

**Emprego de metionina como inibidor de corrosão para cobre em meio de suor artificial**

Lourdes A. Etshindo<sup>1</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>2</sup>, Lilian F. de Senna<sup>3</sup>, Aderval S. Luna<sup>4</sup>, Eliane D'Elia<sup>5</sup>

**Abstract**

Weight loss experiments (7 days) and copper polarization tests were carried out in artificial sweat solution, with and without methionine (0.070 to 0.112 mol/L), ranging the immersion time (59 to 271 min) in the inhibitor solution. The results have showed that the copper presented high corrosion rate values in both solutions, with and without inhibitor (0.258 mm/ano in the absence of methionine). The best result with inhibitor was obtained in condition of 0.070 mol/L of methionine and about 165 min of immersion time, although it still showed a negative inhibition efficiency (-2.13 %). On the other hand, the results of polarization tests showed that copper, without pretreatment with methionine, presented corrosion current density higher than that observed with the pretreatment. The highest value of inhibition efficiency, calculated by the corrosion current density, was 38,16 %. However, in the range studied, none of the parameters influenced, significantly in the corrosion rate, or in the corrosion inhibition, for both kinds of experiments performed.

**Palavras-chave:** L-methionine, artificial sweat, copper, corrosion, inhibition efficiency.

**Resumo**

Foram realizados ensaios de imersão total (7 dias) e de polarização do cobre em solução de suor artificial na ausência e presença de metionina (0,070 a 0,112 mol/L), variando-se o tempo de imersão (59 a 271 min) na solução do inibidor. Os resultados dos ensaios de imersão total mostraram que o cobre, tanto na ausência quanto na presença de metionina, apresentou uma elevada taxa de corrosão (0,258 mm/ano na ausência) em solução de suor artificial. O melhor resultado na presença de metionina foi obtido na condição de 0,070 mol/L de metionina e 165 min de imersão na mesma, embora ainda apresentasse uma eficiência de inibição negativa (-2,13 %). Por outro lado, os resultados dos ensaios de polarização indicaram, para o cobre sem tratamento com metionina, valores de densidade de corrente de corrosão superiores à do cobre tratado. O maior valor de eficiência de inibição calculado pela densidade de corrente de corrosão foi de 38,16 %. Nenhum dos parâmetros estudados apresentou significado estatístico em relação à taxa de corrosão e a eficiência de inibição, para ambos os ensaios realizados.

**Palavras-chave:** L-metionina, suor artificial, cobre, corrosão, eficiência de inibição.

<sup>1</sup>Aluna de estágio interno, Engenharia Química – UERJ

<sup>2</sup>DSc, Professor Adjunto – Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

<sup>3</sup>DSc, Professor Adjunto – Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

<sup>4</sup>DSc, Professor Adjunto – Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

<sup>5</sup>DSc, Professor Adjunto – Departamento de Química Inorgânica, DQI- UFRJ

## Introdução

Objetivou-se com este trabalho, avaliar a eficiência do aminoácido metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) como inibidor de corrosão para o cobre em meio de suor artificial, empregando um planejamento composto central, no qual foi verificada a influência da concentração de metionina e do tempo de imersão em solução, na taxa de corrosão e eficiência de inibição, determinados pelos ensaios de perda de massa e polarização.

### 1-Revisão bibliográfica

O cobre é um dos primeiros metais extraídos de metalurgia e, juntamente com suas ligas, possui diversas aplicações industriais. O cobre é utilizado no processo de fabricação das moedas de R\$0,01 e R\$0,05 da nova família do Real, bem como nas moedas de R\$0,10 e R\$0,25, que são revestidas de bronze (liga de Cu-Sn. ).

Embora seja relativamente nobre, o cobre pode sofrer corrosão severa em soluções ácidas (1), pois as soluções aquosas de ácidos estão entre os eletrólitos mais corrosivos; assim, a taxa de corrosão no qual o metal é deteriorado em ácido é alta (2). Entretanto, a sanidade do suor das mãos, a longo prazo, também compromete a superfície das moedas. Um estudo sobre o efeito do pH na corrosão de uma liga de cobre CuCrZr na presença e ausência de NaCl foi realizado por KWOK e colaboradores (3). Segundo os autores, em soluções de cloreto, as densidades de corrente de corrosão aumentam e o potencial de corrosão diminui com o aumento da acidez (3), visto que o suor é composto por sais de cloreto e geralmente o seu pH é baixo. A circulação das moedas em larga escala e sob constante manuseio, tornando o suor um meio propício à corrosão destes materiais.

Em virtude das diferentes condições e outros meios a que as moedas são expostas, o processo corrosivo é acelerado. Em soluções ácidas sem cloro a reação anódica que pode ocorrer na superfície do metal é a oxidação de Cu à  $Cu^+$  (3), representada pela equação (I):



E a reação catódica é a redução de oxigênio:



Outras reações sugeridas (4) para a oxidação do cobre e redução do oxigênio podem ser representadas pelas equações (III) e (IV).



A dissolução do cobre em meios contendo íons cloreto é influenciada pela concentração desses íons. Em concentrações menores do que 1 mol/L, a dissolução do cobre ocorre através da formação de CuCl, o qual não é suficientemente protetor e é convertido a  $CuCl_2^-$  pela reação com o excesso de íons cloreto (4). A dissolução anódica do cobre ocorre sob controle misto pela eletrodissolução do cobre e a difusão da espécie solúvel  $CuCl_2^-$  do plano de Helmholtz para o seio da solução. Por outro lado, em concentrações de cloreto maiores do que 1 mol/L, complexos cuprosos, tais como  $CuCl_3^{2-}$  e  $CuCl_4^{3-}$  são formados, além de

$\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2^-$  em menores proporções (4). A reação catódica corresponde à redução de oxigênio, com formação de íons  $\text{OH}^-$ , em meios aerados (4).

O processo corrosivo do cobre deve ser evitado, e para isso estudos sobre metodologia de proteção contra a corrosão desse material devem ser desenvolvidos. Uma das medidas mais comumente utilizadas para minimizá-lo é o emprego de inibidores de corrosão. Muitos destes são compostos orgânicos que contêm átomos de O, S, N e anéis aromáticos que agem na superfície metálica por adsorção, deslocando moléculas de água inicialmente adsorvidas (1). Como exemplo, os derivados de triazol, benzotriazol (BTA), aminotriazola (ATA) e bitriazol (BiTA). Pesquisas revelam que estes derivados atuam de forma eficiente na proteção contra a corrosão de artefatos de bronze arqueológicos (5).

Segundo ABDALLAH e colaboradores (2), filmes de complexos são formados a partir de elétrons livres  $\pi$  de um inibidor e de orbitais  $d$  livres de um metal. Estes filmes são os responsáveis pela inibição do processo de corrosão (2).

Todavia, conforme citado nos trabalhos de MANIER e SILVA (6), há uma maior preocupação com as formulações de inibidores tendo em vista as normas e os procedimentos adotados pelas agências de controle ambiental, visto que há inibidores que, embora eficientes, são tóxicos. Com isso, inibidores não tóxicos são testados frequentemente (1), tais como alguns aminoácidos. Aminoácidos têm sido estudados como inibidores de corrosão para cobre (7), alumínio (8), aço carbono (9,10) em meio ácido. Entre eles, tem-se a metionina ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 1. Além de ser uma substância natural, a metionina é capaz de formar complexos com íons cobre em solução, podendo atuar como inibidor de corrosão não tóxico (11).

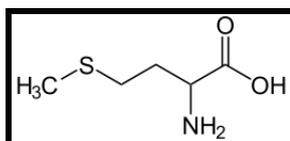


Figura 1 – Fórmula estrutural da metionina (7).

A ionização de aminoácidos em solução aquosa depende do pH. Em soluções ácidas, os aminoácidos apresentam-se sob a forma protonada, enquanto que em meios neutros a forma Zwitteriônica é predominante (12,13). Os aminoácidos, em ambas as formas, podem ser atraídos para os sítios catódicos da superfície do metal (12).

A Figura 2 mostra a forma zwitteriônica, presente em meios neutros e as formas dominantes em meios ácido e básico (14).

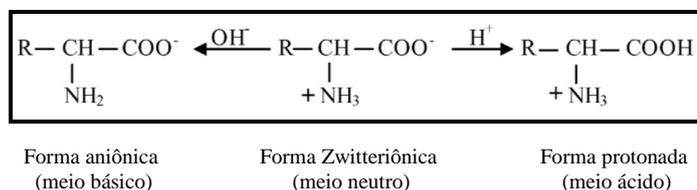


Figura 2- Formas zwitteriônica, aniônica e protonada de aminoácidos (14).

Segundo HELAL e colaboradores (14), em soluções neutras e ácidas, a molécula de aminoácido é adsorvida através de  $\text{NH}_3^+$  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 (14). Aminoácidos que possuam o grupamento  $\text{R-SH}$ , além do grupo amino, podem ser

adsorvidos como ligantes bidentados, sendo o processo de inibição da corrosão atribuído também à presença do grupamento R-SH, como é o caso da cisteína e metionina (12).

A presença de íons negativos, os quais apresentam uma grande capacidade de adsorção na superfície do metal, pode aumentar a adsorção de aminoácidos (12).

O ponto isoelétrico (pI) corresponde ao valor de pH onde uma molécula apresenta carga elétrica líquida igual a zero (12,13). A metionina apresenta pI = 5,75 e 2 prótons dissociáveis ( $pK_{\text{COOH}} = 2,28$  e  $pK_{\text{NH}_3^+} = 9,21$ ). A forma zwitteriônica da metionina,  $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-$ , é dominante na faixa de pH entre 2,28 e 9,21. Abaixo ou acima desses valores, as moléculas são catiônicas ou aniônicas, respectivamente, conforme apresentado na Figura 2.

A Figura 3 mostra uma representação esquemática da adsorção de metionina na superfície do cobre (7).

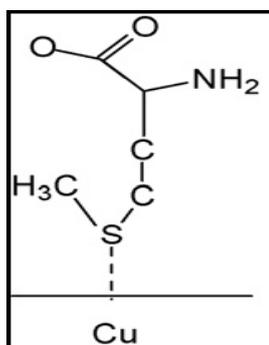


Figura 3 –Representação esquemática da adsorção de metionina na superfície do cobre (7).

Em geral, a molécula do aminoácido ocorre em sua forma protonada em soluções ácidas, podendo ser atraída eletrostaticamente para os sítios catódicos na superfície do metal. A adsorção eletrostática de inibidores pode ser aumentada em soluções contendo íons haleto. El-RABIEE e colaboradores (P2) estudaram o efeito de diferentes aminoácidos (glicina, alanina, valina, histidina, ácido glutâmico e cisteína) na taxa de corrosão de vanádio (V) em solução ácida de pH=2 contendo 0,1 mol/L Cl<sup>-</sup>. Nas soluções contendo íons Cl<sup>-</sup> foram registrados os maiores valores de densidade de corrente de corrosão. A presença de íons Cl<sup>-</sup> conduz à formação de sal de cloridrato do aminoácido, o qual evita a adsorção do aminoácido nas regiões catódicas. Ao mesmo tempo, os íons haleto são adsorvidos nas regiões anódicas, conduzindo a uma dissolução contínua do metal e, portanto, maiores taxas de corrosão são verificadas (15).

Em soluções básicas, os aminoácidos diminuem a densidade de corrente anódica e deslocam o potencial para valores mais positivos. Em tais casos, o aminoácido é considerado como um inibidor anódico. A taxa de corrosão decresce e a molécula de aminoácido está presente em sua forma aniônica, sendo adsorvido na superfície do eletrodo através de 2 centros: o grupo amina e o grupo carboxílico (15).

Vários são os estudos do efeito de inibição da metionina para metais ou ligas. Entretanto, grande parte é realizado em meio ácido ou neutro, onde a metionina é adicionada ao meio. No presente trabalho, a metionina não é adicionada à solução em estudo (solução de suor artificial), mas sim faz parte do pré-tratamento da superfície do cobre, para posterior realização dos ensaios de perda de massa e de polarização, visando estabelecer uma melhor condição de pré-tratamento, o que diferencia este trabalho dos outros mencionados na literatura.

## 2 – Metodologia

### 2.1 – Ensaios de Imersão Total

Corpos de prova de cobre (99,9% m/m Cu), de área variando de 6,26 a 8,64 cm<sup>2</sup>, foram lixados com lixas d'água de diferentes granulometrias de 100 a 600 mesh. Posteriormente foram lavados com água destilada e deionizada, secos, pesados e imersos em solução de metionina, em diferentes concentrações (pH variando entre 5,03 e 6,15) e tempos de imersão na mesma, conforme mostra o planejamento em estrela das Tabelas 1 e 2.

Variáveis codificadas	[Metionina] (mol/L) (X <sub>1</sub> )	Tempo (min) (X <sub>2</sub> )
-1,41	0,028	59
-1	0,04	90
0	0,07	165
1	0,1	240
1,41	0,112	271

Tabela 1 – Planejamento em estrela

Experimento	[Metionina] (mol/L)	Tempo (min)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela 2 – Matriz de experimento referente ao planejamento em estrela.

Ao final de cada período, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de imersão total em solução de suor artificial, de composição: NaCl 7,5 g/L, KCl 1,2 g/L, uréia 1,0 g/L e ácido láctico 1 mL/L, pH=2,36, por 7 dias, sendo ao final deste período, decapados em solução de HNO<sub>3</sub>, 20% v/v por 3 min, lavados com água destilada e deionizada, secos e novamente pesados.

Foram realizados também ensaios de imersão total do cobre em solução de suor artificial sem o pré-tratamento com a metionina, onde os corpos de prova receberam o mesmo tratamento superficial mencionado anteriormente. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Dos ensaios de imersão total obteve-se a perda de massa, empregada nos cálculos de taxa de corrosão e de eficiência de inibição.

Para a análise da regressão dos dados experimentais foi usado o *software Statistica for Windows*, versão 7.0.

## **2.2 – Ensaios de polarização**

Corpos de prova de cobre (99,9% m/m Cu), de área variando de 6,26 a 8,64 cm<sup>2</sup>, com mesmo tratamento de superfície dos ensaios de imersão total, foram imersos em solução de metionina (pH inicial variando de 5,03 a 6,15), de acordo com o planejamento composto central apresentado nas Tabelas 1 e 2. Em seguida, foram realizados ensaios de polarização, empregando-se uma célula de 3 eletrodos, tendo a platina como contra-eletródo, calomelano saturado como referência e cobre como eletródo de trabalho. Como eletrólito utilizou-se uma solução de suor artificial, com a mesma composição e pH apresentados anteriormente. As curvas de polarização foram levantadas em um potenciostato modelo Omnimetria PG-29, com velocidade de varredura de 5mV/s, variando-se o potencial de -1,0V a 2,0V, com tempo de estabilização do potencial de circuito aberto de 15 min. Das curvas de polarização foram retirados os valores de densidade de corrente de corrosão pela extrapolação das retas de Tafel, que permitiram o cálculo da eficiência de inibição. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi usado o *software Statistica for Windows*, versão 7.0.

## **3 – Resultados e discussão**

---

### **Análise da variável de resposta Eficiência de Inibição**

#### **3.1 – Ensaios de Imersão Total**

Ao final dos ensaios de imersão total, a superfície do cobre de todos os experimentos e do branco apresentou-se marrom-avermelhada, devido à formação de um produto de corrosão, pouco aderente, provavelmente óxido cuproso, Cu<sub>2</sub>O. A Figura 4A apresenta as taxas de corrosão do cobre em solução de suor artificial, determinados pelos ensaios de imersão total. Observa-se que em todas as condições estudadas o pré-tratamento com metionina não ocasionou uma redução na taxa de corrosão do cobre em solução de suor artificial. Esses resultados podem também ser verificados na Figura 4B, onde são apresentados os valores de eficiência de inibição para cada experimento, os quais apresentam valores negativos.

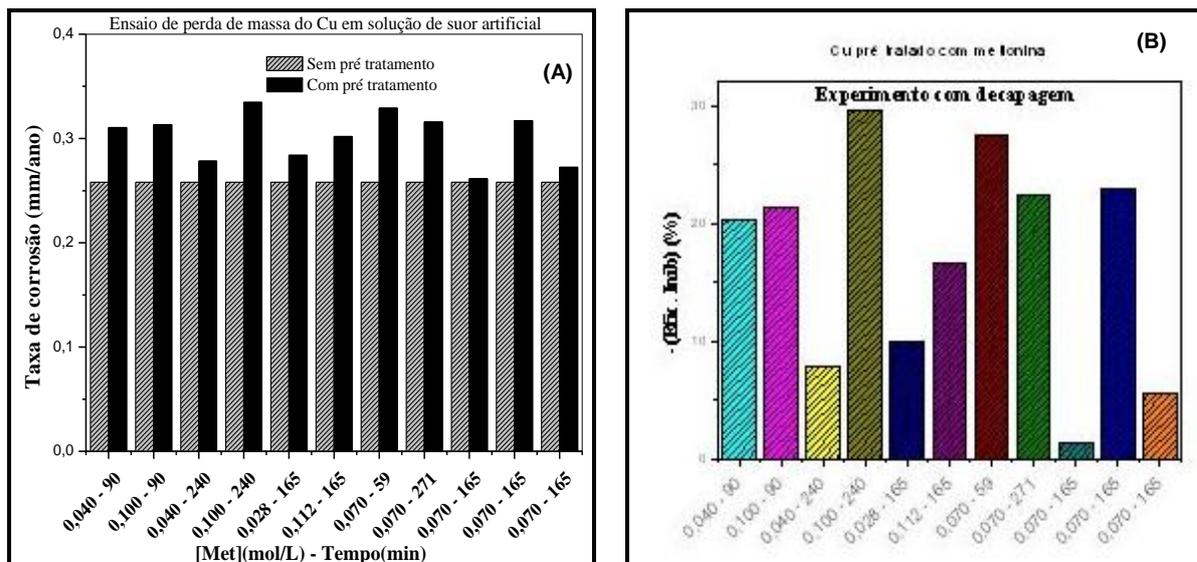


Figura 4- (A) Taxa de corrosão do cobre em solução suor artificial, (B) Eficiência de inibição da metionina para o cobre em meio de suor artificial.

Ao final de cada período de imersão prévia na solução de metionina (Tabela 1) verificou-se um pequeno aumento no pH em praticamente todas as soluções ( $\Delta\text{pH} = 0,07$  a  $0,78$ ). Observou-se ainda, nos experimentos 3, 4, 10 e 11 uma perda de massa pequena (variando de 0,3 a 0,6 mg) após o tratamento prévio com metionina, o que demonstra que já havia iniciado um processo de corrosão do cobre ao final da imersão na solução de metionina. Nos demais experimentos houve, embora pequeno, um ganho de massa (variando de 0,1 a 0,4 mg). Os valores de perda ou ganho de massa foram muito pequenos, estando próximos do erro da balança.

Após o tratamento prévio em solução de metionina, os corpos de prova foram imersos em solução de suor artificial ( $\text{pH}=2,36$ ) por 7 dias. Observou-se após esse período também um aumento no pH da solução de suor artificial, porém em maior extensão ( $\Delta\text{pH} = 3,03$  a  $4,51$ ) que o observado após a imersão na solução de metionina, o que caracteriza um aumento no processo de corrosão.

O fato de todos os corpos de prova de cobre pretratados com metionina terem apresentado uma maior taxa de corrosão, em solução de suor artificial, do que àqueles sem prétratamento, pode estar associado à formação de complexos entre cobre e metionina na superfície com baixa cobertura ou aderência, gerando pequenas áreas anódicas e grandes áreas catódicas, o que aceleraria o processo de corrosão. A melhor eficiência de inibição ( $-2,13\%$ ) foi obtida para o experimento 9 ( $0,070$  mol/L metionina e 165 min de imersão prévia).

Um outro fator que, provavelmente, deve ter contribuído para a baixa eficiência de inibição observada, é o pH da solução de metionina. O estado em que se encontra a molécula do inibidor (protonado ou desprotonado) é determinante no mecanismo da corrosão (16). Muitos inibidores podem ser eficientes em meios neutros e apresentarem baixa inibição em meios ácidos, ou vice-versa (16).

As soluções de metionina utilizadas no presente estudo apresentaram pH entre 5,03 e 6,15. Logo, a forma zwitteriônica da metionina,  $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2)_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-$ , é a dominante nas soluções empregadas.

Sabe-se que a presença de íons negativos, os quais apresentam uma grande capacidade de adsorção na superfície do metal, podem aumentar a adsorção de aminoácidos

(12) na superfície metálica. O efeito sinérgico entre o aminoácido e íons negativos, tais como cloreto, conduz a uma estabilização da adsorção de moléculas do aminoácido na superfície do metal através dos íons cloreto (12). Os íons cloreto adsorvidos na superfície metálica formam pontes entre os átomos do metal e as moléculas de aminoácido carregadas positivamente, facilitando o processo de adsorção (14). Em outras palavras, os íons cloreto são adsorvidos nos sítios ativos da superfície metálica, tornando-a carregada negativamente, condição adequada para a adsorção do aminoácido em sua forma zwitteriônica (soluções neutras) ou protonada (soluções ácidas).

ISMAIL investigou a eficiência de cisteína como inibidor de corrosão para cobre em soluções de NaCl 0,6 mol/L e de HCl 1,0 mol/L através de ensaios eletroquímicos (12). Os resultados mostraram que a eficiência de inibição da metionina em meio de HCl foi superior a encontrada em meio de NaCl, em todas as concentrações de metionina avaliadas (1 a 20 mmol/L), o que demonstra que a forma protonada do aminoácido confere uma maior proteção contra a corrosão do cobre.

Estudos realizados por ABIOLA (9), envolvendo a adsorção de metionina sobre aço doce em solução de HCl 0,1 mol/L, mostram que o meio ácido favorece a protonação da metionina, formando a espécie  $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COOH}$ , que na presença de íons cloreto, estabelece provavelmente, uma ponte entre o sítio protonado da metionina e a superfície positiva do referido aço, favorecendo o processo de adsorção (9).

As soluções de metionina empregadas no pré-tratamento do cobre não apresentavam valores de pH que favorecessem a protonação da metionina, e conforme relatado por ISMAIL (12), a protonação da metionina conduziu a uma melhor adsorção, haja vista os maiores valores de eficiência de inibição em meio de HCl. Além disso, a ausência de íons cloreto em solução no pré-tratamento do cobre inviabilizaria a formação de uma ponte entre um possível sítio protonado da metionina e a superfície positiva do cobre, à semelhança do observado para o aço doce (9), o que justificaria os valores baixos de eficiência de inibição encontrados.

É importante ressaltar novamente, que a metionina não foi adicionada ao meio corrosivo, como na maioria dos trabalhos citados na literatura sobre inibição de cobre por metionina, onde geralmente se observa um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de metionina no meio. ZHANG e colaboradores investigaram a eficiência de inibição da metionina para cobre em solução 0,5 mol/L de HCl, através de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (7). Verificaram uma eficiência de inibição máxima de 76,71 % para 12 mmol/L de metionina, e que para concentrações superiores a essa, havia uma diminuição na eficiência de inibição, atribuída à dissolução do filme adsorvido (7). Comportamento semelhante foi observado no estudo realizado por ISMAIL (12). Os valores de eficiência de inibição aumentaram exponencialmente com o aumento da concentração de cisteína, atingindo um *plateau*, indicando que a superfície do eletrodo tornou-se saturada com moléculas do inibidor, havendo uma diminuição na eficiência de inibição em concentrações de cisteína superiores a 16 e 18 mmol/L, em solução de HCl e NaCl, respectivamente.

Em nosso trabalho foi verificada uma diminuição na eficiência de inibição com o aumento da concentração de metionina durante o pré-tratamento do cobre. A menor concentração de metionina empregada no pré-tratamento foi de 70 mmol/L, valor esse bastante superior àqueles onde ZHANG *et al* (7) e ISMAIL (12) começaram a observar uma diminuição na eficiência de inibição. A dissolução do filme adsorvido e a saturação da superfície do eletrodo com moléculas do inibidor, foram as justificativas atribuídas pelos autores, respectivamente, para explicar a diminuição na eficiência de inibição.

A Figura 5A apresenta o diagrama de Pareto para eficiência de inibição, determinada pela taxa de corrosão. O resultado de eficiência de inibição referente ao experimento 10 foi descartado, com base no teste estatístico para rejeição de *outlier*, valor discrepante.

A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de  $p = 0,05$ , indicando o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança observa-se que as variáveis de entrada ([metionina] e tempo de imersão) não apresentaram influência estatística, nas faixas estudadas, na variável de resposta eficiência de inibição ( $p > 0,05$ ).

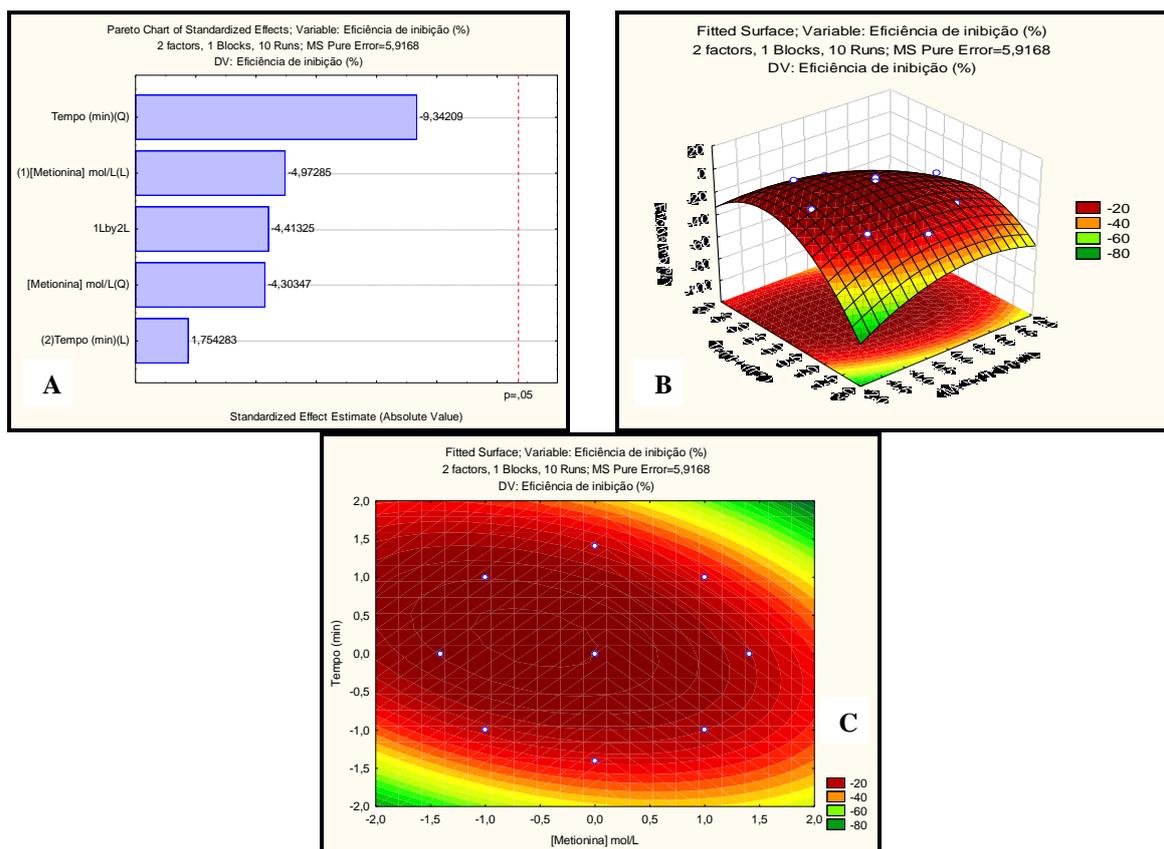


Figura 5 – (A) Diagrama de Pareto; (B) e (C) Superfícies de resposta para eficiência de inibição.

No diagrama de Pareto (Figura 5A) observa-se que a interação entre a concentração de metionina e o tempo de imersão apresenta um efeito negativo sobre a eficiência de inibição. Isso demonstra que se aumentarmos simultaneamente a concentração de metionina e o tempo de imersão nessa solução, tenderíamos a diminuir a eficiência de inibição, que pode ser verificado quando comparamos os valores de eficiência de inibição dos experimentos: 5 e 4; 6 e 4; 7 e 4. Esse comportamento também é verificado na superfície de resposta, representada pelas Figuras 5B e 5C.

### 3.2 – Ensaios de Polarização

A Figura 6 mostra as curvas de polarização do cobre (sem e com pretratamento com metionina) em solução de suor artificial.

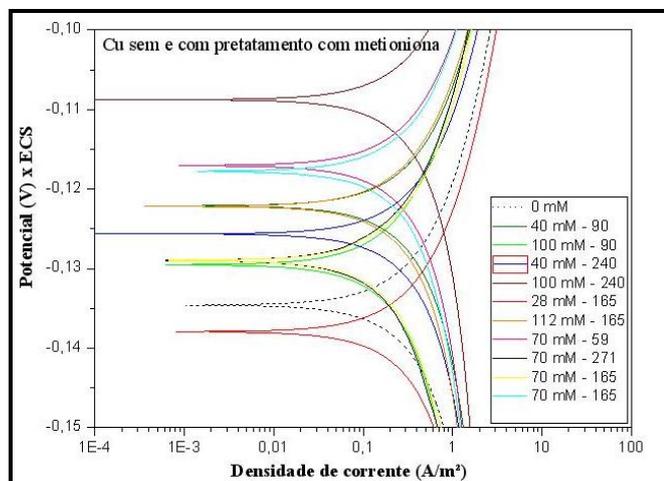


Figura 6 – Curvas de polarização do cobre, sem e com pretratamento com metionina, em solução de suor artificial.

A Tabela 3 mostra os valores de densidade de corrente de corrosão, determinados pela extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização anódica e catódica (Figura 6), de potencial de corrosão e de eficiência de inibição do cobre (com e sem pretratamento em solução de metionina) em solução de suor artificial.

Exp.	[Metionina] mmol/L	Tempo de imersão (min)	I <sub>corr</sub> (A/m <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (V)	η (%)
1	40	90	0,6486	-0,1222	2,10
2	100	90	0,4097	-0,1293	38,16
3	40	240	0,6175	-0,1255	6,79
4	100	240	0,6246	-0,1091	5,72
5	28	165	0,6093	-0,1380	8,03
6	112	165	0,6131	-0,1229	7,46
7	70	59	0,6119	-0,1172	13,01
8	70	271	0,4311	-0,1289	34,93
9	70	165	0,0575	-0,1842	91,32
10	70	165	0,4763	-0,1288	28,11
11	70	165	0,5287	-0,1177	20,20
Branco	0	-	0,6625	-0,1346	-

Tabela 3 – Parâmetros de corrosão e eficiência de inibição do cobre em solução de suor artificial na presença de diferentes concentrações de metionina.

Na Figura 6 verifica-se que a presença de metionina não causou grandes efeitos na forma das curvas de polarização. Resultado semelhante foi observado por El-RABIEE e colaboradores (15) no estudo da eficiência de aminoácidos como inibidores da corrosão de vanádio em meio ácido.

Observa-se na Tabela 3 que o cobre pretratado com metionina (Exp. 1 a 11) apresentou valores de densidade de corrente de corrosão inferiores a do cobre sem pretratamento (Branco). À semelhança dos ensaios de imersão total, o pretratamento do cobre com metionina, e posterior polarização, não conduziu a formação de filmes muito protetores, pois

os valores de eficiência de inibição foram baixos (2,10 a 38,16 %). Na análise dos resultados dos ensaios de polarização não será considerado o experimento 9, correspondente ao 1<sup>o</sup> valor da triplicata, por ter apresentado um valor de eficiência de inibição muito diferente dos obtidos para os experimentos 10 e 11.

Em relação ao potencial de corrosão, observa-se que à exceção do Exp. 5 (28 mmol/L e 165 min), o potencial de corrosão do cobre foi deslocado para valores mais positivos quando empregou-se o pretratamento do cobre com metionina. Segundo BADAWY e colaboradores (17), a direção do deslocamento do potencial depende da composição do material metálico, do tipo e concentração do aminoácido. O deslocamento do potencial pode ser atribuído à adsorção de moléculas do aminoácido nos sítios ativos de corrosão e/ou a deposição de produtos de corrosão na superfície do metal (15,17).

El-RABIEE e colaboradores (15) em seus estudos também observaram o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando que a adição de aminoácidos, em soluções neutras, influencia no processo anódico, inibindo a corrosão. Em soluções neutras, as moléculas de aminoácidos estão na forma Zwitteriônica, o que sugere que as mesmas possam ser eletrostaticamente atraídas, através do grupo carboxílico, para as regiões anódicas, bloqueando os sítios ativos para a corrosão, visto que o par de elétrons isolado do N não está disponível (15).

Comparando-se os experimentos 1 e 3 ([metionina]= 40 mmol/L), observa-se que o aumento no tempo de imersão de 90 para 240 min conduziu a um aumento na eficiência de inibição, e a um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, em relação ao experimento 1. O mesmo comportamento foi verificado para a concentração de metionina de 70 mmol/L quando do aumento do tempo de imersão de 59 para 271 min, atingindo a eficiência de inibição um valor de 34,93 %. Segundo BADAWY e colaboradores (17), o deslocamento do potencial para valores mais negativos pode ser atribuído ao modo em que ocorre o processo de adsorção. Em soluções contendo haletos, especialmente íons cloreto, que são considerados como iniciadores de pites, a superfície úmida do metal é coberta por camadas adsorvidas de íons haleto (17). A molécula de aminoácido, na forma Zwitteriônica será adsorvida nos sítios ativos, onde o íon  $\text{Cl}^-$  já está presente. Os grupos carboxílicos, carregados negativamente, das moléculas de aminoácidos estão direcionados para o lado da solução, conduzindo ao deslocamento do potencial para valores mais negativos (17).

Entretanto, para a concentração de metionina de 100 mmol/L, o oposto foi observado, isto é, uma diminuição da eficiência de inibição de 38,16 para 5,72 % ao aumentarmos o tempo de imersão de 90 para 240 min, e um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. Comportamento semelhante foi observado no tempo de 165 min, isto é, um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de metionina de 28 para 70 mmol/L, seguida de uma redução quando a concentração aumentou para 112 mmol/L, além do deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos.

Verifica-se, portanto, que a partir de uma determinada concentração de metionina há uma inversão no comportamento de inibição. ASHASSI-SORKHABI e colaboradores (18) estudaram o efeito de alguns aminoácidos (alanina, glicina e leucina) sobre a corrosão do aço em solução de HCl, e também observaram comportamentos distintos para diferentes concentrações de aminoácidos. Os estudos desses autores mostram que a leucina e a glicina, em concentração igual a 0,0001 mol/L, aceleram o processo de corrosão do aço. As curvas de polarização indicam que em concentrações de leucina ou glicina inferiores a 0,01 mol/L o potencial de corrosão é aproximadamente constante (18). Em concentrações maiores do que 0,01 mol/L o potencial de corrosão se desloca para valores mais negativos, indicando que esses aminoácidos se adsorvem nas áreas catódicas, atuando como inibidores catódicos. No

caso da leucina, em concentrações menores do que 0,01 mol/L, atua como inibidor catódico, mas em concentrações maiores do que essa, atuam como inibidores anódicos (18).

GHASEMI, Z. E TIZPAR, A. (19) estudaram as propriedades de inibição de aminoácidos, tais como triptofana, metionina e prolina, na corrosão de ligas Pb-Sb-As-Se em meio de  $H_2SO_4$ . Para a metionina, os resultados dos ensaios de polarização mostram que um aumento na concentração de aminoácido até 0,01 mol/L, promove um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, enquanto que para uma concentração igual a 0,1 mol/L, verifica-se um deslocamento para valores mais positivos.

A Figura 7A apresenta o diagrama de Pareto para eficiência de inibição, determinada pela densidade de corrente de corrosão. O resultado de eficiência de inibição referente ao experimento 9 foi descartado, com base no teste estatístico para rejeição de *outlier*, valor discrepante.

À semelhança dos ensaios de imersão total, com 95 % de confiança, observa-se que as variáveis de entrada ([metionina] e tempo de imersão) não apresentaram influência estatística, nas faixas estudadas, na variável de resposta eficiência de inibição ( $p > 0,05$ ). Verifica-se que há uma tendência no aumento da eficiência de inibição com o aumento linear da concentração de metionina e do tempo de imersão. Porém, o aumento do termo quadrático de ambas as variáveis, exerce um efeito negativo sobre a eficiência de inibição, e em maior intensidade do que os termos lineares.

A superfície de resposta (Figura 7B) apresenta duas regiões distintas em que haveria uma tendência no aumento da eficiência de inibição. Uma delas mostra que maiores valores de eficiência de inibição poderão ser obtidos em concentrações mais elevadas de metionina e menores tempos de imersão. Ao compararmos os valores de eficiência de inibição dos experimentos 2 e 4, esse comportamento é observado. A outra região indica que quando a concentração de metionina for baixa, maiores tempos de imersão serão necessários, a fim de que maiores valores de eficiência de inibição sejam obtidos.

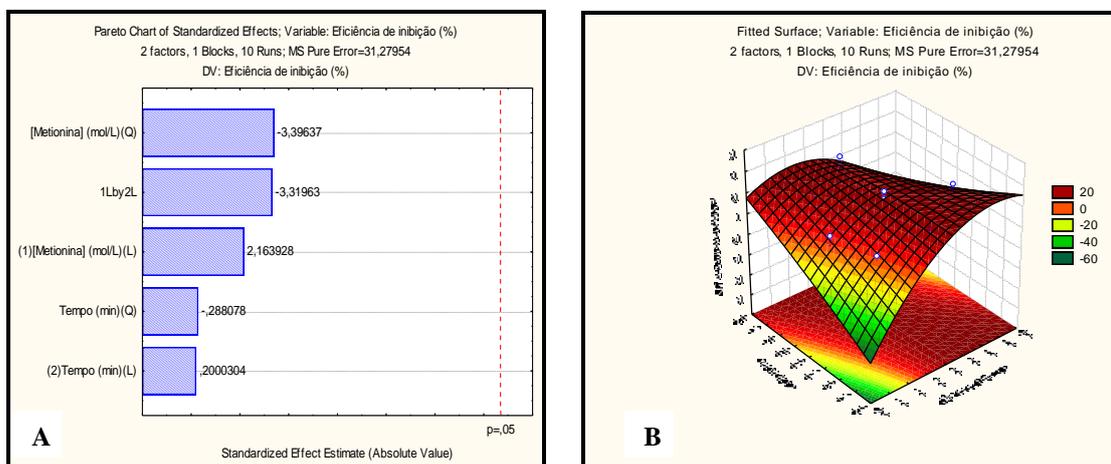


Figura 7 – (A) Diagrama de Pareto e (B) Superfície de resposta para eficiência de inibição.

---

#### 4 – Conclusões

---

Os resultados ensaios de imersão total mostraram que o cobre tanto na ausência quanto na presença de metionina apresentou uma elevada taxa de corrosão (0,258 mm/ano na ausência) em solução de suor artificial. O melhor resultado na presença de metionina foi obtido na condição de 0,070 mol/L de metionina e 165 min de imersão na mesma, com eficiência de inibição negativa (-2,13 %). A baixa eficiência de inibição pode ser atribuída, possivelmente, ao pH da solução de metionina e ausência de íons haleto durante o pretreatamento, além da baixa cobertura de filme formado na superfície do cobre.

Os resultados dos ensaios de polarização indicaram para o cobre, sem pretreatamento com metionina, valores de densidade de corrente de corrosão superiores à do cobre pretreatado. O maior valor de eficiência de inibição, calculado pela densidade de corrente de corrosão, foi de 38,16 %.

Nenhum dos parâmetros estudados apresentou significado estatístico em relação à taxa de corrosão e a eficiência de inibição, para ambos os ensaios realizados. Novos estudos serão realizados, modificando-se o pH da solução de metionina para valores mais ácidos, pela adição de solução de HCl, o que provavelmente conduzirá à formação de filmes mais protetores.

---

#### 5 – Referências bibliográficas

---

- (1) FORNAZARI, M.R., GONÇALVES, R.S., SPINELLI, A.S., Corrosão do cobre na presença de cafeína. In 29<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, 1 p.
- (2) ABDALLAH, M., MEGHED, H.E., SOBHI, M. Inhibiting effect of Ni<sup>2+</sup> cation + 3-methyl pyrazolone as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, 118, p.111–117, Jul. 2009.
- (3) KWOK, C.T., WONG, P.K., MAN, H.C., CHENG, F.T. Effect of pH on corrosion behavior of CuCrZr in solution without and with NaCl. **Journal of Nuclear Materials**, 394, p.52–62, Aug. 2009.
- (4) GENTIL, V. **Corrosão**. 5.ed. Rio de Janeiro LTC, 2007.
- (5) RAHMOUNI, K., TAKENOUTI H., HAJJAIJ N., SRHIRI A., ROBBIOLO L. Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. **Electrochimica Acta**, 54, p.5206–5215, Febr. 2009.
- (6) MAINIER, F.B., SILVA, R.R.C.M. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, v. 6, n. 3. p.106-112, Dez. 2004.
- (7) ZHANG, Da-Quan, CAI, Qi-Rui, HE, Xian-Ming, GAO, Li-Xin, KIM, G.S. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions. **Materials Chemistry and Physics**, 114, p.612-617, Oct. 2009.
- (8) ASHASSI-SORKHABI, H., GHASEMI, Z., SEIFZADEH, D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Applied Surface Science**, 249, p.408-418, Jan. 2005.
- (9) ABIOLA, O. K. Adsorption of methionine on mild steel. **J. Chil. Chem. Soc.**, 50, n.4, p.685-690, 2005.
- (10) ZERFAOUI, M., OUDDA, H., HAMMOUTI, B., KERTIT, S., BENKADDOUR, M. Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids. **Progress in Organic Coatings**, 51, p.134-138, May 2004.

- (11) KURZAK, B., KAMECKA, A., BOGUSZ, K., JEZIERSKA, J., WOZNA, A. Stabilities and coordination modes of methionine in copper(II) mixed-ligand complexes with ethylenediamine, diethylenetriamine or N, N, N', N'', N''' pentamethyldiethylenetriamine in aqueous solution. **Polyhedron** **28**, p.2403–2410, May 2009.
- (12) ISMAIL, K. M. Evaluation of cyateine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. **Electrochimica Acta**, 52, p.7811-7819, Feb. 2007.
- (13) MATOS, J.B., PEREIRA, L.P., AGOSTINHO, S.M.L., BARCIA, O.E., CORDEIRO, G.G.O., D'ELIA, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, p.91-94, May 2004.
- (14) 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, Feb. 2008.
- (15) EL-RABIEE, M.M., HELAL, N.H., Abd EL-HAFEZ, Gh.M., BADAWY, W.A. Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by aminoacids. **Journal of Alloys and Compounds**, 459, p.466-471, Apr. 2008.
- (16) STUPNISEC-LISAC, E., OTMACIC, H., GORSCAK, M. The Influence of pH on the Copper Corrosion Inhibition in Chloride Media, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMMUNICATIONS, April 2002, 7 p.
- (17) BADAWY, W.A., ISMAIL, K. M., FATHI, A.M. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids. **Electrochimica Acta**, 51, p.4182-4189, Mar. 2006.
- (18) ASHASSI-SORKHABI, H., MAJIDI, M.R., SEYYEDI, K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution. **Applied Surface Science**, p.176-185, Oct. 2004.
- (19) GHASEMI, Z., TIZPAR, A. The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, p.3667-3672, Jul. 2006.