INTERCORR2008_025

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do efeito do benzotriazol e seus derivados contra a corrosão do cobre em meio de cloreto

Nívea Boechat dos Santos Gloria[1], Maritza Angélica Paez Collio[2], Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos[3], Flávio Vieira Vasques de Souza[4] Oscar Rosa Mattos[5,]

Abstract

Copper and copper alloys in presence of oxygen have a protective film, which is compounded of Cu_2O, CuO or $Cu(OH)_2$, depending on the environment. Nevertheless the formation of some cuprous species takes place in chloride medium which destabilize the development of the protective film on the metal surface. Therefore it has been motivated the evaluation of inhibition systems for copper and the use of organic inhibitors has shown to be very effective. In this work, it was compared the inhibiting action of benzotriazole and two derivatives – 5-methyl benzotriazole and 5-chloro benzotriazole – against cooper corrosion in 0,1M NaCl medium. The study was performed by monitoring the open circuit potential versus time, anodic polarization curves and electrochemical impedance measurements. It is well known that the anodic dissolution of copper in chloride medium has a mixed mass-transfer and kinetic control. For this reason, this study was carried with a RDE (Rotating Disk Electrode). It was evaluated the influence of the presence of each inhibitor, immersion time and electrode rotation velocity. The electrochemical measurements suggest that 5-methyl benzotriazole is more effective against copper corrosion than the other tested inhibitors.

Resumo

O cobre e suas ligas em presença de oxigênio formam um filme protetor que, dependendo do meio, é composto de Cu_2O, CuO ou $Cu(OH)_2$. Porém, em meio clorídrico, ocorre adicionalmente a formação de espécies cuprosas que desestabilizam o desenvolvimento desse filme protetor. Por este motivo, a utilização de inibidores orgânicos vem sendo estudada há anos e tem-se mostrado muito eficaz contra a corrosão do cobre. Foi comparada neste trabalho a atuação do benzotriazol e dois derivados – 5-metil benzotriazol e 5-cloro benzotriazol – como inibidores orgânicos contra a corrosão do cobre em meio de NaCl 0,1M. O estudo foi realizado por meio do monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo, curvas de polarização anódica e medidas de impedância eletroquímica. Sabe-se que o processo de dissolução anódica do cobre em meio clorídrico é controlado por cinética mista de transferência de carga e transporte de massa. O estudo foi realizado, então, com eletrodo de disco rotatório. Avaliou-se a influência da presença de cada inibidor no sistema, do tempo de

1 Engenheira de Materiais – LNDC / COPPE / UFRJ
2 PhD, Professora titular – Universidad de Santiago de Chile
3 D.Sc., Professora adjunta – LNDC / COPPE e Escola de Química/ UFRJ
4 D.Sc., Professor titular – LNDC / COPPE / UFRJ

imersão e da velocidade de rotação. As medidas eletroquímicas sugerem que, dentre os inibidores estudados, o 5-metil benzotriazol seja mais efetivo contra a corrosão do cobre.

Palavras-chave: cobre, inibidores, derivados, medidas eletroquímicas.

Introdução

A boa resistência à corrosão do cobre e suas ligas pode ser entendida de duas formas (1). Primeiramente, em meio ácido, o potencial padrão do Cu/Cu(I) é mais positivo que o potencial de evolução do hidrogênio, e por isso o cobre é localizado na região de imunidade. Já em meio neutro, um filme uniforme e aderente formado na superfície do metal pelos produtos de corrosão age como uma camada protetora contra o meio agressivo. Porém, em meio clorídrico ocorre adicionalmente a formação de espécies cuprosas que desestabilizam o desenvolvimento desse filme protetor sobre a superfície do metal (2).

Muitos mecanismos foram propostos desde os trabalhos de Bacarell e Griess (3) para a dissolução do cobre em meio clorídrico. Aquele que é aceito hoje para a região de Tafel aparente é dado em duas etapas (2, 4):

$$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl_{ads} + \bar{e} \qquad 1$$
$$CuCl_{ads} + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \qquad 2$$

A etapa 1 é uma transferência eletrônica em que um íon cloreto participa da formação da espécie CuCl adsorvida sobre a superfície do cobre. Já a etapa 2 é uma reação química em que a espécie CuCl adsorvida participa da formação do complexo $CuCl^{2-}$ liberado no seio da solução.

Nesse sentido, tem sido motivado o estudo de formas de inibição da corrosão deste metal, sendo a utilização de inibidores orgânicos um procedimento muito eficaz, que vem sendo estudado há anos. Inibidores de corrosão são substâncias químicas que, quando adicionadas em pequena quantidade ao meio que se encontra um material metálico, são capazes de reduzir a corrosão do mesmo. A seleção do inibidor apropriado para um ambiente e metal específicos é de grande importância, já que um inibidor que protege um determinado metal pode acelerar a corrosão de outro em condições experimentais idênticas (5).

O benzotriazol (BTA) é provavelmente o inibidor de corrosão de cobre mais conhecido e mais estudado há mais de 50 anos (5, 6-15). Da mesma forma, tem-se estudado o efeito de radicais substituintes na molécula do inibidor (11, 14, 15). Segundo Törnkvist (12), a introdução de radicais a diferentes posições no BTA influencia a densidade eletrônica e a conformação estérica da molécula, o que parece afetar o comportamento de inibição de corrosão. Nesse contexto, selecionaram-se o 5-metil BTA e o 5-cloro BTA para uma avaliação comparativa ao BTA.

Procedimento Experimental

Foram utilizados eletrodos de disco rotatório de cobre embutidos em um suporte de teflon, com pureza de 99,999% e área de exposição de 0,6 cm^2. A preparação do eletrodo para os ensaios eletroquímicos consistiu de polimento em lixas SiC até a granulação de 1200, lavagem com água bidestilada e etanol e secado com ar quente.

A figura 1 apresenta o sistema montado para a realização dos ensaios. Foi usada uma célula de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência de calomelano saturado, ECS (ER), e um contra-eletrodo de platina (CE).

Os inibidores estudados foram o benzotriazol ($C_6H_5N_3$) e dois derivados: 5-metil benzotriazol ($C_7H_8N_3$) e 5-cloro benzotriazol ($C_6H_5N_3Cl$), sendo que o radical metil possui a característica de doador de elétrons e o cloro, receptor de elétrons. Em todos os ensaios foi utilizada solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de cada inibidor na concentração de 10^{-5}M.

Figura 1 – Sistema eletroquímico montado, que consistia de (a) um potenciostato/ galvanostato AUTOLAB PGSTAT30; (b) o eletrodo rotatório; (c) a célula eletroquímica.

Os ensaios eletroquímicos consistiram de monitoração do potencial de circuito aberto, curvas de polarização e impedância eletroquímica.

As curvas de polarização anódica foram realizadas após 4h de imersão, esperando-se 2 minutos para a estabilização da corrente a cada degrau de 15mV e a faixa de potenciais variava desde o potencial de circuito aberto até um sobrepotencial de aproximadamente 1V.

As medidas de impedância eletroquímica foram todas realizadas no potencial de corrosão, logo após o sistema atingir o estado estacionário. A faixa de freqüências escolhida foi de 65kHz a 4mHz, distribuída em 50 pontos, e a amplitude aplicada era de 10mV. Durante as 16h de imersão, registrou-se a variação do potencial de circuito aberto.

Resultados e Discussão

A apresentação dos resultados foi dividida em três partes: Curvas do potencial de circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo; curvas de polarização anódica e impedância eletroquímica. Cada parte mostra o comportamento do sistema na ausência e na presença dos três inibidores estudados.

Curvas E_{CA} x tempo

A figura 2 mostra o monitoramento do potencial de circuito aberto por 16h para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência de inibidores às velocidades de 400 e 1600 rpm. Para entender melhor o comportamento do sistema, pode-se dividir as curvas em regiões, A, B e C, conforme a tendência do potencial ao longo do tempo. Observa-se que a curva mostra uma variação do potencial em três regiões para a velocidade de 400 rpm e em duas regiões para 1600 rpm.

A 400 rpm, o potencial parte de valores mais anódicos para potenciais mais catódicos na região A, atingindo um mínimo depois de 2,5h aproximadamente. Esse comportamento pode ser associado à dissolução de algum filme superficial antes de o eletrodo ser imerso na solução, conforme já havia sido observado por Villamil el at. (16). Em seguida, o potencial volta a aumentar, na região B, e tende a se estabilizar a partir de 8h na região C, apresentando um

pequeno deslocamento a valores mais positivos. A variação do potencial nesta região é muito baixa e pode-se considerar que o potencial de corrosão já tenha sido atingido. Esse pequeno deslocamento já foi associado a pequenas variações na espessura do filme de óxido (17). O deslocamento do potencial para valores mais anódicos é freqüentemente associado à formação de um filme protetor na superfície do eletrodo (1, 18). No caso do presente trabalho, esse comportamento pode estar acusando a formação da película de CuCl adsorvida, estando de acordo com o mecanismo de dissolução anódica do cobre em meio clorídrico (2, 4).

Para a maior velocidade de rotação, 1600 rpm, a zona A parece ser suprimida, e o potencial começa a ser medido a partir de valores mais negativos tendendo a ser deslocado para potenciais mais positivos (zona B). Com uma maior velocidade de rotação, a camada inicial de óxido deve estar sendo dissolvida rapidamente, dando lugar à formação do filme de CuCl desde o início do ensaio, levando o potencial a valores mais anódicos. Após 11h aproximadamente, o potencial tende a se estabilizar (zona C).

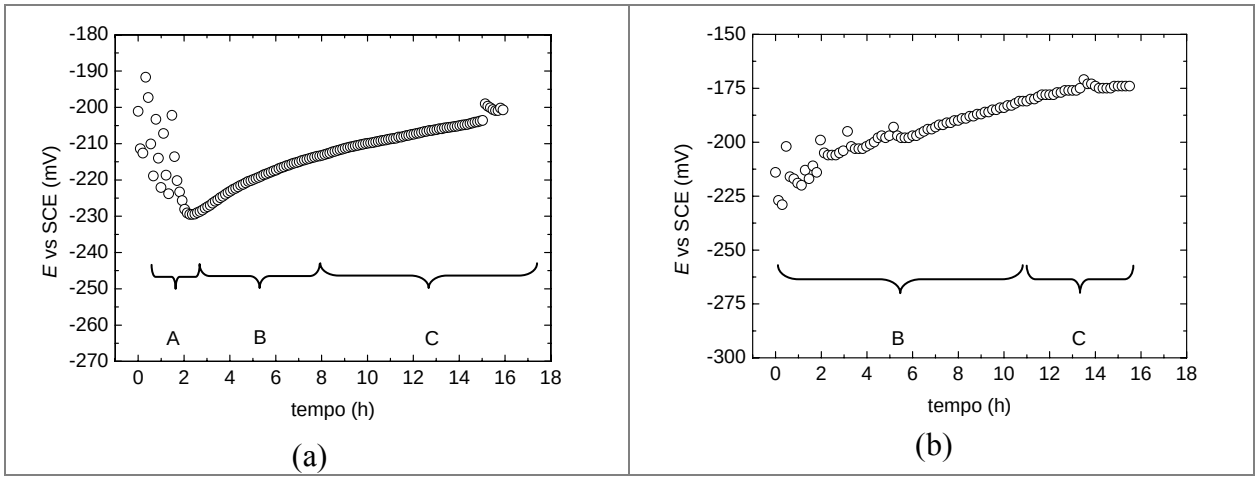

Figura 2 – Curvas E_{CA} x tempo para o sistema Cu em NaCl 0,1M às velocidades de (a) 400 rpm e (b) 1600 rpm, divididas em zonas.

As figuras 3, 4 e 5 mostram o comportamento do potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores a 10^{-5}M, sem rotação, e às velocidades de 400 e 1600 rpm, respectivamente. A tabela 1 mostra os valores do potencial de corrosão, medidos após 16h de imersão em cada eletrólito.

O sistema sem inibidor apresentou mudanças pouco significativas do potencial de corrosão com a variação da velocidade de rotação do eletrodo. Na presença do benzotriazol, os potenciais tornaram-se mais negativos com a velocidade de rotação do eletrodo. Por outro lado, na presença do 5-CH_3 BTA e do 5-Cl BTA, os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da velocidade de rotação.

Para o estudo com o eletrodo estacionário, o BTA foi o inibidor que apresentou comportamento mais distinto do potencial de repouso, e o maior valor de potencial de corrosão após as 16h de imersão. Apesar disso, conforme pode ser observado na figura 3, não se pode notar uma diferença significativa entre as curvas dos três inibidores.

O 5-metil benzotriazol foi o inibidor que apresentou maiores variações em relação à velocidade do eletrodo, deslocando o potencial de corrosão a valores mais anódicos quanto maior a velocidade de rotação.

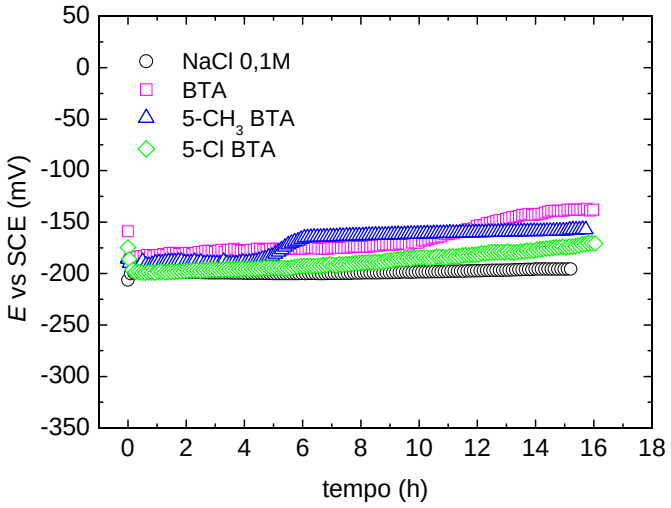

Figura 3 – Monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Cu em 0,1M NaCl na ausência e presença dos inibidores, com o eletrodo estacionário.

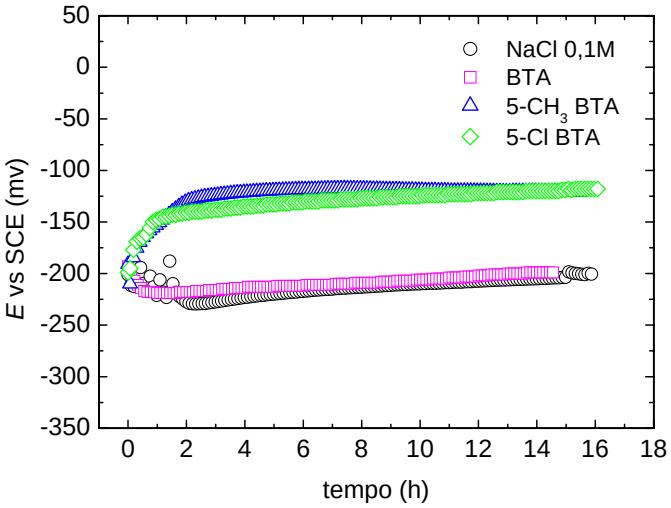

Figura 4 – Monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Cu em 0,1M NaCl na ausência e presença dos inibidores, à velocidade de 400 rpm.

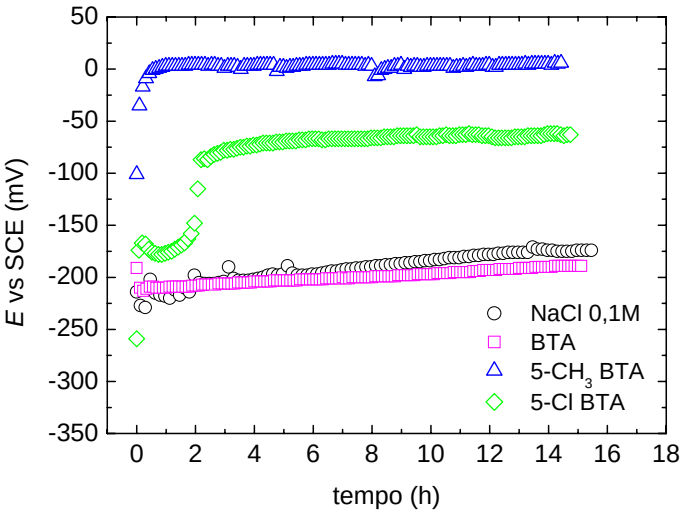

Figura 5 – Monitoramento do potencial de circuito aberto em função do tempo para o sistema Cu em 0,1M NaCl na ausência e presença dos inibidores, à velocidade de 1600 rpm.

Tabela 1 – Valores do potencial de circuito aberto após 16h de imersão no eletrólito.

Velocidade de rotação / Sistema	Sem rotação	400rpm	1600rpm
Sem inibidor	-195 mV/SCE	-200 mV/SCE	-171 mV/SCE
BTA	-140 mV/SCE	-202 mV/SCE	-190 mV/SCE
5-CH_3 BTA	-156 mV/SCE	-118 mV/SCE	7 mV/SCE
5-Cl BTA	-170 mV/SCE	-140 mV/SCE	-61 mV/SCE

Curvas de Polarização Anódica

As figuras 6, 7 e 8 mostram as curvas de polarização anódica levantadas para os três sistemas de inibidores à concentração de 10^{-5}M após 4h de imersão, com o eletrodo estacionário e às velocidades de 400 e 1600 rpm, respectivamente.

No caso do eletrodo estacionário, o benzotriazol e o 5-metil benzotriazol apresentaram modificações da curva em relação ao sistema sem inibidor. Já a presença do 5-cloro benzotriazol, em estado estacionário, não pareceu afetar o comportamento do material no meio estudado, podendo ser observado na figura 6 que as curvas do sistema na presença desde inibidor e sem inibidores são praticamente iguais. O patamar de corrente limite apresentado por ambas as curvas é associado à formação de um filme de CuCl na superfície do eletrodo (2, 4, 5, 19, 20). Nessa região, a corrente é controlada exclusivamente pela transferência de massa e pode-se observar nas figuras 6, 7 e 8 que o patamar de corrente se torna cada vez menos evidente quanto maior a velocidade de rotação. O fato de este patamar deixar de existir na presença de um inibidor indica que esse filme de CuCl, não protetor, não está sendo formado na superfície do eletrodo.

Por outro lado, às velocidades de 400 e 1600 rpm, os três inibidores se mostraram efetivos e apresentaram comportamento bastante semelhante. Ou seja, a presença dos três inibidores retardou o aumento da corrente até um sobrepotencial de 200 mV, aproximadamente, em relação ao comportamento do sistema sem inibidor.

A rotação do eletrodo parece favorecer o efeito inibidor do benzotriazol e seus derivados, à medida que facilita a difusão das espécies do seio da solução à superfície metálica. Na verdade, basicamente têm sido propostos dois mecanismos de inibição do benzotriazol contra a corrosão do cobre (5): (a) Moléculas simples do inibidor se adsorvem quimicamente sobre a superfície do cobre ou (b) é formado um recobrimento do tipo polimérico com íons complexos de Cu(I) e $(Cu^{+}BTA^{-})_n$. Em tal complexo, os elétrons π estão deslocalizados no benzeno e nos anéis triazóis.

A influência de uma camada superficial pré-existente de óxido cuproso na formação do filme polimérico é ainda uma questão em debate na literatura (8). Porém Qafsaoui et al. (21) afirmam que a presença dessa camada de óxido favorece a formação do filme na superfície do metal. Sabe-se inclusive que há estudos que comprovam que a espessura desse filme polimérico em soluções é mais fina em pHs altos que em pHs baixos (8).

Segundo Cea (5), o mecanismo (a) é favorecido em soluções de baixo pH, a potenciais de eletrodo negativos e a baixas concentrações do inibidor; enquanto o mecanismo (b) está favorecido em soluções com elevado pH, a potenciais de eletrodo positivos, e a elevadas concentrações do inibidor. Outra confirmação observada na literatura é que a proteção do filme polimérico formado é proporcional ao grau de polimerização. As camadas que crescem mais devagar são mais finas e a estrutura mais polimerizada. A proteção é o resultado de uma

inibição eficaz da reação de oxigênio ($O_2 + 2H_2O + 4é \rightarrow 4OH^-$), ou da conversão dos íons Cu(I) existentes em produtos de corrosão mais estáveis.

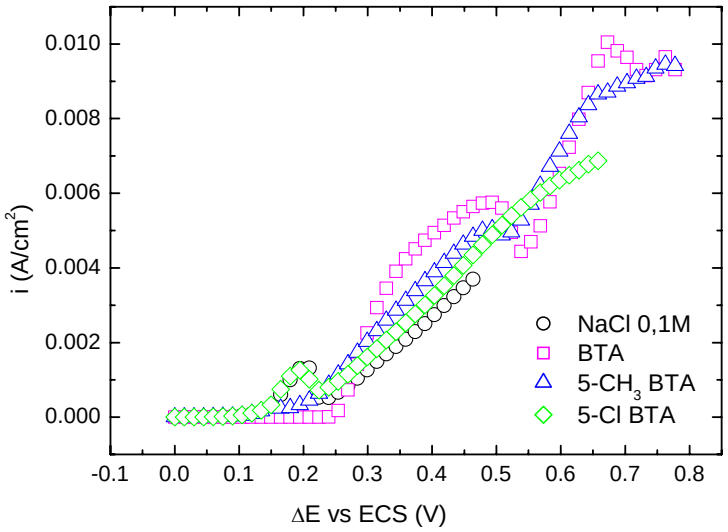

Figura 6 – Curvas de polarização anódica para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, com o eletrodo estacionário.

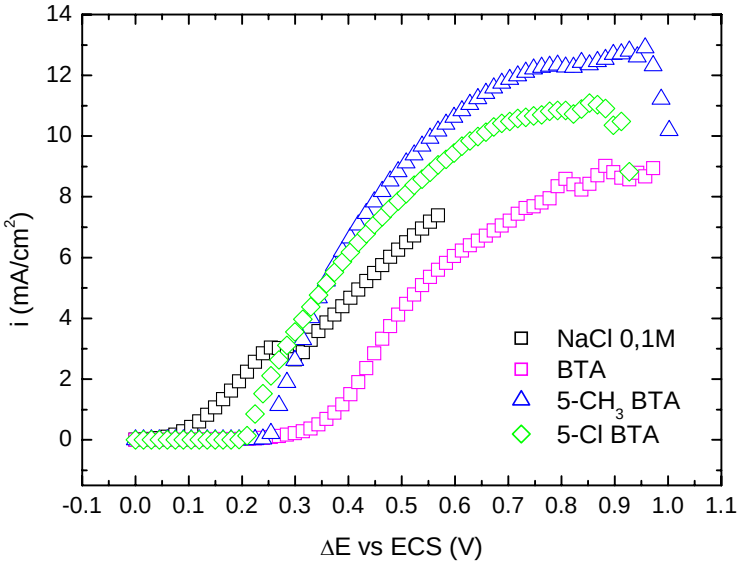

Figura 7 – Curvas de polarização anódica para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, à velocidade de 400 rpm.

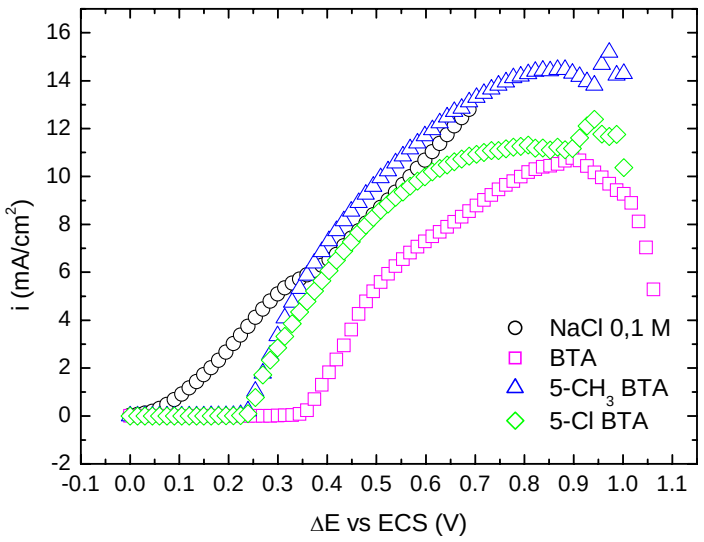

Figura 8 – Curvas de polarização anódica para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, à velocidade de 1600 rpm.

Impedância eletroquímica

De forma a obter maiores informações sobre o efeito do benzotriazol e seus derivados no comportamento do cobre em NaCl 0,1M, no potencial de corrosão, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica. As respostas para cada sistema estão representadas nos diagramas de Nyquist mostrados nas figuras 9, 10 e 11, com o eletrodo estacionário e às velocidades de 400 e 1600 rpm, respectivamente. A faixa de freqüências estudada foi de 65 kHz a 4 mHz, com uma amplitude de 10 mV. As figuras mostram também, no canto direito superior de cada uma, uma visão ampliada da área assinalada com um pequeno quadrado, próxima à origem.

Em todos os casos, observam-se arcos capacitivos com valores elevados de impedância. Verificou-se que, tanto na situação estacionária, quanto às duas velocidades estudadas, a presença dos inibidores causou um aumento do arco de impedância e, conseqüentemente, um aumento da resistência à polarização (Rp), conforme mostra a tabela 2. A partir do valor de Rp, a eficiência de inibição (EI) pôde ser estimada, por meio da equação: $EI(\%) = \frac{R_p^{-1} - R_{p,inib}^{-1}}{R_p^{-1}} \times 100$, em que R_p é o valor da resistência à polarização do sistema sem inibidor, e $R_{p,inib}$ é o valor para o sistema com inibidor.

Observando os resultados, nota-se uma maior dependência do 5-Cl BTA em relação à velocidade de rotação, sendo que quanto maior a velocidade, maior a eficiência de inibição estimada. Já o 5-CH_3 BTA apresentou eficiência de inibição elevada em todos os casos, indicando que a velocidade de rotação não possui uma forte influência no comportamento deste inibidor.

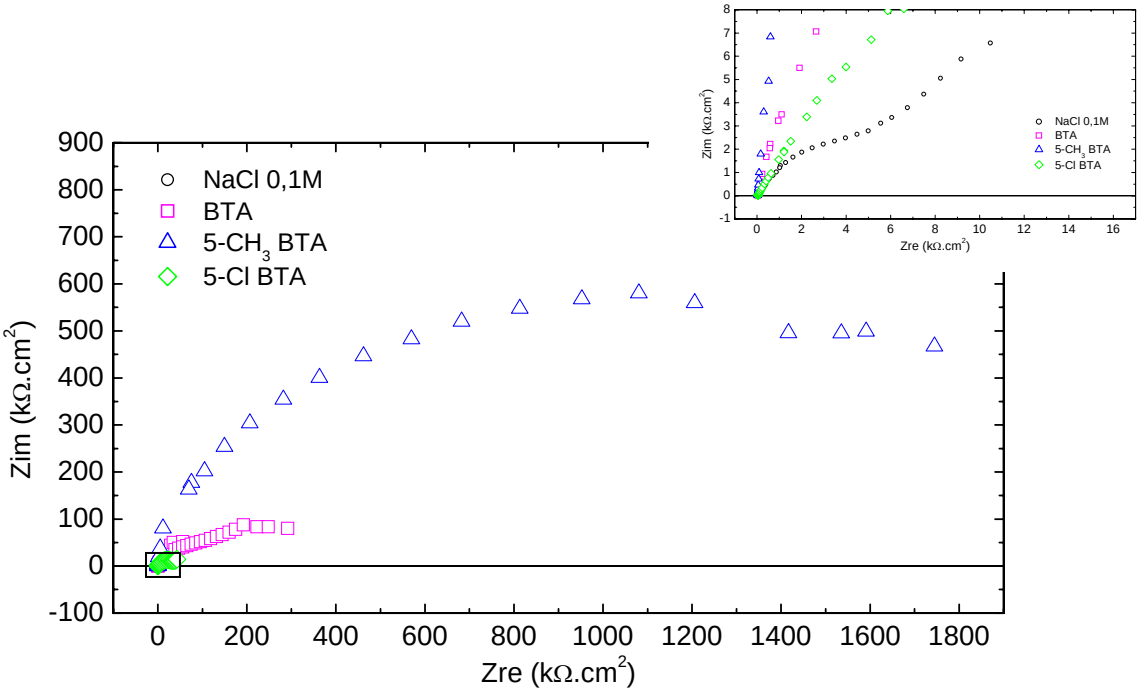

Figura 9 – Diagrama de Nyquist para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, com o eletrodo estacionário.

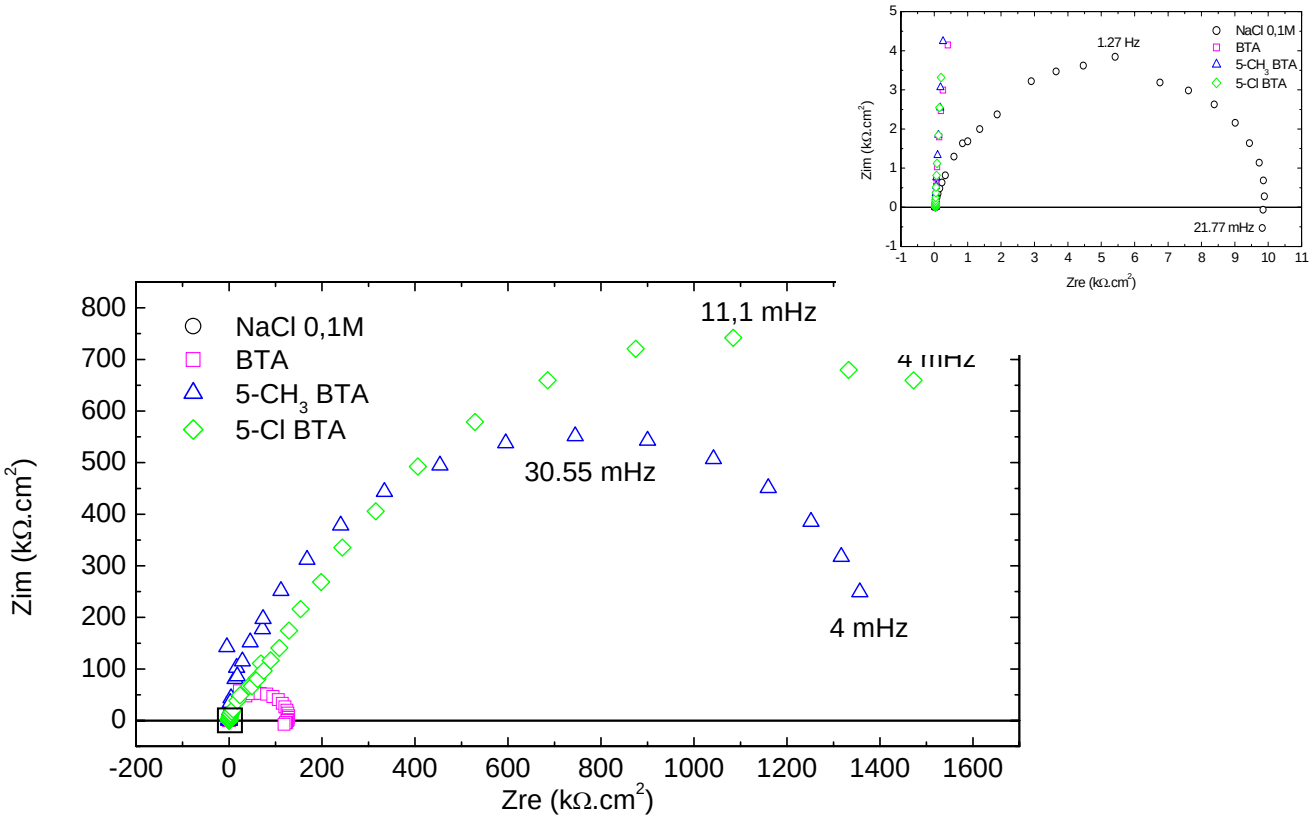

Figura 10 – Diagrama de Nyquist para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, à velocidade de 400 rpm.

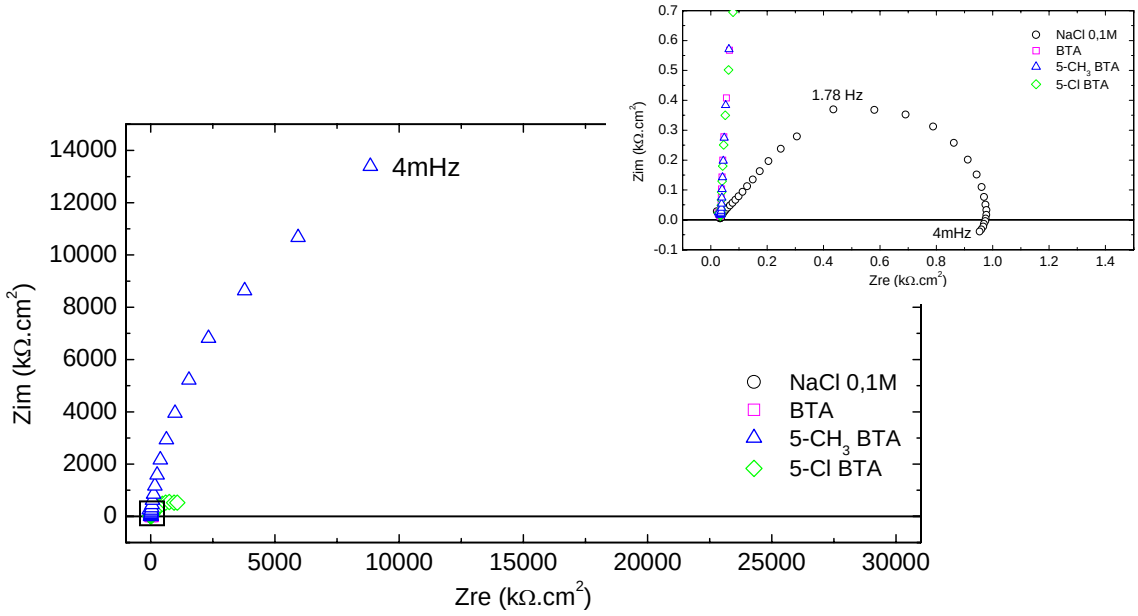

Figura 11 – Diagrama de Nyquist para o sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença dos inibidores à concentração de 10^{-5}M, à velocidade de 1600 rpm.

Tabela 2 – Respostas das medidas de impedância eletroquímica do sistema Cu em NaCl 0,1M na ausência e na presença de inibidores

Sistema	Sem rotação		400 rpm		1600 rpm	
	Rp (kΩ.cm²)	EI (%)	Rp (kΩ.cm²)	EI (%)	Rp (kΩ.cm²)	EI (%)
NaCl 0,1 M	11.0	0	10.2	0	0.98	0
BTA	299	96	129	92	79.4	99
5-CH_3 BTA	1670	**99**	1337	**99**	10000	**100**
5-Cl BTA	44	**75**	1529	**99**	1345	**100**

Conclusões

O benzotriazol e seus derivados inibem a corrosão do cobre em meio de NaCl 0,1M e apresentam excelente eficiência de inibição nas condições de concentração, velocidade de rotação e tempo de imersão estudadas.

O benzotriazol praticamente não altera o potencial de corrosão do sistema Cu em NaCl 0,1M, provavelmente atuando nesse meio como um inibidor misto de corrosão. Por outro lado, o 5-CH_3 BTA e o 5-Cl BTA deslocam o potencial de corrosão para valores mais anódicos, provavelmente atuando no sistema como inibidores anódicos de corrosão, sendo esse deslocamento dependente da velocidade de rotação do eletrodo.

Com base nas medidas de impedância eletroquímica, o comportamento do 5-Cl BTA sofreu maior influência da velocidade de rotação que os outros inibidores estudados. Porém, o 5-CH_3 BTA forma um filme mais resistivo na superfície do metal, provavelmente por sua

característica doadora de elétrons, apresentando um maior valor de Rp para a maior velocidade de rotação estudada, 1600rpm.

Referências bibliográficas

1. RAHMOUNI, K., KEDDAM, M., SRHIRI, A., TAKENOUTI, H. Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3249–3266. Dec. 2005.

2. SANCY, M. O. V. **Estudio de la capacidad inhibidora de diferentes ftalocianinas tetra-sulfonadas en la corrosión de cobre en medio cloruro**. 2005. Tese de Doutorado, Universidad de Santiago de Chile / Universite Pierre et Marie Curie (Paris VI), Chile. 2005

3. BACARELL, A. L., GRIESS, J. C. The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium-Chloride Solutions between 25 and 175°C. **Journal of the Electrochemical Society**, v.120, n. 4, p. 459-465, April 1973.

4. D'ÉLIA, E. **Estudo Cinético da Dissolução do Cobre em Meio de Ácido Clorídrico 1M para Altas Sobretensões Anódicas**. 1996. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1996.

5. CEA, P. P., **Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados**. 2002. 425 p. Tese de Doutorado, Universidad Complutense de Madrid, Madri, Espanha, 2002.

6. ABEN, T., TROMANS, D. Anodic polarization behaviour of copper in aqueous bromide and bromide/benzotriazole solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 2, p. 398-404, Feb. 1995.

7. ARAMAKI K., KIUCHI T., SUMIYOSHI T., NISHIHARA, H. Surface Enhanced Raman-Scattering and Impedance Studies on the Inhibition of Copper Corrosion in Sulfate-Solutions by 5-Substituted Benzotriazoles. **Corrosion Science**, v. 32 n. 5-6, p.593-607, May 1991.

8. ARANCIBIA, A., HENRIQUEZ-ROMAN, J., PÁEZ, M. A., PADILLA-CAMPOS, L., ZAGAL, J. H., COSTAMAGNA, J., CÁRDENAS-JIRÓN, G. Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: an experimental and a theorical approach. **J. Solid State Electrochemistry**, v. 10, n. 11, p. 894-904, Nov. 2006.

9. COTTON, J. B., SCHOLES, I. R. Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper. **Brit. Corros. J.**, v. 2, n. 1, p. 1-5. Jan. 1967.

10. FRIGNANI, A., TOMMESANI, L., BRUNORO, G., MONTCELLI, C., FOGAGNOLO, M. Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1205-1215. June 1999.

11. TOMMESANI, L., BRUNORO, G., FRIGNANI, A., MONTICELLI, C., DAL COLLE, M. On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion. **Corrosion Science**, v. 39, n. 7, p. 1221-1237. July 1997.

12. TÖRNKVIST, C., THIERRY, D., BERGMAN, J., LIEDBERG, B., LEYGRAF, C. Methyl substitution in benzotriazole and its influence on surface structure and corrosion inhibition. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 1, p. 58-64. Jan. 1989

13. TRACHLI, B., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., SRHIRI, A. Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0,5 M NaCl. **Corrosion Science**, v. 44, p. 997-1008. May 2002

14. ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G. Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5thiadiazoly)-dissulfide in chloride media. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 287-293. Mar. 2004a.

15. ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. **Corrosion Science**, v. 46, n. 12, p. 3031-3040. Dec. 2004b.

16. VILLAMIL, R. F. V., CORIO, P., RUBIM, J. C., AGOSTINHO, S. M. L. Sodium dodecylsulfate-benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper / chloridric acid interfaces **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 535, n. 1-2, p. 75-83. Nov. 2002.

17. AOKI, I. V., BERNARD, M.-C., CORDOBA DE TORRESI, S. I., DESLOUIS, C., MELO, H. G., JOIRET, S., TROBOLLET, B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 12, p. 1871-1878, Mar. 2001.

18. CICILEO, G. P., ROSALES, B. M., VARELA, F., VILCHE, J. R. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, n. 7, p. 1359-1375. July 1999.

19. BRAUN, M., NOBE, K. Electrodissolution kinetics of copper in acidic chloride solutions. **J. Electroch. Soc.**, v. 126, n. 10, pp. 1666-1671.Oct. 1979.

20. LEE, H. P., NOBE, K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodissolution in chloride media. **J. Electroch. Soc.**, v. 133, n. 10., pp. 2035-2043. Oct. 1986.

21. QAFSAOUI, W., BLANC, C., PÉBÈRE, N., TAKENOUTI, H., SRHIRI, A., MANKOWSKI, G. Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 27, p. 4339-4346. Out. 2002.