

Copyright 2010, ABRACO

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

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

Estudo da corrosão do cobre na presença do brometo de cetilpiridínio em HCl 1M

¹Felipe Diógenes Abreu, ²Walysson Gomes Pereira, ³Everardo Paulo de Oliveira Júnior, ⁴Samuel Victor Lima Araújo, ⁵Carlla Lorena Façanha Silva, ⁶Rui Carlos Barros da Silva, ⁷Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Abstract

Copper is a metal used in industry, for manufacturing many equipments. Due its extensive use, it is submitted to deleterious effects of the environment. Then, in order to decrease these effects, the use of corrosion inhibitors to copper corrosion has been studied for many researchers. Therefore, in the present paper, the investigation of the inhibitory efficiency of the cetylpyridinium bromide (CPyB) in the copper corrosion in HCl 1M at different temperatures was conducted. The immersion essay was maintained in order to determine the corrosion rate in the absence and in the presence of CPyB. The characterization of the copper surface was performed by the scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive by X-rays analysis spectroscopy (EDX) techniques. The total concentration of copper ions into the solution was determined by the absorption atomic spectrophotometry (AAE) technique. From the obtained results, it was possible to conclude that CPyB is a good corrosion inhibitor and the inhibitory efficiency is equal to 78.2% at 35°C in 1.0mM-concentration. Increasing the temperature, the inhibitory efficiency decreases. In concentration range (0.8-3.0mM), CPyB promotes the copper corrosion at the temperatures: 25 and 45°C. The oxides/hydroxides formation is not evidenced.

Resumo

O cobre é um metal de grande aplicabilidade na indústria, sendo usado na fabricação de muitos equipamentos. Por seu extensivo uso, o cobre está sujeito a efeitos deletérios do ambiente. E, visando à minimização destes efeitos, o uso de inibidores de corrosão para o cobre tem sido objeto de estudo por muitos pesquisadores. Tem-se, portanto, neste trabalho a investigação da eficiência inibitória do brometo de cetilpiridínio (BCPy) na corrosão do cobre em HCl 1M a diferentes temperaturas. Foi realizado o ensaio de imersão (com perda de massa) a fim de determinar a taxa de corrosão na ausência e na presença do BCPy. A caracterização da superfície do cobre foi realizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX). O teor de

¹Graduando-Estudante - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

²Graduando-Estudante - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

³Graduando-Estudante - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

⁴Graduando-Estudante - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

⁵Graduando-Estudante - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

⁶Doutor-Professor Universitário - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

⁷Doutor-Professor Universitário - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

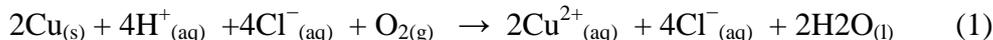
íons cobre total em solução foi determinado pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). De um modo geral, os resultados encontrados permitem concluir que o BCPy confere valor máximo de eficiência (78,2%) em concentração 1,0mM a 35°C, onde nessa o inibidor tem boa eficiência inibitória. Com o aumento da temperatura, a eficiência diminui. Em concentrações de 0,8 a 3,0mM, o BCPy promove a corrosão do cobre, nas temperaturas de 25 e 45°C. Não é evidenciada a formação de óxidos/hidróxidos.

Palavras-chave: cobre, corrosão, brometo de cetilpiridínio, eficiência.

Introdução

O cobre é um metal largamente aplicado na indústria. É utilizado na fabricação de tubulações em sistemas de distribuição de água potável, onde fica susceptível a deterioração, devido a presença de íons cloreto que ocasionam a corrosão, comprometendo assim, o tempo de vida útil do material (1). Devido a essa problemática a corrosão do cobre foi extensivamente investigada (1-25). A dissolução anódica do cobre em solução contendo íons cloreto está associada a sua concentração na solução. Em soluções muito diluídas em íons cloreto, a dissolução se dá pela formação de cloreto de cobre(I), CuCl, insolúvel, tendo este nenhum efeito protetor significativo. Por outro lado, em concentrações acima de 1M, implica na formação de CuCl₂⁻, espécie complexada solúvel, formada pelo excesso de íons cloreto.

A equação da reação global de eletrodissolução do cobre (3) segue abaixo:



No entanto, é encontrado que certos compostos orgânicos têm a capacidade de inibirem a reação acima, através de mecanismos de adsorção (26-30). Visando a problemática da corrosão do cobre, faz-se necessário o estudo dos sais de amônio quaternário como inibidores do processo. A adsorção dessas substâncias está relacionada a sítios ativos presentes na molécula contendo átomos de nitrogênio que interagem com a superfície do metal formando uma camada protetora (28). Muitos sais de amônio quaternário apresentam efeito inibidor na corrosão de metais em meio ácido (26-50). O efeito do BCPy e do BCTA foram estudados na corrosão do aço em HCl e H₂SO₄(43), verificando que estes sais atuam eficientemente como inibidores da corrosão do cobre em HCl. O BCPy tem sido investigado como inibidor de corrosão para diversos metais (43). A Figura 1 exhibe a estrutura química deste composto. Nota-se que, pelas características estruturais do composto, a ação deste sobre a superfície metálica esteja associada a sua adsorção pela interação do átomo de nitrogênio com os sítios ativos da superfície. A verificação da eficiência inibitória do BCPy na corrosão do cobre em HCl 1M a diferentes temperaturas é proposta neste trabalho. Para este efeito, foi realizado o ensaio de perda de massa do metal cobre e a caracterização superficial por MEV e por EDX.

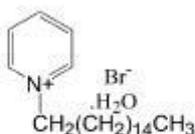


Figura 1- Estrutura do brometo de cetilpiridínio.**Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão****Resultados e Discussão**

Com dados extraídos do ensaio de imersão foram determinados os valores de taxa de corrosão e eficiência inibitória na presença de BCPy. A Tabela 1 apresenta os valores de taxa de corrosão na ausência do sal, verificando-se que a taxa de corrosão aumenta com o incremento da temperatura. Por outro lado, na presença de BCPy, para determinadas concentrações e temperaturas, os valores da taxa de corrosão diminuem, caracterizando-o como inibidor de corrosão, como mostrado pelos valores apresentados na Tabela 2. Na concentração de 1 mM a 35°C, o aditivo apresenta maior valor de eficiência inibitória (78,2%). A temperatura de 55°C, a dissolução do cobre em solução é favorecida; observando que a eficiência inibitória é baixa, independente da concentração. Em concentrações de 0,8, 1,0 e 3,0mM o BCPy promove a corrosão do cobre para as temperaturas de 25 e 45°C. Possivelmente, nessas condições de concentração e temperatura ocorra o favorecimento da adsorção antecipada de íons brometo na superfície do cobre, denotando, portanto, o aumento da taxa de dissolução do cobre como é reportado na literatura (51). A Figura 2 apresenta o perfil da variação da condutividade da solução de HCl 1 M com a adição do BCPy. É observado que o comportamento é modificado na concentração em torno de 0,8mM, sugerindo que este valor de concentração seja aquele associado a formação de micelas, isto é, a CMC.

Tabela 1. Taxa de corrosão (TC) do cobre em HCl 1M em função da temperatura.

Temperatura / °C	TC / $\text{mg.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$
25	$5,10 \times 10^{-2}$
35	1,85
45	2,74
55	2,95
65	3,69
75	4,54

Tabela 2. Taxa de corrosão (TC) do cobre em HCl contendo o inibidor BCPy.

Concentração / mM	Temperatura / °C	TC / $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$	EI / %
0,3	25	$1,54 \times 10^{-2}$	69,7
	35	$4,35 \times 10^{-2}$	76,3
	45	1,54	43,6
	55	2,66	9,83
	65	2,78	24,7
	75	3,59	20,9
0,8	25	$6,29 \times 10^{-2}$	-23,6
	35	$4,77 \times 10^{-1}$	74,1
	45	2,57	5,86
	55	2,19	25,8
	65	1,29	65,0
	75	2,98	34,4
1,0	25	$2,30 \times 10^{-2}$	54,8
	35	$4,02 \times 10^{-1}$	78,2
	45	2,94	-7,69
	55	2,25	23,7
	65	2,87	22,2
	75	3,36	26,0
3,0	25	$6,22 \times 10^{-2}$	-22,2
	35	$9,56 \times 10^{-1}$	48,0
	45	1,436	47,4
	55	2,77	6,10
	65	2,17	41,2
	75	2,59	43,0
5,0	25	$4,73 \times 10^{-2}$	7,07
	35	$4,50 \times 10^{-1}$	75,5
	45	1,432	47,6
	55	2,49	15,6
	65	2,30	37,7
	75	2,30	49,3

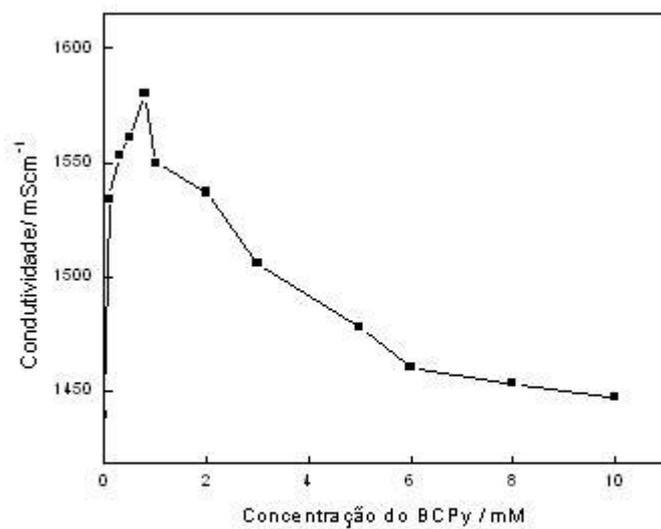


Figura 2. Variação da condutividade da solução ácida com a concentração de BCPy.

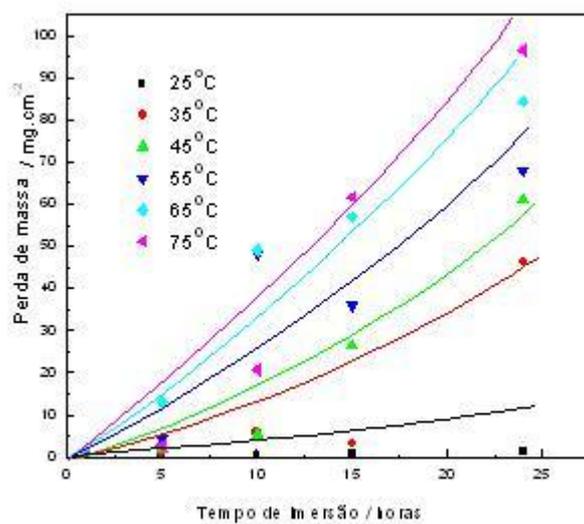


Figura 3. Variação da perda de massa a diferentes temperaturas em HCl 1M.

A Figura 3 apresenta o perfil da variação da perda de massa em função da temperatura em HCl 1M. Pode ser observado que a perda de massa aumenta com a temperatura. Contudo, é observado que, para a concentração de 1,0 mM, tem-se o valor máximo de eficiência inibitória (EI), como visto na Figura 4 e na Tabela 2.

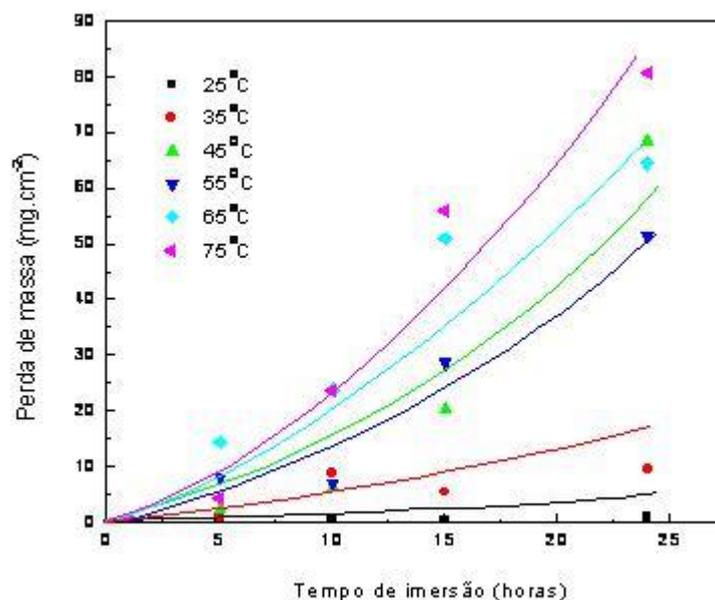
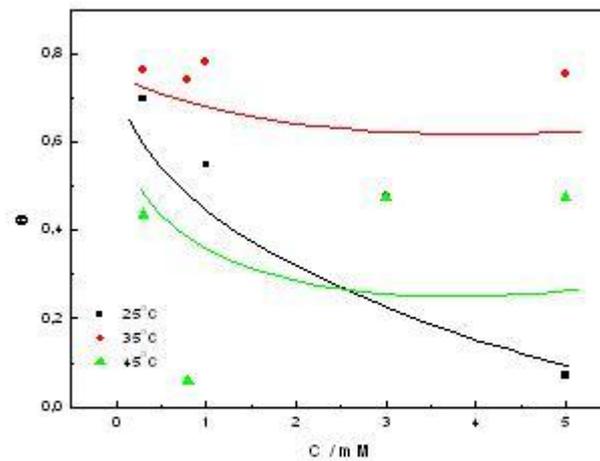
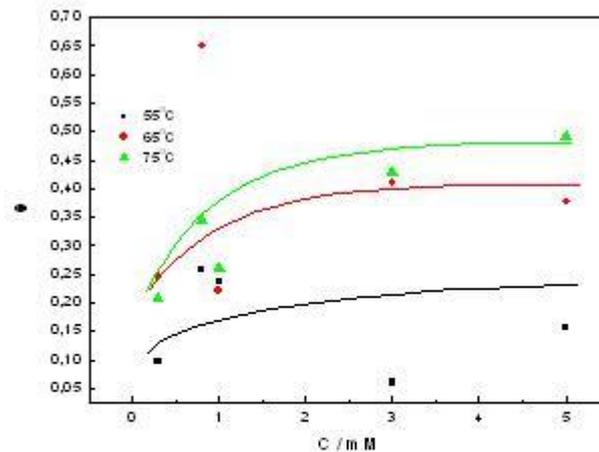


Figura 4. Variação da perda de massa de cobre a diferentes temperaturas com BCPy 1mM.

A Figura 5(a) apresenta a variação do grau de cobertura (θ) em função da concentração do aditivo. A curva da isoterma a 25°C decresce com o aumento da concentração de BCPy. A 35°C e 45°C, as curvas apresentam um atenuado decréscimo, tendendo a permanecer constante.



(a)



(b)

Figura 5. Variação do grau de cobertura θ com a concentração de BCPy a (a) 25 °C, 35 °C e 45 °C, e (b) 55 °C, 65 °C e 75 °C.

Em temperaturas acima de 45 °C, θ tende a aumentar com aumento da concentração e a permanecer constante em valores de, aproximadamente, 0,15; 0,37 e 0,49, para as temperaturas, 55, 65 e 75 °C, respectivamente, como mostrado na Figura 4(b). As isotermas a 65 e 75 °C evidenciam valores maiores de θ . Nas temperaturas de 55, 65 e 75 °C a saturação da superfície ocorre em torno da concentração de 3,0 mM.

Como explicado anteriormente, o modo de inibição do aditivo BCPy pode estar relacionado com as características de adsorção sobre a superfície do metal. Em geral, é assumido que o grau de cobertura da superfície torna-se igual a eficiência inibitória e uma relação matemática pode ser empregada. A isoterma de Langmuir é frequentemente usada na discussão de adsorção para o equilíbrio dinâmico de adsorção-dessorção a partir de soluções líquidas sobre superfície sólida (AVACA, 1982) a qual é aplicada neste trabalho. A isoterma é expressa pela seguinte equação:

$$\ln \theta = - K_{ads} C \quad (2)$$

onde K_{ads} é a constante de adsorção e C a concentração do aditivo.

A partir da equação (2), podem ser determinados os valores de energia livre (ΔG_{ads}) relacionados com o processo de adsorção do aditivo a diferentes temperaturas. Os valores estimados de ΔG_{ads} são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de energia de livre de adsorção do BCPy na superfície do cobre a diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	ΔG_{ads} / J.mol ⁻¹
25	-20,10
35	144,7
45	193,3
55	441,5
65	346,9
75	378,0

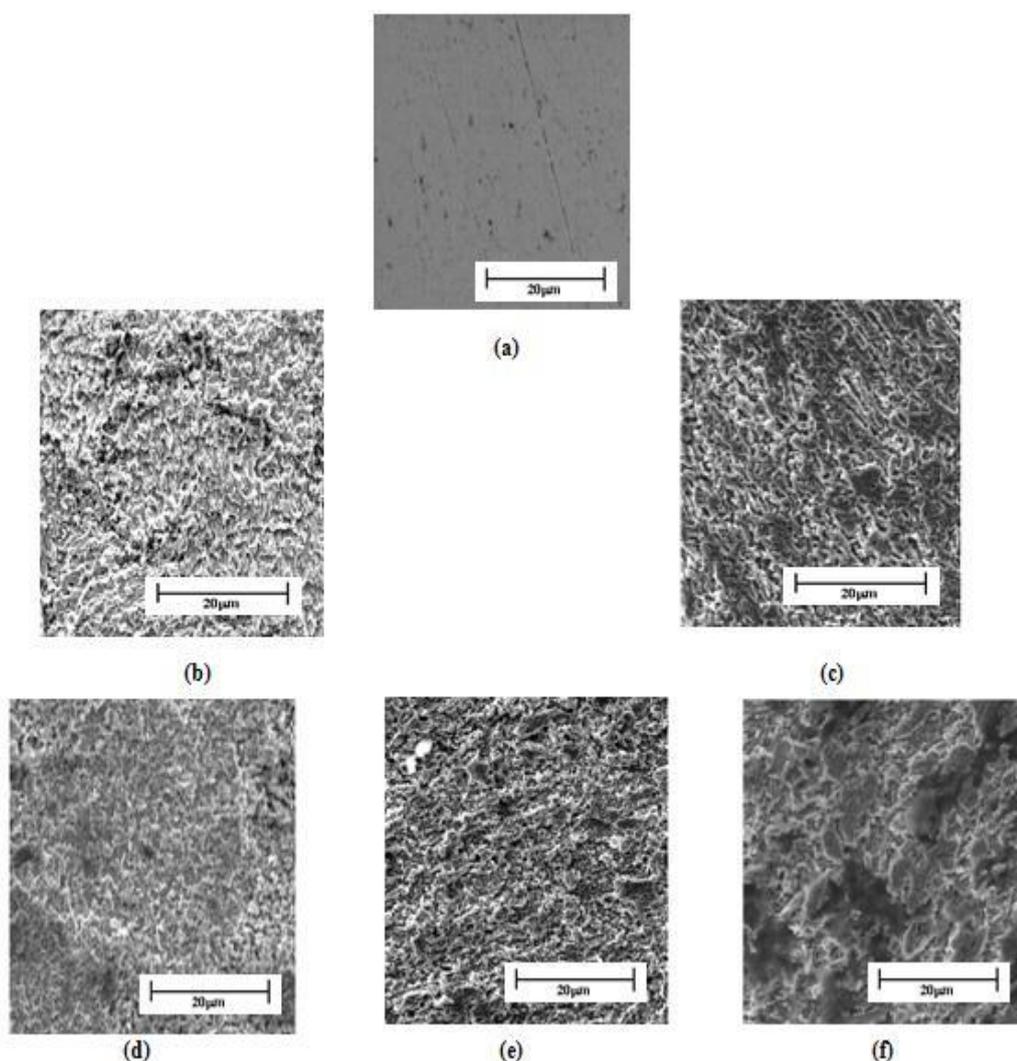
Na Tabela 3, é observado que o ΔG_{ads} admite o valor de -20,10 J.mol⁻¹ a temperatura de 25°C, indicando que a adsorção é bastante favorável. Todavia, a partir da temperatura de 35°C, ΔG_{ads} torna-se positivo, sugerindo que a dessorção do brometo de cetilpiridínio seja predominante e altamente favorável. Logo, ao considerar a temperatura fator interferente na adsorção e que, a medida que tem seu valor aumentado, o produto $-T\Delta S$ converge para valores mais positivos na condição de $\Delta S_{ads} < 0$, como demonstrado pela equação fundamental da Termodinâmica, colocada abaixo.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (2)$$

É provável que os comportamentos distintos entre as isotermas, observado nas Figuras 5(a) e 5(b), estejam associados a uma competição entre os fenômenos de adsorção e formação de micelas do aditivo em solução, bem como a presença de íons brometo em solução. E, estes fenômenos, por sua vez, são dependentes da temperatura, visto que esta interfere diretamente na estabilidade das micelas (26, 27, 35 e 41). O aumento da concentração do aditivo em solução pode denotar maior formação de micelas e maior quantidade de íons brometo em solução. Estes fatores podem ocasionar o aumento da taxa de dissolução do cobre em solução com o aumento da concentração de BCPy em temperaturas de 25, 35 e 45°C (Figura 4(a)). O aumento da concentração de aditivo pode gerar o incremento da formação de micelas em solução e conseqüentemente, menor disponibilidade de BCPy para adsorver-se na superfície do cobre. Quando a quantidade de íons brometo em solução aumenta, a dissolução do cobre é favorecida como foi reportado na literatura (51 e 52). Provavelmente, em temperaturas maiores, a aglomeração de moléculas de BCPy é dificultada, disponibilizando assim maior número de moléculas para atuar na

adsorção, desse modo para as temperaturas de 65 e 75°C, aparecem os maiores valores do grau de cobertura, como ilustrado na Figura 4(b).

As micrografias da superfície do cobre após o ensaio de imersão na presença e ausência do BCPy são mostradas na Figura 6. É observado que a superfície do cobre polida apresenta ranhuras devido ao seu polimento (Figura 6(a)). As imagens revelam que o ataque ácido a superfície é uniforme e extenso, como pode ser visto nas Figuras 6(b) e 6(c), na ausência e na presença de BCPy, respectivamente. Por outro lado, não é verificada a formação de produtos de corrosão insolúveis sobre a superfície do metal, tampouco, a presença de pites não ocorre. Estes fatos são evidenciado pelas Figuras 6(b) a 6(i). Tem-se que a temperatura não influencia significativamente nas características topográficas da superfície do cobre em solução ácida na presença e na ausência do aditivo.



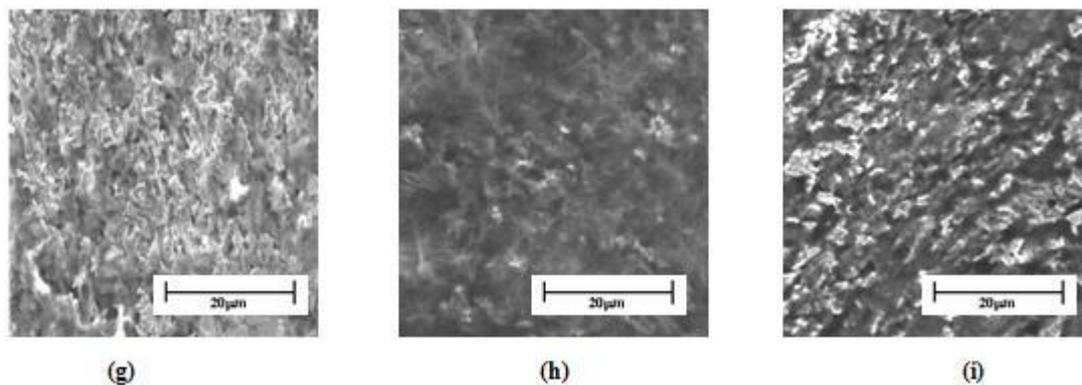


Figura 6. Micrografia da superfície do cobre (a) polida, (b) em HCl 1M e na concentração de BCPy: (c) BCPy 0,8mM a 45°C e (d) em HCl 1M e na concentração de BCPy: (e) 0,3mM (f) 0,8mM; (g) 1,0mM; (h) 3mM e (i) 5 mM a 35°C. Aumento: 1000X

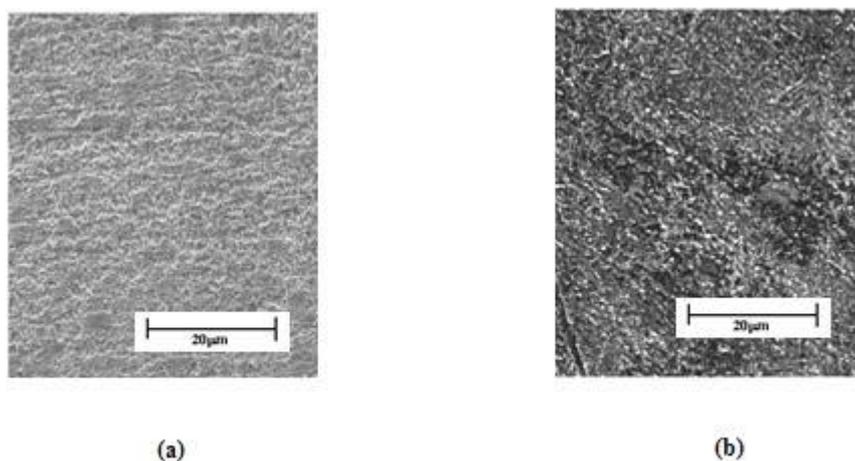


Figura 7. Micrografia da superfície do cobre em (a) HCl 1M e (b) HCl 1M + BCPy 0,8mM, a 25°C. Aumento: 1000X

As Figuras 7(a) e 7(b) mostram as imagens micrográficas da superfície do cobre. É notado que sucede um aparente aumento da rugosidade da superfície na presença de BCPy, indicando que, nesta concentração, o efeito inibidor é pouco expressivo.

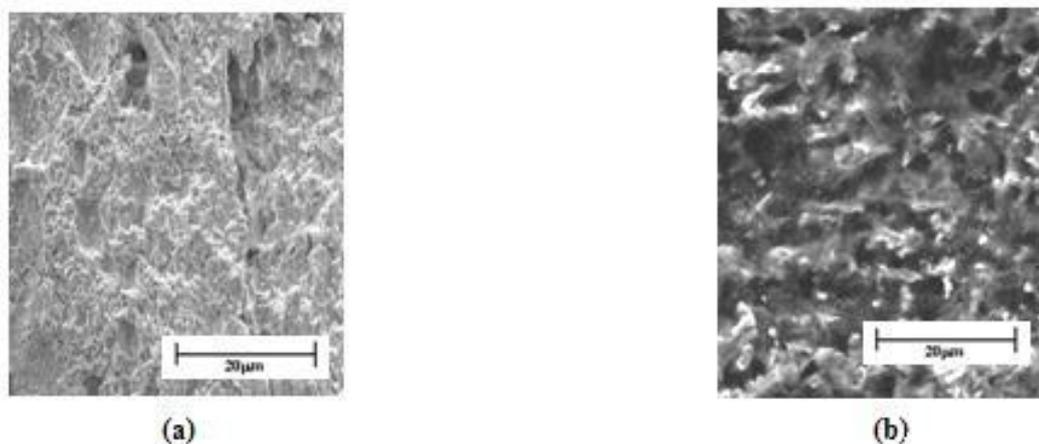
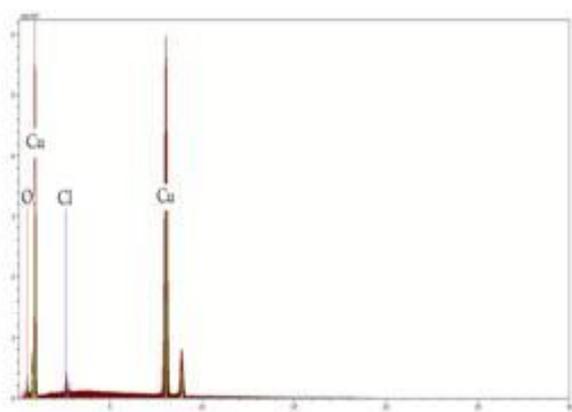


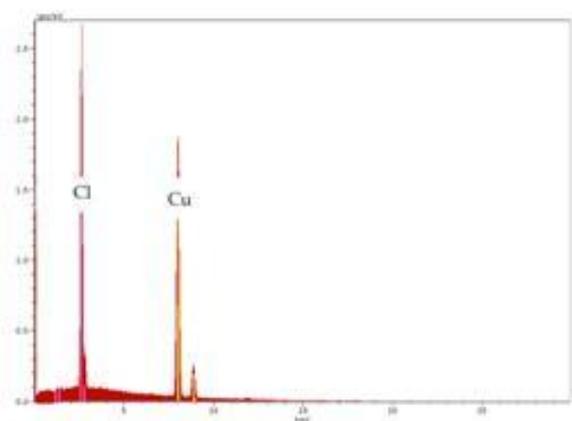
Figura 8. Micrografia da superfície de cobre (a) HCl 1M e (b) HCl 1M + BCPy 3mM, a 55°C.

As Figuras 8(a) e 8(b) ilustram as micrografias da superfície do cobre em HCl a 55°C. A superfície do cobre apresenta aspecto irregular, porém, extenso, denotando sulcos e buracos.

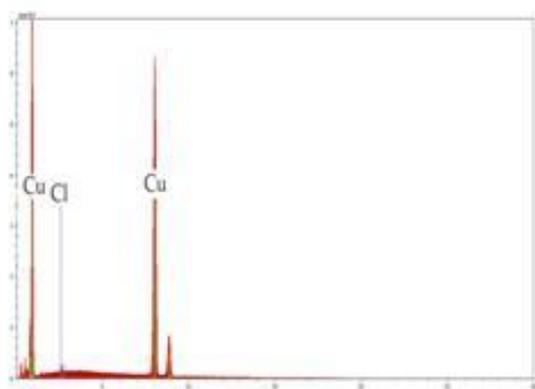
A Figura 9 apresenta o espectro de EDX para a superfície do cobre. Na Figura 9(a), é ressaltada a presença de um pico associado ao elemento cloro na superfície, indicando que o processo corrosivo é influenciado por íons cloreto em solução, tal como citado na literatura (1) e (3). Porém, na Figura 9(b), tem-se o espectro da superfície do cobre em solução ácida na presença de BCPy 0,8mM a 45°C. Verifica-se que, a partir do espectro desta Figura, o elemento cloro é evidenciado e a presença do elemento oxigênio é praticamente insignificante. Este fato sugere que o inibidor não atue de forma efetiva na inibição da corrosão nessa temperatura, facilitando portanto, a atuação de íons cloreto na corrosão, isso denota o baixo valor da eficiência inibitória (5,86 %). Outro fato é que os elementos nitrogênio e carbono também não são detectados. Provavelmente, este fato esteja relacionado com a adsorção do aditivo, que é desfavorecida com o aumento da temperatura, implicando que aqueles elementos, constituintes da molécula do inibidor, não sejam detectados pela técnica adotada. Para a temperatura de 35°C, o espectro da superfície do cobre exhibe os picos associados ao elemento cobre e, o pico referente ao elemento cloro é pouco expressivo (Figura 9(c)); o mesmo não é evidenciado para concentrações crescentes de BCPy (Figuras 9(d) a 9(g)). No entanto, tem-se que o elemento cloro torna evidente para a concentração de 5,0 mM (Figura 8(h)).



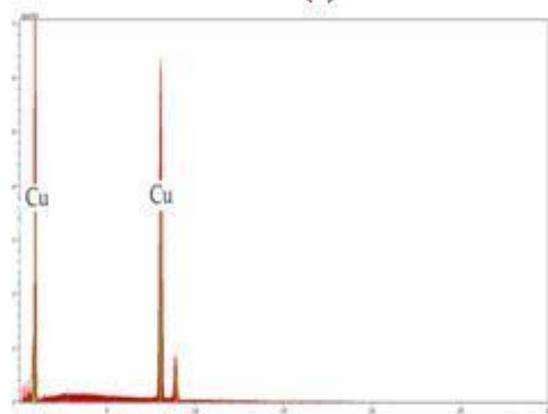
(a)



(b)



(c)



(d)

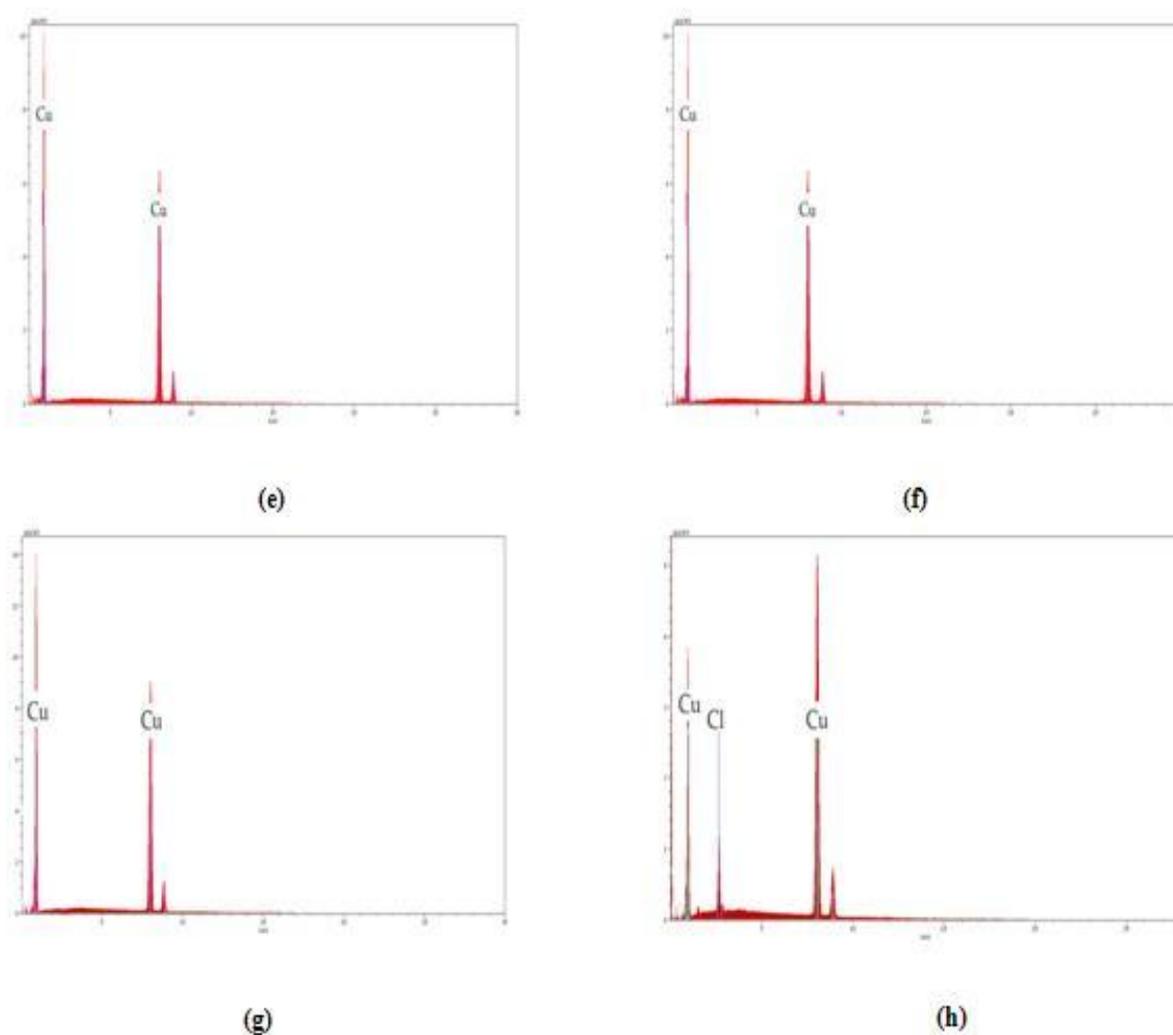


Figura 9. Espectro da superfície do cobre (a) em HCl 1M e na concentração de BCPy: (b) BCPy 0,8mM a 45°C e (c) em HCl 1M e na concentração de BCPy: (d) 0,3mM (e) 0,8mM; (f) 1,0mM; (g) 3,0 mM e (h) 5,0 mM a 35°C.

A Figura 10 exibe o espectro obtido a partir da superfície do cobre na presença do inibidor (3mM) a 55°C. Verificam-se que os espectros apresentam perfis similares aqueles colocadas na Figura 9, exceto a presença do pico referente ao elemento cloro. Este fato pode estar sugerindo que os íons cloreto devem estar associados a formação de cloreto de cobre, devido a cristalização a partir da solução.

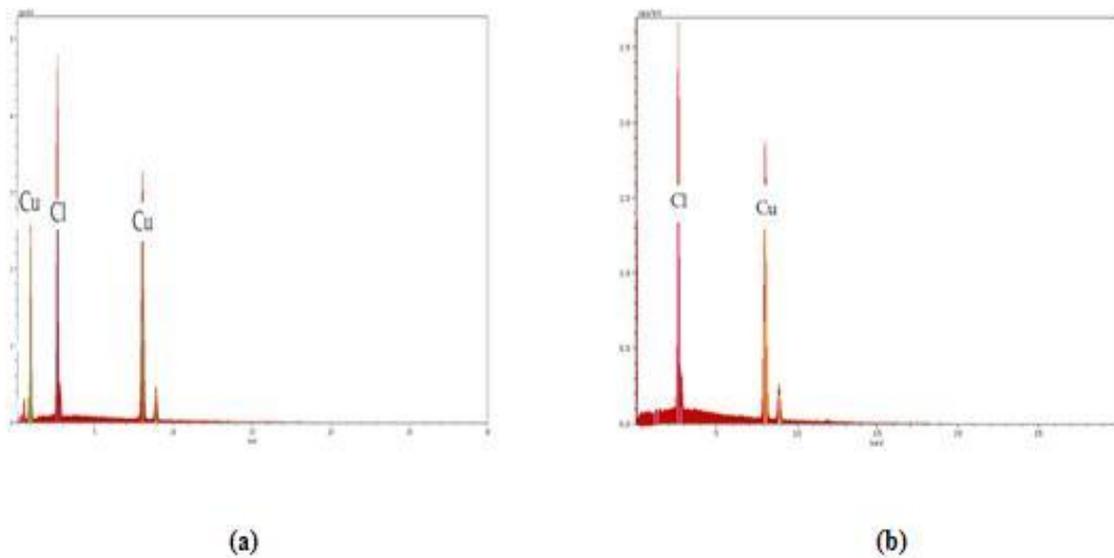
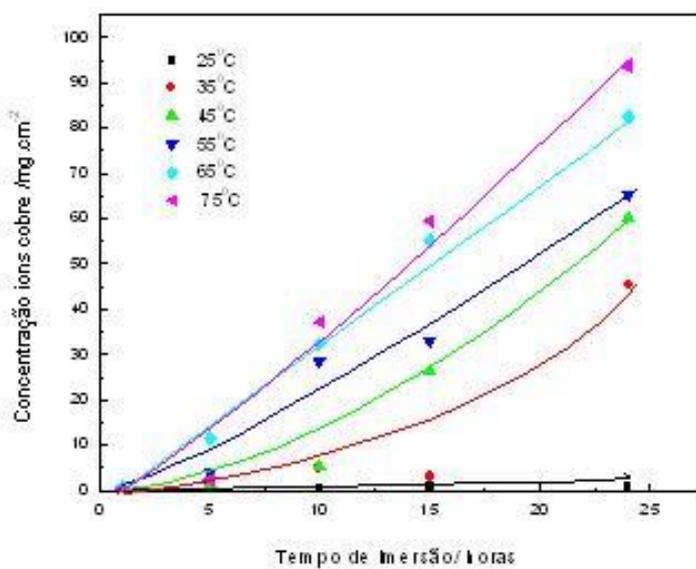
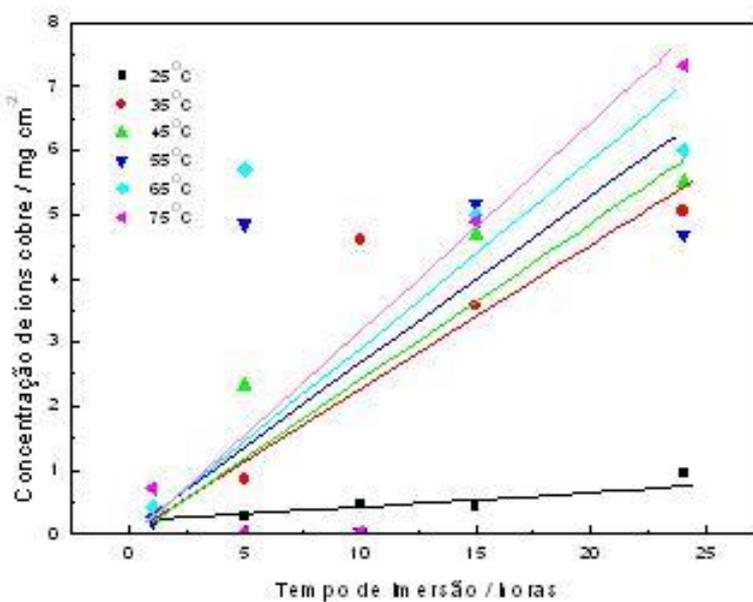


Figura 10. Espectro da superfície do cobre (a) HCl 1M e (b) HCl 1M + BCPy 3,0 mM, a 55°C.

A concentração de íons cobre total em solução em função do tempo de imersão do espécime de cobre na ausência e na presença do aditivo está ilustrada na Figura 11. A concentração de íons cobre em solução aumenta com a temperatura, como mostrado na Figura 11(a), destacando a ausência do inibidor. Este comportamento colabora com aquele observado para a variação da perda de massa com o tempo de imersão (Figura 3), indicando que a dissolução do cobre em HCl é favorecida com o aumento da temperatura. No entanto, o teor de íons cobre diminui significativamente a temperaturas de 45°C e 65°C na presença de BCPy, em concentração de 0,8mM (Figura 11(b)). Este fato sugere que o aditivo diminui a taxa de corrosão do cobre.



(a)



(b)

Figura 11. Variação da concentração de íons cobre total em solução: (a) HCl 1M e (b) HCl 1M + BCPy 1,0 mM, a diferentes temperaturas.

Conclusões

O BCPy confere valor máximo de eficiência em torno de 78,2% em concentração 1 mM a 35°C. A temperatura de 35°C é aquela em que o inibidor tem boa eficiência inibitória. Com o aumento da temperatura, a eficiência diminui, estando associada ao processo de desorção do inibidor. Os íons brometo atuam no processo de corrosão do cobre, promovendo a dissolução do metal em concentrações de 0,8 a 3,0 mM, nas temperaturas de 25 e 45°C. A corrosão é caracterizada como uniforme e não é evidenciada a formação de óxidos/hidróxidos sobre a superfície e a formação de pites é inibida quando na presença do inibidor em solução.

Referências bibliográficas

- (1) IVES, D.J.G. e RAWSON, A.E., “Copper Corrosion IV. The Effects of Saline Additions,” **Journal Electrochemical of the Society**, v. 109, n.6, pp. 462-466, June 1962
- (2) CHEN, Z. Y.; PERSSON, D.; SAMIE, F.; ZAKIPOUR, S. and LEYGRAF, C., “Effect of Carbon Dioxide on Sodium Chloride-Induced Atmospheric Corrosion of Copper”, **Journal of the Electrochemical Society**, v.152, n. 12, pp. B502-B511, 2005.
- (3) BACARELLA, L. e GRIESS, J.C., “The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° and 175°C”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, n.4, pp. 459-465, April 1973.
- (4) HARVETH, G. e LEYGRAF, C., “Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Carboxylic Acids Comparative In Situ Study”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n.11, pp. C611-C617, 2007.
- (5) CHEN, Z. Y.; PERSSON, D. e LEYGRAF, C., “In Situ Studies of the Effect of SO₂ on the Initial NaCl-Induced Atmospheric Corrosion of Copper”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n.12, pp. B526-B533, 2005.
- (6) AASTRUP, T.; WADSAK, M.; LEYGRAF, C. e SCHREINER, M., “In Situ Studies of the Initial Atmospheric Corrosion of Copper Influence of Humidity, Sulfur Dioxide, Ozone, and Nitrogen Dioxide”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n.7, pp. 2543-2551, July 2000.
- (7) STRANDBERG, H.; JOHANSSON e GUNNAR, L.S., “Some Aspects of the Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Sodium Chloride”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n.4, pp.1093-1100, April 1998.

- (8) WEEKS, J. R. e HILL, G. R., “The Kinetics of the Corrosion of Copper in Acid Solutions”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 103, n.4, pp. 203-208, April 1956.
- (9) LOBNIG, R. E. e JANKOSKI, C. A, “Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Acid Ammonium Sulfate Particles”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n.3, pp. 946-956 March, 1998.
- (10) DROGOWSKA, M.; BROSSARD, L. e MÉNARD, H., “Copper Dissolution in NaHCO_3 and $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ Aqueous Solutions at pH 8”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 1, pp. 39-47, January 1992.
- (11) ROBERTSON, W. D. ; NOLE, V. F.; DAVENPORT, W. H. e TALBOOM, F. P., “An Investigation of Chemical Variables Affecting the Corrosion of Copper”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 105, n.10, pp. 569-573, October 1958.
- (12) HAZZAZI, O.A., “Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions”, **Journal Applied Electrochemistry**, v. 37 pp. 933–940, May 2007.
- (13) LEE HP, NOBE K, PEARLSTEIN, “Film formation and current oscillations in the electrodisolutions of Cu in acidic chloride media”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, pp. 1031-1037, May 1985.
- (14) LEE,H.P.; NOBE, KEN; “Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 10, pp. 2035-2043, October 1986.
- (15) LOBNIG, R.; SINCLAIR, J. D.; UNGER, M. e STRATMANN, M., “Mechanism of Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of Ammonium Sulfate Particles Effect of Surface Particle Concentration”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n.6, pp. A835-A849, June 2003.
- (16) AMIN, M. A. “Weight loss, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, SEM and EDX studies of the corrosion inhibition of copper in aerated NaCl solution “, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, pp. 215–226, 2006.
- (17) WARRAKY, E.; SHAYEB, A. e SHERIF, E.M., “Pitting corrosion of copper in chloride solutions”, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.51, n. 1, pp. 52-61, 2004.
- (18) PEARLSTEIN, A. J.; LEE H.P. e NOBE, K., “Film formation and current oscillations in the electrodisolutions of Cu in acidic chloride media”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 9, pp. 2159-2165, September 1985.
- (19) HOEPNER, A.T. e LATTEMANN, S., “Chemical impacts from seawater desalination plants - a case study of the northern Red Sea”, **Desalination**, v.152, pp.133-140. April 2004.

- (20) POLEWSKA, W.; VOGT, M.R.; MAGNUSSEN, O.M. e BEHM, R.J., "In Situ STM Study of Cu(111) Surface Structure and Corrosion in Pure and Benzotriazole-Containing Sulfuric Acid Solution", **Journal Physical Chemistry B**, v.103, pp. 47, November 1999.
- (21) BRESLIN, C.B. e MACDONALD, D.D., "The influence of UV light on the dissolution and passive behavior of copper-containing alloys in chloride solutions", **Electrochemical Acta**, v.44, pp.643-651, February 1998.
- (22) SZOCS, VASTAG, E.; SHABAN, GY.; KONCZOS, A.G. e KAÂ LMAÂN, E., "Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques", **Journal of Applied Electrochemistry** v.29, pp. 1339 ±1345, 1999.
- (23) RAHMOUNI, K.; KEDDAM, M.; SRHIRI A. e TAKENOUTI, H. "Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions", **Corrosion Science**, v.47, pp.3249–3266, 2005.
- (24) FENG, Y.; TEO, W. K.; SIOW, K. S.; TAG, K. L. e HSIEH, A. K., "The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part 1: corrosion mechanisms", *Corrosion Science*, v. 38, n. 3, pp. 369-385, 1996.
- (25) FENG, Y.; Teo, W. K.; SIOW, K. S.; e HSIEH, A. K., "The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part 2: determination of corrosion rates", **Corrosions Science**, v. 38, No. 3, pp. 387-395, 1996.
- (26) MCINTIRE, G. L., "Micelles in Analytical Chemistry". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 4,p p. 257-278, 1990.
- (27) DOMINGUEZ, A. *et al.* "Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques". **Journal of Chemistry Education**, v. 74, n. 10, pp. 1227-1232, 1997.
- (28) AVACA, L. A., GONZÁLEZ, E. R. e RÚVOLO FILHO, A., "Correlation between specific adsorption and corrosion inhibition – Adsorption of 1-butylpyridinium bromide," **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 12, pp. 405-410, 1982.
- (29) ZANA, R. e LEVY, H., "Micellar Properties of \square -hydroxyalkyldodecyldimethylammonium bromides in aqueous solutions," **Journal of Colloid Interface Science**, n. 170, p. 128-133, 1995.
- (30) PAPPA-LOUSE, A.; NIKITAS, P. e ANDONOGLU, P.H., "Phase Transformation at the Hg/Aqueous Solution Interface in the Presence of Cetyltrimethylammonium Cations", **Electrochemical Acta**, v. 39, n. 3, pp. 375-383, 1994.
- (31) SWIFT, A.J.; "Surface Analysis of Corrosion Inhibitors". **Mikrochimica Acta**, v. 120, pp., 149-158 May 1995.
- (32) MABROUR, J. *et al.*, "Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions", **Corrosions Science**, n. 46, p. 1833-1847, 2004.

- (33) VARALAKSHMI, C. e APPA RAO, B. V., "Inhibition of corrosion of copper by 5-mertacpto,3-nitrophenyl-1,2,4-triazole in aqueous environment." **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 48, n. 3, pp. 171-180, 2001.
- (34) EHTESHAMZADEH, M.; SHAHRABI, T. e HOSSEINI, M., "Innovation in acid pickling treatments of copper by characterizations of a new series of Schiff bases as corrosion inhibitors". **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 53, n. 5, pp. 296-302, 2006.
- (35) MULLER, A. e GIERSBERG, S., "The Behaviour of Surfactants in Concentrated Acids. 6. Micellization and Interfacial Behaviour of N-hexadecyltrimethyammonium bromide in Mixtures of Methane Sufphonic Acid and Concentrated Sulphuric Acid", **Colloids and Surface**, v. 69, pp. 5-14, 1992.
- (36) FABRICUS, G.; KONTTURI, K. e SUNDHOLM, G., "Influence of thiourea and thiourea ageing on the electrodeposition of copper from acid sulfate solutions studied by teh ring-disc technique", **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 26, pp. 1179-1183, 1996.
- (37) SAVITHRI, B. V. e MAYANNA, S. M., "Tetrabutylammonium Iodide on Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid". **Bulletin of Electrochemistry**, v. 4, n. 10, pp. 875-878, 1988.
- (38) SUGIHARA, G. *et al.* "Micelle Formation and Couterion Binding of Dodecylammonium Alkanesulfonates in Water at Different Temperatures". **Journal of Colloids Interface Science**, v. 170, pp. 399-406, 1995.
- (39) SETHUMADHAVAN, R. *et al.*, "Studies on benzotriazole as corrosion inhibitor for zinc in acid medium", **Bulletin of Electrochemistry**, v. 8, n.3, pp.101-103, 1992.
- (40) VASUDEVAN, T. *et al.*, "The influence of N-hexadecyl benzyl dimetyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids", **Corrosions Science**, v.37, n.8, pp.1235-44, 1995.
- (41) SRINIVASAN, R. e DE LEVIE, R., "Direct Evidence for Interfacial Condensation in the Adsorption of Tetrabutylammonium Íons", **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, n. 206, pp. 307-312, 1986.
- (42) GNANASEKARAN, K. S., NARASIMHAM, K. C. e UDUPA, H. V. K., "The effect of tha additive cetyl trimethyl ammonium bromide on the electrodeposition of lead dioxide", **Journal of the Applied Electrochemistry**, n. 6, pp. 189-198, 1976.
- (43) ABD EL-MAKSoud, S.A., "The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behaviour of iron and copper in acidic solutions", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, pp.321-328, October 2003.

(44) MORAD, M. S.; HERMAS, A. A.; OBAID, A. Y. e QUSTI, A. H., “Evaluation of some bipyridinium dihalides as inhibitors for low carbon steel corrosion in sulfuric acid solution”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.38, pp.1301–1311, April 2008.

(45) SZÖCS, E. *et al.*, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface.

Corrosion Science, v. 47, pp. 893-908, 2005.

(46) SCHWEINSBERG, D. P. *et al.*, “A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1,2-dicarboxy)ethyl]-benzotriazole and KI on the dissolution of copper in aerated sulfuric acidic”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, pp. 161-168, 1997.

(47) POPOVA, A.; CHRISTOV, M. e VASILEV, A., “Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles. Part II: EIS results”, **Corrosion Science**, v.49, pp.3290–3302, April 2007.

(48) POPOVA, A.; CHRISTOV, M. e VASILEV, A.; “Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results” **Corrosion Science**, v. 49, pp. 3276–3289, April 2007.

(49) ROCCA, E.; BERTRAND, G.; RAPIN, C. e LABRUNE, J.C., “Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFMS study”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.503, n.1-2, pp.133–140, February 2001.

(50) CAPELATO, M. D. e SILVA, R. C. B., Study of Corrosion Inhibition Power of Some Quaternary Ammonium Salts for Acid Pickling Bath of Carbon Steels. In: Aliabadi, M. H. e Terranova, A. (eds.). **Computer Methods and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects II**. Southampton (UK). Computational Mechanics Publication, pp. 137-145, 1995.

(51) MA, H.Y.; CHEN, S.H.; ZHAO, S.Y.; LIU, X.Q.; LI, D.G., “ A study of corrosion behavior of copper in acid solutions containing cetyltrimethylammonium bromide”, **Journal Electrochemical Society**, n.148, pp. B482-B488, 2001.

(52) ABEN, T., TROMANS, D., “Anodic Polarization Behavior of copper in aqueous bromide and bromide/benzotriazole solutions”, **Journal Electrochemical Society**, n. 2, pp.398-404, 1995.

* * *