Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Emprego de BTAH como inibidor de corrosão para cobre em meio ácido

Aline J.Magdaleno[1], Dalva C. B. do Lago[2], Lilian F. de Senna[3], Aderval S. Luna[4], Eliane D'Elia[5].

Abstract

The use of corrosion inhibitors is an important tool for anticorrosive protection in metallic surfaces, and when these substances are added to a corrosive medium in adequate concentrations, they can decrease or eliminate oxidation processes. Copper presents several characteristics, such as excellent corrosion resistance, high electric conductibility and optimal mechanical properties, which explain the wide application of this material in heating and cooling systems. Eventually, the inner walls of these equipments become oxidized and covered by a layer of corrosion products that decreases their efficiency in heating exchange. The removal of these products can be achieved by treatment with sulfuric acid which, however, can also promote an undesirable attack to the copper walls. This project goal is to evaluate the efficiency of benzotriazole (BTAH) as a corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid solution. Polarization curves and weight loss experiments for copper in sulfuric acid solution were carried out by varying the H_2SO_4 concentration from 0.36 to 1.04 mol/L, BTAH concentration from 0 to 17 mmol/L, and immersion time from 39 to 240 minutes. The preliminary results show that the corrosion rate varied from 0.33 to 3.53 mm/year (without BTAH), and from 0.11 to 2.01 mm/year in the presence of BTAH. The inhibition efficiency ranged from 9.45 to 89.44%. The conditions used for run number 14 ([BTAH] = 12 mmol/L, $[H_2SO_4]$ = 0.70 mol/L and immersion time = 291 min) produced the smallest corrosion rate and the highest inhibition efficiency values.

Resumo

O uso de inibidores é uma importante ferramenta de proteção contra o processo de corrosão em superfícies metálicas e, quando estas substâncias são adicionadas ao meio corrosivo em concentrações adequadas, podem reduzir ou eliminar a corrosão. Características do cobre, tais como sua excelente resistência à corrosão, propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica, são as razões para o vasto campo de aplicação do cobre em sistemas de aquecimento e resfriamento. Em equipamentos industriais há tubos de cobre, que com o passar do tempo são oxidados, formando produtos de corrosão que ficam retidos nas paredes dos tubos, diminuindo a eficiência na troca de calor. A retirada desses produtos de corrosão pode ser feita com solução de ácido sulfúrico, a qual pode também promover um ataque indesejável às paredes de cobre. O presente trabalho visa avaliar a eficiência de BTAH como inibidor de corrosão para cobre em meio de ácido sulfúrico. Ensaios de polarização e de perda de massa de cobre em solução de ácido sulfúrico foram realizados, variando-se a concentração de H_2SO_4 entre 0,36 e 1,04 mol/L, a de BTAH entre 0 e 17 mmol/L e o tempo de imersão na solução entre 39 e 240 min. Resultados preliminares mostram que a taxa de

[1] Aluna de estágio interno, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
[2] DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
[3] DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
[4] DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
[5] DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

corrosão variou de 0,33 a 3,53 mm/ano (na ausência de BTAH) e de 0,11 a 2,01 mm/ano na presença do inibidor. A eficiência de inibição variou de 9,45 a 89,44 %. As condições do experimento 14 ([BTAH]) = 12 mmol/L, [H_2SO_4]= 0,70 mol/L e tempo de ensaio de 291 min) conduziram à menor taxa de corrosão e à maior eficiência de inibição.

Palavras-chave: cobre, corrosão, BTAH, eficiência de inibição.

Introdução

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de inibição de BTAH para cobre em meio de H_2SO_4, empregando-se um planejamento composto central, a fim de avaliar a influência das variáveis de entrada, (concentração de H_2SO_4, concentração do BTAH e tempo de imersão em solução), na taxa de corrosão e na eficiência de inibição, determinados pelos ensaios de perda de massa e de polarização.

1- Revisão bibliográfica

O uso de inibidores é um dos métodos mais práticos para proteger metais contra ataques de soluções ácidas. Devido à excelente condutividade térmica e suas propriedades mecânicas, o cobre é um material extremamente utilizado em sistemas de aquecimento e resfriamento. Produtos de corrosão têm um efeito negativo na transferência de calor, causando um decréscimo na eficiência calorífica do equipamento. Devido a esse motivo, periodicamente esses equipamentos são limpos com solução de acido sulfúrico (1).

Soluções aquosas de ácidos estão entre as mais corrosivas. Assim, a taxa de corrosão é muito alta, especialmente quando são formados produtos de corrosão solúveis. Soluções ácidas são geralmente usadas para a remoção de produtos de corrosão no interior de equipamentos industriais, e também têm aplicações na limpeza de caldeiras e acidificação de poços de petróleo (2).

A seleção de um inibidor para a adição a um sistema particular é uma tarefa difícil devido à especificidade e seletividade do inibidor e à grande variedade dos sistemas de corrosão (3).

Compostos orgânicos, contendo grupos funcionais eletronegativos e elétrons π são normalmente bons inibidores. Heteroátomos como enxofre, fósforo, nitrogênio, oxigênio e também anéis aromáticos na estrutura são os principais centros de adsorção (4).

Para ser efetivo, um inibidor também deve deslocar moléculas de água da superfície do metal e interagir com as regiões onde ocorrem as reações anódicas e catódicas retardando-as. Assim, a eficiência de inibição de compostos orgânicos, depende da estrutura do inibidor, das características do ambiente e do modo da interação com a superfície do metal, ou seja, a facilidade de adsorção (5).

Um inibidor bastante estudado na literatura para cobre e suas ligas é o composto orgânico heterocíclico triazólico benzotriazol (BTAH), de fórmula molecular $C_6N_3H_5$.

Benzotriazol tem sido usado industrialmente em cobre e ligas de cobre desde os anos 1940, como aditivos em sistemas aquosos, tais como sistemas de aquecimento e resfriamento, detergentes, lubrificantes, fluidos hidráulicos nos quais há componentes de cobre, além de ser empregado para reduzir a contaminação da água por íons cobre dissolvidos (6).

Quando BTAH é aplicado sobre amostras de cobre e ligas de cobre, ocorre a formação de um filme fino, o qual é adsorvido quimicamente, resultando em uma estrutura com multicamadas poliméricas (7).

Do ponto de vista químico, este inibidor é um composto orgânico aromático contendo um grupo triazol, onde cada átomo de nitrogênio possui um par de elétrons não compartilhado, cuja molécula pode ser representada através das formas tautoméricas (8) ou da estrutura de ressonância (8), como mostra a Figura 1.

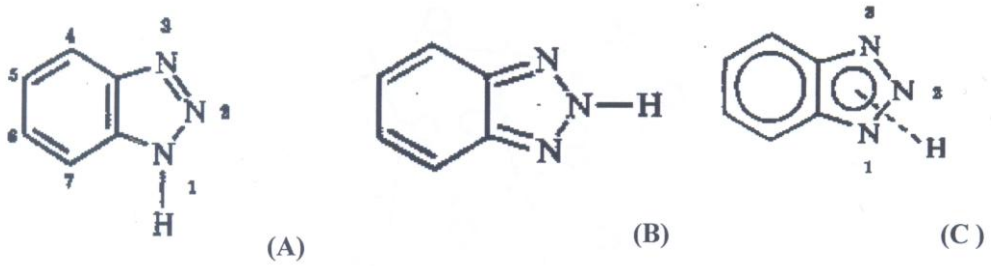

Figura 1 – Representação das formas tautoméricas (a) e (b) e da estrutura de ressonância (c) da molécula de benzotriazol (8).

A adsorção e o modo como o BTAH liga-se ao substrato de cobre têm sido bastante estudados por muitos autores, os quais utilizaram várias técnicas como Difração de Raios-X (9), Espectroscopia IR e UV, além de estudos eletroquímicos (7), cujos resultados sugerem que o BTAH forma um complexo de coordenação polimérico com o átomo de cobre. COTTON sugere a formação do Cu(I)BTA, que resulta da ligação do íon Cu(I) proveniente da cuprita (Cu_2O) na superfície do cobre e a molécula de BTAH (9). Nessa estrutura, o íon Cu(I) está ligado utilizando orbitais *sp* com uma ligação covalente formada pela substituição do próton do grupo NH e uma ligação coordenada com um par de elétrons não compartilhado de um dos átomos de nitrogênio. Dessa forma, forma-se uma cadeia polimérica alternada de átomos de cobre e moléculas de BTAH, conforme mostra a Figura 2.

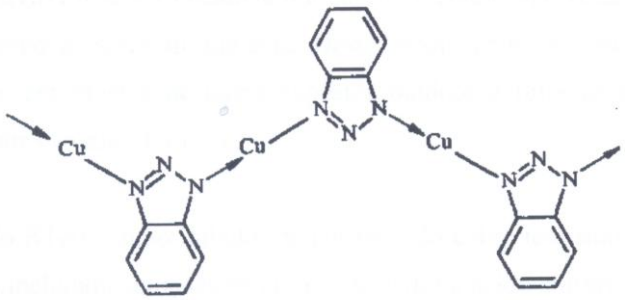

Figura 2 – Estrutura do complexo Cu(I)BTA (9).

BABIC e METIKOS-HUKOVIC estudaram a ação inibidora do BTAH na corrosão do cobre em meio levemente ácido de acetato de sódio, utilizando Voltametria Cíclica, Impedância Eletroquímica e Espectroscopia Raman (10). Em relação à voltametria cíclica, observou-se que a presença do inibidor em baixa concentração (até 0,1 mmol/L) não provoca mudança significativa no potencial dos picos anódicos, mas diminui a densidade de corrente devido, provavelmente, à adsorção do inibidor e formação de um filme, o qual reduz a cinética de transferência de carga da dissolução do cobre. À medida que a concentração do inibidor aumenta, ocorre gradualmente uma diminuição nos picos anódicos. As curvas de redução das camadas formadas na varredura anódica mostraram que, à medida que aumenta a concentração do inibidor, há uma diminuição da densidade de corrente

catódica, mas praticamente não há mudança do potencial do pico catódico. No entanto, quando o eletrodo foi imerso em solução contendo BTAH por um período maior, apenas o principal pico catódico apareceu devido à redução do óxido cuproso (Cu_2O) e sua posição foi deslocada significativamente para potenciais mais negativos (cerca de 400 mV), indicando a formação de compostos complexos Cu-BTAH.

AGOSTINHO et al. investigaram a natureza do filme formado por BTAH (0,0 a 1,8 x 10^{-3} mol/L) na superfície de uma liga 90/10 CuNi em solução desaerada de H_2SO_4 0,5 mol/L, contendo íons Fe(III) como oxidante (11). Os resultados mostraram que o filme formado é composto essencialmente por benzotriazolato cuproso, $[Cu(I)BTA]_n$, e que moléculas de BTAH também são adsorvidas na superfície do eletrodo.

A eficiência de BTAH como inibidor pode ser melhorada pela introdução de um substituinte adequado. Bons resultados foram obtidos quando o hidrogênio da posição 5 do anel aromático foi substituído por um grupamento metil ou um radical alquila de cadeia curta (12). Esse inibidor é classificado como uma substância tóxica e pode inibir a atividade catalítica na superfície do cobre devido à presença de pares de elétrons nos átomos de nitrogênio (13).

BATIDAS e OTERO avaliaram a eficiência de inibição de BTAH 1,0 g/L para cobre em meio de H_2SO_4 0,5 mol/L por períodos de 12h, 24h e 48h de imersão. A eficiência de inibição atingiu valores da ordem de 58%, sendo a perda de massa em relação à área maior, à medida que se aumentou o tempo de imersão na solução. Nos ensaios de polarização, a densidade de corrente de corrosão foi menor na presença de BTAH, atuando como inibidor anódico nas condições estudadas (14).

A taxa de corrosão do cobre é influenciada pelo pH, possuindo o menor valor em soluções levemente alcalinas (15). Óxidos estáveis de cobre podem ser formados na faixa de pH entre 8 e 12. Em valores de pH abaixo de 7, a dissolução do cobre torna-se significante, especialmente abaixo de pH = 5, onde a formação de óxidos estáveis na superfície não é possível. O estudo das propriedades fotoeletroquímicas dos produtos de corrosão de cobre mostrou que o crescimento de óxido de cobre (I) inicia-se em pH acima de 4, sendo a dissolução controlada principalmente por difusão (7). Com o aumento do pH, a formação de Cu_2O é favorecida, os cristais de óxido tornam-se menores, e o filme mais fino e compacto (7). Isso resulta em uma mudança no controle de dissolução de difusão mista em filme de óxido, em soluções de pH 4 e 5, para difusão em filme de óxido em pH $\geq$ 6. Em soluções de pH 10, forma-se na superfície do eletrodo um filme de Cu_2O muito fino, denso e liso, resultante da passivação espontânea, enquanto que em pH 12, observa-se a formação de um filme fino, monoclínico de CuO, cuja espessura aumenta com a alcalinidade da solução (15).

O uso de solução de ácido sulfúrico produz um efeito destrutivo na superfície do metal durante o processo de limpeza. Portanto, o objetivo do presente trabalho é avaliar a corrosão e inibição do cobre em meio de ácido sulfúrico, variando-se as concentrações do ácido e de inibidor, além do tempo de imersão em solução, a fim de obter a melhor condição de proteção de cobre em meio de ácido sulfúrico.

2- Materiais e Métodos

2.1 – Ensaios de Imersão Total

Corpos de prova de cobre (99,9% m/m), de área variando de 2,03 a 2,53 cm^2, foram lixados com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh. Em seguida foram lavados com água destilada e álcool, secos, pesados e imersos em solução de H_2SO_4, na presença de BTAH (pH variando de 0,41 a 0,85) e ausência deste (pH variando de 0,07 a 0,48),

empregando-se um planejamento composto central, variando-se a concentração de H_2SO_4, a concentração de BTAH e o tempo de imersão nesse meio ácido, conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2. Após cada período de ensaio, os corpos de prova foram lavados, secos e novamente pesados. Todas as massas foram determinadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. A perda de massa obtida foi empregada nos cálculos de taxa de corrosão e de eficiência de inibição. Para análise da regressão dos dados experimentais foi empregado o *software Statistica for windows*, versão 7.0.

Variáveis codificadas	**[BTAH] (mmol/L)**	**[H_2SO_4] (mol/L)**	**Tempo (min)**
-1,68	7	0,36	39
-1	9	0,5	90
0	12	0,7	165
1	15	0,9	240
1,68	17	1,04	291

Tabela 1 - Matriz do planejamento composto central

.

Experimento	**BTAH (x_1)**	**[H_2SO_4] (x_2)**	**Tempo (x_3)**
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Tabela 2 - Matriz de experimentos referente ao planejamento composto central.

2.2 – Ensaios de Polarização

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 5 mV/s, variando o potencial de -1 V a 1 V, utilizando-se corpos de prova de cobre (99,9% m/m), com o mesmo tratamento superficial dos ensaios de perda de massa,

imersos em soluções de H_2SO_4, com e sem BTAH, segundo o planejamento experimental apresentado nas Tabelas 3 e 4. Como contra-eletrodo e eletrodo de referência foram empregados platina e sulfato saturado, respectivamente. As curvas de polarização foram levantadas em um potenciostato modelo *Autolab* PGSTAT 302 N, com tempo de estabilização do potencial de circuito aberto de 30 min.

Variáveis codificadas	**[BTAH] (mmol/L)**	**[H_2SO_4] (mol/L)**
-1,41	7,8	0,32
-1	9	0,4
0	12	0,6
1	15	0,8
1,41	16,2	0,88

Tabela 3 - Matriz do planejamento composto central.

Experimento	**BTAH (x_1)**	**[H_2SO_4] (x_2)**
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Tabela 4 - Matriz de experimentos referente ao planejamento composto central.

Das curvas de polarização foram retirados os valores de densidade de corrente de corrosão pela extrapolação das retas de Tafel, que permitiram o cálculo da eficiência de inibição. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi usado o *software Statistica for Windows*, versão 7.0.

3 - Resultados e discussões

3.1. Ensaios de Imersão Total

Na Figura 3 são apresentados os resultados de perda de massa, da taxa de corrosão e da eficiência de inibição. Os índices Exp. 1 a Exp. 17 referem-se à de perda de massa na presença de BTAH, conforme apresentados nas Tabelas 1 e 2. Os índices B.1 a B.12 referem-se à perda de massa na ausência de inibidor, empregando as mesmas concentrações

de H_2SO_4 e o mesmo tempo de imersão nestas soluções que foram descritos nas Tabelas 1 e 2. Observa-se que o tempo de imersão na solução do inibidor influencia na perda de massa e na taxa de corrosão do cobre em solução de H_2SO_4, nas diferentes concentrações estudadas, na presença e ausência de BTAH.

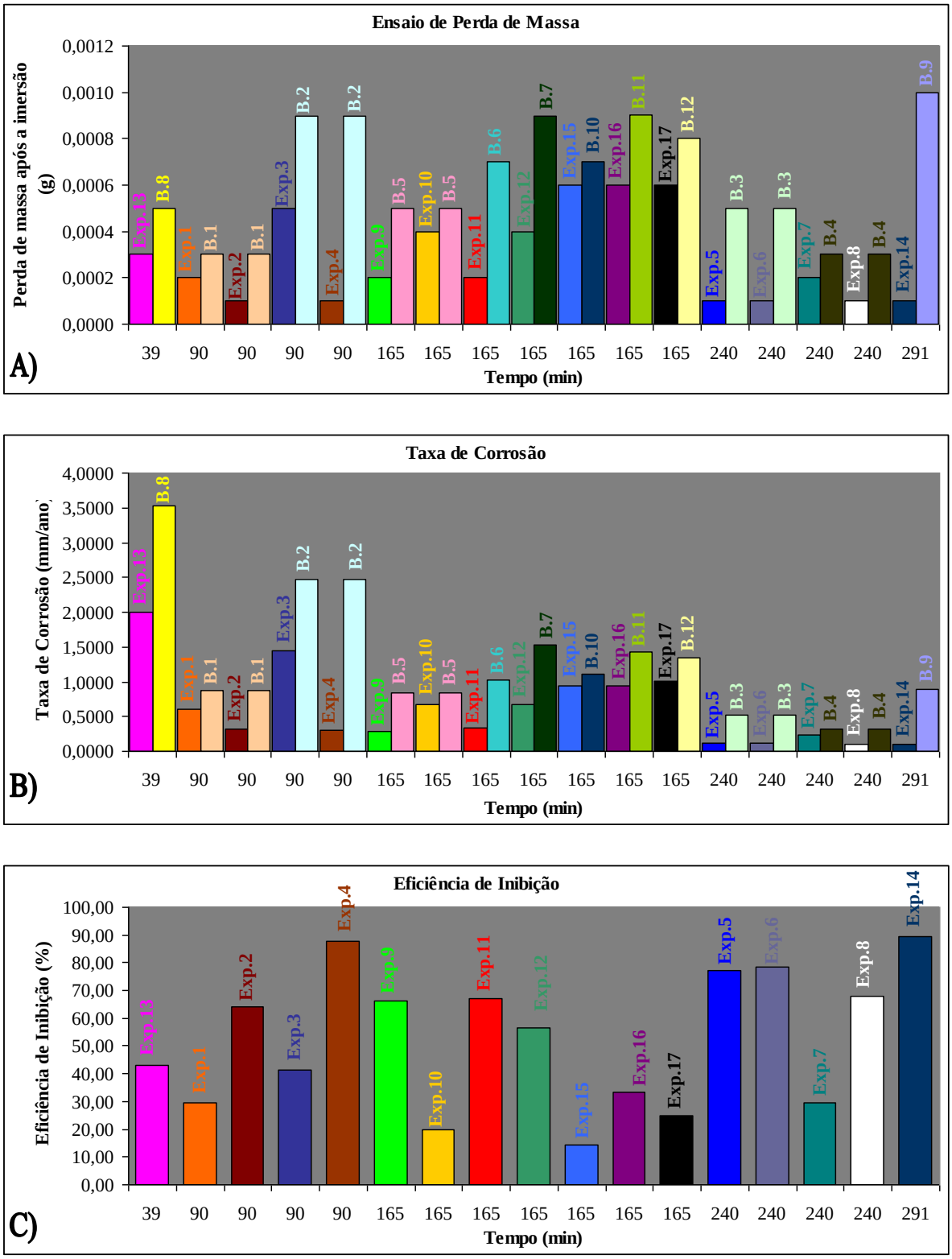

Figura 3 –Variação de: A) Perda de massa. B) Taxa de corrosão. C) Eficiência de inibição, conforme os experimentos das Tabelas 1 e 2.

Verifica-se nas Figuras 3A e 3B, respectivamente, que os valores de perda de massa e de taxa de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 para todos os experimentos realizados na presença de BTAH foram inferiores àqueles observados na sua ausência. Os valores de perda de massa variaram de 3 x 10^{-4} a 1 x 10^{-3} g (ausência de BTAH) e de 1 x 10^{-4} a 6 x 10^{-4} g (presença de BTAH), enquanto que a taxa de corrosão variou entre 0,33 e 3,53 mm/ano (ausência de BTAH) e entre 0,11 e 2,01 mm/ano (presença de BTAH). Em geral, a eficiência de inibição aumentou com a diminuição da taxa de corrosão, variando de 9,45 a 89,44 %. A condição do experimento 14 ([H_2SO_4]=0,70 mol/L, [BTAH]=12 mmol/L e tempo de imersão = 291 min) conduziu à menor taxa de corrosão (0,0947 mm/ano) e à maior eficiência de inibição (89,44 %).

Em relação ao ensaio em branco (sem BTAH), uma diminuição no tempo de imersão, e um aumento na concentração de ácido sulfúrico ocasionou uma elevação na taxa de corrosão. A superfície do cobre dos ensaios em branco apresentou-se com manchas de coloração castanha e aderente por toda a extensão, o que justificaria a diminuição observada na taxa de corrosão com o aumento no tempo de imersão. A solução de H_2SO_4 apresentou uma coloração azul muito clara, possivelmente devido à baixa concentração de Cu^{2+} formada em solução.

Resultado oposto, em relação ao efeito do tempo, foi obtido por BASTIDAS e OTERO no estudo da corrosão de cobre em H_2SO_4 a 5 % m/m, onde a perda de massa foi maior em 48 h do que em 12 h de imersão (14). Por outro lado, o mesmo efeito em relação ao aumento da concentração de H_2SO_4 foi verificado nos estudos de BASTIDAS e colaboradores (17), onde foi variada a concentração e a temperatura da solução de ácido. Os resultados mostraram que, em geral, um aumento na concentração de H_2SO_4 de 0,001 a 1,0 mol/L e da temperatura de 298 para 328K, causaram um aumento na taxa de corrosão do cobre. Em baixas concentrações de H_2SO_4 a dissolução do cobre é o principal processo que ocorre. Para maiores concentrações de H_2SO_4 (1,0 mol/L) e em menores temperaturas (298K), ocorre o fenômeno de passivação na superfície do cobre, conduzindo a uma menor taxa de corrosão. O fenômeno de passivação pode ser atribuido a formação de $CuSO_4.5\ H_2O$ e/ou Cu_2O. O filme de passivação consiste de uma camada mais interna de misturas de óxidos de cobre e uma mais externa de sulfato de cobre hidratado (17).

Na presença de BTAH, observaram-se algumas manchas castanhas somente nas extremidades da superfície do cobre, e a solução de H_2SO_4 apresentou-se incolor. Verificou-se uma diminuição na taxa de corrosão com o aumento do tempo de imersão, ao compararmos experimentos com as mesmas concentrações de BTAH e H_2SO_4. Nesse caso, um aumento no tempo de imersão poderia favorecer a formação de um filme mais espesso de Cu-BTA na superfície do cobre.

Verifica-se que, exceto para a condição: [H_2SO_4]=0,90 mol/L e T= 240 min, onde não houve alteração na taxa de corrosão, um aumento na concentração de BTAH de 9 para 15 mmol/L provocou uma diminuição na taxa de corrosão e um aumento na eficiência de inibição. O mesmo comportamento foi observado para [H_2SO_4]=0,70 mol/L e T= 165 min, quando do aumento da concentração de BTAH de 7 para 17 mmol/L.

BASTIDAS e colaboradores (16) investigaram o efeito da concentração de BTAH(10^{-5} a 10^{-1} mol/L) na corrosão de cobre em meio de H_2SO_4 (0,001 a 1,0 mol/L). Os resultados mostraram que em baixas concentrações de BTAH, um aumento na concentração do inibidor não causa um aumento na eficiência de inibição, enquanto que em concentrações intermediárias, observa-se que um pequeno aumento na concentração de BTAH promove um grande aumento na eficiência de inibição (16). Já em altas concentrações de BTAH, a eficiência de inibição é independente da concentração do inibidor. Segundo os autores, a eficiência de inibição conferida ao cobre pelo BTAH deve-se à adsorção de moléculas de

BTAH na superfície do cobre ou à formação de filmes poliméricos com estrutura bidentada, onde as moléculas são arranjadas em cadeias planas, na forma de ziguezague, e conectadas pela ligação N-Cu^+-N.

O efeito do BTAH no mecanismo de dissolução de Cu/Cu(II) tem sido estudado (17). Estudos mostram que o filme formado em solução de H_2SO_4 é composto de um complexo polimérico $[Cu(I)BTAH]_n$ (17).

A Figura 4 apresenta o diagrama de Pareto para a taxa de corrosão. A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de p = 0,05, indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. Com 95 % de confiança observa-se que todas as variáveis de entrada ([BTAH], $[H_2SO_4]$ e tempo de imersão), em suas variações linear e quadrática, bem como as interações entre as variáveis, apresentaram influência estatística, nas faixas estudadas, na variável de resposta taxa de corrosão ($p<0,05$).

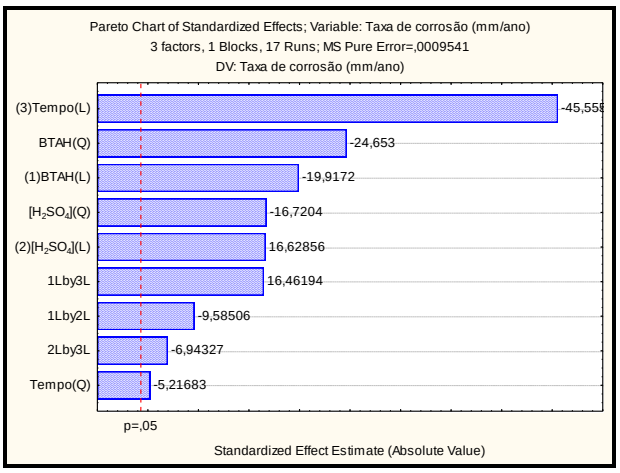

Figura 4– Diagrama de Pareto para taxa de corrosão.

A variação linear do tempo de imersão é o que mais influencia estatisticamente na taxa de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH. A interação entre os fatores estudados também apresentou significância estatística na variável taxa de corrosão, sendo a interação entre o fator [BTAH] e tempo de imersão a que mais influenciou estatisticamente na taxa de corrosão. O diagrama de Pareto mostra que menores valores de taxa de corrosão serão obtidos se:

- Aumentarmos linear ou quadraticamente a concentração de BTAH;
- Diminuirmos linearmente ou aumentarmos quadraticamente a concentração de H_2SO_4;
- Aumentarmos linearmente ou quadraticamente o tempo de imersão;
- Aumentarmos linearmente, ao mesmo tempo, a concentração de BTAH e a de H_2SO_4;
- Diminuirmos linearmente, ao mesmo tempo, a concentração de BTAH e o tempo de imersão;
- Aumentarmos linearmente, ao mesmo tempo a concentração de H_2SO_4 e o tempo de imersão.

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores e pode ser representado pela Equação (1).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \qquad (1)$$

Onde $\hat{y}$ é a taxa de corrosão (*T.C.*), x_1 equivale à concentração de BTAH (C_{inib}), x_2 corresponde à concentração de H_2SO_4 (C_a), x_3 representa o tempo de imersão (T), x_1 x_2 é a interação entres os fatores C_{inib} e C_a, x_1 x_3 é a interação entre os fatores C_{inib} e T, x_2 x_3 é a interação entre fatores C_a e T, b_i são os coeficientes. Substituindo os respectivos valores de coeficientes, tem-se a seguinte equação:

$$|\hat{T.C.}| = 0{,}99 - 0{,}17C_{inib.} + 0{,}14C_a - 0{,}38T - 0{,}23C_{inib.}^2 - 0{,}15Ca^2 - 0{,}05T^2 - 0{,}11C_{inib.}C_a + 0{,}18C_{inib.}T - 0{,}07C_aT$$

Na Figura 5 são apresentadas as superfícies de resposta, onde são observados os principais efeitos da variação das concentrações de BTAH e H_2SO_4 e do tempo de imersão sobre a taxa de corrosão.

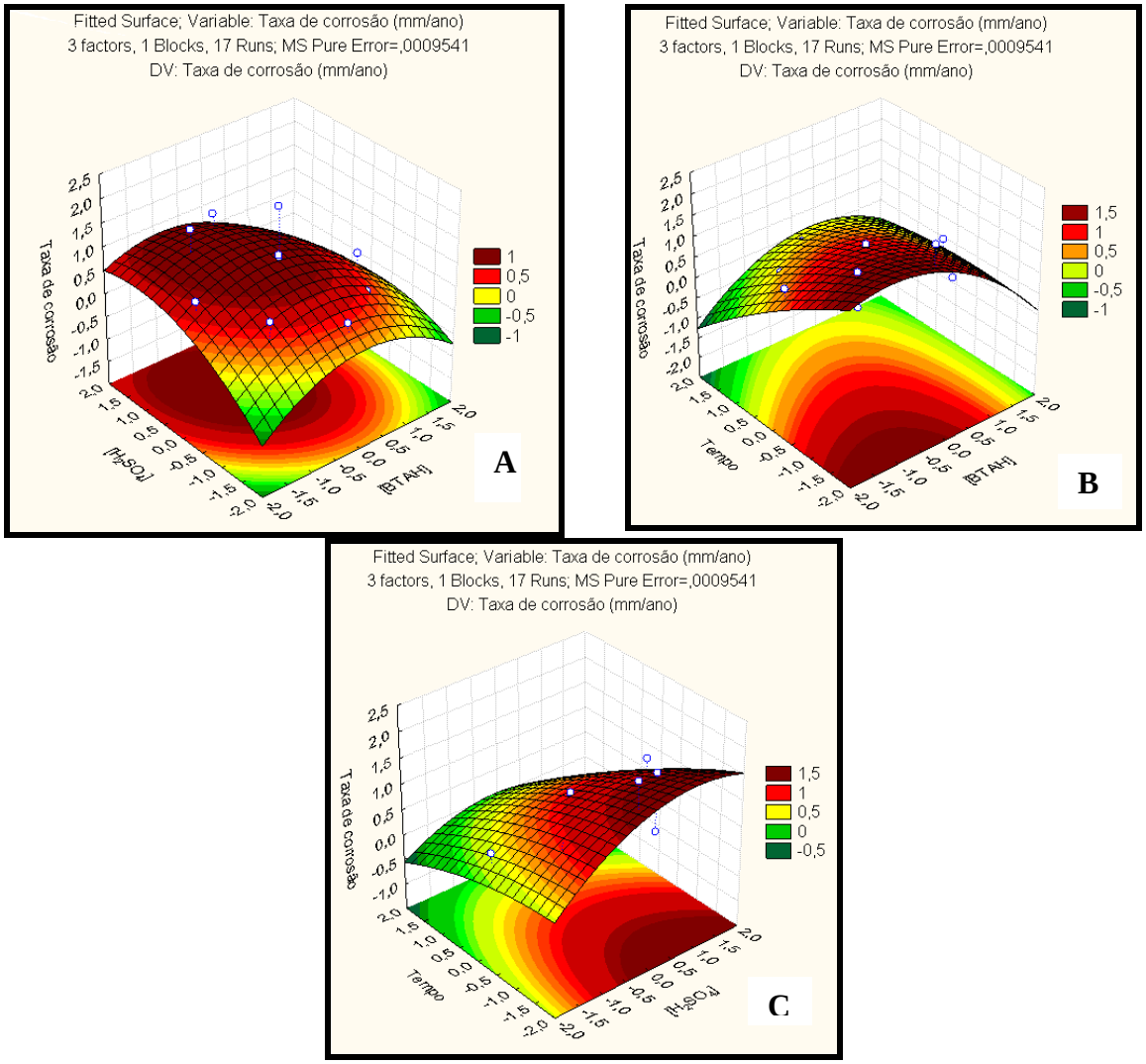

Figura 5- Superfícies de resposta para *T.C.* em função de: **(A)** $C_{inib.}$ e C_a, **(B)** $C_{inib.}$ *e* T, **(C)** C_a e T.

A Figura 5A mostra que maiores taxas de corrosão são obtidas em concentrações elevadas de H_2SO_4 e baixas de BTAH. Na Figura 5B verifica-se que se empregarmos menores tempos de imersão e baixas concentrações de BTAH, também obteremos maiores valores de taxa de corrosão. Já a Figura 5C, indica que maiores taxas de corrosão são obtidas em altas concentrações de H_2SO_4 e baixos tempos de imersão.

Realizou-se também uma análise estatística da influência das concentrações de BTAH e de H_2SO_4 e do tempo de imersão na eficiência de inibição. Os resultados indicam que somente a variação linear da [BTAH] e quadrática do tempo de imersão apresentam influência estatística e positiva ($p<0,05$) na eficiência de inibição. As superfícies de resposta mostraram as seguintes tendências:

- Independente da concentração de H_2SO_4, se a concentração de BTAH for elevada, ter-se-á alta eficiência de inibição;
- Se o tempo de imersão for pequeno, será necessária uma maior concentração de BTAH, a fim de obter alta eficiência de inibição;
- Praticamente independente do tempo de imersão, se a concentração de H_2SO_4 for elevada, serão obtidos baixos valores de eficiência de inibição.

3.2 Ensaios de polarização

Na Tabela 5 são apresentados os valores de densidade de corrente de corrosão (Icorr.), determinados pela extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização anódica e catódica, representadas na Figura 3, e as eficiências de inibição (η).

Exper.	[BTAH] (x_1) (mmol/L)	[H_2SO_4](x_2) (mol/L)	Icorr. Branco (A/m²)	Icorr. Exper. (A/m²)	η (%)
1	9,0	0,40	6,905E-03	4,790E-03	30,63
2	15,0	0,40	6,905E-03	1,571E-03	77,25
3	9,0	0,80	2,739E-01	5,192E-03	98,10
4	15,0	0,80	2,739E-01	6,016E-03	97,80
5	7,8	0,60	1,825E-02	2,684E-03	85,29
6	16,2	0,60	1,825E-02	9,687E-03	46,92
7	12,0	0,32	1,776E-02	2,890E-03	83,73
8	12,0	0,88	1,651E-02	6,422E-03	61,10
9	12,0	0,60	1,825E-02	4,419E-04	97,58
10	12,0	0,60	1,825E-02	3,883E-03	78,72
11	12,0	0,60	1,825E-02	5,575E-04	96,95

Tabela 5 - Densidade de corrente de corrosão (Icorr.) e eficiência de inibição (η).

Observa-se, na Tabela 5, uma diferença no comportamento das amostras de cobre nas soluções de H_2SO_4 na presença e ausência de BTAH. As densidades de corrente de corrosão dos experimentos (1 a 11) foram sempre menores que as dos respectivos brancos. Porém, não se verificou uma relação direta entre a concentração de H_2SO_4 e a densidade de corrente de corrosão para os ensaios na ausência de BTAH. A condição do experimento 3 ([BTAH=9,0 mmol/L e [H_2SO_4])=0,80 mol/L) foi a que conduziu à maior eficiência de

inibição (98,10 %). A Figura 6 apresenta as curvas de polarização do cobre em solução de H_2SO_4 na presença e ausência de BTAH, em função da variação do tempo de imersão. Verifica-se na Figura 6 um deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos em relação ao branco (H_2SO_4) nos experimentos 1, 5, 6, 7, 9, 10 e 11, atuando o BTAH, nesses casos, como inibidor catódico. No entanto, um deslocamento do potencial de corrosão para valores positivos em relação ao branco (H_2SO_4) foram observados nos experimentos 2, 3 , 4 e 8, mostrando a atuação do BTAH como inibidor anódico.

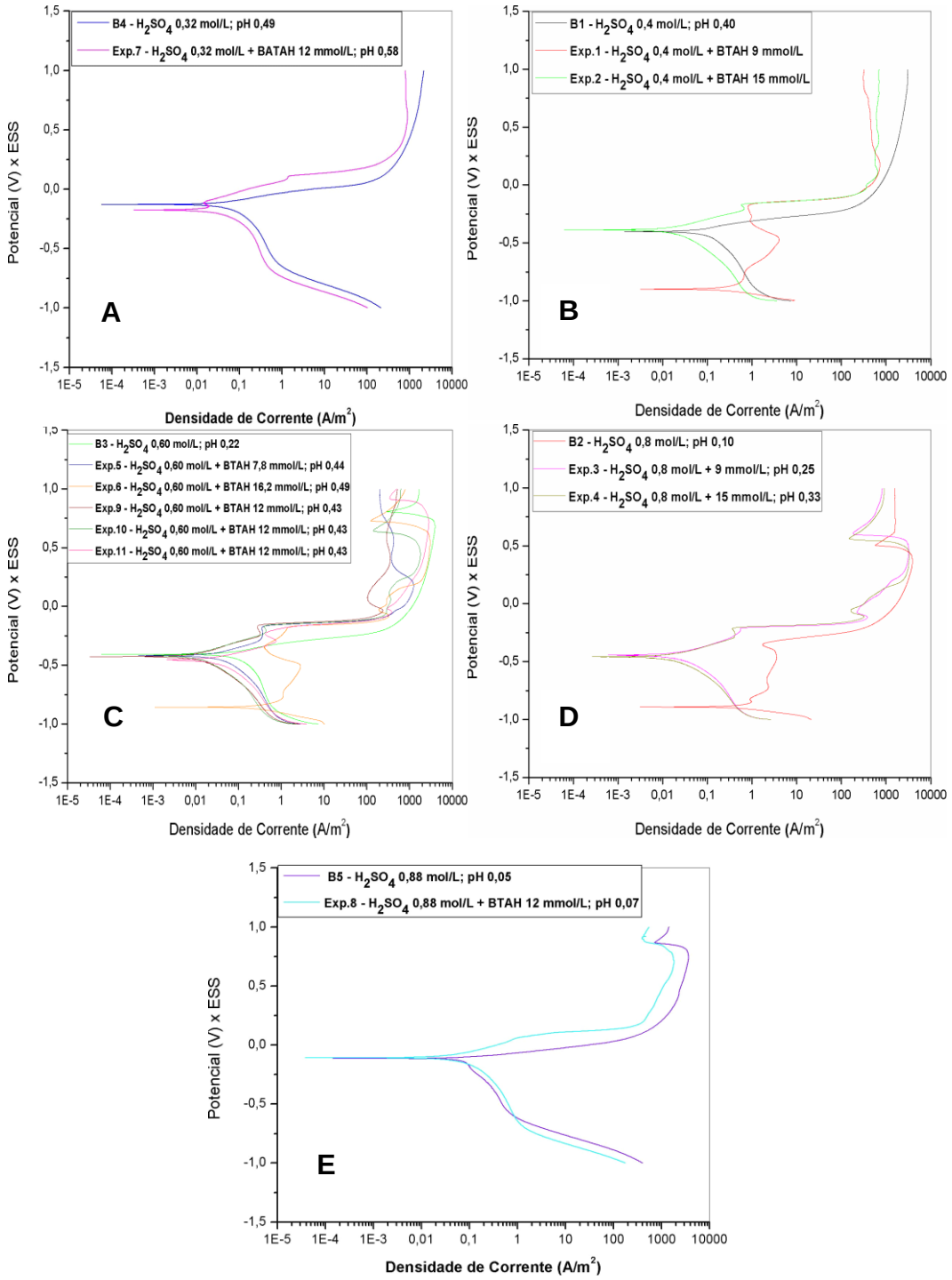

Figura 6 – Curvas de polarização do cobre em diferentes concentrações de H_2SO_4: A) 0,32 mol/L; B) 0,40 mol/L; C) 0,60 mol/L; D) 0,80 mol/L; E) 0,88 mol/L.

A Figura 7 apresenta o diagrama de Pareto para a eficiência de inibição. Com 95 % de confiança observa-se que as variações quadrática da concentração de BTAH, linear e quadrática da concentração de H_2SO_4, bem como a interação entre essas duas variáveis, apresentaram influência estatística (nas faixas estudadas) na variável de resposta eficiência de inibição ($p<0,05$). A maior influência foi verificada para a variação quadrática da [BTAH], apresentando efeito negativo, isto é, um aumento quadrático na [BTAH] provoca uma diminuição na eficiência de inibição. Para as concentrações de 0,60 e 0,80 mol/L de H_2SO_4 observa-se, na Tabela 5, uma redução na eficiência de inibição quando do aumento da concentração de BTAH de 7,8 para 16,2 mmol/L e de 9,0 para 15 mmol/L, respectivamente.

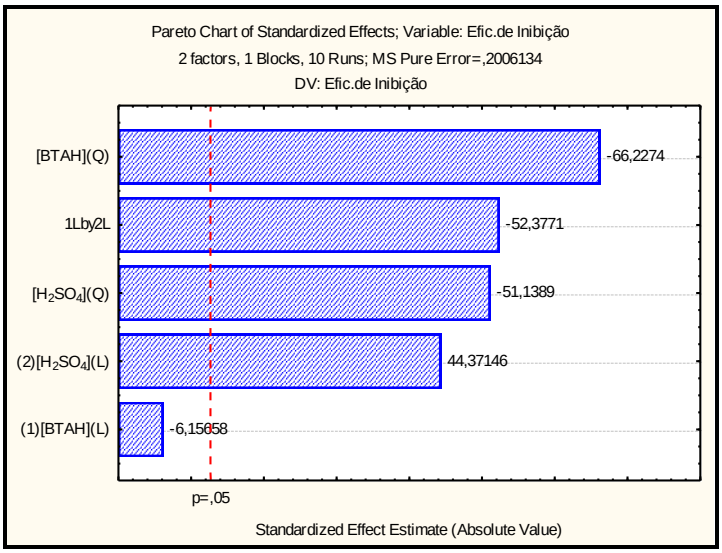

Figura 7– Diagrama de Pareto para eficiência de inibição.

O efeito da variação linear da concentração de H_2SO_4 mostrou-se positivo, indicando que um aumento na concentração de H_2SO_4 conduz a um aumento na eficiência de inibição. De fato, observa-se na Tabela 5 que para as concentrações de 9 e 15 mmol/L houve um aumento na eficiência de inibição quando do aumento da concentração de H_2SO_4 de 0,40 para 0,80 mol/L. Porém, a variação quadrática da concentração de H_2SO_4 apresentou efeito oposto sobre a eficiência de inibição. Esse efeito foi observado para a [BTAH]=12 mmol/L, onde se verificou uma redução na eficiência de inibição quando a concentração de H_2SO_4 aumentou de 0,60 mol/L ($\eta_{médio}$= 91,08 %) e para 0,88 mol/L (η= 61,10 %). Observa-se no diagrama de Pareto que a interação entre as concentrações de BTAH e H_2SO_4 apresenta efeito negativo sobre a eficiência de inibição. Tal comportamento pode também ser verificado na equação do modelo, representada abaixo, e na superfície de resposta, mostrada na Figura 8.

$$\hat{\eta} = 97,26 + 7,04C_a - 13,93C_{inib.}^2 - 10,75C_a^2 - 11,73C_{inib.}C_a$$

Verifica-se na Figura 8 que um aumento ou uma diminuição simultânea nas concentrações de BTAH e de H_2SO_4 conduzem a menores valores de eficiência de inibição.

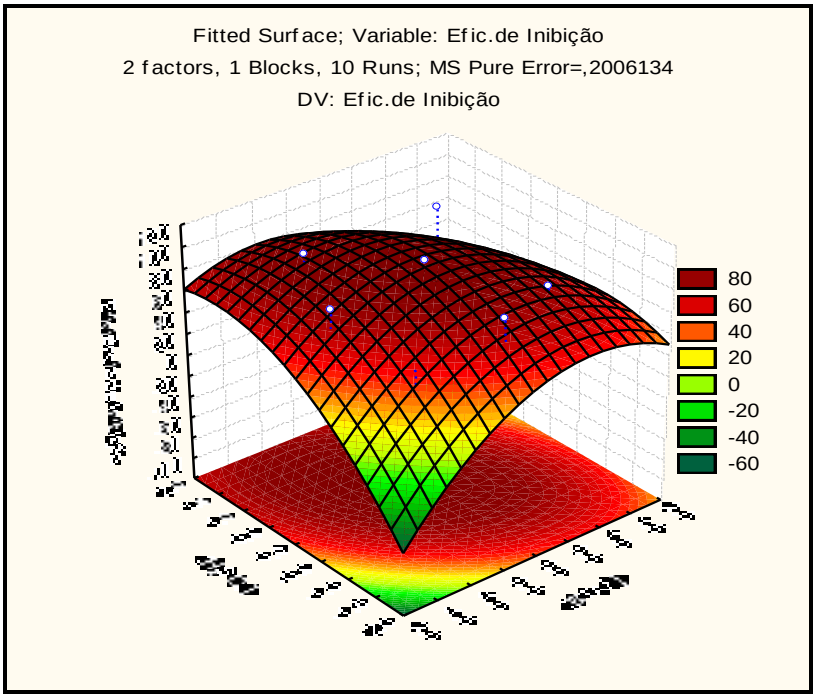

Figura 8- Superfície de resposta para eficiência de inibição.

4 - Conclusões

Nos ensaios de imersão total, observou-se que os valores de perda de massa e de taxa de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 para todos os experimentos realizados na presença de BTAH foram inferiores àqueles observados na sua ausência. A taxa de corrosão variou entre 0,33 e 3,53 mm/ano (ausência de BTAH) e entre 0,11 e 2,01 mm/ano (presença de BTAH). Em geral, a eficiência de inibição aumentou com a diminuição da taxa de corrosão, variando de 9,45 a 89,44 %. A condição do experimentou 14 ([H_2SO_4]=0,70 mol/L, [BTAH]=12 mmol/L e tempo de imersão = 291 min) conduziu à menor taxa de corrosão (0,0947 mm/ano) e maior eficiência de inibição (89,44 %). A análise estatística, referente à taxa de corrosão, mostrou que a variação linear do tempo de imersão é o que mais influenciou na taxa de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 na presença de BTAH. A interação entre os fatores estudados também apresentou significância estatística na variável taxa de corrosão, sendo a interação entre o fator [BTAH] e tempo de imersão a que mais influenciou estatisticamente na taxa de corrosão. A análise estatística da influência das concentrações de BTAH e de H_2SO_4 e do tempo de imersão na eficiência de inibição indicaram que somente as variações linear da [BTAH] e quadrática do tempo de imersão apresentam influência estatística e positiva na eficiência de inibição.

Nos ensaios de polarização observou-se que as densidades de corrente de corrosão de todos os experimentos foram sempre menores que as dos respectivos brancos. A condição do experimento 3 ([BTAH=9,0 mmol/L e [H_2SO_4])=0,80 mol/L) foi a que conduziu à maior eficiência de inibição (98,10 %). Houve um deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos em relação ao branco (H_2SO_4) nos experimentos 1 e 5 a 11, atuando o BTAH, nesses casos, como inibidor catódico. No entanto, um deslocamento do potencial de corrosão para valores positivos em relação ao branco (H_2SO_4) foram observados nos experimentos 2, 3 e 4, mostrando a atuação do BTAH como inibidor anódico. A análise estatística mostrou que as variações quadrática da concentração de BTAH, linear e quadrática da concentração de H_2SO_4, bem como a interação entre essas duas variáveis, apresentaram

influência estatística na variável de resposta eficiência de inibição. A maior influência foi verificada para a variação quadrática da [BTAH], apresentando efeito negativo, isto é, um aumento quadrático na [BTAH] provoca uma diminuição na eficiência de inibição.
Com o estudo realizado verificou-se que a adição de benzotriazol à solução de H_2SO_4 exerceu um efeito protetor satisfatório ao substrato de cobre, com a mínima eficiência de inibição de 9,45 % (Ensaios de imersão total) e máxima eficiência de inibição de 98,10 % (Ensaios de polarização). Tal proteção está relacionada à interação da molécula de benzotriazol com a superfície do cobre. O benzotriazol atua como doador de elétrons, sendo o átomo de nitrogênio (N) o sítio mais susceptível ao ataque eletrofílico.

Referências bibliográficas

(1) KHALED, K.F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H_2SO_4. **Applied Surface Science**, 255, p.1811-1818, 2008.
(2) ABDALLAH, M.; MEGHED, H.E.; SOBHI, M. Inhibiting effect of Ni^{2+} cation + 3-methyl pyrazolone as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, 18, p. 111–117, 2009.
(3) MENNUCCI, M.M.; BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P.R.P.; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement & Concrete Composites**, 31, p. 418–424, 2009.
(4) ZHANG, D.; CAI, Q.; HE, X.; GAO, L.; KIM, G.S. The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound. **Corrosion Science**, 51, p. 2349-2354, 2009.
(5) KHALED, K.F.; AMIN, M.A. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies. **Corrosion Science**, 51, p. 1964–1975, 2009.
(6) SCOTT D.A. **Copper and Bronze in Art: Corrosion, colorants, conservation,** 1 ed.: Los Angeles: The Getty Conservation Institute. 2002. 515 p.
(7) DUGDALE, I..; COTTON, J. B. An electrochemical investigation on the prevention of
(8) ROBERTS, R. F. X-ray photoelectron spectroscopic characterization of copper oxide surfaces treated with benzotriazole. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 4, p.273-291, 1974.
(9) COTTON, J. B. The control of surface reactions on copper by means of organic reagents. In: **Proceedings of the second international congress on metallic corrosion** New York.1963. 7 p.
(10) BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M. Spectroelectrochemical studies of protective surface films against copper corrosion. **Thin Solid Films**, 359, p.88-94, 2000.
(11) AGOSTINHO, S. M. L.; MACIEL, J. M. M.; JAIMES, R. F. V. V., CORIO, P., RUBIM, J. C., VOLPE, P. L., NETO, A. A. The characterization of the protective film formed by benzotriazole on the 90/10 copper-nickel alloy surface in H_2SO_4 media **Corrosion Science**, 50, p.879-886, 2008.
(12) FRIGNANIA, A.; TOMMESANIA, L.; BRUNOROA, G.; MONTICELLIA, 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**, 41, p. 1205-1215, 1999.
(13) GOMMA, G.K. Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium. **Materials Chemistry and Physics**, 56, p. 27-34, 1988.

(14) BASTIDAS, J. M.; OTERO, E. A comparative study of benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole as copper corrosion inhibitors in acid media. **Materials and Corrosion**, 47, p. 333-337, 1996.
(15) BASTIDAS, J.M.; PINILLA, P.; CANO, E.; POLO, J.L.; MIGUEL,S. Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media. **Corrosion Science**, 45 p. 427-449, 2003.
(16) METIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R.; PAIC, I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor. **Journal of Applied Elecrochemistry**, 60, p.617-624, 2000.
(17) VILLAMIL, R.F.V.; CORDEIRO, G.G.O.; MATOS, J.; D'ELIA, E.; AGOSTINHO, S.M.L. Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H_2SO_4. **Material Chemistry and Physics**, 78, p. 448-452, 2002.