

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**ESTUDO DE AMINOÁCIDOS SULFURADOS COMO INIBIDORES
DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO AQUOSO DE
CLORETO**

Roger Almeida Gomes

**Dissertação de Mestrado submetida à
Comissão julgadora do Curso de Pós-
Graduação em Química Inorgânica da
Universidade Federal do Ceará, como um
dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Química Inorgânica**

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Fortaleza/Ceará

2008

Aos meus Pais e ao meu filho Kauan

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que tem proporcionado na minha vida.

Aos meus pais que lutaram muito na vida para que eu pudesse conquistar os meus objetivos.

Ao meu filho Kauan que é meu maior estímulo para que eu possa prosseguir em frente.

Ao prof. Pedro de Lima Neto pela oportunidade e confiança depositada em mim ao longo destes dois anos.

A todos os prof^{es}. do corpo docente do programa de pós-graduação em Química da UFC pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas.

Ao meu amigo Gustavo pela amizade e ajuda na obtenção das micrografias do trabalho.

Ao meu amigo Rafael e a todo grupo de eletroquímica e corrosão da UFC por todos os auxílios prestados e por todos os momentos de descontração durante esse período de dois anos.

Ao Programa de Química Inorgânica pela possibilidade de realizar este curso de Mestrado.

A CAPES pelo auxílio financeiro dado durante a realização do mestrado

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos de inibição de dois aminoácidos sulfurados (cisteína e metionina) como inibidores de corrosão do aço carbono 1010 em meio de cloreto. Foram utilizadas medidas gravimétricas e técnicas eletroquímicas, tais como polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foram investigados parâmetros que possam influenciar no desempenho dos aminoácidos, tais como concentração (10^{-2} – 10^{-5} M), pH (1 e 7), temperatura (5 – 60°C) e adição de aditivos (molibdato, tungstato e silicato). Um estudo do processo de adsorção também foi feito, sendo que a partir dele foram obtidos parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Adicionalmente, a caracterização morfológica da superfície do substrato foi feita por meio da microscopia eletrônica de varredura verificando a evolução dos produtos de corrosão com o tempo de imersão.

Os resultados mostraram que o pH é um fator importante no desempenho anticorrosivo dos aminoácidos devido as suas características. As medidas de impedância mostraram que ocorre somente um processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução, sendo que a eficiência aumenta com o tempo devido ao aumento de moléculas adsorvidas. O processo de adsorção dos aminoácidos na superfície do metal é exotérmico e espontâneo. As micrografias mostraram que na presença de aminoácidos o processo de corrosão do aço é retardado. Foi verificado que a cisteína forma um complexo solúvel com o metal enquanto que a metionina não apresentou esse fenômeno durante o mesmo período de tempo. Os compostos inorgânicos não proporcionam um efeito sinérgico aos aminoácidos, ou seja, não houve um aumento do desempenho dos mesmos.

Palavras Chaves: aminoácidos, inibidores, corrosão e impedância

ABSTRACT

This work aims to study the inhibition's effects of two sulfur amino acids (cysteine and methionine) as corrosion inhibitors of carbon steel 1010 in chloride medium. The study was carried out by gravimetric and electrochemical techniques, such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Parameters that might influence the performance of amino acids, such as concentration (10^{-2} - 10^{-5} M), pH (1 and 7), temperature (5 - 60 ° C) and addition of additives (molybdate, tungstate and silicate) were investigated. A study of the adsorption was also made, and that from it were obtained thermodynamic and kinetic parameters. Additionally, the surface morphology of the substrate was assessed by scanning electron microscopy to check the progress of the corrosion products with time of immersion.

The results showed that the pH is an important factor in the performance of amino acids because the anticorrosion characteristics. The impedance measures showed that occurs only a charge transfer process at the interface electrode / solution, and the efficiency increases with time due to the increase of adsorbed molecules. The process of adsorption of amino acids on the metal's surface is exothermic and spontaneous. The micrographs showed that in the presence of amino acids the corrosion process of steel is retarded. It was found that the cysteine forms a soluble complex with the metal while methionine did not present this phenomenon during the same period. The inorganic compounds do not provide a synergistic effect on amino acids, i.e., there weren't an increase in the performance of them.

Keywords: amino acids, inhibitors, corrosion and impedance

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. OBJETIVOS	12
2.1.1. Objetivo Geral.....	12
2.1.2. Objetivos Específicos	12
CAPÍTULO 3	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. Eletrodos utilizados e a célula eletroquímica	13
3.2. Preparação das soluções de trabalho	14
3.3. Ensaio de Perda de Massa	14
3.4. Medidas de potencial de circuito aberto.....	15
3.5. Polarização potenciodinâmica (PP).....	15
3.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	16
3.7. Estudo termodinâmico da adsorção.....	16
3.8. Espectroscopia de absorção UV-Vis	17
3.9. Caracterização morfológica	17

CAPÍTULO 4	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1. Perda de Massa.....	18
4.2. Potencial de circuito aberto:	21
4.3. Polarização Potenciodinâmica.....	22
4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	26
4.5. Adsorção	33
4.6. Caracterização Morfológica.....	41
4.7. Complexo metal-aminoácido	46
4.8. Efeito Sinérgico	49
CAPÍTULO 5	52
5. CONCLUSÕES	52
CAPÍTULO 6	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral dos aminoácidos	5
Figura 2 - Estruturas dos aminoácidos estudados.....	6
Figura 3 - Curva de titulação dos aminoácidos	7
Figura 4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica	13
Figura 5 - Taxa de corrosão do aço carbono em meio de NaCl 0,1 M com e sem aminoácido após 15 dias de imersão.	18
Figura 6 - Taxa de corrosão do aço carbono em meio de HCl 0,1 M com e sem aminoácido após 4 dias de imersão.	19
Figura 7 - Potencial de circuito aberto (Eoc) do aço carbono em relação ao tempo de imersão em NaCl 0,1 M (a) e HCl 0,1 M (b).....	22
Figura 8 - Curvas de polarização das soluções de trabalho em meio de NaCl 0,1 M. ...	23
Figura 9 - Curvas de sobre-potencial das soluções de trabalho em meio de NaCl 0,1 M.	24
Figura 10 - Curvas de polarização das soluções de trabalho em meio de HCl 0,1 M. ...	25
Figura 11 - Diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão em ambos os meios estudados.	26
Figura 12 - Forma zwitteriônica dos aminoácidos em geral (meio neutro).....	28
Figura 13 - Diagramas de Nyquist do aço carbono em NaCl 10^{-1} M com e sem inibidor em diferentes tempos de imersão 0h (a), 2h (b) 4h (c) e 8h (d).....	30
Figura 14 - Diagramas de Nyquist do aço carbono em HCl 10^{-1} M com e sem inibidor em diferentes tempos de imersão 0h (a), 2h (b) 4h (c) e 8h (d).....	30
Figura 15 - Valores de Resistência de transferência de carga (a) e Capacitância (b) do aço carbono obtidos por impedância em meio de NaCl.	31

Figura 16 - Valores de Resistência de transferência de carga (a) e Capacitância (b) obtidos por impedância em meio de HCl.	32
Figura 17 - Efeito da temperatura na impedância dos aminoácidos.....	33
Figura 18 - Isoterma de Langmuir dos aminoácidos a 25°C.	35
Figura 19 - Relação entre a K_{ads} e o inverso da temperatura.	36
Figura 20 - Efeito da temperatura sobre o ΔG_{ads}	37
Figura 21 - Influencia do θ na energia livre de adsorção.	38
Figura 22 - A reação de protonação dos aminoácidos.....	38
Figura 23 - Modelo de adsorção para os aminoácidos.	39
Figura 24 - Relação de Arrhenius para determinar energia de ativação.....	40
Figura 25 - Relação entre energia de ativação e concentração de aminoácido.	41
Figura 26 - Superfície do aço carbono antes da imersão.	42
Figura 27 - Imagens da superfície do aço carbono antes e após imersão nas soluções sem aminoácidos obtidas por MEV.....	43
Figura 28 - Imagens da superfície do aço carbono após imersão nas soluções com cisteína 10^{-2} mol dm^{-3} obtidas por MEV.	44
Figura 29 - Imagens da superfície do aço carbono após imersão nas soluções com metionina 10^{-2} mol dm^{-3} obtidas por MEV.....	45
Figura 30 - Espectros de absorção com aminoácidos na presença e ausência de Fe^{2+} ...	46
Figura 31 - Complexo Fe – Metionina.	47
Figura 32 - Evolução dos espectros de absorção com o tempo.	47
Figura 33 - Espectros de absorção a partir dos corpos de prova imersos.....	48
Figura 34 - Curvas de polarização para os compostos inorgânicos.....	49
Figura 35 - Curvas de polarização para o efeito sinérgico.	50
Figura 36 - Diagramas de Nyquist dos compostos inorgânicos.	51

Figura 37 - Diagramas de Nyquist para verificar o efeito sinérgico.	51
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Taxa de corrosão (mpy) e eficiência de inibição (%) obtidas a partir do ensaio de perda de massa.	20
Tabela 2 - Valores de resistência e capacitância dos aminoácidos na concentração de 10^{-2} mol dm ⁻³	28
Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos referentes à adsorção dos aminoácidos.....	36
Tabela 4 - Energia de Ativação da corrosão do aço carbono.	40

CAPÍTULO 1

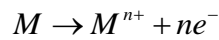
1. INTRODUÇÃO

A corrosão, de forma geral, implica em uma interação físico-química entre o ambiente e os mais diversos materiais (metais, cerâmicas, polímeros e outros) representando alterações prejudiciais indesejáveis nos mesmos, tornando-os inadequado para o uso [1]. Adicionalmente, esse processo ocorre principalmente em materiais metálicos devido à tendência que os mesmos possuem em atingir seu estado de menor energia, ou seja, de retornarem a forma na qual foram encontrados (minérios). Esse fenômeno natural está freqüentemente presente no nosso cotidiano, nos mais diversos casos provocando inúmeros danos a sociedade.

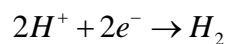
A corrosão pode ocorrer naturalmente de duas formas: química ou eletroquímica. Sendo que o processo químico ocorre por meio do ataque direto dos compostos agressores sem a necessidade de um meio condutor, principalmente em altas temperaturas, como a deterioração de metais por meio da reação com o oxigênio do ar atmosférico [2]. Enquanto isso, o processo eletroquímico ocorre somente se existir um anodo, um catodo, um condutor elétrico e um eletrólito no sistema. Deste modo, uma corrente elétrica é gerada na célula de corrosão e a mesma fluirá no sistema (bimetálico ou não) ocasionando o consumo do metal na região anódica. Entretanto, se uma das condições for retirada, o fluxo de corrente é interrompido e conseqüentemente o processo de corrosão do metal é cessado [3].

O metal dissolve-se na solução liberando elétrons no seio metálico que migram para a superfície adjacente, onde eles reagem com íons de hidrogênio (H^+) na solução para formar gás hidrogênio (H_2). A reação geral da corrosão pode ser separada em duas

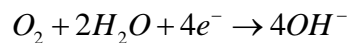
reações parciais para melhor entendimento do processo. A forma da reação anódica referente à corrosão do metal é invariável e apresentada a seguir:



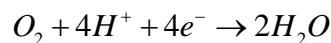
Enquanto que a forma da reação catódica depende da natureza do eletrólito cujo metal foi exposto. Em soluções ácidas geralmente ocorre a reação de redução de hidrogênio:



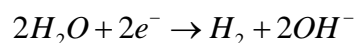
Em soluções neutras e ácidas expostas ao ar ambiente são observadas as respectivas reações de redução de oxigênio (O_2):



e



Na ausência dessas reações de redução acima ocorrerá a redução da água, como mostrado a seguir:



A corrosão é um processo espontâneo extremamente importante devido às inúmeras áreas atingidas por tal processo, ocasionando prejuízos sociais, ambientais e econômicos. No ponto de vista industrial, a corrosão é responsável por um grande aumento nos custos de produção e conseqüentemente leva a prejuízos financeiros [4]. Estes custos ocorrem não somente da necessidade de recuperação ou substituição de estruturas metálicas, mas também de danos por contaminação, paradas desnecessárias na produção e perda de rendimento dos equipamentos. Além disso, fatores psicológicos podem afetar a produtividade dos trabalhadores, como a preocupação com sua segurança devido aos equipamentos defeituosos.

Assim, faz-se necessário à utilização de técnicas de combate à corrosão, a fim de aumentar o tempo de vida útil desses materiais. Atualmente, existem diversas formas de combate à corrosão, por exemplo, revestimentos metálicos (eletrodeposição, galvanização e anodização) e revestimentos orgânicos (tintas) [5]. Entretanto, no caso de tubulações metálicas utilizadas em sistemas de refrigeração ou em transporte de petróleo, a utilização destes tipos de revestimentos pode ser inviável com relação aos custos e as aplicações dos mesmos. Entre os diversos métodos de controle e prevenção do processo de corrosão, o uso de inibidores de corrosão é muito comum.

Inibidores de corrosão são substâncias que quando estão em meios agressivos, diminuem ou previnem a reação do metal com os meios mesmo em concentrações baixas. Eles agem por meio da adsorção de íons ou moléculas sobre a superfície do metal. Os inibidores de corrosão são geralmente fáceis de aplicar e oferecem a vantagem de aplicação *in-situ* sem causar problema para o processo. Entretanto, algumas considerações devem ser feitas quando se escolhe um inibidor:

- O custo do inibidor às vezes pode ser muito alto, principalmente quando o material envolvido é caro ou quando a quantidade necessária de inibidor é grande;
- A toxicidade do inibidor pode provocar efeitos aos humanos e outras espécies vivas;
- Disponibilidade do inibidor determinará a seleção do mesmo;
- Se o inibidor é ecologicamente amigável.

Outro exemplo, extremamente importante para as indústrias de galvanoplastias, seriam os resíduos produzidos pelas mesmas através das águas utilizadas nas etapas do

processo de eletrodeposição: decapagem e ativação das peças metálicas, onde são utilizados principalmente compostos à base de cromo como inibidores de corrosão podendo proporcionar contaminação ao meio ambiente caso não exista uma boa rede de esgoto e uma eficiente estação de tratamento de água.

Atualmente, os compostos à base de cromo hexavalente (Cr^{6+}) são os mais utilizados na indústria como inibidores de corrosão de diversos tipos de materiais, devido à sua alta eficiência e capacidade de proteção. O Cr^{6+} reage na interface do metal formando um óxido que age como uma barreira protetora [6,7]. Os óxidos de cromo são termodinamicamente estáveis em pH 5, entretanto, em soluções ácidas o poder oxidante do Cr^{6+} pode aumentar a corrosão do aço [8]. Apesar de todo o respaldo como eficientes inibidores de corrosão, estes compostos causam um grande prejuízo ao meio ambiente e aos seres vivos, pois são tóxicos e carcinogênicos. Normalmente, compostos a base de Cr^{6+} são inalados em ambientes industriais e pode causar ulceração do septo nasal, inflamação da mucosa nasal, bronquite crônica e enfisema [9]. Deste modo, surge à necessidade de estudar alternativas ao uso desses compostos contendo cromo, que não agridam o meio ambiente e que sejam economicamente viáveis. Hoje, alguns compostos inorgânicos já são estudados como alternativas ao uso dos compostos à base de cromo hexavalente (Cr^{6+}), tais como fosfato, molibdato, silicato e outros [10-12].

Por outro lado, alguns compostos orgânicos também se apresentaram como eficientes inibidores de corrosão para muitos metais e suas ligas [13,14]. Eles têm sido geralmente reconhecidos como inibidores orgânicos, pois usualmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, que inclui a transferência de elétrons dos compostos orgânicos para o metal, formando ligações covalentes coordenadas durante tais processos de adsorção química [15,16]. Deste modo, o metal age como um eletrófilo, uma vez que os centros nucleofílicos da molécula inibidora são normalmente

heteroátomos com pares de elétrons livres que estão facilmente disponíveis para serem compartilhados, assim, formando uma ligação. As substâncias orgânicas mais utilizadas com essas características são aquelas que contêm átomos de oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre em suas estruturas [17-19]. Assim, muitos desses inibidores orgânicos vêm sendo utilizados na inibição de corrosão metálica, em meio aquoso, principalmente em meio ácido. Em muitos estudos, é mostrado que a eficiência de inibição dos compostos orgânicos depende da estrutura molecular e de grupos polares na molécula. Devido a isto, os aminoácidos, que formam uma importante classe de compostos orgânicos, vêm ganhando destaque nessa área, pois é uma classe de compostos atóxicos que são completamente solúveis em meio aquoso e produzidos facilmente com um alto grau de pureza a baixo custo [20-23].

Os aminoácidos são caracterizados por um carbono opticamente ativo, com exceção da glicina, que se liga a um grupamento amina, uma carboxila e a um átomo de hidrogênio. O radical R é o responsável pela diferenciação entre eles, como mostra a Figura 1.

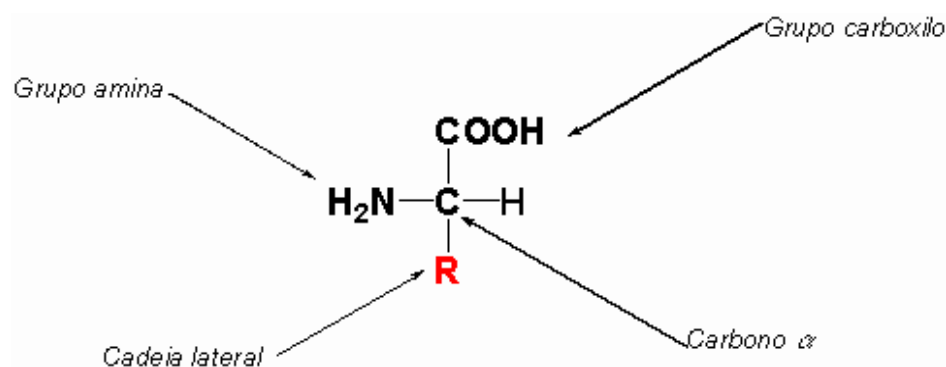


Figura 1 - Estrutura geral dos aminoácidos

O ligante genericamente chamado de R é a cadeia lateral dos aminoácidos e define uma série de características dos aminoácidos, tais como polaridade e solubilidade. O R também é responsável pela classificação dos aminoácidos, onde os

mesmos são classificados quanto ao radical como: (a) apolares, apresentam grupos de hidrocarbonetos apolares ou modificados (b) polares neutros, apresentam grupos que tendem a formar ponte de hidrogênio (c) ácidos, apresentam grupos com carboxilas (d) básicos, apresentam grupos com aminas. O grupo contido no R é importante, pois as estruturas dos compostos a serem utilizados como inibidores de corrosão são fundamentais para a sua eficiência para tal função.

Na Figura 2, encontram-se as estruturas moleculares dos aminoácidos estudados neste projeto de pesquisa como inibidores de corrosão do aço carbono em meio aquoso. A escolha dos mesmos foi devida ao grupamento que se encontra na cadeia lateral de sua estrutura, que podem torná-los inibidores de corrosão eficientes, através do compartilhamento do par de elétrons livres de átomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

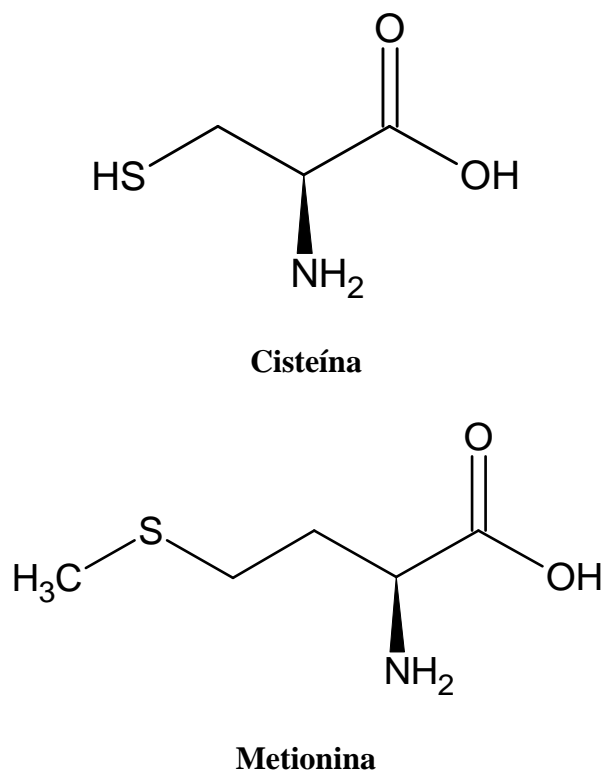


Figura 2 - Estruturas dos aminoácidos estudados

Adicionalmente, o grupo amina e carboxila presentes nas estruturas moleculares dos aminoácidos conferem aos mesmos um caráter básico e ácido, respectivamente. Por isso os aminoácidos apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases. Essa característica torna-se importante, pois dependendo do meio na qual se encontra o aminoácido, ele pode encontrar-se com uma estrutura diferente e assim proporcionar formas diferentes de inibição ao material. Do ponto de vista bioquímico, o caráter anfótero dos aminoácidos funciona como um sistema tampão agindo no controle do pH das células [24]. A Figura 3 mostra a simulação de uma curva de titulação indicando as formas possíveis de aminoácidos em diferentes pHs.

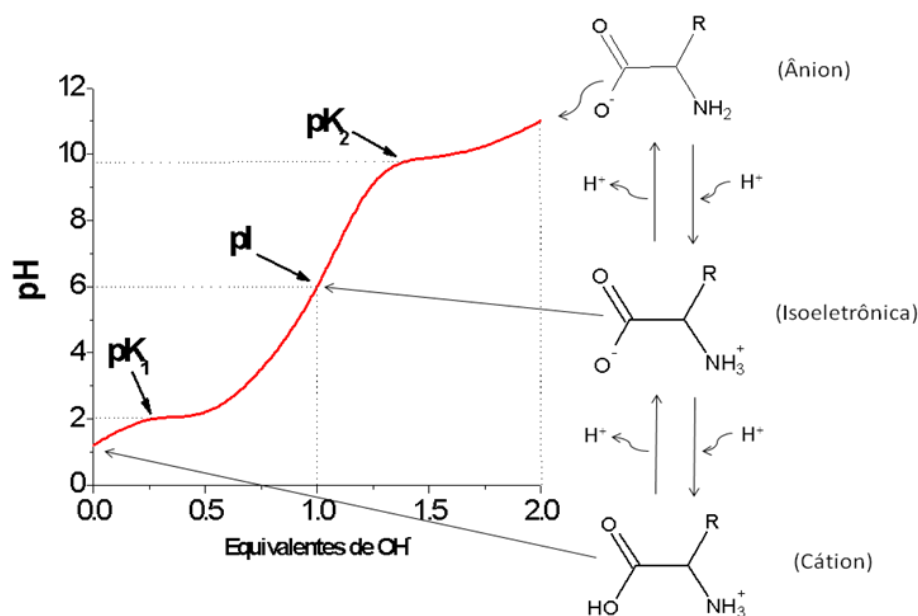


Figura 3 - Curva de titulação dos aminoácidos

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários compostos inorgânicos e orgânicos podem ser utilizados na indústria como inibidores de corrosão, porém nem todos são aplicados, pois esbarram em desvantagens como prejuízos ambientais e econômicos. Compostos orgânicos com grupos polares na sua estrutura são muito empregados por causa da fácil adsorção na superfície do substrato [25].

Aminoácidos têm sido estudados por causa de características importantes, tais como, possuem grupos polares na estrutura molecular, são atóxicos, são solúveis em água, são produzidos com um alto grau de pureza e possuem um baixo custo, que os tornam aptos a serem utilizados como inibidores de corrosão em meio aquoso substituintes dos íons cromatos.

SALEH [26] estudou o efeito de compostos alifáticos, aromáticos e aminoácidos na dissolução do alumínio em meio de HCl 2N e NaOH 1,5N através de um método termométrico. Em ambos os meios os aditivos causaram um decréscimo na temperatura reacional máxima e uma correspondente redução no número de reações sendo que os aminoácidos mostraram-se melhores inibidores de corrosão do que os correspondentes compostos ácidos alifáticos, em meio de HCl, sugerindo que a adsorção ocorre através de ambos os grupos protonados $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$.

ABD-EL-NABEY [27] e colaboradores fizeram um estudo eletroquímico do efeito de inibição da cisteína, cistina e metionina sobre a corrosão do aço carbono em 2N H_2SO_4 . Uma inibição acima de 60% foi observada com uma concentração de aminoácido bem menor que 10^{-3} M. De acordo com esses pesquisadores, os aminoácidos agem como inibidores mistos e são adsorvidos na superfície do aço em 2 etapas, formando duas camadas da espécie adsorvida.

AKSÛT [28] investigou o efeito inibidor de 13 aminoácidos com propriedades diferentes sobre a corrosão do níquel em meio de H₂SO₄. Ele revelou que alguns aminoácidos inibiam a corrosão do níquel e outros aceleravam.

GOMMA [29] utilizou aminoácidos para estudar potenciocineticamente, em diferentes temperaturas, o comportamento da corrosão do cobre em uma solução de 1M HCl. Foi observado que os aminoácidos causam uma mudança no potencial de corrosão na direção anódica e baixas densidades de corrente. Os resultados cinéticos mostraram que a temperatura e a estrutura molecular afetam a eficiência de inibição.

MORETTI [30] estudou o triptofano como um inibidor de corrosão do cobre em meio aerado 0,5M H₂SO₄ e em uma faixa de temperatura de 20-50 °C por meio de polarização potenciodinâmica, espectrofotometria e gravimetria. Os resultados mostraram que o triptofano apesar de sofrer uma fotodegradação, durante seis meses de ensaio, a sua porcentagem de inibição de 80% não se altera.

ASHASSI-SORKHABI [22] e colaboradores avaliaram o efeito de inibição da alanina, glicina e leucina contra a corrosão do aço em solução de 0,1M HCl através do método de polarização potenciodinâmica e as isotermas de adsorção foram investigadas por ensaio de perda de massa. Os aminoácidos apresentaram uma porcentagem de inibição em uma faixa que varia de 28 a 91 % e foi observado que o aumento da concentração a resistência a polarização aumentava diminuindo a taxa de corrosão e conseqüentemente a adsorção na superfície do metal foi maior dando uma maior proteção ao mesmo.

ZERFAOUI [31] e colaboradores estudaram o efeito que a glicina, leucina, ácido aspártico, arginina e metionina no comportamento da corrosão do ferro puro em uma solução de ácido cítrico com pH 5 por meio de ensaio de perda de massa, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos pelos pesquisadores

mostraram que a metionina foi o melhor entre os aminoácidos estudados com uma eficiência de inibição de 96 % na concentração de 2×10^{-2} M.

ZHANG [32] e colaboradores fizeram um estudo comparativo do efeito de inibição sobre a corrosão do cobre em solução aerada de HCl entre o benzotriazol e dois aminoácidos, cisteína e alanina, utilizando medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas. Os resultados da polarização potenciodinâmica revelam que ambos os aminoácidos agiram como inibidores de corrosão anódicos, sendo que, a cisteína foi a mais eficiente. Os autores atribuíram isto a sua adsorção na superfície do cobre por meio do grupo mercapto que se encontra em sua estrutura.

BADAWY [33] e colaboradores estudaram aminoácidos como inibidores de corrosão de uma liga Ni-Cu em meio aquoso de cloreto usando polarização e impedância eletroquímica para calcular a taxa de corrosão. Os resultados experimentais mostram que um simples aminoácido como a glicina pode ser usada como um eficiente inibidor de corrosão para ligas de Ni-Cu e a energia livre de adsorção da cisteína na liga de Cu-5Ni revela que uma adsorção física ocorre na superfície da liga.

SILVA [34] e colaboradores estudaram o efeito da cisteína sobre a corrosão do aço inoxidável 304L em 1 M H_2SO_4 usando medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Em altas concentrações de cisteína os potenciais de corrosão permanecem estabilizados em valores mais negativos. Uma região ativa foi observada nas curvas de polarização e os diagramas de impedância mostraram um arco indutivo em baixas frequências e uma menor resistência a polarização. Esses resultados indicam que a presença de altas concentrações de cisteína torna a superfície do aço inoxidável eletroquimicamente ativa, provavelmente dissolvendo a camada passiva e promovendo a dissolução anódica do aço.

GHASEMI [35] avaliou o efeito da metionina, prolina e do triptofano na corrosão da liga quartenaria de Pb-Sb-Se-As em meio de H_2SO_4 através de medidas de perda de massa e polarização linear. O efeito da concentração e da temperatura foi investigado. A eficiência de inibição aumenta com o aumenta da concentração. A prolina afeta a reação catódica, então age como inibidor catódico, enquanto o triptofano e a metionina afetam tanto a reação catódica como a anódica, portanto ambos atuam como inibidores misto.

2.1. OBJETIVOS

2.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo geral avaliar aminoácidos que possuem em suas estruturas átomo de enxofre (cisteína e metionina) como inibidores de corrosão do aço carbono 1010 em um meio agressivo contendo cloreto, por meio de ensaios de corrosão, eletroquímicos, caracterização física e adsorção.

2.1.2. Objetivos Específicos

- Estudar o efeito dos aminoácidos na inibição da corrosão do aço carbono, através dos ensaios de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Verificar a influencia do pH na eficiência de inibição dos compostos estudados;
- Estudar o processo de adsorção dos aminoácidos na superfície do aço estudado;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos aminoácidos sobre superfície de aço carbono;
- Caracterizar o produto de corrosão do aço carbono por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o tempo;
- Verificar a possível formação de um complexo entre o metal e os aminoácidos por meio UV-Vis;
- Comparar o desempenho dos aminoácidos com compostos inorgânicos já conhecidos na literatura como eficientes inibidores de corrosão, além de verificar se existe algum efeito sinérgico entre eles.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Eletrodos utilizados e a célula eletroquímica

Os eletrodos de trabalho utilizados neste estudo são de aço carbono 1010 cilindro contendo um fio de cobre soldado a uma das faces do substrato e sendo revestidos com uma resina epóxi, expondo uma área superficial de 2 cm^2 . Os eletrodos de trabalho foram polidos com lixas granulométrica de carbeto de silício de numeração 100 e 400, seguido de ativação em HCl 10% v/v e desengraxe em acetona antes de serem utilizados. Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina com uma área de 2 cm^2 e o eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de calomelano saturado. A Figura 4 mostra de forma esquemática um desenho da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

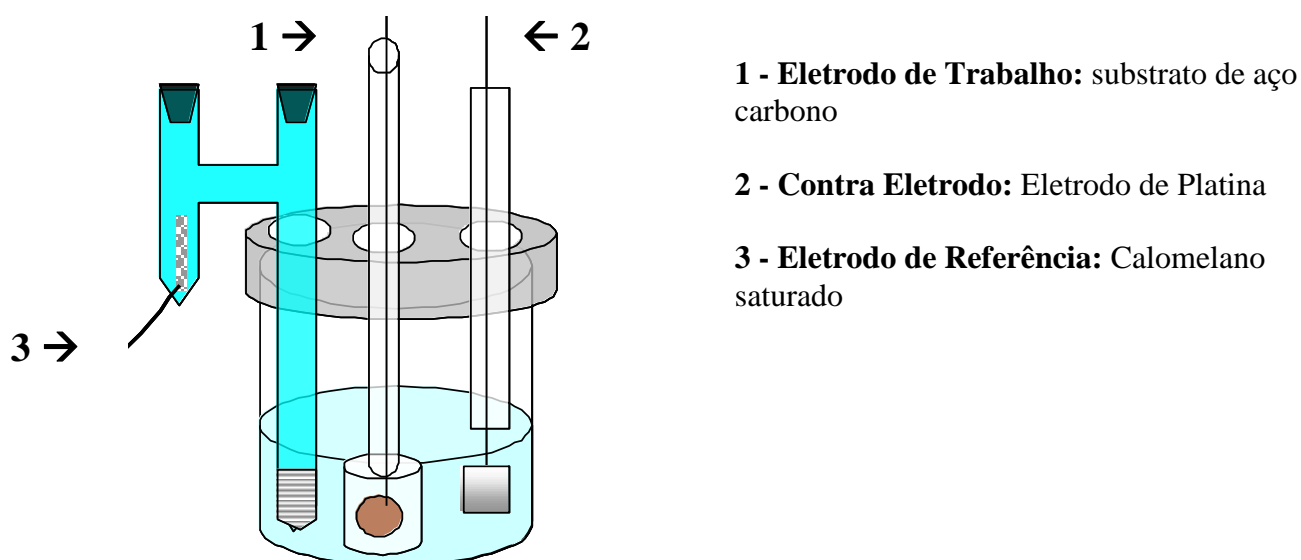


Figura 4 - Desenho esquemático da célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

3.2. Preparação das soluções de trabalho

As soluções de referência, ou branco, foram preparadas com cloreto de sódio (NaCl) e ácido clorídrico (HCl) na concentração de 10^{-1} mol L⁻¹ para os ensaios em pH 7 e pH 1, respectivamente. As demais soluções também foram preparadas com os dois eletrólitos citados anteriormente, porém com a adição dos aminoácidos a serem estudados (cisteína e metionina) em quatro concentrações distintas: 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹. Para o estudo sinérgico, foram utilizados três compostos inorgânicos (molibdato, tungstato e silicato) na concentração de 10^{-2} mol L⁻¹ em HCl 10^{-1} mol L⁻¹ juntamente com aminoácido também na concentração de 10^{-2} mol L⁻¹, para verificar se haverá uma melhora no desempenho de ambos. No ensaio de espectroscopia de absorção UV-Vis, foi utilizada uma solução de sulfato de ferro como fonte de íons Fe⁺² para simular a formação de um complexo metal-aminoácido. Vale salientar, que todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada a temperatura ambiente.

3.3. Ensaio de Perda de Massa

Os corpos de prova para o ensaio de perda de massa consistiram de placas retangulares de aço carbono 1010 com dimensões de 1,5x 2,5x 0,14cm. Os mesmos foram pesados e em seguida imersos nas soluções de trabalho, assim permanecendo durante um período de 15 dias para meio neutro e 4 dias para meio ácido. Após esses períodos, os corpos de prova foram retirados, tratados com a solução de Clark (HCl, SnCl₂, Sb₂O₃), de acordo com a norma ASTM G31-72 para retirada dos produtos de corrosão remanescentes na superfície do substrato, e pesados novamente para obtenção das suas massas que foram perdidas no ensaio e assim obter suas respectivas taxas de corrosão para avaliar o efeito de inibição dos aminoácidos sobre a corrosão do aço

carbono 1010. Os experimentos foram realizados em triplicata à temperatura ambiente. As taxas de corrosão foram calculadas por meio da seguinte equação:

$$W = 534 \frac{\Delta m}{ADt} \quad (1)$$

Em que Δm é a perda de massa do material em mg, A é a área superficial em polegada, D é a densidade do material em g cm^{-3} e t é o tempo em horas e W é a taxa de corrosão do material em milésimo de polegada por ano (MPY).

3.4. Medidas de potencial de circuito aberto

Os potenciais de circuito aberto foram monitorados utilizando potenciostato/galvânostato modelo PGSTAT 30 acoplado ao software GPES-3, durante um período de 4 horas de imersão dos eletrodos nas soluções com e sem aminoácidos nos dois pHs estudados.

3.5. Polarização potenciodinâmica (PP)

Curvas de polarização também foram obtidas utilizando um potenciostato/galvânostato modelo PGSTAT 30 acoplado ao software GPES-3, sendo que foram feitas após a estabilização do potencial de circuito aberto utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , a fim de verificar o comportamento das soluções contendo aminoácidos em relação à solução referência, ou seja, o deslocamento do potencial de corrosão e densidade de corrente, podendo observar se atuam anodicamente ou catodicamente. Além disso, serão obtidos valores de resistência à corrosão dessas curvas podendo assim avaliar melhor o efeito de inibição desses compostos. No estudo sinérgico também foram obtidas curvas de polarização para melhor avaliar esse fenômeno.

3.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas imergindo os eletrodos de trabalho nas soluções com e sem a presença dos aminoácidos após a estabilização dos potenciais de circuito aberto, avaliando o efeito da concentração e do pH, além de verificar um possível efeito sinérgico entre os aminoácidos estudados e alguns compostos inorgânicos (molibdato, tungstato e silicato). As medidas foram realizadas numa faixa de frequência de 40 kHz a 6 mHz, enquanto que a amplitude do sinal senoidal foi de 10 mV. O comportamento cinético desses aminoácidos em solução também foi avaliado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde o processo de corrosão foi monitorado durante um período de oito horas. E a avaliação desses processos foi realizada através de dois parâmetros importantes (Resistência e Capacitância) obtidos por meio dos diagramas de Nyquist.

3.7. Estudo termodinâmico da adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção foi feito para o meio que apresentou a melhor eficiência de inibição. A influencia da temperatura no processo de corrosão foi avaliada por meio dos valores de resistências de transferência de carga obtidos nos diagramas de Nyquist que são utilizados para a obtenção da função de recobrimento (θ). As medidas foram realizadas após a estabilização do potencial de circuito aberto em diferentes temperaturas (278, 298, 313, 323 e 333 K). A partir da obtenção das isotermas de adsorção foi possível calcular parâmetros termodinâmicos que são fundamentais para a melhor compreensão do fenômeno de adsorção que ocorre na superfície do aço carbono.

3.8. Espectroscopia de absorção UV-Vis

Um estudo de absorção foi feito para verificar se ocorre a formação de um complexo entre íons Fe^{2+} produzido pela dissolução do substrato e as moléculas de aminoácidos. O estudo foi realizado de dois modos:

- Uma solução de aminoácido contendo Fe^{+2} em excesso foi monitorada durante um período de 24 horas;
- Corpos de provas foram imersos nas soluções contendo aminoácido e o processo de dissolução do ferro também foi monitorado durante um período de 24 horas.

Para o primeiro modo, as concentrações utilizadas de aminoácido e íons Fe^{+2} foi 10^{-2} e 10^{-1} mol L^{-1} , respectivamente. Antes de cada medida, uma alíquota era retirada da solução inicial e diluída em 10 vezes para obter os espectros de absorção.

3.9. Caracterização morfológica

A caracterização dos produtos de corrosão foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, os eletrodos de trabalho foram imersos nas soluções estudadas durante os intervalos de tempo de 1 h, 3 h, 5h e 24 horas, para observar a evolução dos produtos de corrosão com o tempo de imersão e a forma de corrosão sofrida pelo substrato.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Perda de Massa

As chapas de aço carbono foram imersas nas soluções com e sem aminoácidos e nos dois pHs estudados, sendo que para as soluções de aminoácidos foram avaliadas quatro concentrações distintas, a fim de observar o efeito da concentração na inibição à corrosão através de suas respectivas taxas de corrosão.

Após os períodos de testes, as amostras passaram por um tratamento de superfície e em seguida foram obtidas as taxas de corrosão. Desta forma, foi relacionada à taxa de corrosão (MPY) pela concentração de aminoácido (mol dm^{-3}) como pode ser visto na Figura 5.

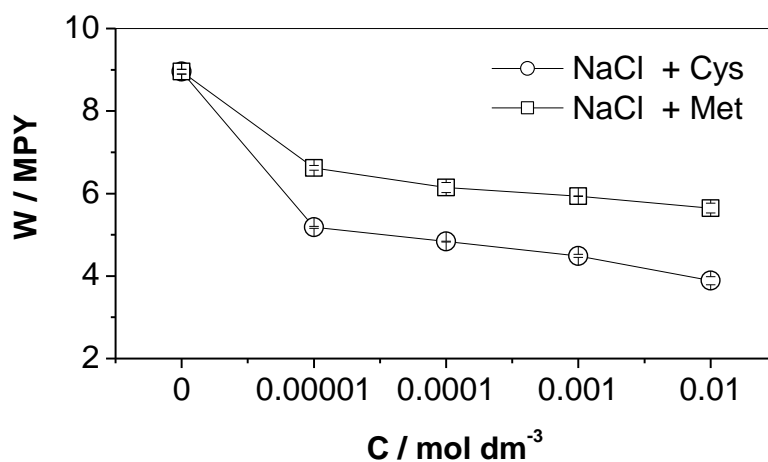


Figura 5 - Taxa de corrosão do aço carbono em meio de NaCl 0,1 M com e sem aminoácido após 15 dias de imersão.

A Figura 5 mostra a influencia da concentração de aminoácido na taxa de corrosão do aço carbono, portanto, a partir do gráfico podemos observar que os dois aminoácidos estudados proporcionaram ao aço obter taxas de corrosão inferiores em relação à solução sem aminoácidos no meio neutro, e em todas as concentrações

investigadas. Entretanto, o aço na solução com metionina obteve taxas de corrosão inferiores se comparada com a solução com cisteína, em todas as concentrações. A Figura 6 mostra a mesma relação anterior, porém no meio ácido (pH 1). Os resultados mostram um decréscimo na taxa de corrosão do aço carbono com o aumento da concentração de aminoácido, sendo este decréscimo mais acentuado nas soluções em pH 1 do que aquelas em pH 7, mostrando assim que o pH é um fator interferente na ação desses compostos no combate ao processo de corrosão que ocorre na superfície do aço carbono. Entretanto em pH 1, não foi observada uma grande diferença entre a ação dos dois aminoácidos estudados. Pois ambos possuem estruturas semelhantes, além disso, nesse pH ambos estão completamente ionizáveis no grupamento amina.

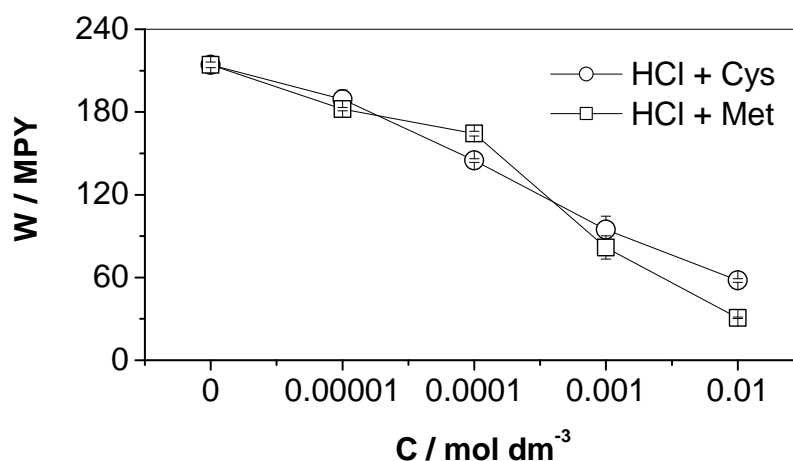


Figura 6 - Taxa de corrosão do aço carbono em meio de HCl 0,1 M com e sem aminoácido após 4 dias de imersão.

A partir dos valores das taxas de corrosão foram calculadas as eficiências de inibição, através da seguinte expressão:

$$EI(\%) = \frac{T_0 - T}{T_0} \quad (2)$$

Em que T_0 e T são as taxas de corrosão obtidas das soluções sem e com aminoácidos, respectivamente. Deste modo, pode-se observar através da Tabela 1, os valores das eficiências de inibição dos aminoácidos, e assim evidenciar que a cisteína obteve os melhores resultados em relação à metionina no meio neutro, mesmo se compararmos a menor concentração de cisteína com a maior de metionina. Enquanto que em pH 1, a metionina na concentração de 10^{-2} mol dm^{-3} obteve destaque em relação a cisteína.

Tabela 1 - Taxa de corrosão (mpy) e eficiência de inibição (%) obtidas a partir do ensaio de perda de massa.

Inibidor	Concentração de inibidor (Mol dm^{-3})	pH 7		pH 1	
		Taxa de Corrosão (mpy)	Eficiência de inibição (%)	Taxa de Corrosão (mpy)	Eficiência de inibição (%)
Sem inibidor	-	8,95	-	212,09	-
Cisteína	10^{-2}	3,89	57	56,41	73,4
	10^{-3}	4,49	50	94,71	55,3
	10^{-4}	4,84	46	143,56	32,3
	10^{-5}	5,18	42	189,22	10,8
Metionina	10^{-2}	5,65	37	30,76	85,5
	10^{-3}	5,94	34	81,75	61,4
	10^{-4}	6,15	31	164,38	22,5
	10^{-5}	6,62	26	182,07	14,1

Por meio dos valores exibidos na Tabela 1, podemos observar que a eficiência de inibição aumenta à medida que a concentração de aminoácido aumenta, além disso, A EI% é influenciada pelo pH. Onde em meio ácido, os aminoácidos em concentrações maiores apresentaram taxas de corrosão superiores em relação aos mesmos em pH 7. Além disso, a diferença entre as eficiências das distintas concentrações é mais evidente nas soluções de pH 1. Ashassi-Sorkhabi et al. [36] estudando a corrosão do ferro em um

meio misto de HCl+H₂SO₄ utilizaram três tipos de aminoácidos, e também observaram que o aumento da concentração de aminoácido proporciona maiores EI%.

4.2. Potencial de circuito aberto:

A Figura 7a mostra a evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) com o tempo de imersão. Esta Figura mostra que em pH 7, o potencial se desloca para valores mais negativos, que indica a dissolução do metal, estabilizando-se rapidamente nas soluções contendo os correspondentes aminoácidos, enquanto que na solução sem aminoácido o potencial somente estabiliza após 3 horas de imersão. Por outro lado, a Figura 7b mostra que em pH 1, o comportamento do potencial em meio ácido foi o oposto ao observado em pH 7, onde o potencial desloca-se para valores mais positivos em relação ao branco, indicando que as moléculas de aminoácidos estão se adsorvendo na superfície do aço carbono protagonizando uma ação inibidora ao processo de corrosão. Para a solução sem aminoácido também foi observado um deslocamento do E_{oc} para valores mais nobres, apesar desse deslocamento ser inferior ao apresentado pelas soluções com aminoácido. Provavelmente, esse comportamento se deve ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície do aço carbono que proporciona um efeito por barreira. Os comportamentos divergentes entre os meios estudados ocorrem devido à diferença nas estruturas dos aminoácidos em soluções de diferentes pHs, ou seja, dependendo da faixa de pH, o aminoácido pode assumir uma forma que seja mais ou menos efetiva no combate a corrosão, esta observação também é válida para os resultados de perda de massa.

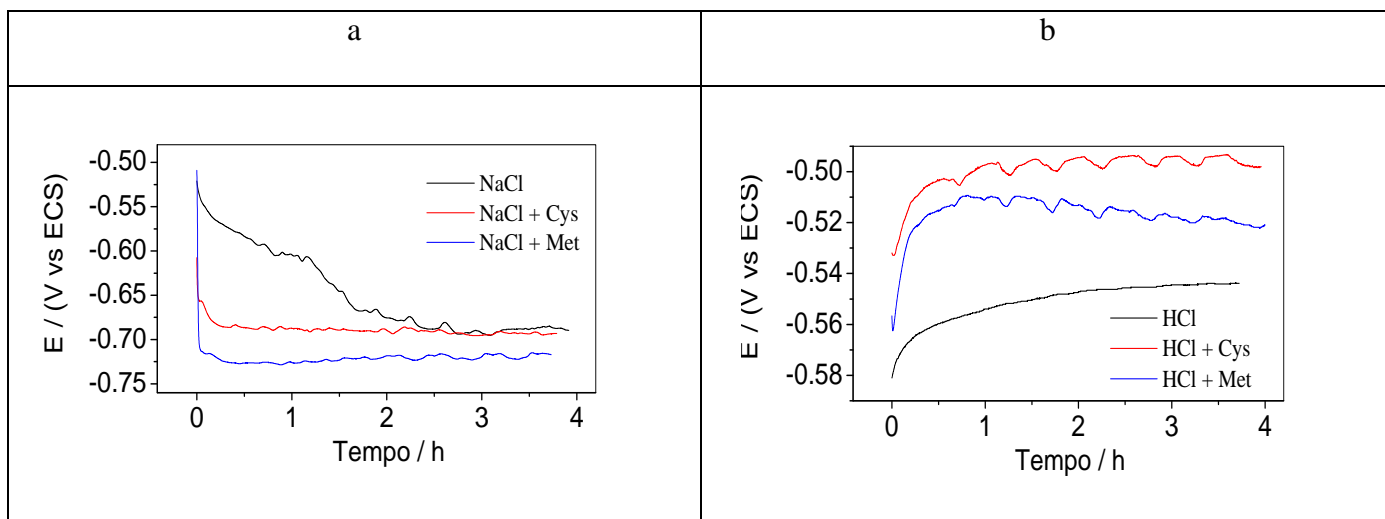


Figura 7 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) do aço carbono em relação ao tempo de imersão em NaCl 0,1 M (a) e HCl 0,1 M (b).

Possivelmente, os resultados obtidos em meio neutro se devem a proximidade do pH do meio ao ponto isoeletrônico dos aminoácidos, pois exatamente nesse ponto, os grupos amina e carboxila dos aminoácidos estão totalmente ionizados anulando a carga total da molécula diminuindo assim seu poder de inibição, uma vez que, a eficiência de inibição esta relacionada ao momento de dipolo da molécula. Portanto, quanto mais próximo estiver o pH da solução do ponto isoeletrônico da molécula menos efetivo será essa molécula [37].

4.3. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 8 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para as soluções com e sem aminoácidos em meio neutro. Observa-se que a presença de aminoácido na solução altera o potencial de corrosão do aço carbono em relação à solução sem aminoácido, isto é, o valor de E_{corr} se desloca para valores mais positivos, sugerindo que o efeito inibidor se dá pela presença da formação de um filme nos sítios anódicos.

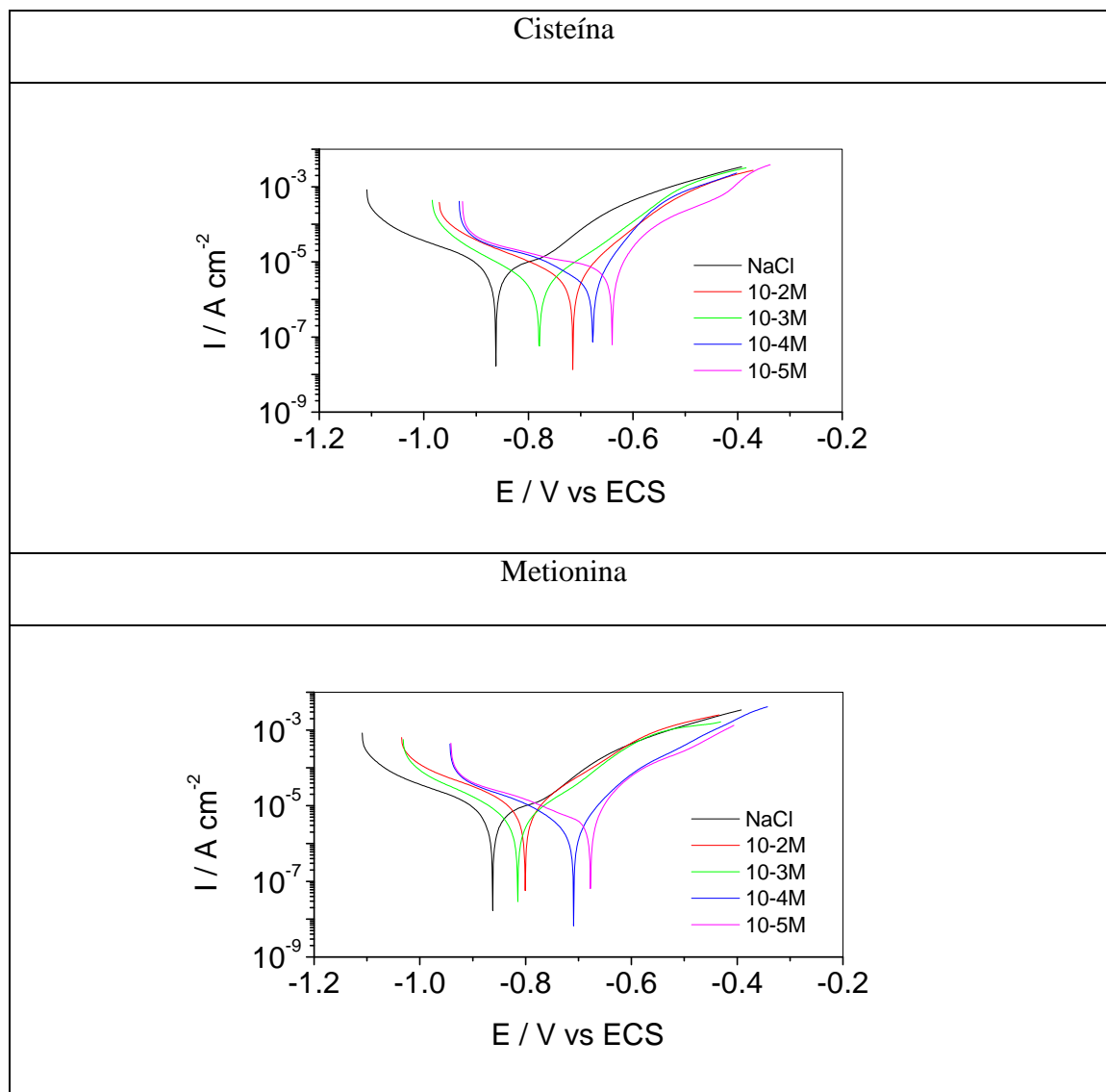


Figura 8 - Curvas de polarização das soluções de trabalho em meio de NaCl 0,1 M.

A Figura 9 mostra as curvas de polarização anódica e catódica para as soluções com e sem aminoácidos em meio NaCl no sobre-potencial (η). O comportamento das densidades de corrente nas soluções com aminoácidos não confirmam a tendência do potencial, como mostra o gráfico. Uma vez que, a densidade de corrente do ramo anódico da curva da solução sem aminoácido é menor em relação às soluções de diferentes concentrações de aminoácidos, indicando que os aminoácidos não inibem anodicamente. Por outro lado, as densidades de corrente do ramo catódico foram menores em relação aquela apresenta na solução sem aminoácido.

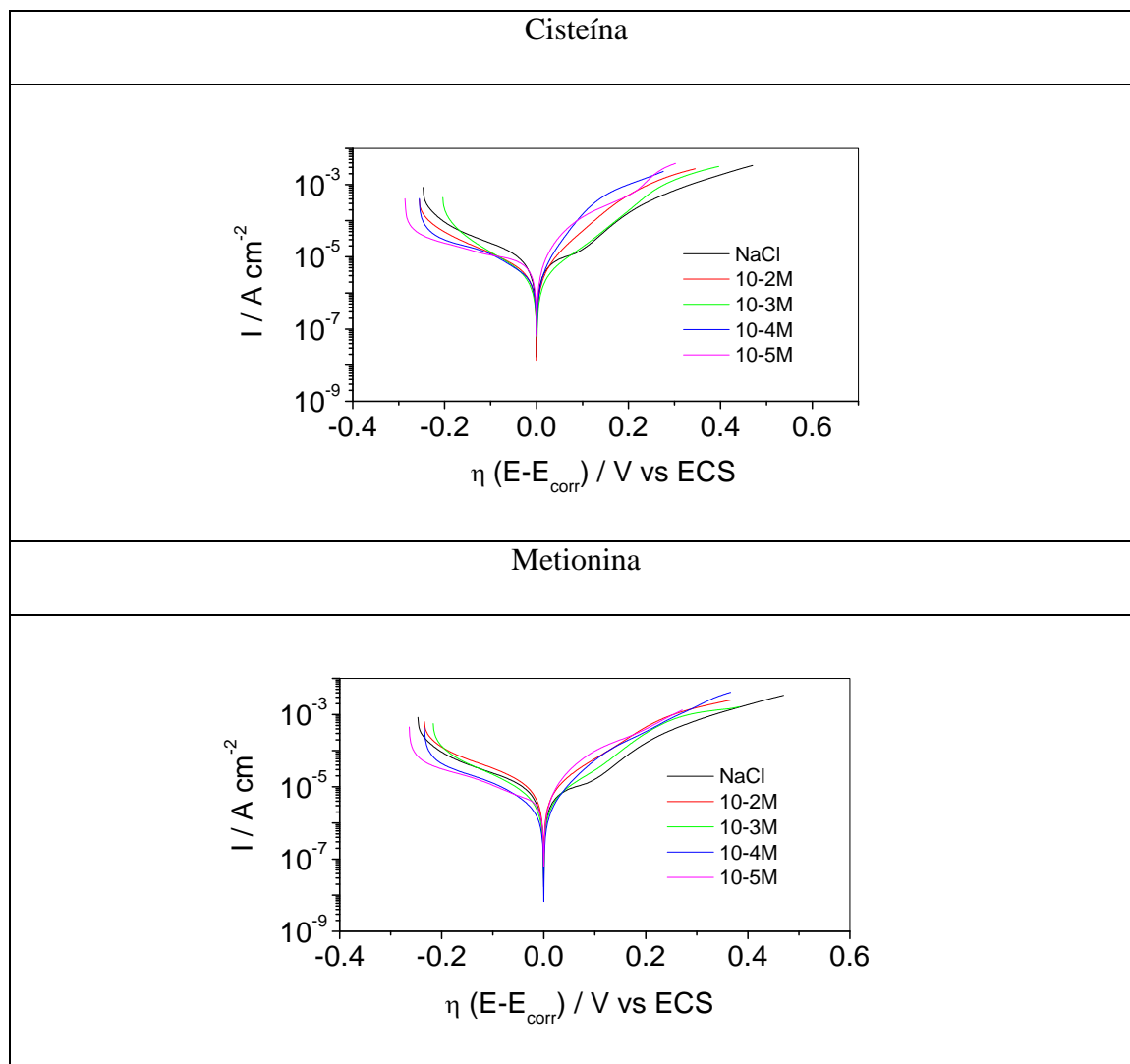


Figura 9 - Curvas de sobre-potencial das soluções de trabalho em meio de NaCl 0,1 M.

Em meio de HCl, observa-se um processo de dissolução ativa do aço carbono, que se mantém mesmo na presença de aminoácido. Adicionalmente, o potencial de corrosão sofre um ligeiro deslocamento para valores mais positivos na presença de ambos os aminoácidos, enquanto que, as densidades de corrente do ramo anódico e catódico são inferiores em relação à solução sem aminoácido para todas as concentrações, indicando que os aminoácidos agem por meio de um mecanismo misto em meio de H^+ , ou seja, os aminoácidos nesse meio agem tanto como inibidores catódicos como inibidores anódicos. A Figura 10 mostra as curvas de polarização em meio de HCl.

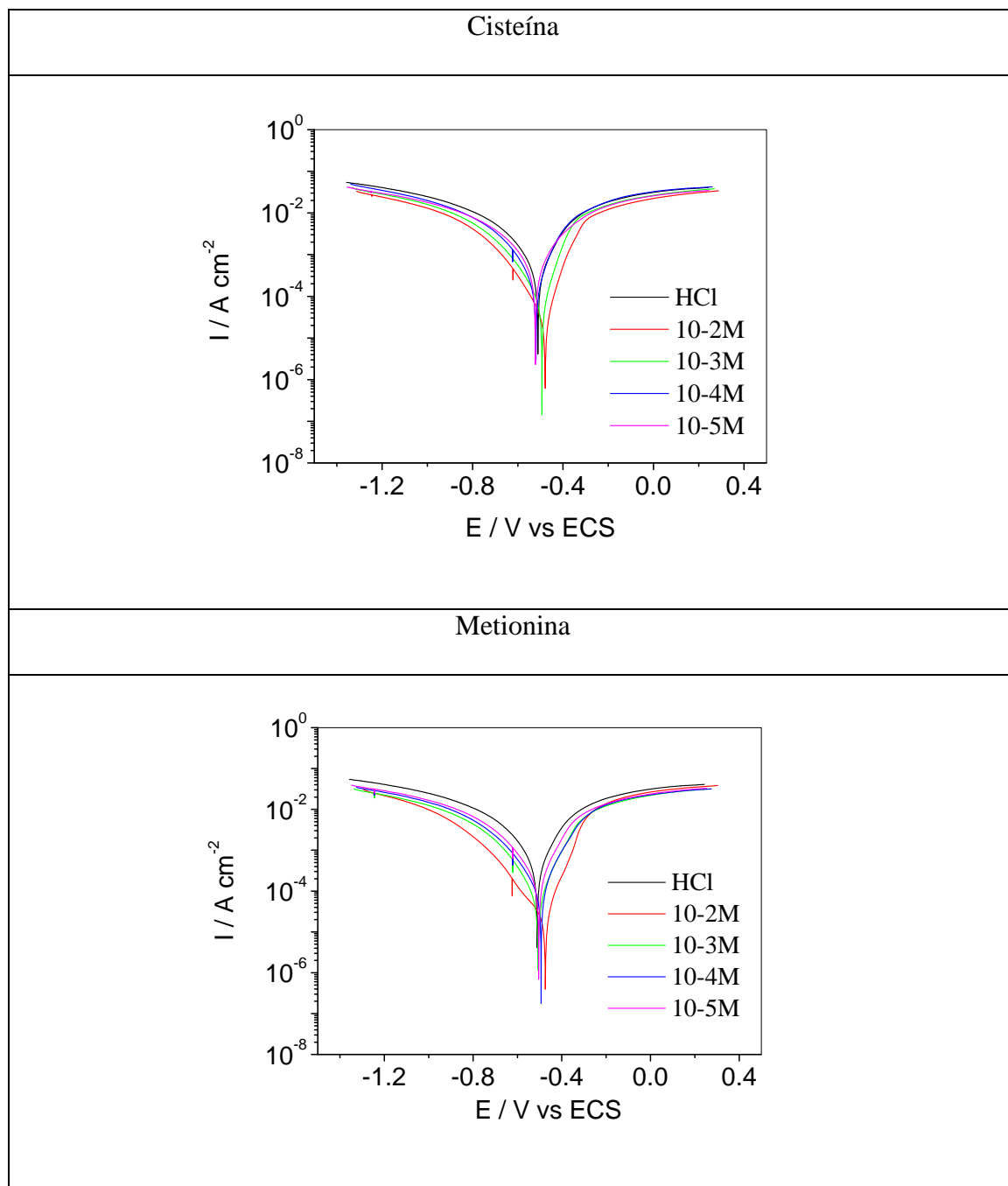


Figura 10 - Curvas de polarização das soluções de trabalho em meio de HCl 0,1 M.

4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância foram feitas de acordo com a curva de potencial de circuito aberto, utilizando os eletrodos de aço carbono imersos nas soluções de trabalho com e sem aminoácidos, sendo que a concentração dos aminoácidos em solução foi de 10^{-2} mol dm^{-3} . A Figura 11 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão nos meios testados. Nos gráficos foi observado somente um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorre somente um processo de transferência de carga. Sendo que nesta região, a resistência se encontra em paralelo com a capacitância por estarem na mesma condição de potencial. É observado na Figura 11, que os diâmetros dos semicírculos referentes aos aminoácidos são ligeiramente superiores em relação ao diâmetro do semicírculo da solução livre de aminoácido, que indica uma maior resistência a transferência de carga na interface do eletrodo, ou seja, inibição do processo de corrosão.

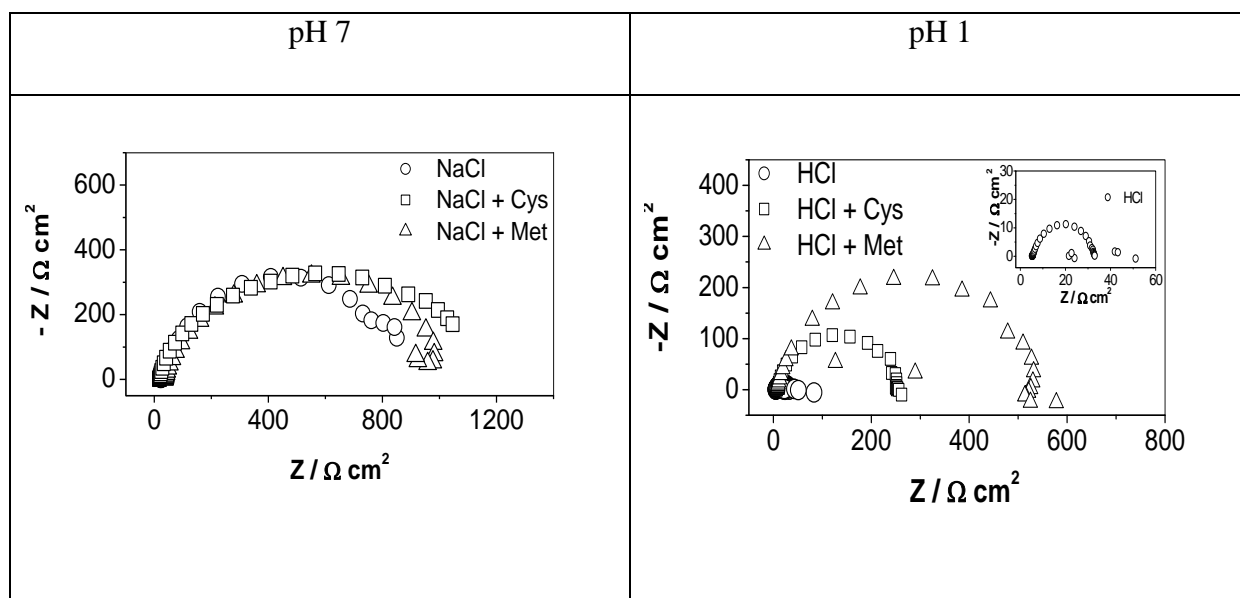


Figura 11 - Diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão em ambos os meios estudados.

A partir dos diagramas de Nyquist foram obtidos parâmetros experimentais que são importantes para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução, uma vez que, a resistência de transferência de carga (R_t) está relacionada com o desempenho desses compostos como inibidores do processo corrosivo do aço carbono, enquanto que, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) fornece indícios do fluxo de carga na interface eletrodo/solução. Os valores de resistência foram determinados pela extrapolação do arco no ponto de maior frequência do eixo real, enquanto que os valores de capacitância foram calculados a partir da seguinte equação:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f} \quad (3)$$

Em que f é a frequência do ponto de máximo do arco capacitivo. Deste modo, a partir dos valores de resistência (R_t) foram calculadas as eficiências de inibição por meio da seguinte equação:

$$EI\% = \frac{R_{t0} - R_{ti}}{R_{ti}} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que R_{ti} e R_{t0} são as resistências de transferência de carga do aço para as soluções com e sem aminoácidos. A Tabela 2 reporta os valores de resistências e capacitância obtidos dos diagramas de Nyquist.

Tabela 2 - Valores de resistência e capacitância dos aminoácidos na concentração de 10^{-2} mol dm $^{-3}$.

Inibidor	pH 7				pH 1			
	R_t Ω cm 2	C_{dl} μ F cm $^{-2}$	R_{ti}/R_{t0}	E.I. %	R_t Ω cm 2	C_{dl} μ F cm $^{-2}$	R_{ti}/R_{t0}	E.I. %
Branco	765,4	1380	-	-	40,4	240	-	-
Cisteína	1426,8	571	1,86	46	249	87,5	6,16	84
Metionina	1165,4	313	1,52	34	492	63,3	12,18	92

Por meio desses valores, pode-se observar que em pH 1 os aminoácidos são mais eficientes, sendo que a metionina foi superior em relação a cisteína. Por outro lado em pH 7, os aminoácidos tiveram um desempenho inferior em relação ao pH 1 devido a proximidade desta região de pH dos seus respectivos pontos isoeletrônico. De acordo com Bereket *et al* [37], esta região favorece a formação de íons zwitterion, representado na Figura 12, que provoca um menor desempenho dos aminoácidos devido suas ligações apresentarem momentos de dipolo inferiores em relação aqueles apresentados em pH 1. A Tabela 2 também mostra a razão entre as resistências apresentadas nas soluções com e sem aminoácidos, na qual seus valores mostram que a cisteína e metionina são aproximadamente 3 e 8 vezes mais eficiente em pH 1 do que em pH 7, respectivamente. Deixando evidente a influencia do pH na eficiência dos aminoácidos no combate ao processo de corrosão do aço carbono.

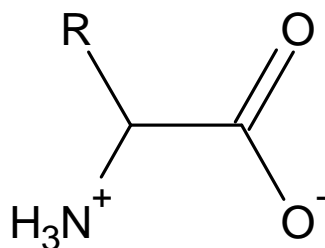
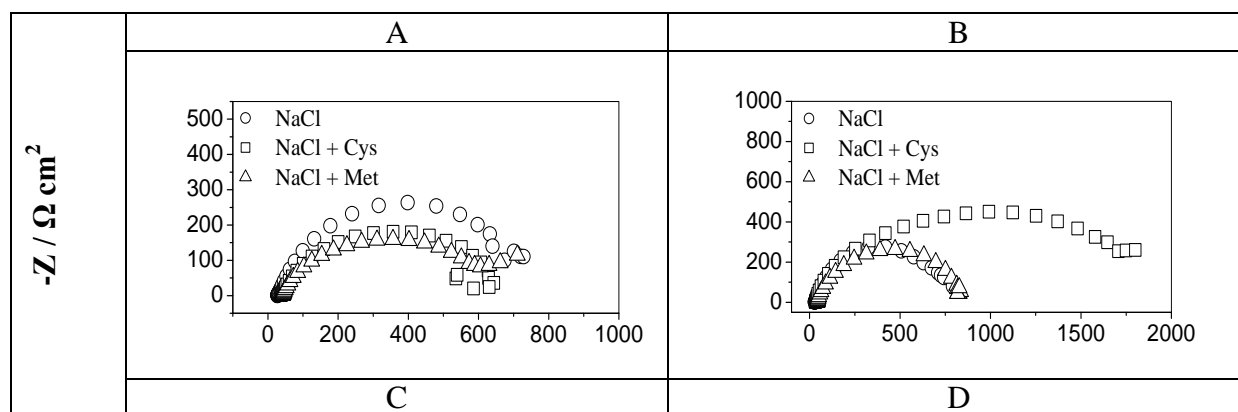


Figura 12 - Forma zwitteriônica dos aminoácidos em geral (meio neutro).

Adicionalmente, um estudo cinético foi realizado para observar a evolução da resistência de transferência de carga e da capacitância da dupla camada a fim de verificar o processo de inibição com o tempo. O estudo foi realizado nas soluções de concentração $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ a temperatura ambiente, e o processo de inibição foi monitorado durante 8 horas.

A Figura 13 mostra a evolução da impedância com o tempo de imersão para as soluções cujo eletrólito foi o NaCl. Inicialmente, foi observado em todas as amostras um comportamento capacitivo similar, apresentando somente um arco capacitivo bem definido. Com 2 horas de imersão um aumento no diâmetro do arco capacitivo na solução de NaCl com cisteína foi observado, indicando a formação de um possível filme protetor por meio da adsorção de moléculas de aminoácidos. Para a solução com metionina esse aumento só foi observado com 4 horas de imersão, demonstrando que a cinética de formação do filme de metionina é menor do que a da cisteína para esse meio. Após 8 horas de imersão, a diminuição do diâmetro do arco capacitivo dos dois aminoácidos estudados foi significativa, indicando a perda de rendimento dos mesmos, provavelmente devido a quebra do filme protetor formado ocasionado a retomada do processo de corrosão.



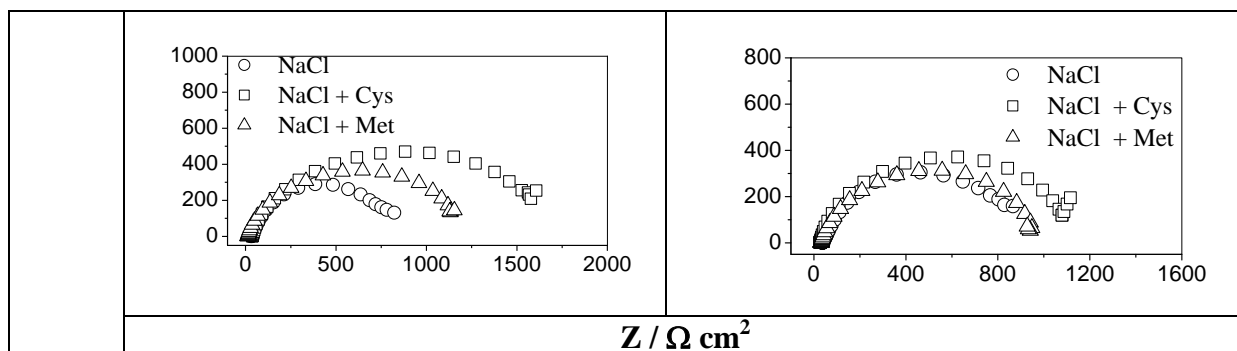


Figura 13 - Diagramas de Nyquist do aço carbono em NaCl 10^{-1} M com e sem inibidor em diferentes tempos de imersão 0h (a), 2h (b) 4h (c) e 8h (d).

Em meio ácido, somente um arco capacitivo foi observado, assim como em meio neutro, como pode ser visto na Figura 14. Entretanto, a relação entre o tamanho dos arcos capacitivos das soluções com e sem aminoácidos é muito superior em meio ácido do que em meio neutro, indicando um maior poder de inibição dos aminoácidos nesse meio. Desta forma, fica evidente que a diferença entre os momentos de dipolo é um fator determinante na eficiência dessas moléculas como inibidores de corrosão do aço carbono.

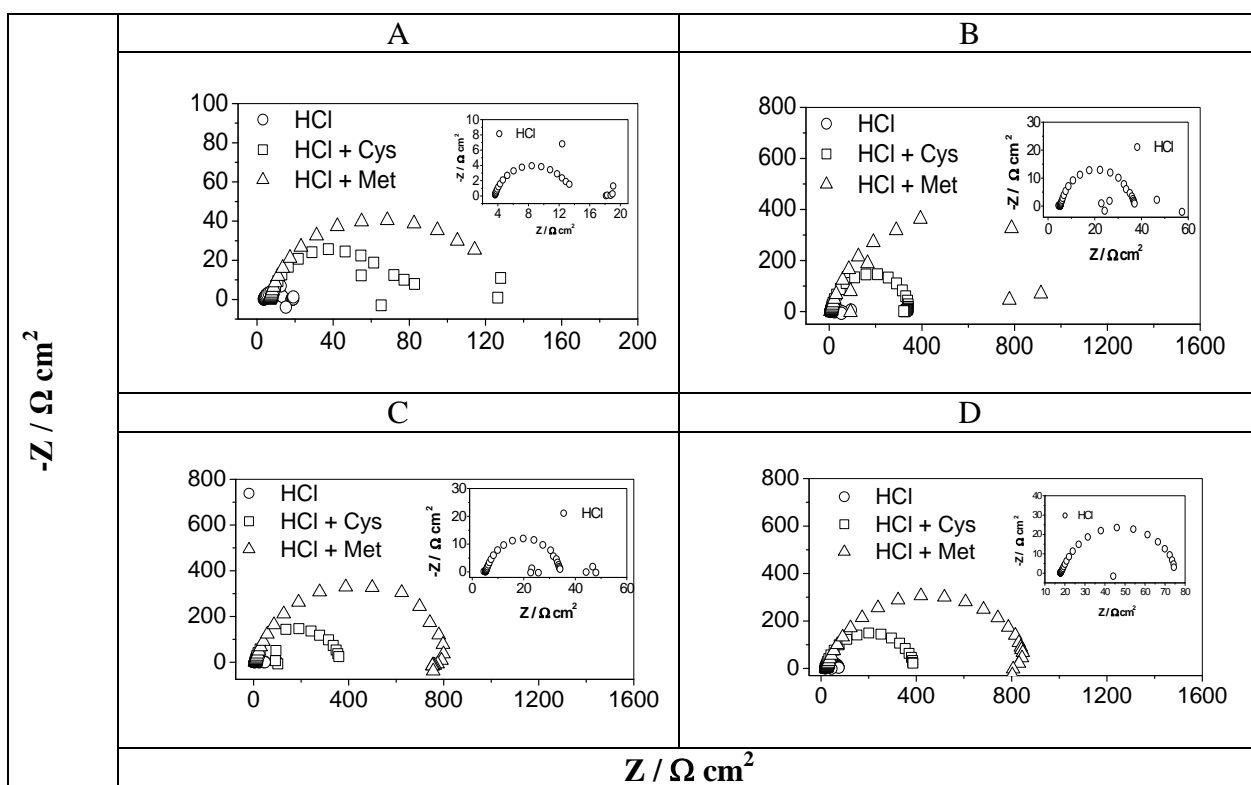


Figura 14 - Diagramas de Nyquist do aço carbono em HCl 10^{-1} M com e sem inibidor em diferentes tempos de imersão 0h (a), 2h (b) 4h (c) e 8h (d)

No começo do ensaio em meio neutro, os valores de resistência (Figura 15a) são similares para todas as amostras. Com 2 horas de imersão, um aumento acentuado na resistência (R_t) da solução contendo cisteína foi observado, enquanto que na solução com metionina esse aumento só foi observado com 4 horas de imersão. A partir desse ponto, foi observado um aumento nos valores de resistência da solução sem inibidor, esse aumento é atribuído a grande quantidade de produtos de corrosão insolúveis que ficam aderidos na superfície do substrato, como será observado nas imagens obtidas do MEV, e que passam a atuar como uma barreira física. Os valores de capacitância (Figura 15b) para as soluções contendo aminoácidos são similares durante o período de imersão, enquanto que esses valores para a solução de NaCl sem inibidor são sempre superiores em relação às soluções com inibidor, indicando um maior fluxo de carga na interface do eletrodo.

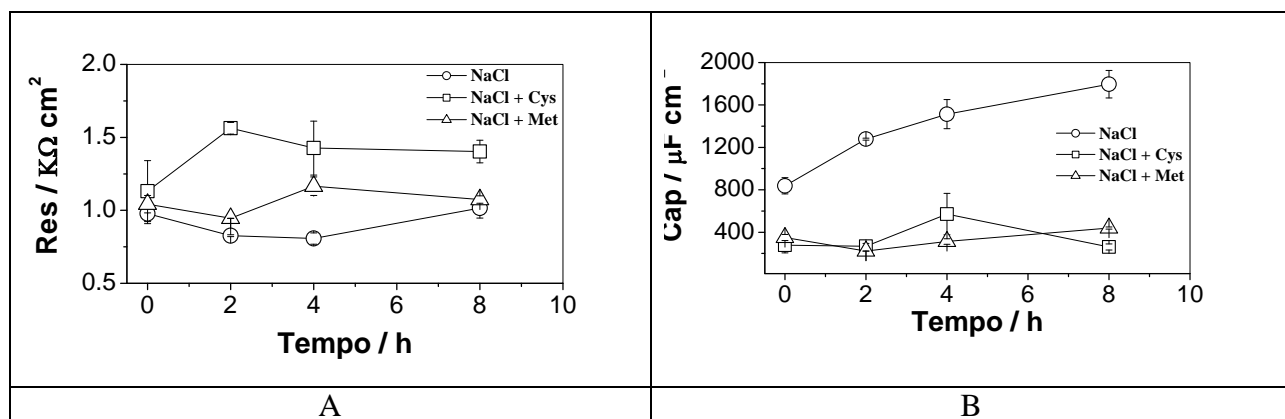


Figura 15 - Valores de Resistência de transferência de carga (a) e Capacitância (b) do aço carbono obtidos por impedância em meio de NaCl.

A Figura 16 mostra as evoluções dos valores de resistência e capacitância com o tempo em meio ácido. Os valores de resistência de transferência de carga das amostras com aminoácidos crescem durante 3 horas, período esse correspondente a adsorção das moléculas, mantendo um patamar após esse período. Sendo que a metionina obteve um desempenho superior em relação a cisteína, enquanto a resistência da amostra imersa na solução sem aminoácido mantém-se praticamente inalterada. Em relação à capacitância,

os valores para o branco crescem devido ao maior fluxo de carga proporcionado pela baixa resistência apresentada. Por outro lado, os valores de capacitância para as amostras com aminoácidos foram inferiores em relação a solução sem aminoácido. O decréscimo dos valores de C_{dl} apresentado pelas amostras com aminoácidos resulta em um aumento na espessura da dupla camada, isto ocorre devido à adsorção das moléculas na interface metal/eletrólito [38-40]. E esse processo de adsorção provoca uma diminuição do fluxo de carga que ocorre na interface do metal.

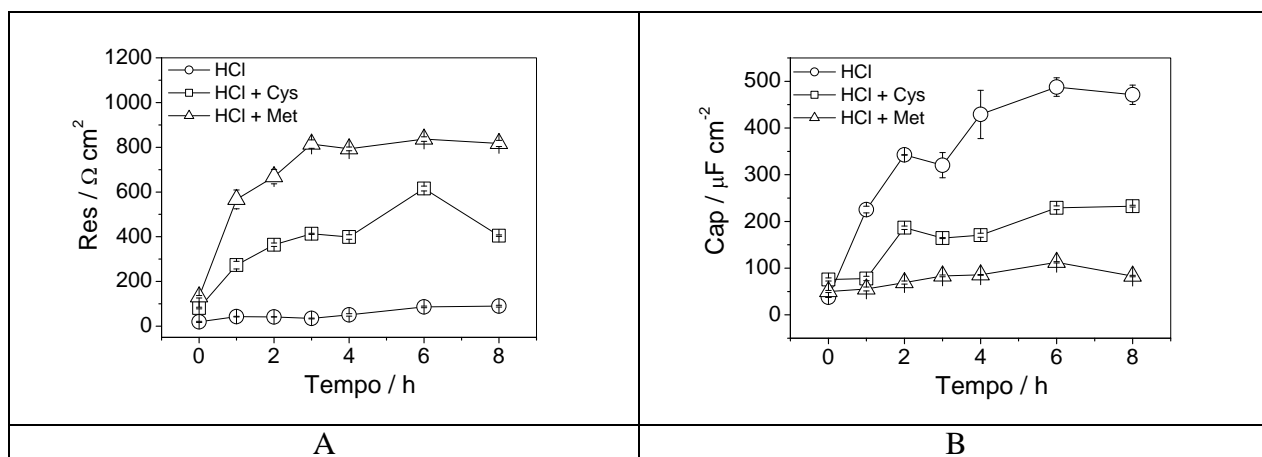


Figura 16 - Valores de Resistência de transferência de carga (a) e Capacitância (b) obtidos por impedância em meio de HCl.

Adicionalmente, o efeito da temperatura também foi investigado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 17 mostra os diagramas de Nyquist dos aminoácidos estudados na concentração de 10^{-2} mol dm⁻³ em diferentes temperaturas. Para ambos os aminoácidos, a impedância aumenta com o decréscimo da temperatura indicando que quanto menor a temperatura maior será a quantidade de moléculas adsorvidas. Os aminoácidos sofrem degradação em temperaturas acima de 70°C principalmente por serem moléculas orgânicas, desta forma, prejudicando a eficiência dos mesmos nesta situação.

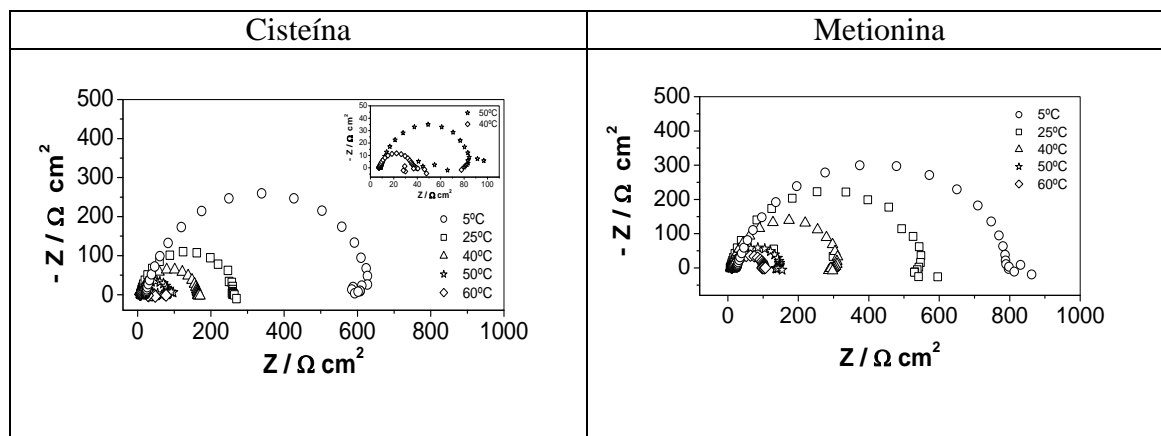


Figura 17 - Efeito da temperatura na impedância dos aminoácidos.

4.5. Adsorção

Alguns autores retratam que o processo de inibição é baseado na adsorção de moléculas de aminoácidos sobre sítios ativos da superfície e/ou deposição de produtos de corrosão [41,42]. Sendo que esse processo depende da natureza das moléculas e do estado da superfície do aço. Para a obtenção de maiores informações sobre a interação entre as moléculas de aminoácidos e a superfície do aço, foi determinado o grau de recobrimento da superfície (θ) nas diferentes concentrações dos aminoácidos em solução de HCl $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com base na seguinte expressão [43]:

$$\theta = \frac{R_{t0}^{-1} - R_t^{-1}}{R_{t0}^{-1}} \quad (5)$$

Onde θ é a função de recobrimento da superfície, R_t^{-1} e R_{t0}^{-1} são as resistências de transferência de carga do substrato nas soluções com e sem aminoácidos, respectivamente. A isoterma de Langmuir é baseada na suposição de que todos os sítios ativos possíveis de adsorção são equivalentes e que não há interação com a vizinhança [44]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (6)$$

onde C é a concentração do inibidor na solução e K é a constante de equilíbrio de adsorção relacionada à energia livre de adsorção [45] (ΔG_{ads}), de acordo com a equação:

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln C_{Solv} K_{Ads} \quad (7)$$

Onde C_{solv} representa a concentração molar do solvente que no caso da água é 55,5 moles dm^{-3} , R é a constante universal dos gases e T é a temperatura termodinâmica. Essa equação é a ideal para ser aplicada para casos ideais de adsorção física e química sobre uma superfície lisa sem nenhuma interação entre moléculas adsorvidas [35]. Porém, A isoterma de Langmuir (Eq. 6) pode ser rearranjada para obter a seguinte expressão:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (8)$$

A Figura 18 mostra que os dois aminoácidos estudados apresentam uma relação linear entre o C/θ e a concentração, indicando que o recobrimento do substrato aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de aminoácido. Desta forma, esse resultado indica que os aminoácidos seguem o modelo de adsorção de Langmuir.

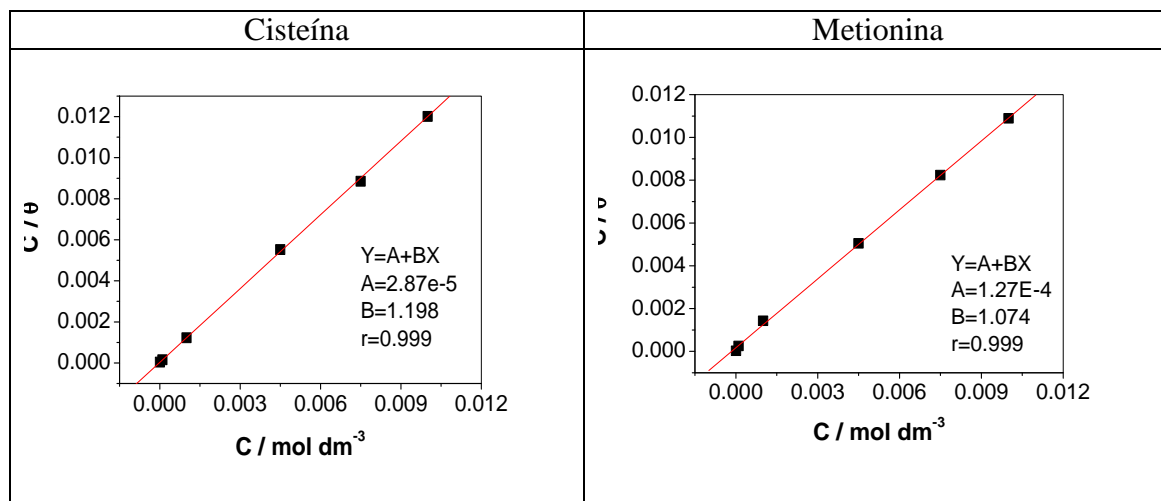


Figura 18 - Isoterma de Langmuir dos aminoácidos a 25°C.

Por meio da constante de equilíbrio (K_{ads}) obtida a partir da isoterma de adsorção, foram obtidos parâmetros termodinâmicos referente ao fenômeno de adsorção que ocorre na interface metal/eletrólito. Isotermas de adsorção foram obtidas em diferentes temperaturas (278, 298, 313, 323 e 333K) e a entalpia de adsorção foi obtida por meio da relação da constante de equilíbrio com o inverso da temperatura (T^{-1}) usando a seguinte equação:

$$\log K_{ads} = \left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \right) \quad (9)$$

A energia livre do processo de adsorção pode ser calculada por intermédio da equação 7, onde K_{ads} representa a constante de equilíbrio de adsorção obtida a partir das isotermas de Langmuir e o valor 55,5 refere-se à concentração da água em mol dm^{-3} . A Figura 19 mostra a relação linear entre a $\ln K_{ads}$ e o inverso da temperatura, onde por meio do coeficiente angular são obtidos os valores de entalpia e o coeficiente linear os de entropia.

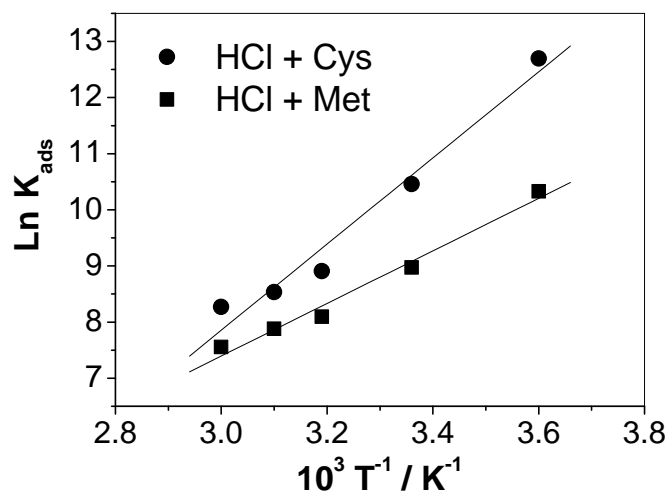


Figura 19 - Relação entre a K_{ads} e o inverso da temperatura.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros termodinâmicos referente ao processo de adsorção. Os valores negativos de entalpia para ambos os aminoácidos mostram que o processo de adsorção é uma reação exotérmica, enquanto que os valores de entropia indicam que as moléculas de aminoácidos se adsorvem de forma ordenada na superfície do aço carbono.

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos referentes à adsorção dos aminoácidos.

Inibidor	ΔH_{ads} (KJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J mol ⁻¹)
Cisteína	-63,8	-92,6
Metionina	-38,9	-21,8

Os valores de ΔG_{ads} são todos negativos na faixa de temperatura estudada, assim indicando uma reação espontânea de adsorção dos aminoácidos estudados na superfície do metal. A Figura 20 mostra o efeito da temperatura sobre o ΔG_{ads} em HCl.

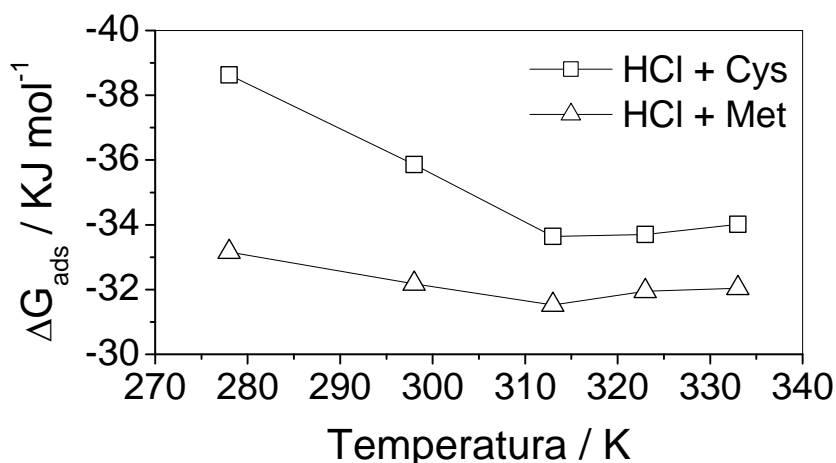


Figura 20 - Efeito da temperatura sobre o ΔG_{ads} .

É conhecido na literatura, que valores de ΔG_{ads} na ordem de 20 KJ mol^{-1} indicam uma baixa adsorção física, enquanto que valores na ordem de 40 KJ mol^{-1} envolvem um alto compartilhamento de carga ou uma transferência de moléculas para a superfície metálica formando um tipo co-ordenado de ligação [46,47]. Moratti *et al.* [48] realizou experimento semelhante para a adsorção de triptofano na superfície de cobre em ácido sulfúrico. E observou que em baixas temperaturas ocorre uma adsorção química, enquanto em altas temperaturas prevalece a adsorção física. Entretanto, para a metionina, a temperatura tem pouca influencia no mecanismo de adsorção da mesma. Por outro lado na solução contendo cisteína, o mecanismo do processo de adsorção sofre modificação com a temperatura, assim como foi observado por Moratti no experimento para o triptofano.

A Figura 21 mostra a relação entre a energia livre de adsorção e o grau de recobrimento da superfície do aço carbono. Em que o grau de recobrimento da superfície aumenta à medida que a reação de adsorção se torna mais espontânea, ou seja, se as moléculas de aminoácido adsorvem-se fisicamente na superfície metálica

menor será o recobrimento da mesma. Caso seja adsorção química, mais forte será a interação metal-aminoácido e conseqüentemente será maior o grau de recobrimento.

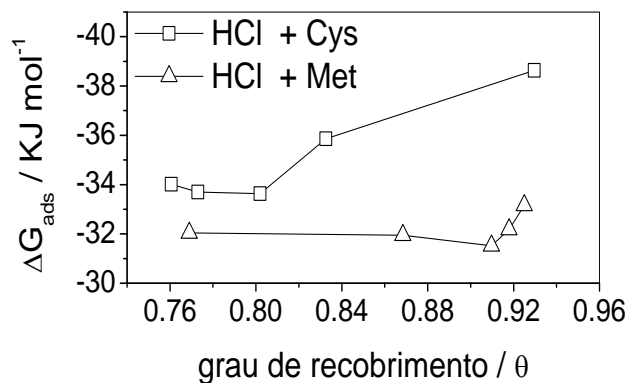


Figura 21 - Influencia do θ na energia livre de adsorção.

Uma possível explicação para tal comportamento foi sugerida por Abiola [49]. Onde o grupamento amina do aminoácido é completamente protonado de acordo com a Figura 22, sendo o provável sitio de adsorção. Em solução de HCl, os íons cloreto formam uma provável ponte entre a forma protonada dos aminoácidos e a superfície do metal.

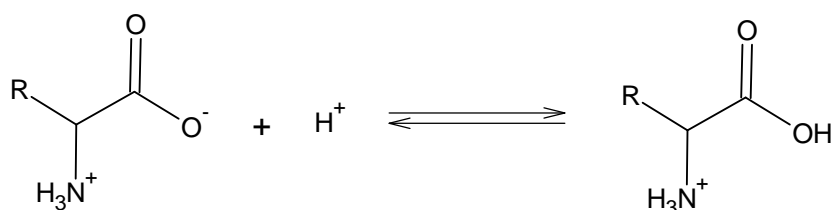


Figura 22 - A reação de protonação dos aminoácidos.

A Figura 23 mostra o esquema de adsorção dos aminoácidos em solução de HCl sugerido por Abiola [49]. No modelo 1, a ponte seria formada em baixas concentrações levando a baixos valores de θ . Com o aumento da concentração, aumentaria o grau de dessorção dos íons cloreto promovendo uma melhor condição eletrostática na interface, de acordo com os modelos 2 e 3. Um modelo de adsorção similar tem sido proposto para derivados de vitamina B1 em solução de HCl [50].

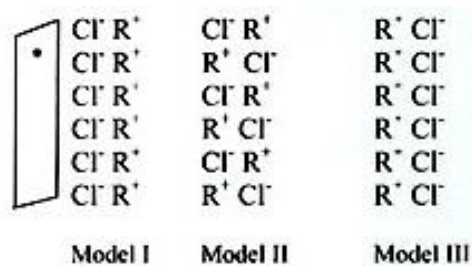


Figura 23 - Modelo de adsorção para os aminoácidos.

Adicionalmente, medidas de impedância foram feitas em diferentes temperaturas para determinar a energia de ativação do processo de corrosão na presença e ausência de aminoácidos na concentração de 10^{-2} mol dm^{-3} . A energia de ativação foi obtida por meio da equação de Arrhenius mostrada a seguir:

$$R_T^{-1} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ e } R_{T_0}^{-1} = A \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (10)$$

Em que E_a e E'_a são as energias de ativação para a corrosão com e sem aminoácidos, respectivamente. A Figura 24 mostra a relação entre $\ln R_t$ e T^{-1} , onde T é dado em K. A relação de Arrhenius deveria ser obtida por meio da corrente de corrosão (I_{corr}), porém esse parâmetro não pode ser adquirido pela extrapolação de Tafel devido à ocorrência de passivação na região de ativação das curvas de polarização. Entretanto, a I_{corr} é inversamente proporcional a R_p de acordo com a equação de Stern-Geary [51]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (11)$$

Em que β_a e β_c são os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente. Todos os cálculos foram feitos a partir dos valores de R_t considerando a proximidade do mesmo ao R_p .

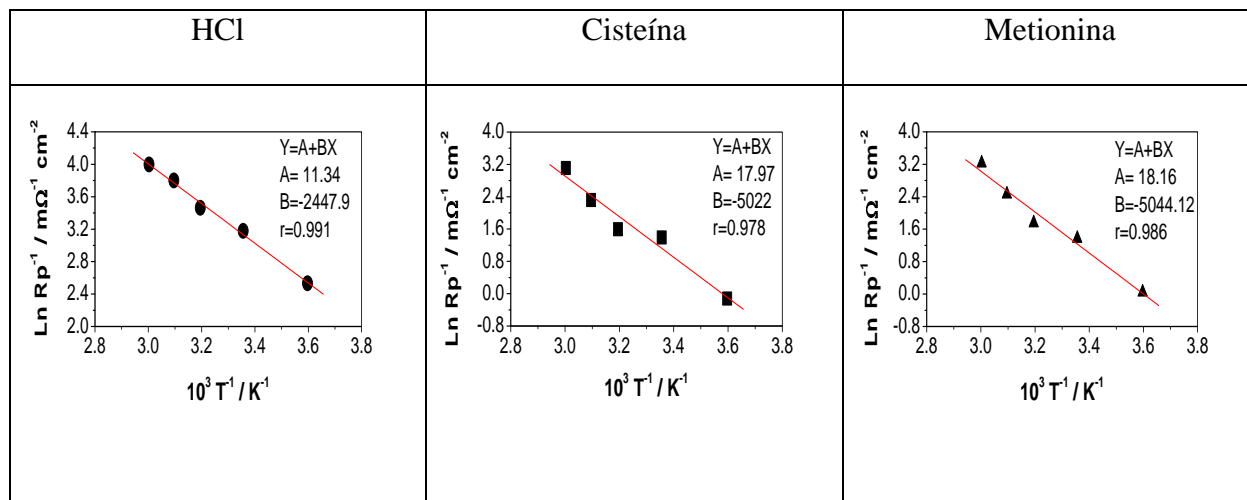


Figura 24 - Relação de Arrhenius para determinar energia de ativação.

Os valores de energia de ativação do processo de corrosão na presença e ausência de aminoácidos são dados na Tabela 4. Os valores de E_a mostram que a introdução dos aminoácidos aumenta a barreira energética necessária para que o processo de corrosão ocorra, onde esse fenômeno pode ser atribuído a adsorção dos aminoácidos na superfície do aço. Zerfaoui *et al.* [52] estudando a metionina em ácido cítrico realizou o mesmo experimento para obtenção da E_a e obteve energias de ativação em torno de 28 e 60 KJ mol⁻¹ para corrosão sem e com metionina, respectivamente.

Tabela 4 - Energia de Ativação da corrosão do aço carbono.

Compostos	E_a (KJ mol ⁻¹)
HCl	20,3
Cisteína	41,7
Metionina	41,9

A Figura 25 mostra a influencia da concentração de aminoácido no valor da energia de ativação do processo de corrosão do aço carbono. À medida que a concentração aumenta necessita-se de uma quantidade maior de energia para que a reação de oxidação do metal ocorra. Entretanto, não houve uma grande variação na energia de ativação se comparado os dois aminoácidos.

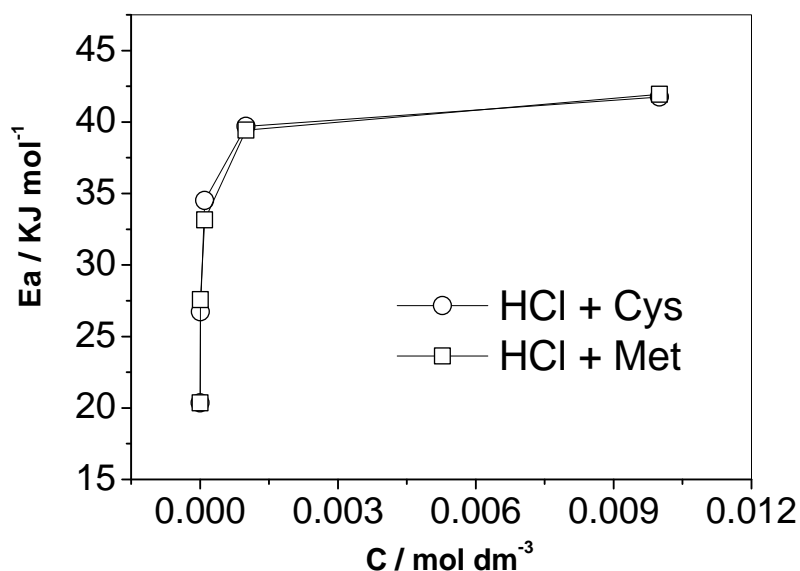


Figura 25 - Relação entre energia de ativação e concentração de aminoácido.

4.6. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica do substrato foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). E essa caracterização foi realizada com o tempo a fim de observar a evolução dos produtos de corrosão, que são formados no processo de corrosão e que ficam aderidos à superfície do substrato. A Figura 26 mostra a superfície do aço carbono antes da imersão nas soluções de trabalho.

As Figuras 27-29 mostram a superfície do aço carbono antes da corrosão e após a imersão em NaCl e HCl 10^{-1} mol dm⁻³ com e sem inibidor nos tempos de 1h, 3h, 5h e 24h. A amostra imersa na solução de NaCl sem inibidor após 1 hora de imersão,

apresenta corrosão localizada (*pitting*) e uma evolução desse tipo de corrosão foi observado com o tempo, entretanto, com 24 horas foi observado corrosão generalizada. Para a mostra em HCl, também foi observado corrosão por *pitting* inicialmente, entretanto a generalizada apareceu após 3 horas de imersão. Por sua vez, a superfície do aço carbono imersa na solução contendo cisteína permaneceu intacta nas primeiras 5 horas de imersão em NaCl, apresentando somente alguns pontos de corrosão localizada, porém, com 24 horas o substrato apresentou sinais de desgaste generalizado com alguns *pitting*. A amostra imersa em HCl mostrou-se um pouco desgastada inicialmente, porém com 24 horas foi observado o aparecimento de corrosão generalizada. Finalmente, a amostra imersa na solução contendo metionina apresentou alguns produtos de corrosão a partir de 3 horas de imersão, entretanto com 24 horas a superfície do substrato também se mostrou com um desgaste generalizado em NaCl, informação esta também observada por Ashassi-Sorkhabi *et al.*[36] no estudo do efeito inibidor da metionina na corrosão do alumínio em $\text{HCl } 1 \text{ mol dm}^{-3} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ mol dm}^{-3}$, além do que, esse resultado indica novamente que a metionina tem uma cinética de inibição inferior a cisteína. Por outro lado, a metionina mostrou-se extremamente eficiente em HCl em relação a amostra imersa na solução com cisteína. Pois na solução com metionina, o início da corrosão localizada somente foi observado após 5 horas de imersão.

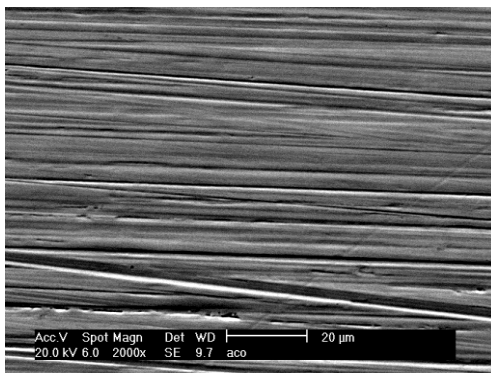


Figura 26 - Superfície do aço carbono antes da imersão.

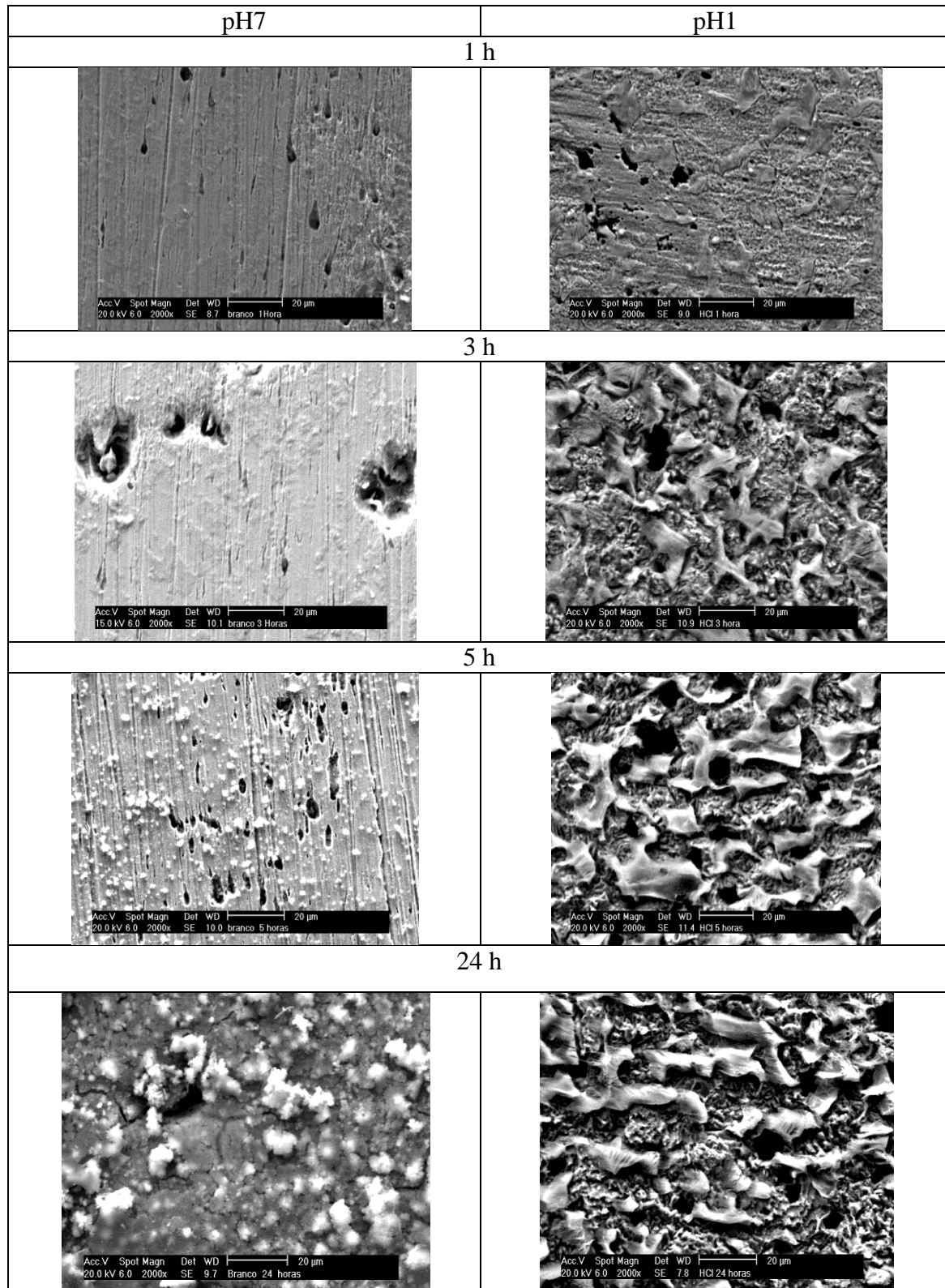


Figura 27 - Imagens da superfície do aço carbono antes e após imersão nas soluções sem aminoácidos obtidas por MEV.

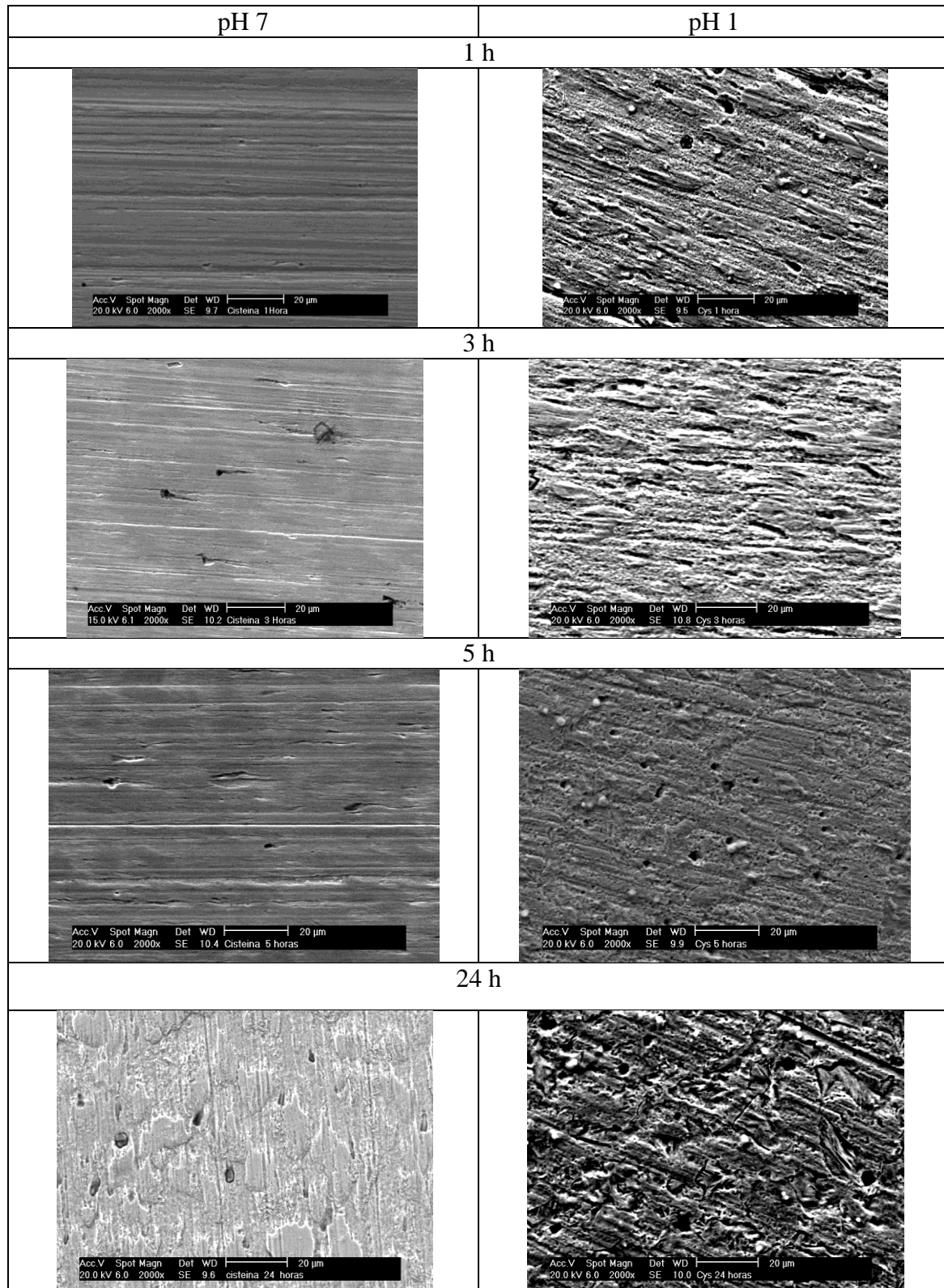


Figura 28 - Imagens da superfície do aço carbono após imersão nas soluções com

cisteína $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ obtidas por MEV.

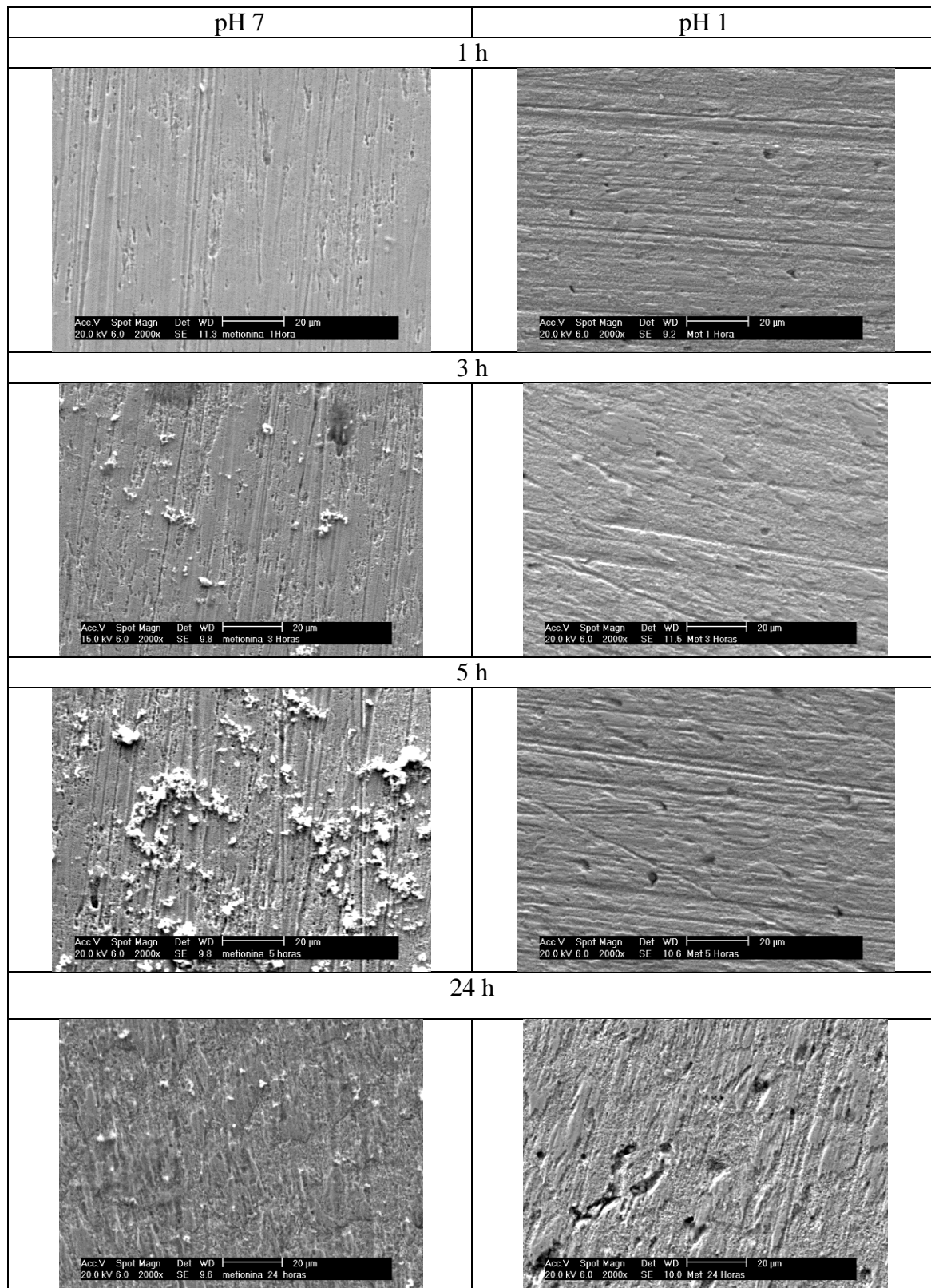


Figura 29 - Imagens da superfície do aço carbono após imersão nas soluções com metionina $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ obtidas por MEV.

4.7. Complexo metal-aminoácido

O comportamento de inibição das moléculas de aminoácidos pode ser justificado por meio da existência de um complexo metal-aminoácido. A existência do complexo M-AA foi averiguada por medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis. A Figura 30 mostra os espectros de absorção para as soluções com aminoácidos na presença e na ausência de íons Fe^{2+} .

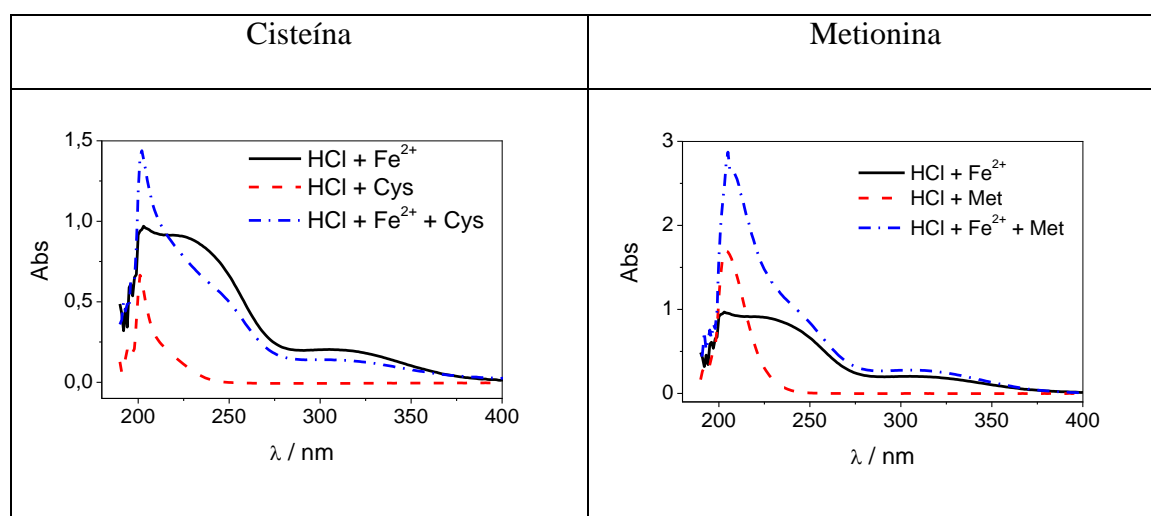


Figura 30 - Espectros de absorção com aminoácidos na presença e ausência de Fe^{2+} .

Como pode ser visto, a solução contendo somente íons Fe^{2+} em excesso exibe 3 bandas de absorção em 203, 226 e 324 nm. Por outro lado, as soluções contendo cisteína e metionina apresentaram somente uma banda de adsorção em 201 e 204 nm, respectivamente, sendo que a banda da metionina é mais larga do que a referente à cisteína. A adição de íons Fe^{2+} nas soluções contendo aminoácidos resultou no aumento da banda de absorção referente aos aminoácidos e um ligeiro deslocamento da banda de 226 nm característica do Fe. Li-Kuan [53] e colaboradores caracterizaram um complexo de ferro (II) -metionina sintetizado com a utilização de radiação de microondas. Os autores concluíram que o ferro se liga ao oxigênio da carbonila e ao nitrogênio da amina, formando um quelato bidentado como mostra a Figura 31.

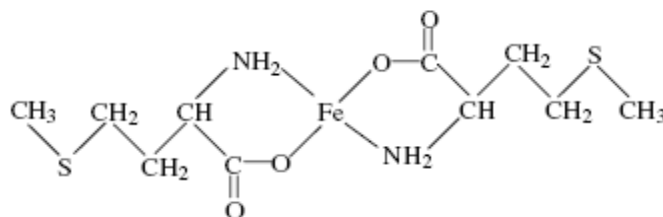


Figura 31 - Complexo Fe – Metionina.

A Figura 32 mostra a evolução dos espectros de absorção com o tempo das soluções com aminoácido e Fe^{2+} . Para a solução contendo cisteína, foi observado um decréscimo nas bandas característica do Fe com o tempo, indicando que um complexo Metal-Aminoácido se forma com o passar do tempo. Por outro lado, este efeito praticamente não foi observado na solução contendo metionina, mostrando que a cisteína tem maior aptidão por íons Fe^{2+} .

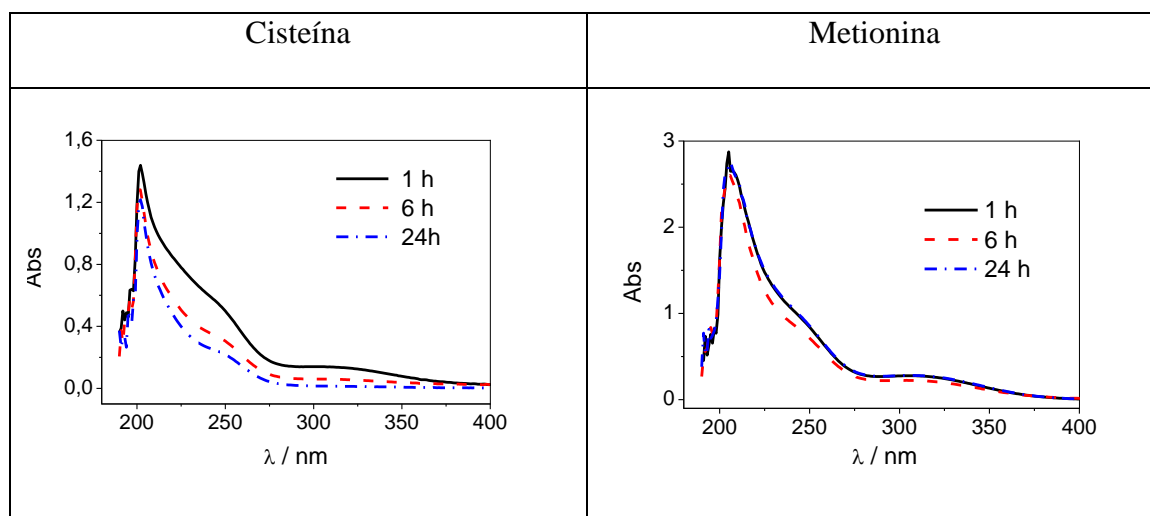


Figura 32 - Evolução dos espectros de absorção com o tempo.

O complexo M-AA pode ser um complexo estável adsorvido sobre a superfície do metal proporcionando um efeito inibidor ou pode ser um complexo solúvel levando a um efeito catalítico [54]. Um teste no sistema tradicional foi feito, uma vez que, corpos de prova foram imersos nas soluções contendo aminoácidos e a interação metal-

aminoácido foi acompanhada com o tempo. A Figura 33 mostra a evolução com o tempo dos espectros de absorção nas soluções contendo aminoácido e corpos de prova.

Para a solução sem aminoácido, a quantidade de íons Fe^{2+} presente em solução aumenta com o tempo, uma vez que, o meio ataca o substrato e a reação de oxidação do ferro ocorre livremente sem algum problema. Entretanto ao adicionar os aminoácidos, somente a banda de absorção referente aos mesmos foi observada durante todo o período estudado, indicando um efeito inibidor promovido pela adsorção das moléculas de aminoácido sobre a superfície do metal impedindo a formação de íons Fe^{2+} .

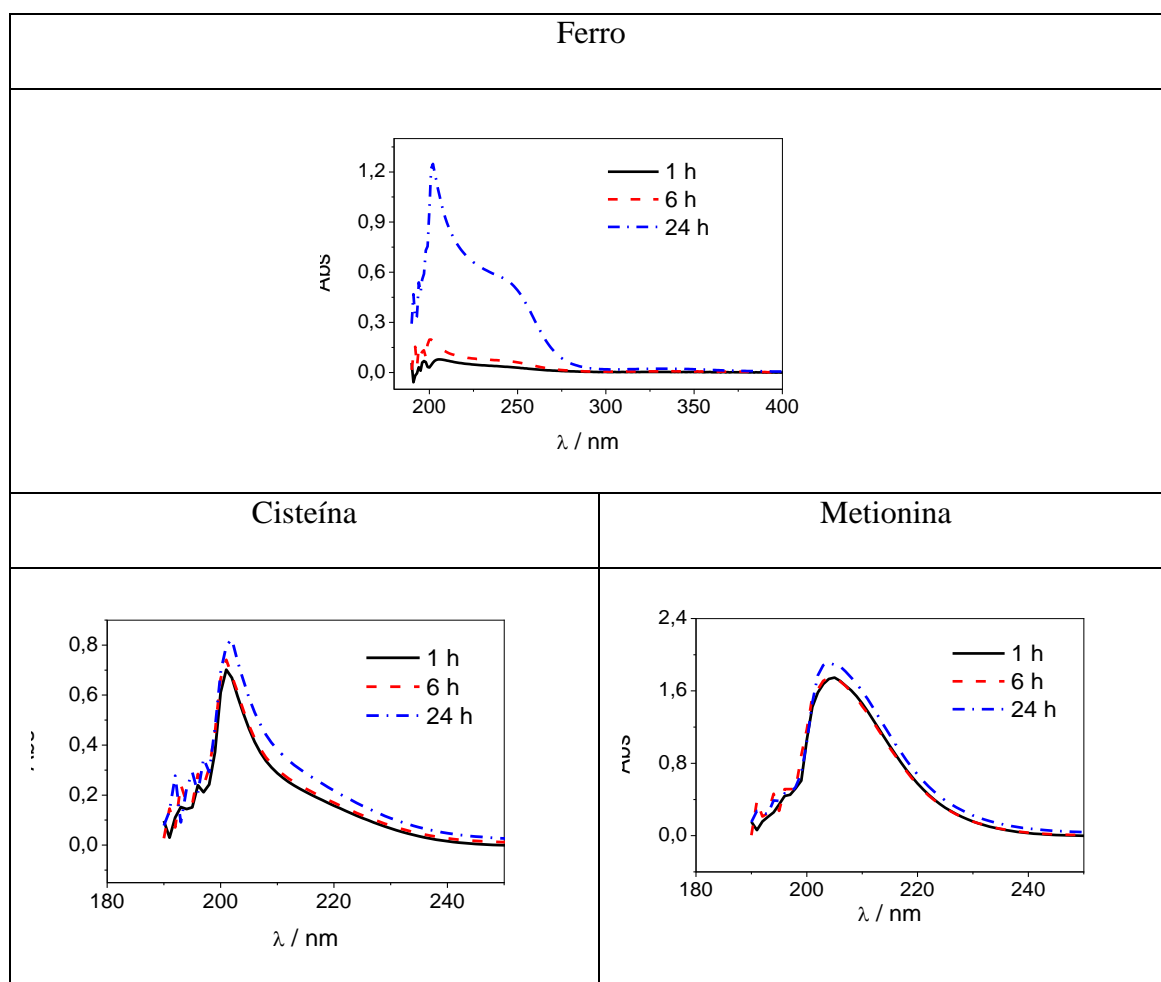


Figura 33 - Espectros de absorção a partir dos corpos de prova imersos.

Este comportamento observado no UV-Vis está de acordo com as micrografias obtidas por MEV, uma vez que, a cisteína no processo de adsorção tem uma tendência

maior de formar um complexo com o metal, sendo este solúvel e responsável pela rugosidade da superfície do metal observada nas micrografias. Enquanto que a metionina, interage fortemente com a superfície do metal deixando-a limpa.

4.8. Efeito Sinérgico

Para o estudo sinérgico, foram utilizados três compostos inorgânicos já estudados por alguns autores [10,12]. A Figura 34 mostra o efeito do molibdato, tungstato e silicato nas curvas de polarização anódica e catódica do aço em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl a 25°C . A Figura revela que na presença de todos os compostos ocorreu um ligeiro deslocamento de potencial de corrosão para valores mais positivos, entretanto, nenhum deles foi superiores aos aminoácidos. Observando o comportamento da densidade de corrente, os três compostos inorgânicos apresentaram densidades menores em relação a solução sem inibidor, mostrando que eles proporcionam um efeito inibidor a corrosão do aço.

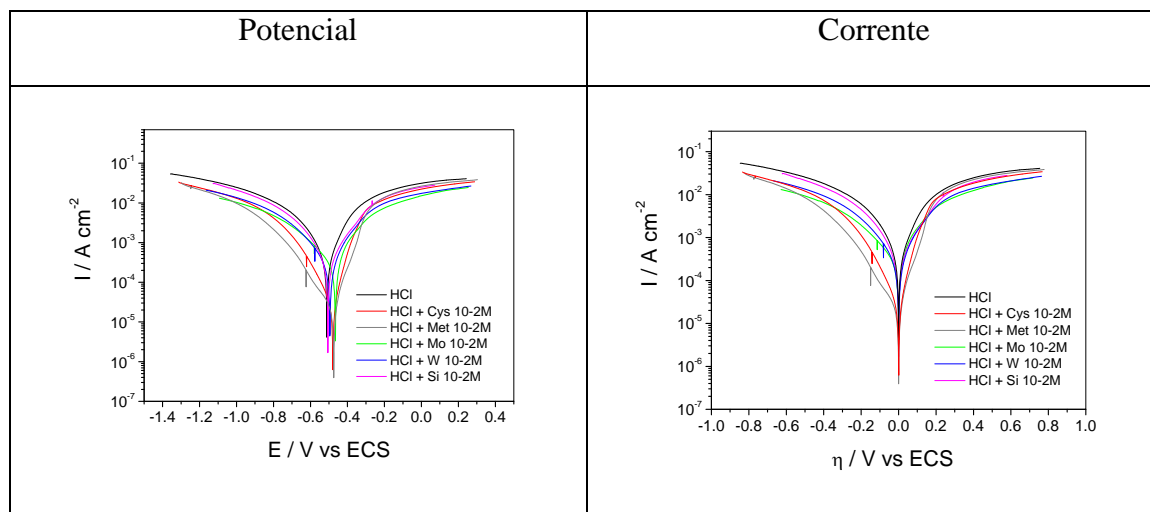


Figura 34 - Curvas de polarização para os compostos inorgânicos.

No entanto, quando adicionado aminoácidos as soluções contendo os compostos inorgânicos ocorre um maior deslocamento de potencial na presença de metionina em

relação a cisteína. Com relação a corrente, na presença de cisteína o comportamento foi nivelado, enquanto que, na presença de metionina as densidade de corrente foram maiores em relação a solução contendo somente metionina. A Figura 35 mostra as curvas de polarização evidenciando o efeito sinérgico entre os aminoácidos e os compostos inorgânicos.

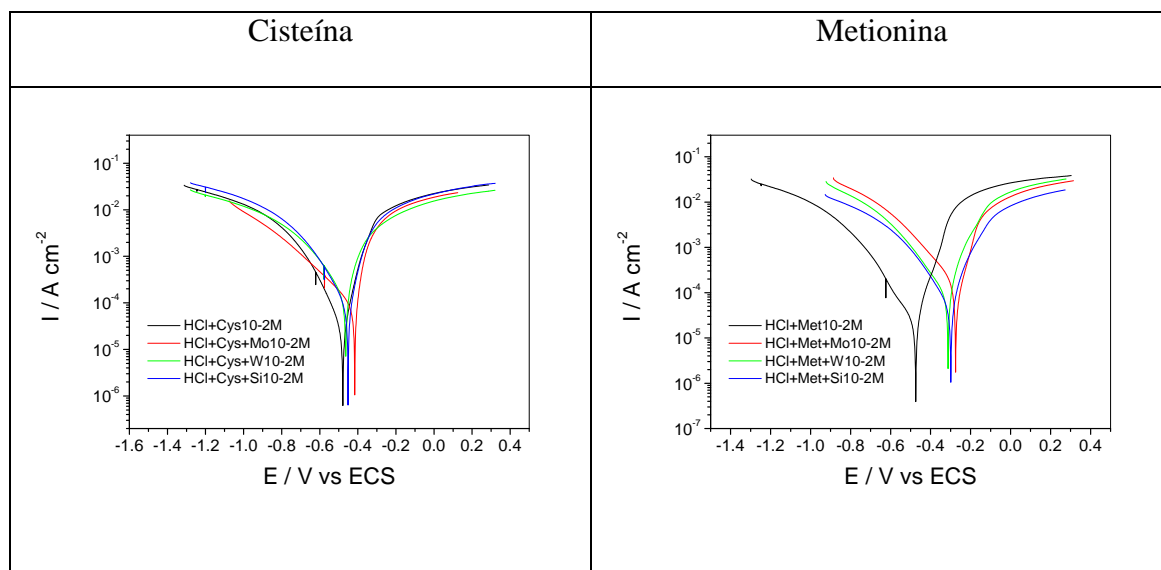
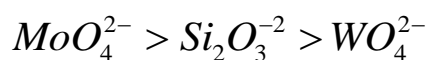


Figura 35 - Curvas de polarização para o efeito sinérgico.

Medidas de impedância foram feitas no potencial de circuito aberto com o objetivo de confirmar a tendência das curvas de polarização. A Figura 36 mostra os diagramas de Nyquist referentes aos compostos inorgânicos estudados. Todos apresentam somente um arco capacitivo, indicando que ocorre somente um processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução. Entre os compostos estudados o molibdato foi o que apresentou o melhor desempenho de acordo com a seqüência.



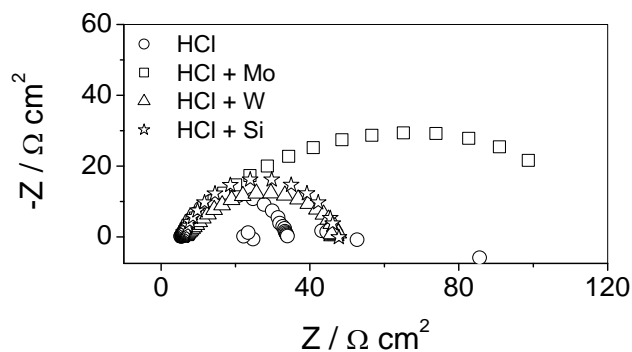


Figura 36 - Diagramas de Nyquist dos compostos inorgânicos.

Após a adição dos aminoácidos, houve uma melhora de desempenho por parte dos inorgânicos se comparado com o desempenho deles sozinhos. Entretanto, não conseguiram superar a eficiência dos aminoácidos, desta forma, o efeito sinérgico sugerido pelos resultados das curvas de polarização não foi confirmado pelas medidas de impedância. A Figura 37 mostra os diagramas de Nyquist para as soluções de aminoácidos com aditivos.

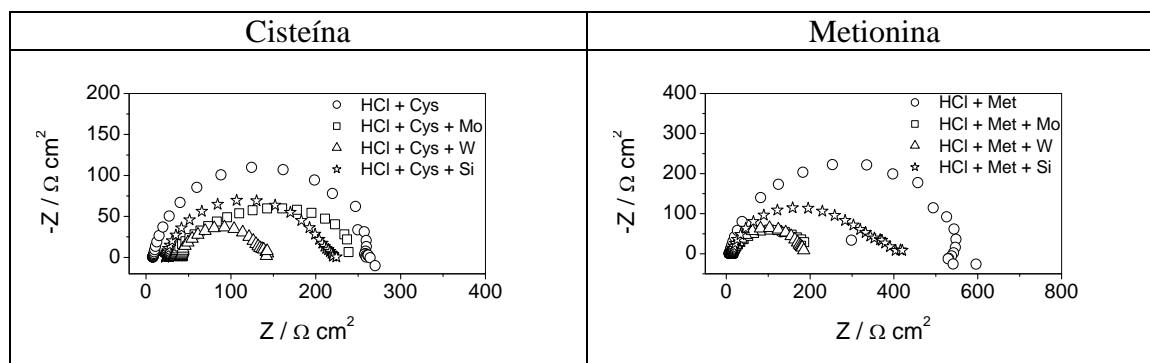


Figura 37 - Diagramas de Nyquist para verificar o efeito sinérgico.

Possivelmente, a ação conjunta entre os compostos inorgânicos e os aminoácidos estudados é dificultada neste caso devido a competitividade entre ambos os compostos pelos sítios ativos na superfície do metal em questão, que conseqüentemente provoca uma perda de eficiência.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

No ensaio de corrosão, o aço carbono apresentou taxa de corrosão inferior na presença dos aminoácidos em relação ao branco nos dois pHs testados, indicando uma ação inibidora. Entretanto, analisando as curvas de potencias, foi observado uma rápida estabilização e um deslocamento para valores mais negativo em pH 1, indicando dissolução do material. Porém em pH 1, o deslocamento do potencial foi para valores mais nobres. No ensaio eletroquímico, os aminoácidos apresentaram melhores eficiências de inibição em pH 1, demonstrando a influencia do pH no desempenho anticorrosivo dos mesmos. O monitoramento da impedância mostrou que a resistência cresce com o tempo, indicando que a adsorção das moléculas na superfície do metal ocorre de forma lenta. Sendo que em baixas temperaturas estas moléculas são adsorvidas quimicamente enquanto que em altas temperaturas são adsorvidas fisicamente na superfície metálica e esse processo de adsorção é uma reação exotérmica e espontânea.

As micrografias não mostram a existência de algum filme protetor, porém, mostram que o substrato é menos agredido pelo meio nas soluções com aminoácidos, comprovando o quão são eficientes esses compostos nos dois meios estudados. Os espectros de UV-Vis mostraram que a cisteína tem uma tendência de formar um complexo solúvel com o metal que justifica o desempenho anticorrosivo em meio ácido. Enquanto que a metionina se liga mais fortemente a superfície do metal. No estudo sinérgico, as curvas de polarização mostraram uma tendência porem não foi confirmada pelas medidas de impedância.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, V., **Corrosão**. 3 ed, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.
- [2] JONES, D. A., **Principles and prevention of corrosion**, 2 ed. Kirkpatrick, New York, 1992.
- [3] BROWN, T. L. et. al., **Química – a ciência central**, 9 ed. Pearson, São Paulo, 2005.
- [4] HACKERMAN, N., **Langmuir**, vol. 3, p. 922, 1987.
- [5] AL-MOBARAK, N. A., AL-MAYOUF, A. M., AL-SWAYIH, A. A., **Mater. Chem. Phys.**, vol. 99, p. 333, 2006.
- [6] LONG, Z.L., ZHOU, Y.C., XIAO, L., **Appl. Surf. Sci.**, vol. 218 p. 123, 2003.
- [7] ISAACS, H.S. et. al., **Electrochim. Acta**, vol. 47 p. 3127, 2002.
- [8] AMIRUDIN, A., **Prog. Org. Coat.**, vol. 25, p. 339, 1995.
- [9] VON BURG R, LIU, D., **J. Appl. Toxicol**, vol. 13, p. 225, 1993.
- [10] MU, Guannan et. al., **Corrosion Sci.**, vol. 48, p. 445, 2006.
- [11] DEYAB, M. A., ABD EL-REHIM, S. S., **Electrochim. Acta**, vol. 53, p. 1754, 2007.
- [12] REFAEY, S. A. M., **Appl. Surf. Sci.**, vol. 158, p. 190, 2000.
- [13] ATEYA, B.G., EL-ANADOULI, B.E., EL-NIZAMY, F.M.A., **Bull. Chem. Soc. Jpn**, vol. 54, p.3157, 1981.
- [14] ÖZCAN, M., DEHRI, I., ERBIL, M., **Appl. Surf. Sci.**, vol. 236, p. 155, 2004.
- [15] AJMAL, M., MIDEEN, A.S., QUARAISHI, M.A., **Corros. Sci.** vol. 36, p. 79, 1994.
- [16] ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., MONTICELLI, C., **Corros. Sci.** vol. 38 p.147, 1996.

- [17] STUPNISEK-LISAC, E., BRADA, A., MANCE, A., **Corros. Sci.**, vol. 42, p. 243, 2000.
- [18] FANG, J., LI, JIE, **J. of Mol. Struc.**, vol. 593, p. 179, 2002.
- [19] AWAD, M. K., **J. Electroanal. Chem.** vol. 567, p. 219, 2004.
- [20] SALGUI, R., BAZZI, L., ADDI, E.A., HAMMOUTI, B, **Trans. SAEST** , vol. 38, p. 127, 2003.
- [21] ZHAO, T., MU, G., **Corros. Sci.**, vol. 41, p.1937, 2003.
- [22] ASHASSI-SORKHABI, H., MAJIDI, M.R., SEYYEDI, K., **Appl. Surf. Sci.**, vol. 225, p.176, 2004.
- [23] MATOS, J.B. et. al., **J. Electroanal. Chem.**, vol 570, p.91, 2004.
- [24] VOET, D., VOET, J., PRATT, C. W., **Fundamentos de Bioquímica**, Artmed editora, Porto Alegre (2002)
- [25] ÖZCAN, M., DEHRI, I., **Prog. Org. Coat.**, vol 51, p.181, 2004.
- [26] SALEH, R.M., **Corros. Sci.**, vol. 12, p.689,.1972
- [27] ABD-EL-NABEY, B.A., KHALIL, N., MOHAMED A., **Surf. Technol.**, p.383, 1985.
- [28] AKSÜT, A.A., BILGIC, S., **Corros. Sci**, vol. 33, p.379, 1992.
- [29] GOMMA, G.K., WAHDAN, M.H., **Mater. Chem. Phys.** p.142, 1994.
- [30] MORETTI, G., GUIDI, F., **Corros. Sci.** vol. 44 p.1995, 2002.
- [31] ZERFAOUI, M. et. al., **Prog. Org. Coat.** vol. 51, p.134, 2004.
- [32] ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G., **J. Appl. Electrochem.** vol. 35, p.1081, 2005.
- [33] BADAWEY, W.A., ISMAIL, K.M., FATHI, A.M., **Electrochem. Acta** vol. 51, p. 4182, 2006.
- [34] SILVA, A.B. et. al., **Corros. Sci.** vol. 48, p. 3668, 2006.
- [35] GHASEMI, Z., TIZPAR, A., **Appl. Surf. Sci.** vol. 252, p. 3667, 2006.

- [36] ASHASSI-SORKHABI, H., GHASEMI, Z., SEIFZADEH, D., **Appl. Surf. Sci.**, vol. 249, p.408, 2005.
- [37] BEREKET, G., YURT, A., **Corros. Sci.**, vol 43, p. 1179, 2001.
- [38] KISSI, M. et. al., **Appl. Surf. Sci.** vol. 252 p. 4190, 2006.
- [39] LARABI, L. et. al., **Prog. Org. Coat.** vol. 54 p. 256, 2005.
- [40] POPOVA, A. et. al., **Corros. Sci.** vol. 45 p. 33, 2003.
- [41] KHALED, K.F., HACKERMAN, N., **Electrochimica Acta** vol. 48 p. 2715, 2003.
- [42] BADAWY, W.A., ISMAIL, A.M., FATHI, J., **J. Appl. Electrochim.** vol. 35 p. 879, 2005.
- [43] OKAFOR, P.C., OSABOR, V.I., EBENSO, E.E., **Pig. & Resin Techn.**, vol. 35, n° 5, p. 299, 2007.
- [44] DAMASKIN, B.B., PETRII, O.A., BATRAKOV, V.V., **Adsorption of Organic Compounds on Electrodes**, Plenum Press, New York, 1971.
- [45] LIPKOWSKI, J., ROSS, P.N. (EDS.), **Adsorption of Molecules at Metal Electrodes**, VCH, New York, 1992.
- [46] DONAHUE, F. M., NOBE, K., **J. Electrochim. Soc.** vol. 112, p. 886, 1965.
- [47] KAMIS, E. et. al., **Corrosion** vol. 47, p. 677, 1991.
- [48] MORETTI, G., GUIDI, F., **Corros. Sci.** vol. 44, p. 2011, 2002.
- [49] ABIOLA, O. K., **J. Chil.Chem. Soc.** vol. 50, p. 685, 2005.
- [50] ABIOLA, O. K., OFORKA, MATER, N. C., **Chem. Phys.** vol. 83, p. 315, 2004.
- [51] MORAD, M., S., **J. Appl. Electrochim.** vol. 35, p. 889, 2005.
- [52] ZERFAOUI, M. et. al., **Prog. Org. Coat.** vol. 51, p. 134, 2006.
- [53] LI-KUAN, W. et. al., **Food Chem.**, vol. 106, p. 315, 2008.
- [54] ABDEL-GABER, A.M. et. al., **Corros. Sci.**, vol. 48, p. 2765, 2006.