

Universidade de Caxias do Sul

Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico

Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais

LUCIANE BROCH

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE TOLILTRIAZOL COMO INIBIDOR DE  
CORROSÃO PARA O COBRE EM MEIO AQUOSO ÁCIDO**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lilian Vanessa Rossa Beltrami

Caxias do Sul

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B863a Broch, Luciane

Avaliação do desempenho de toliltriazol como inibidor de corrosão para o cobre em meio aquoso ácido [recurso eletrônico] / Luciane Broch. – 2023.  
Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Marcelo Giovanela.

Coorientação: Lílian Vanessa Rossa Beltrami.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Triazóis - Inibidores. 3. Eletroquímica. 4. Cobre - Corrosão. I. Giovanela, Marcelo, orient. II. Beltrami, Lílian Vanessa Rossa, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.193

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE TOLILTRIAZOL COMO INIBIDOR DE  
CORROSÃO PARA O COBRE EM MEIO AQUOSO ÁCIDO

Luciane Broch

Tese julgada aprovada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGMAT) da Universidade de Caxias do Sul.

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Vanessa Rossa Beltrami (coorientadora) – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

BANCA EXAMINADORA:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Moré Farias – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. César Aguzzoli – Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Caxias do Sul, 31 de agosto de 2023.

## AGRADECIMENTOS

Aos queridos leitores, inicio relatando, que metade deste trabalho foi desenvolvido em um mundo tomado por uma pandemia global. Resignificamos muitas coisas, o que antes era importante e certo, já não mais parece tão necessário. Enfrentamos o isolamento social, incertezas, medos, crises, perdas, mas sobrevivemos! Dificilmente suportaria tamanho desafio se não existissem pessoas em meu caminho, dispostas sempre a estimular, ensinando o valor e a simplicidade da vida. A elas, agora, meus agradecimentos.

Agradeço aos meus pais, Comercindo Broch (*in memoriam*) e Thereza Verona Broch, por me ensinarem as coisas mais importantes da vida, sempre apoiarem todas as minhas decisões, me darem forças nas ocasiões mais difíceis e pelo amor incondicional.

Agradeço ao meu Mano Luciano Broch, sua esposa Lisiane Tamanini Broch, por terem me apoiado na jornada em busca da razão e do conhecimento. Por sempre acreditarem em mim e estarem presentes em todos os momentos marcantes de minha vida. Aos meus amados sobrinhos Lorenzo e Lauren Tamanini Broch, que são um bálsamo para minha alma.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Giovanela, pela amizade, dedicação, entusiasmo, paciência, apoio e incentivo nestes anos de convivência. Obrigada pela valiosa orientação e por todos os grandiosos ensinamentos. És um grande exemplo!

A minha coorientadora Profa. Dra. Lilian Vanessa Rossa Beltrami, pela benevolência, comprometimento, dedicação, discernimento, ajuda para vencer as adversidades, segurança transmitida e as valiosas contribuições que foram indispensáveis na realização deste trabalho. És fonte de inspiração!

Agradeço imensamente aos meus professores, que me mostraram o mundo inovador e cativante da pesquisa. Obrigado por demonstrarem tanto amor à docência e à ciência, proporcionando um aprendizado e crescimento tanto científico quanto pessoal imensurável e incalculável.

Aos meus mais que colegas e amigos, só tenho a agradecer o apoio e carinho durante esse período de convivência e trabalho. Vocês tornaram os dias mais iluminados. Certamente este trabalho carrega um pedacinho de cada um de vocês!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro e a Universidade de Caxias do Sul, que ao longo da minha formação ofereceu um ambiente motivador para os estudos e repleto de oportunidades. Também sou grata à direção, à secretaria e à administração dessa instituição de ensino.

À empresa Mosar Indústria Química Ltda. por disponibilizar materiais de insumo para a realização do trabalho e por promover o desenvolvimento, pesquisa e inovação.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

## RESUMO

A corrosão é um processo natural que causa a degradação de materiais metálicos, resultando em perdas econômicas significativas em diversas indústrias. Para mitigar esse problema, os inibidores têm sido amplamente estudados e empregados como uma estratégia para aumentar a proteção desses materiais. Dentre os inibidores utilizados para esta finalidade, destaca-se o toliltriazol (TTAH) que é um composto orgânico pertencente à classe dos triazóis, e que tem despertado interesse devido às suas propriedades versáteis, seu potencial para diversas aplicações industriais e sua baixa toxicidade. Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de um inibidor de corrosão comercial à base de TTAH, frente a um substrato de cobre em meio de HCl 0,1 M. Inicialmente, o substrato de cobre foi caracterizado por meio de várias técnicas, incluindo metalografia, determinação de microdureza, espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS). Em seguida, o substrato foi exposto ao meio corrosivo na ausência (0 ppm) e na presença do inibidor de corrosão comercial, empregando várias concentrações de TTAH (5, 10 e 20 ppm), com o objetivo de avaliar as taxas de corrosão. O monitoramento do processo corrosivo foi realizado por meio de ensaios de perda de massa e também por medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. De modo geral, os resultados de caracterização evidenciaram um substrato de cobre comercial puro, com denominações situadas entre o UNS C10100 e o C13000. No que se refere aos ensaios de perda de massa, observou-se corrosão generalizada, além de redução das taxas de corrosão na presença do TTAH, sendo que os índices inibitivos para as concentrações de 5 e 10 ppm foram de 62,82 e 76,02%, respectivamente. Não houve detecção aparente da perda de massa no eletrólito contendo 20 ppm de TTAH, apesar de os substratos imersos nessa condição apresentarem corrosão localizada. Os ensaios eletroquímicos, por sua vez, revelaram que o TTAH se comporta como um inibidor predominantemente de caráter anódico em todos os meios estudados. As curvas de polarização mostraram que na região de Tafel, o filme inibidor em meio de TTAH obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. Os resultados obtidos por meio dessa técnica, apontam uma eficácia de inibição de 81,3 % a 96,1%. Além disso, ensaios por MEV-FEG, seguidos de EDS, indicaram a presença de nitrogênio sobre a superfície do substrato de cobre, assegurando a formação de uma monocamada de proteção. Por fim, os resultados obtidos nesse trabalho demonstraram que o produto comercial, formulado com TTAH, é promissor e tem elevado potencial na proteção do cobre em condições que se assemelham às aplicadas nos ensaios realizados. Espera-se que esse estudo contribua para o avanço do conhecimento científico e estimule o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos baseados no TTAH.

**Palavras-chave:** toliltriazol, inibidor de corrosão, cobre, estudos eletroquímicos

## ABSTRACT

Corrosion is a natural process that causes the degradation of metallic materials, resulting in significant economic losses in several industries. To mitigate this problem, inhibitors have been widely studied and used as a strategy to increase the protection of these materials. Among the inhibitors used for this purpose, tolyltriazole (TTAH) stands out, which is an organic compound belonging to the class of triazoles, and which has aroused interest due to its versatile properties, its potential for various industrial applications and its low toxicity. In this context, this work aimed to evaluate the efficiency of a commercial corrosion inhibitor based on TTAH against a copper substrate in 0.1 M HCl medium. Initially, the copper substrate was characterized using several techniques, including metallography, microhardness determination, glow-discharge optical emission spectroscopy (GD-OES), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS). Then, the substrate was exposed to the corrosive medium in the absence (0 ppm) and in the presence of the commercial corrosion inhibitor, using different concentrations of TTAH (5, 10 and 20 ppm), with the objective of evaluating the corrosion rates. The monitoring of the corrosive process was carried out by means of mass loss tests and also by measurements of open circuit potential as a function of time, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. In general, the characterization results showed a pure commercial copper substrate, with denominations between UNS C10100 and C13000. Regarding the mass loss tests, it was observed generalized corrosion as well as a reduction in corrosion rates in the presence of TTAH, with inhibitory indices of 62.82 and 76.02% for concentrations of 5 and 10 ppm of TTAH, respectively. There was no apparent detection of mass loss in the electrolyte containing 20 ppm of TTAH, although substrates immersed in this condition showed localized corrosion. The electrochemical tests, in turn, revealed that TTAH behaves as a predominantly anodic inhibitor in all media studied. The polarization curves showed that in the Tafel region, the inhibitor film in TTAH medium obeys the Langmuir adsorption isotherm. The results obtained through this technique point to an inhibition effectiveness of 81.3 to 96.1%. Moreover, tests by MEV-FEG, followed by EDS, indicated the presence of nitrogen on the surface of the copper substrate, ensuring the formation of a protective monolayer. Finally, the results obtained in this work demonstrated that the commercial product, formulated with TTAH, is promising and has a high potential in protecting copper under conditions that are similar to those applied in the tests carried out. It is hoped that this study will contribute to the advancement of scientific knowledge and stimulate the development of new technologies and products based on TTAH.

**Keywords:** tolyltriazole, corrosion inhibitor, copper, electrochemical studies

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estruturas químicas do benzotriazol, toliltriazol e mercaptobenzotriazol .....	15
<b>Figura 2</b> – Características construtivas de um trocador de calor tipo casco e tubos com destaque para os itens de cobre. ....	19
<b>Figura 3</b> – Representação genérica de um processo de corrosão-erosão em um tubo metálico. 21	
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática das camadas da superfície de cobre corroída .....	24
<b>Figura 5</b> – Desenho esquemático do fator de <i>pitting</i> .....	25
<b>Figura 6</b> – Microestrutura do cobre fundido .....	28
<b>Figura 7</b> – Microestrutura do cobre forjado .....	28
<b>Figura 8</b> – Imagem de microscopia óptica de cobre eletrolítico (magnificação de 200 ×). .....	29
<b>Figura 9</b> – Imagem de microscopia óptica de uma junta de solda entre tubos de cobre da liga UNS C12200. ....	29
<b>Figura 10</b> – Diagrama de equilíbrio estável potencial-pH do sistema cobre/água (T = 25 °C) . 34	
<b>Figura 11</b> – Diagrama de equilíbrio estável potencial-pH simplificado do sistema cobre/água 35	
<b>Figura 12</b> – Atuação do inibidor anódico.....	40
<b>Figura 13</b> – Atuação do inibidor catódico.....	41
<b>Figura 14</b> – Atuação do inibidor misto .....	42
<b>Figura 15</b> – (a) adsorção química de aminas em uma superfície metálica. Os pontos pretos sólidos denotam elétrons pertencentes ao átomo de N, enquanto os “X” se referem aos elétrons que pertencem ao H e C; (b) formação de uma monocamada compactada na superfície do metal.....	43
<b>Figura 16</b> – Esquema representativo das fases de limpeza dos corpos de prova. ....	59
<b>Figura 17</b> – Fluxograma do trabalho de pesquisa .....	61
<b>Figura 18</b> – Representação esquemática do sistema utilizado para o ensaio de perda de massa, com destaque para o substrato e o eletrólito.....	64
<b>Figura 19</b> – Registro fotográfico da montagem da bancada para os ensaios de perda de massa 64	
<b>Figura 20</b> – Detalhes da célula eletroquímica e do arranjo experimental utilizado .....	67
<b>Figura 21</b> – Imagens de microscopia óptica do corpo de prova de cobre comercial na condição de recebimento: (a) magnificação de 100 ×; (b) magnificação de 500 ×. ....	70
<b>Figura 22</b> – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial.....	73
<b>Figura 23</b> – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial (magnificação de 500 ×) (à esquerda) e espectro de EDS da região demarcada (à direita) .....	73
<b>Figura 24</b> – Mapeamento dos principais elementos do substrato de cobre comercial por GD-OES .....	74

<b>Figura 25</b> – Detecção de cobre e fósforo na amostra de cobre comercial por GD-OES .....	76
<b>Figura 26</b> – Representação gráfica das taxas de corrosão dos sistemas estudados .....	78
<b>Figura 27</b> – Representação gráfica da EI (%) para os sistemas estudados .....	81
<b>Figura 28</b> – Representação gráfica do teor de cobre das soluções estudadas.....	83
<b>Figura 29</b> – Imagens de microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução de 0 ppm	85
<b>Figura 30</b> – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 5 ppm de TTAH.....	86
<b>Figura 31</b> – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 10 ppm de TTAH.....	87
<b>Figura 32</b> – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 20 ppm de TTAH.....	88
<b>Figura 33</b> – Curvas de polarização potenciodinâmica do substrato de cobre nos eletrólitos estudados. ....	90
<b>Figura 34</b> – Isotermas de (a) Langmuir, (b) Temkin e (c) Frumkin para a adsorção de TTAH na superfície do cobre em HCl 0,1 M nas concentrações de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20 ppm. ..	93
<b>Figura 35</b> – Diagramas de Nyquist para o cobre em solução de 0 e 5 ppm no $E_{corr}$ para os tempos de (a) 1 h, (b) 7 dias, (c) 15 dias e (d) 21 dias.....	98
<b>Figura 36</b> – Diagrama de Nyquist para o cobre em solução de 0 ppm no $E_{corr}$ para o tempo de 7 dias. ....	100
<b>Figura 37</b> – Diagramas de Bode para o cobre em solução de 0 e 5 ppm de TTAH para os tempos de (a) 1 h, (b) 7 dias, (c) 15 dias e (d) 21 dias de imersão em solução de HCl 0,1 M. ....	103
<b>Figura 38</b> – Micrografias eletrônicas de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo (a) 0 e (b) 5 ppm de TTAH.....	105
<b>Figura 39</b> – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo 0 ppm de TTAH (magnificação de 250 ×) (acima) e espectro de EDS (abaixo).....	107
<b>Figura 40</b> – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo 5 ppm de TTAH (magnificação de 250 ×) (acima) e espectro de EDS (abaixo).....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Modelos das isotermas de adsorção.....	54
<b>Tabela 2</b> – Composição química da chapa de cobre.....	57
<b>Tabela 3</b> – Especificações técnicas do produto Sintol Protect. ....	57
<b>Tabela 4</b> – Teores de TTAH para cada concentração de produto comercial.....	60
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de cobre total nos eletrólitos testados.....	66
<b>Tabela 6</b> – Resultados do ensaio de microdureza de uma secção da chapa de cobre comercial	72
<b>Tabela 7</b> – Taxas de corrosão dos substratos de cobre nos diferentes eletrólitos estudados.....	77
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros de polarização potenciodinâmica do cobre na ausência e presença de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20 ppm de TTAH.....	92
<b>Tabela 9</b> – Valor dos parâmetros $K_{ads}$ e $\Delta G_{ads}^0$ para o inibidor de TTAH sobre o substrato de cobre em solução de HCl 0,1 M.....	95
<b>Tabela 10</b> – Resultados de OCP dos eletrólitos contendo 0, 5, 10 e 20 ppm de TTAH.....	96
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros eletroquímicos obtidos por Nyquist para os eletrólitos contendo 0 e 5 ppm de TTAH. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASM	<i>ASM International</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTAH	Benzotriazol
CAF	Corrosão assistida por fluxo
$C_{dl}$	Capacitância de camada dupla
CFC	Cúbica de face centrada
CMP	Planarização química mecânica
CP	Corpo de prova
$\Delta G^0_{ads}$	Energia livre de adsorção
$E_e$	Potencial de equilíbrio
$E_c$	Potencial de eletrodo misto
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia
EI	Eficiência de inibição
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama
FEG	Feixe eletrônico por emissão de campo
GD-OES	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
LACASUNE	Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala
LAMEC	Laboratório de Ensaio Mecânicos
LAPAM	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
LCOR	Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial
LFF	Laboratório de Filmes Finos
LTDA	Sociedade Limitada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OCP	Potencial de circuito aberto
PA	Para análise
pH	Potencial hidrogeniônico
PM	Perda de massa
ppm	Partes por milhão
$R_{ct}$	Resistência à transferência de carga
$R_s$	Resistência eletrolítica
s	Segundos
TI	Tempo de imersão
TTAH	Toliltriazol
WD	Distância de trabalho

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
3.1 CORROSÃO DO COBRE E SUAS LIGAS .....	18
3.1.1 Corrosão do cobre e suas ligas em meio aquoso .....	19
3.1.2 Metalurgia do cobre.....	26
3.2 QUALIDADE DA ÁGUA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS .....	30
3.2.1 Fatores de influência na qualidade e composição da água .....	31
3.3 ESTRATÉGIAS UTILIZADAS NO COMBATE À CORROSÃO .....	37
3.3.1 Inibidores de corrosão .....	37
3.3.2 Triazóis como inibidores de corrosão.....	44
3.3.3 Monitoramento da corrosão.....	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
4.1 MATERIAIS .....	57
4.2 MÉTODOS.....	58
4.2.1 Preparação do substrato metálico para análise microestrutural.....	58
4.2.2. Preparação do substrato metálico para os ensaios em meio corrosivo .....	58
4.2.3 Preparação dos eletrólitos.....	59
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	62
4.3.1 Caracterização do substrato metálico de cobre na condição de recebido.....	62
4.3.2 Ensaio de perda de massa.....	63
4.3.3 Ensaios eletroquímicos.....	66
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>70</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE COBRE COMERCIAL.....	70
5.2. CARACTERIZAÇÃO EM MEIOS CORROSIVOS (ELETRÓLITOS).....	76
5.2.1 Taxa de corrosão por ensaio de perda de massa .....	76
5.2.2 Eficiência de inibição.....	80
5.2.3 Determinação do teor de cobre total nos eletrólitos.....	82
5.2.4 Avaliação da morfologia superficial dos corpos de prova por microscopia óptica	85
5.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA A AVALIAÇÃO DA CORROSÃO .....	89
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>111</b>

<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>114</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>115</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO C .....</b>	<b>133</b>
<b>ANEXO D .....</b>	<b>135</b>
<b>ANEXO E .....</b>	<b>137</b>
<b>ANEXO F.....</b>	<b>138</b>
<b>ANEXO G .....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXO H.....</b>	<b>140</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cobre foi um dos primeiros metais descobertos pelo homem. Apesar de sua indústria ter recebido poucos investimentos nestes últimos anos no Brasil, ele se destaca por sua diversidade de aplicações: apresenta boa condutividade elétrica e resistência à corrosão quando comparado a outros metais e ligas; é um material facilmente moldável, por isso é muito utilizado na forma de fios e na fabricação de equipamentos; possui ação bactericida, evitando o acúmulo de bactérias e conseqüentemente sua proliferação em sua superfície, entre outras (FATEH *et al.*, 2020). Devido a essas propriedades, o cobre é amplamente utilizado em diversos equipamentos industriais (FERREIRA, 2008; FATEH *et al.*, 2020).

Em muitos processos industriais é necessário resfriar máquinas, fluidos e equipamentos que geram ou recebem energia durante sua operação. Nesse contexto, a água é o fluido mais empregado para tal finalidade, uma vez que absorve grandes quantidades de calor por unidade de volume, além de apresentar baixa viscosidade, elevada condutividade térmica e grande estabilidade química (SOUZA, 2007).

É importante ressaltar que a água é naturalmente corrosiva e que fatores de natureza física e química/eletroquímica podem acentuar a ocorrência de processos oxidativos, sendo necessária a implementação de tratamentos específicos que visam proporcionar proteção ao sistema.

Sistemas de tratamento de águas industriais em circuito fechado (do inglês, *chiller*) são tratados habitualmente com inibidores de corrosão, sendo a maioria produtos químicos formulados com compostos derivados de cromatos ou que apresentam em sua constituição nitritos (GARCIA, 1997). As empresas dedicadas ao

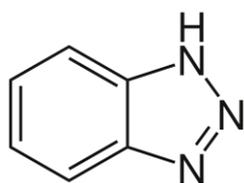
fornecimento desses insumos possuem como premissa a ampla capacidade anticorrosiva dessas substâncias e a baixa incidência de descarte da água (purgas) nesses equipamentos.

É oportuno salientar que não há como assegurar a ausência da ocorrência de eventuais perdas de água com essas preparações químicas; portanto, migrações do efluente líquido contendo cromatos e nitritos proporcionam um elevado grau de toxicidade, acarretando sérios danos ao meio ambiente.

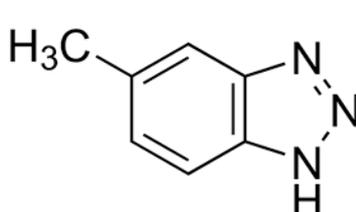
Em decorrência desses aspectos e da importância da prevenção, bem como da manutenção da integridade dos componentes metálicos presentes nos equipamentos, e que são suscetíveis a ataques químicos quando desprovidos de um tratamento com inibidores de corrosão, torna-se fundamental o desenvolvimento de estratégias que contribuam para minimizar possíveis danos, proporcionando aumento de sua vida útil.

Os azois (como o benzotriazol, o tolitriazol – TTAH, e o mercaptobenzotriazol), cujas estruturas químicas encontram-se representadas na **Figura 1**, e outros derivados de nitrogênio, são considerados os mais importantes inibidores de corrosão utilizados para a proteção do cobre (FATEH *et al.*, 2020).

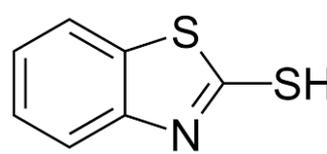
**Figura 1** – Estruturas químicas do benzotriazol, tolitriazol e mercaptobenzotriazol



**Benzotriazol**



**Tolitriazol**



**Mercaptobenzotriazol**

Fonte: Pubchem (2023)

No trabalho publicado por Kovačević *et al.* (2012), com o auxílio de simulação computacional e utilizando a teoria funcional da densidade, esses autores verificaram que a família dos azois estão entre os inibidores de corrosão orgânicos mais eficientes. Outros estudos têm igualmente evidenciado que a adição de inibidores de corrosão dessa natureza pode reduzir em até 95% a velocidade das reações de corrosão (FERREIRA, 2018).

Os autores El Ibrahim *et al.* (2020) descreveram a aplicação de compostos à base de azois como agentes inibidores da corrosão metálica, e constataram que esses compostos proporcionam uma boa propriedade de proteção para vários sistemas de metal (ou liga)/meio. Em seus estudos, eles apontam três estratégias principais a serem adotadas para aumentar a capacidade desses compostos para inibir a corrosão. A primeira baseia-se no efeito sinérgico, em que aditivos suplementares são adicionados ao meio corrosivo contendo composto à base de azois, enquanto a modificação química das estruturas moleculares azólicas é a segunda estratégia. O terceiro, mais recente e amplamente utilizado, por sua vez, visa introduzir mais sítios ativos de adsorção dentro dessas moléculas heterocíclicas.

Em função dos aspectos aqui reportados, o presente trabalho avaliou o desempenho de um inibidor que tem sido comercializado para o condicionamento de água de circuito fechado, e cujo principal constituinte é o TTAH, sendo conduzidos diversos ensaios para avaliar a taxa de corrosão e a performance inibitiva desse composto frente a substratos de cobre comercial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a ação inibidora de um produto comercial formulado à base de TTAH, em diferentes concentrações, sobre substratos de cobre expostos em meio ácido.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) caracterizar o substrato de cobre, visando averiguar seu grau de pureza e sua microestrutura;
- b) testar diferentes concentrações de TTAH e observar seu comportamento de proteção contra a corrosão ao cobre comercial em meio de HCl 0,1 M, utilizando diversas técnicas, tais como perda de massa, microscopia óptica, espectrometria de absorção atômica, curvas de polarização, potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica;
- c) avaliar a morfologia e a composição da superfície dos corpos de prova de cobre comercial, após a exposição ao meio corrosivo, por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e análise por espectroscopia de dispersão em energia (EDS);
- d) construir as isotermas de adsorção do TTAH para avaliar o tipo de interação entre as moléculas do inibidor e a superfície do substrato de cobre, bem como o mecanismo de adsorção.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CORROSÃO DO COBRE E SUAS LIGAS

O cobre e suas ligas são muito utilizados na fabricação de equipamentos mecânicos e elétricos, tendo em vista a elevada resistência à corrosão, boa conformabilidade mecânica e elevadas condutividades térmica e elétrica, além de propriedades mecânicas consideradas adequadas do ponto de vista de resistência estrutural, tanto à baixa como à média temperatura (BRESCIANI, GOMES, 1987; TELLES, 1979; LU, 2010). Estudos mais recentes como o de Ahror O'G'Li (2022) reforçam a adoção do cobre para essa finalidade, tendo referenciado tratar-se do terceiro metal mais comercializado em nível mundial.

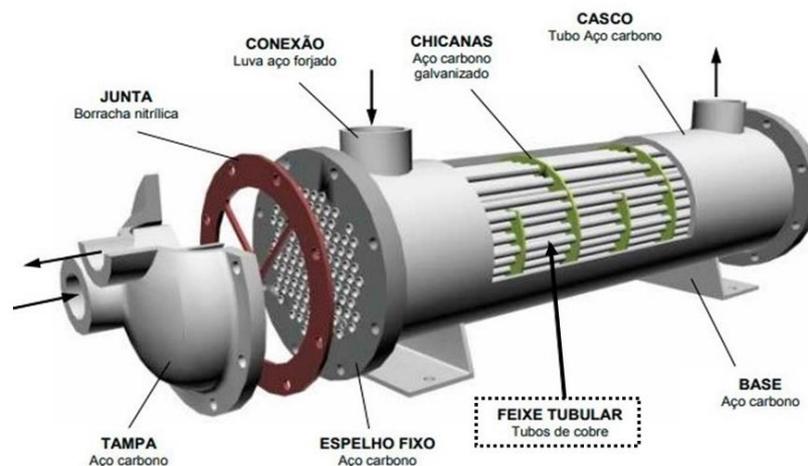
No que se refere à resistência à corrosão, o cobre e suas ligas apresentam um filme de óxido de cobre (CuO) sobre a sua superfície que age como uma camada protetora, de forma imediata, evitando o ataque ao metal, em um pequeno período de exposição (BRESCIANI, 1992). Essa camada de óxido pode ser formada pelo contato do material metálico com um meio específico ou durante as fases de fabricação do equipamento (BRESCIANI, GOMES, 1987).

De acordo com Jambo *et al.* (2008) e Garcia *et al.* (2013), essa propriedade pode ser melhorada pela incorporação de outros elementos metálicos em sua composição, tais como estanho e níquel, que acabam por originar ligas com maior resistência à corrosão.

Gomes *et al.* (2011) enfatizam que equipamentos como trocadores de calor costumam utilizar elementos metálicos na sua conformação, como cobre nos feixes tubulares, a fim de garantir maior eficiência de troca térmica, sendo a configuração mais usual no âmbito industrial, a do trocador de calor casco e tubos.

Para Bergman *et al.* (2000), os trocadores de calor casco e tubos, também chamados de multi-tubulares, são constituídos de um feixe de tubos de pequeno diâmetro (em geral ¼” a 1”) por dentro dos quais escoam um dos fluidos. O feixe é envolvido por uma carcaça de forma usualmente cilíndrica, escoando o outro fluido externamente ao feixe através do espaço determinado pela carcaça. As chicanas sustentam os tubos, dirigem a corrente do fluido na direção normal aos tubos e aumentam a turbulência do fluido no casco. A **Figura 2** descreve os principais aspectos construtivos desse trocador de calor. Devido à diversidade de elementos metálicos que integram a conformação de um trocador de calor, torna-se necessária a adoção de um inibidor de corrosão, a ser adicionado junto ao fluido, visando assegurar a sua integridade e preservação.

**Figura 2** – Características construtivas de um trocador de calor tipo casco e tubos com destaque para os itens de cobre.



Fonte: Trocadores de calor, 2023.

### 3.1.1 Corrosão do cobre e suas ligas em meio aquoso

As categorizações mais comuns e frequentemente adotadas para a corrosão são provavelmente aquelas referenciadas por Fontana (1987): ataque uniforme, corrosão em

fresta, puntiforme ou *pitting*, corrosão intergranular, intragranular, lixiviação seletiva (esfoliação), corrosão-erosão, corrosão sob tensão, filiforme, grafítica, desinfecção e fragilização pelo hidrogênio. Essa classificação foi baseada em características visuais da morfologia de ataque. As observações introdutórias de Fontana (1987) indicam que essa classificação é arbitrária e que muitas das formas estão inter-relacionadas, tornando a distinção exata impossível. Na abordagem realizada por Uhlig *et al.* (1995) e Evans (1960), evitou-se um formato de classificação formal e esses autores simplesmente discutiram tipos clássicos de corrosão (como por exemplo, corrosão por *pitting* e em fresta), em relação a metais e ligas específicas.

Tubos de cobre, ou ligas de cobre, são bastante empregados no transporte de água doce ou salgada, em diversos equipamentos industriais, sendo destacada a sua utilização em condensadores e trocadores de calor para o transporte de fluidos de resfriamento. O processo de corrosão do cobre e suas ligas é mais acentuado quando o material está em contato com a água salgada (CORNWELL, WILDSMITH, 1973; OHBA, KAJIMOTO, 1991; ALONSO, 1989).

### **3.1.1.1 Corrosão assistida por fluxo (CAF) ou corrosão-erosão**

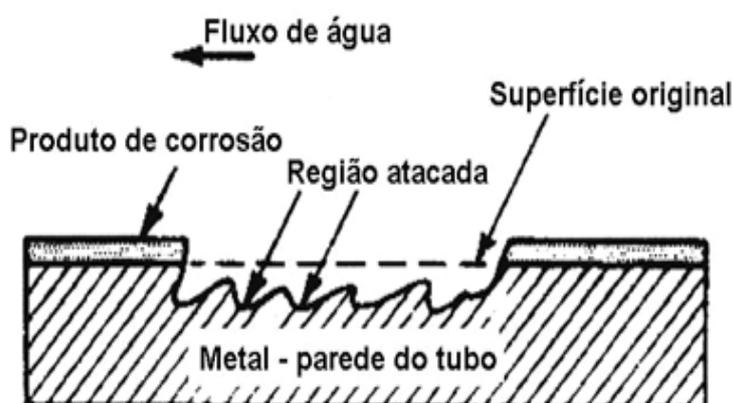
Finnie (1960) propôs um dos primeiros modelos de erosão para estudar o comportamento de metais dúcteis que se baseia no corte da superfície causado pelo efeito das partículas duras. As principais variáveis envolvidas no modelo com relação à partícula foram velocidade, dureza, massa, resistência e ângulo de impacto, enquanto para o material foi considerado apenas o limite de escoamento. Em trabalhos posteriores, Finnie (1980) considerou também a influência de outras variáveis, como as atreladas ao fluxo (ângulo de impacto, velocidade, rotação e concentração das

partículas), às propriedades das partículas (tamanho, dureza, resistência e forma) e às propriedades de superfície (dureza e propriedades mecânicas do material).

Bitter (1963) discute o processo de erosão, onde o impacto das partículas provoca a formação de trincas, devido ao encruamento da superfície. Assim, o processo de fratura frágil ocorre após choques consecutivos nos mesmos locais ou no seu entorno. Tilly (1973) reforça, em seus estudos, a importância de se estudar as propriedades das partículas.

Para Misra *et al.* (1981), a corrosão-erosão é definida como sendo um conjunto de ações envolvendo erosão na presença de uma substância corrosiva. Assim, pode-se entender que existem dois processos de erosão, sendo um puramente mecânico e outro associado à corrosão. No primeiro caso, o movimento relativo do metal/meio determina o arrancamento de partículas metálicas e, no segundo, o metal é removido na forma de íons metálicos de produtos da corrosão sólidos que são arrancados da superfície metálica. A **Figura 3** ilustra o processo de corrosão-erosão em um tubo metálico.

**Figura 3** – Representação genérica de um processo de corrosão-erosão em um tubo metálico



Fonte: Adaptado de Fontana (1987)

Nos estudos de Bailey (1951), Stewart *et al.* (1952), Shreir (1977) e Parvizi *et al.* (1988), há um consenso de que a natureza dos produtos de corrosão formados sobre

a superfície metálica em contato com o meio é de fundamental importância na resistência à corrosão-erosão.

Os mecanismos de erosão e corrosão podem envolver vários processos mecânicos, químicos e eletroquímicos que, quando combinados, podem resultar em uma interação que vai além da contribuição individual da erosão e da corrosão. A interação entre a abrasão, atrito, impacto e corrosão pode aumentar significativamente as perdas do material dentro dos ambientes aquosos, resultando no fenômeno conhecido como sinergismo positivo corrosão-erosão (SHREIR, 1977; PARVIZI *et al.*, 1988).

### **3.1.1.2 Corrosão por *pitting***

A corrosão por *pitting* é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas da superfície metálica, sendo uma limitação importante para o uso seguro e confiável de muitas ligas metálicas em várias aplicações. A impossibilidade da previsão da ocorrência do *pitting* e o desconhecimento da velocidade de sua propagação dificulta a realização de projetos de engenharia (GENTIL, 1987).

Pode-se dizer que o processo de corrosão por *pitting* ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre pela quebra da passividade em algum ponto da superfície do metal, que provoca, em seguida, a formação de uma célula eletroquímica, onde o ânodo é uma área microscópica do metal ativo e o cátodo é toda a área macroscópica restante do material. A diferença de potencial entre ânodo e cátodo faz com que, por efeito galvânico, a dissolução na área anódica seja muito acentuada, originando uma densidade de corrente muito alta. Uma vez iniciado, a etapa de crescimento do *pitting* ocorre por um processo auto-catalítico, isto é, no interior do

*pitting* são criadas condições que mantêm o processo corrosivo em atividade (ALONSO, 1989)

Para Alonso (1989), esse tipo de corrosão normalmente ocorre em materiais metálicos passivos que estejam expostos a íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sendo os principais exemplos as ligas de alumínio e os aços inoxidáveis. Para o cobre e suas ligas, o íon  $\text{Cl}^-$  não é o único íon que pode promover o processo de corrosão por *pitting*, destacando-se ainda os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) (SANCHEZ *et al.*, 1987). Outro fato importante com relação à corrosão por *pitting* de cobre e suas ligas, na presença de íons  $\text{Cl}^-$ , é que esse processo só ocorre quando as concentrações são baixas (1,0 ppm), pois em concentrações elevadas (> 50 ppm) ocorre a formação mais acentuada de produtos e a corrosão passa a ser generalizada.

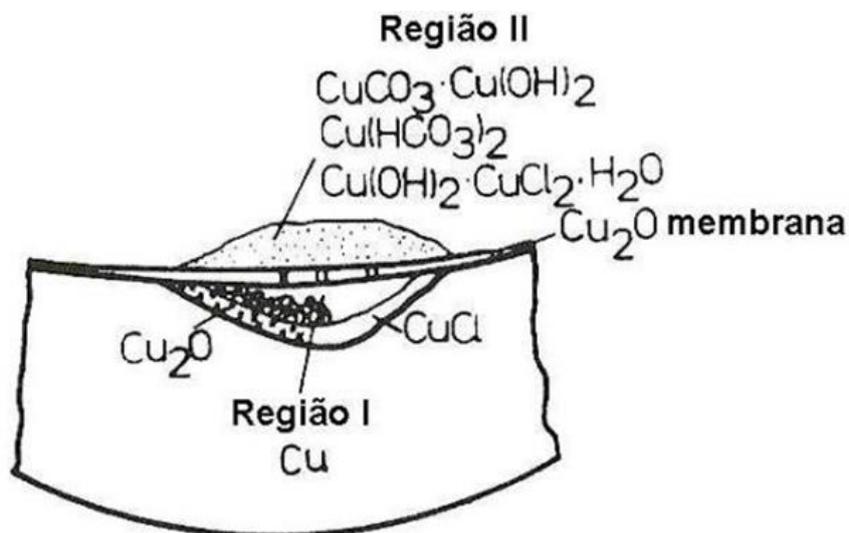
Alguns autores, como Szklarska-Smialowska (1986) e Yabuki *et al.* (2007), ainda apresentam uma classificação dos *pittings* que ocorrem no cobre, e que estão diretamente relacionados com a qualidade da água. Os *pittings* são classificados em tipo I, II e III, e em *pittings* não associados a produtos de corrosão.

De acordo com Yabuki *et al.* (2007), o primeiro tipo normalmente ocorre em águas frias com valores de pH entre 7,0 e 7,8, sendo caracterizado por apresentar uma forma hemisférica que contém cloreto cuproso ( $\text{CuCl}$ ) recobertos por malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ). Esse tipo de *pitting* normalmente ocorre quando a camada protetora de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) não se forma de maneira uniforme e compacta, devido à ação de partículas que ajudam a quebrar a película protetora. Outro fator importante para ocorrência desse tipo de *pitting* é a presença de resíduos de carbono, que muitas vezes são decorrentes dos tratamentos térmicos realizados nos tubos.

A **Figura 4** mostra uma representação esquemática da região do *pitting*, que é dividida em duas regiões, uma acima e outra abaixo da película de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A região I

apresenta os produtos formados dentro do *pitting*, enquanto a região II apresenta um aumento da expansão dos produtos de corrosão.

**Figura 4** – Representação esquemática das camadas que revestem a superfície de cobre corroída

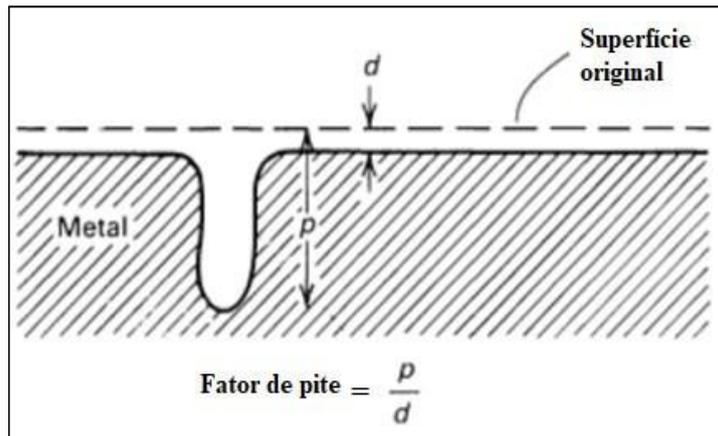


Fonte: Adaptado de Szklarska-Smialowska (1986)

Ainda para os autores Szklarska-Smialowska (1986) e Yabuki *et al.* (2007), o tipo II ocorre em águas com temperaturas acima de 60 °C, e são *pittings* mais profundos e estreitos (furos finos em forma de agulha), cobertos basicamente por *brochantite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ). A ocorrência desse tipo de corrosão é mais acentuada quando o valor de pH é inferior a 7,0 e quando a razão bicarbonato/sulfato ( $[\text{HCO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ) é menor que 1,0. O tipo III ocorre em águas frias e águas doces com pH acima de 8,0, e o *pitting* tende a ser largo e raso.

A profundidade do *pitting* é algumas vezes expressa pelo termo fator de *pitting*. Essa é a relação entre a penetração de metal mais profunda e a penetração média do metal, conforme determinado pela perda de massa da amostra, representado na **Figura 5** (EVANS, 1960).

**Figura 5** – Desenho esquemático do fator de *pitting*



Fonte: Adaptado de Evans (1960)

### 3.1.1.3 Corrosão uniforme

Para Bradford (1992), é a corrosão mais simples, tratando-se de uma deterioração do material, onde ocorre uma perda progressiva da espessura original do material que estaria exposta ao meio corrosivo. Ainda, segundo esse mesmo autor, a corrosão uniforme é o tipo mais comum de corrosão e ao mesmo tempo a mais significativa.

Explorando mais esse mecanismo, de acordo com Panossian (1993), nos tubos de cobre ocorre uma oxidação uniforme, pois na presença de oxigênio dissolvido, desenvolve-se na superfície interna, uma película protetora contínua e aderente, constituída basicamente de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que age como uma barreira entre o metal e o meio de exposição (água). No entanto, se essa barreira apresentar descontinuidades ou se suas características protetoras não puderem ser mantidas, a superfície do cobre exposta ao meio corrosivo sofre ataque, deixando uma camada remanescente porosa de cobre puro ou quase puro, o que acaba provocando a diminuição da resistência mecânica, devido à diminuição da espessura da parede.

### 3.1.2 Metalurgia do cobre

Os principais usos do cobre puro e em liga baseiam-se na sua alta condutividade elétrica e térmica, bem como na sua boa resistência à corrosão. Entretanto, quase todos os elementos de liga são prejudiciais à condutividade elétrica do cobre, tornando a pureza do metal uma questão importante. O cobre comercialmente puro é representado pelos números UNS C10100 a C13000, sendo que os vários tipos de cobre não ligado diferem na quantidade de impurezas e, portanto, comportam-se de maneira diferente (KONEČNÁ *et. al.*, 2012).

De acordo com Barbosa (2014), o cobre puro ou ligas com alto teor de cobre são obtidos a partir de minérios de cobre que contêm em sua composição geralmente zinco, chumbo e enxofre. Os minérios são inicialmente triturados e moídos até virarem pó e, em seguida, o metal é separado dos demais componentes por flotação. A próxima etapa consiste em um estágio de concentração, onde os minerais são adensados em uma pasta que contém cerca de 15% de cobre. Por fim, o cobre é fundido e purificado em vários estágios até atingir 99% de pureza.

Ainda, segundo Barbosa (2014), para ser considerado cobre, e não liga de cobre, o metal deve conter um teor  $\geq 99,3\%$  (em massa) do elemento. Os principais tipos de cobre comercialmente puro incluem as seguintes denominações:

a) cobre eletrolítico (C11000): é o cobre inicialmente fundido (em placas ou tarugos), tendo como matéria-prima o cobre eletrolítico. É geralmente produzido sob a forma de anodos (chapas grossas), com um teor mínimo de cobre de 99,90% (e de prata até 0,1%), contendo um certo teor (admitido, porém controlado) de oxigênio, com o objetivo de se conseguir no molde uma superfície plana. A norma

ASTM B224 estabelece um teor de oxigênio entre 0,02 e 0,07%, que também depende do teor de enxofre presente;

b) cobre de alta condutividade livre de oxigênio (C10200): é o cobre eletrolítico que não apresenta partículas de óxido, sendo produzido sem o uso de agentes químicos desoxidantes. Também não apresenta em sua composição química resíduos de agentes desoxidantes, como o fósforo. Seu teor mínimo de cobre é de 99,95 a 99,99%.

c) cobre desoxidado com fósforo, com baixo teor de fósforo (C12000): é o cobre fundido e vazado em molde, que não contém óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e que é obtido através do uso do fósforo com desoxidante não metálico (metaloide), com um teor mínimo de cobre (e prata) de 99,90% e teores residuais de fósforo entre 0,004 e 0,012%. Com esses teores de fósforo, o decréscimo de condutividade elétrica é ainda muito pequeno;

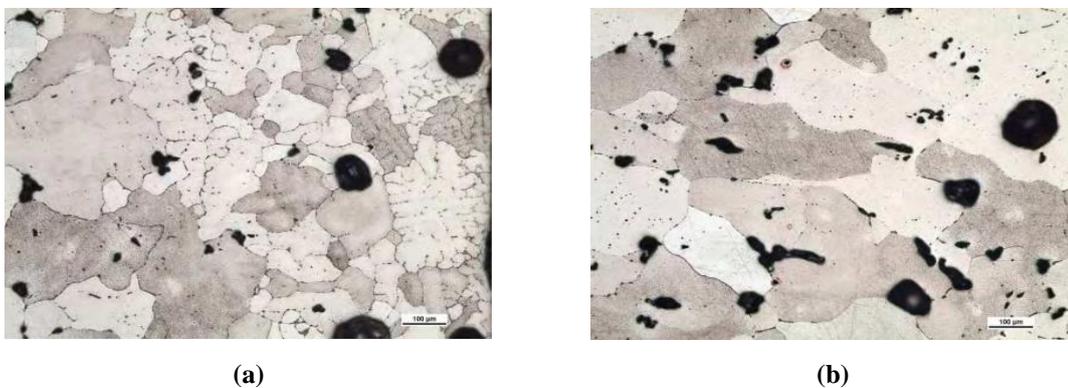
d) cobre desoxidado com fósforo, com alto teor de fósforo (C12300): é o cobre obtido pelo mesmo processo empregado na fabricação do C12000, porém com um teor residual de fósforo bem mais alto (entre 0,015 e 0,040%). O teor mínimo de cobre (e prata) está entre 99,80 e 99,90%. Esses teores de fósforo já acarretam uma queda de condutividade elétrica mais significativa.

Nos estudos publicados por Konečná *et. al.* (2012), a respeito da obtenção de cobre, o oxigênio permanece na estrutura como  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O metal solidifica, a partir do estado líquido pelo crescimento de cristais. Os cristais crescem em direções preferidas e formam estruturas abertas, chamadas dendritos. A estrutura dendrítica é muito típica de metais fundidos. Uma mistura de ponto de fusão mais baixo de cobre puro e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , chamada eutética, forma-se nos espaços abertos entre os dendritos. As partículas eutéticas são geralmente corpos globulares escuros dispersos em um fundo de cobre. As

partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formam uma rede, delineando as células dendríticas. Os poros, vistos como manchas escuras na microestrutura, também estão presentes no material fundido. A microestrutura do cobre laminado evidencia muitos grãos pequenos. Além disso, linhas retas paralelas (chamadas de maclas de recozimento) aparecem depois que o metal foi trabalhado mecanicamente sob alta temperatura (Konečná *et al.*, 2012).

As **Figuras 6 e 7** representam a microestrutura do cobre puro, polido quimicamente.

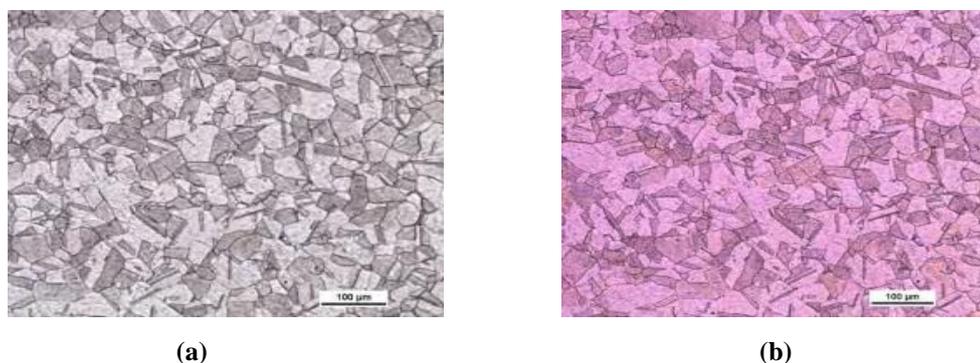
**Figura 6** – Microestrutura do cobre fundido



Fonte: Adaptado de Konečná *et al.* (2012)

**Nota:** (a) observa-se na borda da amostra à direita o tamanho de grão diferente, devido à alta taxa de resfriamento na superfície; (b) parte central da amostra com grãos grandes sob baixa taxa de resfriamento.

**Figura 7** – Microestrutura do cobre forjado



Fonte: Adaptado de Konečná *et al.* (2012)

**Nota:** microestrutura com grãos poliédricos uniformes e maclas de recozimento: (a) luz branca; (b) luz polarizada.

A **Figura 8** apresenta uma imagem de microestrutura do cobre eletrolítico que, segundo Nascimento *et al.* (2013), aponta a presença de partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  nos contornos dos dendritos na condição de trabalhado a frio (trefilado).

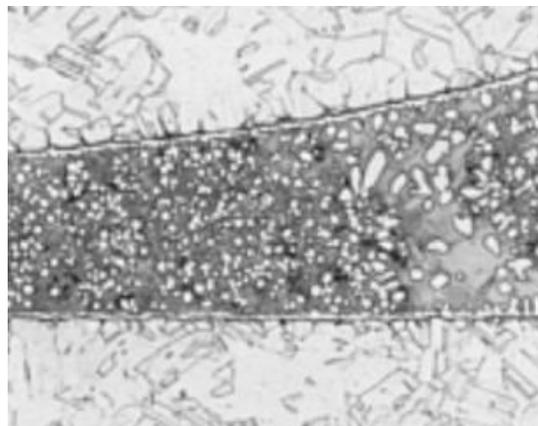
**Figura 8** – Imagem de microscopia óptica de cobre eletrolítico (magnificação de 200 ×).



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2013)

Na **Figura 9** encontra-se representada uma imagem de microscopia óptica da microestrutura de uma junta de solda de tubos de cobre da liga UNS C12200, e que tem como constituinte o fósforo como agente desoxidante, condição similar à apontada pelo fabricante do substrato de cobre comercial.

**Figura 9** – Imagem de microscopia óptica de uma junta de solda entre tubos de cobre da liga UNS C12200.



Fonte: *ASM Handbook* (2004)

### 3.2 QUALIDADE DA ÁGUA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

A água participa da maioria dos processos industriais, principalmente naqueles relacionados à transferência de energia, seja no aquecimento ou resfriamento de fluidos ou processos (ESTEVES *et al.*, 1986; FERREIRA, 2018; TROVATI, 2004). Ainda, segundo esses autores, em decorrência da sua larga utilização e por estar em íntimo contato com equipamentos industriais (caldeiras, trocadores de calor, tubulações, aeradores, bombas, válvulas), é de suma importância que se saiba, preliminarmente, a composição mais provável da água pertencente ao processo, pois é essa composição que determinará a vida útil dos equipamentos.

Por composição da água, entende-se como sendo o conhecimento dos indicadores:

- a) físicos: cor, turbidez, sabor e odor;
- b) químicos: salinidade, dureza, alcalinidade, agressividade, metais, entre outros;
- c) biológicos: algas, micro-organismos.

Dentro da abordagem de Braga Jr. *et al.* (1994), as indústrias que utilizam água para resfriamento devem usar água isenta de substâncias que causem incrustações e corrosão nos condutos. Deve-se ter ciência da composição da água para que as devidas providências sejam tomadas, a fim de evitar prejuízos futuros devido à corrosão, má qualidade de produtos, entupimento de tubulações e filtros, entre outros (FERREIRA, 2018).

A seguir serão elencadas algumas considerações a respeito das características das águas que se apresentam com maior predominância nos circuitos fechados.

### 3.2.1 Fatores de influência na qualidade e composição da água

Para Garcia (1997), qualquer tipo de substância que apareça em suspensão ou dissolvida na água pode ser considerada impureza. Dentre elas, podemos citar sais, gases, micro-organismos e sólidos em suspensão. Dependendo da finalidade de uso, esta deve ser acondicionada de tal maneira que sejam evitados processos corrosivos decorrentes das impurezas.

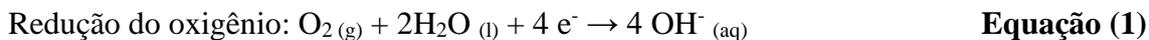
Na documentação técnica elaborada por Garcia (1997), salienta-se que os fatores mecânicos, juntamente com a ação das impurezas, podem ocasionar problemas sérios de corrosão. Isso pode ser exemplificado da seguinte forma: sólidos em suspensão, associados à velocidade de fluxo do sistema, eventualmente propiciam, através de fatores químicos e mecânicos associados, erosão, cavitação e turbulência. As principais características do processo corrosivo são os efeitos de dissolução do metal no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo.

A água doce, por conter sais dissolvidos, é um bom eletrólito que permite o fluxo de elétrons de uma área negativa para uma positiva. Assim, a corrosão é realizada na presença de dois elementos: metal e eletrólito. A corrosão é um processo anódico, e o seu resultado final é a dissolução da superfície metálica (SOUZA, 2007).

É consenso para Souza (2007) e muitos outros autores que a corrosividade da água é significativamente influenciada pelas concentrações de espécies dissolvidas (gases, sais, sólidos suspensos, micro-organismos), bem como pelas variáveis do processo (pH, temperatura, velocidade de circulação do fluido).

Silva (1991) descreve que a presença de íons na água de resfriamento, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , pode acelerar o processo corrosivo nesses sistemas. Dentre as

reações mais comuns que ocorrem nos sistemas de resfriamentos, destacam-se aquelas indicadas pelas **Equações (1) e (2)**:



Todavia, o cobre reage com o íon  $\text{Cl}^-$  para formar um filme solúvel na superfície do metal (**Equação (3)**):



Devido à instabilidade do filme formado, ele reage novamente com o íon  $\text{Cl}^-$  presente no meio para formar cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ) (**Equação (4)**):



Seguindo essa abordagem, Gentil e Souza (2007) consideram que os íons responsáveis pela dureza ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e os íons  $\text{HCO}_3^-$  são inibidores e vão desacelerar o processo de corrosão, devido ao processo da incrustação, evitando o contato do meio corrosivo com o material metálico. Os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são agressivos e geralmente favorecem tal processo.

A agressividade da água pode ser reduzida pelo aumento da concentração de íons responsáveis pela sua dureza. No caso dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , deve-se considerar a possibilidade da ocorrência de corrosão microbiológica, originada por bactérias

reduzoras de sulfato, o que irá acelerar o processo corrosivo.

Para Gentil (2007), os gases dissolvidos mais comumente encontrados na água industrial são oxigênio (O<sub>2</sub>), sulfídrico (H<sub>2</sub>S), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e cloro (Cl<sub>2</sub>). Alguns desses gases são encontrados sempre na água, como o O<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, enquanto outros aparecem na água como consequência da absorção de poluentes atmosféricos ou devido ao tratamento com Cl<sub>2</sub> (GENTIL, 2007).

Os gases SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, dissolvidos na água, ocasionam diminuição do pH porque formam ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), respectivamente, acelerando o processo corrosivo devido à ação dessas espécies sobre os metais (GENTIL, 2007).

Para Souza (2007), outra substância gasosa importante é o Cl<sub>2</sub>, que não é um constituinte natural da água, mas que é adicionado ao meio para controle biológico. Quando dissolvido na água, o Cl<sub>2</sub> é convertido a ácido hipocloroso (HClO) e ácido clorídrico (HCl), os quais diminuirão o pH da solução (**Equação (5)**):



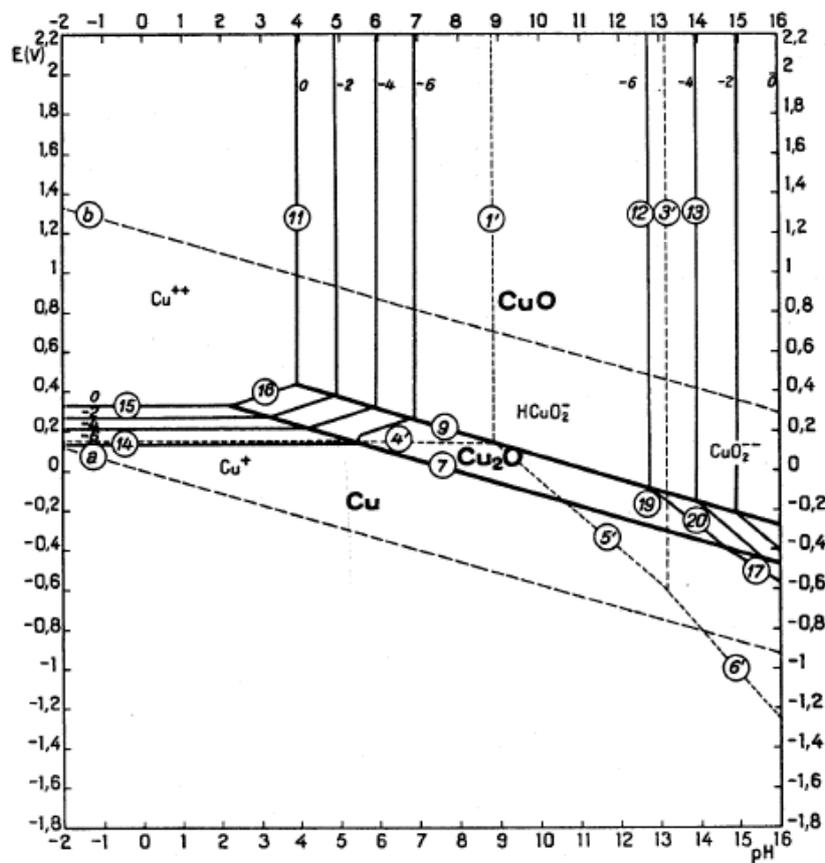
Os diagramas de Pourbaix são diagramas isotérmicos que representam as condições de equilíbrio das reações químicas e eletroquímicas possíveis de ocorrer em um determinado sistema metal/eletrólito. Esses diagramas são utilizados porque permitem identificar as espécies predominantes para um dado potencial e pH.

Podem ser importantes no desenvolvimento de ligas resistentes à corrosão, pois permitem verificar com facilidade que tipo de reação o metal irá sofrer em uma determinada situação de potencial de eletrodo e pH da solução. No entanto, esses diagramas, por serem de equilíbrio, não fornecem qualquer informação sobre a

velocidade das reações de corrosão (PANOSSIAN, 1993).

O diagrama de equilíbrio potencial-pH da **Figura 10** define as regiões onde o cobre é solúvel, na forma de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{CuO}_2^{2-}$ , e as regiões de estabilidade, como fase sólida (metal puro) ou na forma de óxidos. Esse diagrama pode ser utilizado para a verificação da possibilidade de ocorrência ou não de corrosão (SOUZA, 2007).

**Figura 10** – Diagrama de equilíbrio estável potencial-pH do sistema cobre/água ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )



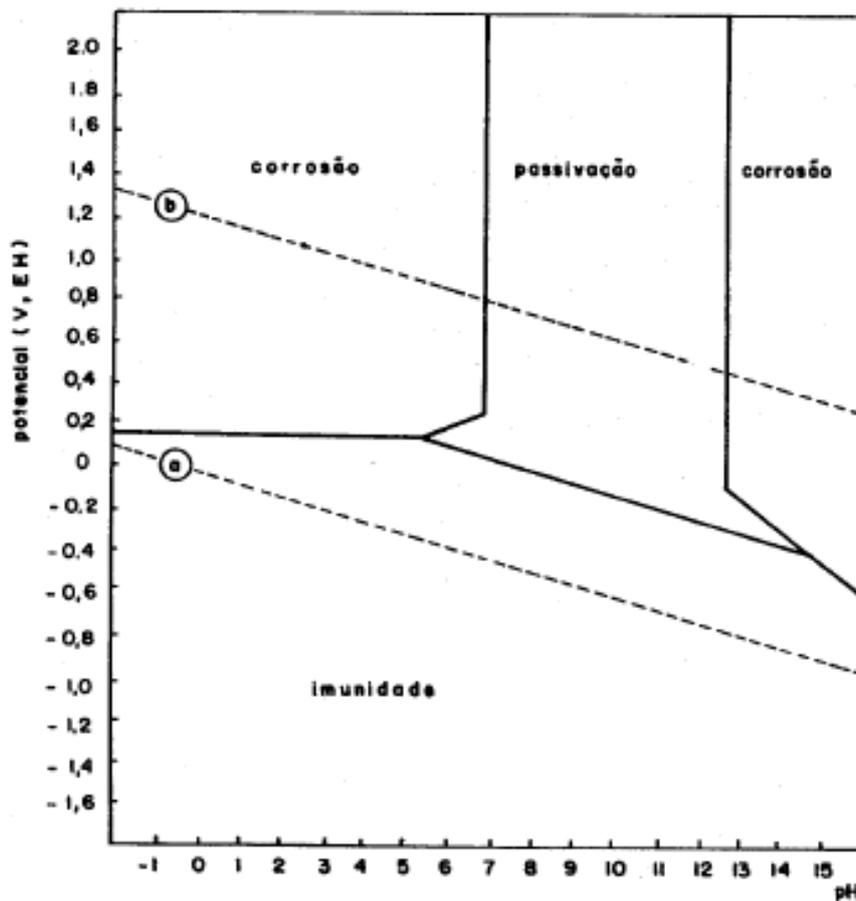
Fonte: Pourbaix (1974)

**Nota:** Não está sendo considerado  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . A linha (a) representa a reação  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  e a linha (b) a reação  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

Como pode ser constatado, os domínios de corrosão indicam que as soluções ácidas, e as muito alcalinas, poderão corroer o cobre. Soluções neutras e ligeiramente alcalinas, mesmo contendo oxidantes, poderão passivar o metal (PANOSSIAN, 1993).

Além disso, qualquer que seja o meio, a corrosão poderá ser totalmente evitada, através da proteção catódica, ou seja, mantendo-se o potencial de interface cobre/meio inferior a aproximadamente +0,1 V, em soluções ácidas, e a -0,6 V, em soluções alcalinas. Com base nessas considerações, diagramas simplificados como aquele da **Figura 11** podem ser igualmente construídos. Tais diagramas constituem um conveniente dispositivo para visualização de possibilidade de ocorrência de corrosão, verificação das possíveis composições dos produtos de corrosão e das modificações que poderiam impedir ou minimizar o processo de corrosão (SOUZA, 2007).

**Figura 11** – Diagrama de equilíbrio estável potencial-pH simplificado do sistema cobre/água



Fonte: Pourbaix (1974)

**Nota:** indicando condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; concentração de equilíbrio das espécies dissolvidas  $= 1,0 \times 10^{-6}\text{ M}$ ; espécies consideradas: Cu;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  $\text{CuO}$ ;  $\text{CuO}_2^{2-}$ ).

A linha (a) representa a reação  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  e a linha (b) a reação  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

De acordo com o diagrama da **Figura 11**, o ataque ácido ao cobre torna-se preocupante quando o pH fica enquadrado na região corrosiva, com o valor abaixo de 7,0. Acima desse valor de pH, os efeitos prejudiciais dos íons  $\text{Cl}^-$  são reduzidos. Um controle biológico adequado pode ser realizado se o pH for mantido em aproximadamente 7,5 (SOUZA, 2007).

O  $\text{CO}_2$ , quando solubilizado em água, forma ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona uma diminuição do pH, podendo tornar a água ainda mais corrosiva. A ação do  $\text{CO}_2$  está diretamente associada ao teor de  $\text{HCO}_3^-$ , que geralmente está sob a forma de bicarbonato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ). Para estabilizar esse sal é necessário um excesso de  $\text{CO}_2$  em solução, e a concentração necessária depende de outros constituintes da água e da temperatura (GENTIL, 2007).

De acordo com Souza (2007), os sais dissolvidos exercem uma grande influência no efeito corrosivo da água e podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão estão  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , sais hidrolisáveis, sais oxidantes e  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  e  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . O efeito do cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), na corrosão, deve-se ao fato desse sal ser um eletrólito forte, ocasionando aumento de condutividade que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão (GENTIL, 2007).

Ainda segundo Gentil e Souza (2007), aumentando-se a temperatura, maior será a taxa de difusão do  $\text{O}_2$  na superfície do metal, o que irá aumentar a taxa de corrosão porque mais oxigênio estará disponível para a reação de redução catódica. A velocidade de circulação também é importante na corrosividade da água, pois o seu acréscimo, em geral, aumenta a taxa de dissolução metálica, devido à remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes aos elementos do circuito e que geralmente retardam o processo corrosivo.

O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de  $O_2$  para a área catódica, funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de circulação for muito baixa, poderá ocorrer a deposição de sólidos e, por conseguinte, a possibilidade de corrosão por aeração diferencial será maior (SOUZA, 2007).

### 3.3 ESTRATÉGIAS UTILIZADAS NO COMBATE À CORROSÃO

#### 3.3.1 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas (geralmente em pequenas quantidades) a uma solução potencialmente agressiva, aumentam a resistência à corrosão do metal. Os inibidores de corrosão modificam as reações eletroquímicas por meio de sua ação no eletrólito na interface metal/eletrólito, dificultando e/ou reduzindo a velocidade de reação anódica (inibidores anódicos), catódica (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). Em geral, caracterizam-se pela capacidade de bloquear/alterar o circuito eletroquímico formado pelo sistema agressivo (ALMEIDA, 2012; CARDOSO, 2005; MCCAFFERTY, 2010).

A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas dos substratos, bem como da severidade do meio. Embora o termo inibidor de corrosão seja mais abrangente, em alguns casos também são chamados de aditivos, protetivos e anticorrosivos (MAINIER, 2006).

Os inibidores de corrosão possuem uma vasta aplicação nos mais diversos setores, destacando-se em aplicações da indústria de óleo e gás (principalmente na etapa de perfuração ácida), unidades de refino, em minerodutos, na decapagem ácida, na

indústria química, no setor da construção civil (no reforço na resistência à corrosão de aço que compõe o concreto), em sistemas de refrigeração e no setor de autopeças (ALMEIDA, 2012; RAJA *et al.*, 2008; SASTRI, 2012).

Além disso, os inibidores apresentam vantagens como aplicação *in loco* sem causar alterações significativas no processo ao qual são aplicados (RAJA *et al.*, 2008). Para Trovati (2004), existem algumas questões que devem ser levadas em consideração na hora da escolha do composto que será utilizado para essa finalidade, tais como:

- a) o custo do inibidor pode ser muito alto quando o material envolvido é caro ou quando a quantidade necessária é grande;
- b) a toxicidade do inibidor pode colocar em perigo a saúde humana ou de animais em geral;
- c) a disponibilidade do inibidor determinará a sua seleção e se a disponibilidade for baixa, o inibidor torna-se frequentemente caro;
- d) e não menos importante, deve possuir potencial ecologicamente sustentável.

De acordo com Freire (2005) e Gentil (2003), o sucesso na aplicação de um inibidor de corrosão é oriundo de uma avaliação prévia do sistema que se deseja inibir, considerando-se fatores como temperatura, metal, faixa de concentração, condições de convecção, toxicidade e danos ambientais.

Atualmente, devido a mudanças no mercado de inibidores de corrosão, alguns deles estão sendo inutilizados. Isso se deve essencialmente à alta toxicidade dos compostos de cromato, fosfato e arsênico, e que estão relacionados a vários problemas ambientais e de saúde.

Dessa forma, foram impostas leis internacionais rigorosas no que diz respeito ao uso de substâncias, contendo tais formulações. A restrição do uso desses inibidores

alavancou a necessidade de desenvolvimento de outros que sejam igualmente efetivos, sem apresentar os efeitos tóxicos que restringem o uso dos anteriores (SAJI, 2010; SAXENA *et al.*, 2018).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto ao mecanismo de ação, podendo ser anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção; quanto à sua composição (orgânicos ou inorgânicos), e ainda quanto à sua forma, em solução, dispersão ou em fase gasosa (GUEDES, 1996; SASTRI, 2012; UHLIG, 1995; CHAITRA *et al.*, 2015; FATEH *et al.*, 2020).

### **3.3.1.1. Inibidores anódicos**

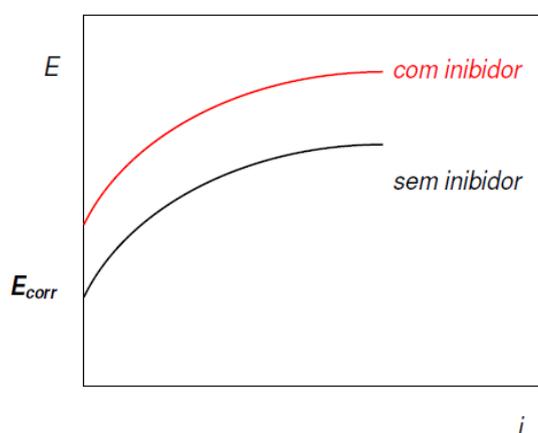
Os inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a ação do ânodo. Funcionam reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, originando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do material e promovendo a polarização anódica (MAINIER, 2006; SILVA, 2010). Geralmente, os inibidores anódicos são sais que contêm ânions que formam compostos pouco solúveis com íons do metal em consideração. Estes, por sua vez, são compostos iônicos de elementos de transição com alto teor de oxigênio capazes de limitar as reações de corrosão que ocorrem no ânodo. Eles formam uma película passiva de produto de corrosão na superfície que está corroída, o que limita a corrosão (SILVA, 2010).

A utilização dos inibidores anódicos requer cautela, pois esse tipo de inibidor possui o que se denomina de concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição). Caso essa concentração não seja alcançada, ocorre a formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico que, por sua vez, acarreta uma elevada

corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nesses pontos (GENTIL, 2003; SHARMA, 2011; WEST, 1970).

Os inibidores anódicos deslocam o potencial de corrosão do metal para valores mais positivos. Na **Figura 12** é mostrado o comportamento de um inibidor anódico, ou seja, é possível observar que o potencial de corrosão foi deslocando para um valor mais positivo (GUEDES, 1996).

**Figura 12** – Atuação do inibidor anódico



Fonte: Adaptado de Guedes (1996)

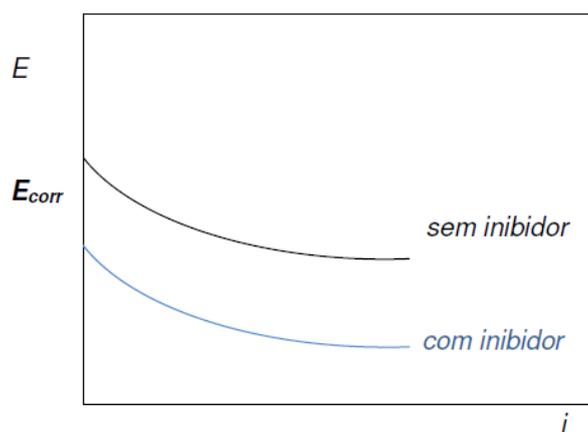
### 3.3.1.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos são aqueles que interferem no processo catódico de corrosão, ou seja, são substâncias que reduzem a área catódica geralmente por formação de película barreira, e polarizam a reação catódica, ou seja, provocam um aumento da impedância da superfície e a restrição de difusão das espécies redutíveis. Esses inibidores são geralmente compostos orgânicos, contendo átomos como N, O, S e P em sua estrutura, e que são adicionados em meios ácidos (MAINIER, 2006; SILVA, 2010).

Os inibidores catódicos formam uma barreira de precipitados insolúveis sobre os sítios catódicos, cobrindo-os. Assim, restringem o contato de metal com o meio potencialmente agressivo, mesmo que esteja completamente imerso, evitando a ocorrência da reação de corrosão. Por isso, o inibidor catódico é independente da concentração (a partir de valores mínimos), sendo consideravelmente mais seguros do que os inibidores anódicos (ALIOFKHAZRAEI, 2014; SHARMA, 2011).

Geralmente, os inibidores catódicos são substâncias que aumentam o pH do meio. Os inibidores catódicos alteram o potencial de corrosão para valores mais negativos (GENTIL, 1983; GUEDES, 1996). A **Figura 13** ilustra o comportamento de um inibidor catódico, ou seja, é possível observar que o potencial de corrosão foi deslocando para um valor mais negativo.

**Figura 13** – Atuação do inibidor catódico

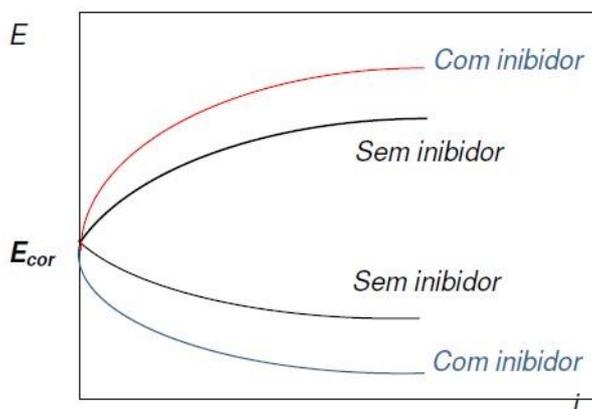


Fonte: Adaptado de Guedes (1996)

Cardoso (2005) e Gentil (2003) mencionam que os inibidores mistos possuem os mecanismos de atuação tanto dos inibidores catódicos quanto dos inibidores anódicos, e podem ser ou não formados pela mistura destes dois tipos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor, tanto nas regiões catódicas quanto anódicas

da superfície metálica. A **Figura 14** detalha o mecanismo de atuação de um inibidor misto, com a fusão dos conceitos comportamentais descritos anteriormente, conforme reportado por Guedes (1996). Os mistos inibem as reações em ambos os casos de corrosão eletroquímica (anódica e catódica), aspecto que se observa através da polarização dessas regiões.

**Figura 14** – Atuação do inibidor misto



Fonte: Adaptado de Guedes (1996)

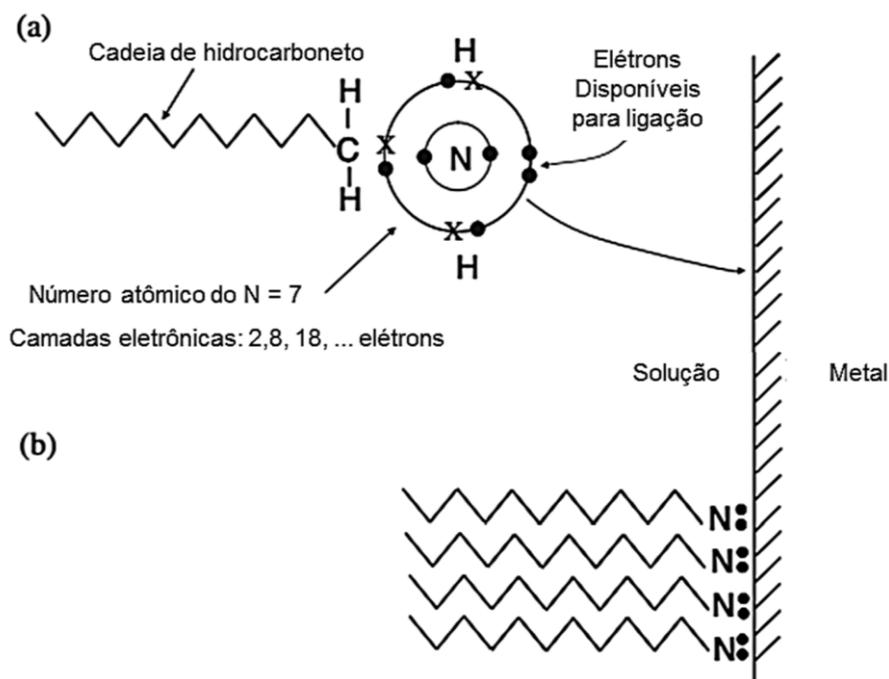
### 3.3.1.3 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção estabelecem uma ligação química (quimissorção) ou física (fisissorção) com a superfície metálica, e impedem as reações de dissolução eletroquímica em curso. A maioria dos inibidores orgânicos são inibidores que atuam por quimissorção (ALMEIDA, 2012).

A **Figura 15a** mostra esquematicamente que uma amina alifática possui um par de elétrons no átomo de nitrogênio que está disponível para a superfície metálica. Além disso, as cadeias de hidrocarbonetos da molécula são orientadas para longe da interface em direção à solução, de modo que uma proteção adicional seja proporcionada pela formação de uma série de cadeias de hidrocarbonetos hidrofóbicos, localizadas em

aminas adjacentes adsorvidas. Essa rede hidrofóbica serve para manter moléculas de água e ânions agressivos, como íons  $\text{Cl}^-$ , longe da superfície metálica, como mostrado na **Figura 15b** (GENTIL, 2003; MCCAFFERTY, 2010).

**Figura 15** – (a) adsorção química de aminas em uma superfície metálica. Os pontos pretos sólidos denotam elétrons pertencentes ao átomo de N, enquanto os “X” se referem aos elétrons que pertencem ao H e C; (b) formação de uma monocamada compactada na superfície do metal.



Fonte: Adaptado de Mccafferty (2010)

A quimissorção envolve a transferência de carga real ou compartilhamento de carga entre a molécula inibidora e a superfície metálica. Ao interagir com átomos da superfície metálica, o inibidor impede a dissolução metálica. Como todas as espécies adsorvidas, as moléculas têm um certo tempo de residência na superfície e, portanto, desempenham um papel dinâmico ao participar de uma série de etapas de adsorção e dessorção. Os inibidores que atuam por quimissorção geralmente contêm átomos de N, S ou O, e a quimissorção ocorre por meio da doação de elétrons desses átomos para a superfície metálica (MCCAFFERTY, 2010).

### 3.3.2 Triazois como inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão revelam que a maioria das substâncias orgânicas empregadas para essa finalidade podem adsorver na superfície do metal por meio de heteroátomos, como N, O, S e P, ligações múltiplas ou anéis aromáticos, e bloquear os sítios ativos, diminuindo a taxa de corrosão (RAMESH *et al.*, 2004).

Segundo Ramesh *et al.* (2004), as substâncias heterocíclicas contendo N, como compostos do tipo triazol, são considerados inibidores de corrosão muito eficazes. O controle da corrosão é importante para prolongar a vida útil do equipamento. Também limita a dissolução de metais tóxicos dos componentes. Os sistemas de prevenção de corrosão devem favorecer o uso de produtos químicos ambientalmente aceitáveis, como triazois, molibdatos e os fosfatos/polifosfatos.

Para Fateh *et al.* (2020) e Hegazy (2015), os compostos orgânicos mais eficazes como inibidores de corrosão de metais são os derivados do triazol. A estrutura básica do triazol possui um anel de cinco membros: dois carbonos e três nitrogênios. A diferença entre os derivados está no tipo de substituintes ligados aos membros do anel. Esses compostos apresentam atividades antivirais, bactericidas e fúngicas (ELBEGHITI *et al.*, 2016; MERT *et al.*, 2011).

Esses compostos são também conhecidos como bases de Schiff e apresentam alta eficiência de inibição por causa da presença do grupo azometina (-C=N-) em sua estrutura molecular, principalmente quando se avalia o caráter protetivo proporcionado ao cobre (YILMAR *et al.*, 2016; CHAITRA *et al.*, 2015).

A estrutura molecular do inibidor de corrosão desempenha um papel fundamental nas interações do mesmo com a superfície metálica. No caso dos azois, por exemplo, a presença do heteroátomo na estrutura do inibidor como sítio de adsorção

promove a troca de elétrons entre o inibidor e o cobre (que possui um orbital *d* vazio). Além disso, essa interação desenvolve várias ligações entre a superfície metálica e o inibidor, aumentando a possibilidade da formação de uma ligação mais forte (do tipo química) entre eles (YILMAR *et al.*, 2016; CHAITRA *et al.*, 2015; FATEH *et al.*, 2020).

A eficiência e a habilidade do inibidor em proteger a superfície do cobre dependem de vários fatores, tais como crescimento do filme protetor formado na superfície metálica, interações entre orbitais  $\pi$  e ligações de *van der Waals*, e força de ligação entre os heteroátomos e a superfície metálica (FATEH *et al.*, 2020).

Segundo Cunha (2003), o benzotriazol (BTAH) tem sido empregado como inibidor de corrosão para o cobre há mais de quarenta anos. Os primeiros estudos sobre a ação do BTAH na corrosão do cobre datam da década de 1960 e envolveram meios aquosos, contendo  $\text{Cl}^-$  em pH  $\sim 7,0$ . Nesses meios, o íon  $\text{Cu}^+$  é estável e forma com o BTAH um composto polimérico, responsável pela ação inibidora. Observou-se que o BTAH é um inibidor ainda mais efetivo nesse meio para o cobre. Muito embora o produto da corrosão seja o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , o BTAH atua sobre o intermediário  $\text{Cu}^+$ , formando um filme protetor.

No caso de materiais ferrosos, observou-se que a ação do BTAH também se dá por meio de formação de complexos com ferro, mesmo em se tratando de ligas ferrosas, como o aço AISI 304 (CUNHA, 2003). Nesse caso, estudos por espectroscopia Raman não identificaram, na superfície, complexos com cromo e níquel. Não se sabe, entretanto, até o momento, se o filme inibidor envolve as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ .

A investigação científica, visando aplicação industrial, foi realizada por Aranha (1994). Esse estudo consistiu em verificar a ação do BTAH em processos de decapagem

do aço AISI 304 em meios de  $H_2SO_4$ , HCl e misturas de ácido nítrico/fluorídrico ( $HNO_3/HF$ ).

Embora o BTAH venha sendo empregado como inibidor de corrosão há muitos anos, outro inibidor triazólico que tem se destacado pela sua aplicação prática é o TTAH (CUNHA, 2003). A substituição do BTAH pelo TTAH se deve ao custo mais baixo do segundo em relação ao do primeiro. O TTAH apresenta temperatura de fusão mais baixa ( $81^\circ C$ ), e é muito menos solúvel em água (0,01% em massa a  $20^\circ C$ ) do que o BTAH.

O TTAH vem sendo estudado como inibidor de corrosão para cobre, ligas de cobre e aços de baixo teor de carbono. Os estudos com ligas ferrosas são ainda muito reduzidos em número na literatura. Destacam-se também patentes, no caso do cobre e ligas de cobre, envolvendo alquilbenzotriazóis como inibidores ou misturas de TTAH ou BTAH com fenilmercaptotetrazol (CUNHA, 2003).

O TTAH é uma mistura aproximadamente equimolar dos isômeros 4- e 5-metil, contendo apenas traços dos isômeros 6- e 7-metil. TTAH e BTAH têm sido extensivamente utilizados como agentes anticorrosivos em refrigeração automotiva e em fluidos de degelo de aeronaves (ANDRADE, 2014). Além disso, apresenta uma melhor eficiência de inibição quando comparado ao BTAH. O filme do inibidor é resistente ao  $Cl_2$  e seus derivados (DANTAS, 1988).

Os estudos sobre a inibição da corrosão aquosa do cobre pelo TTAH têm sido menos comuns do que o BTAH, e tendem a ser controversos em relação às semelhanças e diferenças de comportamento entre os dois inibidores (ANDRADE, 2014). Notoya *et al.* (1981), por exemplo, utilizaram a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) para mostrar que o TTAH formou filmes no substrato metálico. Eles não conseguiram detectar bandas de

absorção associadas à presença de filmes poliméricos de toliltriazol cuproso (CuTTA), e concluíram que o TTAH era um inibidor “adsortivo” e não um inibidor “formador de filme”. Com base em testes de corrosão, eles verificaram também que o TTAH e o BTAH foram igualmente eficazes quando usados sozinhos, e apresentaram uma inibição superior quando utilizados conjuntamente.

Os estudos de Hsieh *et al.* (2010) contemplaram a eficácia do TTAH, um inibidor de corrosão de cobre comumente usado em sistemas de refrigeração, na presença de cloro livre, monocloramina e amônia (NH<sub>3</sub>). De acordo com esses autores, os três compostos aumentaram a taxa de corrosão do cobre na ausência de TTAH. Quando o TTAH estava presente, a agressividade do cloro livre ao cobre foi reduzida, mas ainda causou taxas inaceitáveis de corrosão do cobre. O TTAH efetivamente mitigou a agressividade da monocloramina e produziu uma taxa de corrosão do cobre em menor magnitude. Ainda, verificou-se que o TTAH formou uma película protetora na superfície do cobre e que as reações anódicas e catódicas foram retardadas contra a agressividade do cloro livre, da monocloramina e da NH<sub>3</sub>.

A diversidade de aplicação desses compostos é abordada por Tian *et al.* (2022) que apontam para a necessidade de substituir-se o BTAH, como inibidor de corrosão na pasta de cobre, e que integra o processo de planarização química mecânica (CMP) durante a fabricação de semicondutores. Os aspectos mais relevantes foram de âmbito técnico, devido ao fato de ter-se dificuldade na remoção do filme polimérico formado na etapa de limpeza e do ponto de vista ambiental, pois o BTAH apresenta elevada toxicidade. Os estudos descritos por Tian *et al.* (2022) evidenciam ainda como agente protetivo mais promissor toliltriazol de potássio, em substituição ao BTAH, uma vez que o primeiro reduz de forma mais efetiva a taxa de corrosão estática, potencializando o aumento do efeito da passivação.

### 3.3.3 Monitoramento da corrosão

De acordo com Nóbrega *et al.* (2002), as inspeções periódicas dos dutos metálicos definem apenas o estado atual em relação à sua integridade, ficando limitada pelo fato das características da água circulante oscilar com o tempo, sendo que a repetição das inspeções em curtos intervalos de tempo torna-se inviável economicamente. Para esses autores, as técnicas de monitoramento se apresentam como uma opção complementar.

Nos estudos de Jambo *et al.* (2008), a corrosão pode conduzir a falhas e danos em estruturas e plantas industriais e equipamentos gerando para as empresas um alto custo adicional em termos de reparos, de produto perdido ou contaminado, de dano ambiental e principalmente de segurança humana. Decisões relativas à futura integridade de um equipamento ou de seus componentes dependem de uma precisa avaliação das condições que afetam completamente sua corrosão e sua taxa de deterioração.

Jambo *et al.* (2008) atribuem que a execução da inspeção de corrosão exige paralisações periódicas programadas para se inspecionar os equipamentos e as estruturas. Essas paralisações são dispendiosas para as empresas em termos de perda de produtividade e de custo de material e pessoal. Paralizações não programadas, devido a danos e falhas em estruturas ou equipamentos, são ainda mais custosas e incômodas. Deste modo, torna-se necessário o emprego de um sistema de monitoramento da corrosão.

Nesse mesmo contexto, Ferreira *et al.* (1998) consideram que o monitoramento da corrosão poderia ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de equipamentos e instalações, com o objetivo de auxiliar a

compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da mesma e suas consequências. Com essas informações, o responsável por um equipamento ou uma instalação poderia tomar uma decisão mais assertiva sobre o tipo, o custo e a urgência de medidas corretivas.

### **3.3.3.1 Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão pelo método de perda de massa**

O método da perda de massa tem sido frequentemente utilizado no contexto do desempenho da avaliação de um inibidor de corrosão, devido à simplicidade e baixo custo de aplicação. Nesse método, um corpo de prova do metal é exposto ao meio corrosivo de interesse por um tempo de imersão específico. Em seguida, a perda de massa (PM) é verificada, subtraindo-se a massa do corpo de prova após o ensaio (M) da massa original ( $M_0$ ), conforme a **Equação (6)** (SASTRI, 2012):

$$PM (g) = M_0 - M \quad \text{Equação (6)}$$

Os resultados da aplicação desse método devem ser complementados por outras técnicas, pois apresenta-se limitado para representar o processo corrosivo, caso se estabeleça corrosão localizada, porque a deterioração passa a ocorrer através de mecanismos paralelos à dissolução metálica (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; SCHWEITZER, 2010; POPOV, 2015).

A taxa de corrosão (TC) é a variável mais empregada para expressar os resultados da aplicação desse método (SCHWEITZER, 2010), e pode ser calculada por meio da **Equação (7)**:

$$TC (mmpy) = \frac{PM}{A * TI * \rho} \quad \text{Equação (7)}$$

A unidade de medida mais comum para a TC é *mmpy* (milímetros de penetração por ano), visto que essa variável representa a profundidade do ataque corrosivo à superfície (SCHWEITZER, 2010). Neste sentido, as variáveis empregadas no cálculo da TC e suas respectivas unidades de medida são: perda de massa (PM), em gramas; área metálica exposta (A), em mm<sup>2</sup>; tempo de imersão (TI), em anos; e a massa específica do metal ( $\rho$ ), em g/mm<sup>3</sup>.

Não existe tempo padrão para a exposição do material ao meio corrosivo, porém este deve ser suficientemente longo para que a perda de massa seja representativa (SASTRI, 2011).

A aplicação efetiva de inibidores de corrosão deve reprimir o processo corrosivo, reduzindo a PM e, conseqüentemente, a TC. Portanto, a eficiência de inibição (EI) pode ser calculada por meio da PM, utilizando a **Equação (8)** (SCHWEITZER, 2010):

$$EI (\%) = \frac{PM_0 - PM_I}{PM_0} * 100\% \quad \text{Equação (8)}$$

Na equação acima, os subscritos “0” e “i” representam, respectivamente, os resultados alcançados na ausência e presença do inibidor de corrosão.

### 3.3.3.2 Técnicas eletroquímicas para a análise da corrosão

Uma vez que o mecanismo de corrosão é um processo eletroquímico por natureza, técnicas eletroquímicas podem fornecer informações valiosas em relação à velocidade de corrosão e mecanismos de proteção (como na aplicação de inibidores de corrosão). Além disso, ensaios utilizando essas técnicas possuem tempo de duração bem

menor, fornecendo resultados rápidos e seguros que auxiliam na determinação da eficiência de métodos de proteção como no uso de inibidores de corrosão (ZUCCHI *et al.*, 2004; MORI *et al.*, 2005).

Técnicas eletroquímicas têm sido amplamente utilizadas para a investigação de fenômenos de corrosão, sendo bastante empregadas para o estudo da corrosão do cobre e de suas ligas nos mais diferentes meios (TRACHLI *et al.*, 2002). Dentre as técnicas adotadas, tem-se o potencial de corrosão, as curvas de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Este pode ser medido em relação a um eletrodo de referência. Essa medida também é designada como medida de potencial em circuito aberto estacionário (WOLYNEC, 2003).

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) ou um potencial de eletrodo misto ( $E_c$ ) característico da interface do material, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porém não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que se corrói. O que os ensaios eletroquímicos buscam é a determinação da intensidade dessa oxidação irreversível (GENTIL, 2011, WOLYNEC, 2003, POURBAIX, 1987). Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a sua curva de polarização (STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta da corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos e/ou catódicos (SOUZA, 2007).

Segundo Souza (2007), os parâmetros eletroquímicos, ou seja, potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a eficiência de inibição ( $\eta\%$ ), que corresponde também ao grau de recobrimento ( $\theta$ ), podem ser obtidos através desta técnica, tendo seu resultado expresso por meio do equacionamento matemático descrito pela **Equação (9)**:

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} * 100\% \quad \text{Equação (9)}$$

Na equação acima, os sobrescritos “0” e “i” representam, respectivamente, os resultados alcançados na ausência e presença do inibidor de corrosão.

A técnica de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva e não estacionária que tem por objetivo a caracterização dos processos que ocorrem na interface metal/eletrólito. Esse método baseia-se em uma perturbação de pequena amplitude no sistema (~10 mV), com o intuito de manter a sua linearidade (WOLYNEC, 2003).

Para Perez (2004), a análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência à polarização. Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são os de Nyquist e Bode.

Para mecanismos simples, pode-se considerar que a formação de arcos capacitivos implica na presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada a liberação de íons com a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico (PEREZ, 2004).

Dentre os modelos de gráficos mencionados, o diagrama de Nyquist é o mais empregado, uma vez que os elementos do circuito são facilmente identificados. Considerando um sistema ideal, observa-se um semicírculo bem definido em toda a faixa de frequência, sendo o seu diâmetro a medida da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), e a resistência eletrolítica ( $R_s$ ) a medida na faixa de alta frequência (LASCHUK, *et al.*, 2021; QURAIISHI, *et al.*, 2020).

A eficiência da inibição é calculada relacionando-se os parâmetros  $R_{ct}^*$  ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) determinado na presença do inibidor, e  $R_{ct}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) obtido na ausência do inibidor, utilizando-se a **Equação (10)** (HERNÁNDEZ, *et al.*, 2020; QURAIISHI, *et al.*, 2020):

$$\eta_E = \frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}^*} \times 100\% \quad \text{Equação (10)}$$

A frequência em que a impedância imaginária possui seu maior valor é chamada de frequência angular máxima (igual a  $2\pi f_{\text{máx}}$ ). Quando associada ao valor de  $R_{ct}$ , encontra-se a capacitância de camada dupla ( $C_{dl}$ ,  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) por meio da **Equação (11)** (HERNÁNDEZ, *et al.*, 2020; QURAIISHI, *et al.*, 2020):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\text{máx}} R_{ct}} \quad \text{Equação (11)}$$

### 3.3.3.3 Isotermas de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico, onde o componente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das substâncias, a partir da superfície, é chamada dessorção (MASEL, 1996).

A distribuição do inibidor entre a fase fluida e a adsorvida envolve um equilíbrio de fases que é controlado por princípios da termodinâmica, sendo que os dados gerados são representados sob a forma de isotermas (KANDEMIRLI *et al.*, 2007). No contexto desse trabalho, os modelos mais utilizados para avaliar a distribuição do inibidor entre a fase fluida e adsorvida são os de Langmuir, Temkin e Frumkin. As isotermas de adsorção são avaliadas de acordo com as representações matemáticas apresentadas na **Tabela 1** (CARDOSO *et al.*, 2005; SOUZA; SPINELLI, 2009).

**Tabela 1** – Modelos das isotermas de adsorção.

Isoterma	Equação reduzida	Representação gráfica
Langmuir	$K_{ads} \cdot C = \frac{\theta}{(1 - \theta)}$	$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \times C$
Frumkin	$K_{ads} \cdot C = \frac{\theta}{(1 - \theta)} e^{(-2a\theta)}$	$\log\left(\frac{\theta}{[(1 - \theta) \cdot C]}\right) \times \theta$
Temkin	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = a \theta + \log K_{ads}$	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) \times \theta$

Fonte: Elaborado pelo autor

**Nota:**  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio adsorção-dessorção ( $\text{mol/L}$ )<sup>-1</sup>;  $C$  é a concentração molar do inibidor ( $\text{mol/L}$ );  $\theta$  é a fração de recobrimento;  $a$  é um grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

Um parâmetro importante utilizado pelas equações matemáticas que linearizam os dados simulados por essas isotermas é o grau de recobrimento ( $\theta$ ) do sistema. Ele é obtido a partir das curvas de polarização, sendo equivalente à eficiência de inibição ( $\eta\%$ , **Equação (9)**).

A determinação de parâmetros termodinâmicos em processos adsorptivos está relacionada diretamente à constante  $K$  que representa a constante de equilíbrio termodinâmica. Essa constante pode ser derivada por meio das constantes de isotermas de adsorção (ANASTOPOULOS *et al.*, 2016). A energia livre de adsorção ( $\Delta G^0_{ads}$ , kJ mol<sup>-1</sup>), por exemplo, pode ser estimada por meio da **Equação (13)**, após um rearranjo matemático da **Equação (12)** (FATHABADI *et al.*, 2021):

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right)} \quad \text{Equação (12)}$$

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55,5 \cdot K_{ads}) \quad \text{Equação (13)}$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta (em K),  $R$  é a constante universal de gás (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) e 55,5 representa a concentração de água (em mol L<sup>-1</sup>). Valores negativos implicam em processos espontâneos, enquanto a magnitude do parâmetro está relacionada diretamente ao tipo de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 2013).

De modo geral, a adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CASTELLAN, 1995; KANDEMIRLI *et al.* 2007; ATKINS *et al.*, 2008). A fisissorção envolve forças de *van de Waals* ou forças secundárias de valência, como interações adsorvente-adsorvato (HILL, 1977). Essas interações são relativamente

fracas quando comparadas às da quimissorção, de modo que as energias de interação não superam  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MCQUARRIE *et al.*, 1997). Além disso, este tipo de adsorção é fortemente caracterizado pela deposição de diversas camadas sobre a superfície adsorvente. Já na quimissorção, as interações entre o substrato e o adsorvato são fortes e envolvem ligações químicas (de caráter covalente ou iônico) com energias de interação em torno de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Como esse tipo de adsorção envolve interações diretas entre o adsorvato e o adsorvente, apenas uma única camada pode ser adsorvida sobre o material (MCQUARRIE *et al.*, 1997).

O próximo capítulo aborda as informações sobre os materiais utilizados e a metodologia adotada no desenvolvimento do presente estudo, bem como a descrição dos ensaios de caracterização empregados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

O cobre metálico utilizado como substrato neste trabalho foi fornecido em chapas pela empresa Irmãos Galeazi Ltda (Porto Alegre, RS), com densidade de 8,90 g/cm<sup>3</sup>. A composição química do material encontra-se reportada na **Tabela 2** e foi fornecida por meio de certificado de análise, expedido pela própria empresa fornecedora.

**Tabela 2** – Composição química da chapa de cobre.

Elemento	Composição química (%)
Cu	99,9757
P	0,0097

Fonte: Certificado de qualidade n° 69714 – Irmãos Galeazi Ltda

O produto comercial com caráter inibitivo formulado com TTAH integra o portfólio comercial da Mosar Indústria Química (Caxias do Sul, RS) com a denominação de *Sintol Protect*, tendo sua formulação desenvolvida pelo próprio autor dessa dissertação. O percentual de TTAH nesse produto é de 4% em massa. A **Tabela 3** apresenta algumas especificações técnicas desse produto comercial.

**Tabela 3** – Especificações técnicas do produto Sintol Protect.

Parâmetro	Valor
pH	7,35
Densidade	1,02 g/mL

Fonte: Dados fornecidos pela Mosar Indústria Química – Lote: 204500 (Validade: 08/2023)

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparação do substrato metálico para análise microestrutural

A preparação do material para a análise microestrutural, através da técnica de metalografia, foi realizada de acordo com as normas ASTM E3-11 e ASTM E407-07, utilizando-se uma politriz automática Arotec, modelo Aropol 2V. As amostras foram retiradas das seções longitudinais, sendo lixadas até 1200 mesh para, em seguida, serem polidas com pastas de diamante de 6, 3 e 1 mm, respectivamente, utilizando álcool etílico hidratado como lubrificante. Posteriormente, foram polidas com uma solução composta por 96% de sílica coloidal (solução a 10%), 2% de hidróxido de amônio (solução a 25%) e 2% de água oxigenada (solução a 3%). Por fim, o ataque à superfície do material foi realizado com uma solução ácida de dicromato de potássio 0,07 M.

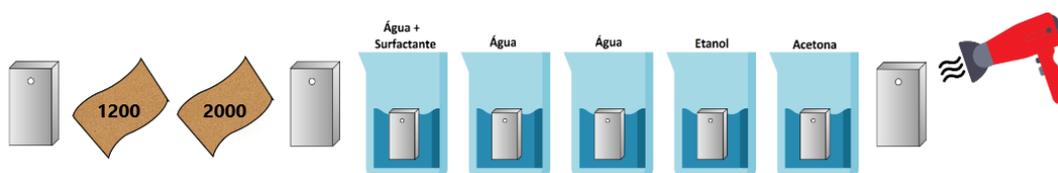
Os ataques foram conduzidos por no máximo 15 s de imersão e interrompidos com água destilada. A superfície de observação foi então seca por evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente. Ao término desse procedimento, as amostras foram observadas em um microscópio Zeiss, modelo Observer D1m.

### 4.2.2. Preparação do substrato metálico para os ensaios em meio corrosivo

Os corpos de prova utilizados nos ensaios em meios corrosivos foram todos extraídos de uma mesma chapa de cobre, adotando-se como dimensões de referência um comprimento de  $50 \pm 0,5$  mm, uma largura de  $30 \pm 0,5$  mm e uma espessura equivalente a 1,06 mm.

Os corpos de prova foram lixados com duas lixas d'água de granulometria de 1200 e 2000 *mesh*, e, em seguida, realizou-se uma limpeza com água destilada e surfactante (detergente comercial), água destilada (duas vezes - enxágue), etanol e acetona, com a finalidade de remover as impurezas sobre o cobre e que pudessem influenciar no resultado final. Os corpos de prova foram então secos com o auxílio de um soprador térmico a 65 °C, e acondicionados em dessecador até o momento das análises. A **Figura 16** descreve de forma esquemática as etapas envolvidas na limpeza dos corpos de prova.

**Figura 16** – Esquema representativo das fases de limpeza dos corpos de prova.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.3 Preparação dos eletrólitos

Os eletrólitos utilizados neste trabalho foram formulados com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, preparada a partir de uma solução de HCl 37% P.A. Para a preparação da solução aquosa de HCl utilizou-se água do tipo I, obtida a partir de um deionizador Direct Q-3 da Millipore (resistividade de 18,2 MΩ cm).

À essa solução de HCl 0,1 mol/L foram adicionadas diferentes concentrações do produto à base de TTAH (*Sintol Protect*). As concentrações associadas à inclusão do agente inibitivo foram definidas como sendo 500, 250 e 125 g/m<sup>3</sup>, expressando a dosagem comercial prescrita e duas diluições que possibilitaram avaliar a performance do sistema de forma mais otimizada.

Os teores de TTAH relacionados a cada concentração estão explicitados na **Tabela 4**. Para a identificação dos eletrólitos testados, utilizou-se a nomenclatura associada ao teor de TTAH em solução (ppm).

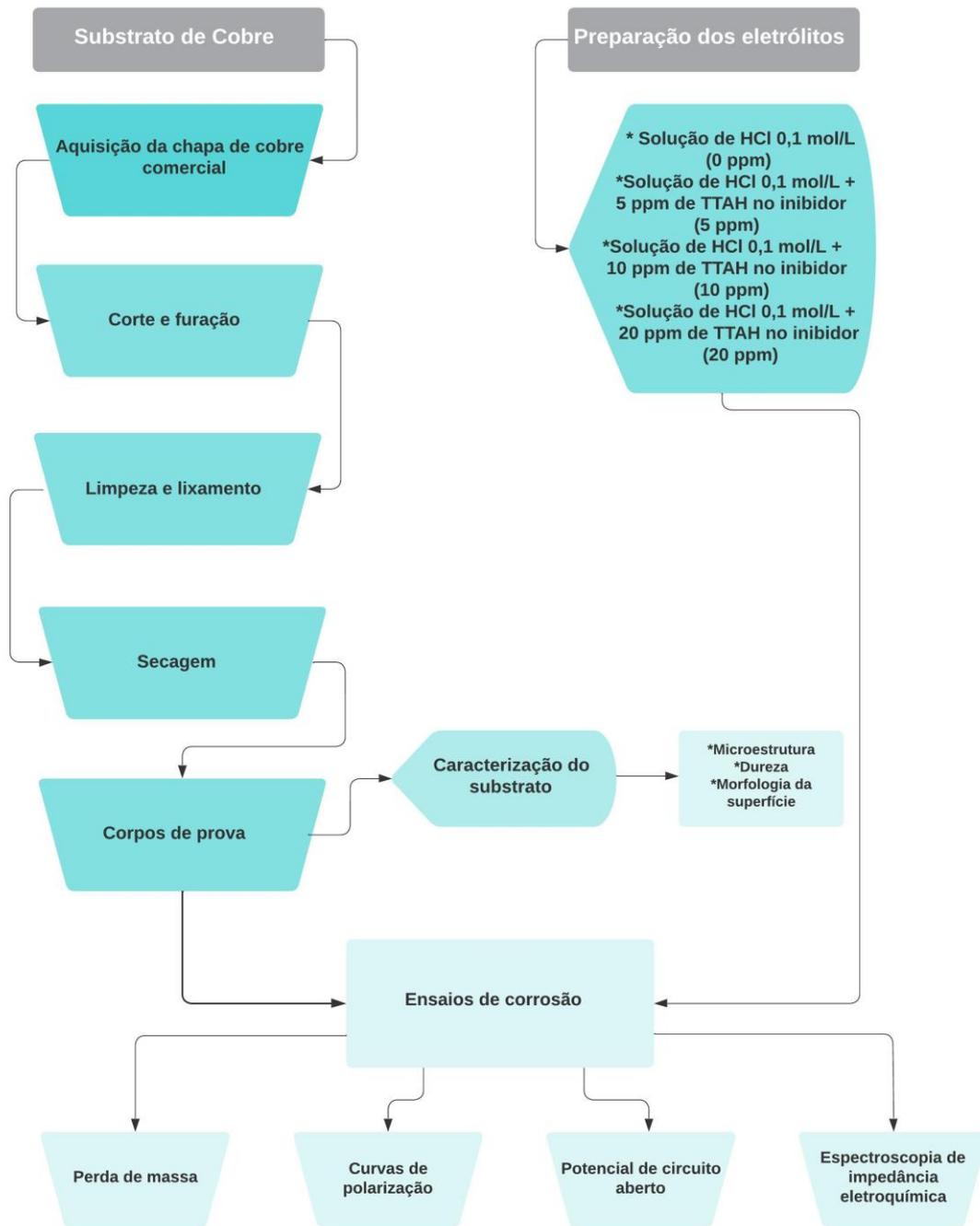
**Tabela 4** – Teores de TTAH para cada concentração de produto comercial.

<b>Concentração de produto comercial</b> (g/m <sup>3</sup> )	<b>Teor de TTAH</b> (ppm)
500	20
250	10
125	5
0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

A sequência metodológica utilizada no desenvolvimento desta pesquisa é apresentada na **Figura 17**, que sumariza as etapas experimentais englobadas nesse trabalho.

Figura 17 – Fluxograma do trabalho de pesquisa



Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Caracterização do substrato metálico de cobre na condição de recebido

No âmbito da determinação da microdureza Vickers, adotou-se como referência a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1/08. Para tanto, as amostras foram submetidas a cinco medidas, em um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2, com carga de 0,9807 N (0,1 kgf). As medidas foram realizadas em amostras embutidas e polidas até pasta de diamante de 1 mm. Os ensaios de microdureza e a análise de microestrutura foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da UCS.

Previamente aos ensaios de corrosão, a morfologia da superfície do substrato de cobre foi caracterizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). O equipamento utilizado para a realização dessas análises foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo Vega3 Lmu, fabricado pela Tescan Orsay Holding com detector de EDS, modelo Xflash 6|10 Bruker, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS. Para essas análises, uma secção da chapa de cobre, quadrada e com dimensões equivalentes a 1,5 cm<sup>2</sup>, foi extraída de uma superfície previamente preparada de acordo com o procedimento descrito na **Seção 4.2.2**. A amostra de cobre comercial foi então fixada em *stubs* do porta-amostra com fita de carbono e analisada sem a necessidade de recobrimento. As imagens no MEV-FEG foram obtidas com um feixe de elétrons de 10 kV, distância de trabalho (WD) de 12 mm e uma magnificação de 1000 ×. No que se refere à análise de EDS, adotou-se o WD de 15 mm com um feixe de elétrons de 20 kV.

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) foi utilizada para análise dos perfis de composição química em profundidade no

equipamento HORIBA GD-Profiler 2, com potência de 20 W, dados adquiridos a cada 0,01 s e com tempo de duração da análise de 3 min. As análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS.

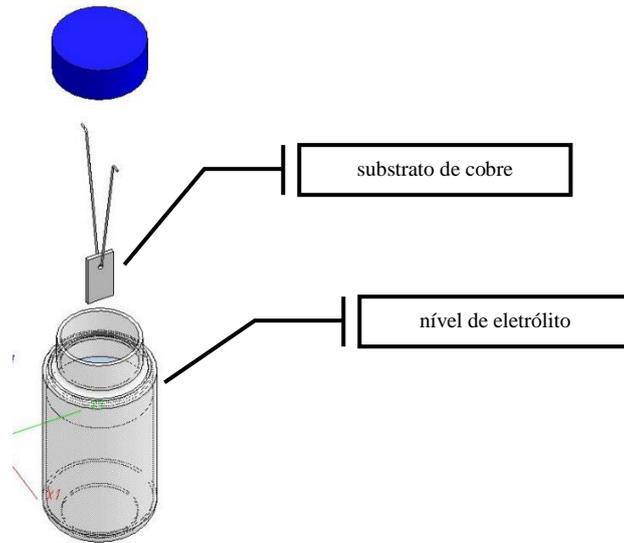
#### 4.3.2 Ensaio de perda de massa

O ensaio de perda de massa foi conduzido no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS, onde os corpos de prova foram imersos nos eletrólitos com concentrações distintas de TTAH. Esses ensaios foram conduzidos em duplicata, com os corpos de prova selecionados de forma aleatória.

Cada corpo de prova identificado teve suas dimensões e sua massa medida. Inicialmente, para a determinação da área de exposição dos corpos de prova, utilizou-se um paquímetro digital da marca Mitutoyo com resolução de 0,01 mm. A pesagem individual dos corpos de prova foi efetuada em uma balança digital Shimadzu, modelo ATY 224, com sensibilidade de 0,0001 g, pertencente ao Laboratório de Filmes Finos (LFF) também da UCS.

Para evitar a contaminação da superfície dos corpos de prova, bem como algum dano que contribuísse para a formação de corrosão superficial, a identificação foi realizada com a inserção de uma etiqueta de papel plastificado, fixada na extremidade do fio de *nylon*, material inerte utilizado para manter o corpo de prova imerso na solução do ensaio, conforme exemplificado na **Figura 18**.

**Figura 18** – Representação esquemática do sistema utilizado para o ensaio de perda de massa, com destaque para o substrato e o eletrólito.



Fonte: Elaborado pelo autor

O critério para escolha do volume necessário para esses testes foi que esse deveria ser suficiente para permitir a imersão completa do corpo de prova, sem que houvesse contato com as paredes e o fundo do frasco. Com base em uma avaliação visual e simulada foi determinado que o volume de 200 mL seria adequado para todas as amostras, conforme explicitado na **Figura 19**.

**Figura 19** – Registro fotográfico da montagem da bancada para os ensaios de perda de massa



Fonte: Elaborado pelo autor

O ensaio foi realizado durante 17 dias, onde foram retirados diariamente (exceto finais de semana) amostras de cada eletrólito, visando a avaliação da perda de massa do corpo de prova de cobre. Assim, os corpos de prova foram retirados das soluções e secos com o auxílio de um soprador térmico a 65 °C, mantendo uma distância aproximada de 15 cm, tendo-se o cuidado para não prejudicar ou comprometer a integridade do material que eventualmente pudesse ter sido depositado, em decorrência da presença do inibidor. Após os corpos de prova estarem devidamente secos, foram novamente fotografados sobre uma superfície de identificação e encaminhados para a pesagem final.

Para a determinação da taxa de corrosão (TC, **Equação (7)**), foram inseridos os parâmetros de perda de massa (PM), calculado a partir da **Equação (6)**, a área de exposição (A), o tempo de imersão (TI) e a densidade da chapa do cobre informada pelo fabricante. A unidade de medida para a TC, determinada por meio desse equacionamento, corresponde a *mmpy* (milímetros de penetração por ano). O cálculo da eficiência de inibição (EI), determinado por meio da **Equação (8)**, foi realizado a partir dos resultados dos ensaios de PM.

De forma complementar, após o ensaio de PM, realizou-se determinação do teor de cobre total (mg Cu/L) por espectrometria de absorção atômica por chama em todos os eletrólitos testados. Esse ensaio foi realizado pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS. Os parâmetros instrumentais utilizados nessa determinação encontram-se descritos na **Tabela 5**.

**Tabela 5** – Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de cobre total nos eletrólitos testados.

<b>Condições analíticas</b>	<b>Referências</b>
Intervalo de concentração de cobre utilizado para a construção da curva de calibração externa	0,25 a 2,0 mg/L
Limite de quantificação (LQ)	0,069 mg/L
Especificações da lâmpada de cátodo oco	Multielementar Cu, Fe, Mn e Zn PerkinElmer P/N N305-0212
Comprimento de onda utilizado na leitura	324,75 nm
Composição dos gases da chama	Ar-acetileno
Marca e modelo do AAS	PerkinElmer AAnalyst 200

Fonte: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM – UCS)

Ao término do ensaio de PM, os corpos de prova foram analisados por microscopia óptica. As imagens foram obtidas com o auxílio de um microscópio óptico de luz transmitida e refletida com câmera CCD acoplada, modelo Axio Scope 1, fabricado pela Zeiss NTS Ltda, e pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS.

#### **4.3.3 Ensaios eletroquímicos**

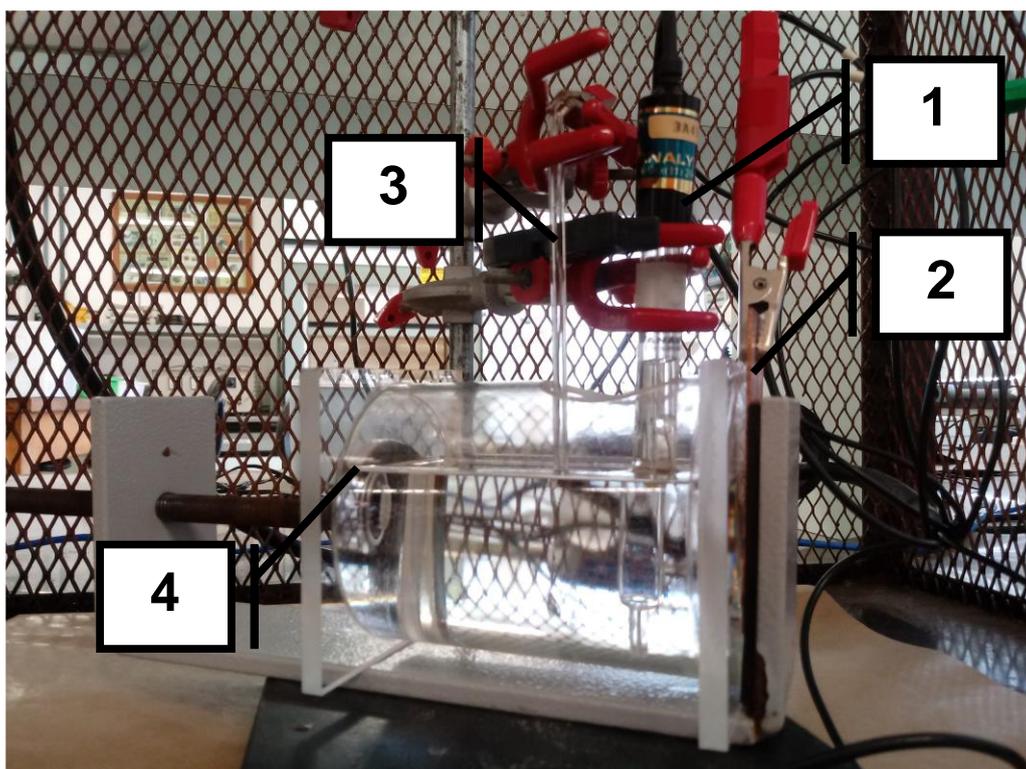
Para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas, o potencial de circuito aberto e a impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato IviumStat da Ivium modelo B65606, conectado a um microcomputador, e controlado pelo *software* Ivium Soft do mesmo fabricante, no LCOR da UCS.

Para a realização desses ensaios, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o contra-eletrodo consiste em um fio de platina de 1,0 mm de diâmetro e

aproximadamente 300 mm de comprimento, enrolado em forma de uma espiral; o eletrodo de referência utilizado um foi eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho foi o corpo de prova de cobre.

A célula eletroquímica foi preenchida com aproximadamente 230 mL do eletrólito a ser testado (soluções contendo 0, 5, 10 e 20 ppm de TTAH), sendo mantida à temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. O registro fotográfico de uma das células eletroquímicas utilizadas nesse trabalho encontra-se na **Figura 20**.

**Figura 20** – Detalhes da célula eletroquímica e do arranjo experimental utilizado no presente trabalho: (1) ECS, (2) eletrodo de trabalho, (3) contra-eletrodo de platina e (4) nível de eletrólito na célula eletroquímica



Fonte: Elaborado pelo autor

O ensaio de polarização potenciodinâmica teve início após 300 s de imersão, partindo de  $-1,0000$  V até atingir o potencial de  $1,0000$  V. Os ensaios foram realizados

com velocidade de varredura de potencial de 5,0 mV/s. Ao término desses ensaios, os corpos de prova foram lavados com água destilada, com álcool etílico absoluto e secos com ar seco e quente a 65 °C, sendo posteriormente acondicionados em dessecador. Essas condições experimentais (sobretensão e velocidade de varredura) foram escolhidas após alguns ensaios preliminares, tendo também como referência os trabalhos de Cunha *et al.* (2009), Lokesh *et al.* (2010) e Tussolini *et al.* (2007).

A partir dos resultados obtidos nas curvas de polarização, e a fim de se entender melhor o processo de adsorção do inibidor sobre os corpos de prova de cobre, construíram-se isotermas de adsorção de Langmuir, Frumkin e Temkin (**Tabela 1**) que levam em consideração o grau de cobertura do substrato pelas moléculas de TTAH.

Para a definição da isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais, foram levantadas as curvas de polarização para os eletrólitos contendo 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20 ppm de TTHA. Optou-se por ampliar a abrangência de concentrações do inibidor, com a inclusão de valores intermediários, para assegurar uma melhor equivalência na escolha do modelo de isoterma, evitando assim possíveis desvios e distorções.

Com os resultados obtidos a partir das curvas de polarização, definiu-se uma concentração de TTAH para continuar os demais ensaios eletroquímicos. A partir disso, o potencial de circuito aberto (OCP) foi registrado durante 30 min, a fim de garantir a estabilização do potencial do sistema, com varredura de potencial a 0,10 mV/s, utilizando o mesmo sistema de célula eletroquímica de três eletrodos da **Figura 20**.

Após a estabilização do potencial do sistema, realizou-se a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com amplitude de  $\pm 10$  mV em relação ao OCP e o sinal senoidal de 1,0 mV na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. Foram realizadas leituras após 1 h, 7 dias (168 h),

15 dias (360 h) e 21 dias (504 h) de imersão dos corpos de prova de cobre no eletrólito. Não houve troca de eletrólito, mantendo-se a mesma solução na célula eletroquímica, tendo a temperatura variado nesse período de  $22 \pm 5$  °C. As condições experimentais utilizadas (parâmetros de *input*) tomaram por base os trabalhos de Babić *et al.* (2000), Mmetikoš-huković *et al.* (2000) e Ahmad *et al.* (2022).

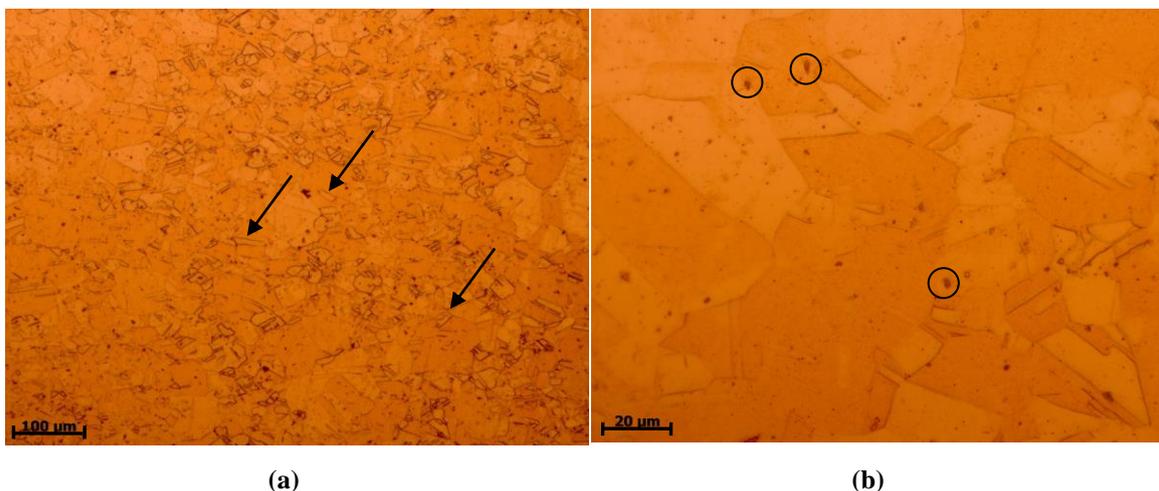
Ao término do ensaio de EIE, realizou-se a avaliação morfológica da superfície dos corpos de prova, utilizando-se a técnica de MEV-FEG, bem como a identificação dos elementos químicos por EDS. O equipamento utilizado para a realização desse ensaio foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo FEGSEM Mira3 LMU, fabricado pela Tescan Orsay Holding com detector de EDS, SDD X-Max50 Oxford Instruments, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS. As condições operacionais utilizadas nessas análises foram as mesmas utilizadas para caracterizar o corpo de prova de cobre (**Seção 4.2.1**).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE COBRE COMERCIAL

As imagens de microscopia óptica do substrato de cobre comercial avaliado na condição de recebimento, após a preparação metalográfica, encontram-se reportadas na **Figura 21**.

**Figura 21** – Imagens de microscopia óptica do corpo de prova de cobre comercial na condição de recebimento: (a) magnificação de 100 ×; (b) magnificação de 500 ×.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como pode ser observado, a imagem da **Figura 21a** evidencia a presença de grãos equiaxiais, maclas de recozimento (referenciados por setas) distribuídos de forma homogênea ao longo de toda a região analisada. Além disso, na imagem da **Figura 21b**, observam-se pequenas inclusões de óxidos de cobre, acarretados pelo processo de laminação a quente, de modo que estas são intrínsecas ao substrato de cobre (circunferências em preto). Os contornos de grãos estão orientados na direção longitudinal, sendo mais alongados e de formato poligonal.

Essas constatações são respaldadas pelos resultados publicados por Nascimento *et al.* (2013) (**Figura 8**) que apresentam, em seus estudos, uma imagem de microscopia óptica de cobre eletrolítico com elevado grau de pureza (>99,90%), reforçando a condição de uma chapa comercial com acentuada presença de cobre.

Resultados semelhantes aos obtidos nos ensaios realizados podem ser observados igualmente no capítulo dedicado ao cobre do *ASM Handbook* (2004) (**Figura 9**). Embora essa imagem descreva uma condição de junta de solda entre tubos de cobre liga UNS C12200, com magnificação de 100 ×, ela evidencia elevada similaridade com a imagem da **Figura 17b**, proveniente do ensaio de metalografia.

Em virtude das condições relatadas, é possível inferir que há indícios de que o substrato metálico utilizado nos ensaios desse trabalho pode ser considerado um cobre comercial puro, tendo sua designação compreendida na UNS C10100 e C13000. Essas constatações apontam elevada convergência com os resultados extraídos do certificado de análise, reportado na **Tabela 2**.

Como método complementar da análise microestrutural, realizou-se a medição de microdureza Vickers em alguns pontos da superfície do material, e que permitiram avaliar de forma individualizada possíveis constituintes. Os resultados obtidos na análise de cinco pontos amostrais distintos encontram-se descritos na **Tabela 6**, respeitando-se os distanciamentos recomendados na norma técnica de referência, que é a ABNT NBR NM ISO 6507-1/08.

Os valores aqui reportados demonstram semelhança entre os pontos amostrados. Além disso, não são observadas diferenças significativas entre os pontos amostrais; portanto, trata-se de uma superfície bastante homogênea. O valor médio apurado equivale a aproximadamente 60 para a dureza *Rockwel*, e que é consistente com os dados apontados no *ASM Handbook* (1990) para as propriedades do cobre da liga

UNS C12200. Tal constatação aponta fortes indícios de equivalência com a composição química fornecida no certificado de análise pelo fabricante (**Tabela 2**), que aponta a inclusão do fósforo como um elemento desoxidante, e que tem por objetivo prolongar a vida útil da chapa, minimizando o seu desgaste.

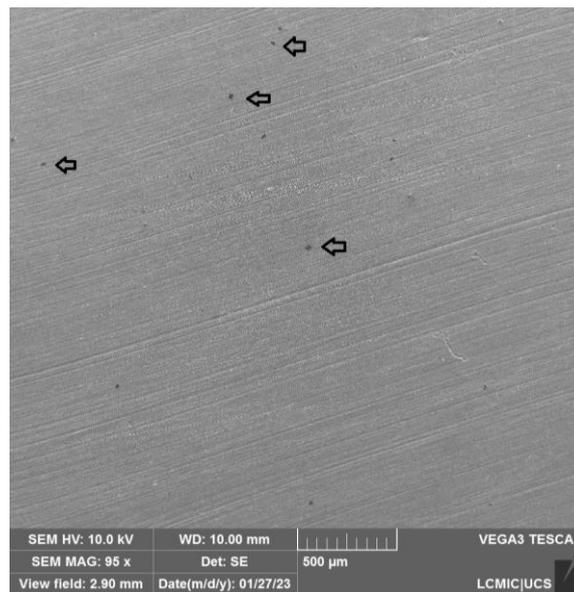
**Tabela 6** – Resultados do ensaio de microdureza de uma secção da chapa de cobre comercial

Pontos amostrais	Medidas	
	Vickers (HV 0,1)	Rockwel (HRB)
1	108,6	61,3
2	104,0	58,0
3	105,5	58,8
4	107,6	60,6
5	106,5	59,6
Média	106,4±1,79	59,7±1,33

Fonte: Elaborado pelo autor

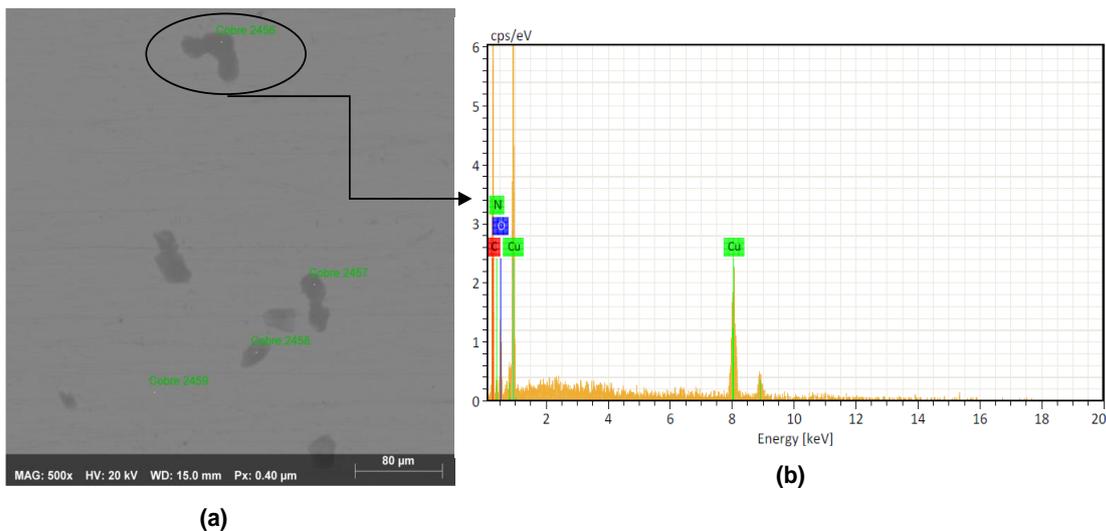
O substrato de cobre comercial foi igualmente submetido a uma análise morfológica com o auxílio da técnica de MEV. A micrografia de varredura obtida encontra-se na **Figura 22**. Como pode ser constatado, evidencia-se a presença de pontos mais escuros (aqui indicados por setas) e que estão distribuídos de forma aleatória ao longo da superfície da chapa de cobre analisada. As linhas mais profundas e paralelas, presentes igualmente nessa imagem, são decorrentes do processo de lixamento do material. Em virtude dessa constatação, optou-se também por utilizar a técnica de EDS com o objetivo de avaliar melhor a composição química predominante desses pontos mais escuros. Para tanto, adotou-se para a discussão desses resultados os espectros de EDS de apenas uma dessas regiões, uma vez que os sinais obtidos para as demais regiões foram muito semelhantes entre si. Esses resultados encontram-se na **Figura 23**.

**Figura 22** – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial (magnificação de 80 ×)



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 23** – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial (magnificação de 500 ×) (à esquerda) e espectro de EDS da região demarcada (à direita)



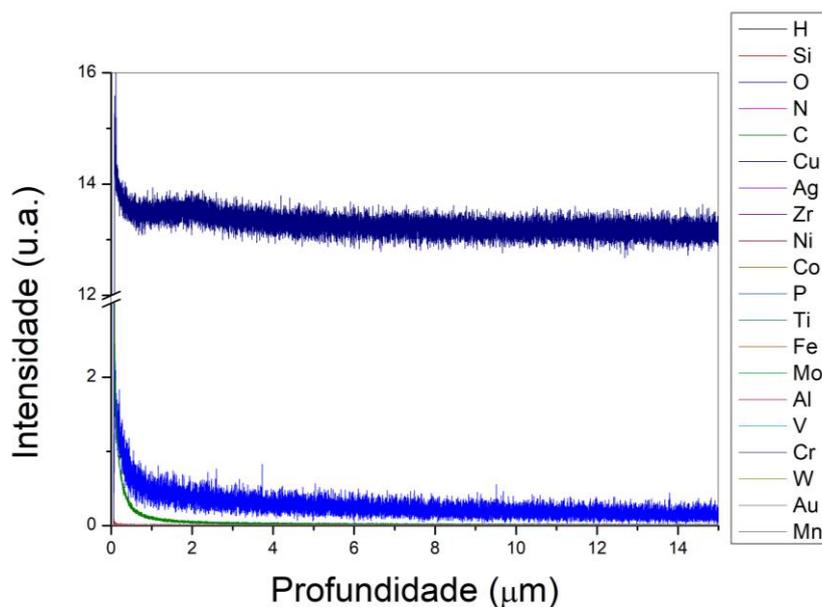
Fonte: Elaborado pelo autor

De modo geral, apenas os sinais inerentes aos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio e cobre foram detectados. O sinal de carbono pode estar relacionado ao modo de preparação da amostra, em decorrência do lixamento manual realizado com lixas d'água de carboeto de silício, que favorece a contribuição para a detecção desse elemento

no substrato de cobre. Outra fonte de possível contaminação de carbono pode estar associada à polimerização de hidrocarbonetos (presentes no óleo da bomba de vácuo) pelo feixe de elétrons, que eventualmente se deposita na superfície da amostra. O sinal de nitrogênio, por sua vez, pode ser proveniente de um contaminante ou mesmo um artefato da análise, uma vez que apresenta intensidade muito baixa.

Com base nessas informações, é possível inferir que os pontos escuros sejam possivelmente inclusões de óxidos de cobre, uma vez que a análise evidenciou um sinal de alta intensidade para o oxigênio. Por fim, esse resultado é corroborado por CORRÊA (2004), WANG *et al.* (2012) e BAHADORI *et al.* (2013) que reportaram em seus estudos micrografias eletrônicas de varredura para o cobre com 99,96% de pureza com aspecto semelhante. Por se tratar de uma análise destrutiva, a última técnica de caracterização química realizada com o corpo de prova de cobre comercial foi a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES). A **Figura 24** apresenta os resultados obtidos nessa análise.

**Figura 24** – Mapeamento dos principais elementos do substrato de cobre comercial por GD-OES



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dessa técnica foi possível mapear os elementos presentes no corpo de prova analisado. Em um primeiro momento, o foco consistiu em mapear todos os sinais dos elementos do policromador.

A presença do oxigênio já era esperada, devido à presença de óxidos adsorvidos superficialmente no corpo de prova de cobre comercial, conforme já foi discutido anteriormente.

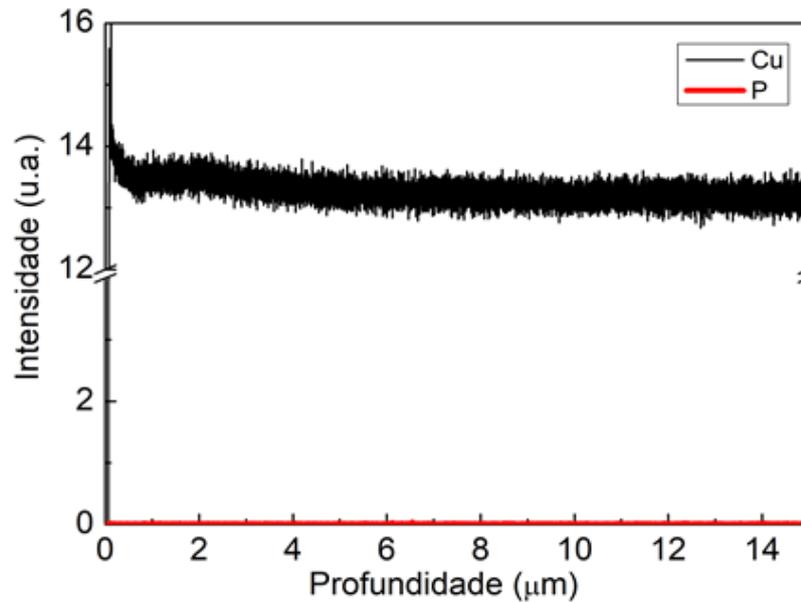
Percebeu-se ainda que esse elemento não apresentou grandes oscilações em termos de profundidade, sugerindo um possível padrão que se sobrepõe aos sinais de outros elementos.

Evidencia-se igualmente a presença de carbono, através dessa técnica, condição que pode estar associada ao processo de lixamento desse substrato, como referenciado no ensaio de EDS. Destaca-se ainda a presença acentuada de cobre, que se mantém praticamente estável em todas as amostragens, reforçando sua presença no substrato estudado.

A técnica de GD-OES possibilita igualmente a realização de análises quantitativas, desde que o equipamento esteja calibrado corretamente para essa finalidade, sendo necessário um padrão certificado para cobre. Infelizmente, a quantificação dos elementos não acabou sendo realizada, devido à indisponibilidade de um padrão na UCS.

Desta forma, o emprego dessa técnica permitiu a averiguação apenas de forma qualitativa dos elementos mais preponderantes no material, conforme ilustra a **Figura 25**. Nessa imagem, é possível verificar os perfis dos sinais de fósforo e de cobre. A presença deste último elemento apresenta elevada convergência e acentuada consistência com a condição reportada pelo fabricante descrita na **Tabela 2**.

**Figura 25** – Detecção de cobre e fósforo na amostra de cobre comercial por GD-OES



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO EM MEIOS CORROSIVOS (ELETRÓLITOS)

### 5.2.1 Taxa de corrosão por ensaio de perda de massa

As medidas de PM foram realizadas com o propósito de avaliar a eficiência de inibição (EI) do TTAH frente ao cobre em condições severas (meio de HCl 0,1 M), superiores às existentes em sistemas de âmbito industrial.

Os valores de PM foram utilizados para calcular a TC por meio da **Equação (7)**. Os resultados encontram-se sumarizados na **Tabela 7**, enquanto todos os parâmetros avaliados estão descritos nos **Anexos A, B, C e D**.

Como pode ser observado, a TC é mais evidente na solução sem TTAH (0 ppm). Esse resultado já era esperado, pois nessa condição o eletrólito está totalmente desprovido de inibidor, atuando fortemente sobre o corpo de prova de cobre.

Os valores determinados para a condição na qual houve a incorporação de

20 ppm de TTAH apresentam resultados negativos, uma vez que os valores da massa final dos corpos de prova foram superiores à massa inicial. Nessa condição, provavelmente houve um crescimento de produtos de corrosão ou ainda a formação de compostos, devido à presença do inibidor.

**Tabela 7** – Taxas de corrosão dos substratos de cobre nos diferentes eletrólitos estudados.

Tempo de exposição (dias)	Taxa de corrosão (mmpy)			
	0 ppm	20 ppm	10 ppm	5 ppm
1	$5,79 \times 10^{-2}$	$-3,20 \times 10^{-2}$	$-1,99 \times 10^{-2}$	$-7,87 \times 10^{-3}$
2	$6,25 \times 10^{-2}$	$-1,13 \times 10^{-2}$	$-2,17 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$
3	$7,30 \times 10^{-2}$	$-1,02 \times 10^{-2}$	$-1,21 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$
5	$6,25 \times 10^{-2}$	$-5,60 \times 10^{-3}$	$-3,92 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-3}$
6	$5,50 \times 10^{-2}$	$-2,92 \times 10^{-3}$	$-1,01 \times 10^{-3}$	$2,86 \times 10^{-3}$
7	$5,38 \times 10^{-2}$	$-3,77 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-3}$
8	$4,18 \times 10^{-2}$	$-2,42 \times 10^{-4}$	$4,78 \times 10^{-4}$	$3,83 \times 10^{-3}$
9	$3,99 \times 10^{-2}$	$-1,32 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-3}$
10	$2,85 \times 10^{-2}$	$-1,55 \times 10^{-3}$	$3,03 \times 10^{-3}$	$4,29 \times 10^{-3}$
13	$2,77 \times 10^{-2}$	$-1,49 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-3}$
14	$1,57 \times 10^{-2}$	$-3,71 \times 10^{-3}$	$3,67 \times 10^{-3}$	$5,51 \times 10^{-3}$
15	$2,12 \times 10^{-2}$	$-5,61 \times 10^{-4}$	$5,09 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-3}$
16	$2,10 \times 10^{-2}$	$-7,67 \times 10^{-4}$	$3,93 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-3}$
17	$2,26 \times 10^{-2}$	$-3,41 \times 10^{-3}$	$4,73 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor

Para o eletrólito contendo 10 ppm da TTAH, observou-se comportamento análogo à condição de 20 ppm até o quinto dia, tendo sido aferidas TC negativas até essa situação.

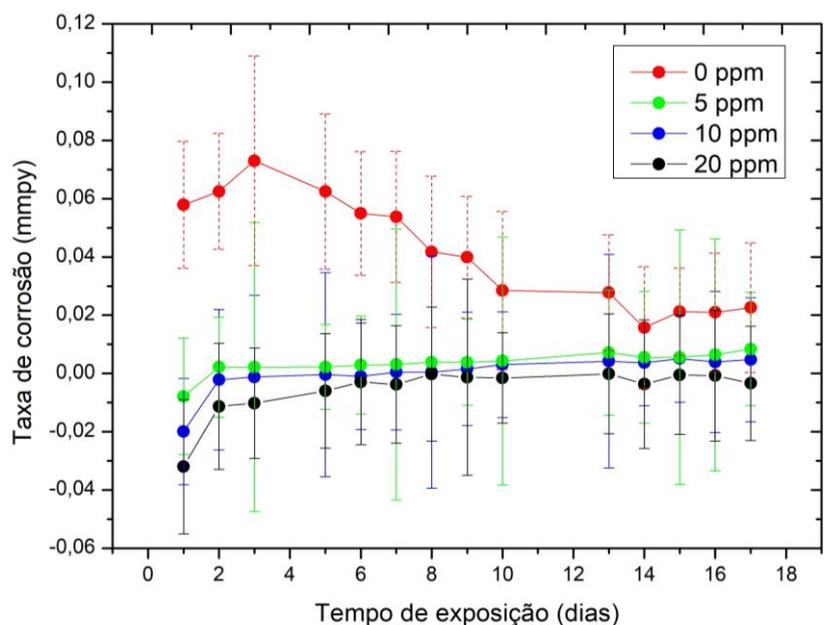
Para esses pontos foi constatada que a massa final foi superior à massa inicial, o que sugere que houve o depósito de alguma substância na superfície dos corpos de prova, podendo se tratar de um filme inibitivo ou mesmo de produtos de corrosão,

gerando acréscimo na massa final.

Os primeiros indícios de corrosão que geraram perda de massa aparecem a partir do sexto dia para a amostra imersa no eletrólito contendo 10 ppm de TTAH.

Ainda, nesse mesmo contexto, é possível observar que os resultados associados ao eletrólito contendo 5 ppm de TTAH evidenciam uma tendência de susceptibilidade ao processo corrosivo, com perda de massa mensurável; porém, a perda de massa detectada nesse sistema é muito inferior à detectada na solução predominantemente ácida (0 ppm), e muito semelhante à performance da solução com a presença do inibidor em patamar intermediário (10 ppm). A **Figura 26** ilustra o comportamento das TC dos sistemas estudados.

**Figura 26** – Representação gráfica das taxas de corrosão dos sistemas estudados



Fonte: Elaborado pelo autor

Nos tempos iniciais de imersão (até o oitavo dia), é possível constatar uma elevada TC na condição de 0 ppm, sugerindo que a superfície do corpo de prova seja mais ativa durante os primeiros instantes do ensaio.

Constata-se que a elevação da TC (até o terceiro dia) está relacionada à penetração de espécies agressivas, atingindo a interface metal/óxido pré-existente. O consequente aumento de espessura do óxido e/ou a interferência por mecanismo de bloqueio de seus poros e outros defeitos, com os produtos de corrosão, ocasionam redução da TC com o tempo.

Ao longo do tempo, verifica-se (dentro da precisão experimental) uma estabilização na velocidade de corrosão. Além disso, o gráfico da **Figura 26** evidencia uma redução significativa das TC determinadas por meio do ensaio de PM para os sistemas que apresentavam em sua composição 5 e 10 ppm de TTAH. Constata-se ainda ausência de TC para o eletrólito de 20 ppm, com representação de valores negativos para este parâmetro, aspecto que está relacionado à formação de um filme protetor (com o acréscimo de massa), já que não houve limpeza das amostras para efetuar-se a pesagem final.

No que se refere ao emprego de derivados de azois, os mesmos atuam com elevada performance em ampla faixa de pH, tendo sido citado por Cunha (2003) valores compreendidos entre 2,0 e 8,5. Como já foi mencionado anteriormente, a maioria dos trabalhos envolvendo inibidores de corrosão para cobre fazem referência à atuação do BTAH, cuja estrutura molecular é muito semelhante ao TTAH. Conforme destacado por esse autor, esse inibidor pode ser igualmente adotado para a proteção de ligas de cobre, como latão e cuproníquel.

Ainda, de acordo com Custódio (2010) e Andrade (2014), o BTAH tem-se mostrado um ótimo inibidor de corrosão, tanto para o ferro e suas ligas, como para o aço inoxidável em meio ácido. Entretanto, nos últimos anos, a utilização desse inibidor está sendo restringida, principalmente devido a problemas ambientais, o que justifica a necessidade de avaliar-se o desempenho do TTAH, cuja toxicidade é bem menor

(BELTOFT *et al.*, 2013).

Dos poucos estudos disponíveis na literatura, e que envolvem a utilização do TTAH, destaca-se o trabalho desenvolvido por Ariely *et al.* (2006). Esses autores investigaram o processo de corrosão e erosão de um rotor de bomba, após 13 anos de uso, e que estava sendo mantido protegido com a adoção desse inibidor. Eles puderam concluir que os danos identificados não estavam atrelados ao emprego do TTAH, e sim a falhas no processo de fundição do rotor. Esse trabalho reforça ainda a alta eficiência do TTAH como agente de inibição para ligas de cobre, e revela que a decomposição térmica do inibidor se torna significativa em temperaturas superiores a 150 °C.

Tal resultado sugere elevado alinhamento com a pretensão da adoção do TTAH na preservação dos circuitos fechados das unidades geladas, visto que a temperatura operacional (que é de aproximadamente 4 °C) não provocará a decomposição do mesmo.

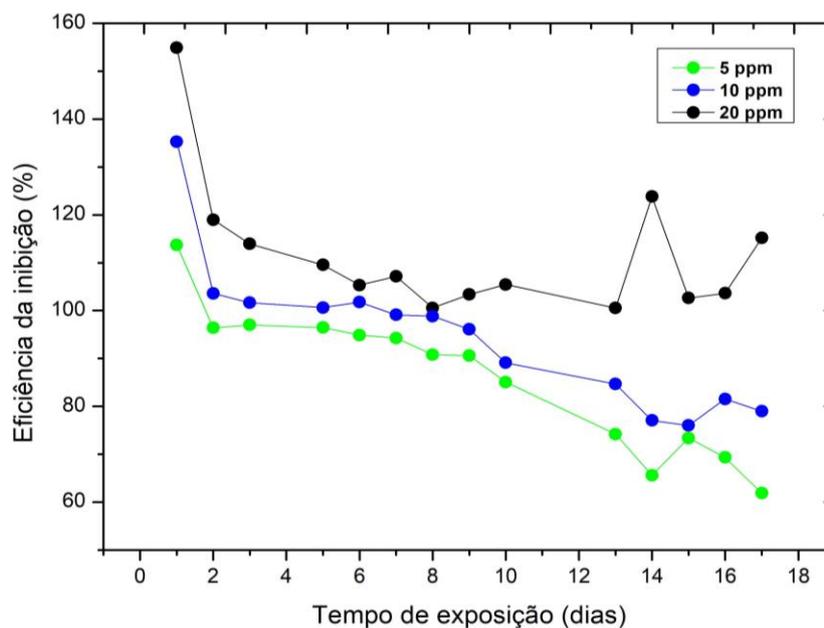
### 5.2.2 Eficiência de inibição

A determinação da EI, associada ao emprego do TTAH, foi realizada a partir do equacionamento englobando a PM, descrita pela **Equação (8)**. A **Figura 27** apresenta a EI para os sistemas estudados.

Como pode ser observado, os resultados revelam uma elevada EI proporcionada pelo eletrólito contendo 20 ppm de TTAH, e que é justificado pelos índices negativos de TC e de PM. Para as demais concentrações, observaram-se igualmente excelentes resultados, sendo que para a condição de 10 ppm a menor EI foi de 76,02%, registrado no décimo quinto dia. No que se refere à solução contendo 5 ppm de TTAH, o patamar mais reduzido em relação à EI foi observado no décimo sétimo dia, sendo que o valor

para esse parâmetro foi de 62,82%. Observou-se também, para as simulações com o inibidor em menor concentração (5 ppm), resultados extremamente satisfatórios que permitem uma abordagem técnica diferenciada do produto em novas prospecções comerciais.

**Figura 27** – Representação gráfica da EI (%) para os sistemas estudados



Fonte: Elaborado pelo autor

Todas essas constatações são corroboradas pelos estudos realizados por Cunha (2003), onde foi avaliada a performance do BTAH. Os autores verificaram que o emprego do inibidor em elevada concentração (50 ppm) proporcionou um aumento no índice de proteção, com resultados próximos a 96,2%, o que vai ao encontro da condição apresentada na **Figura 27**. O autor afirma ainda que a maior eficiência de proteção conferida pelo TTAH pode ser atribuída a um fator estérico, devido à presença do grupo metila em sua estrutura química. Esse maior volume pode levar a um ligeiro aumento no grau de cobertura observado para o TTAH quando comparado ao BTAH.

Ainda nesse contexto são relatadas evidências da adoção do TTAH, combinado a agentes surfactantes, em estudos realizados por Migahed *et al.* (2013), na proteção de aço carbono X-65 em contato com a água de formação de poços de petróleo, e que apresentava um pH levemente ácido. Esse trabalho aponta a dosagem de 300 ppm como sendo a concentração mais efetiva na proteção dos corpos de prova, com uma EI de 80,37%. É relatado também que o aumento da concentração de inibidor foi acompanhado de uma diminuição na PM em relação à amostra em branco.

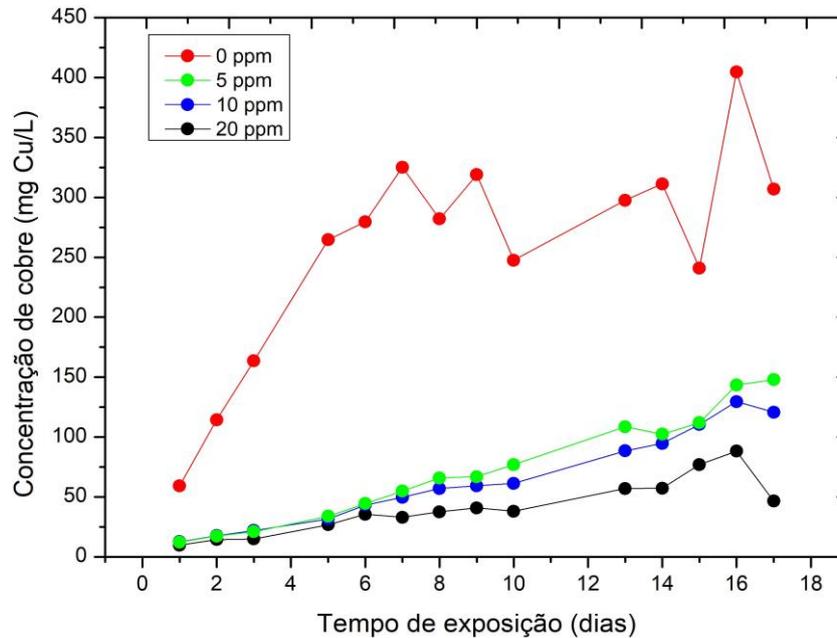
Resultados de elevada performance inibitiva do TTAH são ainda descritos por Migahed *et al.* (2016) que, no escopo de sua pesquisa, realizaram estudos com a liga Cu-10Al imersa em água salina. Neste trabalho, os autores verificaram que a dosagem de 400 ppm do inibidor proporcionou uma EI de 92%. A metodologia empregada envolveu ainda a realização de ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores reforçam que os resultados mostraram um aumento na EI com o aumento do número de unidades de óxido de etileno na molécula de surfactante.

Os dados apresentados por Migahed *et al.* (2016), embora tenham sido obtidos em situações diferentes das propostas neste trabalho, reforçam a potencialidade da utilização do TTAH como um efetivo inibidor de corrosão.

### **5.2.3 Determinação do teor de cobre total nos eletrólitos**

Esta análise teve por objetivo avaliar o teor de cobre total (em mg Cu/L) lixiviado para todos os eletrólitos utilizados nesse estudo durante o ensaio de PM. Os resultados decorrentes dessa determinação encontram-se representados na **Figura 28**.

**Figura 28** – Representação gráfica do teor de cobre das soluções estudadas



Fonte: Elaborado pelo autor

De modo geral, existe uma boa correlação entre as amostragens envolvendo a presença do inibidor, em todas as condições. Os teores de cobre total advindos do processo acelerado de corrosão, e que migraram dos corpos de prova para as soluções, são muito menores em relação àqueles observados nas soluções sem inibidor (0 ppm). Sob esta perspectiva, o cobre poderia estar se recombinaando para formar a película protetora, acarretando menor incidência de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. Além disso, observou-se um comportamento muito semelhante entre as soluções contendo 5 e 10 ppm de TTAH, aspecto que possibilita implementar dosagens mais econômicas do produto em caráter industrial.

Uma análise mais detalhada da **Figura 28** mostra claramente que os maiores teores de cobre lixiviados no eletrólito contendo 0, 10 e 20 ppm foram registrados no mesmo ponto de extração (ou seja, no décimo sexto dia), apresentando, respectivamente, valores de concentração da ordem de 404, 129 e 88 mg Cu/L. A única

diferença identificada esteve associada ao sistema contendo 5 ppm de TTAH que apontou, para o décimo sétimo dia, um teor de cobre de 147 mg Cu/L como sendo o nível de maior concentração detectado.

Além disso, evidenciou-se um declínio no teor de cobre para a última extração, englobando a solução de 20 ppm (de forma mais acentuada), e também para a condição de 10 ppm. Esse comportamento, de acordo com Dantas (1988), pode estar associado à formação de filmes protetivos no metal decorrentes do emprego dos sais de azois, como é o caso do TTAH.

É possível inferir também que, mesmo com a formação de uma suposta película protetiva, a lixiviação de cobre ocorreu de forma similar para as amostras com 20, 10 e 5 ppm de TTAH. Esse comportamento demonstra uma possível interação entre os produtos de corrosão e o inibidor, ocasionando a alteração na medida de massa (conforme ficou evidenciado no ensaio de PM, reportado na **Tabela 7** e na **Figura 28**), condição que não pôde assegurar uma proteção completa do substrato.

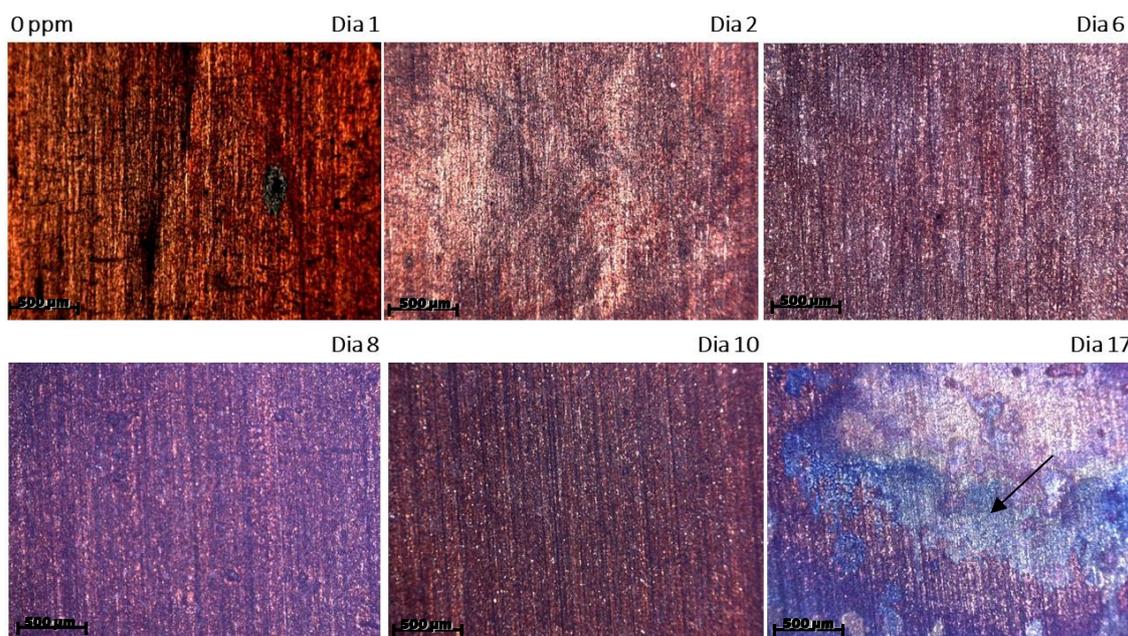
Em outro trabalho, Loo *et al.* (1998) verificaram que o coeficiente de adsorção para o TTAH em cobre foi maior que o do BTAH. Esse resultado é compatível com um modelo em que as moléculas inibidoras estão em competição direta entre si, onde o mais eficiente é adsorvido preferencialmente sob a superfície do metal, devido às forças das ligações que se estabelecem entre ambos. Ainda, segundo esses mesmos autores, está o fato de o TTAH ser bem menos solúvel que o BTAH, o que favorece ainda mais a sua interação com o metal (e conseqüentemente a permanência do inibidor sob o substrato), evitando sua migração para o meio aquoso.

O estudo aqui relatado reforça a possibilidade da formação de um filme sobre o substrato, mantendo-o preservado do meio, aspecto reforçado pelos baixos teores de cobre detectados nas soluções com a presença do inibidor.

## 5.2.4 Avaliação da morfologia superficial dos corpos de prova por microscopia óptica

Com o objetivo de compreender o desempenho das diferentes concentrações do inibidor de corrosão durante o ensaio de perda de massa, procurou-se analisar os aspectos relacionados com a superfície corroída dos corpos de prova por meio da técnica de microscopia óptica. A **Figura 29** apresenta as imagens de microscopia óptica dos corpos de prova expostos ao eletrólito sem inibidor (0 ppm), após diferentes tempos de imersão.

**Figura 29** – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução de 0 ppm.



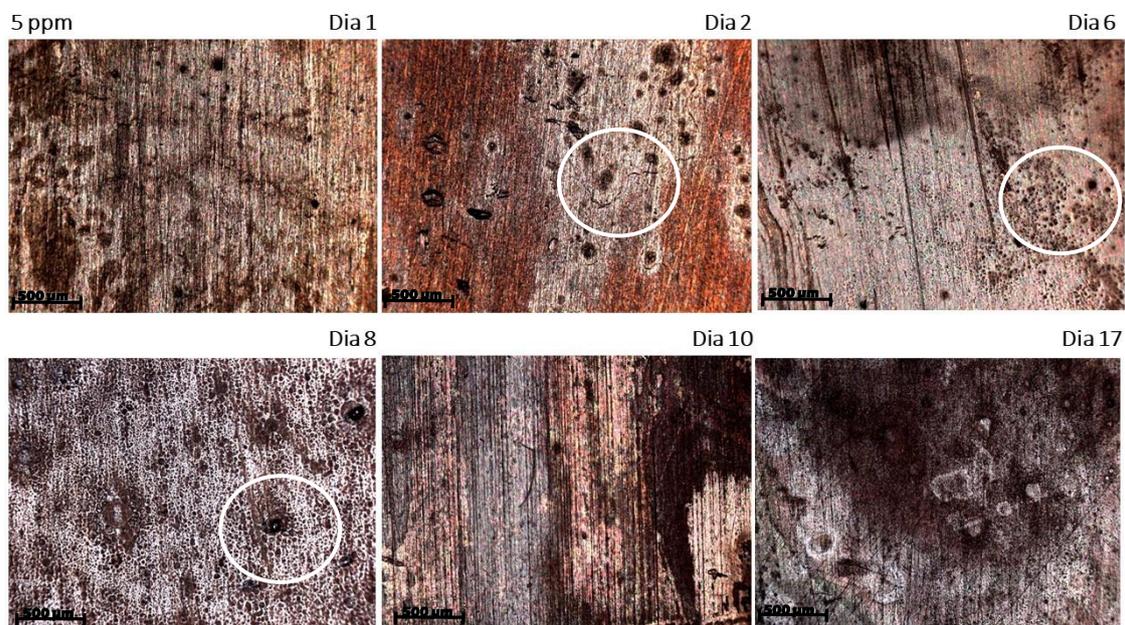
Fonte: Elaborado pelo autor

Como pode ser observado, há um aumento no nível de agressão superficial, ao longo do tempo de imersão, dadas as características do meio corrosivo. O ataque provocou deterioração da superfície metálica, com o surgimento de pontos de corrosão acentuados e espalhados por toda a sua extensão. Tal constatação também é reforçada

pelos resultados do ensaio de PM realizados, que apontavam esse comportamento. Além disso, na imagem referente ao tempo de imersão de 17 dias, observa-se a presença de sulcos (indicados por uma seta), sendo um indício de corrosão generalizada. É evidente o pronunciamento da corrosão nessa estrutura, visto que não há proteção alguma para evitar tal ação.

Para as condições de exposição no contexto da solução de 5 ppm, as imagens de microscopia óptica apresentadas na **Figura 30** revelaram a ação do inibidor no âmbito da proteção superficial, com enfoque mais abrangente. No entanto, evidencia-se a ocorrência de corrosão localizada, atrelada aos pontos mais escuros presentes nessas imagens (tendo alguns registros notabilizados pelas circunferências em destaque na figura).

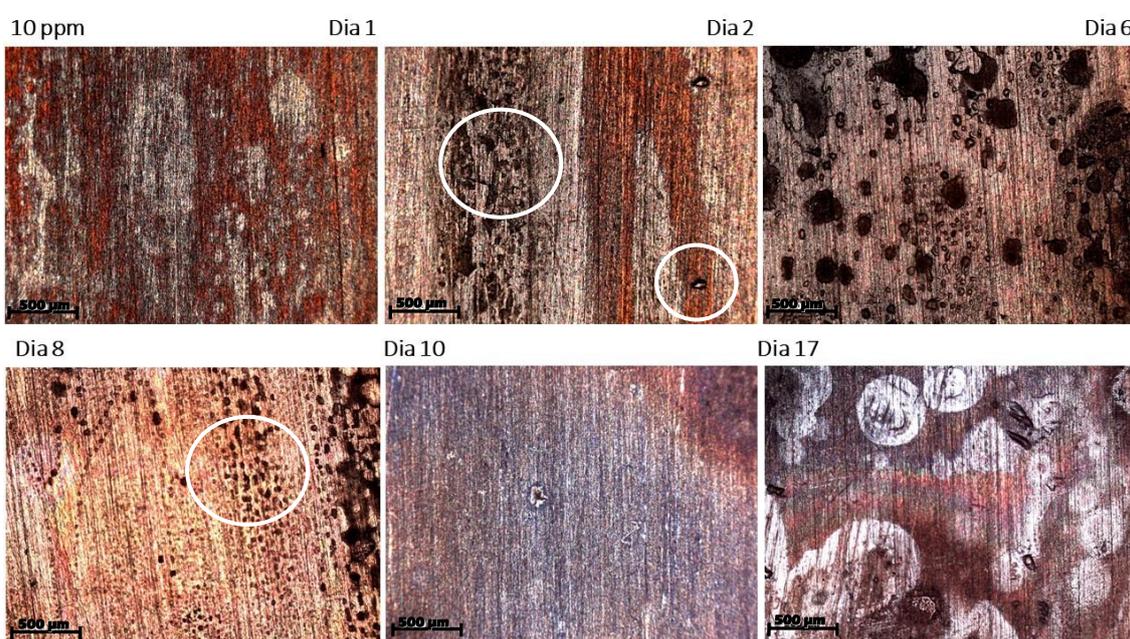
**Figura 30** – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 5 ppm de TTAH.



Fonte: Elaborado pelo autor

A **Figura 31**, por sua vez, evidencia ainda a presença de referência pelicular, para o eletrólito contendo 10 ppm de TTAH. Ao longo do tempo de imersão, observou-se a preservação das regiões metálicas, não se detectando extensos processos corrosivos, mas com a incidência em maior amplitude de corrosão localizada, atribuída pela presença de pontos escuros (destacados por círculos).

**Figura 31** – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 10 ppm de TTAH.

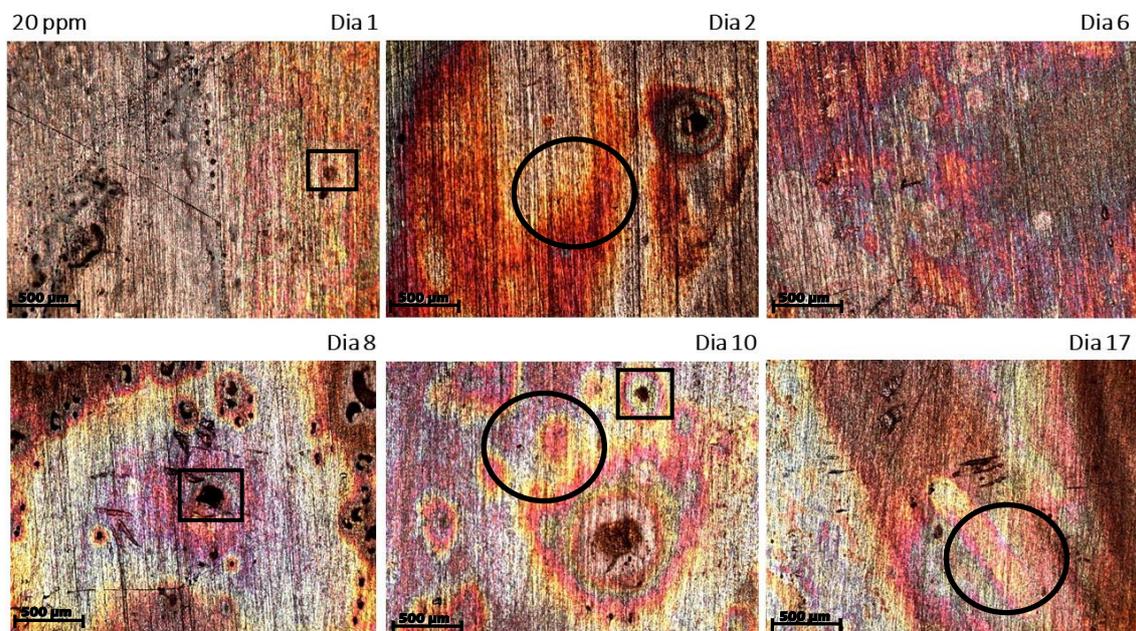


Fonte: Elaborado pelo autor

A **Figura 32** apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos ao eletrólito contendo 20 ppm de TTAH. Aqui não foram observados indícios de manchas características do processo de corrosão; em contrapartida, foi evidenciada a presença de uma película diferenciada no substrato que se destaca pela sua amplitude, abrangência e tonalidade (como referenciado pela circunferência realçada na imagem). Observa-se maiores áreas de resguardos, podendo estar associadas à formação de um filme protetor que persiste no decorrer dos dias, revelando algumas

deformidades naturais e inerentes aos corpos de prova, como riscos e ranhuras, o que demonstra sua capacidade de manutenção da integridade do metal. Além disso, as imagens revelaram substancial redução do processo corrosivo na superfície dos corpos de prova ao longo do tempo de exposição, se comparada à condição da exposição somente ao meio ácido sem inibidor (**Figura 29**). Entretanto, detectou-se a presença de pontos de oxidação, com provável associação à corrosão localizada ao cobre (conforme sinalizado em alguns locais por um quadrado).

**Figura 32** – Imagens obtidas por microscopia óptica dos corpos de prova expostos à solução contendo 20 ppm de TTAH.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados obtidos nos ensaios de PM, juntamente com as imagens de microscopia óptica dos corpos de prova, reforçam a possibilidade de o TTAH atuar como um inibidor de corrosão frente às condições as quais os substratos de cobre foram expostos.

A análise conjunta de todas essas imagens nos permite observar a evolução protetiva, proporcionada à superfície do substrato pela adição do TTAH. Embora tenha sido detectada a incidência de corrosão localizada, fica evidente que o comportamento apresentado pelo TTAH é promissor.

Todas essas considerações estão alinhadas com os estudos de Arancibia (2006), que descreve os compostos da família dos azois como um dos mais eficazes e mais amplamente utilizados para a inibição da corrosão de cobre. Desde os primeiros trabalhos, a ação inibidora desse aditivo tem sido associada à sua quimissorção e à formação de um revestimento pelicular.

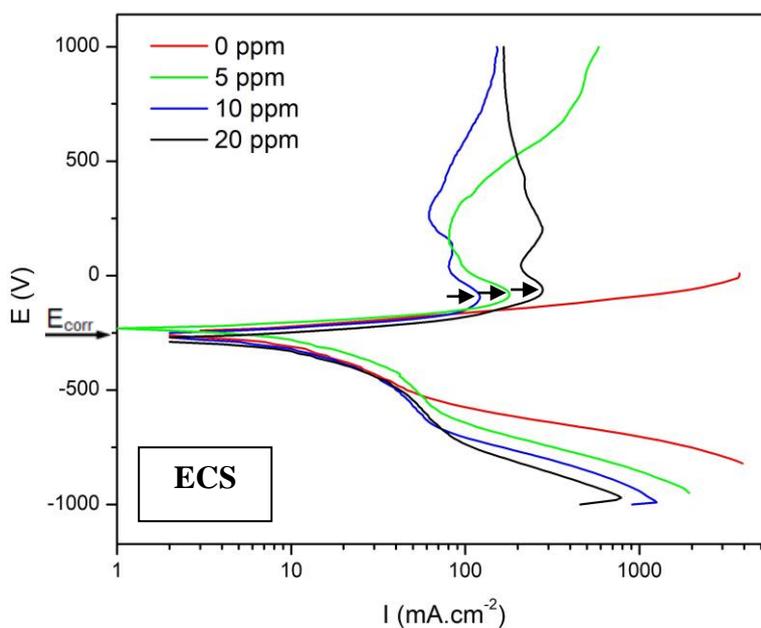
No artigo de Lebrini *et al.* (2011), embora os ensaios realizados tenham sido conduzidos com aço galvanizado, os resultados confirmam que o TTAH atua pela formação de um filme que inibe ao mesmo tempo o processo de reações anódicas e catódicas de corrosão, podendo ter um comportamento de inibidor misto.

### 5.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA A AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

A **Figura 33** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o substrato de cobre nos eletrólitos contendo 0, 5, 10 e 20 ppm de TTAH. Nesse contexto, foram levantadas três curvas para cada condição, o que comprova a reprodutibilidade desses resultados. As demais curvas de polarização, referentes às triplicatas, encontram-se nos **Anexos E, F, G e H**.

Observando as curvas de polarização abaixo, nota-se que no trecho catódico há uma tendência de comportamento muito similar, em todas as condições inibitivas de exposição ao qual o substrato do cobre comercial foi submetido.

**Figura 33** – Curvas de polarização potenciodinâmica do substrato de cobre nos eletrólitos estudados.



Fonte: Elaborado pelo autor

No caso das porções catódicas das curvas, os eletrólitos contendo 10 e 20 ppm de TTAH apresentaram uma pequena diminuição nas densidades de corrente (até  $38 \text{ mA cm}^{-2}$  com pouca mudança no formato das curvas), o que sugere uma pequena supressão da reação nessa região, ou seja, na reação de redução de oxigênio. Além disso, as menores densidades de corrente para essas soluções estudadas podem ser atribuídas ao fato de o TTAH adsorver sobre a superfície metálica dos substratos, e por consequência bloquear o acesso de íons à superfície do cobre. Esse comportamento não foi observado para o eletrólito contendo 5 ppm de TTAH, no qual identificou-se uma densidade de corrente superior na faixa compreendida entre 7 e  $52 \text{ mA cm}^{-2}$  e que pode ser uma característica particular do inibidor nessa concentração. Observa-se também que há elevada semelhança no comportamento das curvas abaixo de  $38 \text{ mA cm}^{-2}$  para os eletrólitos contendo 10 e 20 ppm de TTAH, praticamente sobrepondo-se a curva sem inibidor (0 ppm).

Tais constatações são corroboradas pelo trabalho de Arancibia (2006), que

aplicou derivados de azois para inibição do cobre em meio ácido, tendo atribuído o comportamento apresentado pelo ramo catódico à associação da redução da difusão do oxigênio. De forma complementar, ainda segundo esse mesmo autor, os resultados sugerem que no processo catódico possa existir uma parcela de contribuição eletrostática na formação do filme protetor, uma vez que o inibidor se encontra protonado no meio estudado, atuando de forma restrita por bloqueio de área.

Ainda nesse contexto, Frignani (1999) descreve que em soluções desprovidas de inibidor, a reação do cobre, no ramo catódico, e em densidades de correntes menores, é caracterizada por um quase comportamento similar à condição de eletrólito inibido, tendo observado sobreposição das curvas. De acordo com suas observações, a presença do inibidor contribui para a proteção do cobre de forma acentuada na reação anódica, revelado pela passivação.

As curvas anódicas têm particular importância na especificação de critérios de passividade, permitindo avaliar o efeito do inibidor por meio da variação do seu formato. Pode-se observar na **Figura 33** que as curvas associadas aos eletrólitos contendo 5, 10 e 20 ppm de TTAH apresentam ativação do material, a partir do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), e passivação, a partir da corrente crítica, mantendo-se até potenciais mais elevados, fator que dificulta a formação de pites no filme passivo e, conseqüentemente, aumenta a resistência à corrosão do material (GENTIL, 2007).

Evidencia-se ainda proeminente atuação do inibidor no trecho anódico, onde primeiramente tem-se um comportamento passivo, com densidades de corrente crítica de passivação da ordem de 119, 180 e 276 mA cm<sup>-2</sup> para os eletrólitos contendo 10, 5 e 20 ppm de TTAH, respectivamente. Após o trecho passivo, as amostras não apresentam um aumento brusco dos valores de densidade de corrente, o que infere na possibilidade, inicialmente, da ausência de uma quebra localizada da película passiva.

As curvas apresentadas na **Figura 33** mostram que o TTAH, mesmo em concentrações distintas, apresenta um comportamento muito similar. A amplitude das zonas passivas se assemelha, permitindo a escolha de uma solução de eletrólito para a obtenção dos demais parâmetros. Portanto, os ensaios de impedância foram efetuados com a solução contendo 5 ppm de TTAH.

Qafsaoui *et al.* (2002) afirma em sua publicação que uma camada superficial pré-existente de óxido cuproso favorece a formação do filme do inibidor na superfície do metal, tendo alegado inclusive que a espessura desse filme em soluções é muito menor em pHs altos (~ 10,0) do que em pHs baixos (~ 4,0).

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização da **Figura 33**, foram determinados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) para os sistemas estudados (MCCAFFERTY, 2005). Para a obtenção desses resultados, aplicou-se as linhas tangentes nos ramos anódico e catódico. Os parâmetros eletroquímicos, ou seja, o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a eficiência de inibição ( $\eta\%$ ), que corresponde também ao grau de recobrimento ( $\theta$ ), encontram-se sumarizados na **Tabela 8**.

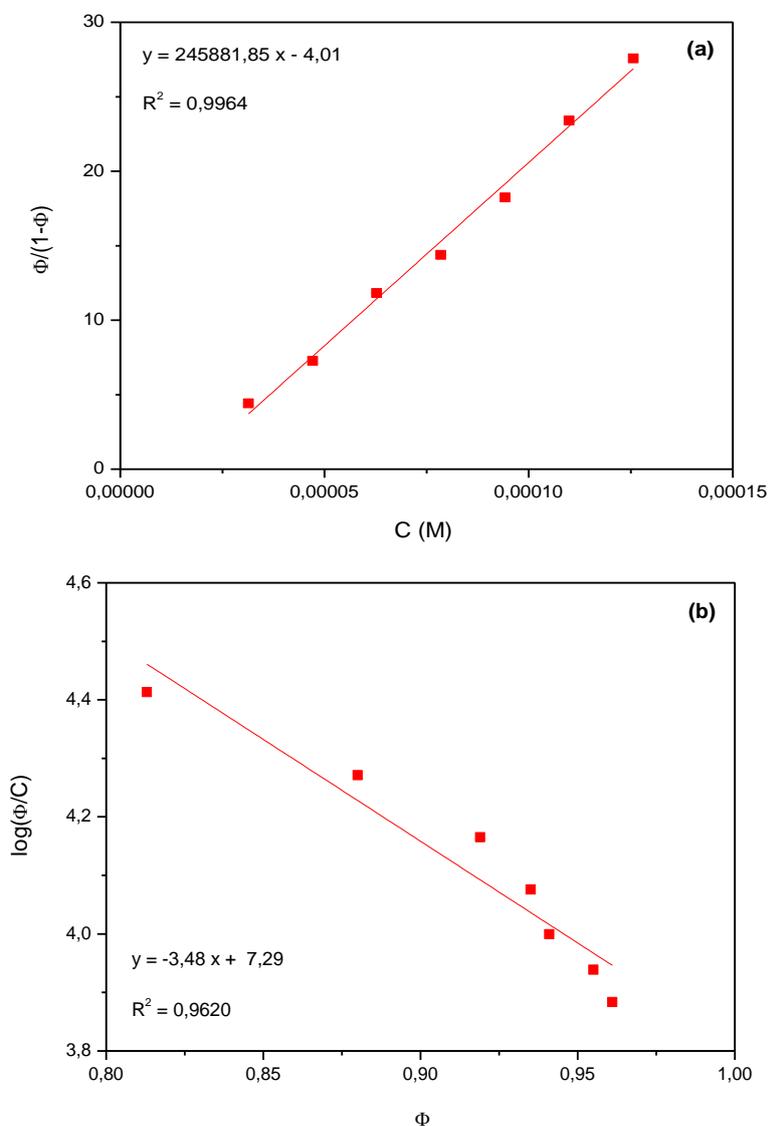
**Tabela 8** – Parâmetros de polarização potenciodinâmica do cobre na ausência e presença de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20 ppm de TTAH.

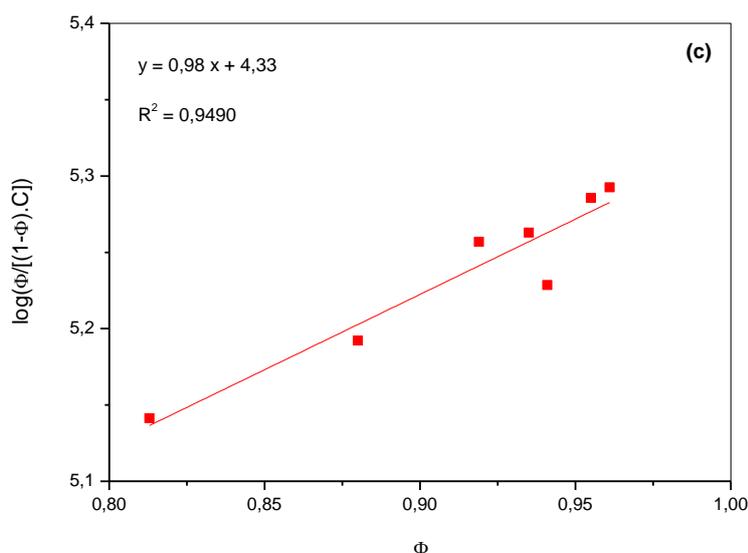
<b>Teor de TTAH</b> (ppm)	$i_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV vs. ECS)	$\eta$ (%)
0	35,9±0,06	-215±0,12	-
5	6,7±0,02	-202±0,09	81,3
7,5	4,3±0,01	-203±0,001	88,0
10	2,9±0,01	-204±0,07	91,9
12,5	2,3±0,04	-206±0,06	93,5
15	2,1±0,009	-207±0,002	94,1
17,5	1,6±0,001	-208±0,04	95,5
20	1,4±0,003	-209±0,03	96,1

Fonte: Elaborado pelo autor

Para avaliar o processo de adsorção do inibidor sobre o substrato de cobre foram testadas as isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin e Frumkin (**Tabela 1**). De modo geral, essas três isotermas se ajustaram bem aos dados experimentais (**Figura 34**). Para a isoterma de Langmuir, representada na **Figura 34a**, o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido foi de 0,9964, enquanto para as de Temkin (**Figura 34b**) e Frumkin (**Figura 34c**), os valores de  $R^2$  foram, respectivamente, iguais a 0,9620 e 0,9490.

**Figura 34** – Isotermas de (a) Langmuir, (b) Temkin e (c) Frumkin para a adsorção de TTAH na superfície do cobre em HCl 0,1 M nas concentrações de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20 ppm.





Fonte: Elaborado pelo autor

Dentre os modelos avaliados, a isoterma de Langmuir foi a escolhida para representar o equilíbrio de adsorção, uma vez que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais. Esse resultado é corroborado pelos trabalhos de Yu *et al.* (2003), que estabeleceram igualmente comportamento similar para a adsorção do TTAH sobre a superfície de cobre. Além disso, Nady *et al.* (2003) também descreveram em seu artigo que o processo de inibição se baseou na adsorção de moléculas de TTAH sobre a superfície de uma liga de cobre, seguindo o modelo de Langmuir. Comportamento semelhante foi ainda evidenciado por Loo *et al.* (1998) e Migahed *et al.* (2013) e Tomi *et al.* (2013).

Langmuir se fundamenta na teoria da adsorção aplicada a superfícies homogêneas, onde há a formação de uma camada monomolecular, baseando-se na ideia de que cada sítio ativo acomoda apenas uma unidade adsorvida e que a energia é distribuída igualmente para todos os sítios (MELANI *et al.*, 2021). A partir do modelo de Langmuir, pode-se obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{ads}$ ).

Essa constante de equilíbrio, assim como energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G^0_{ads}$ ), encontram-se na **Tabela 9**. Diferentes estudos sugerem que a análise de  $\Delta G^0_{ads}$  permite estabelecer o tipo de adsorção que ocorre entre o metal e o inibidor (ARELLANES-LOZADA *et al.*, 2018; BOUKLAH *et al.*, 2006; FATHABADI *et al.*, 2021). É geralmente aceito que valores de  $\Delta G^0_{ads}$  em torno de  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ou superior) indicam interação fisissorção, enquanto valores de  $\Delta G^0_{ads}$  por volta de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ou menos) envolvem compartilhamento de carga ou transferência de carga entre a superfície do metal e moléculas orgânicas (quimissorção) (KR. SAHA *et al.*, 2016; SINGH; QURAIISHI, 2010b). Para valores entre  $-20$  e  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  é esperado o tipo misto de adsorção (KR. SAHA *et al.*, 2016). No entanto, a adsorção das moléculas inibidoras na superfície metálica não pode ser simplesmente considerada um fenômeno puramente físico ou químico (KR. SAHA *et al.*, 2016). Complementarmente à possibilidade de quimissorção, as moléculas inibidoras também podem ser adsorvidas na superfície metálica por meio de fisissorção (DÖNER *et al.*, 2011; SOLMAZ, 2014a, 2014b; YÜCE; SOLMAZ; KARDAŞ, 2012).

**Tabela 9** – Valor dos parâmetros  $K_{ads}$  e  $\Delta G^0_{ads}$  para o inibidor de TTAH sobre o substrato de cobre em solução de HCl 0,1 M.

Isoterma	$K_{ads}$ (mol/L) <sup>-1</sup>	$\Delta G^0_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Langmuir	$24,6 \times 10^4$	-37,31

Fonte: Elaborado pelo autor

Uma vez que o valor de  $\Delta G^0_{ads}$  encontrado foi de aproximadamente  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , é provável que a ação inibitiva do TTAH ocorra por meio de ligações químicas, formando uma camada inibitiva monomolecular, condição muito análoga à

reportada por Yu *et al.* (2003). Além disso, o valor negativo associado a esse parâmetro indica que o processo de adsorção é espontâneo. Esses resultados são igualmente semelhantes àqueles reportados por Yan *et al.* (2018) que, ao estudarem o processo corrosivo envolvendo o inibidor de TTAH, obtiveram um  $\Delta G^0_{ads}$  de  $-41,55$  kJ/mol. Em relação à magnitude de  $K_{ads}$ , o valor experimental foi superior a  $1,0 \times 10^3$  (mol/L)<sup>-1</sup> o que, de acordo com Yu *et al.* (2003), caracteriza um excelente inibidor de corrosão.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados, a fim de avaliar o efeito protetivo promovido pela inclusão do inibidor ao eletrólito. Analisando-se os dados sumarizados de OCP para todos os eletrólitos (**Tabela 10**), observa-se que houve deslocamento para potenciais mais negativos com a inclusão do inibidor, independente de sua concentração, tendo estes resultados se reproduzido para todas as triplicadas.

Quando o substrato de cobre limpo é exposto ao ar, ele geralmente é recoberto por uma camada de óxido transparente; no entanto, se este for imerso em um ambiente agressivo, como soluções contendo Cl<sup>-</sup>, ocorrerá a corrosão acompanhada de uma perda dessa película, devido ao colapso da camada de óxido, com o início da dissolução do cobre e a formação de produto de corrosão, acarretando diminuição no valor do OCP (TROMANS *et al.*, 1997).

**Tabela 10** – Resultados de OCP dos eletrólitos contendo 0, 5, 10 e 20 ppm de TTAH.

Teor de TTAH (ppm)	Valor médio de OCP (V)	Desvio padrão
0	-0,124	0,00282
5	-0,229	0,002517
10	-0,233	0,001528
20	-0,236	0,000577

Fonte: Elaborado pelo autor

Os íons  $\text{Cl}^-$  têm particular influência nesse processo, sendo bem aceito que a concentração esteja diretamente relacionada à rapidez com que ocorre essa quebra do filme. Provavelmente, isso é causado pelo alto coeficiente de difusão dessas espécies, o que acelera essa quebra e a formação de produtos de corrosão, conforme afirmam Feng *et al.* (2019). Esse comportamento também foi observado por Arancibia (2006) que associou a redução do valor de OCP ao aumento da concentração de inibidor, atribuindo tal comportamento a uma possível interação desse aditivo nas zonas ativas do substrato de cobre.

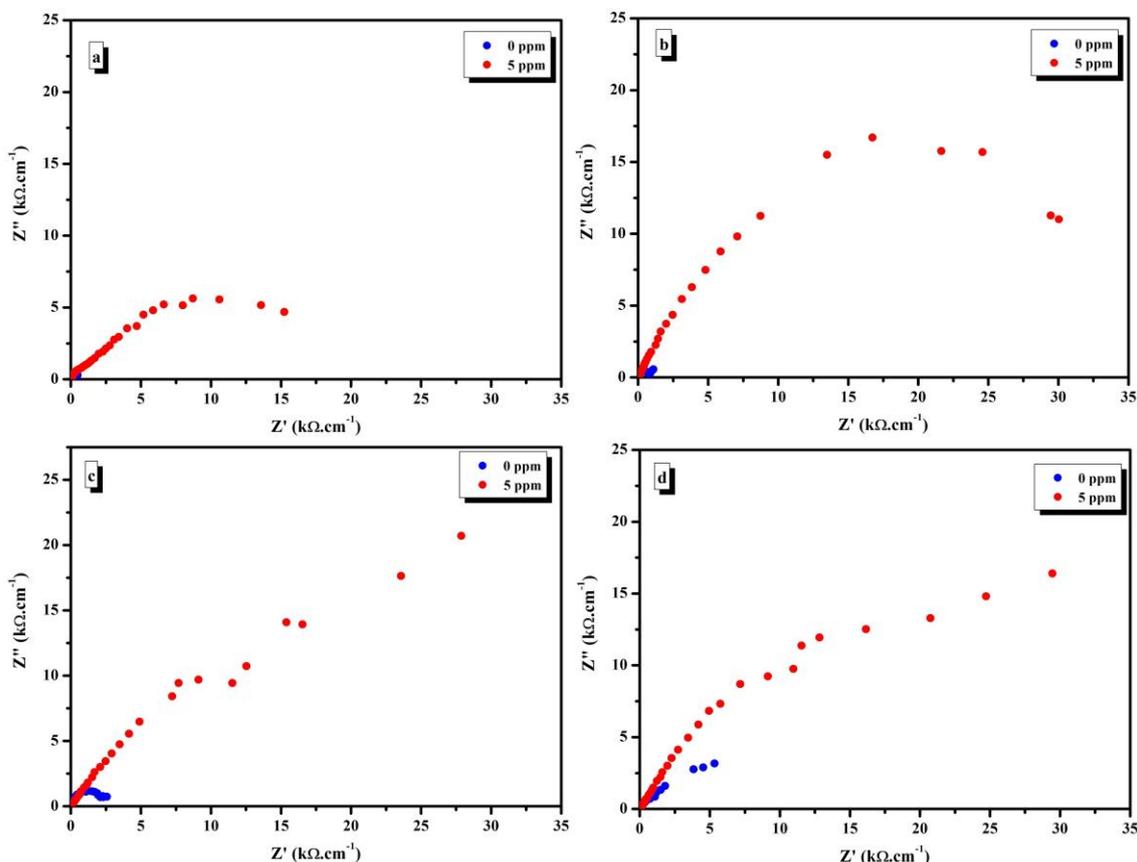
Ainda nesse contexto, Antonijevic *et al.* (2009) que avaliaram a influência do pH na atuação de derivados de azois como inibidores ao cobre, apontaram reduções expressivas em seus resultados de OCP para condições de pHs extremamente baixos ( $< 4,0$ ), tendo obtido valores mais negativos aos comparados na ausência do TTAH. Neste trabalho, os autores descrevem também que esse comportamento é influenciado pela presença de íons  $\text{Cl}^-$ , tendo estabelecido uma relação linear para essa variação. Além disso, eles concluíram que com o decréscimo de pH, o valor de OCP é conduzido para patamares mais negativos. O mesmo foi observado por Amini *et al.* (2020), que atribuíram a diminuição dos valores de OCP ao aumento da concentração do inibidor, tendo a tendência de tornarem-se mais negativos, provavelmente devido à adsorção do inibidor em sítios ativos sobre a superfície do cobre.

De modo geral, observa-se acentuada convergência dos resultados obtidos a partir das técnicas aqui apresentadas, podendo-se inferir que não há uma diferença significativa entre o desempenho dos eletrólitos contendo 5, 10 e 20 ppm de TTAH. Com base nessa constatação, optou-se por realizar os ensaios de EIE apenas com os eletrólitos sem inibidor (0 ppm) e contendo 5 ppm de TTAH.

A **Figura 35** mostra os diagramas de Nyquist para o cobre na ausência de

inibidor (0 ppm) e na presença de 5 ppm de TTAH no  $E_{corr}$  para os tempos de (a) 1 h, (b) 7 dias, (c) 15 dias e (d) 21 dias, e que foram obtidos mantendo a mesma solução de eletrólito. De acordo com a interpretação clássica para esses fenômenos, o arco capacitivo em alta frequência é atribuído ao carregamento da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de cargas, conforme explicitado por Ribeiro *et al.* (2015).

**Figura 35** – Diagramas de Nyquist para o cobre em solução de 0 e 5 ppm no  $E_{corr}$  para os tempos de (a) 1 h, (b) 7 dias, (c) 15 dias e (d) 21 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor

Esses diagramas (**Figura 35**) evidenciam arcos de impedância achatados, característicos de estudos com inibidores de corrosão e com substancial mudança de formato na presença de 5 ppm de TTAH, demonstrando haver alteração do mecanismo

de dissolução do metal. Além disso, é possível verificar um aumento do arco de impedância em relação ao eletrólito contendo 5 ppm de TTAH, comparado à condição de 0 ppm. Observa-se ainda convergência nesse comportamento ao longo do tempo de exposição do substrato nos eletrólitos. Pode-se considerar que há a presença de arco capacitivo em altas frequências provenientes do filme do inibidor adsorvido, e outro oriundo das reações de transferência de carga em baixas frequências.

A aparência achatada do arco na ausência de TTAH na alta frequência foi atribuída por Deslouis *et al.* (1988b) a fenômenos de dispersão de constantes de tempo. Entretanto, Hernández *et al.* (2009) mostraram recentemente que uma contribuição de eletrodo poroso pode ser parcialmente responsável por esse achatamento, sendo que, em estudos anteriores, o modelo de eletrodo poroso já havia demonstrado ser válido para explicar o comportamento de EIE de eletrodos de cobre imersos em solução de HCl (BARCIA *et al.*, 2002).

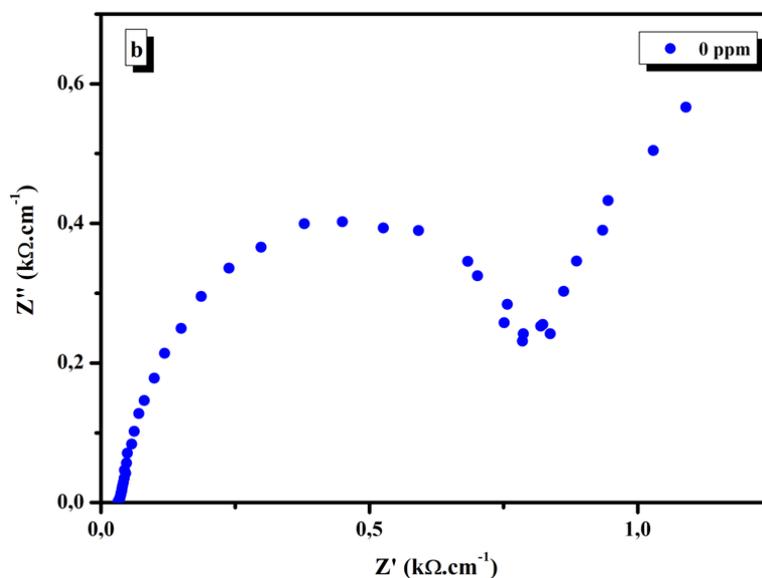
O tempo de imersão influencia na espessura da camada de produto de corrosão formada na superfície do cobre, composta por  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuCl}$ . Após 30 min de imersão, supõe-se que a camada de produtos de corrosão não está ainda em estado estacionário; portanto, os diagramas de impedância iniciais se caracterizam como um sistema que está em evolução (BARCIA *et al.*, 2002).

A hipótese levantada por Deslouis *et al.* (1988b) para explicar as diferenças nas representações encontradas entre os sistemas ao longo dos dias, quando observados os resultados da **Figura 35**, na qual se observam comportamentos distintos para a solução de 0 ppm, é que, devido ao elevado tempo de imersão em estado estacionário, a camada de  $\text{CuCl}$  já esteja recobrindo uma percentagem importante da superfície do eletrodo, fazendo com que a difusão do complexo formado pela reação da **Equação (4)** seja a etapa controladora da velocidade de reação.

É possível verificar, para todos os sistemas estudados, um arco capacitivo correspondente a um semicírculo não perfeito, sugerindo a presença de pelo menos duas constantes de tempo, uma correspondente à relaxação da dupla camada elétrica e outra à presença de um intermediário adsorvido, consonante com os resultados apurados e publicados por Polewska *et al.* (1999). As curvas de impedância para o meio sem TTAH (0 ppm), levantadas ao longo dos dias, apresentaram dispersão dos pontos experimentais que pode ser atribuída à velocidade de oxidação do cobre nesse potencial, e que foram igualmente observados por Feng *et al.* (2019).

Visando enriquecer e amplificar a observação do comportamento para o eletrólito sem inibidor, e que teve sua curva no diagrama de Nyquist da **Figura 35** com baixa expressividade devido à escala, encontra-se reportada na **Figura 36** a representação para a condição de imersão equivalente a 7 dias.

**Figura 36** – Diagrama de Nyquist para o cobre em solução de 0 ppm no  $E_{corr}$  para o tempo de 7 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor

Uma abordagem muito semelhante encontra-se descrita nos estudos publicados por Villamil *et al.* (2003), que consideram o comportamento demonstrado na **Figura 36** como sendo um *loop* capacitivo na faixa de frequência mais alta, seguida pela impedância de Warburg em valores de frequência mais baixos. Esse comportamento difusional pode ser atribuído ao processo catódico de redução do oxigênio.

Para a obtenção de valores atrelados aos parâmetros eletroquímicos, optou-se pela realização da projeção do arco capacitivo da **Figura 35b**, que corresponde ao tempo de exposição de 7 dias, para ambos eletrólitos. Essa predileção considerou o fato desse gráfico apresentar melhor configuração da curva do diagrama de Nyquist, sendo que os resultados encontrados estão descritos na **Tabela 11**.

**Tabela 11** – Parâmetros eletroquímicos obtidos por Nyquist para os eletrólitos contendo 0 e 5 ppm de TTAH.

[TTAH] (ppm)	$R_{ct}$ ( $k\Omega\text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_E$ (%)
0	1,09	291,4	-
5	29,46	215,2	96,30

Fonte: Elaborado pelo autor

Nota:  $R_{ct}$  - resistência de transferência de carga determinada na frequência de 10 mHz;  $C_{dl}$  - capacitância na frequência de 25,12 mHz para o eletrólito contendo 5 ppm de TTAH e de 0,501 Hz para o de 0 ppm

Do ponto de vista da configuração das curvas da **Figura 35**, pode-se que inferir que a presença de 5 ppm de TTAH, em estágio inicial, já aumenta os valores de  $Z_R$  no fechamento do arco, sugerindo uma superfície mais protegida. Tal comportamento é observado em todos os tempos de amostragem, sendo que esses aspectos foram igualmente identificados em estudos realizados por Feng *et al.* (2019).

Os resultados experimentais, reportados na **Tabela 11**, inferem de maneira geral que a adsorção de TTAH na superfície metálica promove a criação de uma película que

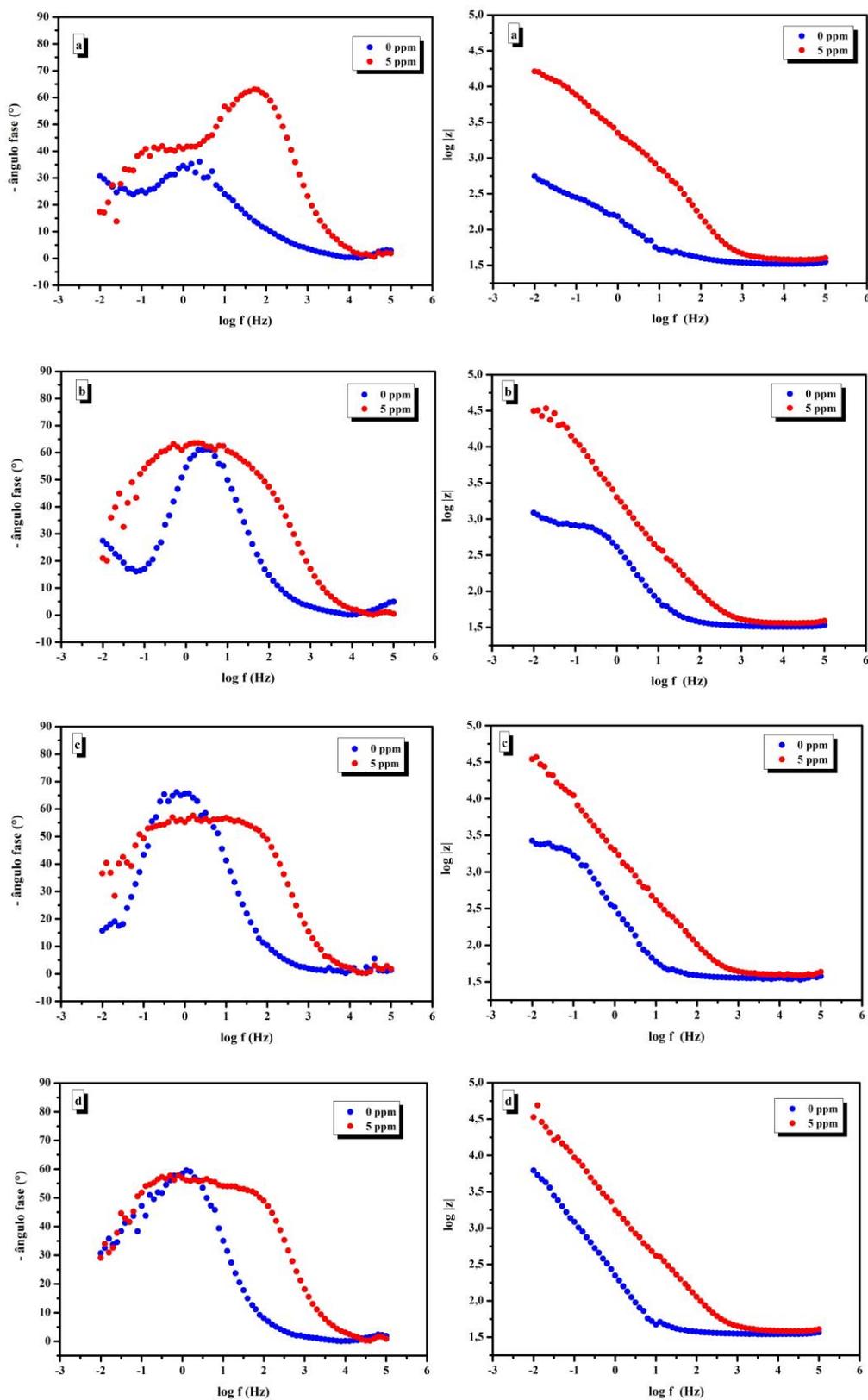
minimiza a ação do meio corrosivo. Dessa forma, maiores valores de  $R_{ct}$  e consequentemente menores valores para  $C_{dl}$  colaboram para uma maior eficiência de inibição da corrosão, visto que a barreira criada diminui a transferência de carga. Esses resultados são corroborados pelos estudos de Hernández *et al.* (2020) e Quraishi *et al.* (2020).

Outro estudo que reforça o aumento da eficácia do inibidor, através da avaliação do diagrama de Nyquist, foi idealizado por Saranya *et al.* (2016). Nele, os autores afirmam que o aumento do  $R_{ct}$ , em decorrência da adição de derivados de azois, provocou um aumento progressivo do diâmetro do semicírculo e uma diminuição dos valores de  $C_{dl}$ . Tal observação foi justificada pela formação de um filme protetor na superfície metálica, devido à substituição das moléculas de água pela adsorção das moléculas dos inibidores orgânicos que diminuiu a constante dielétrica local.

Na **Figura 37**, representativa dos diagramas de Bode, observam-se maiores valores de impedância com a inclusão do TTAH ao eletrólito em todas as soluções estudadas, aspectos que se assemelham aos oriundos do estudo Finšgar *et al.* (2010) que atribuíram esse comportamento à formação de um filme formado anticorrosivo.

Constata-se também que a presença do TTAH na solução tornou o ângulo de fases mais alargado para os tempos de 1 h e 7 dias (**Figuras 37a** e **37b**, respectivamente), aumentando também o seu valor. Isto indica uma adsorção mais efetiva de espécies inibitórias na superfície do substrato, de caráter químico, aumentando a espessura da dupla camada elétrica e retardando a evolução do processo corrosivo do cobre para essas condições (Babić *et al.*, 2000; Metikoš-huković *et al.*, 2000).

**Figura 37** – Diagramas de Bode para o cobre em solução de 0 e 5 ppm de TTAH para os tempos de (a) 1 h, (b) 7 dias, (c) 15 dias e (d) 21 dias de imersão em solução de HCl 0,1 M.



Fonte: Elaborado pelo autor

Dando continuidade à abordagem dos resultados da **Figura 37**, o aparecimento de uma constante de tempo caracterizada por alto valor de ângulo de fase em alta frequência neste gráfico, atrelada a seu deslocamento, para a presença de 5 ppm de TTAH, reforçam a incidência da existência de um filme adsorvido do inibidor sobre o metal.

Os diagramas que correlacionam os demais parâmetros apresentam, nas regiões de baixas frequências, um aumento no valor do módulo de impedância com o aumento da concentração do inibidor, o que confirma o efeito protetor do TTAH sobre o substrato de cobre, evidências reforçadas pelos resultados de Jafari *et al.* (2019) que, ao abordarem a proteção proporcionada por derivados de azois, se depararam com representações gráficas comportamentais semelhantes às obtidas neste trabalho.

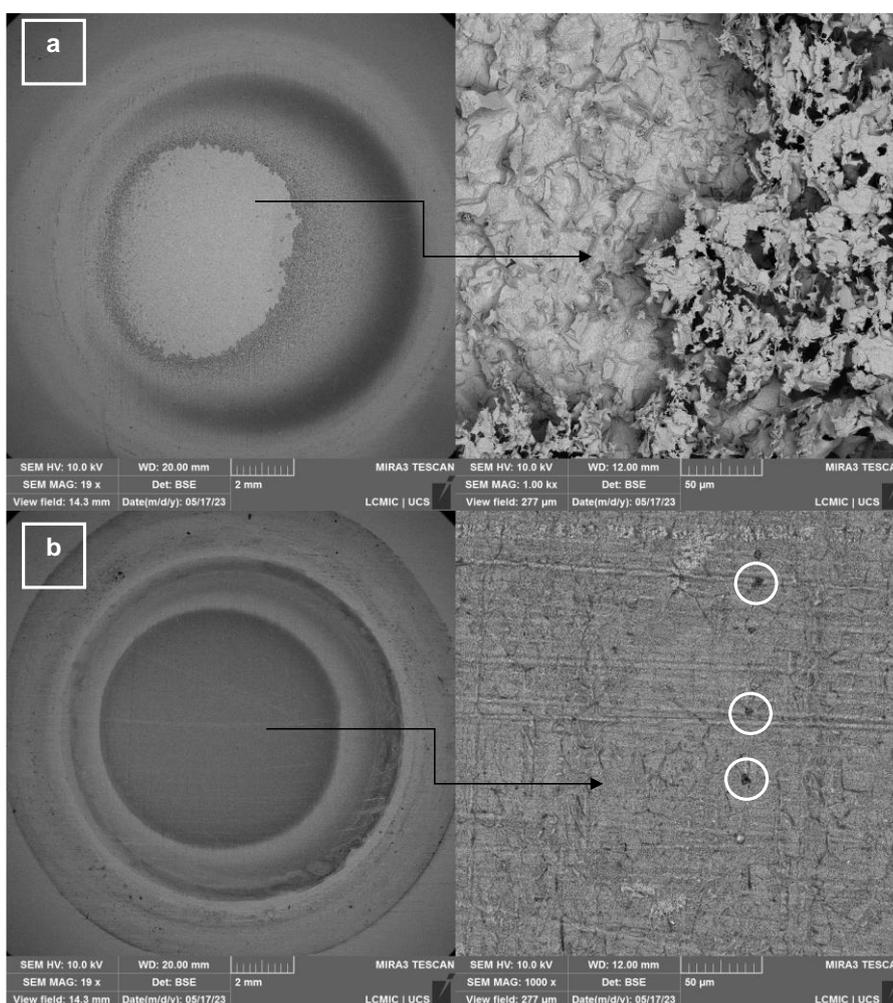
Em caráter complementar, os corpos de prova que estiveram em contato com os eletrólitos sem inibidor e contendo 5 ppm de TTAH, envolvidos no ensaio de impedância, após o período de 21 dias, foram avaliados por MEV-FEG e EDS. A **Figura 38** apresenta uma micrografia do substrato de cobre que se encontrava imerso nesses dois eletrólitos, destacando as regiões alvo de ataque de forma mais ampliada.

Como pode ser constatado na **Figura 38a**, a amostra se apresenta com topografia acidentada, ocasionada pela severidade da agressão, e com remoção significativa de material metálico em toda a superfície. É possível verificar também que a corrosão é generalizada, com diferentes graus de ataque, contribuindo para a formação de desníveis e degraus. Esses resultados são corroborados por Mo *et al.* (2015) que identificaram níveis de corrosão similares ao dos substratos de cobre, em contato com solução de HCl, em condições que muito se assemelham às adotadas nesse trabalho.

Ahmad *et al.* (2022) relataram igualmente em seu estudo que a superfície do cobre se apresenta relativamente rugosa, com furos profundos e trincas. Os mesmos

autores atribuem essa condição ao processo corrosivo sinérgico provocado pelo HCl ao cobre na ausência de um inibidor. Comportamento similar foi reportado por Simonović *et al.* (2020) que, ao observarem a superfície de cobre por MEV, constataram que a mesma foi fortemente danificada como resultado da presença de íons  $\text{Cl}^-$  na solução do eletrólito.

**Figura 38** – Micrografias eletrônicas de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo (a) 0 e (b) 5 ppm de TTAH



Fonte: Elaborado pelo autor

**Nota:** (a) Imagem MEV-FEG do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito de 0 ppm (magnificação de 19 ×) (à esquerda) e a mesma região (magnificação de 1000 ×) (à direita); (b) imagem de MEV-FEG do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito de 5 ppm (magnificação de 20 ×) (à esquerda) e a mesma região (magnificação de 1000 ×) (à direita).

Dentro dessa mesma perspectiva, a **Figura 38b** apresenta a micrografia de varredura da área exposta no ensaio de impedância para o substrato de cobre, em contato com o eletrólito contendo 5 ppm de TTAH, após um período de 21 dias. Claramente são identificadas alterações morfológicas com o incremento do inibidor, mas não se detectam zonas corroídas como as averiguadas na **Figura 38a**. Entretanto, percebe-se a incidência de alguns pontos mais escuros (aqui indicados por círculos brancos), de forma alinhada, que podem ser indícios de pites, como já verificado no ensaio de PM.

Embora esteja reportada a sua existência, é notável a incidência do TTAH sobre a superfície, agindo como uma barreira de proteção, formando uma camada seca no substrato, inclusive revelando as linhas formadas, devido ao lixamento prévio da placa, indícios que reforçam a atuação do TTAH como inibidor de corrosão.

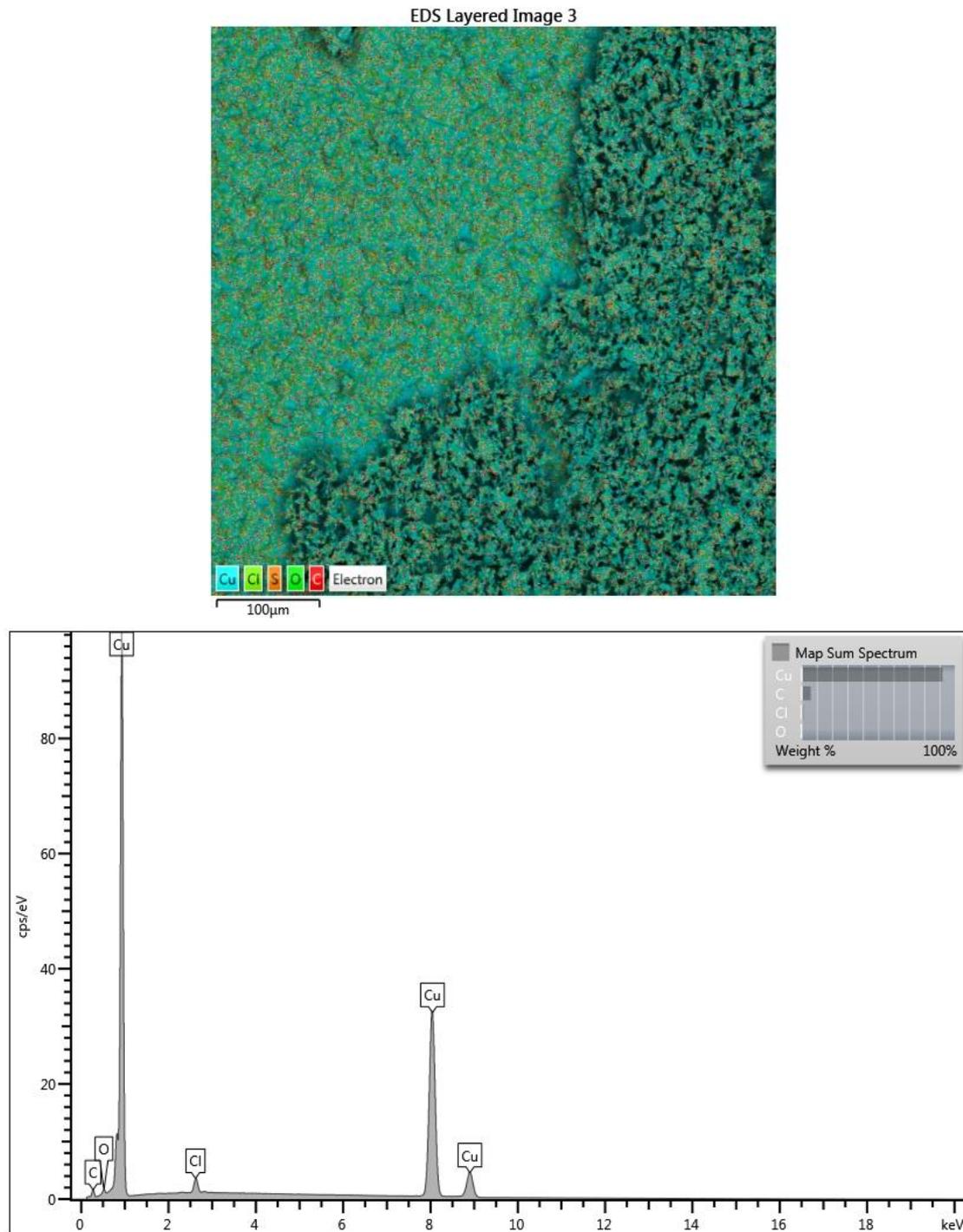
O estudo publicado por Chen *et al.* (2012) revela a presença protetiva de um derivado de azol sobre a superfície do cobre, após o processo de corrosão. Tal comportamento pode ser atribuído à facilidade de remoção dos produtos de corrosão das zonas do metal, e a posterior interação química para a formação de uma camada monomolecular de filme protetivo.

Dentro desta mesma linha de abordagem, outro estudo, de Khan *et al.* (2015), deparou-se com uma boa cobertura de filme formada sobre a superfície de cobre, reduzindo o ataque corrosivo, ao testar derivados de azois em diferentes concentrações em meio ácido. A presença de complexos formados na superfície de cobre, após ataque ácido, com a adoção de inibidores derivados de azois, foi comprovada por Albini *et al.* (2018) por EDS.

Com o intuito de compreender melhor a formação da camada pelo inibidor, as

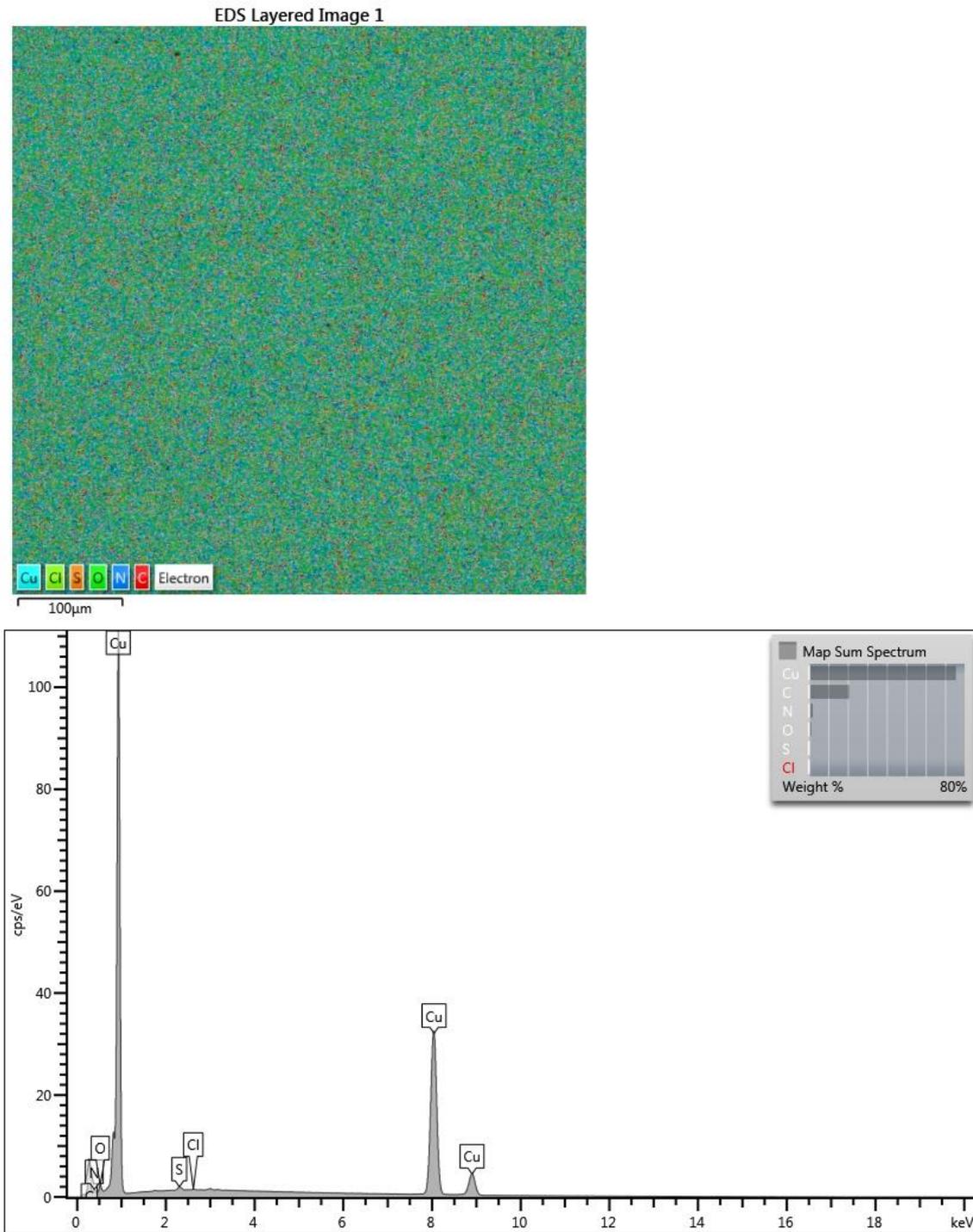
mesmas amostras avaliadas por MEV-FEG foram caracterizadas pela técnica de EDS, sendo que os resultados obtidos são apresentados nas **Figuras 39 e 40**.

**Figura 39** – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo 0 ppm de TTAH (magnificação de 250 ×) (acima) e espectro de EDS (abaixo)



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 40** – Micrografia eletrônica de varredura do substrato de cobre comercial em contato com o eletrólito contendo 5 ppm de TTAH (magnificação de 250 ×) (acima) e espectro de EDS (abaixo)



Fonte: Elaborado pelo autor

De modo geral, apenas os sinais inerentes aos elementos C, O, Cl e Cu foram detectados. O sinal de C pode ter correlação com uma possível contaminação, devido à

polimerização de hidrocarbonetos (óleo da bomba de vácuo) pelo feixe de elétrons presentes na superfície da amostra. O sinal de Cl, por sua vez, está atrelado aos íons  $\text{Cl}^-$  do eletrólito. A presença de O já era esperada, devido à incidência de óxidos que ainda podem estar adsorvidos superficialmente no substrato de cobre.

Esses resultados são corroborados por Jmiai *et al.* (2021) que em seu estudo, envolvendo a corrosão de cobre na presença de HCl, detectaram igualmente sinais para Cu, Cl e O. Outros estudos, como aqueles publicados por Shah *et al.* (2011), detalham que a superfície do cobre, após ataque em solução de HCl e na ausência do inibidor, apresentava-se muito áspera e severamente danificada, tendo sido verificado no espectro de EDS somente picos de Cu, Cl e O. Além disso, Mabrouir *et al.* (2004) obtiveram igualmente, e em condições muito semelhantes a deste trabalho, espectros de EDS com somente sinais de Cu, O e Cl, e que foram associados a de óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ ) e  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Por fim, Oguike *et al.* (2020) constataram que a camada de produtos de corrosão na superfície de amostras de cobre, na presença de solução de HCl, também apresentava sinais relativos aos elementos O, Cl e Cu e que eram predominantemente constituídas por  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Os resultados apresentados na **Figura 40** podem indicar a formação de um filme adsorvido de TTAH na superfície do substrato, pois além dos elementos reportados na **Figura 39**, tem-se a presença de N, elemento que caracteriza a molécula de TTAH, mesmo com sinal pouco expressivo, sendo um indício da presença do inibidor.

Outro aspecto a se considerar aqui, é a redução mesmo que sutil do Cl, podendo-se inferir que a presença do TTAH pode levar a um atraso na ação de substâncias corrosivas, reduzindo a densidade numérica de sítios adsorventes na superfície. É possível deduzir que esse filme apresenta alta aderência, visto que se observou, a olho nu, que não há deslocamento do substrato. Outro fator que pode contribuir para essa

condição é a capacidade do TTAH formar compostos insolúveis, aspecto coerente com os resultados experimentais reportados neste trabalho. Liu *et al.* (2011), ao estudarem a inibição de um derivado de azol na proteção do cobre em meio ácido, constataram com a técnica de EDS a redução de um dos produtos de corrosão e a presença de N no espectro, atribuindo tal condição à adsorção do inibidor sobre o cobre.

Ainda, nesse contexto, Fathabadi *et al.* (2021), ao caracterizarem a superfície de um aço corroído por um eletrólito formado por HCl e inibido com TTAH, por meio da técnica de EDS, identificaram um pico adicional e característico de N (em 0,392 KeV), sendo proveniente do TTAH, o que confirma que as moléculas do inibidor são adsorvidas na superfície do aço. Esses autores atribuíram o aumento da concentração de TTAH ao aumento da intensidade do pico N, enquanto a intensidade do pico de Cl (em 2,622 KeV) diminuiu no mesmo tempo, confirmando o retardo no processo oxidativo.

Essas constatações são corroboradas por Quraishi *et al.* (2020), que afirmam que o TTAH suprimiu o ataque corrosivo ao cobre com sucesso, proporcionando uma superfície menos danificada, indicando a criação de uma barreira física de moléculas adsorvidas entre o metal e o ambiente corrosivo. De acordo com a análise de EDS realizada, um pico extra de N também foi detectado, indicando um forte indício da eficácia do TTAH como inibidor de corrosão.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a ação inibidora de um produto comercial formulado à base de TTAH, em diferentes concentrações, sobre substratos de cobre expostos em meio de HCl 0,1 M. De modo geral, o TTAH mostrou-se eficiente na proteção contra a corrosão do metal, revelando seu potencial como agente protetivo e retardando as reações de oxidação indesejadas.

Para a realização da pesquisa apresentada neste trabalho, optou-se inicialmente em caracterizar, com a adoção de diversas técnicas, o substrato de cobre comercial que seria utilizado ao longo das demais avaliações e nos ensaios englobando o TTAH. Os resultados confirmaram tratar-se de uma liga de cobre comercial puro com denominações entre o UNS C10100 e o C13000.

No que se refere aos ensaios de perda de massa, os resultados indicaram boa perspectiva de proteção, embora tenham sido detectados alguns pontos de corrosão localizada na superfície do substrato de cobre.

Por meio dos ensaios eletroquímicos, o TTAH apresentou-se como um promissor agente protetivo, tendo atuado com maior predomínio na inibição da reação anódica, aspecto atrelado aos resultados das curvas de polarização. Além disso, foi demonstrado que na região de Tafel, o filme inibidor em meio de TTAH obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. A energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G^0_{ads}$ ) resultante foi igual a  $-37,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que a interação entre o inibidor e a superfície do substrato de cobre é química.

Ainda, foi possível inferir que o mecanismo envolvido no processo de inibição, proporcionado pelo TTAH, levaria a uma redução na dissolução metálica sobre a superfície, devido à quimissorção. A inibição pela adsorção do TTAH sobre a superfície

metálica é corroborada pelos resultados experimentais apresentados, tais como o pouco deslocamento do  $E_{corr}$  e a forte inibição da polarização anódica.

O comportamento observado nos resultados de impedância eletroquímica, para todas as condições de exposição estudadas, projeta um aumento do arco capacitivo e valores mais elevados do módulo da impedância, o que aponta indícios que reforçam as propriedades inibidoras do TTAH.

Verificou-se também, por meio das técnicas de MEV-FEG e EDS, a presença de um filme protetivo sobre a superfície do cobre, sendo que diferenças morfológicas significativas entre os eletrólitos sem inibidor e na presença de 5 ppm de TTAH foram observadas. A identificação do elemento N sobre o substrato reforça igualmente a formação e a adesão da película de proteção.

No geral, os estudos desenvolvidos neste trabalho demonstraram consonância entre os dados obtidos por medidas experimentais, especialmente por espectroscopia de impedância eletroquímica, isotermas de adsorção, MEV-FEG e EDS. Todas as técnicas empregadas reforçam o caráter de inibidor de corrosão do TTAH, na proteção do substrato de cobre, em presença de um eletrólito ácido.

Os resultados preliminares apontaram uma correlação entre o aumento do fator de eficiência de inibição ao acréscimo do teor do TTAH; entretanto, uma das premissas desta pesquisa foi simular o desempenho do TTAH, com variação da sua concentração, o que permitiu assegurar uma atuação muito favorável e satisfatória na menor concentração (5 ppm), o que possibilita maior exploração comercial, com o estabelecimento de um programa de dosagens mais otimizado e atrativo financeiramente.

Por fim, a análise conjunta de todos os resultados apresentados demonstrou a capacidade de substituir-se os produtos derivados de cromato, nitritos e BTAH, pelo

TTAH que é bem menos tóxico.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- a) empregar outros inibidores orgânicos e eletrólitos, visando promover uma maior eficiência nas mais baixas concentrações estudadas;
- b) estudar a atuação do TTHA em meios alcalinos e com variação de temperatura, com o objetivo de verificar a sua integridade e seu comportamento;
- c) adotar o emprego de circuitos equivalentes, a partir dos resultados da EIE, no sentido de aprofundar o entendimento do mecanismo envolvido no processo corrosivo do substrato;
- d) simular condições dinâmicas para os ensaios de polarização e com a utilização de água industrial.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, M. *et al.* Gravimetric and electrochemical statistical optimizations for improving copper corrosion resistance in hydrochloric acid using thiosemicarbazone-linked 3-acetylpyridine†† Electronic supplementary information (ESI) available. **RSC Advances**, v. 12, n. 43, p. 27793-27808, 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1039/d2ra05192c>>

AHROR O'G'LI, Niyozov Sobir; FAYZULLO O'G'LI, Fatilloyev Shamshod; HOSHIM O'G'LI, Bafoev Abduhamid. Non-Ferrous Metals and Their Alloys New Innovative Technologies in Production of Non-Ferrous Metals. **Neo SciencePeer Reviewed Journal**, 2022. Disponível em: < <https://www.neojournals.com/index.php/nsprj/article/view/31/29>>

ALBINI, Monica *et al.* Comparison of a bio-based corrosion inhibitor versus benzotriazole on corroded copper surfaces. **Corrosion science**, v. 143, p. 84-92, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.020>>

ALIOFKHAZRAEI, M. **Developments in Corrosion Protection**. [S. l.]: INTECH, 2014. E- book.

ALMEIDA, C. C. de. **Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020**. 2012. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12760/1/AvaliacaoInibidoresVerdes\\_Almeida\\_2012.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12760/1/AvaliacaoInibidoresVerdes_Almeida_2012.pdf)>

ALONSO, N. Corrosão em Trocadores de Calor de Cobre e suas Ligas. **3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção - ABRACO**, Rio de Janeiro, 1989.

AMINI, M.; TOORANI, M.; ROUHAGHDAM, A. Sabour. Corrosion of Copper in 0.1 M Hydrochloric Acid Solution with Benzotriazole as Corrosion Inhibitor. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 56, p. 803-815, 2020. Disponível em: <[http:// https://doi.org/10.1134/S2070205120040048](https://doi.org/10.1134/S2070205120040048)>

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.molliq.2016.02.059>>

ANDRADE, L. F. **Determinação espectrofotométrica e degradação fotoeletrocatalítica do benzotriazol**. Monografia – Programa de Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2014. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/handle/1/1889>>

ANTONIJEVIC, M. M. *et al.* The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole. **International Journal of**

**Electrochemical Science**, v. 4, p. 962-979, 2009. Disponível em: <<http://electrochemsci.org/papers/vol4/4070962.pdf>>

ARANCIBIA, A. *et al.* 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**, v. 10, n. 11, p. 894-904, 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0014-x>>

ARANHA, Hernani. **O benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão do aço inoxidável tipo 304 imerso em banhos de decapagem ácido**. 1994. Dissertação (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1994. Disponível em: < [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-21122015-145730/publico/Hernani\\_Aranha\\_Mestrado.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-21122015-145730/publico/Hernani_Aranha_Mestrado.pdf)>

ARELLANES-LOZADA, P. *et al.* Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 265, p. 151– 163, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.153>>

ARIELY, S.; KHENTOV, A. Erosion corrosion of pump impeller of cyclic cooling water system. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, n. 6, p. 925-932, 2006. Disponível em: < <https://doi:10.1016/j.engfailanal.2005.07.012>>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 6507-1/08. Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers e Conversões**. 2008.

ASTM E3-11 (2017) E1. **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

ASTM E407-07 (2015) E1. **Standard practice for microetching metals and alloys**. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Atkins, física-química. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1. ISBN 978-85- 216-1600-9.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Atkins, física-química. Rio de Janeiro: LTC, 2008 . v. 2. ISBN 978- 85-216-1601-6.

BABIĆ, R.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. Spectroelectrochemical studies of protective surface films against copper corrosion. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 1, p. 88-94, 2000. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00718-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00718-X)>

BAHADORI, Sh Ranjbar; DEGHANI, K.; BAKHSHANDEH, F. Microstructural homogenization of ECAPed copper through post-rolling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 588, p. 260-264, 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.039>>

BAILEY, G.L. Copper-Nickel-Iron Alloys Resistant to Sea-Water Corrosion. **The Journal of The Institute of Metals**, London, p. 243-292, July 1951.

BARBOSA, CÁSSIO. Metais não ferrosos e suas ligas: microestrutura, propriedades e aplicações. **Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda**, 2014.

BARCIA, O E.; D'ELIA, E.; FRATEUR, I.; MATTOS, O. R.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. **Electrochimica Acta**, Vol. 47, n.13-14, p. 2109-2116, 2002. Disponível em:< [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00081-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00081-6)>

BELTOFT, V. **Benzotriazole and Tolyltriazole: Evaluation of health hazards and proposal of health-based quality criteria for soil and drinking water**. Copenhagen: Danish Ministry of Environmental Protection Agency, 2013, p. 28, ISBN 9788793026810.

BERGMAN, Theodore L.; LAVINE, Adrienne S.; QUEIROZ, Eduardo Mach. **Fundamentos de Transferência de Calor E de Massa**. Grupo Gen-LTC, 2000.

BITTER, J. G. A. A study of erosion phenomena I e II. **Wear**, n. 6, p. 5-21 e p. 169-190, 1963. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(63\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(63)90003-6)> e <[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(63\)90073-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(63)90073-5)>

BOUKLAH, M. *et al.* Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 48, n. 9, p. 2831–2842, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.019>>

BRADFORD, S. A. **Corrosion Control**, CASTI Publishing Inc., Van Nostrand Reinhold, 1992.

BRAGA JR, B.P.F. et al - **Introdução Engenharia Ambiental** - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, EPUSP, 1994.

BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de Metais não Ferrosas**. São Paulo: Editora Unicamp, 1992.

BRESCIANI FILHO, E; GOMES, M. R. **Propriedades e Usos de Metais não Ferrosos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1987.

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. 2005. Dissertação (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Disponível em:<<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2005/71--62/file>>

CARDOSO, S. P. *et al.* Avaliação de Indicadores de Uso Diverso como Inibidores de Corrosão. **Química Nova**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005. Disponível em:<<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500004>>

CASTELLAN, Gilbert William. **Fundamentos de físico-química**. Livros técnicos e científicos, 1995.

CHAITRA, T.K.; MOHANA, K.N.S.; TANDON, H.C. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1026-1038, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.031>>

CHEN, Zhenyu *et al.* Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, v. 65, p. 214-222, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.019>>

CORNWELL, F. J.; WILDSMITH, G.; GILBERT, P. T. Pitting corrosion in copper tubes in cold water service. **British Corrosion Journal**, v. 8, n. 5, p. 202-209, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/000705973798321973>>

CORRÊA, E. C. S. **Aspectos do Encruamento de Metais Previamente Deformados a Frio**. 2004. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia – UFMG, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUDB-8DNLDT>>

CUNHA, M. T. da. **Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e toliltriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. 2003. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP, 2003. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-02022018-104217/en.php>>

CUSTÓDIO J.V.; SÍLVIA, M.L.; AGOSTINHO, ALDA M.P. SIMÕES, Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel, **Electrochimica Acta**, v. 55, n.20, p. 5523- 5531, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.072>>

DA CUNHA, M. T. *et al.* Electrochemical studies of the interface Fe/0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the presence of benzotriazole and tolyltriazole. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 2-3, p. 469-473, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.025>>

DANTAS, E. **Geração de vapor e água de refrigeração, falhas–tratamentos–limpeza química**. Rio de Janeiro: Ecolab, 1988.

DESLOUIS, C.; MATTOS, O.R.; MUSIANI, M.M.; TRIBOLLET, B. Comments on mechanisms of copper electrodisolution in chloride media, **Electrochimica Acta**, Vol.38, n. 18, p. 2781-2783, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85099-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85099-K)>

DESLOUIS, C.; TRIBOLLET, B.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, **Journal of Applied Electrochemistry**, Vol. 18, n.3, 374-384, 1988a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01093751>>

\_\_\_\_\_, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n.3, p.384-393, 1988b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01093752>>

DÖNER, A. *et al.* Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 2902–2913, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>>

DÖNER, A.; KARDAŞ, G. N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 12, p. 4223–4232, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.032>>

EL IBRAHIMI, Brahim; GUO, Lei. Azole-based compounds as corrosion inhibitors for metallic materials. **Azoles-Synthesis, Properties, Applications and Perspectives**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.93040>>

ELBEGHITI, M.; KARZAZI, Y.; DAFALI, A.; HAMMOUTI, B.; BENTISS, F.; OBOT, I.B.; BAHADUR, I.; EBENSO, E.E. Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulations studies of 3,5-disubstitued-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 281-293, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.076>>

ESTEVES, F.A.; Barbosa, F.A.R. Eutrofização Artificial: A Doença dos Lagos. **Revista Ciência Hoje**, V.5, 1986.

EVANS, Ulick R. **The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications**, E. Arnold, 1960.

FATHABADI, H. E.; GHORBANI, M.; GHARTAVOL, H. Mokarami. Corrosion inhibition of mild steel with tolyltriazole. **Materials Research**, v. 24, 2021. Disponível em:<<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0395>>

FATEH, Amin; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 481-544, 2020. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>>

FENG, L. *et al.* Synergistic corrosion inhibition effect of thiazolyl-based ionic liquids between anions and cations for copper in HCl solution. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 483, p. 901– 911, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.299>>

FENG, Li *et al.* Self-assembly of new O-and S-heterocycle-based protective layers for copper in acid solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 8, p. 4592-4601, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9CP06910K>>

FERREIRA, P. A., MOTA, C. V. **Gerenciamento da Corrosão em Dutos: Corrosão Interna em Dutos de Óleo, Gás e Derivados**, Apostila, 1998

FERREIRA, P. F. O. **Estudo de inibidores comerciais e corrosão para o aumento da vida útil de materiais metálicos**. 2018. Monografia - Programa de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018. Disponível em: <[https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/38807/1/2018\\_tcc\\_pfoferreira.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/38807/1/2018_tcc_pfoferreira.pdf)>

FINŠGAR, Matjaž; MILOŠEV, Ingrid. Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: a review. **Corrosion science**, v. 52, n. 9, p. 2737-2749, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>>

FINNIE, I. Erosion of surfaces by solid particles. **Wear**, n. 3, p. 87-103, 1960. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(60\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90055-7)>

FINNIE, I. The mechanisms of erosive wear in ductile metals. **Corrosion-erosion behavior of materials**, p. 118-126, 1980.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1987. p. 31-115.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto**. 2005. Dissertação (mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/34720>>

FRIGNANI, A. *et al.* 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, n. 6, p. 1205-1215, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00191-7)>

GARCIA, L. P.; SANTOS, A. R. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás. **1 EPG**, v. 2, n. 1, p. 33, 2013.

GARCIA, P. C. S. Tratamento de Água de Resfriamento, **Beltz Dearborn Gerência de Marketing**, 1997.

GENTIL, V., **Corrosão**, 2 ed, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1987.

GENTIL, V., **Corrosão**, 5 ed, Rio de Janeiro: LTC Editora S.A, 2007.

GOMES, J. A. C. P., FREITAS, D. S., SOUZA, E. A. et. al., Tecnologias de Controle de Corrosão em Sistemas de Climatização de Instalações Aeroportuárias. In: Júnior, W. C. S., Ribeiro, E. N. (eds), **Uso Eficiente da Água em Aeroportos**, 1 ed., capítulo 7, São Carlos, SP, Editora Rima, 2011.

GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n- feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico**. 1996. Dissertação (doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HANDBOOK, A. S. M. Metallography and microstructures. **Edited by GF Vander Voort, ASM Intenational**, v. 9, 2004.

HANDBOOK, A. S. M. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. **ASM Intenational**, v. 2, 1990.

HEGAZY, M.A. Novel cationic surfactant based on triazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 227-236, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.042>>

HERNÁNDEZ, R. B. P.; PÁSZTI, Z.; DE MELO, H.G.; AOKI, I.V. Chemical characterization and anticorrosion properties of corrosion products formed on pure copper in synthetic rainwater of Rio de Janeiro and São Paulo, **Corrosion Science**, Vol. 52, n. 3, p. 826-837, March 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1149/MA2009-02/16/1681>>

HERNÁNDEZ, H. Herrera *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, p. 137-144, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94470>>

HILL, C. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. New York: John Wiley and Sons, 1977

HSIEH, Ming-Kai; DZOMBAK, David A.; VIDIC, Radisav D. Effect of tolyltriazole on the corrosion protection of copper against ammonia and disinfectants in cooling systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7313-7322, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie100384d>>

JAFARI, Hojat; AKBARZADE, Kazem; DANAEE, Iman. Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives. **Arabian journal of chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1387-1394, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.018>>

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Ciência Moderna, 2008.

JMIAI, A. *et al.* A new trend in corrosion protection of copper in acidic medium by using Jujube shell extract as an effective green and environmentally safe corrosion inhibitor: Experimental, quantum chemistry approach and Monte Carlo simulation study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, p. 114509, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114509>>

KANDEMIRLI, Fatma; SAGDINC, Seda. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. **Corrosion science**, v. 49, n. 5, p. 2118-2130, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.026>>

KHAN, Parook Feroz *et al.* Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 10-19, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.005>>

KONEČNÁ, Radomila; FINTOVÁ, Stanislava. Copper and copper alloys: casting, classification and characteristic microstructures. **Copper alloys-early applications and current performance-enhancing processes**, p. 3-30, 2012.

KOVAČEVIĆ, Nataša; KOKALJ, Anton. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 1, p. 331-339, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.030>>

KR. SAHA, S. *et al.* Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 18, n. 27, p. 17898–17911, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6CP01993E>>

LASCHUK, Nadia O.; EASTON, E. Bradley; ZENKINA, Olena V. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. **RSC advances**, v. 11, n. 45, p. 27925-27936, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D1RA03785D>>

LEBRINI, Mounim *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel. **Applied surface science**, v. 257, n. 8, p. 3383-3387, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.029>>

LIU, S. *et al.* Corrosion inhibition of copper in tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole. **Materials and Corrosion**, v. 62, n. 1, p. 47-52, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/maco.200905494>>

LOKESH, S. V.; SATPATI, A. K.; SHERIGARA, B. S. Electrochemical behavior of 1, 2, 4-triazole and benzotriazole at glassy carbon electrode in acidic media. **The Open Electrochemistry Journal**, v. 2, n. 1, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.2174/1876505X01002010015>>

LOO, B. H.; IBRAHIM, A.; EMERSON, M. T. Analysis of surface coverage of benzotriazole and 6-tolyltriazole mixtures on copper electrodes from surface-enhanced Raman spectra. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 3-4, p. 449-454, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00058-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00058-X)>

LU, K. The future of metals. **Science**, v. 328, n. 5976, p. 319-320, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1185866>>

MABROUR, J. *et al.* Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions. **Corrosion science**, v. 46, n. 8, p. 1833-1847, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.022>>

MAINIER, F. B. Material do curso Corrosão e Inibidores. In: **Instituto Brasileiro de Petróleo**, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MAINIER, F. B.; LETA, F. R. O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. In: **Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia**. 2001.

MANSFELD, F. **Corrosion Mechanisms**. New York: Marcel Dekker, 1987. p. 85-118.

MASEL, R. I.; **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**, John Wiley & Sons, New York, 1996.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 12, A Century of Tafel's Equation: A Commemorative Issue of Corrosion Science, p. 3202–3215, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>>

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 2010. E-book.

MCQUARRIE, Donald Allan; SIMON, John Douglas. **Physical chemistry: a molecular approach**. Sausalito, CA: University science books, 1997.

MELANI, Letícia Bittencourt; STRÖHER, Gylles Ricardo; STRÖHER, Gisely Luzia. Estudo comparativo das Isotermas de Langmuir e Freundlich em carvão de casca de coco verde com carvão comercial ativado. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 22840-22851, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-142>>

MERT, B.D.; MERT, M.E.; KARDAS, G.; YAZICI, B. Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4265-4272, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.038>>

METIKOŠ-HUKOVIĆ, Mirjana; BABIĆ, Ranko; PAIĆ, Ivona. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor. **Journal of applied Electrochemistry**, v. 30, p. 617-624, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1003956102631>>

MIGAHED, M. A. *et al.* Synthesis of some novel nonionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 149-160, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.006>>

MIGAHED, M. A. *et al.* Synthesis, characterization of some ethoxylated tolyltriazole derivatives and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for Cu-10Al alloy in seawater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 3741-3752, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.020>>

MISRA, A.; FINNIE, I. Correlations between two-body and three-body abrasion and erosion of metals. **Wear**, n. 68, p. 33-39, 1981. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(81\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90017-X)>

MO, Shi *et al.* Insights into the corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solution by self-assembled films of 4-octylphenol. **RSC advances**, v. 5, n. 110, p. 90542-90549, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5RA13074C>>

MORI G.; SCHERER, D.; SCHWENTENWEIN, S.; WARBICHLER, P. Intergranular stress corrosion cracking of copper in nitrite solutions. **Corrosion Science**, n. 47, p. 2099-2124, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.024>>

NADY, H. *et al.* Corrosion control of Cu-10Al-10Ni and Cu-10Al-10Zn alloys in seawater environment by some ethoxylated tolyltriazole derivatives. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 231, n. 6, p. 1179-1209, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/zpch-2016-0886>>

NASCIMENTO, Ivaldo de Assis do; NASCIMENTO, Assis Moura; BAPTÍSTA, André Luís de Brito; BAPTISTA, Leandro André Chaves; SILVEIRA, Rosa Maria Sales da. O método de preparação automática de amostras metalográficas de cobre e suas ligas utilizadas na produção de tubos trabalhados e fundidos: uma ferramenta para garantir produção, qualidade e reprodutibilidade nas análises por microscopia óptica, p. 3042-3052. In: **68 ° Congresso da ABM**, São Paulo, 2013. ISSN: 2594-5327. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5151/2594-5327-23366>>

NÓBREGA, A. C. V., SILVA, D. R., BARBOSA, A. F., PIMENTA, G. S. Proposta de um plano de monitoramento e controle de corrosão para dutos de transporte. In: **6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**. Salvador-Bahia, 2002.

NOTOYA, T.; POLING, G. W. Benzotriazole and tolyltriazole as corrosion inhibitors for copper and brasses. **Corrosion Engineering**, v. 30, n. 7, p. 381-389, 1981. Disponível em: <[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/30/7/30\\_7\\_381/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/30/7/30_7_381/_pdf)>

OGUIKE, Raphael S. *et al.* Computational Stimulation and Experimental Study on Corrosion Inhibition Qualities of Emilia sonchifolia Leaf Extract for Copper (CU131729) in Hydrochloric Acid. **Computational Chemistry**, v. 9, n. 01, p. 18, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.4236/cc.2021.91002>>

OHBA, M.; KAJIMOTO, Z. P. Estudos Sobre Corrosão em Tubos de Cobre de Água Quente e Fria. **1º Congresso Brasileiro de Corrosão - ABRACO**, Rio de Janeiro, 1991.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PARVIZI, M.S.; ALADJEM, A.; CASTLE, J.E. Behaviour of 90-10 cupronickel in sea water. **International Materials Reviews**, v. 33, n. 4, p. 169-200. 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.169>>

PEREZ, N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

POLEWSKA, W.; VOGT, M.R.; MAGNUSSEN, O.M. e BEHM, R.J., “In Situ STM Study of Cu(111) Surface Structure and Corrosion in Pure and Benzotriazole-Containing Sulfuric Acid Solution”, **Journal Physical Chemistry B**, v.103, pp. 47, November 1999. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp9919031>>

POPOV, B. N.; **Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems**. Elsevier, 2015.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2.ed. Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers, Cap.4, 5, 12, 14,1974.

PUBCHEM. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>

QAFSAOUI, Wafaa *et al.* 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, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00486-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00486-3)>

QURAIISHI, Mumtaz A.; CHAUHAN, Dheeraj Singh; SAJI, Viswanathan S. **Heterocyclic organic corrosion inhibitors: principles and applications**. Elsevier, 2020. E-book.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 113-116, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>>

RAMESH, S.; RAJESWARI, S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 5, p. 811-820, 2004. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.035>>

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>>

ROUQUEROL, Jean *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 2013.

SAJI, V. S. A review on recent patent in corrosion inhibitor. **Recent Patents on Corrosion Science**, [S. l.], v. 2, p. 6–12, 2010. Disponível em: < <https://benthamopen.com/contents/pdf/RPTCS/RPTCS-2-6.pdf>>

SANCHEZ, S.R; SIMISON, S; MANFREDI, C. Selection of copper base alloys for use in polluted seawater. **Corrosion**, v. 43, n. 8, Aug. 1987. Disponível em: < <https://doi.org/10.5006/1.3583885>>

SARANYA, Jagadeesan *et al.* N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 42-52, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.096>>

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2012. E-book.

SAXENA, A. *et al.* Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 258, p. 89–97, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.104>>

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods**. CRC Press, 2010.

SIMONOVIĆ, Ana T. *et al.* Influence of 5-chlorobenzotriazole on inhibition of copper corrosion in acid rain solution. **ACS omega**, v. 5, n. 22, p. 12832-12841, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00553>>

SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A. Investigation of adsorption of isoniazid derivatives at mild steel/hydrochloric acid interface: Electrochemical and weight loss methods. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 123, n. 2, p. 666–677, 2010 b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.035>>

SHAH, Affaizza M. *et al.* Acid corrosion inhibition of copper by mangrove tannin. **Pigment & Resin Technology**, v. 40, n. 2, p. 118-122, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/03699421111113783>>

SHARMA, S. K. **Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011. E-book.

SHREIR, L.L. **Corrosion**. 2.ed. London: Newnes-Butterworths, 1977, v.1, p. 136-188.

SILVA, F. T. da. **Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio**. [S. l.], 2010. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/24014>>

SILVA, P.F. da. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálica**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 1991.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. ed. MacGrawHill, 2012.

SOUZA, E. A. **Avaliação De Inibidores De Corrosão Para Sistemas De Resfriamento Industrial Operando Com Ciclo Elevado De Concentração**. 2007. Dissertação (doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <[http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_m/EduardoAlencarDeSouza.pdf](http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/EduardoAlencarDeSouza.pdf)>

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 51, n. 3, p. 642–649, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>>

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1.ed. Ohio: ASM International, 2000, 487 p

STEWART, W.C.; LAQUE, F.L. Corrosion resisting characteristics of iron modified 90:10 cupronickel alloy. **Corrosion**, n. 8, p. 259-277, Aug. 1952. Disponível em: <<https://doi.org/10.5006/0010-9312-8.8.259>>

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting corrosion of metals**. Houston, Texas: NACE, 1986. p. 255-261.

TELLES, P.C.S. **Materiais para Equipamentos de Processo**, 2 ed, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1979.

TIAN, Y. *et al.* Role of Potassium Tolytriazole as an Inhibitor in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Based Slurry on Cu/Ru Patterned Wafer CMP. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 034006, 2022. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/ac5eac/meta>>

TILLY, G.P. A two-stage mechanism of ductile erosion. **Wear**, n. 23, p. 87-96, 1973. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(73\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(73)90044-6)>

TOMI, Ivan Hameed R.; AL-DARAJI, Ali HR; AZIZ, Sherien A. Synthesis, characterization, and study the inhibitory effect of thiazole and thiadiazole derivatives toward the corrosion of copper in acidic media. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 605-613, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15533174.2013.841226>>

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, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00124-X)>

TROCADORES DE CALOR, 2023. Disponível em: <<https://www.trocadordecalor.com.br/trocador-de-calor>>

TROMANS, D.; SILVA, J. C. Anodic Behavior of Copper in Chloride/Tolytriazole and Chloride/Benzotriazole Solutions. **CORROSION**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 16–25, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.5006/1.3280429>>

TROVATI, J. **Tratamento de água de resfriamento**. Industrias Corona. Araraquara, p. 89, 2004.

TUSSOLINI, Martha *et al.* Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. Rem: **Revista Escola de**

**Minas**, v. 60, p. 41-44, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0370-44672007000100006>>

UHLIG H.H.; REVIE, R.W. **Corrosion and Corrosion Control**. John Wiley & Sons, 1995.

VILLAMIL, Ruth Flávia Vera *et al.* 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, 2003. Disponível em <[http://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00347-4](http://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00347-4)>

WANG, C.; LI, F.; LI, Q.; WANG, L. Numerical and experimental studies of pure copper processed by a new severe plastic deformation method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 548, p. 19-26, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.055>>

WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. London, England: Van Nostrand Reinhold, 1970. E-book.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 3 ed. São Paulo: Edusp, 2003.

YILMAR, N.; FITOZ, A.; ERGUN, U.; EMREGUL, K.C. A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment. **Corrosion Science**, v.111, p. 110-120, 2016. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.002>>

YABUKI, A.; MURAKAMI, M. Critical ion concentration for pitting and general corrosion of copper. **Corrosion**, v. 63, n. 3, p. 249-257, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.5006/1.3278349>>

YAN, Yanhong *et al.* Corrosion inhibition of galvanized steel in NaCl solution by tolytriazole. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 32, p. 471-480, 2019. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1007/s40195-018-0777-6>>

YU, P. *et al.* Studies of benzotriazole and tolytriazole as inhibitors for copper corrosion in deionized water. **Corrosion**, v. 59, n. 4, p. 314-318, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5006/1.3277563>>

YÜCE, A. O.; SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G. Investigation of inhibition effect of rhodanine-N- acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 131, n. 3, p. 615–620, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>>

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, n. 46, p. 2853-2865, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.019>>

## ANEXO A

**PERFORMANCE DOS CORPOS DE PROVA IMERSOS NA SOLUÇÃO ÁCIDA (HCl 0,1 mol/L) – (0 ppm)**

DATA	CORPO DE PROVA	TEMPO DE IMERSÃO		PESAGEM		$\Delta M$ (g)	ÁREA EXPOSTA (mm <sup>2</sup> )	TC (mmpy)
		HORAS	DIAS	INICIAL (g)	FINAL (g)			
23/06/22 (1)	91	27,50	1,14583300	14,1235	14,1180	0,0055	3171,598	0,062068
	115			13,8735	13,8688	0,0047	3135,464	0,053651
24/06/22 (2)	33	50,65	2,11041670	13,2898	13,2798	0,0100	2983,245	0,065140
	114			13,5771	13,5676	0,0095	3083,943	0,059862
25/06/22 (3)	09	64,00	2,66667000	14,1610	14,1462	0,0148	2983,245	0,071751
	14			14,1020	14,0867	0,0153	3083,943	0,074184
27/06/22 (4)	67	118,43	4,93458333	14,2607	14,2364	0,0243	3191,865	0,063272
	76			14,3490	14,3252	0,0238	3208,691	0,061646
28/06/22 (5)	32	142,15	5,92291667	14,2832	14,2584	0,0248	3204,765	0,053582
	101			14,1032	14,0773	0,0259	3183,481	0,056333
29/06/22 (6)	59	163,70	6,82083330	14,3588	14,3283	0,0305	3220,003	0,056952
	85			13,4402	13,4148	0,0254	3017,624	0,050610
30/06/22 (7)	04	193,23	8,05125000	14,4177	14,3903	0,0274	3223,595	0,043296
	24			13,9462	13,9214	0,0248	3140,156	0,040229
01/07/22 (8)	42	217,33	9,05541667	14,4280	14,3989	0,0291	3228,399	0,040823
	52			14,1202	14,0929	0,0273	3176,477	0,038923
02/07/22 (9)	03	231,17	9,63208333	14,0886	14,0655	0,0231	3184,567	0,030885
	08			13,8475	13,8284	0,0191	3113,294	0,026121

<b>05/07/22</b> <b>(11)</b>	<b>25</b>	311,42	12,9758333	13,7898	13,7616	<b>0,0282</b>	3132,786	<b>0,028450</b>
	<b>121</b>			14,0332	14,0060	<b>0,0272</b>	3177,462	<b>0,027056</b>
<b>06/07/22</b> <b>(12)</b>	<b>12</b>	332,27	13,8445833	14,2815	14,2677	<b>0,0138</b>	3203,898	<b>0,012759</b>
	<b>77</b>			14,2453	14,2251	<b>0,0202</b>	3204,601	<b>0,018672</b>
<b>07/07/22</b> <b>(13)</b>	<b>18</b>	361,25	15,0520833	13,9738	13,9508	<b>0,0230</b>	3132,726	<b>0,020004</b>
	<b>29</b>			14,2558	14,2296	<b>0,0262</b>	3180,309	<b>0,022446</b>
<b>08/07/22</b> <b>(14)</b>	<b>26</b>	385,18	16,0491667	14,1764	14,1495	<b>0,0269</b>	3181,724	<b>0,021604</b>
	<b>103</b>			14,3682	14,3426	<b>0,0256</b>	3212,149	<b>0,020365</b>
<b>09/07/22</b> <b>(15)</b>	<b>06</b>	399,45	16,6437500	13,9429	13,9149	<b>0,0280</b>	3157,171	<b>0,021853</b>
	<b>69</b>			14,0822	14,0522	<b>0,0300</b>	3169,292	<b>0,023324</b>

**ANEXO B**

**PERFORMANCE DOS CORPOS DE PROVA IMERSOS NA SOLUÇÃO ÁCIDA + INIBIDOR (500 g/m<sup>3</sup>) / TOLILTRIAZOL (20 ppm)**

DATA	CORPO DE PROVA	TEMPO DE IMERSÃO		PESAGEM		ΔM (g)	ÁREA EXPOSTA (mm <sup>2</sup> )	TC (mmpy)
		HORAS	DIAS	INICIAL (g)	FINAL (g)			
23/06/22 (1)	07	27,50	1,14583300	13,7584	13,7612	-0,0028	3105,262	-0,032273
	51			14,0266	14,0294	-0,0028	3153,500	-0,031779
24/06/22 (2)	21	50,65	2,11041670	14,1060	14,1078	-0,0018	3214,200	-0,010883
	38			13,8256	13,8275	-0,0019	3133,855	-0,011782
25/06/22 (3)	36	64,00	2,66667000	13,8403	13,8427	-0,0024	3104,966	-0,011887
	70			14,4150	14,4168	-0,0018	3235,214	-0,008557
27/06/22 (4)	16	118,43	4,93458333	14,1766	14,1793	-0,0027	3191,865	-0,007034
	68			14,1401	14,1420	-0,0019	3208,691	-0,004947
28/06/22 (5)	64	142,15	5,92291667	14,2011	14,2021	-0,0010	3215,846	-0,002153
	119			13,9931	13,9948	-0,0017	3192,617	-0,003687
29/06/22 (6)	74	163,70	6,82083330	14,3113	14,3136	-0,0023	3202,086	-0,004319
	92			14,1173	14,1190	-0,0017	3177,298	-0,003217
30/06/22 (7)	57	193,23	8,05125000	14,1520	14,1521	-0,0001	3183,374	-0,000160
	79			13,9876	13,9878	-0,0002	3141,590	-0,000324
01/07/22 (8)	58	217,33	9,05541667	14,3682	14,3696	-0,0014	3242,781	-0,001955
	60			14,8158	14,8163	-0,0005	3303,327	-0,000685
02/07/22 (9)	20	231,17	9,63208333	13,2786	13,2796	-0,0010	3002,984	-0,001418
	30			14,5543	14,5556	-0,0013	3293,994	-0,001680

<b>05/07/22</b> <b>(11)</b>	<b>65</b>	311,42	12,9758333	14,2808	14,2809	<b>-0,0001</b>	3208,815	<b>-0,000098</b>
	<b>99</b>			14,0860	14,0862	<b>-0,0002</b>	3176,789	<b>-0,000199</b>
<b>06/07/22</b> <b>(12)</b>	<b>55</b>	332,27	13,8445833	14,3512	14,3540	<b>-0,0028</b>	3238,459	<b>-0,002561</b>
	<b>61</b>			14,3585	14,3638	<b>-0,0053</b>	3232,875	<b>-0,004856</b>
<b>07/07/22</b> <b>(13)</b>	<b>73</b>	361,25	15,0520833	14,0349	14,0356	<b>-0,0007</b>	3142,447	<b>-0,000607</b>
	<b>117</b>			14,0766	14,0772	<b>-0,0006</b>	3168,043	<b>-0,000516</b>
<b>08/07/22</b> <b>(14)</b>	<b>11</b>	385,18	16,0491667	14,0759	14,0775	<b>-0,0016</b>	3177,933	<b>-0,001287</b>
	<b>35</b>			13,8441	13,8444	<b>-0,0003</b>	3102,983	<b>-0,000247</b>
<b>09/07/22</b> <b>(15)</b>	<b>47</b>	399,45	16,6437500	14,0626	14,0668	<b>-0,0042</b>	3156,808	<b>-0,003278</b>
	<b>100</b>			14,3045	14,3091	<b>-0,0046</b>	3202,434	<b>-0,003539</b>

## ANEXO C

### PERFORMANCE DOS CORPOS DE PROVA IMERSOS NA SOLUÇÃO ÁCIDA + INIBIDOR (250 g/m<sup>3</sup>) / TOLILTRIAZOL (10 ppm)

DATA	CP	TEMPO DE IMERSÃO		PESAGEM		ΔM (g)	ÁREA EXPOSTA (mm <sup>2</sup> )	TC (mmpy)
		HORAS	DIAS	INICIAL (g)	FINAL (g)			
23/06/22 (1)	82	27,50	1,14583300	14,3560	14,3579	-0,0019	3268,318	-0,020807
	94			14,1574	14,1591	-0,0017	3190,615	-0,019070
24/06/22 (2)	113	50,65	2,11041670	13,9710	13,9713	-0,0003	3140,910	-0,001856
	118			13,8481	13,8485	-0,0004	3127,838	-0,002485
25/06/22 (3)	13	64,00	2,66667000	14,4195	14,4197	-0,0002	3237,813	-0,000950
	19			14,1321	14,1324	-0,0003	3122,164	-0,001478
27/06/22 (4)	05	118,43	4,93458333	13,9629	13,9630	-0,0001	3151,226	-0,000264
	112			14,2114	14,2116	-0,0002	3192,987	-0,000521
28/06/22 (5)	46	142,15	5,92291667	14,0187	14,0192	-0,0005	3142,781	-0,001102
	63			13,4620	13,4624	-0,0004	3023,076	-0,000916
29/06/22 (6)	62	163,70	6,82083330	13,7565	13,7562	0,0003	3103,101	0,000581
	106			14,1312	14,1310	0,0002	3175,670	0,000379
30/06/22 (7)	02	193,23	8,05125000	14,1278	14,1274	0,0004	3188,701	0,000639
	78			14,3216	14,3213	0,0003	3212,031	0,000476
01/07/22 (8)	54	217,33	9,05541667	14,0993	14,0983	0,0010	3165,931	0,001431
	90			14,0617	14,0605	0,0012	3171,438	0,001714
02/07/22	86	231,17	9,63208333	14,5055	13,2796	0,0021	3263,536	0,002740

(9)	98			14,3560	14,5556	0,0025	3211,238	0,003315
05/07/22 (11)	39 83	311,42	12,9758333	13,9702 14,4074	13,9656 14,4035	0,0046 0,0039	3135,061 3244,692	0,004637 0,003799
06/07/22 (12)	15 27	332,27	13,8445833	13,9675 13,8800	13,9633 13,8764	0,0042 0,0036	3157,901 3133,462	0,003940 0,003403
07/07/22 (13)	22 28	361,25	15,0520833	13,8926 14,0760	13,8855 14,0713	0,0071 0,0047	3144,288 3182,440	0,006152 0,004024
08/07/22 (14)	108 116	385,18	16,0491667	13,9075 14,1042	13,9020 14,1000	0,0055 0,0042	3131,275 3180,914	0,004488 0,003374
09/07/22 (15)	75 89	399,45	16,6437500	13,8500 14,4073	13,8444 14,4007	0,0056 0,0066	3102,838 3247,716	0,004447 0,005007

## ANEXO D

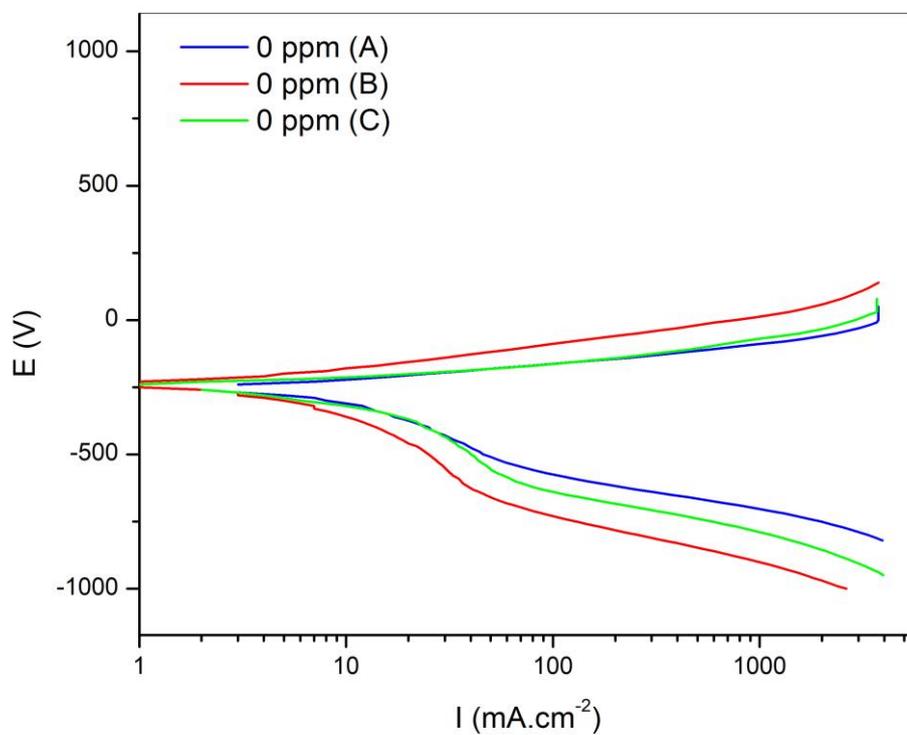
### PERFORMANCE DOS CORPOS DE PROVA IMERSOS NA SOLUÇÃO ÁCIDA + INIBIDOR (125 g/m<sup>3</sup>) / TOLILTRIAZOL 5 (ppm)

DATA	CORPO DE PROVA	TEMPO DE IMERSÃO		PESAGEM		ΔM (g)	ÁREA EXPOSTA (mm <sup>2</sup> )	TC (mmpy)
		HORAS	DIAS	INICIAL (g)	FINAL (g)			
23/06/22 (1)	84	27,50	1,14583300	14,1173	14,1184	-0,0011	3183,391	-0,012368
	120			14,1723	14,1726	-0,0003	3189,534	-0,003366
24/06/22 (2)	40	50,65	2,11041670	14,1492	14,1489	0,0003	3176,740	0,001835
	44			14,0908	14,0904	0,0004	3155,014	0,002464
25/06/22 (3)	23	64,00	2,66667000	14,0053	14,0048	0,0005	3162,305	0,002432
	43			14,0227	14,0223	0,0004	3164,871	0,001944
27/06/22 (4)	93	118,43	4,93458333	14,2487	14,2480	0,0007	3238,031	0,001797
	110			13,8335	13,8325	0,0010	3136,694	0,002650
28/06/22 (5)	87	142,15	5,92291667	13,7460	13,7450	0,0010	3115,164	0,002223
	111			14,0067	14,0051	0,0016	3164,314	0,003501
29/06/22 (6)	31	142,15	6,82083330	13,6062	13,6044	0,0018	3079,759	0,003514
	80			13,9386	13,9372	0,0014	3135,384	0,002685
30/06/22 (7)	95	193,23	8,05125000	14,1841	14,1815	0,0026	3206,945	0,004130
	97			14,0396	14,0374	0,0022	3169,670	0,003535
01/07/22 (8)	96	217,33	9,05541667	14,0406	14,0377	0,0029	3123,537	0,004205
	109			13,8890	13,8866	0,0024	3135,127	0,003467
02/07/22	41	231,17	9,63208333	14,0764	14,0736	0,0028	3151,787	0,003783

(9)	71			13,824 <u>5</u>	13,821 <u>0</u>	<b>0,003<u>5</u></b>	3110,309	<b>0,004791</b>
<b>05/07/22</b> (11)	<b>88</b> <b>102</b>	311,42	12,9758333	13,869 <u>1</u> 14,094 <u>5</u>	13,861 <u>4</u> 14,087 <u>9</u>	<b>0,007<u>7</u></b> <b>0,006<u>6</u></b>	3128,690 3164,512	<b>0,007778</b> <b>0,006592</b>
<b>06/07/22</b> (12)	<b>48</b> <b>53</b>	332,27	13,8445833	13,888 <u>6</u> 14,116 <u>6</u>	13,882 <u>7</u> 14,110 <u>8</u>	<b>0,005<u>9</u></b> <b>0,005<u>8</u></b>	3118,142 3168,569	<b>0,005605</b> <b>0,005422</b>
<b>07/07/22</b> (13)	<b>10</b> <b>66</b>	361,25	15,0520833	14,005 <u>8</u> 14,499 <u>0</u>	13,999 <u>5</u> 14,492 <u>2</u>	<b>0,006<u>3</u></b> <b>0,006<u>8</u></b>	3132,164 3256,372	<b>0,005480</b> <b>0,005690</b>
<b>08/07/22</b> (14)	<b>34</b> <b>105</b>	385,18	16,0491667	14,106 <u>2</u> 14,358 <u>9</u>	14,099 <u>9</u> 14,349 <u>1</u>	<b>0,006<u>3</u></b> <b>0,009<u>8</u></b>	3166,375 3234,246	<b>0,005084</b> <b>0,007743</b>
<b>09/07/22</b> (15)	<b>72</b> <b>107</b>	399,45	16,6437500	14,470 <u>9</u> 14,313 <u>5</u>	14,459 <u>1</u> 14,303 <u>2</u>	<b>0,011<u>8</u></b> <b>0,010<u>3</u></b>	3268,395 3220,567	<b>0,008896</b> <b>0,007881</b>

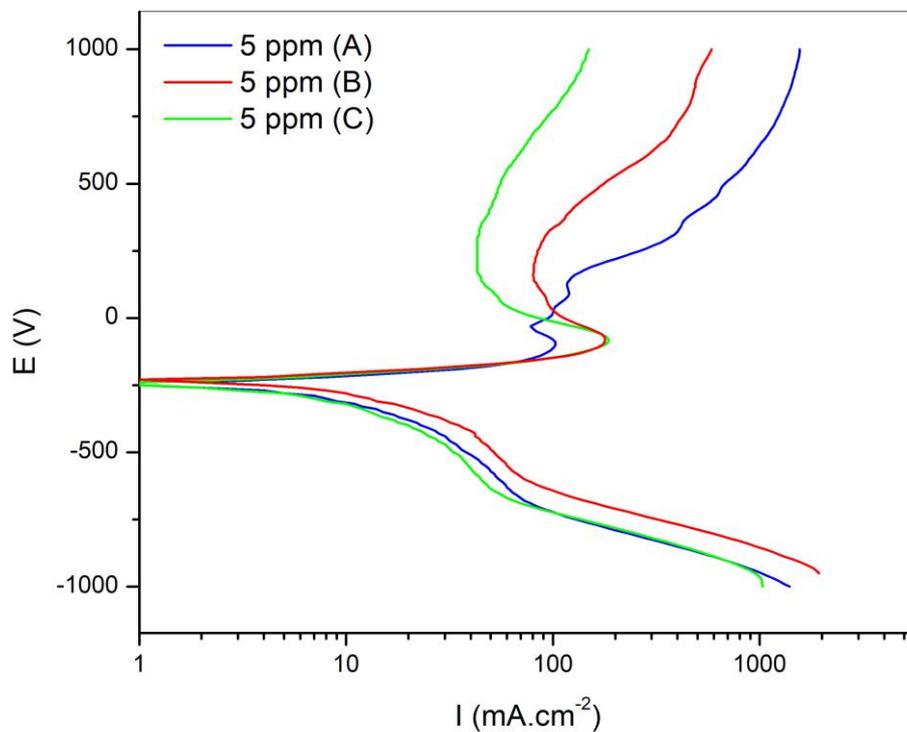
## ANEXO E

### REPRESENTAÇÃO GRÁFICA – CURVA DE POLARIZAÇÃO EM TRIPLICADA PARA O ELETRÓLITO NA SOLUÇÃO DE 0 PPM



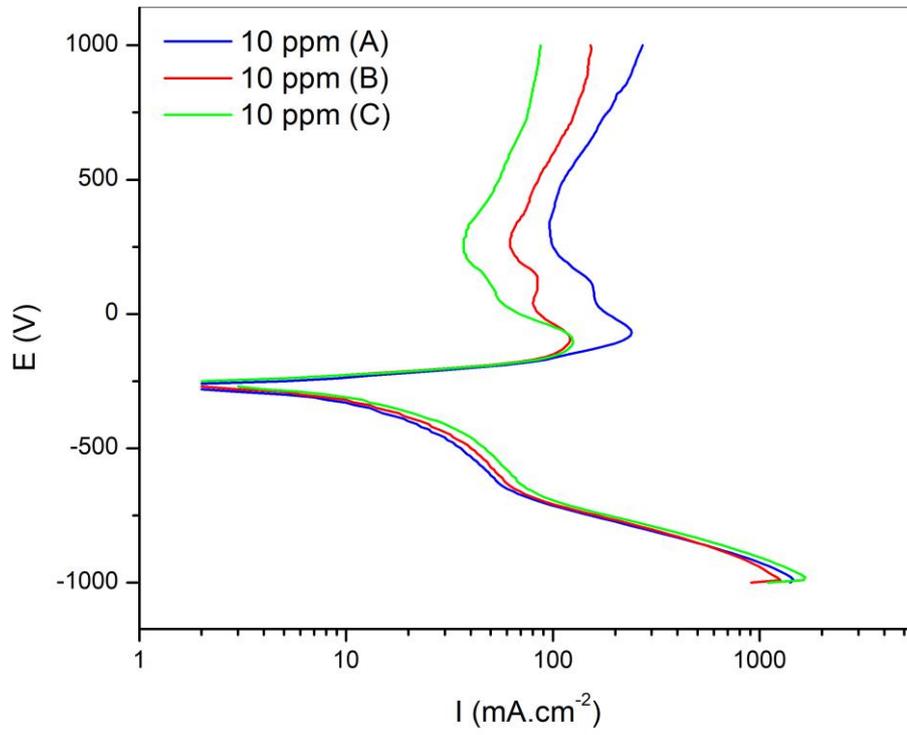
## ANEXO F

### REPRESENTAÇÃO GRÁFICA – CURVA DE POLARIZAÇÃO EM TRIPLICADA PARA A SOLUÇÃO DE 5 PPM



## ANEXO G

### REPRESENTAÇÃO GRÁFICA – CURVA DE POLARIZAÇÃO EM TRIPLICADA PARA A SOLUÇÃO DE 10 PPM



## ANEXO H

### REPRESENTAÇÃO GRÁFICA – CURVA DE POLARIZAÇÃO EM TRIPLICADA PARA A SOLUÇÃO DE 20 PPM

