006), ao realizar estudos com aminoácidos em liga de Cu-5Ni, meio de cloreto a 0,6 mol/L em pH 7,0. Assim como, Bereket (2001) que realizou testes eletroquímicos com aminoácidos e outros compostos em meio neutro de com eletrodo de alumínio em 0,5 mol/l de cloretos, relatam que o processo de inibição de corrosão dos aminoácidos é baseado na adsorção das moléculas nos sítios ativos do cobre e / ou em seus produtos de corrosão aderidos a superfície sendo depende tanto da natureza das moléculas de aminoácidos como ao estado da superfície da liga. Em soluções neutras, as moléculas de aminoácido estão predominantemente na forma de Zwitter e podem ser adsorvido na pelos íons cloretos presentes na superfície do metal.

A adsorção do aminoácidos pode ver identificada pelos ensaios de MEV e EDS, os estudos identificaram sobre as respectivas superfícies dos corpos de prova elementos químicos presentes as moléculas de BTAH, Cis, Met e Gli assim como os íons cloretos. Tais resultados condizem com os estudos desenvolvidos por demais pesquisadores. Entretanto, esta adsorção não conferiu obrigatoriamente uma proteção efetiva à dissolução anódica do cobre para a cisteína em concentrações inferiores  $10^{-2}$  mol/L e para os ensaios com Metionina e Glicina. Os filmes formados possuíam rugosidade elevada e pontos de ruptura, o que permite a penetração dos íons agressivos sob o filme e a continuidade do processo corrosivo do cobre, conforme verificado no ensaio de imersão total e EIE ensaios realizados.

Uma avaliação destacada é dada a análise MEV para a Glicina na concentração de  $10^2$  mol/L, onde foi possível observar uma intensa formação cristalina e a presença do elemento Mg na superfície do cobre. A Figura 45, mostra as imagens de MEV e o EDS (para o elemento Mg) da superfície do corpo de prova.

Figura 44 – Imagens de MEV e EDS (Mg) para corpo de prova de cobre em solução de água do mar artificial com Gli  $10^{-2}$  mol/L.



Nos experimentos realizados neste trabalho com cobre em solução de AMA + Glicina, foram encontrados em solução concentrações de cobre  $> 10^{-4}$  mol/L, o que garante a proporção molar entre o ligante e o metal de pelo menos 1:1 favorecendo assim a formações do composto coordenado. Sobre a superfície do cobre há íons cobre presentes na camada de oxido formado pela corrosão inicial do metal por íons cloretos presentes na solução de AMA, que foram parcialmente convertidos a oxido de Cobre II ao longo do tempo de imersão. Aparentemente a Glicina foi capaz de formar ligações coordenadas estes íons comprometeu a característica protetiva da camada de oxido de cobre, este fato corrobora com os resultados encontrados onde o cobre em solução de AMA + Gli apresenta uma maior tendência a corrosão.

### 3.4 – Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX sobre o filme formado sobre o Cu expostos a solução de água do mar artificial, água do mar artificial mais BTAH e aminoácidos respectivamente, na concentração de  $10^{-4}$  mol/L corroboram com as análises de EDS revelando que a camada externa porosa formada esta enriquecido com oxigênio, o cobre e cloro.

A Tabela 9 apresenta diversos padrões de  $2\theta$ , para os compostos que podem ser formados como produtos de corrosão do cobre imerso em água do mar.

Tabela 9 – Avaliação do DRX padrão de possíveis compostos a serem formados pela corrosão do cobre em AMA.

D <sub>1</sub> - Å (2θ)	I <sub>1</sub> (%)	D <sub>2</sub> - Å (2θ)	I <sub>2</sub> (%)	D <sub>3</sub> - Å (2θ)	I <sub>3</sub> (%)	Composto	Formula
2.088(43.30)	100	1.808(50.43)	46	1.278(74.13)	20	Cobre	Cu
2.465(36.42)	100	2.135(42.30)	37	1.510(61.34)	27	Cuprita	Cu <sub>2</sub> O
2.520(35.60)	100	2.320(38.78)	96	2.530(35.45)	49	Tenorita	CuO
2.630(34.06)	100	3.730(23.84)	90	5.290(16.75)	80	Spertiniita	Cu(OH) <sub>2</sub>
5.041(17.58)	100	2.518(35.63)	77	2.947(30.30)	44	Melanotalita	Cu <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>
3.120(28.59)	100	1.915(47.44)	55	1.633(56.29)	30	Nantoquita	CuCl
5.760(15.37)	100	2.915(30.64)	35	3.445(25.84)	25	Tolbacita	CuCl <sub>2</sub>
5.440(16.28)	100	4.020(22.09)	14	2.637(33.97)	10	Eriocalcita	CuCl <sub>2</sub> •2(H <sub>2</sub> O)
2.820(31.70)	100	5.000(17.72)	100	5.400(16.40)	100	Atacamita	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
2.820(31.70)	100	5.400(16.40)	100	5.000(17.72)	100	Atacamita	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
5.000(17.72)	100	2.820(31.70)	100	5.400(16.40)	100	Atacamita	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>

Tabela 9 Continuação - Avaliação do DRX padrão de possíveis compostos a serem formados pela corrosão do cobre em AMA.

D <sub>1</sub> - Å (2θ)	I <sub>1</sub> (%)	D <sub>2</sub> - Å (2θ)	I <sub>2</sub> (%)	D <sub>3</sub> - Å (2θ)	I <sub>3</sub> (%)	Composto	Formula
5.400(16.40)	100	5.000(17.72)	100	2.820(31.70)	100	Atacamita	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
5.660(15.64)	100	2.400(37.44)	80	2.570(34.88)	70	Botalacita	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
5.470(16.19)	100	2.742(32.63)	70	2.767(32.33)	60	Clinoatacamita	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl
5.553(15.95)	100	2.785(32.11)	52	2.758(32.44)	52	Beloita	Cu(OH)Cl
2.813(31.78)	100	1.896(47.94)	75	3.048(29.28)	65	Covelita	CuS
1.880(48.37)	100	2.403(37.39)	70	1.975(45.91)	70	Calcocita	Cu <sub>2</sub> S
1.880(48.37)	100	1.975(45.91)	70	2.403(37.39)	70	Calcocita	Cu <sub>2</sub> S
3.549(25.07)	100	2.620(34.20)	95	4.187(21.20)	75	Calcocianita	CuSO <sub>4</sub>
4.420(20.07)	100	5.110(17.34)	70	3.650(24.37)	60	Bonatita	CuSO <sub>4</sub> •3(H <sub>2</sub> O)
4.730(18.74)	100	3.710(23.97)	85	3.990(22.26)	60	Calcantita	CuSO <sub>4</sub> •5(H <sub>2</sub> O)

Na avaliação da superfície do eletrodo de cobre após imersão por 743 horas nas soluções de AMA, AMA+BTAH ou AMA + aminoácidos, na concentração de 10<sup>-4</sup> mol/L, realizada por DRX, verifica-se que os 6 picos significativos apresentam as mesmas características intensidade em função de 2θ ± 1. Apenas o Cobre imerso na solução em AMA e AMA + Gli, apresentaram um 7º pico em 2θ aproximadamente 37. A Tabela 10 apresenta os dados do difratograma para as soluções avaliadas neste trabalho onde se considera uma possível sobreposição de picos assim como um possível deslocamento do 2θ em função da



composição do meio. Foram tomados na tabela os valores centrais de  $2\theta$  para os picos encontrados em função de suas respectivas intensidades.

Tabela 10 – Avaliação do difratograma para a superfície do cobre após 743 horas de imersão em AMA, AMA + BTAH ou Cis, Met e Gli na concentração de  $10^{-4}$  mol/L.

Composto	1°		2°		3°		4°		5°		6°		7°	
	Intensidade		Intensidade		Intensidade		Intensidade		Intensidade		Intensidade		Intensidade	
	d	$2\theta$	d	$2\theta$	d	$2\theta$	d	$2\theta$	d	$2\theta$	d	$2\theta$	d	$2\theta$
AMA	2,101	43	1,822	50	1,279	74	1,099	89	1,044	95	0,903	117	2,492	36
AMA+BTAH	2,101	43	1,822	50	1,279	74	1,099	89	1,044	95	0,903	117	-	-
AMA+Cis	2,101	43	1,822	50	1,279	74	1,099	89	1,044	95	0,903	117	-	-
AMA+Met	2,101	43	1,822	50	1,279	74	1,099	89	1,044	95	2,120	42	-	-
AMA+Gli	2,101	43	1,822	50	1,279	74	1,099	89	1,044	95	2,427	37	-	-

Os resultados caracterizam predominantemente o elemento cobre em todos os ensaios indicando que o filme sobre a superfície não foi capaz de impedir completamente a exposição do metal ao meio da solução. Produtos de corrosão de cobre com enxofre podem ser caracterizados nos ensaios com cisteína e metionina já que a Chalcocita apresenta seus picos de maior intensidade próximos a  $d = 2,1$  e  $2\theta = 43$ . Os ensaios de AMA e AMA + Gli, podem-se caracterizar os óxidos de cobre (I) que são característicos da corrosão do cobre em longos tempos de imersão a soluções contendo cloretos e outros íons agressivos.

Os resultados encontrados neste trabalho auxiliam na investigação dos processos químicos e eletroquímicos que ocorrem na dissolução anódica do cobre em meio de água do mar artificial, os mecanismos interação a superfície do cobre promovido pela Cis, Met e Gli ainda não puderam ser determinados com os estudos realizados neste trabalho, mas as conclusões apresentadas são construídas a partir dos resultados dos ensaios de investigação realizado.

## CONCLUSÕES

- O Cobre em meio de água do mar artificial apresentou o perfil de corrosão que corrobora com o mecanismo de dissolução anódica baseado na formação de  $CuCl$  e sua posterior conversão a  $CuCl_2^-$  proposto por TIAN *et al*, na avaliação da corrosão do cobre em água do mar no artigo publicado na Corrosion Science em 2011.
- O Cobre apresentou melhor resistência à corrosão, em de água do mar artificial contendo BTAH, quando comparado com as soluções contendo aminoácidos.
- Ao comparar os resultados eletroquímicos e imersão total dos ensaios de AMA + aminoácidos com os ensaios de AMA + BTAH, apenas a AMA + Cisteína na concentração de  $10^{-2}$  mol/L foi capaz de apresentar uma inibição a corrosão consistente, mais ainda aquém em relação aos resultados com BTAH.
- O monitoramento da impedância mostrou que a resistência cresce com o aumento da concentração de Cisteína, indicando que a adsorção das moléculas na superfície do metal pode ser favorecida pela chegada mais fácil de Cisteína a interface com o metal.
- O Cobrenão apresentou corrosão localizada nos testes de imersão totalna ausência e presença de BTAH ou aminoácidos. De um modo geral a elevação das concentrações de aminoácido não proporcionou uma redução direta na taxa de corrosão para o metal imerso.
- A avaliação do MEV, EDS e DRX, comprovaram que a Cisteína e Metionina são capazes de formar uma camada amorfa sobre a superfície do cobre em solução de água do mar artificial. Aparentemente o substrato é menos agredido pelo meio nas soluções com estes aminoácidos, mesmo que não apresentando eficiência de inibição significativa. Os ensaios mostraram que a película formada sobre a superfície do material apresentou pites e trincas que permitem a penetração de substâncias e íons agressivos ao metal.
- A Glicina não apresentou a formação de filme aderente com características inibidoras, já que foram identificados cristalitos caracterizáveis como produto de corrosão do cobre em meio à solução de água do mar. Os resultados indicam que a glicina acelera a corrosão do

cobre sendo uma causa provável a estabilidade do complexo solúvel formado Cu(I)-Gli, que deteriora o filme de óxido de cobre formado sobre a superfície.

- Diante dos resultados encontrados e a sua biodegradabilidade, pode-se propor que a Cisteína é um promissor inibidor de corrosão para cobre em meio de água do mar.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

A fim de aprofundar ainda mais os discursos sobre os efeitos inibidores dos aminoácidos para o cobre eletrolítico em meio de água do mar sugere-se alguns incrementos a serem realizados para trabalhos futuros.

- Reduzir o intervalo entre as concentrações de AMA + Cisteína de 0,5 mol/L a 0,05 mol/L para identificar a concentração na qual melhor concentração de inibição.
- Realizar os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com intervalos de tempo de 2 a 24 horas.
- Realizar ensaios de imersão total com intervalos de tempo de 2 a 7 dias.
- Realizar os ensaios eletroquímicos e de imersão total sobre agitação, para verificação da variação de velocidade de escoamento ideal para atuação do inibidor.
- Realizar análise de XPS nas superfícies do substrato após a imersão total para avaliação superficial e profunda da camada formada sobre o metal.
- Realizar análise de espectros de UV-Visível para avaliação dos complexos solúveis formados que migram para o seio da solução.
- Avaliar o comportamento dos aminoácidos triptofano e histidina na inibição da corrosão ao cobre em meio de água do mar artificial e compara com os resultados já encontrados para BTAH, cisteína, metionina e glicina.

## REFERÊNCIAS

- ALLAM, N.K., NAZEER, A. A., ASHOUR, E A. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *Journal of Applied Electrochemistry*.vol.39, p. 961–969, 2009.
- ARAMAKI, K., et. al. Surface enhanced Raman scattering and impedance studies on the inhibition of copper corrosion in sulphate solutions by 5-substituted benzotriazoles. *Corrosion Science*.vol. 32, p. 593, 1991.
- ASHASSI-SORKHABI, H., GHASEMI, Z., SEIFZADEH, D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Applied Surface Science*, vol. 249, p.408, 2005.
- BACARELLA, AL., GRIESS JR, JC. The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° and 175°C. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 120, p. 459-465, 1973.
- BADAWY, WA., ISMAIL, KM., FATHI, AM. Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids. *ElectrochimicaActa*.vol.51, p. 4182–4189, 2006.
- BAROUNI, K., et al. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution. *Materials Letters*, vol. 62, p. 3325–3327, 2008.
- BASTIDAS, J.M., et al. Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media. *Corrosion Science*, 45 p. 427-449, 2003
- BEREKET, G., YURT, A., The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075. *Corrosion Science*.vol43, p. 1179, 2001;
- BIANCHI, G., et al. Horse Shoe Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations. *Corrosion NACE*, vol. 34.p. 396-406, 1978.
- BIANCHI, G., LONGHI, P. Copper in sea-water, potential-pH diagrams. *Corrosion Science*.vol.13 p.853–864, 1973.
- BIDWELL, J.P., SPOTTE, S. *Artificial seawater: forms and methods*. Woods Hole: Jones & Bartlett, 1985.
- BJORND AHL, W.D., NOBE, K. Copper Corrosion in Chloride Media.Effect of Oxygen; *Corrosão, NACE*, vol. 40, p. 82-87, 1984.
- BONFIGILIO, CH., ALBAYA, HC., COBO, OA. The kinetics of the anodic dissolution of copper in acid chloride solutions. *Corrosion Science*.vol.13, p. 717-724, 1973.
- BRAUN, M., NOBE, K. Electrodissolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions; *Journal of The Electrochemical Society*,vol. 126, p.1666-1671, 1979.
- BROSSARD, L. Anodic Dissolution of Copper in Concentrated LiCl Solution at pH Between 3 and 7; *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, p.403-405, 1983.

CHERNOV, B.B., KUZOVLEVA, K.T., OVSYANNIKOVA, A.A. Corrosion Behavior Of Copper In 3% Sodium Chloride Solution And Seawater, *Protection of Metals*. vol. 2, p.42–46, 1985.

COTTON, J. B. *The control of surface reactions on copper by means of organic reagents. In: Proceedings of the second international congress on metallic corrosion.* New York. p. 7, 1963.

CRUNDWELL, F.K. The anodic dissolution of 90% copper-10% nickel alloy in hydrochloric acid solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 36, p.2135, 1991.

DESLOUIS C., TRIBOLLET B., MENGOLI G., MUSIANI M.M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, p. 374–383, 1988.

DIARD, J.P., et. al. Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study. *Electrochimica Acta*, vol. 43, p. 2469, 1998.

DUGDALE, I., COTTON, J. B. An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole. *Corrosion Science*, vol. 3, p. 69-74, 1963.

EL-WARRAKY, A., EL-SHAYEB, H.A., SHERIF, E.M., Pitting corrosion of copper in chloride solutions. *Anti-corrosion Methods & Materials*. vol. 51 p.52-60, 2004.

ES-SALAH, K., et al. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*. vol. 49, p. 2771–2778, 2004.

FAITA, G., FIORI, G., SALVADORE, D. Copper behaviour in acid and alkaline brines, I kinetics of anodic dissolution in 0.5 M NaCl and free-corrosion rates in the presence of oxygen. *Corrosion Science*, vol. 15, p. 383-392, 1975.

FINŠGAR, M., MILOŠEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*, vol. 52. p.2737–2749, 2010.

FLATT, R.K., BROOK, P.A.; The effects of anion concentration on anodic polarization of copper, zinc, and brass. *Corrosion Science*, vol.11 p. 185-196, 1971.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.

HACKERMAN, N. *Langmuir*, vol. 3, p. 922, 1987.

HANSEN, L.D., et al. Thermodynamics of proton ionization from some substituted 1, 2, 3-triazoles in dilute aqueous solution. *Journal American Chemistry Society*. v. 90, p. 6588–6592, 1968.

HASHEMI, T., HOGARTH, C.A. The mechanism of corrosion inhibition of copper in NaCl solution by benzotriazole studied by electron spectroscopy. *Electrochimica Acta* .vol. 33. p. 1123–1127, 1988.

HELAL, N.H., EL-RABIEE, M.M., Abd EL-HAFEZ, Gh.M., BADAWY, W.A. Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 456, p.372-378, 2008.

HUYNH, N., et al. Inhibitive action of the octyl esters of 4-and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solutions. *Corrosion Science*, v. 42 p.259, 2000.

ISMAIL, K.M, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7811-7819, 2007.

KEAR, G., BARKER, BD., WALSH, FC. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Science*. v. 46, p. 109–135, 2004.

\_\_\_\_\_. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review. *Corrosion Science*, v. 46 p.109–135, 2004.

KHALED, K.F. Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125 p. 427-433, 2011.

KILINC, G., et al. Effect of phosphate ions on electrochemical behaviour of copper in sulphate solutions. *British Corrosion Journal*.v. 37 p.23, 2002.

KING F., QUINN M.J., LITKE C.D.Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 385, p. 45-55, 1995.

KOZŁOWSKI, H., et al. Specific structure–stability relations in metallopeptides. *Coordination Chemistry Reviews*. v. 184, p. 319–346, 1999.

LEE, H.P.. NOBE K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media, *Journal of The Electrochemical Society*.v.133, p. 2035-2043, 1986.

\_\_\_\_\_. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 133, p.2035-2043, 1986.

LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2000. 527p.

LUSH, PA., CARR, MJ. Copper dissolution in sea water under mixed activation and diffusion control. *Corrosion Science*, v. 19, p. 1079-1088, 1979.

MARTI, EM., METHIVIER, CH., PRADIER, CM. (*S*)-Cysteine Chemisorption on Cu(110), from the Gas or Liquid Phase: An FT-RAIRS and XPS Study. Langmuir. Cap. 20-23. p. 10223-10230, 2004.

MATOS JB., et al. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.v. 570, p. 91–94, 2004.

MATTSSON, E., HOLM, R. *Atmospheric Corrosion of Copper and Its Alloys*, Electrochemical Society Monograph on Atmospheric Corrosion, John Wiley, New York, , p. 365–381, 1982.

MODESTOV, A.D. et. al. SCHWEINSBERG, D.P.; A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions. *Corrosion Science*. v. 36.p.1931–1946, 1994.

MORRIS, D.G., MORRIS, M.A., JOYE, J.C. High strength Cu-Zr alloys prepared by rapid solidification techniques. *Materials Science And Engineering*. v. 158 p.111–117,1992.

NÚÑEZ, L., et. al. Corrosion of Copper in Seawater and Its Aerosols in a Tropical Island. *Corrosion Science*. v. 47 p. 461-484, 2005.

PATEL, N., MEHTA, G. *New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors*. In S. K. Sharma, Ed. Green corrosion chemistry and engineering, 2012, Wiley-VCH Verlag& Co. KGaA, Weinheim, Germany).

PINTO, EDILSON MOURA. *Estudo da transferência de carga e massa na interface cobre / líquido : uma aplicação da QCM / Edilson Moura Pinto*. – Campinas, SP : [s.n.], 2004.

PRINCETON APPLIED RESEARCH, Analytical Instrument Division. *Application Note – 133*. New Jersey, U.S.A., 1977.

POURBAIX, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *National Association of Corrosion Engineers* 2. ed. English, 1974.

SAITOH, M., KAJIHARA, M., TOMIKOKA.Y., MIYAKE, J. Microstructure formed by eutectic reaction in a binary Cu–12.3Zr alloy. *Materials Science And Engineering*. v. 318 p. 87–93, 2001.

SANCHEZ, S.R.A, SCHIFFRIN, D.J.B. The flow corrosion mechanism of copper base alloys in sea water in the presence of sulphide contamination, *Corosion Science*. v. 22, p. 585-607, 1982.

SCOTT D.A. *Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation*, 1 ed. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. p.515, 2002

SHERIF, E.S.M., ERASMUS, R.M, COMINS, J.D. Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole. *Journal of Colloid and Interface Science*.vol. 309 p. 470–477, 2007.

SHERIF, E.M., PARK, S.-M. Inhibition of Copper Corrosion in 3.0% NaCl Solution by N-Phenyl-1,4-phenylenediamine. *Journal of The Electrochemical Society*.v. 152 p. 428-432, 2005.

SHERIF., E.S. M. Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions. *Journal Applied Surface Science*. v. 252, p. 8615, 2006.

STONE, D.L., SMITH, D.K, WHITWOOD, A.C. Copper amino-acid complexes: towards encapsulated metal centres. *Polyhedron*. v. 23, p.1709–1717, 2004.

SYRETT, B.C. Erosion-Corrosion of Cu-Ni Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments--Literature Review, *Corrosion*. v. 32. p. 242, 1976.

TAIT, W. S. *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*. Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.

TAHARA, A., SHINOHARA, T. Influence of the alloy element on corrosion morphology of the low alloy steels exposed to the atmospheric environments. *Corrosion Science*. v. 47 p. 2589–2598, 2005.

TAYLOR, A.H. The Corrosion Behavior of Cu and Naval Brass in 0.5 M NaCl Solutions at Ambient Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 118, p. 854-859, 1971.

TIAN, H.; LI, W.; HOU, B.; Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater. *Corrosion Science*. v. 53, p. 3435-3445, 2011.

TRIBOLLET, B., NEWMAN, J. Impedance Model for a Concentrated Solution Application to the Electrodeposition of Copper in Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 131. p. 2780-2785, 1984.

TROMANS, D.; SUN, R.-H.; Intergranular/transgranular fatigue of copper: influence of environment on crack path and propagation rates. *Journal of The Electrochemical Society* .v. 138, p. 3235–3244, 1991.

VOGT.M.R., POLEWSKA, W., MAGNUSSEN, O.M., BEHM, R.J., In Situ STM Study of (100) Cu Electrodes in Sulfuric Acid Solution in the Presence of Benzotriazole Adsorption, Cu Corrosion, and Cu Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 144, p. 113-116, 1997.

WALTON, ME, BROOK, PA, The dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid, I. Rotating disc electrode measurements. *Corrosion Science*, v. 17, p. 317-328, 1977.

WHITFIELD, E M., JAGNER, D. A Practical Introduction, *Marine Electrochemistry*, v. 27, p. 3, 1981.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas de Corrosão*. São Paulo: Editora da USP, 2003.

WOOD, R.J.K, FRY, S.A. Corrosion of Pure Copper in Flowing Seawater Under Cavitating and Noncavitating Flow Conditions, *Journal of Fluids Engineering*. v. 112, p. 218 – 224, 1990.

YAN, CW., LIN, HC., CAO, CN. Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *ElectrochimicaActa*. v. 45, p. 2815–2821, 2000.

YOU DA R, NISHIHARA H, ARAMAKI K. Sens and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions. *ElectrochimicaActa*. v. 35 p. 1011–1017, 1990.

YU, P., LIAO, D.M., LUO, Y.-B., CHEN, Z.-G. Studies of benzotriazole and tolytriazole as inhibitors for copper corrosion in deionized water. *Corrosion*, v. 59, p.314, 2003.

ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corrosion Science*. v. 46, p. 3031–3040, 2004.

ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., MONTICELLI, C. The inhibition of copper corrosion in 0.1 M NaCl under heat exchange conditions. *Corrosion Science*, v. 38 p.147, 1996.