

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).

Comportamento de cisteína como inibidor de corrosão para cobre em meio ácido

Tuanny Rodrigues Coqui^a,

Lilian Ferreira de Senna^b, Aderval Severino Luna^c, Eliane D'Elia^d, Dalva Cristina Baptista do Lago^c

Abstract

Copper is a metal used in pipes of heating and cooling systems. The formation of corrosion products is frequent in these kinds of pipes. The removal of the corrosion products is generally facilitated by using acidic solutions. However, it also accelerates the metal corrosion. Corrosion inhibitors are used to prevent this damage to copper. This study evaluated the effect of cysteine as a corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid (H₂SO₄) medium by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and weight loss tests. EIS assays were performed with copper specimens immersed in a 0.50 mol/L H₂SO₄ solution, in the absence and presence of cysteine (10⁻⁶ mol/L to 10⁻² mol/L cysteine) at room temperature. The temperature effect on cysteine inhibitory effect was studied by weight loss tests immersing the copper specimen in a 0.50 mol/L H₂SO₄ solution, in the absence and presence of 10⁻³ mol/L cysteine for 6 hours and varying the temperature from 25 °C to 55 °C. The EIS results showed that the increase in cysteine concentration resulted in an even better protective film for the copper surface. Additionally, the weight loss tests showed a decrease in the inhibition efficiency with increasing temperature and an increase in activation energy in the presence of cysteine, indicating that a physisorption process took place between cysteine and the metal surface.

Keywords: copper, cysteine, sulfuric acid, impedance, adsorption.

Resumo

O cobre é um metal usado em tubulações de sistemas de aquecimento e resfriamento. A formação de produtos de corrosão em tubulações desse tipo é frequente. A remoção desses produtos de corrosão é geralmente facilitada pelo uso de soluções ácidas. Contudo, isso também acelera a corrosão do metal. Inibidores de corrosão são usados para evitar esse dano ao cobre. Este trabalho avaliou a ação inibidora da cisteína na corrosão do cobre em meio de ácido sulfúrico (H₂SO₄) através de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e ensaios de perda de massa variando a temperatura. Os ensaios de EIE foram realizados com corpos de prova de cobre imersos em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L na ausência e presença de cisteína (10⁻⁶ mol/L a 10⁻² mol/L de cisteína). O efeito da temperatura na ação inibidora da cisteína foi estudado através de ensaios de perda de massa, que consistiram na imersão do cobre em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L, na ausência e presença de 10⁻³ mol/L de cisteína, por 6 horas, variando-se a temperatura de 25 °C a 55 °C. Os resultados dos EIE mostraram que um aumento na concentração de cisteína propiciou a formação de filmes mais protetores sobre a superfície do cobre. Os ensaios de perda de massa mostraram uma diminuição na

^aAluna de graduação, Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^bDSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^cDSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^dDSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

^eDSc., Professor Associado - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

eficiência de inibição com o aumento na temperatura, e um aumento na energia de ativação na presença de cisteína, indicando que houve um processo de fisissorção da cisteína sobre a superfície do metal.

Introdução

O uso de cobre em tubulações de sistemas de aquecimento e resfriamento é uma prática comum devido às características do cobre referentes à condução térmica. Entretanto, a formação de produtos de corrosão na superfície desses equipamentos causa uma redução na troca térmica do equipamento, sendo, portanto um fenômeno indesejável. Para a retirada de depósitos de corrosão da superfície dessas tubulações são utilizadas soluções ácidas. No entanto, essas soluções, além de retirarem os produtos de corrosão formados com o tempo, acabam ocasionando também ataques na superfície do cobre (1).

Uma alternativa largamente usada para retardar esse efeito destrutivo causado sobre o metal durante o processo de lavagem ácida é o emprego de inibidores de corrosão. Atualmente esses inibidores são escolhidos com o intuito de não causar nenhum prejuízo ao ambiente e a saúde humana, sendo, portanto selecionados os ambientalmente amigáveis.

Aminoácidos vêm sendo largamente estudados na ação inibidora da corrosão de materiais metálicos, pois além de serem substâncias biodegradáveis, são compostos orgânicos que possuem heteroátomos que favorecem a adsorção sobre a superfície metálica. A cisteína ($\text{HSCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$) é largamente empregada como inibidor de corrosão, não somente para o cobre e suas ligas (2-5), como também para outros metais (6-11), e tem se mostrado eficiente no que tange à diminuição da taxa de corrosão em diferentes meios.

Neste trabalho, foi avaliado o aminoácido cisteína, como inibidor de corrosão para o cobre em meio de ácido sulfúrico, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de perda de massa.

Metodologia

Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Corpos de prova de cobre eletrolítico, embutidos em resina, foram lixados em lixa d'água de 100 mesh a 600 mesh, devidamente lavados e secos. Em seguida foram imersos em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e presença de diferentes concentrações de cisteína (10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L e 10^{-2} mol/L). Após a estabilização do potencial de circuito aberto, foram realizados ensaios de EIE, empregando-se uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: cobre eletrolítico como eletrodo de trabalho, eletrodo de sulfato saturado como eletrodo de referência e platina como contra-eletrodo. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N variando-se a frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz, e amplitude de 10 mV (rms).

Ensaio de perda de massa (efeito da temperatura)

Estudos anteriores realizados por este grupo de pesquisa mostraram, pelos ensaios de polarização potenciodinâmica do cobre imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e presença de diferentes concentrações de cisteína (10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L e 10^{-2} mol/L), que houve um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de cisteína. Entretanto,

não houve um aumento muito acentuado na eficiência de inibição (E.I.) quando se aumentou a concentração de cisteína de 10^{-3} mol/L (E.I. = 98,57 %) para 10^{-2} mol/L (E.I. = 99,30 %). Assim sendo, optou-se por realizar os ensaios de perda de massa, descritos a seguir, com o cobre imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L contendo 10^{-3} mol/L de cisteína.

O efeito da temperatura foi estudado através de ensaios de perda de massa, onde corpos de prova de cobre eletrolítico foram inicialmente submetidos à mesma etapa de tratamento superficial mencionada nos ensaios de EIE. Em seguida, as massas dos corpos de prova foram determinadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg e imersas em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e presença de 10^{-3} mol/L de cisteína por 6 horas, em banho-maria, em diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C). Após esse período, os corpos de prova foram retirados, lavados, secos com jato de ar frio e as massas foram novamente determinadas. A taxa de corrosão (W) e a eficiência de inibição (E.I.) foram determinadas empregando-se as equações (1) e (2), respectivamente.

$$W = \frac{(m_i - m_f)}{A \times t} \quad (1)$$

Onde:

W = taxa de corrosão (g/(cm².h))

m_i = massa inicial do corpo de prova (g)

m_f = massa final do corpo de prova (g)

A = área do corpo de prova (cm²)

t = tempo de imersão (h)

$$E.I. (\%) = \frac{(W - W')}{W} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

E.I. = eficiência de inibição (%)

W = taxa de corrosão obtida na ausência de cisteína (g/cm².h)

W' = taxa de corrosão obtida na presença de cisteína (g/cm².h)

Resultados e discussão

Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 1 apresenta os diagramas de Nyquist do cobre imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e na presença de cisteína. Observa-se na Figura 1 que maiores valores de impedância são obtidos quando o cobre foi imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na presença de cisteína.

Estes resultados indicam que a cisteína conferiu uma maior proteção contra a corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol/L. Esta proteção pode estar relacionada à adsorção da cisteína sobre a superfície do cobre. Segundo Helal e colaboradores (12), em soluções neutras e ácidas, a molécula de aminoácido é adsorvida através do grupamento NH_3^+ , presente na molécula do aminoácido, na superfície do eletrodo (nas regiões catódicas), havendo uma redução na velocidade da reação catódica, e conseqüentemente, na taxa de corrosão do cobre (12). Aminoácidos que possuam o grupamento 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 (13).

Na Figura 1 verifica-se ainda, um aumento no semicírculo do arco capacitivo com o aumento da concentração de cisteína. Um maior efeito protetor é conferido ao cobre quando são adicionados 10^{-2} mol/L de cisteína. D'Elia *et al.* (14) estudaram o efeito da cisteína (10^{-7} mol/L – 10^{-2} mol/L) na dissolução anódica do eletrodo de disco rotatório de cobre (a 1000 rpm) em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Os resultados indicaram que um filme com propriedades inibidoras é formado na presença de 10^{-3} mol/L e 10^{-2} mol/L de cisteína, que foi atribuído à formação de um complexo Cu(I)-cisteína.

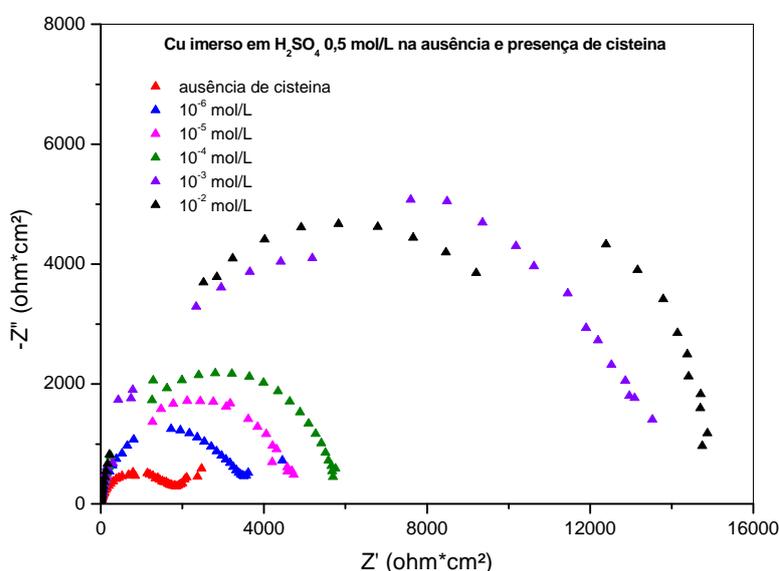


Figura 1 - Diagramas de Nyquist do Cu imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na presença e ausência de cisteína

Segundo Bierwagen e colaboradores (15), a faixa de baixa frequência do diagrama de EIE refere-se ao comportamento da interface em termos de propriedades anti-corrosivas. Nesse sentido, a Figura 2 mostra os resultados do módulo de impedância ($|Z|$) na frequência de 0,01 Hz dos experimentos realizados com cobre imerso em H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e presença de cisteína. Observa-se na Figura 2 que à medida que a concentração de cisteína aumenta, tem-se um aumento gradativo do $|Z|$. Isso ocorre porque elevadas concentrações de inibidor fornecem ao cobre uma maior resistência à corrosão, enquanto que na ausência do mesmo o metal encontra-se mais sensível a esse ataque. O maior efeito protetor é conferido à superfície do cobre quando na presença de 10^{-2} mol/L de cisteína. Barouni *et al.* (16) estudaram o comportamento da cisteína (10^{-5} mol/L a 10^{-2} mol/L) como inibidor de corrosão para cobre em solução de HNO_3 1 mol/L, empregando ensaios de EIE. Os resultados destes estudos mostraram também um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de cisteína, atingindo um valor de 73 % quando na presença de 10^{-2} mol/L de cisteína.

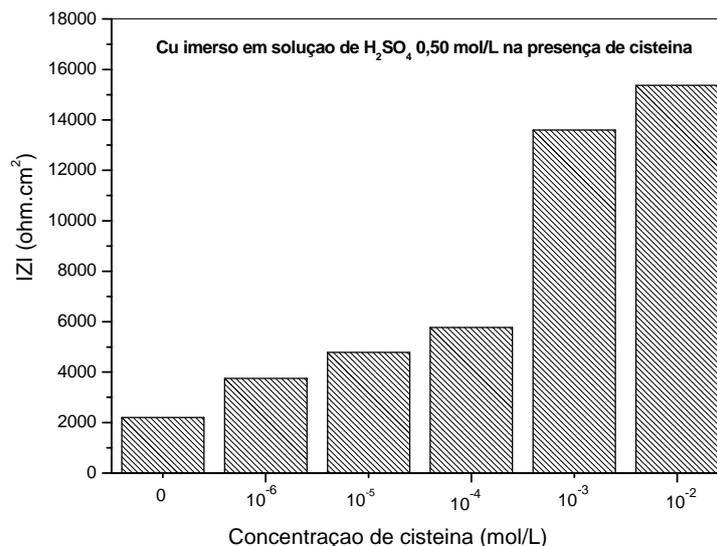


Figura 2 – Módulo de Z para cobre imerso em H₂SO₄ 0,50 mol/L na ausência e presença de cisteína

Ensaio de perda de massa (efeito da temperatura)

O efeito da temperatura na corrosão do cobre em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L, na ausência e presença de 10⁻³ mol/L de cisteína, após 6 h de imersão são apresentados na Tabela 1. Verifica-se na Tabela 1 que a taxa de corrosão do cobre em ambos os meios, sem e com cisteína, aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, a eficiência de inibição (E.I.) diminuiu com o aumento da temperatura, conforme mostra a Tabela 1 e a Figura 3.

Tabela 1 - Efeito da temperatura na corrosão do cobre em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L, na ausência e presença de 10⁻³ mol/L de cisteína, após 6 h de imersão

Temperatura		W _{corr} sem cisteína	W _{corr} com cisteína	E.I.
(°C)	(K)	g/(cm ² .h)	g/(cm ² .h)	(%)
25	298	1,98 x 10 ⁻⁵	2,55 x 10 ⁻⁶	87,12
35	308	2,55 x 10 ⁻⁵	7,32 x 10 ⁻⁶	71,29
45	318	5,98 x 10 ⁻⁵	3,68 x 10 ⁻⁵	38,46
55	328	8,51 x 10 ⁻⁵	5,93 x 10 ⁻⁵	30,32

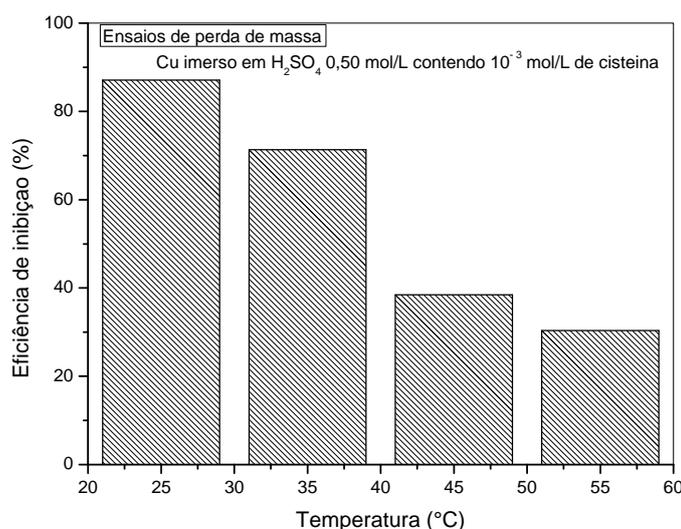


Figura 3 - Efeito da temperatura na eficiência de inibição de cobre imerso em H₂SO₄ 0,50 mol/L contendo 10⁻³ mol/L de cisteína

A energia de ativação aparente da corrosão do cobre na ausência e presença de cisteína em solução ácida foi determinada por um gráfico tipo Arrhenius, segundo a equação (3).

$$\log(W_{corr}) = -\frac{Ea}{2,303RT} + \log A \quad (3)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, Ea é a energia de ativação aparente, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases.

Os gráficos de Arrhenius ($\log W_{corr}$ versus $1/T$) para o cobre imerso em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L, na ausência e presença de 10⁻³ mol/L de cisteína, são mostrados na Figura 4.

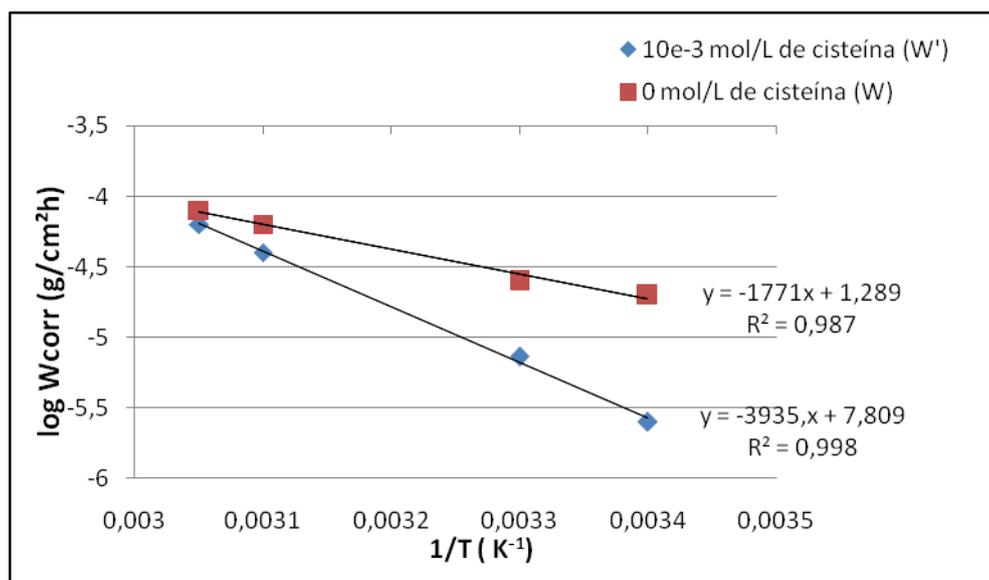


Figura 4 - Gráficos de Arrhenius para o cobre imerso em solução de H₂SO₄ 0,50 mol/L, na ausência e presença de 10⁻³ mol/L de cisteína

O coeficiente angular das retas apresentadas na Figura 4 corresponde ao termo $-Ea/2,303R$ da Equação (3). Igualando os respectivos valores dos coeficientes angulares a este termo, determinasse o valor de E_a . Assim sendo, a energia de ativação aparente obtida para o processo de corrosão na ausência de cisteína é igual a 33,91 kJ/mol, e igual a 75,34 kJ/mol na presença do inibidor. Esse aumento da energia de ativação quando na presença do inibidor pode ser atribuído à fisissorção da cisteína na superfície do cobre em meio de ácido sulfúrico, que é corroborado pela diminuição na eficiência de inibição com o aumento da temperatura.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de EIE e de perda de massa para o sistema cobre imerso em solução de H_2SO_4 0,50 mol/L na ausência e presença de cisteína pode-se concluir que:

- Nos ensaios de EIE há um aumento da resistência à corrosão ($|Z|$) à medida que se aumenta a concentração de cisteína, devido à formação de filmes mais protetores em elevadas concentrações de inibidor.
- Nos ensaios de perda de massa variando a temperatura, pode-se observar que com o aumento da temperatura há uma diminuição na eficiência de inibição, assim como um aumento da energia de ativação quando na presença de cisteína. Isso nos leva a concluir que se trata de um processo de fisissorção, onde a cisteína é adsorvida sobre a superfície do cobre em meio de ácido sulfúrico sem que haja nenhuma interação química entre o inibidor e a superfície do metal.
- Nas condições utilizadas neste trabalho, i.e., com eletrodo de cobre estacionário no potencial de circuito aberto, a interação da cisteína com a sua superfície é de natureza física, não formando desta forma o complexo Cu(I)-cisteína.

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) SATIPATI, A. K.; RAVINDRAM, P. V. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 352-359, Jun. 2008.
- (2) ZHANG, DA-QUAN, GAO, LI-XIN, ZHOU, GUO-DING. Inhibition of copper in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, 1081-1085, Jun.2005.
- (3) BADAWY, W. A., ISMAIL, K., M., FATHI, A. M. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4182-4189, Mar.2006.
- (4) BAROUNI, K., BAZZI, L., SALGHI, R., MIHIT M., HAMMOUTI, B., SLBOURINE, A., ISSAMI, S. El. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution. **Materials Letters**, v. 62 n. 19, p. 3325-3327, 2008.
- (5) ISMAIL, K.M. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 52, 7811-7819, Feb. 2007.

-
- (6) 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**, v. 225, p. 176-185, 2004.
 - (7) 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**, v. 51, p.134-138, May 2004.
 - (8) ÖZCAN, M., KARADAG, F., DEHRI, I. Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n.8, 1387-1392, Apr. 2008.
 - (9) ASHASSI-SORKHABI, H., GHASEMI, Z., SEIFZADEH, D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl + 1M H₂SO₄ solution. **Applied Surface Science**, 249, p.408-418, Jan. 2005.
 - (10) KIANI, M. A., MOUSAVI, M. F., GHASEMI, S., SHAMSIPUR, M., KAZEMI, S. H. Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v.50, p.1035-1045, 2008.
 - (11) GHASEMI, Z., TIZPAR, A. The inhibition of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, v. 252, p.3667-3672, 2006.
 - (12) 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**, v. 456, p.372-378, Feb. 2008.
 - (13) ISMAIL, K. M. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions. **Electrochimica Acta**, 52. p.7811-7819, Feb. 2007.
 - (14) D'ELIA, E., MATOS, J. B., PEREIRA, L. P., AGOSTINHO, S. M. L., BARCIA, O. E., CORDEIRO, G. G. O. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 570, p. 91-94, May 2004.
 - (15) BIERWAGEN, G.; SHEDLOSKY, T. J.; STNEK, K. Developing and testing a new Coatings, **Progress in Organic Coatings** v. 48, p. 289-296, Jul. 2003.
 - (16) BAROUNI, K., MIHIT, M., BAZZI, L., SALGHI, R., AL-DEYAB, S.S., HAMMOUTI, B., ALBOURINE, A. The Inhibited Effect of Cysteine Towards the Corrosion of Copper in Nitric Acid Solution. **The open Corrosion Journal**, v. 3, p. 58-63, 2010.