

ESTUDIO SELECTIVO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE COBRE, ALUMINIO Y ACERO EN AGUA SALINA (AGUA DE MAR ARTIFICIAL)

Bertha Llanos Ch., Nelson Tapia H.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía,
Universidad Peruana Cayetano Heredia

Resumen: Mediante ensayos electroquímicos, pérdida de peso, análisis de superficie con infrarrojo cercano (NIR) y microscopio de barrido electrónico, se seleccionó al 5-aminotetrazol y cupferron como inhibidores de corrosión en agua de mar sintético para el aluminio, cobre y acero con 90.4 %, 90.8 % y 87.8 % de eficiencia respectivamente.

Palabras claves: Corrosión, inhibidor, cobre, aluminio, agua de mar sintético.

Abstract: With electrochemical, weight loss tests and superficial analysis with near infrared spectroscopy (NIR) and scan electronic microscopy (SEM), were selectivity at 5-aminotetrazol with 90.4 % of efficiency to aluminium and 90.8 % of efficiency to copper and the cupferron for steal with 87.8 % of efficiency such as corrosion inhibitor for synthetic sea water.

Key words: Corrosion, inhibitor, copper, aluminium, synthetic sea water.

INTRODUCCIÓN

Una gran variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos han sido investigados como sustancias que inhiben la corrosión de distintos metales y aleaciones, pero en su mayoría en medios agresivos ácidos y básicos^{3,4,18,28,31,33,38} como ácido sulfúrico, clorhídrico, orgánicos y otros; son escasas las investigaciones de estas sustancias en medios agresivos neutros como es el agua de mar^{24,25,30,40}, a pesar de ser el más abundante en la tierra y de mucho uso.

El agua de mar, desde el punto de vista químico es una solución de cloruro de sodio (cerca al 3.4%) y como constituyentes menores, cuenta con la presencia de casi todos los elementos conocidos, entre los cuales juega un papel significativo el magnesio, por la propiedad de formar sales higroscópicas y la acción degradante sobre los materiales de concreto. También en el agua de mar hay una infi-

nidad de compuestos orgánicos disueltos, coloidales y en diversos microorganismos. Por ese motivo se preparó agua de mar artificial o sintético libre de microorganismos.

Además contiene gases disueltos los cuales se encuentran presentes en la atmósfera que rodean el mar, el contenido de oxígeno del agua superficial está comprendido entre 0.7 - 0.4 mg atm /L según sea el mar frío (ártico) o caliente (ecuatorial); la concentración disminuye en función de la profundidad. Entre otros gases tenemos al anhídrido carbónico quien al interactuar con el agua genera una serie de equilibrios que involucran especies como: CO_2 , H_2O , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ . El anhídrido carbónico junto con las sales de sodio es el responsable de la propiedad buffer o amortiguadora (tampón) del agua que mantiene el pH entorno a 8, fluctuando entre 7.4 a 8.4. También se tiene la presencia de sulfuro de hidrógeno que proviene de los organismos microbiológicos.

Los factores de mayor importancia en el aspecto corrosivo son: la presencia de oxígeno disuelto, el proceso de reducción catódica del oxígeno ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$) que es la causa de la alcalinización del área catódica.

Por otro lado, el agua de mar debido a su salinidad tiene una alta conductividad eléctrica que fluctúa entre 40000 a 50000 μcm^{-1} , el causante de esta es el elevado contenido de iones Cl^- y Na^+ que tienen un número de transporte de 0.4 y 0.6. La alta conductividad crea la posibilidad de formación de elementos galvánicos en serie, la que genera el desarrollo de la corrosión diseminada (pitting). Esta corrosión incide con fuerza en la posibilidad de daño del material por corriente dispersa; pero también permite un eficaz empleo de los métodos de protecciones activas como la catódica, cosa que no se puede llevar a cabo en ambientes de baja conductividad a causa del fraccionamiento de la energía disipada bajo la forma de caída óhmica. La presión osmótica del agua de mar que es aproximadamente de 2 Mpa (20 atm) y es uno de los factores del deterioro de las películas orgánicas protectoras de los materiales.

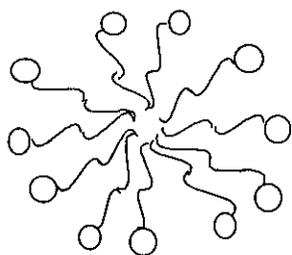
La inhibición de la corrosión realizada por compuestos químicos que se añaden al electrolito se atribuye a la adsorción del aditivo (ión o molécula polar) en la superficie del metal, formando una interfase entre la solución y el metal (película delgada). En la interfase metal-electrolito se producen reacciones de transferencia de carga que dan origen a una interfase electrificada, conocida como la doble capa eléctrica (EDL) aunque realmente se tiene triple capa. Estudios acerca de la EDL en la inhibición de corrosión han sido realizados por Foroulis¹⁶, Mc Cafferty²⁶ y por Schmith²⁹. La interacción de iones o moléculas polares en la doble capa eléctrica cambia sus propiedades y estructura. De acuerdo a Bockris⁹ la adsorción de una sustancia orgánica en la interfase metal/solución puede escribirse de acuerdo a la siguiente reacción de desplazamiento:



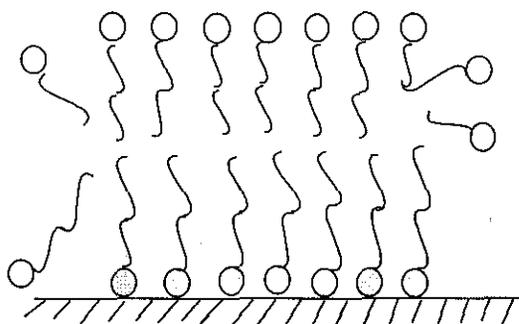
Donde n es el número de moléculas de agua removidas de la superficie metálica por cada molécula de inhibidor adsorbido; el valor de n dependerá de la sección transversal del área de la molécula orgánica con respecto a la molécula de agua. La adsorción de las moléculas orgánicas ocurre porque la energía de interacción entre la superficie del metal y el inhibidor es mayor que la energía de interacción entre la superficie metálica y las moléculas de agua.

En los procesos de adsorción del inhibidor las propiedades dieléctricas del agua de mar no deben ser ignoradas, porque esta no es independiente de la fuerza del campo eléctrico. Así las moléculas de agua que se encuentran lejos del electrodo están desorientadas, pero por influencia del campo eléctrico en el EDL, los dipolos del agua son orientados, disminuyendo su constante dieléctrica local, así regiones de constante dieléctrica baja, es la primera fila de agua en el IHP en el que los polos son completamente orientados y la constante dieléctrica tiene el valor de 6.

También se debe tener en cuenta el efecto hidrofóbico en la interfase cuando se usan sustancias tensoactivas para inhibir la carga y la transferencia de masa en la corrosión, tales como cationes del tipo $R-NH_3^+$ y R_4N^+ o aniones como $R-COO^-$ o $R-SO_3^-$, cadenas hidrocarbonadas o aromáticas y grupos heterocíclicos. Cuando estos compuestos tensoactivos son disueltos en agua de mar, la parte no polar en el interior del solvente causan distorsión de la estructura del solvente; en soluciones acuosas los enlaces de hidrógeno son distorsionados por la presencia de las partes no polares de las moléculas tensoactivas. Cuando una sustancia tensoactiva se adsorbe en la interfase del metal corroído-solución, lo hace por la parte polar, quedando la parte no polar orientada hacia la solución. Si se incrementa la concentración de los agentes de tensoactivos en la solución también es posible la interacción entre la parte no polar de las moléculas adsorbidas con la parte no polar de las moléculas que se encuentran en la solución dando lugar a la formación de una hemimicela. También el aumento de la concentración en la solu-



Micela



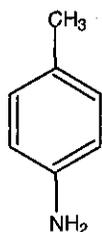
Aumento de la concentración

ción da lugar a la formación de micela de diferente forma geométrica (que pueden ser esféricas y/o agregaciones laminares). En soluciones acuosas los grupos hidrofílicos hidratados están en el exterior de la micela, mientras que los grupos hidrofóbicos están dirigidos al interior de la micela (ver figuras adjuntas). La concentración a la cual comienza la formación de los agregados micelares se llama concentración crítica micelar. Esta concentración crítica es muy importante, porque según Dupin¹⁵ la eficiencia de la inhibición de la sustancia tensoactiva depende de su habilidad para formar micelas a la temperatura dada, la cual se le denomina "Point Kraff".

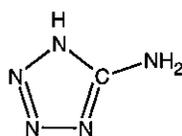
La adsorción de los inhibidores depende de la naturaleza, de la carga de la superficie del metal, el tipo de agresividad de la solución electro-lítica y de la estructura química del inhibidor.

Los principales tipos de adsorción del inhibidor orgánico y la superficie del metal son: adsorción física (electrostática, coulumbica) y quimisorción (cuando hay formación de enlaces químicos en la superficie).

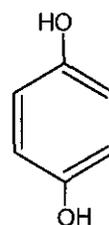
Los compuestos orgánicos que actúan como inhibidores deben tener electrones libres por compartir, estas pueden ser moléculas neutras o aniones (ver estructuras).



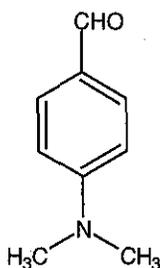
p-toluidina



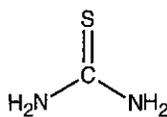
5-aminotetrazol



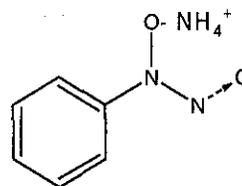
Hidroquinona



p-dimetilaminobenzaldehído



Tiourea



Sal N-hidroxi-N-nitrosobenzenamina amonio (cupferron)

Los metales seleccionados son los de mayor uso en las diversas industrias del país como acero, cobre y aluminio.

PARTE EXPERIMENTAL

Se preparó el agua de mar artificial con la composición siguiente (%P/V): 2.652% de cloruro de sodio, 0.33 % de sulfato de magnesio, 0.245 % de cloruro de magnesio, 0.114 % cloruro de calcio, 0.072 % de cloruro de potasio, 0.020 % de Carbonato ácido de sodio y 0.008 % de bromuro de sodio.

Para determinar la velocidad de corrosión, se preparó especímenes de cobre, aluminio y acero de 4x2 cm², se hizo una limpieza mecánica con un abrasivo muy fino, seguido de un lavado y enjuague con agua y un desengrase con acetona, se dejó secar, se pesó cada espécimen y se sumergió en el de agua de mar sintético permanentemente agitado, por 72 horas (se mide el tiempo exacto). Después se determinó la velocidad de corrosión por diferencia de peso final e inicial teniendo en cuenta el área expuesta. Esto se realizó para cada compuesto orgánico como supuesto inhibidor.

Para determinar la eficiencia de las sustancias orgánicas como inhibidores se realizó corridas electroquímicas usando un par metálico, para esto se preparó especímenes de cobre, aluminio y acero de 4x2 cm² de superficie, se les hizo una limpieza completa como anteriormente se mencionó. Se escogió un par metálico, tal como cobre y aluminio, se pesaron y se armó una celda galvánica con el agua de mar sintéticos y sus respectivos amperímetro y voltímetro para medir el potencial y la intensidad de corriente de la celda cada cierto tiempo hasta completar unos 5 días. Después a los electrodos se les hizo un análisis de superficie con un microscopio metalográfico y un microscopio de barrido electrónico (Personal SEM V3.11 RJ. Lee Instruments Ltd con espectrómetro DS) y a la vez se sacó espectros de IR (NIR - FOSS) y por último después de una limpieza de la superficie se determinó el peso final de cada espécimen. Estas etapas se realizó para cada compuesto orgánico (5-aminotetrazol, cupferron, p-dimetilaminobenzaldehido, p-toluidina, hidroquinona y tiourea).

En la tabla 1, se muestran las velocidades de corrosión en miligramos por decímetro cua-

RESULTADOS

Tabla N.º 1. Velocidad de corrosión en Mdd * de los metales sin y con inhibidores en el agua de mar sintético a temperatura ambiente

Inhibidor	Cobre (Mdd)	Aluminio (Mdd)	Acero (Mdd)
Sin inhibidor	40,58	48,88	362,34
Tiourea	133,16	19,38	601,29
Hidroquinona	70,31	20,76	434,01
P-toluidina	26,04	6,39	245,42
P-dimetilaminobenzaldehido	50,64	20,91	179,87
Cupferron	75,71	4,17	30,76
5-aminotetrazol	2,66	5,05	65,59

* Mdd = miligramos por decímetro cuadrado y por día

drado de superficie y por día, sin inhibidor y con los inhibidores en una concentración de 0,1 % P/V medidos a temperatura ambiente y en agitación constante de la solución.

Según los resultados de la tabla 1, el acero es el que más rápido se corroe, siendo una siete veces mayor que para los otros metales, los inhibidores tienen distintos comportamientos, la tiourea incrementa la corrosión del cobre y acero, sin embargo con el cupferron se disminuye apreciablemente la corrosión del acero (diez veces menos). El 5-aminotetrazol es el que mejor inhibe la corrosión del cobre disminuyendo hasta 2,66 Mdd.

En la tabla 2, se tiene la cantidad de metal disuelto en el medio agresivo, sin y con los inhibidores, los análisis de los metales presen-

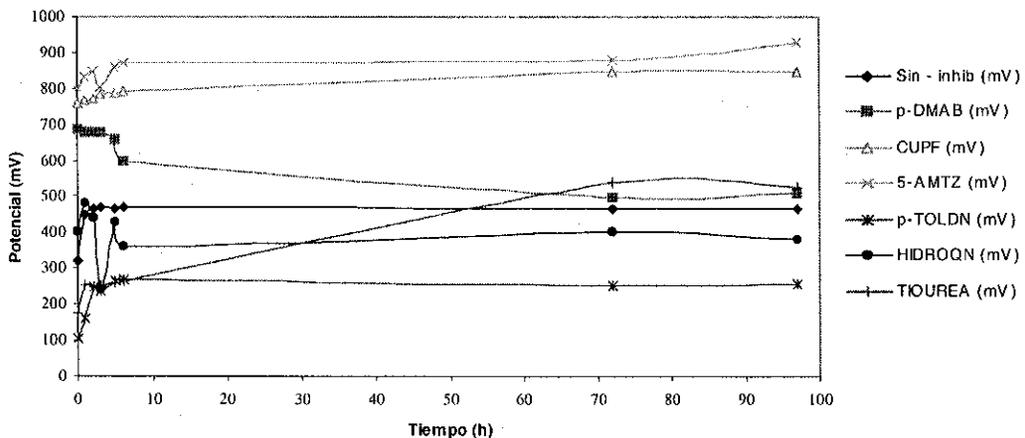
tes en el medio agresivo corroboran mejor que el cupferron y 5-aminotetrazol están actuando como sustancias inhibitoras, las cantidades de metal son muy pequeñas y en el caso del cobre prácticamente no se detecta producto de corrosión. En cambio con la tiourea e hidroquinona las cantidades de metal en la solución salina son magnitudes apreciables y en el caso del aluminio es aún mayor que sin inhibidor.

En la figura 1, se tienen las variaciones de los potenciales de celda en función del tiempo, sin y con los compuestos orgánicos, al analizar cada curva, se observa que las celdas con 5-aminotetrazol y cupferron tienen los potenciales más altos y se mantienen constantes después de alcanzar un máximo entre cuatro a cinco horas, tiempo en que los inhibidores deben haber alcanzado su máxima adherencia. Sin embargo

Tabla N.º 2. Metal disuelto en el agua de mar sintético con y sin los Inhibidores

Metal Inhibidor	Acero (mg)	Aluminio (mg)	Cobre (mg)
Sin inhibidor	24,2	1,6	16,0
Tiourea	13,9	65	19,2
Hidroquinona	60	27	12,2
P-toluidina	130	0,047	10,2
P-dimetilaminobenzaldehido	2,8	7,10	5,5
Cupferron	0,004	2,92	15,9
5-aminotetrazol	0,0024	0,10	0,00

Figura N.º 1. Relación potencial de celda con el tiempo de los inhibidores (acero-cobre)



los potenciales de las celdas con tiourea e hidroquinona tienen potenciales menores a la celda sin inhibidor, en el caso de la p-toluidina y p-aminobenzaldehido tienen comportamientos variados uno de ellos se incrementa con el tiempo y el otro disminuye a medida que transcurre el tiempo en cambio.

La figura 2, muestra los mismos resultados para el 5-aminotetrazol y para el cupferron con valores de los potenciales más altos y se mantiene con poca variación haciendo a estos metales más nobles, sólo que en este caso la celda es de cobre y aluminio. Los otros compuestos orgánicos tienen comportamientos muy variados con respecto a la celda sin inhibidor.

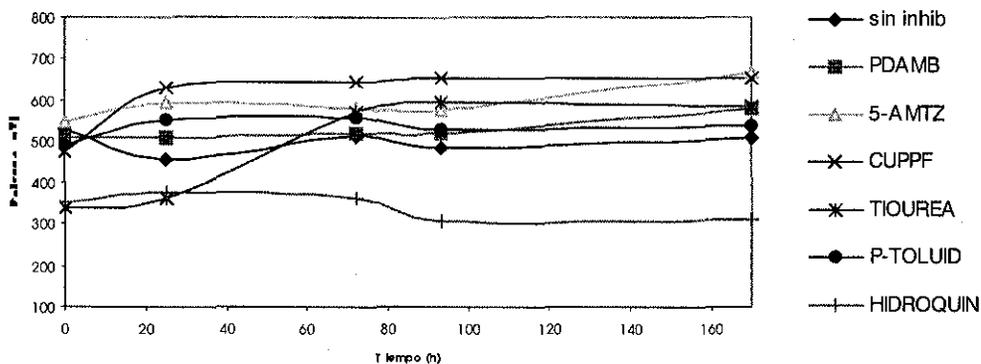
Estos resultados concuerdan con los obtenidos de la velocidad de corrosión, siendo el cupferron y 5-aminotetrazol los compuestos or-

para los otros compuestos orgánicos pero los resultados demuestran que no hubo adherencia sobre las superficies de los metales.

En la tabla 3 se muestra la eficiencia de los inhibidores para el cobre, aluminio y acero. Se cuantifica la eficiencia mediante el potencial de inhibición (PI), que se determina de la relación de la diferencia (ΔW) de la pérdida de peso del material sin inhibidor (W_0) y con inhibidor (W_1) entre la pérdida de peso sin inhibidor (W_0) y esto es multiplicado por 100. Los resultados muestran que el 5-aminotetrazol es el más eficiente para el cobre y aluminio y para el acero el cupferron. La efectividad de inhibición está determinada por el potencial de inhibición, si el valor es cercano a 100 son los más efectivos calificándolos como buenos inhibidores.

En las figuras 5, 6 y 7 se puede observar los resultados de las superficies de los tres metales

Figura N.º 2: relación potencial de celda con el tiempo de los inhibidores (cobre - aluminio)



gánicos con mejor característica inhibidora de los tres metales en agua salina de composición similar al agua de mar.

Para verificar la adherencia de los compuestos orgánicos sobre la superficie de los metales, se hizo análisis de las superficies, las figuras 3 y 4 muestran los espectros de infrarrojo cercano (NIR), los espectros que se muestran son para el 5-aminotetrazol y cupferron por las señales del espectros se confirma que efectivamente hay cierta adherencia sobre la superficie de los metales el 5-aminotetrazol es más en el acero y cobre y menor en el aluminio, en cambio el cupferron es más con el acero. También se obtuvo espectros

sin inhibidor y con el mejor inhibidor analizadas con el microscopio de barrido electrónico (SEM) a 500 X y realmente se aprecia la diferencia que tienen ambas superficies, especialmente para el acero.

La efectividad del 5-aminotetrazol y cupferron como mejores inhibidores, se debe a la adherencia que existe entre el metal y el compuesto orgánico, si analizamos sus estructuras estos tienen centros como son los átomos de nitrógeno y oxígeno con electrones o deficiencia de los mismos y que pueden formar enlaces con las superficies metálicas por los electrones y átomos que se ordenan generando capas eléctricas de cargas opuestas frente al medio agresor,

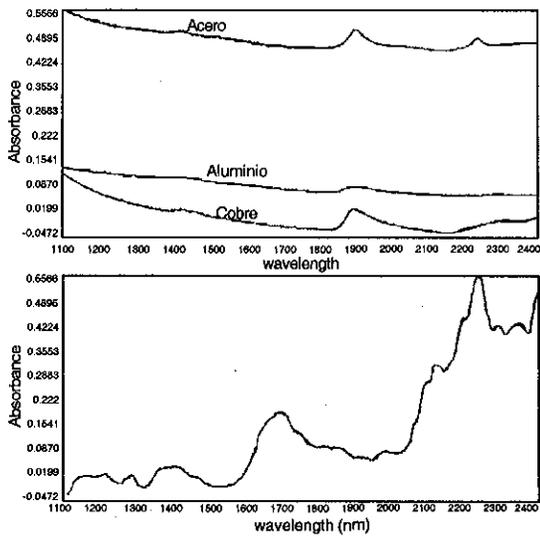


Figura N.º 3. Espectro de Infrarrojo (NIR) para los tres Metales con 5-aminotetrazol

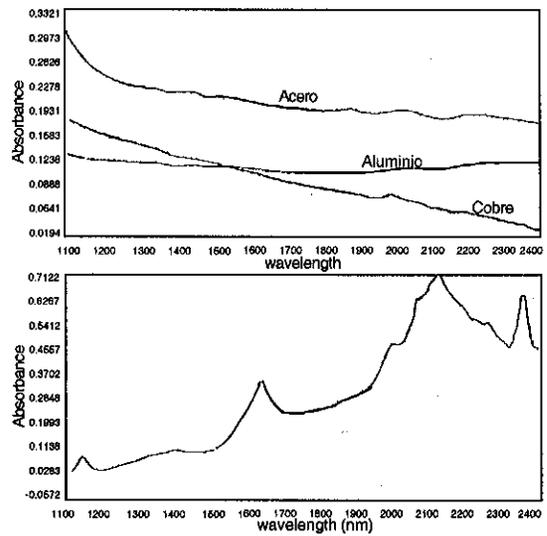


Figura N.º 4. Espectro de Infrarrojo (NIR) para los tres metales con cupferron

Tabla N.º 3. Eficiencia de los inhibidores de corrosión

Material	Inhibidor	W_0 (g)	W_1 (g)	ΔW	PI
Cu	Cupferron	0,0282	0,0339	-0,0057	20,21
	5-AMTZ	0,0282	0,0026	0,0256	90,78
	Tiourea	0,0282	0,1485	-0,1203	426,60
	P-toluidina	0,0282	0,0226	0,0056	19,86
	P-DMAB	0,0282	0,0588	-0,0306	108,51
	Hidroquinona	0,0282	0,0567	-0,0285	101,06
Al	Hidroquinona	0,0323	0,0159	0,0164	50,77
	P-toluidina	0,0323	0,0057	0,0266	82,35
	Tiourea	0,0323	0,0208	0,0115	35,60
	P-DMAB	0,0323	0,0225	0,0098	30,34
	Cupferron	0,0323	0,0038	0,0285	88,24
	5-AMTZ	0,0323	0,0031	0,0292	90,40
Acero	Cupferron	0,243	0,0297	0,2133	87,78
	5-AMTZ	0,243	0,0613	0,1817	74,77
	Tiourea	0,243	0,2485	-0,0055	2,26
	P-toluidina	0,243	0,1767	0,0663	27,28
	P-DMAB	0,243	0,1104	0,1326	54,57
	Hidroquinona	0,243	0,1983	0,0447	18,40

PDMAB : P-dimetilaminobenzaldehido

5-AMTZ : 5-aminotetrazol

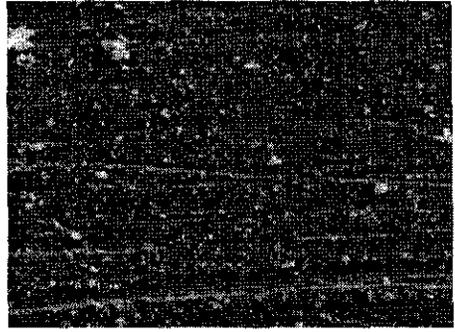
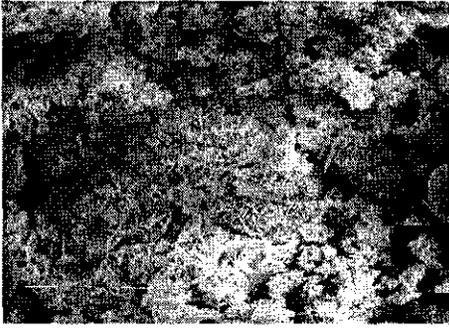


Figura N.º 5. Microfotografía de barrido electrónico de acero a 500 X sin inhibidor (izquierda) y con cupferron (derecha) después de 5 días de exposición al agua de mar sintético.

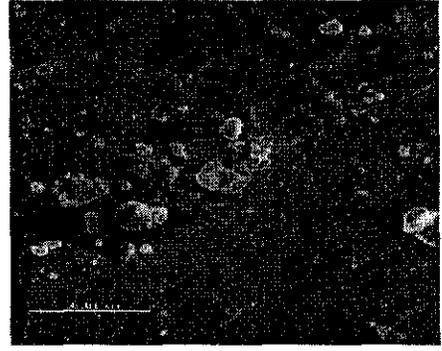
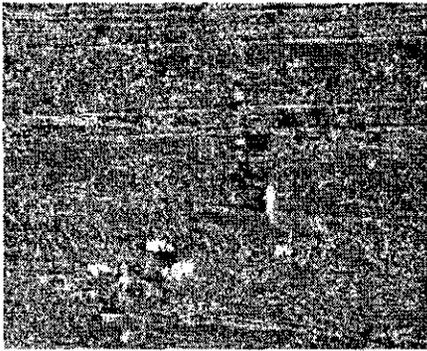


Figura N.º 6. Microfotografía de barrido electrónico de cobre a 500 X sin inhibidor (izquierda) y con 5-aminotetrazol (derecha) después de 5 días de exposición al agua de mar sintético.

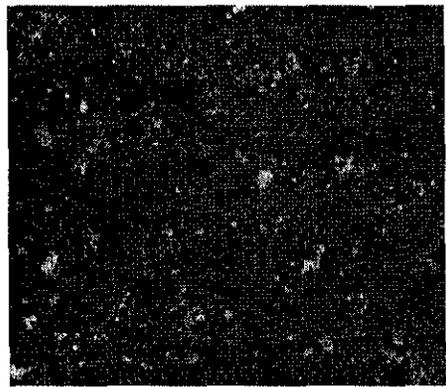
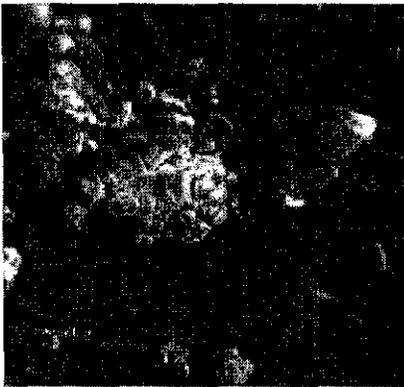


Figura N.º 7. Microfotografía de barrido electrónico de aluminio a 500 X sin inhibidor (izquierda) y con 5-aminotetrazol (derecha) después de 5 días de exposición al agua de mar sintético.

pero la presencia de las sustancias orgánicas disminuye esta atracción formando una barrera protectora por la adherencia con el compuesto orgánico, posiblemente por los resultados del NIR son del tipo de quimisorción.

CONCLUSIONES

- Los compuestos orgánicos investigados como inhibidores, tienen distintos comportamientos de inhibición con el aluminio, acero y cobre en el agua salina (agua de mar sintético).
- El 5-aminotetrazol es el compuesto orgánico con una gran capacidad de inhibición sin importar la naturaleza del metal.
- La tiourea, no tiene capacidad de inhibición e incrementa la corrosión del cobre y acero en el agua salina.
- El aluminio a pesar de tener su capa protectora de óxido puede ser protegida por inhibición con el 5-aminotetrazol, cupferron y p-toluidina en el agua de mar artificial.
- El acero al carbón es el compuesto que más rápido se corroe en cualquier medio, pero en el agua salina puede ser protegido por inhibición con el cupferron y 5-aminotetrazol.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Annali Dell'univerista Di Ferrara, Sezione V, *Chimica pura ed applicata*, Vol III, n 6, p. 79, (1973).
- [2] Antropov, L.I., Proc. Inter. Congress of metallic corrosion, Butterworths, London, pp. 147 -164, (1962).
- [3] Ateya, B., El-Anodouli, B., El-Nizamy, F. - "Corrosion inhibition and adsorption behavior of some thioamides on mild steel in sulfuric acid". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54:10, pp. 3157 -3161, (1981).
- [4] Babagi, A., El-Basiouny, M., Abdulla, R. - "Kinetic study of corrosion inhibition of aluminium in chloroacetic acids". *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n.3, pp. 297-300 (1989).
- [5] Bag, S.K., Chakraborty, S.B. and Chaudhuri, S.R., *Journal of Indian Chemical Society*, Vol. 70, p.24 (1993).
- [6] Beccaria, A.M., Ghiazza, M. and Poggi, G., "The effect of change of pH on the inhibitory action of 3-(trimethoxysilyl) propanethiol-1 on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solutions." *Corrosion Science*, Vol 36, n. 8, pp. 1381 - 1393 (1994).
- [7] Beccaria, A.M., Ghiazza, M., Poggi, G. And Castello, G., Proc. *Eurocorr'91* (eds. I, Karl and M. Bod), Vol 1, p. 49, Budapest (1991).
- [8] Bianchi, G., Mazza, F., *Corrosione e Protezione dei Metalli*, 3ra. Edizione, Ed. Masson, Milano (1989).
- [9] Bockris, J.O.M., Swinkels, D.A.J, J. *Electrochem. Soc* 111, p.736 (1964).
- [10] Bruce, D. Craig., "Handbook Corrosion Data. ASM International". USA, pp. 218-219, (1989).
- [11] Burstein - Hartmolls G. T., *Corrosion - metal / environment reactions*. 3ra. Ed. Edited by LL. Shreir RA JARMAN. Great Britain. Vol 1. 2:60 -2:79, 17:26 - 17:39, (1994).
- [12] Cavallero, L., Felloni, L., Trabaneli, G. - Proc. European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n., 3 pp. 111-133, (1965).
- [13] Damborenea, Juan de, "Método de estudio de los inhibidores de corrosión" *Afinidad Revista de Química Teórica y Aplicada*, Editada por la Asociación de Químicos del Instituto Químico de Sarria, Tomo XLV N° 417 pp. 391 - 400, (Setiembre -Octubre 1988).
- [14] Dupin, P., Vitoria-vera, D.A., de Savignac, A. et. al. Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors -, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl n.7, pp. 301 - 322, (1980).
- [15] Evans, Ulick R., An Introduction to Metallic Corrosion, 3ra Edition, Ed. Edward Arnold, Great Britain, (1981).
- [16] Foroulis, Z.A. Proc. of Symposium on Basic and Applied Corrosion Research, Nace, Houston, pp. 24-37, (1969).
- [17] Frey, M., Harris, S., Holmes, J., et al, "Modeling surface engineering: use of

- polymetallic iron cages and computer graphics to understand the mode of action of a corrosion inhibitor", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37:23, pp. 3246-3248, (1998).
- [18] Frignani, A., Monticelli, C., Brunoro, G. "Inhibitors for Armco iron and ASTM A 106 plain steel in hydrofluoric acid", *British Corrosion Journal*. Vol 22, n.2., pp.103 - 107, (1987).
- [19] Frignani, A., Zucchi, F. *British Corrosion Journal*, Vol 18, n.1., pp.19, (1983).
- [20] Frignani, A., Monticelli, C., "Inibizione della corrosione del ferro con ioni N-Decilpiridinio influenza della posizione dei sostituenti". *Accademia delle Scienza di Ferrara*, Vol 59, pp. 1-11, (1981-1982).
- [21] Frignani, A., Zucchi, F., Zucchini M., "Inibizione per mezzo di composti organici della corrosione intergranulare di acciai inossidabili austenitici sensibilizzati". *Accademia delle Scienze di Ferrara*, Vol 58, pp. 81, (1980).
- [22] Hausler, Rudolf, H. "Corrosion inhibition and inhibitors", *Corrosion Chemistry*, pp. 262-270, (1988).
- [23] Kalman, E., Lukovits, I., Palinkas, G., "A simple model of synergism of corrosion inhibitors", *Ach. Mod. Chem.*, 132:4 pp. 527-538, (1995).
- [24] Laachach, A., Aouil, M., Srhiri, A. "Corrosion inhibition of a 70/30 cupronickel in a 3 % NaCl medium by azoles"- , *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 89:10, pp. 2011-2028, (1992).
- [25] Latha, G., Rajiswari, S. "Diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor for copper and brass in sea water", *Anti-Corrosion methods and Materials*, Vol 43, n.1., pp.13-16, (1996).
- [26] McCafferty, E. "In Corrosion Control by Coating" (H. Leidheiser, Jr., Ed.), Science press, Princeton, pp. 279 - 317, (1979).
- [27] Machu, W. *Proc. European Symposium on Corrosion inhibitors* -, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n.3, pp. 183 - 197, (1961).
- [28] Mészáros, L., Lengyel, B., Frignani, A., et. al. "Comparison of DC and AC techniques for the evaluation of inhibitor efficiency in acid corrosion", *Materials Chemistry and Physics*, Vol 12, pp. 189 - 197, (1985).
- [29] Schmith, G. *Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ., Ferrara, N.S., Sez. V., Suppl. n. 8, pp. 1600 - 1614, (1985).
- [30] Sockalingiem, D., Fleischmann, M., Musiani, M. "Near infrared Fourier transform surface - enhanced Raman scattering of azole copper corrosion inhibitors in aqueous chloride media", *Spectrochim. Acta Part A*, 47:9, pp. 1475 - 1486, (1991).
- [31] Talati, J., Modi, R., "Nitrophenols as corrosion inhibitors for aluminium - copper alloy in sodium hydroxide", *J. Indian chem. Soc.*, 60, pp. 944 - 948, (1983).
- [32] TrabANELLI, G., "Fundamental and General Aspects of Inhibition Science", *Corrosion 89*, New Orleans, Louisiana, Paper number 133, (April 17-21, 1989).
- [33] TrabANELLI, G., Zucchi, F. And Brunoro, G. "Inhibition of corrosion resistant alloys in hot hydrochloric acid solutions", *Werkstoffe Und Korrosion*, Vol 39, pp. 589-594, (1988).
- [34] TrabANELLI, G. *Corrosion inhibitors in corrosion mechanisms*, Edited by Florian Mansfeld Department of Materials Science university of Southern California Los Angeles, California., pp. 19 - 160, (1987).
- [35] TrabANELLI, G. *Corrosion inhibitors in corrosion mechanisms*, (F. Mansfeld ed.), Marcel Dekker, Inc. N.Y. pp. 119 - 163, (1987).
- [36] TrabANELLI, G., Brunoro, G., Zucchi, F. - Inibizione della Corrosione del Rame in soluzioni neutre-, *Annali Dell'università Di Ferrara.*, Sezione V- Chimica Pura ed Applicata, Vol III, n.6, (1973).
- [37] Ulich, H. and Revie, R., *Corrosion and Corrosion Control*, 3-Edition, Ed. J.Wiley and Sons, New York, (1985).
- [38] Vogt, M., Nichols, R., Magnussen, O., - Benzotriazole adsorption and inhibition of

Cu (100) corrosion in HCl : A combined in situ STM and situ FTIR Spectroscopy study-, J. Phys. Chem B, 102:30, pp. 5859-5865, (1998).

[39] Zhou, Guo-ding, Feng, Yiqi, Wu, Yiping, Nontoya, T., -Corrosion inhibition of copper by 2-mercaptobenzothiazole and benzotriazole in low conductivity solutions- Bull. Chem. Soc. Jpn. 66:6, pp. 1813 -1816, (1993).

[40] Zucchi, F., Trabanelli, G., -Pyrimidine and thiadiazole derivatives as inhibitors of copper corrosion in sodium chloride solution -, Ach. Mod. Chem. 132:4, pp. 579-588, (1995).

[41] Zucchi, F., Hashi, I., Trabanelli, G., -Inhibition of pitting corrosion of AISI 304 by organic compounds-, Werkstoffe und Korrosion. Vol 38, pp. 742-745, (1987).