INTERCORR2008_010

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

# Efeito da adição de íons Cu(II) na eficiência inibidora do benzotriazol (BTAH) para diferentes aços-carbono em meio de ácido sulfúrico

Juliana V. Custódio[1], Isis. V. de S. Santos[2], Silvia M. L. Agostinho[3]

## Abstract

Benzotriazole, BTAH, a corrosion inhibitor for copper, has been shown to be effective a corrosion inhibitor for carbon steel. In the case of copper the inhibitive action is due to the Cu(I)BTA polymeric protective film. Recent works have shown that Cu(II) ions in acid solutions can increase the BTAH inhibitory action on 304 stainless steel, due to the formation of Cu(I) BTA film on the metallic surface. In this work the effect of Cu(II) ions on the inhibitive action of BTAH on 1005, 1008 and 1010 carbon steels has been studied in 0.5 $mol.L^{-1}$ sulfuric acid medium using weight loss experiments, SEM and EDS analysis. The presence of Cu(II) has increased the inhibitive efficiency (θ) of BTAH on 1010 and 1005 carbon steel. For 1008 carbon steel the presence of Cu(II) did not affect the inhibitory efficiency within the experimental error. The presence and the composition of inclusions are essential for the BTAH action. Corrosion around the MnS inclusions were found for 1005 and 1008 carbon steel. This effect was more pronounced for 1008 carbon steel due to the large size and density of the MnS inclusions. The $SiO_2$ inclusions present in 1010 carbon steel increased the BTAH inhibitory action on the presence of Cu(II) ions.

**Key words**: effect synergic, benzotriazole, ions copper (II), carbon steel.

## Resumo

O benzotriazol, (BTAH), um inibidor de corrosão largamente empregado para cobre, tem se mostrado efetivo para o aço-carbono. No caso do cobre a ação inibidora se deve a um filme polimérico Cu(I)BTA. Trabalhos anteriores, mostraram que íons de Cu(II) em solução ácida podem elevar a ação do BTAH sobre o aço inoxidável 304, em virtude da formação do Cu(I)BTA na superfície metálica. Neste trabalho se estudou o efeito de íons Cu(II) na ação inibidora do BTAH sobre aços-carbono 1005, 1008 e 1010 em meio de acido sulfúrico 0,5 $mol.L^{-1}$, empregando ensaios gravimétricos e análises de superfície por MEV e EDS. A presença de íons Cu(II) aumentou a eficiência inibidora (θ) sobre os aços 1010 e 1005. No

1-Mestre, Química - Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
2-Mestre, Química - Faculdades Oswaldo Cruz.
3-Doutora, Engenheira Química - Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

caso do aço 1008 o resultado se encontrou dentro do desvio experimental. A concentração de inclusões e as diferenças nas suas composições exercem um papel fundamental na ação do BTAH. No caso dos aços 1005 e 1008 inclusões de MnS favorecem a corrosão no entorno das mesmas, mas salientada no aço 1008, com inclusões maiores e em maior número. Para o aço 1010 inclusões de $SiO_2$ favorecem a ação inibidora do BTAH na presença de íons Cu(II).

**Palavras-chave**: efeito sinérgico, benzotriazol, íons cobre(II), aço-carbono.

## Introdução

O BTAH é um consagrado inibidor de corrosão para cobre e suas ligas. De uma forma geral o mecanismo de proteção mais aceito, deste inibidor, atribui sua ação à formação de um complexo polimérico com Cu(I), ou [Cu(I)-BTA]. Trabalhos mostram que para o ferro e materiais ferrosos o BTAH inibe os processos através de um complexo com Fe(II) em meio de $H_2SO_4$ conforme resultados obtidos por Rodrigues(1). Cunha(2) realizou um estudo da ação inibidora do BTAH na oxidação de metais ferrosos e sobre a reação $H^+/H_2$, sobre ferro. Foram estudados, o ferro puro e o aço-carbono 1008 em meios de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$ e 4,5 mol.L$^{-1}$. O BTAH atuou como inibidor para os materiais ferrosos estudados. As análises por MEV mostraram que os inibidores não impediram a dissolução das inclusões presentes nos aços estudados, permitindo o ataque localizado no entorno das mesmas. As análises de superfície por microscopia eletrônica de varredura mostraram que este inibidor atua na superfície do metal, no entanto não atua sobre os pontos de inclusão do aço, permitindo a dissolução da matriz em volta das inclusões. Há inúmeros trabalhos do BTAH para aplicação sobre cobre e para o aço-carbono e também empregando íons Cu(II) com compostos orgânicos(3-7). Cheng(8), constatou que a eficiência inibidora da mistura carboximetilquitosana+Cu(II) aumenta com a temperatura de 44% para 91%. O autor justifica este aumento com base nas características do processo catódico, o sobrepotencial correspondente a evolução de hidrogênio que se torna mais baixo com o aumento da temperatura. Sayed(9), estudou o ferro em meio de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$ empregando o BTAH e íons cobre, em várias concentrações. Observou-se um efeito sinérgico entre o BTAH+Cu(II) nas concentrações 5.10$^{-2}$ mol.L$^{-1}$ e 5.10$^{-6}$ mol.L$^{-1}$ respectivamente. Este efeito levou a eficiência inibidora para o valor máximo de 99,6%. Santos(10) verificou para o aço-carbono 1010, que a presença de íons Cu(II) em solução de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$ contendo BTAH apresenta uma eficiência inibidora de 99%, protegendo as áreas de inclusões. Foi estudado também o BTAH como inibidor para a corrosão do aço inox 316L em meio de ácido clorídrico, por potencial de circuito aberto e curvas de polarização. Verificou-se que o BTAH em concentração igual a 2.10$^{-2}$ mol.L$^{-1}$ apresentou uma eficiência inibidora de 74% neste meio, no potencial de -0,280 V/ECS. A adição de íons Cu(II) na concentração de10$^{-4}$ mol.L$^{-1}$ à solução de HCl 2,0 mol.L$^{-1}$, contendo BTAH eleva a eficiência inibidora para 99% no mesmo potencial. O objetivo deste trabalho é estudar e comparar o efeito dos íons Cu(II) na ação do BTAH na corrosão dos aços-carbono 1005, 1008 e 1010 em meio de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$.

## Materiais e métodos

### 1- Materiais

#### 1.1-Eletrodos

As amostras estudadas foram confeccionadas em duas formas de eletrodos: forma de chapas grossas (aços-carbono 1008 e 1010) com área total de 20 $cm^2$ e na forma de chapa fina (aço-carbono 1005) com área total de 32 $cm^2$.

#### 1.2-Composição dos aços-carbono estudados

Na tabela 1, são apresentadas as composições em porcentagem em massa dos aços-carbono 1005, 1008 e 1010.

#### 1.3-Tratamento superficial

O tratamento superficial prévio, dos aços, foi feito com lixas de carbeto de silício com granas 320, 400 e 600 respectivamente numa politriz, modelo *Struers*, para os aços-carbono 1008 e 1010. Para o aço-carbono 1005 se empregou uma lixadeira Black&Decker modelo CD400.

#### 1.4-Reagentes e soluções

As soluções de ácido sulfúrico foram preparadas utilizando padrão *Synth*. O BTAH utilizado foi de grau técnico fornecido pela empresa CIBA. Como solvente foi utilizada água bidestilada.

### 2-Procedimento experimental

#### 2.1-Ensaio de perda de massa

Os procedimentos adotados para os ensaios de perda de massa obedeceram a seguinte seqüência:

-tratamento superficial da amostra com lixa de carbeto de silício de granas 320, 400 e 600 respectivamente;

-lavagem da amostra com álcool e seca com ar quente;

-pesagem da amostra em balança analítica (com precisão de 0,0001);

-imersão da amostra na solução de estudo por um tempo de 30 minutos através da suspensão da amostra por um fio de *nylon*;

-retirada da amostra da solução;

-lavagem com água bidestilada, álcool e secagem com ar quente;

-pesagem da amostra em balança analítica.

Todos os ensaios foram feitos em solução aerada, à temperatura de $(25 \pm 2)\ ^{o}C$.

#### 2.2-Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises da superfície do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de caracterizar as inclusões utilizando espectrometria por dispersão de energia (EDS). Para a realização das análises, amostras de aço-carbono foram submetidas ao tratamento superficial, descrito no item 1.3, se acrescentando a pasta diamante, de 1μm, por ultimo. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Sterioscan

440, Leica acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), modelo ISIS da Oxford.

## Resultados e Discussão

### 1-Eficiência Inibidora

Na tabela 2 são apresentados os valores de eficiência inibidora com e sem íons Cu(II) em solução obtidos através de ensaios de perda de massa para os aços estudados em meio de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$ na presença de BTAH. Notou-se uma incerteza maior nas medidas para o aço 1008. Para este aço não se pode afirmar que a presença de íons Cu(II) influenciou na eficiência inibidora do BTAH, observando que a aparente melhora está dentro do erro experimental. Para os aços 1005 e 1010 as medidas são mais precisas e se pode afirmar que a presença de íons Cu(II) melhorou significativamente a eficiência do BTAH. Com a presença de íons Cu(II) pode-se dizer que o filme passa a recobrir completamente a superfície, dentro da precisão experimental no caso do aço 1010. Os resultados sugerem que o Cu(II) pode estar formando um complexo protetor com o BTAH, o Cu(I)BTA.

Acredita-se que a ação do Cu(II) se dê da seguinte forma: o íon Cu(II) oxida o ferro a Fe(II) e é reduzido a Cu(I) ou Cu(0). Dependendo da relação [Cu(II)/BTAH] ocorre a redução a apenas Cu(I) o que favorece a formação do filme polimérico Cu(I)BTA protegendo a superfície do aço. Não há, portanto um sinergismo uma vez que o Cu(II) não é um inibidor e sim um oxidante.

Foram feitos ensaios mantendo-se a concentração de BTAH e variando a concentração de íons Cu(II) entre $10^{-5}$ mol.L$^{-1}$ e $10^{-3}$ mol.L$^{-1}$. Para esta ultima concentração se observou a formação de cobre metálico na superfície da amostra. Estas concentrações foram descartadas dos estudos, para os aços 1008 e 1010, pois a formação de cobre metálico que leva à presença de pares galvânicos, gerando corrosão localizada.

### 2-Caracterização das inclusões por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Ensaios por microscopia eletrônica de varredura foram realizados com o objetivo de detectar as inclusões presentes nos aços-carbono estudados seguido de espectroscopia por dispersão de energia, para caracterizar quimicamente as referidas inclusões.

Na figura 1, são apresentadas as micrografias das superfícies do aço após polimento até pasta de diamante de 1μm. A quantidade de inclusões observadas na amostra é significativamente pequena chegando ao limite de detecção do aparelho. No entanto foi possível caracterizar as inclusões encontradas. De uma forma geral o tamanho das inclusões é de milésimos de micrometros, uma das referidas inclusões, com sua maior dimensão, de 1.128 μm, encontra-se em destaque.

Na figura 2 é apresentada a análise feita por EDS da inclusão, em dois pontos distintos, como observado na figura 1. No ponto 1 notam-se picos correspondentes ao alumínio, manganês, oxigênio e ao enxofre, indicando tratar-se de mais de uma inclusão, provavelmente de óxido de alumínio e de sulfeto de manganês. É apresentada a composição da região analisada, em percentagem em massa e percentagem atômica. O teor elevado de ferro corresponde à própria fase metálica, e indica que se trata de inclusão com uma profundidade inferior à penetração, da ordem de 3 μm, do feixe eletrônico. A região 2, rica em Mn e S,

indica tratar-se de sulfeto de manganês. As amostras de aços 1008 e 1010 foram analisados em trabalho anterior[11]. No caso do aço 1008 as inclusões são de sulfeto de manganês, enquanto o aço 1010 apresenta inclusões de MnS e $SiO_2$. A quantificação das inclusões, no caso do aço-carbono 1005 não foi possível, na forma de histograma semelhante aqueles feitos para os aços 1008 e 1010 em virtude de, no caso do aço-carbono 1005 as mesmas se apresentarem em pequeno número e em pequenas dimensões[11].

## Conclusões

- A adição de íons Cu(II) aumenta a eficiência inibidora do benzotriazol sobre os aços-carbono 1005 e 1010;
- A relação [Cu(II)]/[BTAH] que leva ao máximo de inibição observada depende da composição do aço-carbono;
- O aumento da eficiência não ocorre para qualquer relação [Cu(II)]/[BTAH]; a redução do Cu(II) a Cu(0) gera corrosão galvânica;
- Os resultados sugerem que o Cu(II) é reduzido a Cu(I) e esteja formando um complexo protetor Cu(I)BTA;
- A presença de íons Cu(II) em solução de $H_2SO_4$ 0,5 mol.$L^{-1}$ contendo BTAH aumenta a eficiência inibidora para o aço-carbono 1010, protegendo as áreas de inclusões, com eficiência de 100% dentro da precisão experimental.
- Na presença de Cu(II) a ação inibidora do BTAH depende da composição do aço-carbono e da natureza das inclusões presentes. Da mesma forma ao observado em presença de apenas BTAH, as inclusões de $SiO_2$ favorecem a ação do inibidor, ao contrário das inclusões de MnS.

## Referências bibliográficas

**1-**RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de $H_2SO_4$**. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

**2-**CUNHA, M. T. **Estudo Comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico**. (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

**3-**RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAM, S and RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. **Applied Surface Science**, India, v.236, p. 241-250, June, 2004.

**4-**RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAM, S and RAJENDRAN, N**.** Corrosion inhibition of brass by benzotriazole derivatives in NaCl solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, India, v. 52 n.4, p. 226-232, 2005.

**5-**MANSIKKAMAKI, K; HAAPANEN U.; JOHANS, C.; KONTTURI, K. and VALDEM, Adsorption of benzotriazole on the surface of cooper alloys studied by SECM and XPS. **Journal of the Electrochemical Sociey,** Finland, n.8 p. B311-B318, June, 2006.

**6-**BENTISS, F.; LAGRENEE, M.; TRAISNEL, M.; HORNEZ, J. C.. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. **Corrosion Science**, France, v. 41, p. 789-803, October, 1999.

**7-**AKSÜT, A. A.; ONAL, A. N.. The effect of some organic compouds on the corrosion of pure Cr, and Fe-Cr alloys in acidic solutions. **Corrosion Science**, Turkey, v. 39, p. 761-774, December, 1997.
**8-**CHENG, S; CHEN, S; LIU, T; CHANG, X AND YIN, Y. Carboxymethylchitosan + $Cu^{2+}$ mixture as an inhibitor used for mild steel in 1M HCl. **Electrochimica Acta,** China, v. 52, p.5932-5938, March 2007.
**9-**SAYED, S. Y.; El-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E.; ATEYA, B. G. Synergistic Effects of Benzotriazole and Copper Ions on the Electrochemical Impedance Spectroscopy and Corrosion Behavior of Iron in Sulfuric Acid. **Journal Phisical Chemistry British,** Egypt, v. 107, p. (5575-5585), April 2003.
**10-**SANTOS, I. V. de S.. **Filmes de benzotriazol sobre materiais ferrosos: formação, eficiência, resistência, efeito de aditivos e do transporte de massa**. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
**11-**SANTOS, I. V. de S.; LORENZO, de M.; IZOLDA, C.; AGOSTINHO, S. M. L.. **Efeito das inclusões presentes no aço carbono na atuação do benzotriazol como inibidor de corrosão em meio de ácido sulfúrico**. In: 24º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2004, Rio de Janeiro, 2004.

## Tabelas e Figuras

**Tabela 1**
**Composição química, em porcentagem em massa, para os aços-carbonos 1005, 1008 e 1010.**

| Elemento | Aço 1005 | Aço 1008 | Aço 1010 |
|---|---|---|---|
| **C** | 0,040 | 0,060 | 0,120 |
| **Mn** | 0,300 | 0,330 | 0,990 |
| **P** | 0,014 | 0,048 | 0,020 |
| **S** | 0,014 | 0,021 | 0,006 |
| **Al** | 0,050 | ---- | 0,077 |
| **Si** | ---- | ---- | 0,310 |
| **Fe** | Balanço | Balanço | Balanço |

**Tabela 2**
**Eficiência inibidora (θ) do BTAH, em função da concentração, para os aços carbono 1005, 1008 e 1010 em meio de $H_2SO_4$ 0,5 mol.L$^{-1}$, na ausência e presença de íons Cu(II). Tempo de imersão de 30 min. Média de quatro experimentos.**

| | Eficiência (θ)/% | | |
|---|---|---|---|
| **Meio/mol.L$^{-1}$** | **Aço 1005** | **Aço 1008** | **Aço 1010** |
| BTAH $10^{-3}$ | 75±1 | 51±8 | 66±4 |
| BTAH $10^{-2}$ | 84±1 | 85±7 | 93±1 |
| BTAH $10^{-1}$ | 95±1 | 96±4 | 96±1 |
| BTAH $10^{-1}$ + Cu(II) $10^{-5}$ | 94±1 | ---- | ---- |
| BTAH $10^{-1}$ + Cu(II) $10^{-4}$ | 71±1 | 97±7 | 99±1 |
| BTAH $10^{-1}$ + Cu(II) $10^{-3}$ | 98±1 | ---- | ---- |

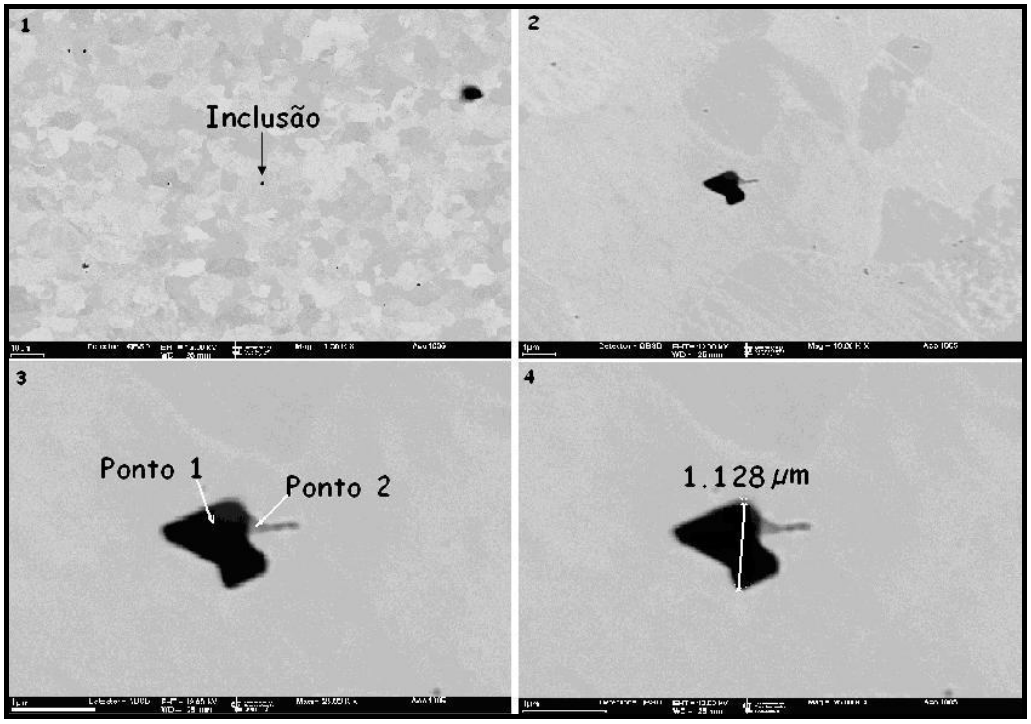


**Figura 1:** Análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço-carbono 1005 após tratamento superficial. Tamanho da inclusão analisadade 1.128µm.

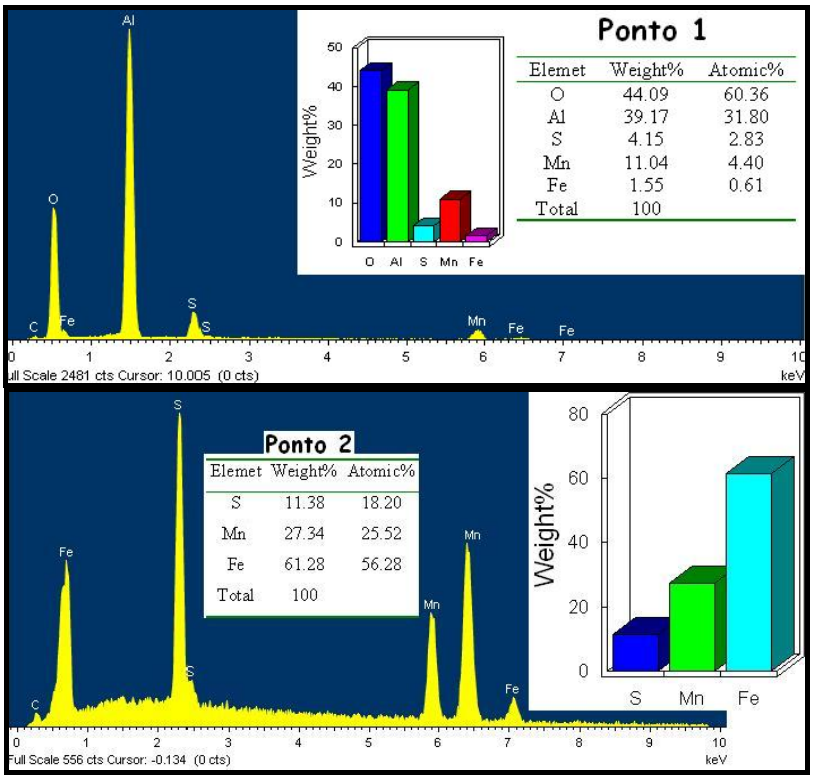


**Figura 2:** Análise por EDS para o aço-carbono 1005 realizada na região de inclusão apresentada na figura 1.