

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

E. P. Banczek¹, S. O. Rogero¹, J. M. S. Coelho¹, M. B. Bohrer-Morel¹, I. Costa¹, J. R. Rogero¹, M. A. F. Pires¹

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo – 05508-000
rogero@ipen.br

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP

RESUMO

*Benzotriazol é um conhecido inibidor de corrosão de cobre e suas ligas, e mais recentemente tem sido investigado para inibição da corrosão de aços inoxidáveis e de aços carbono fosfatados. De acordo com a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), o benzotriazol apresenta potencial tóxico. Considerando-se a preocupação ambiental e a conhecida efetividade deste composto para inibição da corrosão de metais, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ecotoxicidade do benzotriazol em *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*. Os resultados de CE_{50} no teste agudo foram de 113 e 152 $mg.L^{-1}$ para *C. dubia* e *D. similis* respectivamente. A concentração para efeito não observado (CENO) e para efeito observado (CEO) na reprodução da *D. similis* foram de 19 e 38 $mg.L^{-1}$ no bioensaio crônico. O benzotriazol, segundo o REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemical compounds) da Comunidade Européia, mostrou ser tóxico ao ambiente aquático.*

Palavras-chave: Inibidor de corrosão, benzotriazol, ecotoxicidade.

INTRODUÇÃO

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão, reagindo quimicamente com o metal ou se adsorvendo nas superfícies metálicas ⁽¹⁾. Quando reagem com a superfície metálica são capazes de formar, na maioria das vezes, uma película protetora.

O benzotriazol (BTAH) (Fig. 1) é um inibidor de corrosão muito conhecido e eficiente para a proteção do cobre e suas ligas ⁽¹⁻⁷⁾ e tem sido muito utilizado como protetor de aços inoxidáveis ^(8,9), aço carbono ⁽¹⁰⁻¹³⁾, alumínio ⁽¹⁴⁾ e ferro ⁽¹⁵⁾.

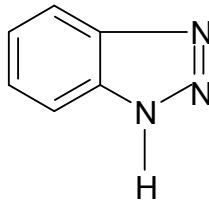


Figura 1. Estrutura do benzotriazol

Os efeitos adversos das atividades humanas sobre o meio ambiente causam grande preocupação ⁽¹⁶⁾. No ambiente natural, um grande número de xenobióticos potencialmente tóxicos estão presentes e podem estar em um nível que, por si só, não consegue causar malefícios, mas as interações com outras substâncias podem acarretar em danos ao ecossistema.

Atualmente, existe muita controvérsia com relação à toxicidade do benzotriazol. Segundo a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ)⁽¹⁷⁾ o benzotriazol apresenta potencial tóxico, e o alerta sobre efeitos ecotóxicos deste é dado da seguinte forma: “*Pode causar efeitos negativos em longo prazo no ambiente aquático*”. Os dados de toxicidade são obtidos diretamente em animais, por inalação, contato e ingestão por via oral, isto é, por ensaios *in vivo*.

Considerando-se a preocupação com o meio ambiente no descarte das soluções de benzotriazol utilizadas, foi avaliada a toxicidade do composto. Para identificar os efeitos de agentes tóxicos e substâncias químicas sobre a biota aquática, têm sido utilizados, nestas últimas décadas, ensaios de ecotoxicidade com organismos aquáticos continentais, estuarinos e marinhos, em condições laboratoriais e/ou de campo ⁽¹⁸⁾. Esses ensaios possibilitam estabelecer limites permissíveis para substâncias químicas e, ainda, avaliar o impacto de misturas de contaminantes sobre os organismos aquáticos dos corpos receptores. Para o controle ambiental, estes ensaios possuem uma série de vantagens como baixo custo, obtenção de respostas rápidas, simplicidade na maior parte dos métodos, fácil interpretação dos resultados e uma evidência direta das conseqüências da contaminação ⁽¹⁹⁾.

Pouco é conhecido sobre o impacto causado pelo benzotriazol nos ecossistemas aquáticos tropicais. As concentrações letais e sub-letais conhecidas até o momento referem-se somente à ficha de segurança do produto: *L. macrochirus*

(CL50 de 25 mg.L⁻¹), *Daphnia magna* (CE50 de 91 mg.L⁻¹) e *Desmodesmus subspicatus* (CI50 de 231 mg.L⁻¹)⁽¹⁷⁾. Baseados nessas informações foram realizados testes de toxicidade em *Daphnia* e *Ceriodaphnia* utilizando-se estes organismos e condições de ambiente da nossa região para comprovar o dado contido na FISPQ.

Há necessidade de geração de mais dados sobre os impactos causados por este composto, o que permitirá estabelecer concentrações seguras de descarte, de modo a preservar a qualidade da água para proteção da vida aquática.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a toxicidade aguda e crônica do composto benzotriazol por meio de ensaios de ecotoxicidade em *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*.

METODOLOGIA

Os ensaios de ecotoxicidade aguda e crônica foram realizados de acordo com as normas da ABNT ^(20,21). Os organismos-teste utilizados foram: *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* - Microcrustáceos de água doce, usado em ensaios de ecotoxicidade em amostras de efluentes industriais e sanitários, produtos químicos, amostras ambientais de água superficial, água subterrânea, água intersticial e elutriatos de sedimentos.

Foi utilizado o composto 1 H-benzotriazol para síntese, da empresa Merck S/A – Brasil (São Paulo) e para os ensaios preliminares foi preparada uma solução estoque na concentração de 1 g.L⁻¹.

A água de cultivo dos organismos-teste é proveniente de Salto, São Paulo. Os parâmetros de pH, condutividade e taxa de oxigênio (OD) são controlados e foram feitas medidas no início e no final de cada ensaio.

Nos ensaios preliminares foram preparadas concentrações variadas do benzotriazol partindo da solução estoque e utilizando-se a água de cultivo como solvente. Foram preparadas 4 réplicas por concentração em contato com cinco organismos. Após 48 h sem alimento verificou-se a imobilidade dos organismos em réplica. O controle, realizado da mesma forma que os testes, sendo os organismos apenas em contato com a água de cultivo. Com a concentração do benzotriazol que provocou imobilidade em 100% dos organismos-teste e a primeira concentração que

apresentou imobilidade aplicados na Eq. (A), foi calculada o fator de diluição do benzotriazol a ser utilizado nos ensaios.

$$D = \sqrt[n-1]{\frac{a_n}{a_0}} \quad (A)$$

Sendo n = número de concentrações utilizadas; a_n = concentração final (100% de imobilidade) e a₀ = primeira concentração que apresentou imobilidade. O fator de diluição obtido foi de 1,2.

Ensaio de ecotoxicidade aguda

Foram utilizados 5 organismos em cada frasco em contato com concentrações diferentes de benzotriazol, sendo 4 réplicas. Após 48 h foram feitas as contagens do nº de organismos imobilizados.

Ensaio de ecotoxicidade crônica

Foram utilizadas 10 réplicas para cada concentração de benzotriazol, sendo um organismo de *D. similis* em cada frasco, e a observação feita a cada 48h com contagem do nº de filhotes por organismo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito agudo observado é a imobilização ou morte do organismo-teste. Utilizando-se o nº total de organismos imóveis obtido no ensaio, foram calculadas a % de imobilidade dos organismos-teste e conseqüentemente a concentração do benzotriazol que induz imobilidade em 50% dos organismos no ensaio (CE50), por meio do programa estatístico Trimmed Spearman-Kärber ⁽²²⁾. Este valor pode ser extrapolado para uma população inteira ⁽²⁰⁾.

Nas Tab. 1 e 2 estão apresentados os resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda em *D. similis* e em *C. dubia*, respectivamente. A partir da CE50 foram estabelecidas as concentrações do benzotriazol a serem utilizadas no teste crônico.

Tabela 1. Resultados da % de imobilidade da *D. similis* no teste de ecotoxicidade aguda

| Concentração | <i>Daphnia similis</i> | % de |
|--------------|------------------------|------|
|--------------|------------------------|------|

| benzotriazol (mg.L ⁻¹) | nº organismos imóveis | | | | | imobilidade |
|---------------------------------------|-----------------------|---|---|---|-------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Total | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 104 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 | 10 |
| 125 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 15 |
| 150 | 1 | 3 | 2 | 3 | 9 | 45 |
| 180 | 4 | 5 | 4 | 4 | 17 | 85 |
| 216 | 5 | 4 | 4 | 5 | 18 | 90 |
| 259 | 5 | 5 | 5 | 5 | 20 | 100 |

E.C 48h: 151,7 (140,7-163,6)

Tabela 2. Resultados da % de imobilidade da *C. dubia* no teste de ecotoxicidade aguda

| Concentração benzotriazol (mg.L ⁻¹) | <i>Cerodaphnia dubia</i> | | | | | % de imobilidade |
|---|--------------------------|---|---|---|-------|---------------------|
| | nº organismos imóveis | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Total | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 72 | 1 | 0 | 0 | 2 | 3 | 15 |
| 86 | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 | 10 |
| 104 | 2 | 1 | 2 | 1 | 6 | 30 |
| 125 | 3 | 5 | 3 | 3 | 14 | 70 |
| 150 | 5 | 5 | 5 | 5 | 20 | 100 |

E.C 48h: 112,9 (105,2 – 121,2)

No ensaio de ecotoxicidade aguda as concentrações efetivas responsáveis pela morte de 50% dos organismos, ou seja, a CE50 para *D. similis* e *C. dubia* foram de 152 e 113 mg.L⁻¹, respectivamente. Na ficha de segurança do produto, a CE50 para *Daphnia magna* é de 91 mg.L⁻¹ e apesar da utilização de organismos de espécies e condições ambientais diferentes os resultados da CE50 não foram muito diferentes. O ensaio de ecotoxicidade aguda é importante por fornecer informações fundamentais e rápidas para o desenvolvimento e adoção de critérios para melhoria da qualidade ambiental.

Os resultados do teste de ecotoxicidade crônica estão apresentados na Fig. 2. Este teste observa efeitos subletais (crescimento e reprodução), ou seja, a sobrevivência dos organismos no ambiente aquático.

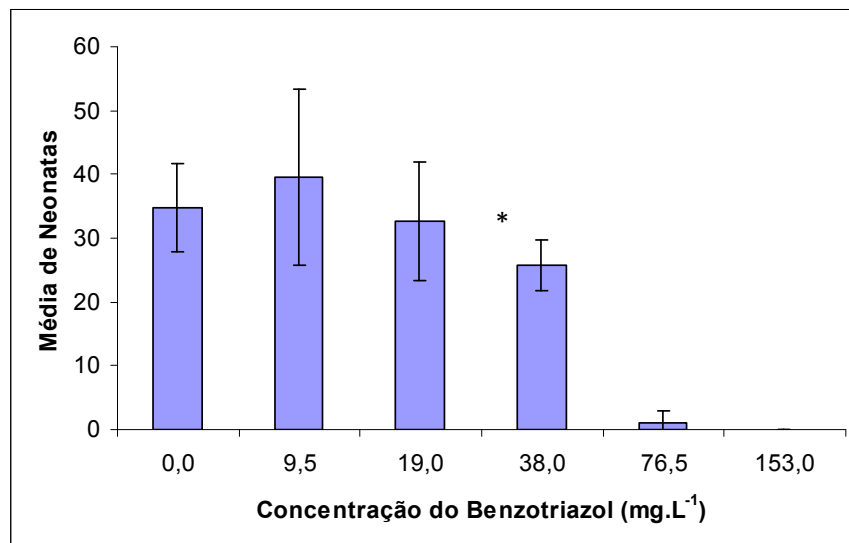


Figura 2 - Resultados do teste de ecotoxicidade crônica em *D. similis* (* CEO – Concentração de Efeito Observado)

Para a obtenção dos valores de CENO (Concentração de Efeito Não Observado) e CEO (Concentração de Efeito Observado) foi utilizado o programa computacional TOXSTAT 3.5⁽²³⁾.

A concentração de efeito não observado (CENO) e a concentração de efeito observado (CEO) na reprodução para *D. similis* foram de 19 e 38 mg.L⁻¹.

A concentração geralmente empregada do benzotriazol para inibição da corrosão encontra-se entre 10⁻² a 10⁻⁴ mol dm⁻³, ou seja, 1000 a 10 mg.L⁻¹ (5,7,13). Portanto as soluções de benzotriazol utilizadas deverão ser diluídas no momento de seu descarte, uma vez que as mesmas encontram-se na faixa prejudicial aos organismos no ecossistema aquático.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos até o momento, o benzotriazol demonstrou ser prejudicial ao meio de acordo com o critério estabelecido pelo REACH, diretiva da comunidade europeia para registro, avaliação e autorização de

substâncias química, mais restritiva na atualidade. Recomenda-se a realização de ensaios com outros organismos aquáticos para uma melhor avaliação da toxicidade do produto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas aos alunos Everson P. Banczek e Joaquim Matheus Santiago Coelho e à CAPS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ALLAM, N.K.; ASHOUR, E.A.; HEGAZY, H.S.; EL-ANADOULI, B.E.; ATEYA, B.G. Effects of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide-polluted salt water. **Corrosion Science**, v. 47. pp. 2280–2292, 2005.
2. ANTONIJEVIĆ, M.M.; MILIĆ, S.M.; ŠERBULA, S.M., BOGDANOVIĆ, G.D. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline médium. **Electrochimica Acta**. v. 50, pp. 3693–3701, 2005.
3. RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry** v.34, pp. 1171–1176, 2004.
4. CORDEIRO, G.G.O.; MATOS, J.; D'ELIA, E.; AGOSTINHO, S.M.L. Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78. pp. 448–452, 2002.
5. VILLAMIL, R.F.V; CORIO, P.; RUBIM, J.C.; AGOSTINHO, S.M.L Sodium dodecylsulfate_ benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper chloridric acid interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v.535, pp.75-83, 2002.
6. VILLAMIL, R.F.V; CORIO, P.; RUBIM, J.C.; AGOSTINHO, S.M.L, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, pp.112-119, 1999.
7. ABOUBAKR M. A., Faiza M. Al-Kharafi, Badr G. Ateya, Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole. **Scripta Materialia**. v. 54, pp.1673–1677, 2006

8. A. Bellaouchou, B. Kabkab, A. Guenbour, A. B. Bachir Corrosion inhibition under heat transfer of 904L stainless steel in phosphoric acid by benzotriazole. **Progress in Organic Coatings**. v. 41, pp.121–127, 2001.
9. NIU, L., CAO, C.N., LIN, H.C., SONG. G.L., Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of 07Cr8NiTi stainless steel in acidic chloride solution. **Corrosion Science** v. 39, n. 6. pp. 1109-1117. 1998.
10. GOMMA, G.K., Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics** v.55, pp.131-138, 1998.
11. S. T. Selvi, V. Raman, N. Rajendran Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic médium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, pp. 1175–1182, 2003.
12. S. Tamilselvi, S. Rajeswari The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v.3. pp. 223–231. 2003.
13. POPOVA. A., Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles. **Corrosion Science** 49 2144–2148. 2007.
14. ZHELUDKEVICH, M.L., YASAKAU, K.A., POZNYAK, S.K., FERREIRA. M.G.S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**. v. 47, pp. 3368–3383. 2005.
15. YAO. J.L., REN. B., HUANG. Z.F., CAO. P.G., GU. R.A., TIAN Z. Q. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**, v.48, pp. 1263-1271. 2003.
16. KNIE, J.L.W. LOPES, E.W.B. Testes Ecotoxicológicos: Métodos Técnicas e Aplicações. **FATMA**, 2004. 289p.
17. FISPQ. FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS. MERK. 2005.
18. BERTOLETII, E. Toxicidade e Concentração de Agentes Tóxicos em Efluentes Industriais. **Revista Ciência e Cultura**. 43 (3/4); 271-277. 1990.
19. CESAR, A.; MARÍN-GUIRAO, L.; VITA, R., MARÍN, A. Sensibilidad de anfípodos y erizos del Mar Mediterráneo a substâncias tóxicas de referência. **Ciências**

Marinas, 28(4): 407-417p. 2002.

20. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). 2º Ed. NBR 12713. 21p. 2004.
21. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Cladocera, Crustacea). NBR 13373. 2005.
22. HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C. & THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber Method for estimating median lethal concentrations. **Environ. Sci. Tech.**, v. 11, n. 7, p. 714 – 719, 1977.
23. WEST, Inc. & GULLEY, D. Western Ecosystems Technology. TOXSTAT 3.5 Computer Program. 1994.

TOXICITY EVALUATION OF BENZOTRIAZOLE AS CORROSION INHIBITOR

ABSTRACT

Benzotriazole is a well known corrosion inhibitor of copper and its alloys and more recently it has been investigated for corrosion inhibition of stainless steels and phosphated carbon steels. According to security information of chemical products (FISPQ), benzotriazole shows toxic potential. Taking into consideration environmental concerns about aquatic toxicities and the known effectiveness of benzotriazole for metallic corrosion inhibition, the aim of this work was to evaluate the benzotriazole ecotoxicity on *Daphnia similis* and *Ceriodaphnia dubia*. The results in the acute test were CE_{50} of about 113 and 152 $mg.L^{-1}$ for *C. dubia* and *D. similis*, respectively. The no observed effect concentration (CENO) and the observed effect concentration (CEO) in the *D. similis* reproduction were about 19 and 38 $mg.L^{-1}$ in the chronic bioassay. In the obtained results, the benzotriazole showed to be toxic to aquatic environment based in the REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemical compounds) European Community.

Key-words: Corrosion inhibitor, benzotriazole, ecotoxicity