

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## **Avaliação de 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-tiodiazol como inibidor de corrosão para bronze em água de chuva.**

Dalva Cristina Baptista do Lago<sup>a</sup>, Lilian Ferreira de Senna<sup>b</sup>, Aderval Severino Luna<sup>c</sup>, Eliane D'Elia<sup>d</sup>, Barbara Teixeira de Souza<sup>e</sup>

### **Abstract**

The bronze used in monuments suffers, as time passes, corrosive effects that can be accelerated by its exposure to rainwater. In order to avoid this phenomenon, several studies seek to evaluate the effectiveness of corrosion inhibitors, here used as a pretreatment. Nowadays there is a great concern with the formulations of corrosion inhibitors, considering the rules and procedures adopted by environmental control agencies. In this work, 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-thiadiazole (AMT) has been reported as bronze pretreatment for subsequent exposure to artificial rainwater. The methodology consisted in Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments, where specimens of bronze pretreated with AMT solution in different concentrations and immersion times were immersed in artificial rainwater. Statistical analysis of the results showed that only the linear variation of the AMT concentration or the immersion time had significant and positive statistical influence on the impedance module. The highest value of impedance modulus was observed when the bronze was pretreated with 12 mmol/L of AMT for 271 min, due to the formation of more protective films on the surface of bronze.

**Keywords:** bronze, AMT, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, experimental design.

### **Resumo**

O bronze usado em monumentos sofre, com o decorrer do tempo, efeitos corrosivos que podem ser acelerados por sua exposição à água de chuva. Para evitar esse fenômeno, vários estudos buscam avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, que foram aqui empregados como um pré-tratamento. Atualmente existe uma grande preocupação com as formulações de inibidores de corrosão, tendo em vista as normas e os procedimentos adotados pelas agências de controle ambiental. No presente trabalho, 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-tiodiazol (AMT) foi avaliado como pré-tratamento para bronzes, com posterior exposição em água de chuva artificial. A metodologia empregada consistiu em experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, onde corpos de prova de bronze, previamente tratados em solução aquosa de AMT em diferentes concentrações e tempos de imersão, foram imersos em solução de água da chuva artificial. A análise estatística dos resultados mostrou que somente as variações lineares da concentração de AMT ou do tempo prévio de imersão exerceram influência estatística significativa e positiva no

<sup>a</sup>DSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup>DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup>DSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>d</sup>DSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

<sup>e</sup>Aluna de graduação, Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

módulo de impedância. O maior valor de módulo de impedância foi observado quando o bronze foi pré-tratado com 12 mmol/L de AMT durante 271 min, decorrente da formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze.

**Palavras-chave:** bronze, AMT, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica, planejamento experimental.

## Introdução

---

O bronze é uma liga metálica que é composta basicamente de 95% m/m de cobre e 5% m/m de estanho, tendo em menor quantidade outros elementos como níquel, fósforo, chumbo, alumínio, zinco, entre outros. O estanho aumenta a resistência e dureza do bronze se comparado ao cobre puro, e os outros elementos o enriquecem, dando ao bronze características superiores ao cobre. A principal utilização do bronze está em monumentos e estes possuem um caráter não só decorativo, mas também cultural para a sociedade (1). O efeito corrosivo que estes monumentos sofrem, principalmente por estarem expostos à atmosfera, pode levar a perdas culturais. Por isso, inibidores de corrosão têm sido estudados com intuito de minimizar este fenômeno garantindo-os uma maior durabilidade.

A literatura indica que alguns triazóis, tetrazóis, tiodiazóis, entre outros, são eficazes no reforço da proteção de pátinas artificiais em bronze (2). Entre os tiodiazóis, destaca-se o 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiodiazol (AMT), que produz filmes na superfície metálica capazes de retardar a corrosão de superfícies de cobre com pátinas, sendo empregado também para evitar a corrosão por crêvice do cobre (2). O filme formado na superfície de bronze pode ser composto por um complexo metálico,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obtido da reação do AMT com o bronze em meio ácido oxidante, ou por apenas AMT (3).

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento do AMT como pré-tratamento de bronzes, para posterior avaliação do filme formado, por espectroscopia de impedância eletroquímica, em água de chuva artificial. A fim de avaliar a influência da variação da concentração de AMT e do tempo prévio de imersão no módulo de impedância foi empregado um planejamento composto central.

## Metodologia

---

Corpos de prova de bronze (95 % m/m Cu e 5 % m/m Sn) foram lixados com lixas d'água de granulometria de 100 mesh a 600 mesh, e em seguida lavados com água destilada e secos. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a um pré-tratamento, que consistiu na imersão dos mesmos em solução aquosa de AMT, cuja concentração e tempo de imersão são mostrados na Tabela 1, a qual se refere à matriz de experimentos do planejamento composto central. Após o pré-tratamento, os corpos de prova foram novamente lavados com água destilada, secos e submetidos a ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em solução de água de chuva artificial (pH = 5,8 e condutividade = 48,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), cuja composição química, adaptada de Melo (4), é apresentada na Tabela 2. Empregou-se uma célula de três eletrodos tendo o bronze pré-tratado como eletrodo de trabalho, platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Os ensaios de EIE foram conduzidos em um

potenciostato/galvanostato modelo *Autolab* PGSTAT 302 N, com amplitude de sinal de 10 mV e faixa de frequência de  $10^5$  Hz a  $10^{-3}$  Hz, após a estabilização do potencial de circuito aberto.

**Tabela 1 – Matriz de experimentos do planejamento composto central**

| Experimento | Valores codificados |       | Valores reais                 |
|-------------|---------------------|-------|-------------------------------|
|             | [AMT]               | Tempo | Condições do pré-tratamento   |
| 1           | -1                  | -1    | 9,0 mmol/L de AMT (90 min)    |
| 2           | 1                   | -1    | 15,0 mmol/L de AMT (90 min)   |
| 3           | -1                  | 1     | 9,0 mmol/L de AMT (240 min)   |
| 4           | 1                   | 1     | 15,0 mmol/L de AMT (240 min)  |
| 5           | -1,41               | 0     | 7,77 mmol/L de AMT (165 min)  |
| 6           | 1,41                | 0     | 16,23 mmol/L de AMT (165 min) |
| 7           | 0                   | -1,41 | 12,0 mmol/L de AMT (59 min)   |
| 8           | 0                   | 1,41  | 12,0 mmol/L de AMT (271 min)  |
| 9           | 0                   | 0     | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)  |
| 10          | 0                   | 0     | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)  |
| 11          | 0                   | 0     | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)  |

**Tabela 2 – Composição da água de chuva artificial**

| Sais   | Concentração (mg/L) |
|--|---------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 1,7                 |
| $\text{K}_2\text{SO}_4$                              | 0,5                 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                             | 1,9                 |
| KCl  | 0,4                 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 1,1                 |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$            | 1,3                 |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                               | 1,2                 |
| NaCl   | 1,8                 |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1,6                 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,8                 |

A análise estatística dos dados foi realizada empregando-se o programa *Statistica for Windows*, versão 7.0.

## Resultados e discussão

Segundo Bierwagen e colaboradores (5), a faixa de baixa frequência do diagrama de EIE refere-se ao comportamento da interface em termos de propriedades anti-corrosivas. Nesse sentido, a Tabela 3 mostra os resultados do módulo de impedância ( $|Z|$ ) na frequência de 0,01 Hz dos

experimentos realizados sem e com pré-tratamento com AMT. Observa-se na Tabela 3 que maiores valores de  $|Z|$  são obtidos nos experimentos com pré-tratamento com AMT, indicando que o pré-tratamento com AMT aumentou a proteção do bronze contra a corrosão em água de chuva artificial. Esse comportamento deve-se, provavelmente, à formação de um filme polimérico de Cu-AMT na superfície do bronze após a imersão na solução de AMT (6), pois AMT atua como um ligante bidentado através do átomo de nitrogênio do grupo amina e do átomo de nitrogênio próximo ao anel, o que propicia a formação de complexos estáveis com íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , oriundos da corrosão do bronze (6). Resultados semelhantes foram obtidos por D. C. B. do Lago e colaboradores (7) no estudo do pré-tratamento do bronze com solução de AMT/EtOH e posterior avaliação por EIE em água de chuva artificial, e por Blajiev e Hubin no estudo da eficiência de AMT como inibidor de corrosão para cobre em solução de NaCl 0,5 mol/L (8).

**Tabela 3 – Módulo de impedância ( $|Z|$ ) na frequência de 0,01 Hz.**

| <b>Experimento</b> | <b>Condição (pré-tratamento)</b> | <b><math> Z </math> em 0.01 Hz</b> |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Branco             | -----                            | 7,19E+04                           |
| 1                  | 9,0 mmol/L de AMT (90 min)       | 4,68E+05                           |
| 2                  | 15,0 mmol/L de AMT (90 min)      | 2,65E+06                           |
| 3                  | 9,0 mmol/L de AMT (240 min)      | 2,42E+06                           |
| 4                  | 15,0 mmol/L de AMT (240 min)     | 3,19E+06                           |
| 5                  | 7,77 mmol/L de AMT (165 min)     | 1,57E+05                           |
| 6                  | 16,23 mmol/L de AMT (165 min)    | 4,87E+06                           |
| 7                  | 12,0 mmol/L de AMT (59 min)      | 1,80E+06                           |
| 8                  | 12,0 mmol/L de AMT (271 min)     | 6,86E+06                           |
| 9                  | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)     | 3,32E+06                           |
| 10                 | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)     | 2,41E+06                           |
| 11                 | 12,0 mmol/L de AMT (165 min)     | 3,54E+06                           |

A Figura 1 apresenta os diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para as condições dos experimentos 5, 6 e 9 da Tabela 1, e sem tratamento prévio (branco), nos quais é avaliada a influência da concentração de AMT no módulo de impedância. Analisando a Figura 1 observa-se que o  $|Z|$  sofre um aumento com a concentração de AMT.

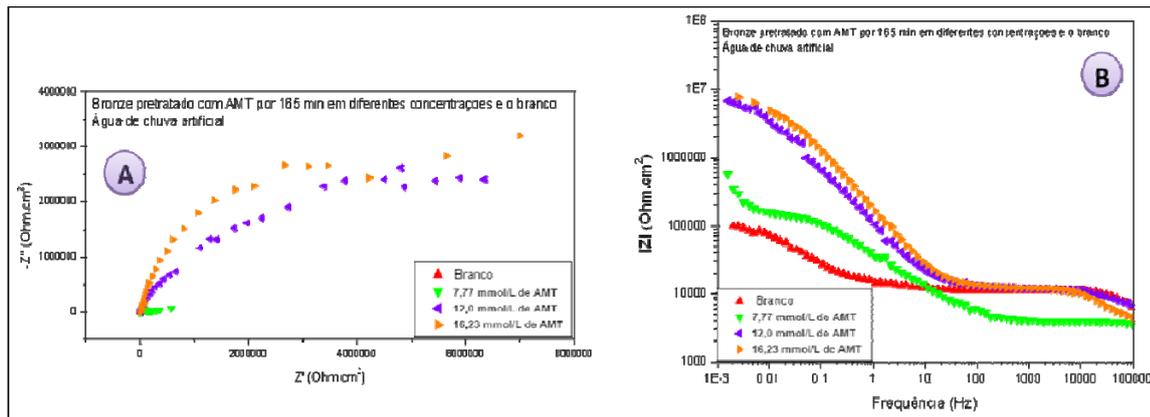


Figura 1 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para o bronze pré-tratado em diferentes concentrações de AMT (0 mmol/L (branco); 7,77 mmol/L; 12,0 mmol/L e 16,23 mmol/L)

A influência da variável tempo de imersão prévia no módulo de impedância pode ser avaliada na Figura 2, onde são apresentados os diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para as condições dos experimentos 7, 8 e 9 da Tabela 1, e sem tratamento prévio (branco).

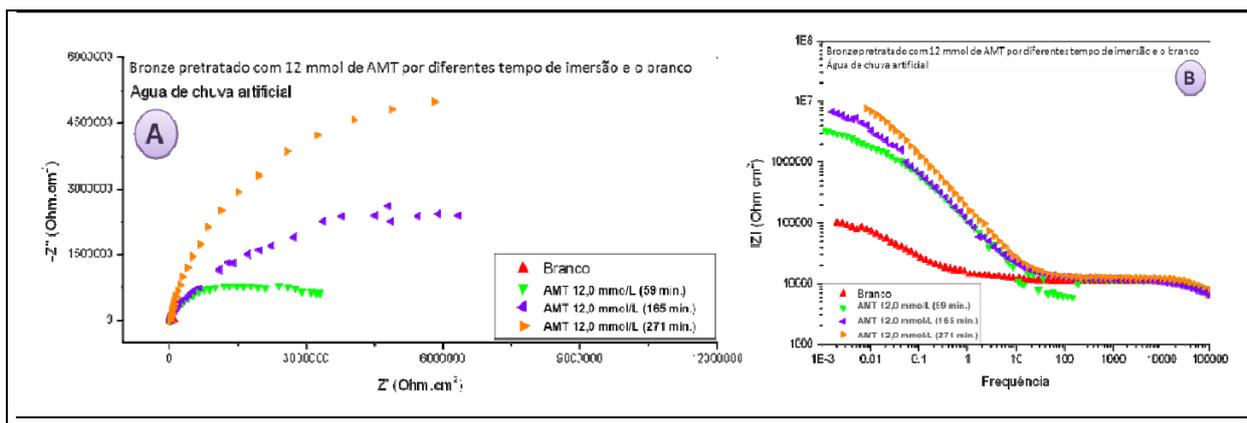


Figura 2 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para o bronze pré-tratado em solução de AMT (12,0 mmol/L) com diferentes tempos de imersão (59 min, 165 min e 271 min) e sem pré-tratamento

Analisando a Figura 2 observa-se que o  $|Z|$  sofre um aumento com o tempo de imersão na etapa prévia de imersão do corpo de prova em solução de AMT.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 1 e 2, onde foi avaliado apenas um parâmetro; os experimentos que apresentariam o maior  $|Z|$  seriam o 6 e o 8, respectivamente. Contudo, quando se verifica a influência destas variáveis (concentração de AMT e tempo de imersão) em conjunto, o experimento 8 é o que obteve um maior valor de módulo de impedância ( $6860 \text{ } \kappa\Omega.\text{cm}^2$ ), decorrente da formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze, conforme mostra a Tabela 3.

Na Figura 3 são apresentados os diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para o experimentos 8 e branco da Tabela 3.

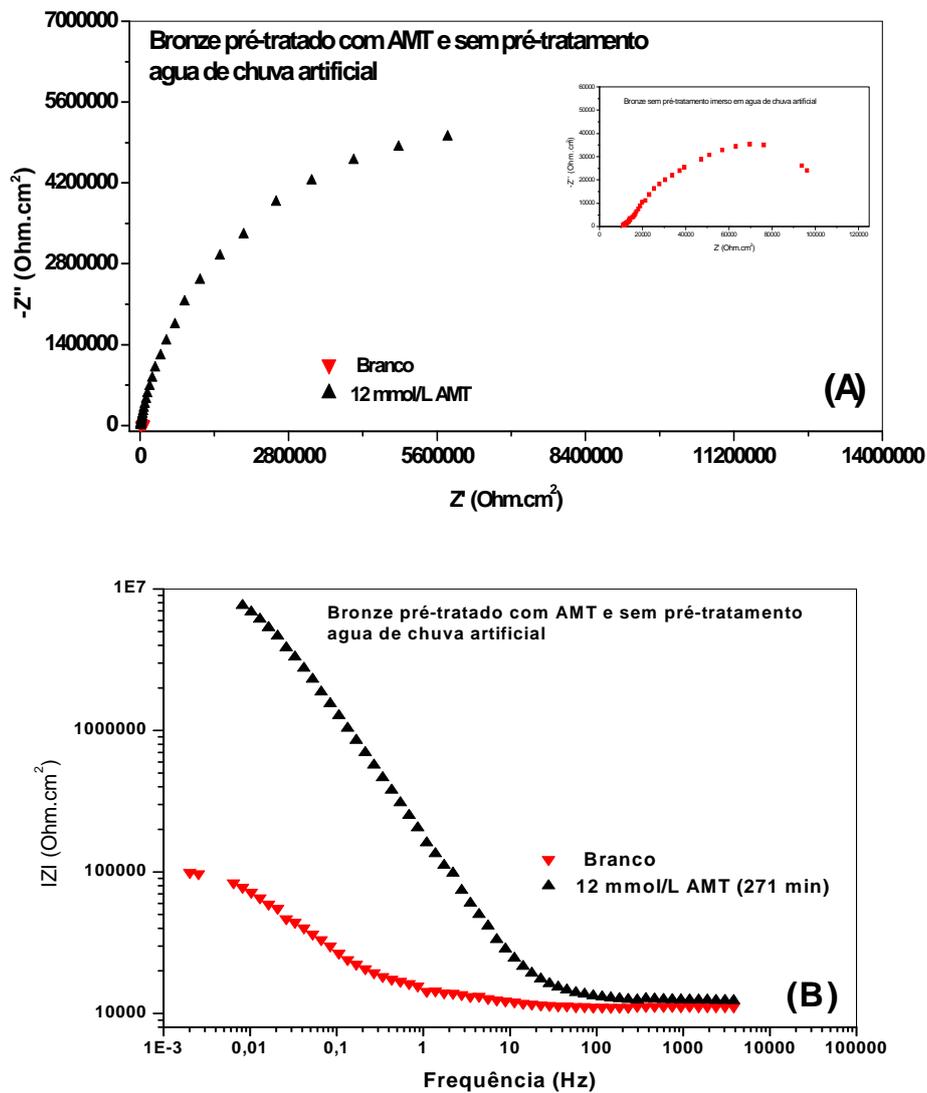
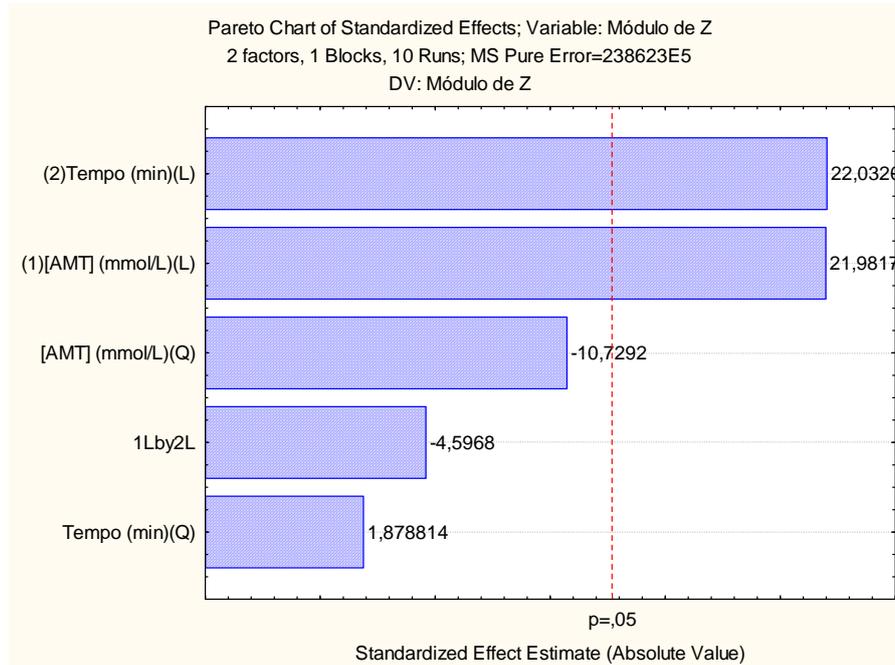


Figura 3 – Diagramas de Nyquist (A) e de Bode (B) para o experimento 8: bronze pré-tratado em solução de AMT (12,0 mmol/L e 271 min) e sem pré-tratamento (branco)

A influência das variáveis estudadas (concentração de AMT e tempo prévio de imersão) no módulo de impedância também pode ser observada no diagrama de Pareto (Figura 4). O diagrama de Pareto 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.



**Figura 4 – Diagrama de Pareto para a variável de resposta  $|Z|$**

Verifica-se que os componentes lineares das variáveis de entrada concentração de AMT ( $x_1$ ) e tempo de imersão ( $x_2$ ) exercem influência estatística significativa no módulo de impedância ( $|Z|$ ), sendo esta influência positiva sobre o  $|Z|$ , isto é, um aumento na concentração de AMT ou no tempo de imersão da etapa prévia, ocasiona a formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze.

A análise de variância (ANOVA) mostra que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é igual a 78,53%. O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores. Substituindo os respectivos valores codificados dos coeficientes dos termos significativos ( $p < 0,05$ ), tem-se a equação (1) do modelo quadrático ajustado.

$$\hat{y} = 3439579 + 1202324 x_1 + 1205077 x_2 \quad (1)$$

Onde  $\hat{y}$  é o módulo de impedância ( $|Z|$ ),  $x_1$  e  $x_2$  representam valores codificados da concentração de AMT e do tempo de imersão, respectivamente. Conforme foi visto no diagrama de Pareto, pode-se observar na equação (1) a influência estatística positiva de  $x_1$  e  $x_2$  sobre o  $|Z|$ .

O resultado do modelo estudado pode também ser representado pela superfície de resposta, mostrada na Figura 5, na qual são observados os principais efeitos da variação da concentração de AMT e do tempo de imersão sobre o módulo de impedância. Verifica-se que maiores valores de módulo de impedância são observados em maiores tempos de imersão. De fato, observa-se pelo diagrama de Pareto (Figura 4) e pela equação (1) que, entre as variáveis estudadas, a variável tempo de imersão ( $x_2$ ) é que mais influenciou estatisticamente o módulo de impedância.

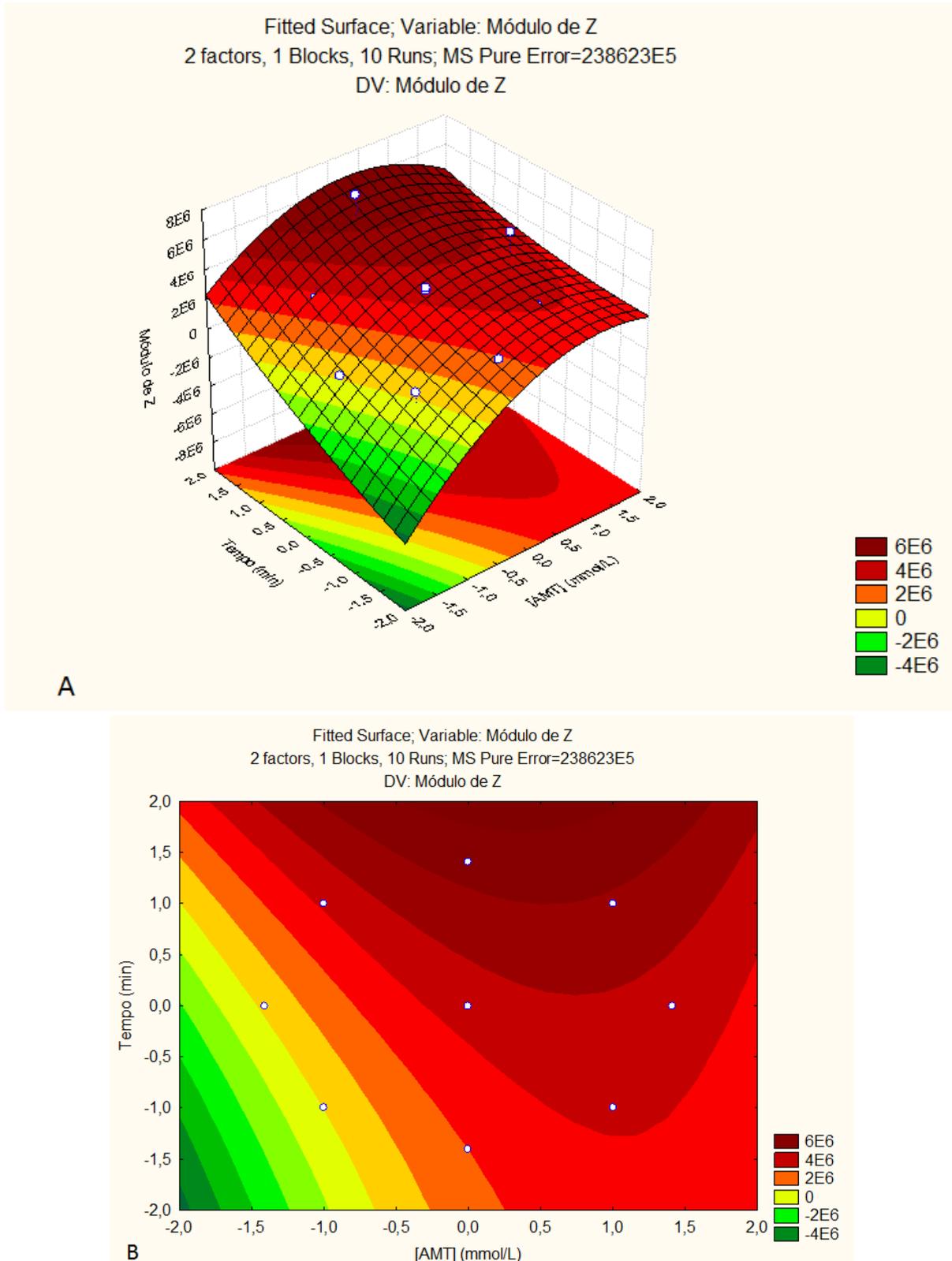


Figura 5 - Superfícies de resposta para o módulo de impedância em função da concentração de AMT e do tempo de imersão, em 3D (A) e em 2D (B)

## Conclusões

O estudo do pré-tratamento do bronze com solução de AMT, e posterior avaliação do efeito protetor conferido à superfície por espectroscopia de impedância eletroquímica em água de chuva artificial, mostrou que na presença de AMT, maiores valores de impedância foram obtidos, quando comparados com os dos ensaios na sua ausência (branco), indicando que o pré-tratamento com AMT é importante para inibir o processo de corrosão do bronze em água de chuva artificial.

As condições do experimento 8 (12 mmol/L AMT e 271 min de imersão), foram as que conduziram ao maior valor de módulo de impedância ( $6860 \kappa\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), decorrente da formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze.

A análise estatística dos resultados mostrou, com 95% de confiança, que somente as variações lineares da concentração de AMT ou do tempo de imersão exerceram influência estatística significativa no módulo de impedância, sendo esta influência positiva. Isto indica que um aumento na concentração de AMT ou no tempo de imersão do bronze propiciou a formação de filmes mais protetores sobre a superfície do bronze.

### **Agradecimentos**

---

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

### **Referências bibliográficas**

---

- (1) FONTINHA, I.; SALTA, M. Corrosão e conservação de estátuas de liga de cobre. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v.27, n.3, p.87-94, Set. 2008.
- (2) BALBO, A.; CHIAVARI, C.; MARTINI, C.; MONTICELLI, C. Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes. **Corrosion Science**, v. 59, p. 204–212, Mar. 2012.
- (3) JUNIOR, J. C. D. F.; BELLIS, V.M.; LINS, V.F.C.; SOUZA, L.A.C. A Note on the Products of the Reaction of AMT with Bronze and with Three Corrosion Products of Bronze. **Studies in Conservation**, v. 52, p. 147-153, Jul. 2005.
- (4) ZAMBONI, W. M. Precipitation chemistry in the coast of metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 235-242, Sept. 2001.
- (5) BIERWAGEN, G.; SHEDLOSKEY, T. J.; STNEK, K. Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 289-296, Jul. 2003.
- (6) YING, LI; HAITAO, FU; YIFAN, Z. Study on inhibiting behavior of AMT on bronze in 5 % citric acid solution. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 407-411, 2003.
- (7) LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. de Senna; SOARES, E. C. S., SILVA, L. F., FERNANDES, D. S., LUNA, A. S., D'ELIA, E. The use of experimental design for the study of the corrosion of bronze pretreated with AMT in artificial Rainwater. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1289-1295, May 2013.
- (8) BLAJIEV, O.; HUBIN, A. Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2761-2770, Apr. 2004.