

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Estudo da corrosão de cobre em meio de NaCl contendo BTAH

Rafael C. C. Ribeiro^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lílian F. de Senna^c, Aderval S. Luna^d,
Eliane D'Elia^e

Abstract

Millions of dollars are spent every year in the entire world on repairing and replacement of materials damaged by corrosion. A typical example is the degradation of copper pipes used in the conveyance of water in industrial equipment. Despite of the protective characteristic of copper passivation layer, this metal suffers pitting corrosion in the presence of chloride ions, which can cause leakage in the pipes. For this reason, it is undeniable the importance of a method to prevent or diminish this phenomenon. Accordingly, this study aims to evaluate the efficiency of benzotriazole (BTAH) as a corrosion inhibitor for copper in a solution of sodium chloride (NaCl). Experiments of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Polarization were performed on a copper substrate immersed in media in which the concentrations of BTAH and NaCl were varied from 0 to 16.2 mmol/L, and from 0.32 to 0.88 mol/L, respectively. In general, all experiments containing the inhibitor showed a reduction of the corrosion process. In the polarization experiments, the highest inhibition efficiency (99.71%) was observed under the conditions of the experiment 10 ([BTAH] = 12.0 mmol/L and [Cl⁻] = 0.60 mol/L). In the impedance assays, the highest impedance modulus ($Z = 7.40 \text{ E } +06 \text{ ohm/cm}$) was observed under the conditions of the experiment 6 ([BTAH] = 16.2 mmol / L and [Cl⁻] = 0.60 mol / L).

Resumo

Milhões de dólares são gastos anualmente em todo o mundo no reparo e reposição de materiais danificados pela corrosão. Um exemplo muito comum é a degradação de tubulações de cobre usadas na condução de água em equipamentos industriais. Apesar da característica protetora da camada de passivação do cobre, este metal sofre corrosão por pite na presença de íons cloreto, podendo causar vazamentos em tubulações. Por esta razão, é inegável a importância de um método capaz de prevenir ou atenuar esse fenômeno. Nesse sentido, o presente estudo visa avaliar a eficiência do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para cobre em solução de cloreto de sódio (NaCl). Foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e de Polarização de um substrato de cobre imerso em meios cujas concentrações de BTAH e NaCl variaram entre 0 a 16,2 mmol/L e entre 0,32 a 0,88 mol/L, respectivamente. De uma maneira geral todos os experimentos que continham inibidor mostraram uma redução do processo corrosivo. Nos experimentos de polarização, a maior eficiência de inibição (99,71 %) foi verificada nas condições do experimento 10 ([BTAH]= 12,0 mmol/L e [Cl⁻] = 0,60 mol/L). Nos ensaios de impedância, o maior módulo de impedância ($Z = 7,40\text{E}+06 \text{ ohm/cm}$) foi observado nas condições do experimento 6 ([BTAH]= 16,2 mmol/L e [Cl⁻] = 0,60 mol/L).

^a Aluno de Iniciação Científica, graduando em Engenharia Química - UERJ

^b Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

^c Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

^d Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

^e Professor, D.Sc. Departamento de Química Inorgânica, DQI – UFRJ

Palavras-chave: cobre, corrosão, benzotriazol, eficiência de inibição,

Introdução

O cobre (Cu) é um metal de transição que à temperatura ambiente encontra-se em estado sólido, possui coloração avermelhada, é dúctil, maleável, bom condutor térmico e elétrico. Devido a sua versatilidade este pode ser empregado, por exemplo, em tubulações industriais para transporte de água. Em meios aquosos à temperatura ambiente, o produto de corrosão predominante, responsável pela proteção do cobre, é o óxido cuproso, Cu_2O , (1). Este produto forma um filme aderente e protetor cuja cinética de crescimento é parabólica (1).

No entanto, apesar da proteção conferida pelo filme de Cu_2O , em águas industriais que contenham íons cloreto, pode ocorrer a corrosão por pites, sendo esta a principal causa de falhas em tubos de cobre. Assim sendo, torna-se importante o uso de uma técnica que iniba ou pelo menos retarde este fenômeno. Inibidores de corrosão podem ser empregados para tal finalidade.

Benzotriazol (BTAH) é um inibidor bastante empregado para cobre e suas ligas, em meios neutros e ácidos. O cobre em presença de BTAH complexa gerando CuBTA , que é adsorvido formando multicamadas que inibem a corrosão do cobre (2).

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de inibição de BTAH para cobre em meio contendo íons cloreto. Empregou-se um planejamento composto central, a fim de investigar a influência estatística das variáveis de entrada (concentração de Cl^- e concentração de BTAH) na no módulo de impedância e na eficiência de inibição, determinados pelos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização, respectivamente.

Metodologia

Neste estudo foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização, empregando-se um planejamento composto central, variando-se as concentrações de BTAH e de NaCl, conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2.

Foram utilizados corpos de prova de cobre, os quais foram lixados com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh. Em seguida foram lavados com água destilada e deionizada, secos e imersos em solução aquosa de NaCl, naturalmente aerada, com e sem BTAH, de acordo com o planejamento citado.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 10^6 a 10^{-3} Hz, com taxa de aquisição de 10 pontos de frequência por década e amplitude de perturbação de 10 mV. Os ensaios de polarização foram realizados variando-se o potencial de - 1V a 2V (ECS) e com velocidade de varredura de 5mV/s.

Para os ensaios de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT 302 N, empregando uma célula de três eletrodos, tendo platina como contraeletrodo, eletrodo de calomelano saturado como

eletrodo de referência e o cobre como eletrodo de trabalho. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o *software statistica for Windows*, versão 7.0

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial composto central

Variáveis codificadas	[BTAH] (mmol/L)	[Cl ⁻] (mol/L)
-1,41	7,8	0,32
-1	9	0,40
0	12	0,60
1	15	0,80
+1,41	16,2	0,88

Tabela 2 – Matriz de experimentos referente ao planejamento fatorial composto central

Experimento (E)	[BTAH], (X ₁)	[Cl ⁻], (X ₂)
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

Resultados e discussões

a) Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 1 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode para o cobre imerso em solução de NaCl na ausência e presença de BTAH. Observa-se, nas Figuras 1A e 1B, que o aumento na concentração de cloreto resulta na diminuição no módulo de impedância (Z), demonstrando o efeito corrosivo dos íons cloreto.

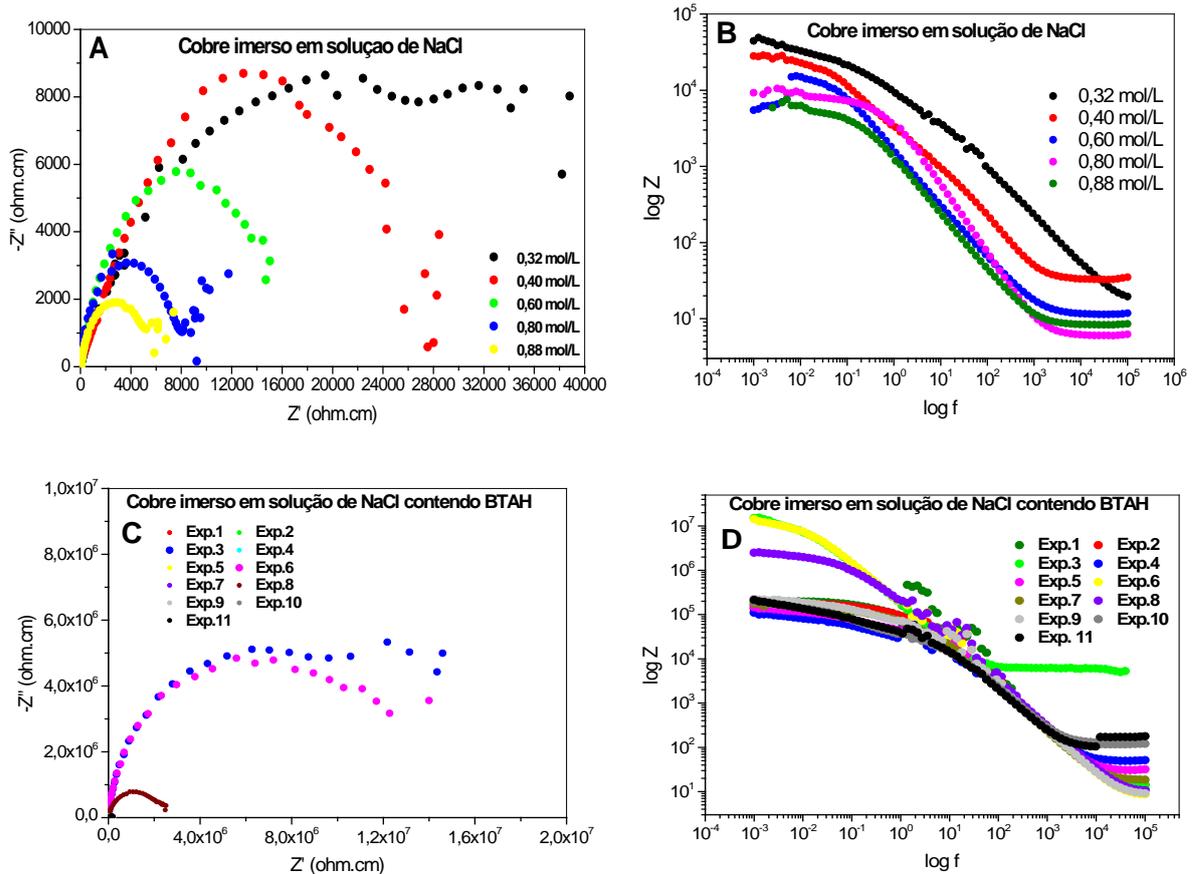


Figura 1 – Diagramas de Nyquist (A,C) e de Bode (B,D), referentes às amostras de cobre imersas em diferentes concentrações de solução de NaCl na ausência (A,B) e presença (C,D) de BTAH

Verifica-se que o cobre imerso na presença de BTAH (Figuras 1C e 1D) apresenta maiores valores de Z do que na sua ausência, indicando que houve a formação de um filme entre o cobre e BTAH com características protetoras. Os maiores valores de impedância foram observados para o cobre imerso nas condições dos experimentos 3 ([BTAH]= 9 mmol/L e $[Cl^-] = 0,80$ mol/L) e 6 ([BTAH]= 16,2 mmol/L e $[Cl^-] = 0,60$ mol/L).

A Figura 2 mostra os valores de módulo da impedância na frequência de 0,01 Hz para cobre imerso em solução de NaCl na ausência (Branco – B) e presença de BTAH. Selecionou-se a frequência de 0,01 Hz a fim de avaliar o comportamento do filme formado em termos de propriedades anticorrosivas, conforme relatado por Bierwagen *et al.* (3). Quanto maior a resistência deste filme, menor a corrente que passa pelo mesmo, logo menos intenso será o processo corrosivo, o que torna a análise em baixas frequências importante para este estudo, justificando a escolha da frequência de 10^{-2} Hz.

Observa-se, à semelhança do verificado na Figura 1, que em todos os experimentos contendo BTAH os valores de módulo de impedância foram maiores do que os seus respectivos ensaios sem inibidor (Branco – B), comprovando o efeito protetor do filme formado sobre a superfície do cobre.

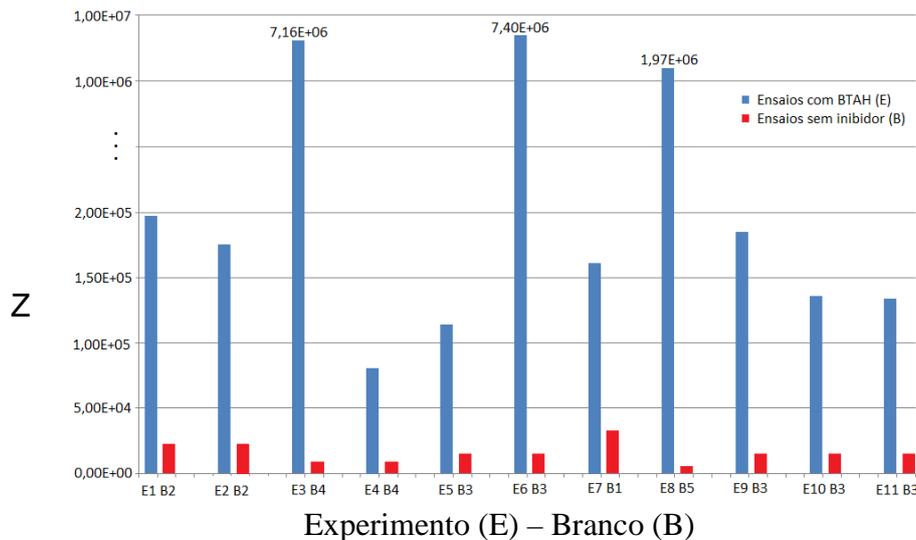


Figura 2 - Módulo de Z a 0,01 Hz dos experimentos contendo BTAH (E) e dos seus respectivos brancos (B)

Segundo Cotton *et al* (4), o BTAH forma um complexo com o cobre, constituindo uma barreira física, protegendo o cobre contra a corrosão. Essa camada protetora inibe tanto a reação catódica (redução do oxigênio) quanto a reação anódica (oxidação do metal).

De acordo com Tromans (2), o cobre em presença de BTAH complexa gerando o CuBTA, que é adsorvido formando multicamadas que inibem a corrosão do cobre. O mecanismo de formação desse complexo ocorre pela interação entre BTAH e espécies Cu^+ geradas através de processos anódicos na superfície do cobre. Na presença de íons Cl^- presentes no meio há ainda a possibilidade da espécie CuCl_2^- reagir com o BTAH e formar o complexo CuBTA, contribuindo para o processo de passivação.

A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto para o módulo de Z na frequência de 0,01 Hz. O diagrama de Pareto mostra a magnitude de cada efeito sobre esta variável de resposta. É apresentado em colunas, e uma linha transversal às mesmas, correspondente ao valor de $p = 0,05$, indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança, constatou-se que os componentes linear e quadrático das variáveis de entrada ([BTAH] e [Cl⁻]), assim como o componente linear das interações entre estas variáveis, apresentaram influência estatística significativa na variável de resposta módulo de Z ($p < 0,05$).

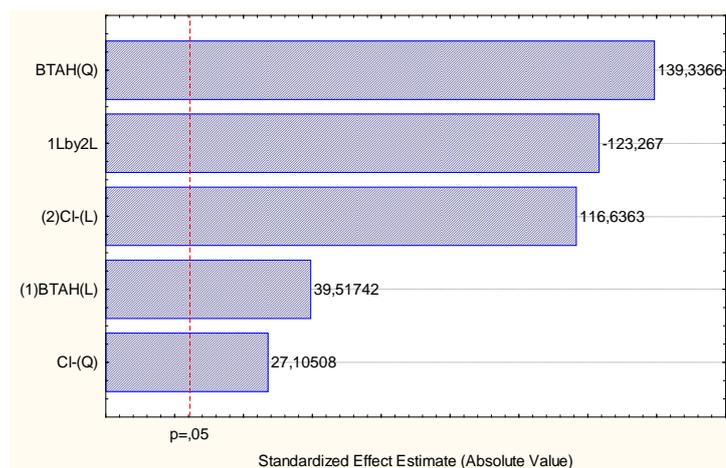


Figura 3 – Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a variável módulo de Z

O componente quadrático da concentração de BTAH é o que mais influencia no módulo de Z. O diagrama de Pareto mostra ainda, que maiores valores de módulo de Z são obtidos com o aumento dos componentes linear ou quadrático das concentrações de BTAH ou de Cl⁻, bem como a diminuição simultânea dos componentes linear das concentrações de BTAH e Cl⁻. A Tabela 3 apresenta a estimativa dos efeitos para o módulo de impedância.

Tabela 3 – Estimativa dos efeitos para o módulo da impedância

	Efeito	Coefficiente	Desvio Padrão	t(2)	p
	dos Coeficientes				
	Média	153897	16469,96	9,344	0,011260
	(1) BTAH (L)	798323	10100,90	39,517	0,000640
	BTAH (Q)	3358849	12053,01	139,337	0,000052
	(2) Cl ⁻ (L)	2356265	10100,90	116,636	0,000073
	Cl ⁻ (Q)	653396	12053,01	27,105	0,001358
	1L by 2L	- 3516457	14263,57	-123,267	0,000066

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores e pode ser representado pela equação (1).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

onde \hat{y} é módulo de impedância (Z), x_1 e x_2 representam os valores codificados das concentrações de BTAH e de Cl⁻, respectivamente. x_1x_2 corresponde a interação entre os fatores x_1 e x_2 , respectivamente. b_0 é uma constante e b_i são os coeficientes estimados pelo modelo. Substituindo os respectivos valores codificados dos coeficientes dos termos significativos, mostrados na Tabela 3, tem-se a equação (2) do modelo quadrático ajustado.

$$\hat{Z} = 153897 + 399162x_1 + 1178132x_2 + 1679424x_1^2 + 326698x_2^2 - 1758228x_1x_2 \quad (2)$$

O resultado deste modelo é representado pela superfície de resposta, mostrada na Figura 4, onde é observado o principal efeito do componente linear das concentrações de BTAH e de Cl^- sobre o módulo de impedância. Verifica-se que para altas concentrações de BTAH e baixas de Cl^- são obtidos os maiores valores de módulo de Z; resposta similar é verificada para baixas concentrações de BTAH e altas de Cl^- .

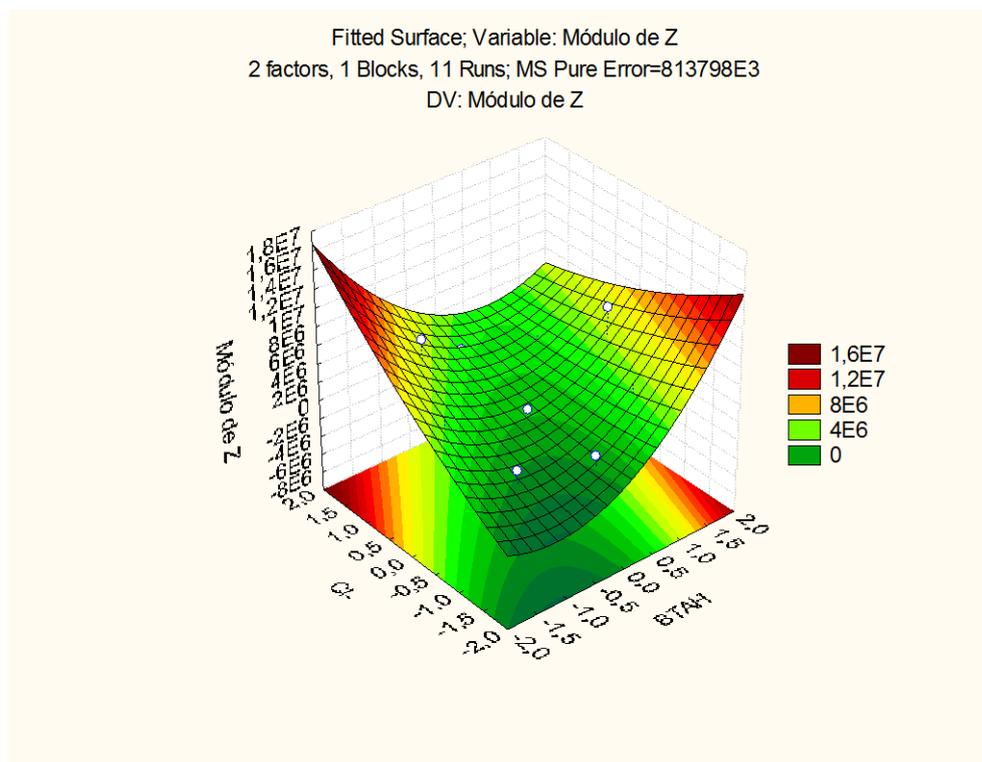


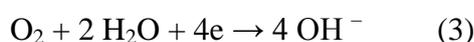
Figura 4 - Superfície de resposta para módulo de Z em função da [BTAH] e da $[\text{Cl}^-]$

b) Ensaios de Polarização

A Figura 5 mostra as curvas de polarização do cobre em solução de NaCl, na ausência e presença de BTAH.

Na ausência de BTAH (Figura 5A), observa-se que não há mudanças significativas nos potenciais de corrosão (E_{corr}) com o aumento da concentração de íons cloreto. Os valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), apresentados na Tabela 4, aumentaram com o aumento da concentração de Cl^- , indicando uma maior velocidade de corrosão do cobre com o aumento da concentração de NaCl.

A literatura mostra diferentes mecanismos referentes à eletrodissolução de cobre em meio de cloreto. Segundo Sherif *et al.* (5), a reação catódica do cobre em solução aerada de NaCl corresponde à redução do oxigênio, conforme mostra a equação (3).



O mecanismo de dissolução anódica (6) do cobre em meio de cloreto segue as etapas apresentadas nas equações (4) e (5)

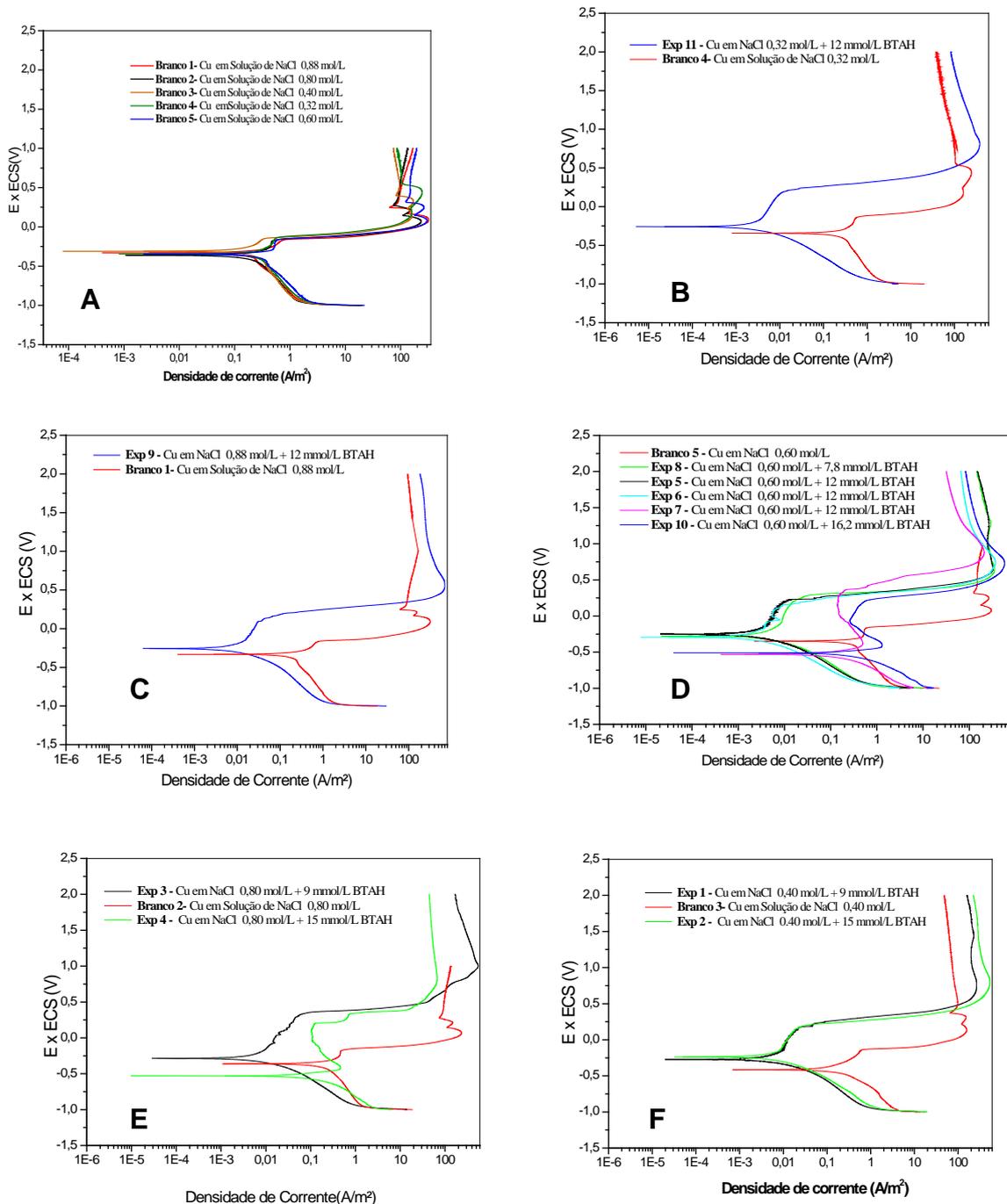
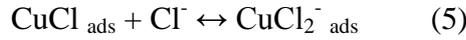


Figura 5 – Curvas de polarização do Cu em: A) Diferentes concentrações de NaCl; B) NaCl 0,32mol/L + BTAH; C) NaCl 0,88mol/L + BTAH; D) NaCl 0,60 mol/L + BTAH; E) NaCl 0,80 mol/L + BTAH; F) NaCl 0,40 mol/L + BTAH

Tabela 4 - Densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}) e eficiência de inibição (E.I.) do cobre em NaCl na ausência e presença de BTAH

Exper.	[BTAH] (mmol/L)	[Cl] (mol/L)	I_{corr} . Branco (A/m ²)	E_{corr} Branco (V)	I_{corr} . Exper. (A/m ²)	E_{corr} Exp. (V)	E.I. (%)
1	9,0	0,4	3,863E-6	-0,329	2,997E-7	-0,274	92,24
2	15,0	0,4	3,863E-6	-0,329	1,728E-7	-0,240	95,53
3	9,0	0,8	8,593E-6	-0,327	9,873E-8	-0,289	98,85
4	15,0	0,8	8,593E-6	-0,327	7,853E-8	-0,533	99,09
5	7,8	0,6	4,939E-6	-0,343	2,615E-7	-0,281	94,71
6	12	0,88	9,503E-6	-0,335	1,051E-7	-0,261	98,89
7	16,2	0,6	4,939E-6	-0,343	9,592E-8	-0,511	98,06
8	12,0	0,32	2,296E-6	-0,262	5,067E-8	-0,260	97,79
9	12,0	0,6	4,939E-6	-0,343	1,764E-8	-0,533	99,64
10	12,0	0,6	4,939E-6	-0,343	1,441E-8	-0,254	99,71
11	12,0	0,6	4,939E-6	-0,343	3,081E-6	-0,289	37,62

Na Figura 5 A observa-se ainda, duas regiões distintas na curva de polarização anódica: uma primeira região de cinética mista, e uma segunda região onde um patamar de corrente pode ser verificado, atingindo uma corrente limite. Esta corrente limite é interpretada na literatura, segundo Kear *et al.* (6) e Shamy *et al.* (7), e como sendo devido ao transporte de massa de CuCl formado na superfície do eletrodo. Em sobretensões anódicas mais elevadas, há uma terceira região, onde a densidade de corrente aumenta novamente, decorrente da formação de íons Cu²⁺.

Na presença de BTAH (Figuras 5B a 5F), observa-se um deslocamento do potencial de corrosão do cobre para valores mais positivos em relação aos respectivos brancos, exceto para os experimentos 4, 7 e 9. Verifica-se ainda, que um aumento na concentração de BTAH (exceto para os Exp. 7 e Exp. 9) na solução de NaCl, ocasionou uma diminuição na densidade de corrente de corrosão, na taxa de corrosão e um aumento na eficiência de inibição. Esse mesmo comportamento pode ser verificado na Tabela 4.

Observa-se na Tabela 4, que um aumento na [Cl⁻], para uma mesma concentração de BTAH, ocasiona uma diminuição na densidade de corrente de corrosão e um aumento na eficiência de inibição (E.I.), exceto em relação aos experimentos 6 e 9. A maior eficiência de inibição (99,71 %) foi verificada nas condições do experimento 10 ([BTAH]= 12,0 mmol/L e [Cl⁻] = 0,60 mol/L).

Foi realizada a análise estatística do efeito das variáveis de entrada ([BTAH] e [Cl⁻]) sobre a eficiência de inibição. Com 95 % de confiança, observa-se pelo diagrama de Pareto (Figura 6), que todas as variáveis de entrada (componentes linear e quadrático), bem como a interação entre elas, apresentaram influência estatística significativa na eficiência de inibição.

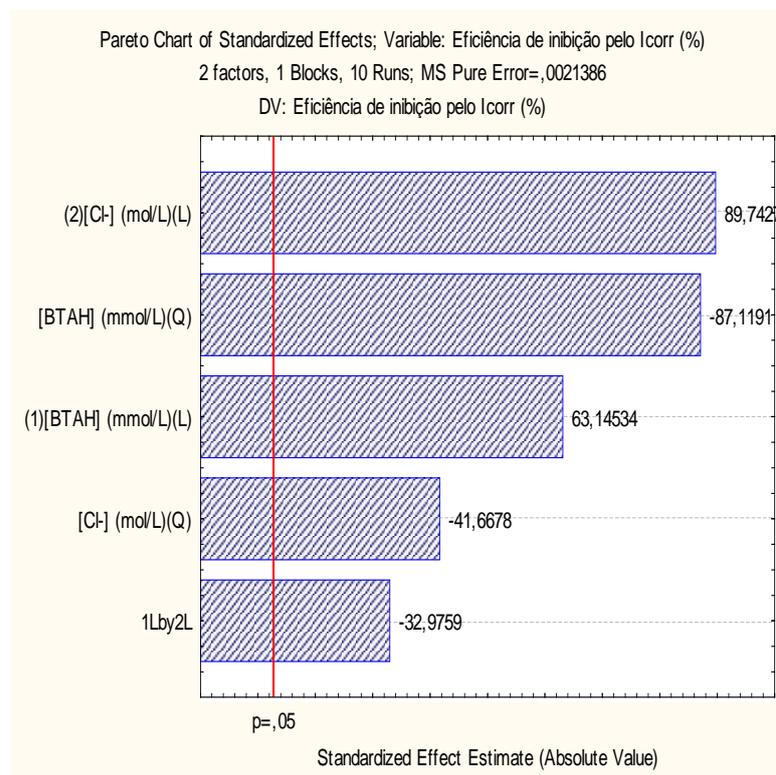


Figura 6 – Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a variável Eficiência de Inibição

Na Figura 6, verifica-se que o componente linear das concentrações de BTAH e de Cl^- exercem influência positiva sobre a eficiência de inibição, ou seja, um aumento na concentração de BTAH ou de Cl^- ocasiona um aumento na eficiência de inibição. O componente quadrático das concentrações de BTAH e de Cl^- exerce influência negativa, assim como a variação linear simultânea das concentrações de BTAH e de Cl^- . A Tabela 4 apresenta a estimativa dos efeitos para eficiência de inibição.

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores e pode ser representado pela equação (1). Substituindo os respectivos valores codificados dos coeficientes, tem-se a equação (6) do modelo quadrático ajustado.

$$E.I. = 99,27 + 1,03x_1 + 1,47x_2 - 1,89x_1^2 - 0,90x_2^2 - 0,76x_1x_2 \quad (6)$$

x_1 equivale à concentração de BTAH, x_2 corresponde à concentração de Cl^- , x_1x_2 é a interação entres os fatores x_1 e x_2 , b_i são os coeficientes.

A análise de variância (ANOVA) mostra que a percentagem de variação explicada pelo modelo é igual a 80 %. O resultado deste modelo é representado pela superfície de resposta, mostrada na Figura 7, onde é possível verificar a influência positiva do aumento das concentrações de BTAH e de Cl^- na eficiência de inibição.

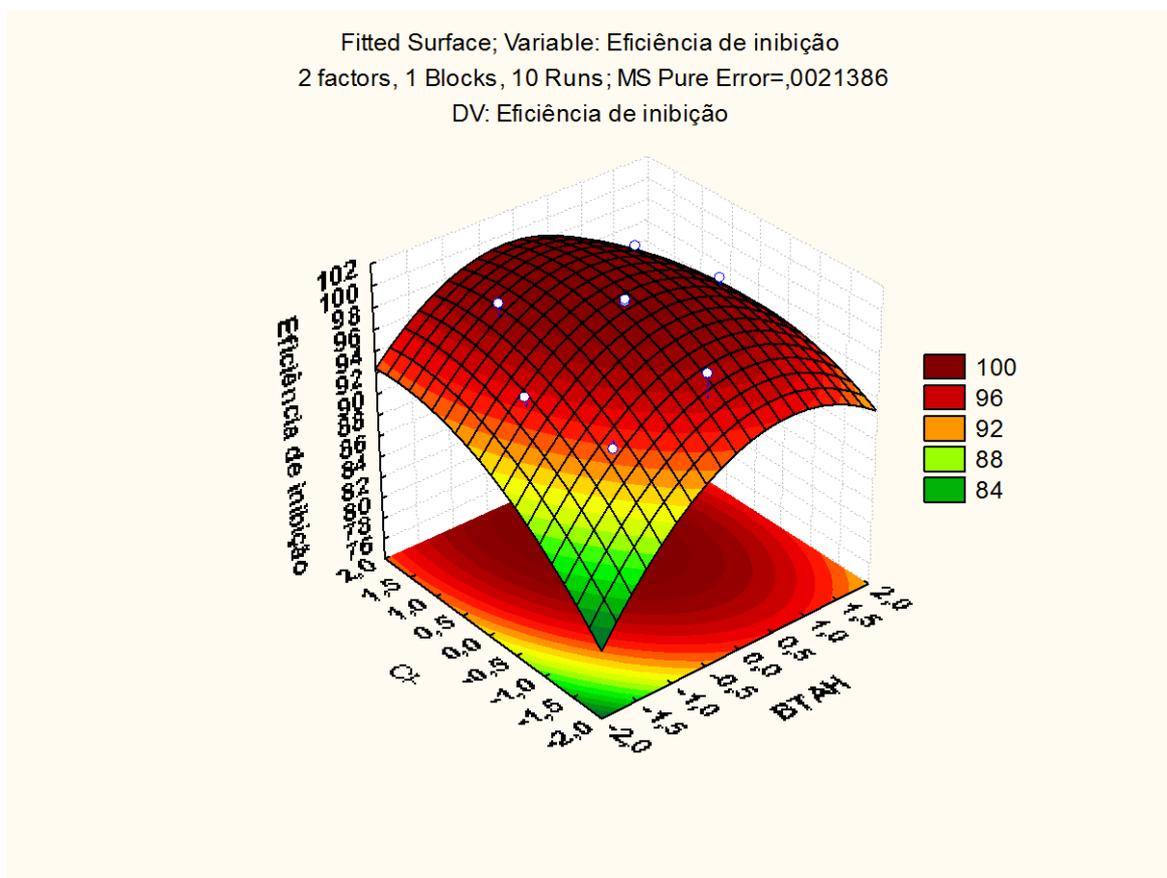


Figura 7 - Superfície de resposta para E_f em função da [BTAH] e da [Cl⁻]

Conclusão

Em todos os experimentos de impedância realizados houve um aumento no módulo de impedância comparando-os aos seus respectivos brancos, mostrando que o processo corrosivo foi reduzido devido a presença do inibidor. O maior módulo de impedância ($7,40E+06$ ohm) foi obtido nas condições do experimento 6 ([BTAH]= 16,2 mmol/L e [Cl⁻] = 0,60 mol/L).

Nos ensaios de polarização observou-se que todos os experimentos apresentaram densidades de corrente de corrosão menores do que os respectivos brancos, gerando elevadas eficiências de inibição. A maior eficiência de inibição (99,71%) foi obtida nas condições do experimento 10 ([BTAH]= 12,0 mmol/L e [Cl⁻] = 0,60 mol/L). Tais resultados demonstram o efeito protetor do benzotriazol.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago, Lilian F. Senna e Aderval S. Luna agradecem também ao Programa Prociência.

Referências bibliográficas

- (1) JESUS, A. C. N. **Estudo dos parâmetros: teor de NaCl e acabamento Superficial, na resistência à corrosão por pite em tubos de cobre.** 2008. 96 p. Dissertação (Mestrado de tecnologia Nuclear - Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- (2) TROMANS, D., Aqueous Potential-pH Equilibria in Copper-Benzotriazole Systems, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 121-128, March 1998.
- (3) BIERWAGEN, T.J., SHEDLOSKY, T.J., STANEK, K. Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture. **Progress in organic Coatings**, v.48, n. 2, p.289-296, Dec. 2003.
- (4) COTTON, J. B; DUGDALE, I. An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole. **Corrosion Science**, v. 3, n. 2, p. 69-74, Jan. 1963.
- (5) SHERIF, E. M.; ERASMUS, R.M.; COMINS, J.D. Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n.1, p. 470-477, July 2007.
- (6) KEAR, G.; BARKER., B. D; WALSH, F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review. **Corrosion Science**, v.46, n. 1, p. 109-135, Jan.2004.
- (7) SHAMY, A.M., SHERIF; E.M., RAMLA, M.M.; NAZHAWY, A.O. E. 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, n.2-3, p. 231-239, April 2007.