

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Avaliação do efeito do benzotriazol como inibidor de corrosão para cobre em meio ácido**

Antonio Vitor de Castro Braga<sup>a</sup>, Aline Júlio Magdaleno<sup>b</sup>, Lílian F. de Senna<sup>c</sup>, Aderval S. Luna<sup>d</sup>, Eliane D'Elia<sup>e</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>f</sup>

### **Abstract**

Copper is a material widely used in heat exchange piping systems. Sometimes, these systems have their performance impaired due to the formation of corrosion products that are periodically formed. Acidic solutions are used to eliminate these corrosion products. However, besides removing the oxide formed, such solutions also cause a corrosive attack on the copper surface of the pipe. In order to reduce or prevent this attack, corrosion inhibitors can be employed. In this study, we evaluated the effect of benzotriazole (BTAH) as corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ), varying the concentrations of  $H_2SO_4$  and BTAH in order to verify the statistical influence of these variables on the impedance modulus. A three electrode cell was used, with copper (99.9% m/m) as the working electrode, platinum as the counter electrode and sulfate saturated as the reference electrode. The results show that higher impedance modules are obtained in the presence of BTAH, and consequently, a greater protective effect is given to the copper surface in a solution of  $H_2SO_4$ . The statistical analysis showed that the linear and quadratic components of the concentration of BTAH showed a significant and positive influence on the impedance modulus.

**Keywords:** Copper, Benzotriazole, Sulfuric Acid, Impedance.

### **Resumo**

Cobre é um material largamente usado em tubulações de sistemas de troca de calor. Estes sistemas têm, por vezes, seu desempenho prejudicado devido à formação de produtos de corrosão que são periodicamente formados. Soluções ácidas são usadas para a eliminação desses produtos de corrosão. Porém, tais soluções, além de removerem o óxido formado, também causam um ataque corrosivo à superfície de cobre da tubulação. Com o objetivo de reduzir ou impedir esse ataque, inibidores de corrosão podem ser empregados. Neste trabalho, avaliou-se o efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para cobre em solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), variando as concentrações de  $H_2SO_4$  e BTAH, a fim de verificar a influência estatística destas variáveis no módulo de impedância. Uma célula de três eletrodos foi utilizada, tendo cobre (99,9% m/m) como eletrodo de trabalho, platina como

<sup>a</sup> Aluno de graduação, Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup> Aluno de graduação, Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>d</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>e</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

<sup>f</sup> DSc., Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

contra-eletródo e sulfato mercurioso saturado como eletródo de referência. Os resultados mostram que maiores módulos de impedância são obtidos na presença de BTAH, e consequentemente, um maior efeito protetor é conferido à superfície do cobre em solução de  $H_2SO_4$ . A análise estatística dos resultados mostrou que os componentes linear e quadrático da concentração de BTAH apresentaram uma influência significativa e positiva no módulo de impedância.

**Palavras-chave:** Cobre, Benzotriazol, Ácido Sulfúrico, Impedância.

## Introdução

---

O uso de cobre em estruturas de equipamentos de troca de calor de processos industriais é uma prática comum devido às características do cobre no que tange a sua resistência mecânica e condução térmica. Entretanto, a formação de produtos de corrosão na superfície desses equipamentos causa uma redução na capacidade calorífica dos mesmos, sendo portanto, a corrosão um fenômeno indesejável para o processo (1).

A retirada de depósitos indesejáveis da superfície de trocadores de calor é feita empregando-se soluções de lavagem ácida. Essas soluções, além de retirarem os produtos de corrosão formados com o tempo, acabam ocasionando também ataques na superfície do cobre (2). Uma alternativa largamente usada para evitar o ataque à superfície do cobre durante o processo de lavagem ácida é o emprego de inibidores de corrosão. Estudos realizados para a otimização do uso de inibidores envolvem a determinação das melhores substâncias usadas na formação de um filme que proteja a superfície de cobre, e estão relacionados com a estrutura do inibidor, as condições de operação e a interação entre a superfície do metal e o inibidor (3).

Benzotriazol (BTAH) é largamente empregado como inibidor de corrosão, não somente para cobre, como também de outros metais, e tem se mostrado eficiente no que tange a diminuição da taxa de corrosão em diferentes meios (4). O BTAH interage com a superfície do cobre devido à presença de átomos de nitrogênio do anel triazol que compõe a sua estrutura, permitindo a ligação com o cobre. O mecanismo de ação inclui quimissorção seguido pela formação de multicamadas poliméricas de complexos de Cu-BTAH (5).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) tem como principal objetivo fornecer um resultado que expresse o poder protetor do filme de BTAH formado na superfície do cobre, a partir das medidas do módulo de impedância (6).

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do benzotriazol, como inibidor de corrosão de cobre em meio de ácido sulfúrico, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi empregado um planejamento composto central a fim de verificar a influência da variação das concentrações de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e de BTAH no módulo de impedância.

## Metodologia

---

Corpos de prova de cobre eletrolítico (99,99 % m/m Cu) foram lixados com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh e em seguida foram lavados com água destilada e secados. Em seguida foram submetidos aos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica,

utilizando um potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT 302N*, variando-se a frequência de ( $10^6$  a  $10^{-2}$ ) Hz, após estabilização do potencial de circuito aberto. Foi empregada uma célula composta por três eletrodos: cobre eletrolítico (99% m/m) como eletrodo de trabalho, platina como contra-eletrodo e eletrodo de sulfato mercurioso saturado como eletrodo de referência. Foram variadas as concentrações de  $H_2SO_4$  e de BTAH (experimentos E1 a E11), segundo o planejamento experimental composto central apresentados nas Tabelas 1 e 2. Foram também realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica do cobre imerso em solução de  $H_2SO_4$  na ausência de BTAH (Branco-B) nas seguintes concentrações: (0,32; 0,40; 0,60; 0,80 e 0,88) mol/L. Os ensaios foram realizados aleatoriamente para evitar tendência ou viés.

**Tabela 1 - Matriz de planejamento composto central**

Variáveis codificadas	BTAH (mmol/L)	$H_2SO_4$ (mol/L)
-1,41	7,8	0,32
-1	9	0,40
0	12	0,60
1	15	0,80
1,41	16,2	0,88

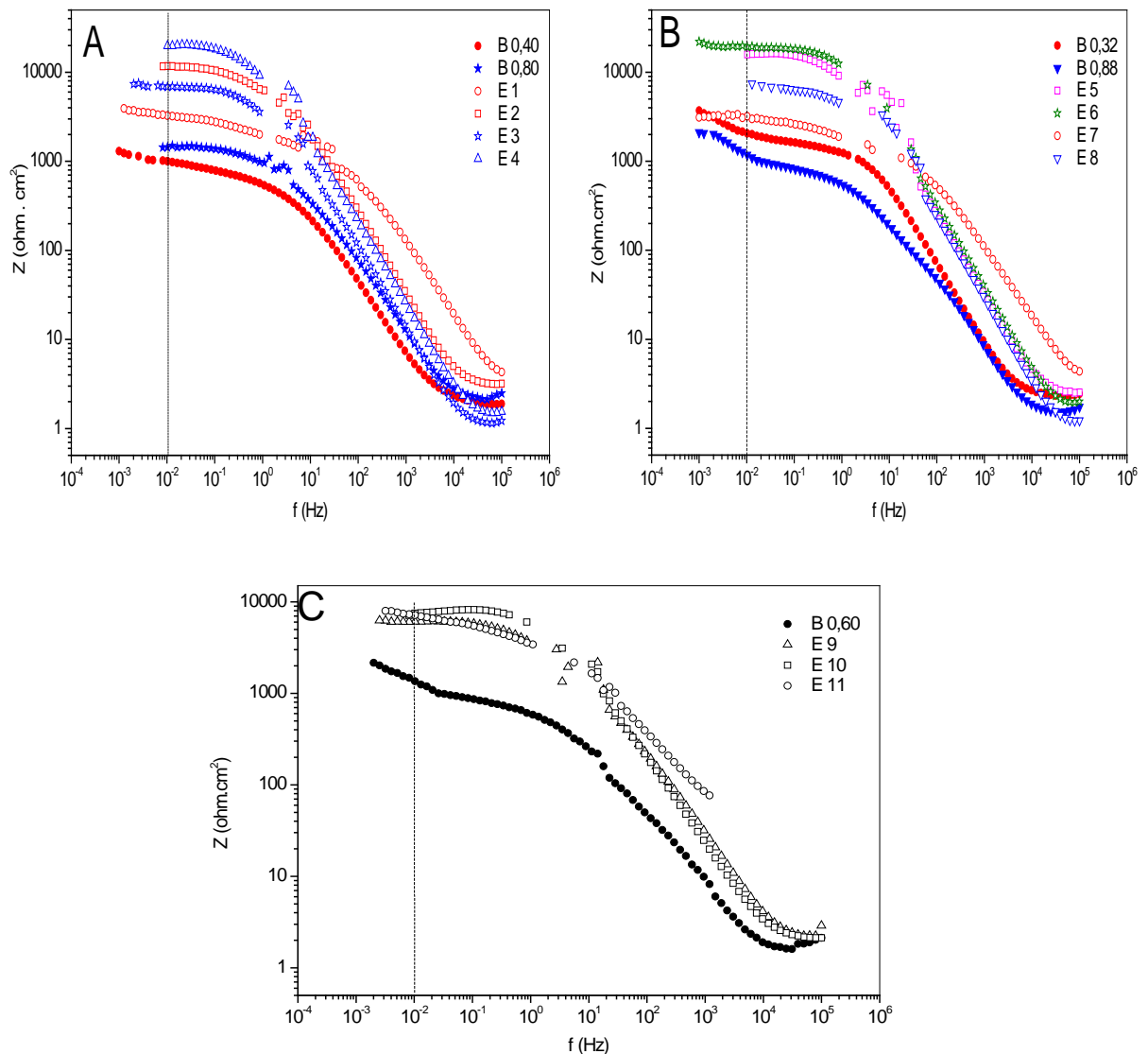
**Tabela 2 - Matriz de experimentos referente ao planejamento composto central**

Experimento (E)	Valores codificados		Valores reais	
	BTAH ( $X_1$ )	$H_2SO_4$ ( $X_2$ )	[BTAH] (mmol/L)	[ $H_2SO_4$ ] (mol/L)
1	-1	-1	9	0,40
2	1	-1	15	0,40
3	-1	1	9	0,80
4	1	1	15	0,80
5	-1,41	0	7,8	0,60
6	1,41	0	16,2	0,60
7	0	-1,41	12	0,32
8	0	1,41	12	0,88
9	0	0	12	0,60
10	0	0	12	0,60
11	0	0	12	0,60

## Resultados e discussão

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é um dos métodos eletroquímicos que podem ser empregados para avaliar a proteção conferida por revestimentos sobre a superfície de metais (7). Um aumento na quantidade de eletrólito penetrando no revestimento indica uma baixa proteção contra a corrosão, e conseqüentemente um aumento na capacitância do sistema (7). O efeito do aumento na capacitância é visto nas regiões de maiores frequências de um espectro de EIS, enquanto que a faixa de baixas frequências está relacionada com um aumento na absorção de água no filme e um decréscimo na resistência desse filme (7).

A Figura 1 apresenta os diagramas de Bode do cobre imerso em solução de  $H_2SO_4$  na ausência (Branco – B) e na presença de BTAH (E). Para melhor visualização, foram reunidos no mesmo diagrama os experimentos (E) e seus respectivos brancos, cujas concentrações são apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Os experimentos em branco correspondem a imersão do cobre em solução de  $H_2SO_4$  nas concentrações de 0,32 mol/L, 0,40 mol/L, 0,60 mol/L, 0,80 mol/L e 0,88 mol/L. Foram observados maiores valores de módulo de impedância ( $Z$ ), em frequências mais baixas, para os ensaios contendo BTAH do que para os ensaios em branco, isto é, na ausência de BTAH (ensaios B0,32, B0,40, B0,60, B0,80 e B0,88, onde cada valor numérico refere-se à concentração de  $H_2SO_4$ , em mol/L). Este resultado demonstra o efeito protetor conferido à superfície do cobre quando na presença de BTAH, devido à formação de um complexo entre o Cu e BTAH.



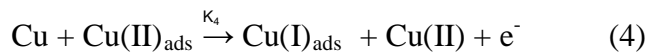
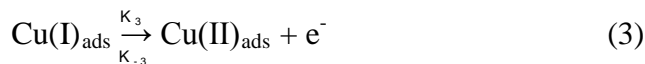
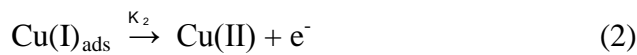
**Figura 1 – Diagramas de Bode do Cu imerso em solução de  $H_2SO_4$  na presença (E) e ausência de BTAH (B): (A) B 0,40 e 0,80; E1 a E4; (B) B 0,32 e 0,88; E5 a E8; (C) B0,60 e E9 a E11.**

A Figura 2 apresenta os valores de módulo de impedância ( $Z$ ), na frequência de 0,01 Hz, para o cobre imerso em solução de  $H_2SO_4$  na presença (E) e ausência (B) de BTAH. O valor

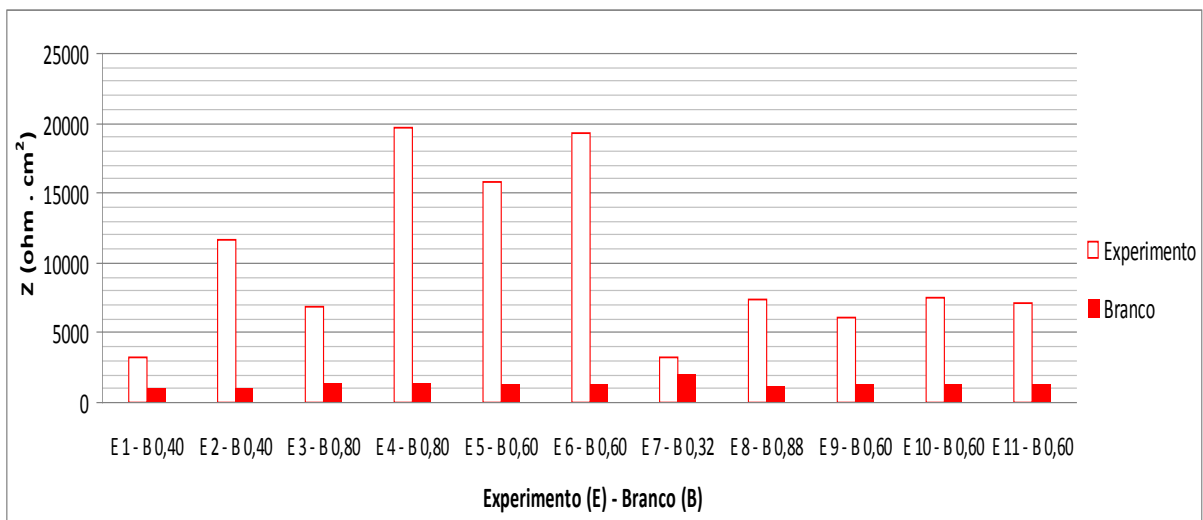
numérico apresentado após a sigla B, refere-se à concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em mol/L. Selecionou-se a frequência de 0,01 Hz a fim de avaliar o comportamento do filme formado em termos de propriedades anticorrosivas, conforme relatado por Bierwagen *et al.* (7).

Em relação aos ensaios na ausência de BTAH, não se observou (Figura 2) uma relação direta ou inversa entre o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o módulo de impedância, sendo o maior valor observado para a menor concentração do ácido (0,32 mol/L). Já na presença de BTAH, para uma mesma concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verificou-se que o aumento na concentração do inibidor ocasionou um aumento no módulo de impedância. Por outro lado, para uma mesma concentração de BTAH, verificou-se um aumento no módulo de Z com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Cordeiro *et al.* (128) estudaram a dissolução anódica do cobre em soluções ácidas (pH=0-5) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol/L. Segundo os autores, essa dissolução ocorre de acordo com o mecanismo apresentado nas equações (1) a (4).



Neste modelo  $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$  e  $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$  representam espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo.

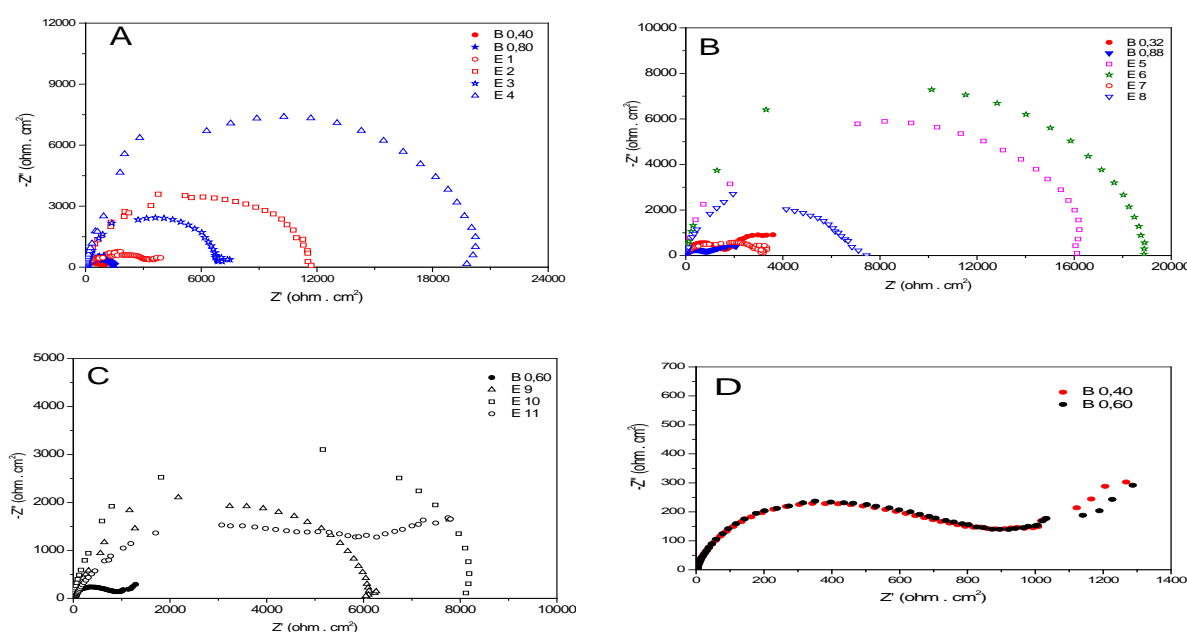


**Figura 2 – Módulos de impedância (Z) na frequência de 0,01 Hz do Cu imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença (E) e ausência de BTAH (B).**

A Figura 3 apresenta os diagramas de Nyquist dos experimentos realizados para o cobre imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na ausência e presença de BTAH. Novamente, para melhor

visualização, foram reunidos no mesmo diagrama os experimentos (E) e seus respectivos brancos.

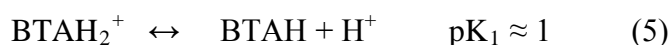
A Figura 3D destaca o diagrama de Nyquist para o cobre imerso em solução de  $H_2SO_4$  nas concentrações de 0,40 mol/L e 0,60 mol/L na ausência de BTAH. Verifica-se um comportamento aparentemente difusional em valores de baixa frequência, que pode ser atribuído, segundo Shahrabi *et al.* (9), a processos catódicos de redução de oxigênio (Impedância de Warburg). De acordo com Quartarone *et al.* (10), a impedância de Warburg pode ser atribuída ao transporte de oxigênio do seio da solução para a superfície do cobre. Comportamento semelhante ao observado nos ensaios com o branco foi verificado por D'Elia *et al.* (10) e por Zhang *et al.* (12) em seus estudos com cobre imerso em soluções 0,5 mol/L de  $H_2SO_4$  e 0,5 mol/L de HCl, respectivamente.



**Figura 3 – Diagramas de Nyquist do Cu imerso em solução de  $H_2SO_4$  na presença e ausência de BTAH: (A) Brancos B 0,40 e B 0,80 e Experimentos E1 a E4; (B) Brancos B 0,32 e B 0,88 e Experimentos E5 a E8; (C) Branco 0,60 e Experimentos E9 a E11; (D) Brancos B 0,40 e B 0,60.**

Na presença de BTAH é verificada uma mudança nos diagramas de impedância (Figuras 3A a 3C), com arcos capacitivos cujos diâmetros dos semicírculos são maiores do que na ausência de BTAH. Esse comportamento é devido à formação de um complexo entre Cu e BTAH sobre a superfície do cobre. Resultados semelhantes foram verificados por D'Elia *et al.* (11) em seus estudos com cobre imerso em solução 0,5 mol/L de  $H_2SO_4$  contendo  $2 \times 10^{-4}$  mol/L de BTAH.

A forma que predomina da molécula de BTAH em solução depende do pH (5). São possíveis três formas: a não dissociada (BTAH), presente em meios levemente ácidos, a protonada ( $BTAH_2^+$ ), predominante em meios fortemente ácidos, e a negativamente carregada ( $BTA^-$ ), mais provável em meios alcalinos. As reações (5) e (6) mostram as equações de equilíbrio e suas respectivas constantes de equilíbrio (5).





O valor médio do pH dos experimentos E1 a E11 foi de 0,31, sendo portanto  $\text{BTAH}_2^+$  a forma predominante.

A literatura (5) apresenta mecanismos e modelos contraditórios para a atuação do BTAH como inibidor de corrosão para cobre. Segundo Antonijevic e Petrovic (5), o mecanismo de formação de complexos entre Cu e BTAH mostra que o BTAH se adsorve a superfície do cobre, segundo a equação (7).



onde  $\text{Cu:BTAH}_{(ads)}$  representa o BTAH adsorvido na superfície do cobre (5). Na presença de oxidantes ou sob polarização anódica,  $\text{Cu:BTAH}_{(ads)}$  oxida-se à  $\text{Cu(I)BTA}_{(s)}$ , um complexo com características protetoras, conforme mostra a reação (8).



Observa-se nas equações (7) e (8) que um aumento na concentração de BTAH ou no pH favorece a formação de  $\text{Cu(I)BTA}_{(s)}$ . De fato, conforme mencionado anteriormente, houve um aumento nos valores de impedância com o aumento da concentração de BTAH, verificado nas Figuras 2 e 3.

O efeito do pH não foi avaliado no presente estudo. Porém, como as soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo BTAH empregadas apresentaram valores de pH muito baixos, os meios não seriam favoráveis a formação de  $\text{Cu(I)BTA}_{(s)}$ , uma vez que a espécie predominante é  $\text{BTAH}_2^+$ . Entretanto, estudos realizados por Arancibia e colaboradores (13), sobre a inibição da corrosão do cobre em solução 0,1 mol/L de HCl na presença de BTAH, mostraram que o BTAH atua como inibidor catódico, sendo sua ação inibitória associada a adsorção de  $\text{BTAH}_2^+$  na superfície do cobre.

Alkire e Cangelari (14) estudaram o mecanismo de dissolução do cobre em solução 0,5 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença de BTAH. Os autores sugeriram que se forma uma dupla camada do complexo  $\text{Cu(I)BTA}$  na superfície do cobre, sendo a mais interna altamente resistiva e a mais externa porosa.

A Tabela 3 apresenta valores de resistência de polarização ( $R_p$ ) de alguns dos experimentos realizados.

**Tabela 3 – Valores de  $R_p$  do Cu imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo BTAH**

<b>Experimento</b>	<b><math>R_p</math> (ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Condição</b>
E2	11747	0,40 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 15 mmol/L de BTAH
E4	19747	0,80 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 15 mmol/L de BTAH
E5	16153	0,60 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 7,8 mmol/L de BTAH
E6	18883	0,60 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 16,2 mmol/L de BTAH
E7	3125	0,32 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 12 mmol/L de BTAH
E8	7434	0,88 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 12 mmol/L de BTAH

Observa-se na Tabela 3 que para uma mesma concentração de  $H_2SO_4$ , um aumento na concentração de BTAH ocasionou a formação de filmes mais protetores sobre a superfície do cobre, pois maiores valores de  $R_p$  foram obtidos. Comparando-se os experimentos E2 e E6, por exemplo, verifica-se que um aumento simultâneo nas concentrações de  $H_2SO_4$  e de BTAH conduz a formação de filmes com melhores propriedades anticorrosivas.

Empregou-se um planejamento composto central para avaliar a influência das variáveis de entrada ([BTAH] e  $[H_2SO_4]$ ) na variável de resposta módulo de impedância. A Figura 4 apresenta o diagrama de Pareto para o módulo de impedância na frequência de 0,01 Hz. A magnitude de cada efeito é apresentada em colunas e a linha transversal às colunas, correspondente ao valor de  $p = 0,05$ , indicando o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

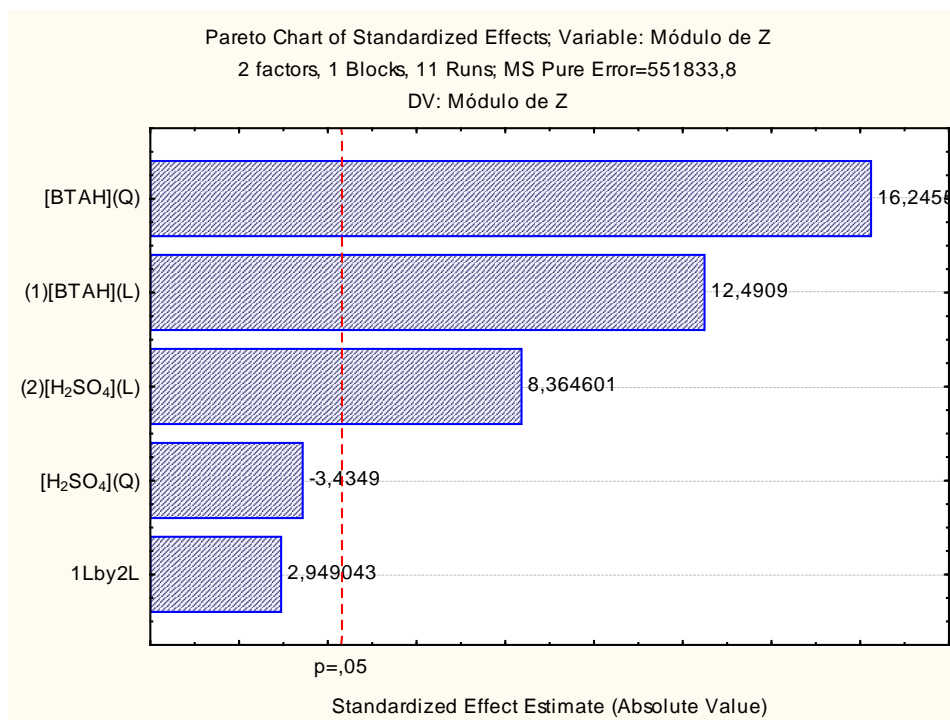


Figura 4 – Diagrama de Pareto para módulo de impedância (Z) na frequência de 0,01 Hz.

Verifica-se na Figura 4 que o componente linear de todos os fatores estudados ([BTAH] e  $[H_2SO_4]$ ), bem como o quadrático da concentração de BTAH exercem influência significativa e positiva no módulo da impedância ( $p < 0,05$ ). Este resultado indica que um aumento na concentração de BTAH ou de  $H_2SO_4$  ocasiona um aumento no módulo de impedância, devido à formação de filmes mais protetores sobre a superfície do cobre. A maior influência é observada para o componente quadrático da concentração de BTAH. A Tabela 4 apresenta a estimativa dos efeitos para o módulo de impedância.



Tabela 4 – Estimativa dos efeitos para o módulo da impedância

	Efeito	Coefficiente	Desvio Padrão dos Coeficientes	t(2)	p
Média	6907,26	<b>6907,26</b>	428,88	16,10	<b>0,0038</b>
(1) BTAH (L)	6570,98	<b>3285,49</b>	263,03	12,49	<b>0,0063</b>
BTAH (Q)	10197,78	<b>5098,89</b>	313,03	16,25	<b>0,0038</b>
(2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (L)	4400,29	<b>2200,15</b>	263,03	8,36	<b>0,014</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Q)	- 2156,18	- 1078,09	313,86	- 3,43	0,075
1L by 2L	2190,71	1095,36	371,43	2,94	0,098

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 (9).

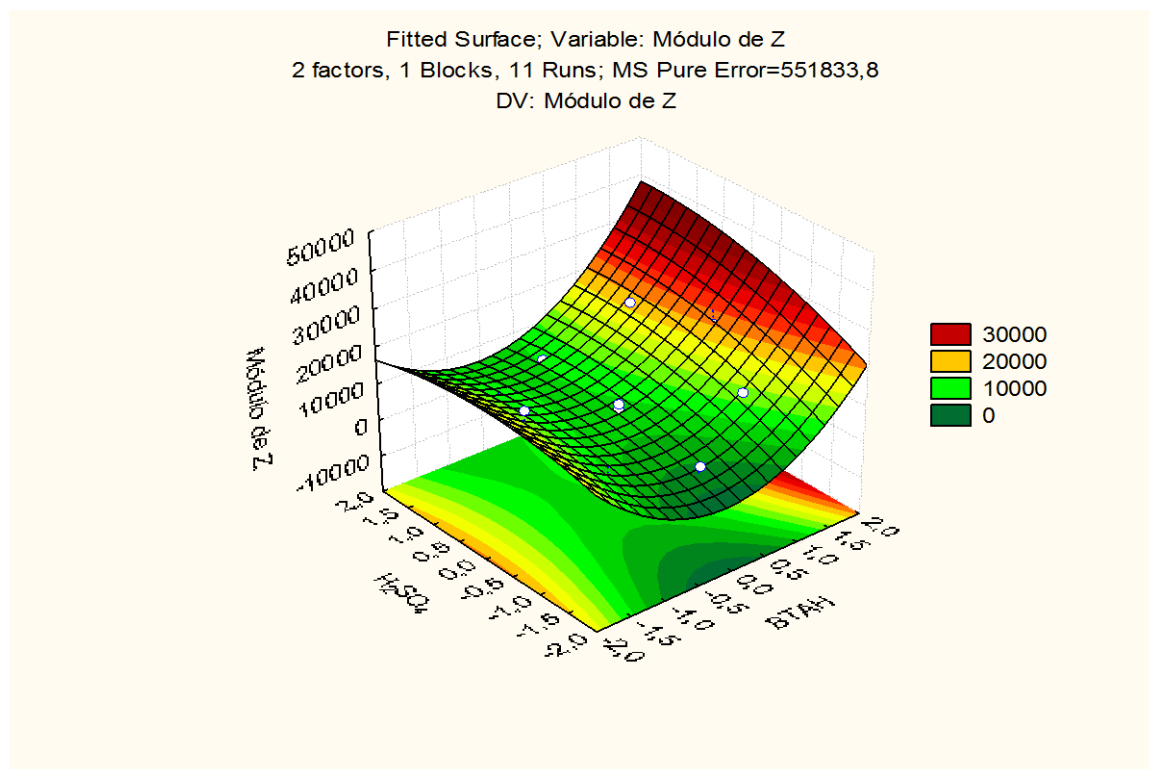
$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (9)$$

onde  $\hat{y}$  é módulo de impedância (Z), a variável dependente,  $x_1$  e  $x_2$  representam os valores codificados das concentrações de BTAH e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, correspondendo à variáveis independentes.  $x_1 x_2$  corresponde a interação entre os fatores  $x_1$  e  $x_2$ , respectivamente.  $b_0$  é uma constante e  $b_i$  são os coeficientes estimados pelo modelo. Substituindo os respectivos valores codificados dos coeficientes dos termos significativos ( $p < 0,05$ ), mostrados na Tabela 4, tem-se a equação (10) do modelo quadrático ajustado.

$$Z = 6097,26 + 3285,49 x_1 + 2200,15 x_2 + 5098,89 x_1^2 \quad (10)$$

À semelhança do diagrama de Pareto, pode-se observar na equação (6) a influência estatística positiva de  $x_1$ ,  $x_2$  e de  $x_1^2$  sobre o módulo de impedância.

A análise de variância (ANOVA) mostra que a percentagem de variação explicada pelo modelo é igual a 88,6 %. O resultado deste modelo, apresentado na equação (10), é representado pela superfície de resposta mostrada na Figura 5, onde é observado o principal efeito da variação linear das concentrações de BTAH e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre o módulo de impedância. Observa-se que se a concentração de BTAH for elevada, praticamente em toda a extensão da faixa de concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estudada, se tem valores elevados de módulo de impedância.



**Figura 5 – Superfície de resposta do módulo de impedância (Z) em função das concentrações de BTAH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

## Conclusões

Verificou-se que o módulo de impedância aumenta significativamente com o aumento da concentração de BTAH no meio corrosivo, o que evidencia o poder inibidor do mesmo nessas condições, já que quanto maior o módulo de impedância na frequência analisada, maior a resistência do filme formado na interface Cu/eletrólito.

As condições do experimento 4 (0,80 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15 mmol/L de BTAH) foram as que conduziram à maiores valores de módulo de impedância.

A análise estatística dos resultados mostrou que o componente linear das variáveis independentes estudadas ([BTAH] e [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]) influencia de forma positiva sobre o módulo de impedância. O mesmo comportamento foi verificado para o componente quadrático da variável independente BTAH.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago, Lilian F. Senna e Aderval S. Luna agradecem também ao Programa Prociência.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) KHALED, K. F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p.1811-1818, Dec. 2008.
- (2) SATIPATI, A. K.; RAVINDRAM, P. V. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 352-359, June 2008.
- (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**, v. 31, n. 6, p. 418-424, 2009.
- (4) AL KHARAFI, F. M.; ABDULLAH, A. M.; ATEYA, B. G. A quartz crystal microbalance study of kinetics of interaction of benzotriazole with copper. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 10, p. 1177-1182, July 2007.
- (5) ANTONIJEVIC, M.M.; PETROVIC, M. B. Copper Corrosion Inhibitors. A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 1, p. 1-28, Jan. 2008.
- (6) BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M. Spectroelectrochemical studies of protective surface film against copper corrosion. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 1, p. 88-94, Jan. 2000.
- (7) BIERWAGEN, T.J., SHEDLOSKEY, T.J., STANEK, K. Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture. **Progress in organic Coatings**, v.48, n. 2, p.289-296, Dec. 2003.
- (8) FINSGAR, M.; MIOLOSEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 2737-2749, Sept. 2010.
- (9) SHAHRABI, T.; HOSSEIN, T.; HOSSEINI, M. G. Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid by some nitrogen heterocyclic compounds. **Anti-corrosion Methods and Materials**, v. 54, n. 5, p. 308-313, 2007.
- (10) QUARTARONE, G.; BATTILANA, M.; BONALDO, L.; TORTATO, T. Investigation of inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3467-3474, Dec. 2008.
- (11) D'ELIA, E.; CORDEIRO, G.G.O.; VILLAMIL, R.F.V.; MATOS, J.; AGOSTINHO, S.M.L. Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 448-452, Feb. 2003.
- (12) ZHANG, D.; GAO, L.; ZHOU, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 11, p. 1081-1085, June 2005.
- (13) ARANCIBIA, A.; HENRIQUEZ-ROMAN, J.; PAEZ, M.A.; PADILLA-CAMPOS, L.; ZAGAL, J.H.; COSTAMAGNA, J.; CARDENAS-JIRON, G. Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: an experimental and a theoretical approach. **Journal of Solid State Electrochemistry: Current Research and Development in Science and Technology**, v. 10, n. 11, July 2005.
- (14) ALKIRE, R.; CANGELLARI, A. Effect of Benzotriazole on Dissolution of Copper in the Presence of Fluid Flow, **Journal of Electrochemical Society**, 136, n. 4, p. 913-919, Apr. 1989.