

## INVESTIGAÇÃO DO BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DE FILTROS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316

L.G. Braga<sup>1</sup>, S. M. L. Agostinho<sup>2</sup> e I. Costa<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> IPEN/CNEN-SP, Departamento de Engenharia de Materiais  
Travessa R, N°. 400, Cidade Universitária, 05508-970, São Paulo – SP, Brasil

Fone: (0XX11) 816 9344, Fax: (0XX11) 816 9370

<sup>2</sup> IQUSP, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Universidade de São Paulo,  
São Paulo – SP, Brasil, 05508-900,

Fone: (0XX11) 818 2157, Fax: (0XX11) 815 5579

Email: icosta@net.ipen.br

**Resumo-** Neste trabalho os resultados preliminares do uso do BTAH em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na inibição da corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316 são apresentados. Inicialmente fez-se variar a concentração de BTAH de 1,0 mM até 7,5 mM em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M. Observou-se que o filme formado durante imersão do filtro metálico (AISI 316) no meio com BTAH, diminuiu a taxa de corrosão destes, em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M sem BTAH, apresentando eficiência de inibição da ordem de 44 % e 57 %, após 80 e 168 horas de imersão, respectivamente. Posteriormente, aumentou-se a concentração de BTAH em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) para 20 mM, 50 mM e 100 mM, e os filmes formados nestes meios apresentaram eficiência entre 62 e 68 %, após 80 horas de imersão. A principal técnica usada neste trabalho foi o ensaio gravimétrico. Com o objetivo de comparar os resultados do BTAH como inibidor de corrosão de dois tipos de aço AISI 316, convencional e sinterizado, investigou-se o comportamento eletroquímico do aço AISI 316 obtido por metalurgia convencional, através de medidas de potencial de circuito aberto versus tempo e curvas de polarização potenciodinâmica em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na ausência e presença de BTAH.

**Palavras-chave:** Corrosão, Aços inoxidáveis sinterizados, Filtros, BTAH.

**Abstract** – This paper presents the preliminary results of the use of BTAH as a corrosion inhibitor of AISI 316 filters in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Initially, the concentration of BTAH was varied from 1 mM to 7.5 mM in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The film formed on the metallic filter (AISI 316) upon immersion in BTAH containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M), decreased the corrosion rate of the stainless steel filters in BTAH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without BTAH. Inhibition efficiencies of approximately 44 % and 57 % were estimated, after 80 and 168 hours of immersion, respectively. Subsequently, the concentrations of BTAH in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) were increased to 20 mM, 50 mM and 100 mM, and the inhibiting efficiencies, after 80 hours of immersion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) without BTAH, also increased to values between 62 % and 68 %. Gravimetry was the main technique used in this investigation. To compare the effect of BTAH as a corrosion inhibitor of conventional and sintered stainless steels (filters), the electrochemical behavior of a conventional AISI 316 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was also investigated, with and without BTAH, by means of open circuit potential vs. time, and potentiodynamic polarization measurements.

**Key-words:** Corrosion, Sintered stainless steels, Filters, BTAH.

## INTRODUÇÃO

Filtros de aço inoxidável obtidos por metalurgia do pó são utilizados em várias aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentícia, petroquímica, química, e nuclear [1-3].

Na indústria farmacêutica, filtros sinterizados são usados para a separação de cristais de antibióticos[1], na alimentícia, como dispersantes de nitrogênio, na emulsão para fabricação da maionese[2], na petroquímica, para fracionamento e purificação de derivados de petróleo, na nuclear, filtros são utilizados na separação de radioisótopos e na separação e purificação do molibdênio[3]. No processo de separação do molibdênio, uma solução a quente de hidróxido de sódio é utilizada. Na área médica são utilizados como implantes dentários na recuperação de ossos (enxertos). Uma das aplicações mais conhecidas destes é na fabricação de mancais auto-lubrificantes, pela capacidade de retenção de óleo na estrutura porosa[4].

Os filtros são submetidos a condições agressivas durante o seu uso, e portanto é de interesse que eles apresentem alta resistência à corrosão [5]. Embora o aço inoxidável AISI 316 tenha uma elevada resistência à corrosão, aços inoxidáveis produzidos por metalurgia do pó apresentam resistência à corrosão inferior quando comparados a peças produzidas por metalurgia convencional [5-10]. A principal causa desta redução na resistência a corrosão se deve à presença de porosidade aberta e de uma elevada área de contato entre o meio e o aço. Em meios muito agressivos o ataque corrosivo pode ser pior, agravado por uma corrosão não uniforme, incentivando assim a procura por inibidores de corrosão.

O objetivo desse estudo foi o de investigar o benzotriazol como inibidor de corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316, visando a obtenção de filtros com melhor resistência à corrosão. O benzotriazol tem se mostrado um inibidor eficiente para várias ligas ferrosas e não ferrosas em meios ácidos [11-18]. O efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316, em meios ácidos como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), todavia ainda não tinha sido investigado.

## METODOLOGIA

**Obtenção dos filtros.** Os filtros foram preparados a partir de um pó, cuja composição é dada na tabela 1, caracterizado como AISI 316L. A granulometria do pó de partida variou na faixa de 0,5 a 0,7  $\mu m$ . O pó foi compactado em uma prensa uniaxial com uma pressão de 300 MPa em matriz cilíndrica de 14 mm de diâmetro, não tendo sido utilizado lubrificante neste processo. Em seguida, realizou-se a sinterização em um forno a 1200°C, durante uma hora, sem o uso de aglomerantes. Após sinterização, o teor de carbono dos filtros obtidos foi analisado quimicamente, e este foi de 0,0512%. Observa-se portanto que ocorreu uma leve contaminação por carbono, e o teor deste no filtro ultrapassou o limite estabelecido para o AISI 316L (0,03%), obtendo-se dessa forma um filtro de aço AISI 316. Os teores de nitrogênio e de oxigênio do filtro AISI 316 foram também determinados, e estes corresponderam a 39 ppm e 1322 ppm, respectivamente.

Tabela 1. Composição química do pó de partida.

Elemento	Porcentagem (em peso)
Cr	16,1
Ni	10,6
Mn	0,4
Mo	2,1
Si	1,0
C	0,024
P	0,32
Fe	balanço

A porosidade do filtro foi estimada por microscopia ótica, utilizando-se um analisador de imagens, sendo esta correspondente a 23,5% em relação à área total, com 4,9 de desvio padrão. A figura 1 mostra uma micrografia do filtro de aço AISI 316 estudado, após ataque eletrolítico em solução de HNO<sub>3</sub> a 50%, com uma densidade de corrente de 0,2 A/cm<sup>2</sup> por 30 segundos. A microestrutura do filtro de aço AISI 316 revela a presença dos grãos austeníticos e a existência de “maclas” no interior dos grãos. Observa-se também o formato irregular dos poros do filtro.



Figura 1 – Micrografia do filtro de aço AISI 316. Aumento 100X

Amostras do filtro de aço AISI 316 e de aço AISI 316 obtido por metalurgia convencional foram estudadas por meio de ensaios gravimétricos. Ensaios eletroquímicos, especificamente, medidas de potencial de circuito aberto versus tempo, e medidas de polarização, foram também empregadas no estudo do aço AISI 316 convencional.

**Ensaio gravimétrico.** Para o ensaio gravimétrico, os filtros foram previamente tratados durante uma hora em soluções, com concentrações de BTAH correspondentes a 1 mM, 5 mM, e 7,5 mM, todas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M. Este tratamento teve como objetivo a formação de um filme protetor na superfície do filtro. Tempos maiores de tratamento foram testados, porém não se observou a formação de filmes mais protetores. A formação do filme foi realizada também em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M com concentrações mais elevadas de BTAH, especificamente, 20 mM, 50 mM, e 100 mM. As concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e BTAH utilizadas neste estudo, foram escolhidas com base na literatura, que indica a formação de películas protetoras sobre o aço inoxidável AISI 304 obtido por metalurgia convencional, em concentrações da ordem das adotadas neste trabalho[11]. A concentração de BTAH foi variada com o objetivo de se investigar a influência desta na formação do filme superficial, uma vez que neste trabalho utilizou-se filtros de aço AISI 316 obtidos por metalurgia do pó. As amostras, após tratamento, foram lavadas em álcool, secadas em fluxo de ar quente e pesadas. As amostras pré-tratadas nas soluções com concentrações de até 7,5 mM em BTAH, foram então imersas em uma solução de ataque de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M sem BTAH, e aquelas com filme formados em concentrações de BTAH entre 20 mM e 100 mM, em uma solução de ataque de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, também sem BTAH. Amostras dos filtros que não sofreram tratamento prévio em solução de BTAH, foram também imersas nas soluções de ataque (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M e 0,5 M), ambas sem BTAH, para cálculo da eficiência do filme formado em presença de BTAH. Após períodos pré-determinados, as amostras foram removidas da solução de ataque, lavadas em ultrassom com acetona, secadas com ar quente, e pesadas em balança analítica. Os valores de eficiência foram obtidos utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Eficiência} = [(\Delta M / M_o)_{\text{sem filme BTAH}} - (\Delta M / M_o)_{\text{com filme BTAH}}] / (\Delta M / M_o)_{\text{sem filme BTAH}} \quad (1)$$

onde  $(\Delta M)$  é a variação da massa em relação à massa inicial ( $M_o$ ). Esta metodologia foi adotada devido a se desconhecer a área metálica dos filtros efetivamente em contacto com o eletrólito.

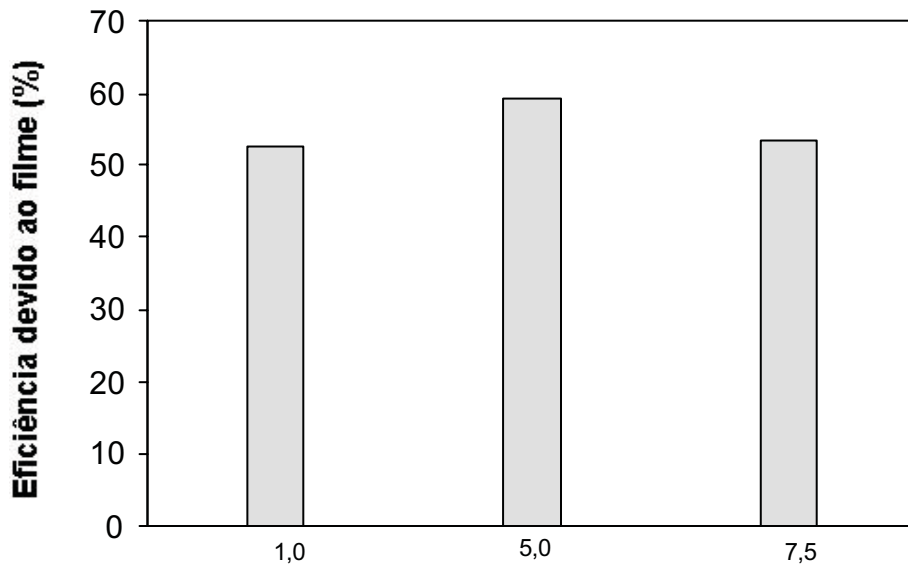
Os tempos de ensaio adotados para cálculo da eficiência foram de 2 horas, 80 horas e 168 horas.

**Ensaio eletroquímicos.** Nesta etapa inicial do trabalho, apenas amostras do aço AISI 316 convencional foram ensaiadas por métodos eletroquímicos. Amostras do aço convencional foram cortadas com dimensões aproximadas de 9 mm x 9 mm, e em seguida a área das amostras foi determinada. Os eletrodos para os ensaios eletroquímicos foram preparados por embutimento em resina de endurecimento rápido à base de epóxi, após contacto elétrico com um fio de cobre ter sido estabelecido em uma das faces. Posteriormente, a superfície das amostras foi preparada por lixamento com lixas de SiC até grana 1000. Os eletrodos foram então imersos em solução de  $H_2SO_4$  0,5M, com e sem BTAH (5 mM) e o potencial de circuito aberto destas foi medido em função do tempo até estabilização, obtendo-se desta forma o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). O objetivo destes ensaios foi o de investigar a etapa de formação do filme na superfície do material metálico. Após a estabilização do potencial, curvas de polarização anódica na faixa de  $E_{\text{corr}}$  a 1200 mV, foram obtidas utilizando-se uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula de três eletrodos, a saber, eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl sat), e contra eletrodo de grafite.

## RESULTADOS

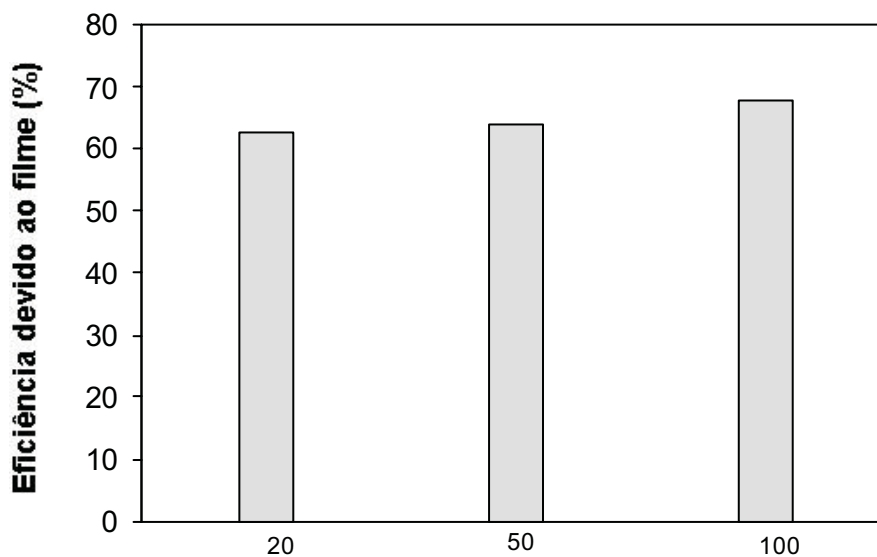
**Ensaio gravimétrico.** O ensaio gravimétrico mostrou eficiências de inibição da corrosão da ordem de 44 % para o filme formado em solução de  $H_2SO_4$  2 M com BTAH entre 1mM e 7,5 mM, após cerca de 80 horas de imersão em solução de ataque de  $H_2SO_4$  2 M sem BTAH. Esta eficiência aumentou para valores entre aproximadamente 53 % e 57%, após 168 horas de imersão na solução de ataque, como mostra a figura 2 Este aumento de eficiência deveu-se a um ataque acelerado dos filtros sem pré-tratamento em solução com BTAH, enquanto que os filtros com filme de BTAH na superfície, mostraram uma diminuição na taxa de corrosão com o tempo de imersão na solução de ataque.

A figura 3 mostra os resultados de eficiência de inibição da corrosão dos filtros de AISI 316, devido ao filme formado em soluções de  $H_2SO_4$  (0,5 M) com concentrações de BTAH entre 20 e 100 mM, após imersão em solução de ataque de  $H_2SO_4$  0,5 M, sem BTAH por 80 horas. Nota-se que a eficiência variou entre cerca de 62% e 70%, para um tempo de exposição correspondente a 80 horas de imersão na solução de ataque. A eficiência calculada para 2 horas de imersão foi da ordem de 99%. Esta elevada eficiência inicial de inibição seguida por uma significativa redução de eficiência em tempos mais longos de exposição, indicam uma elevada resistência inicial à dissolução do filme de BTAH. É provável que esta dissolução inicial ocorra em regiões de defeito da superfície (contornos de grãos, inclusões e precipitados), além de poros estreitos, onde a solução de ataque tenha difícil acesso, gerando células de aeração diferencial. Após ocorrer a dissolução do filme nestas regiões, a taxa de corrosão aumenta. Todavia, como o aumento da velocidade de corrosão foi bem maior para as amostras que não apresentavam filme de BTAH na superfície, a eficiência de inibição aumentou para tempos mais longos de ensaio.



**Concentração de BTAH (mM) em ácido sulfúrico 2 M.**

Figura 2 – Eficiência de inibição da corrosão dos filtros, devido a filme formado em  $H_2SO_4$  (2 M) com várias concentrações de BTAH. Eficiência após 168 h em  $H_2SO_4$  2 M, sem BTAH.



**Concentração de BTAH (mM) em ácido sulfúrico 0.5 M.**

Figura 3 – Eficiência de inibição da corrosão dos filtros, devido a filme formado em  $H_2SO_4$  (0,5 M) com várias concentrações de BTAH. Eficiência após 80 h em  $H_2SO_4$  0,5 M, sem BTAH.

O ensaio gravimétrico com o aço convencional após formação de filme em solução de  $H_2SO_4$  (0,5 M) com concentrações de BTAH entre 20 e 100 mM, mostrou eficiências muito baixas para o filme formado, da ordem de 4%. Isto foi devido provavelmente ao fato de aço AISI 316 convencional passar no meio de  $H_2SO_4$  0,5M sem BTAH.

**Medidas de potencial de circuito aberto vs. tempo.** A figura 4 mostra a evolução do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para o aço inoxidável AISI 316 em uma solução de  $H_2SO_4$  0,5M, com e sem BTAH (5 mM). Observa-se que  $E_{ca}$  deslocou-se de aproximadamente 350 mV (vs. Ag/AgCl) na direção de valores mais positivos, tanto na ausência quanto na presença de BTAH. Nota-se que a curva de  $E_{ca}$  vs. tempo apresenta o mesmo formato, e a estabilização do potencial nos dois meios ocorreu em valores bem próximos, da ordem de  $-10$  mV (vs. Ag/AgCl). Estes resultados indicam que o aço convencional passivou nos dois meios, com e sem BTAH, e o BTAH não exerceu efeito significativo no potencial de corrosão do aço AISI 316 convencional.

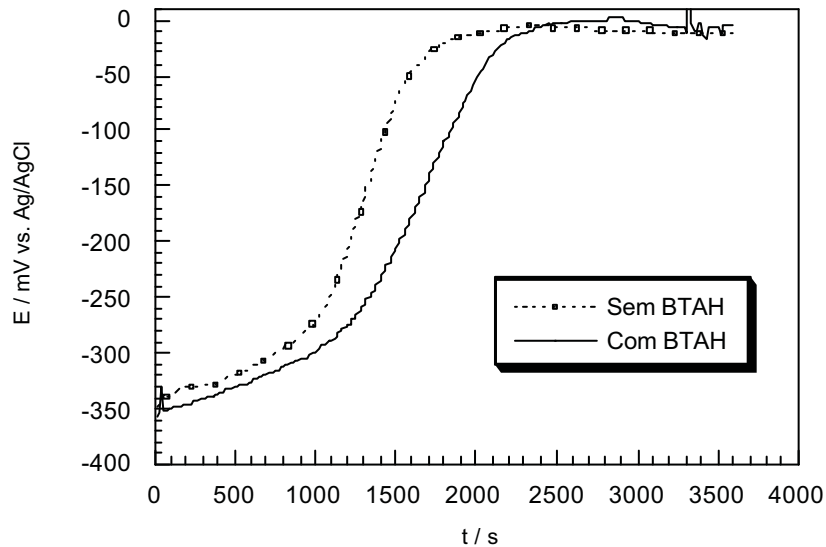


Figura 4 –  $E_{ca}$  vs. tempo de imersão em meio de  $H_2SO_4$  0,5 M, sem e com BTAH (5 mM).

As figuras 5 e 6 mostram as curvas de polarização do aço AISI 316 convencional, em  $H_2SO_4$  0,5 M, sem e com BTAH (5 mM).

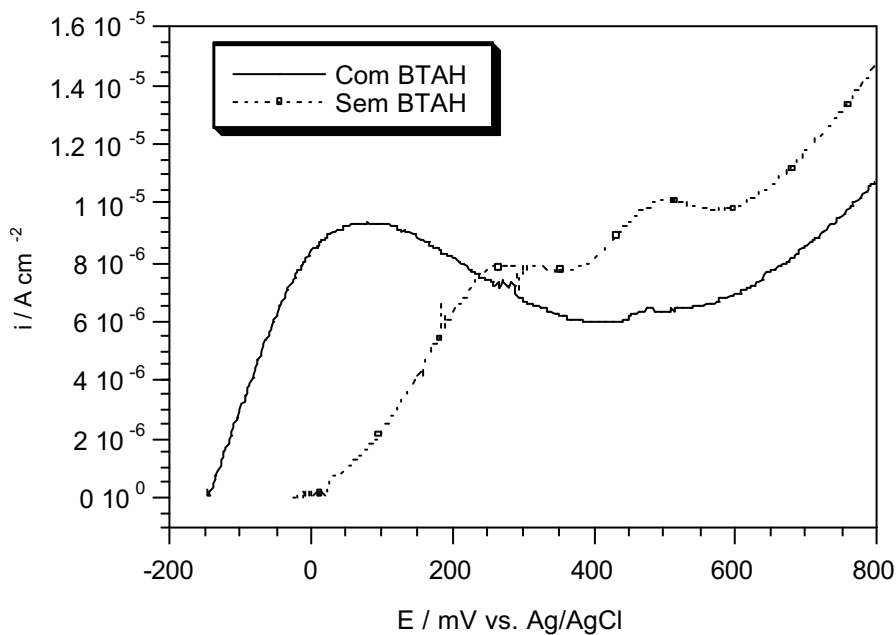


Figura 5 – Curvas de polarização do aço AISI 316 em meio de  $H_2SO_4$  0,5 M, sem e com BTAH (5 mM), mostrando região passiva.

As baixas densidades de corrente observadas (inferiores a  $1,5 \times 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>) até potenciais da ordem de 800 mV (vs Ag/AgCl), mostram que o aço AISI 316 convencional encontrava-se passivo nos dois meios, mesmo para elevadas sobretensões. O aço manteve-se passivo até potenciais da ordem de 1000 mV, quando ocorreu o aumento da densidade de corrente (região transpassiva), provavelmente devido à reação de desprendimento de oxigênio. Não se observou diferença no comportamento do aço AISI 316 nos meios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, sem e com BTAH, tanto na região passiva como na região transpassiva, indicando que o BTAH não teve efeito representativo no comportamento de corrosão/passivação do aço AISI 316 convencional.

Ensaio eletroquímico com os filtros de aço AISI 316 nos mesmos meios utilizados para avaliar o aço preparado por metalurgia convencional estão em andamento. A realização de ensaios eletroquímicos com os filtros apresenta complexidade experimental devido à dificuldade em se estimar a área interna aos poros do filtro em contacto com o meio corrosivo, isto é, a área efetiva de corrosão. Os resultados do ensaio gravimétrico, todavia, indicam que os filtros não se encontram no estado passivo nos meios adotados neste estudo.

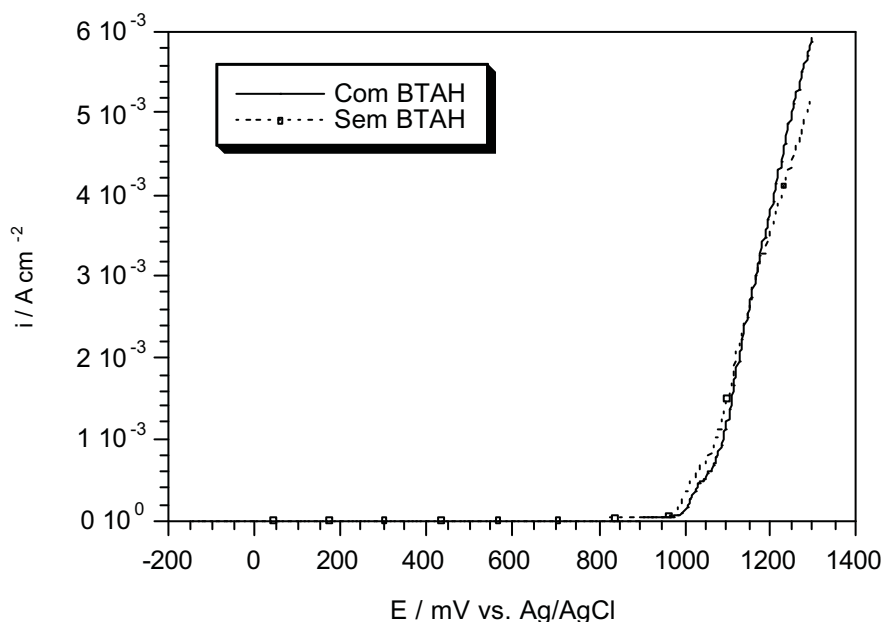


Figura 6 – Curvas de polarização do aço AISI 316 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, sem e com BTAH ( $5,0 \times 10^{-3}$  M), mostrando região passiva-transpassiva.

## CONCLUSÕES

O BTAH não teve efeito significativo no comportamento de corrosão do aço AISI 316 convencional em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Isto é devido provavelmente a este aço encontrar-se passivo no meio de ensaio (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M), sem BTAH. O filme de BTAH formado sobre o aço AISI 316 sinterizado (filtros) em meios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M e 2 M) com várias concentrações de BTAH (entre 1 mM e 100 mM), causou a inibição da corrosão dos filtros, resultando em eficiências entre 44 % e 57 %, para as menores concentrações de BTAH, e eficiências entre 62% e 70% para as maiores concentrações de BTAH.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica de L.G. Braga.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MÜLLER, A.L., Filter elements of highly porous sintered metals, *Powder Metallurgy International*, v.14, n°. 2, 1982.
- [2] High Porosity Sintered Materials. *Technical Bulletin from Hoeganaes Corporation*, 1990.
- [3] SAMEH, A. ALI; ACHE, H.J., Production techniques of fission molybdenum 99. *Radiochimica Acta*, v.41, p.65-72, 1987.
- [4] MALHOTRA, S.N.; RAMAKRISHNAN, P. Corrosion behavior of PM stainless steel filters. *MPR*, v. 46 n°.11, p. 48-51, 1991.
- [5] OTERO, E.; PARDO, A.; UTRILLA, V.; SÁENZ, E.; PÉREZ, F.J. Localized corrosion phenomena study in AISI 314 L and 316 L stainless steel prepared by powder metallurgy. *12<sup>th</sup> International Corrosion Congress Corrosion Specific Issue*, v. 3B, p.2037-2044, 1993.
- [6] ITZHAK, D.; EGHION, E. An anodic behavior study of an analogical sintered system of austenitic stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Corrosion Science*, v. 24, n°. 2, p.145-152, 1984.
- [7] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; TIZIANI, A. Effects of process conditions on the corrosion behavior of sintered AISI 316L stainless steels, *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v. 7, p.273-282, 1994.
- [8] RAGHU, T.; MALHOTRA, S.N.; RAMAKRISHNAN, P. Corrosion behavior of sintered austenitic stainless steel filters in sulfuric acid solutions, *Brit. Corrosion Journal*, n°. 2, p.109-116, 1988.
- [9] COSTA, I., TANIGUCHI, R.Y., NEVES, M.D.M. The influence of copper addition on the corrosion performance of sintered AISI 304 L stainless steel in sulfuric acid environment, *PROCEEDINGS OF 1994 POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS*, Paris, 1994, p.2101-2103.
- [10] BARBOSA, L.P, Caracterização quanto à corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados, Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (1999).
- [11] RODRIGUES, P.R.P., O Benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, (1997).
- [12] HARRISON, S. WOODROFFE "The determination of benzotriazole in inhibited glycol products", *Analyst*, v.90, p.44-49, 1965.
- [13] HATCH, G. B., "Inhibition of cooling water", by Nathan, C. C. , ed. By "Corrosion Inhibitors"- NACE, Houston - Texas, p. 126-143, (1973).
- [14] COSTA, S. L. F. A. "Eletrodissolução do cobre e de ligas Cu - Zn em meios de HCl 1,0M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Efeito do inibidor benzotriazol" - Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, (1991).
- [15] RODRIGUES, P. R. P. "Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M empregando como solventes água e mistura água - etanol" - Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da USP-SP, (1993).
- [16] RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, I. V. , ANDRADE, A. H. P.; OLIVEIRA E.; AGOSTINHO, S. M. L. "Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behavior of type 304 stainless steel in 2M sulphuric acid solution"- *Brit. Corrosion Journal*, v. 31, n°. 4, p. 305-308, (1996).
- [17] ELDAKAR, N.; NOBE K. "Electrochemical and corrosion behavior of iron in presence of substituted benzotriazoles", *Corrosion*, v. 33, n°.4, p. 138-130, 1977.
- [18] COLLALILO, F.; AGOSTINHO, S. M. L.; AOKI, I. V.; Ação inibidora do benzotriazol na corrosão do aço ABNT 347 em meio de ácido sulfúrico 2M, desareado - ANAIS DO IIº SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS (INOX90), ABM, p. 163-174, São Paulo, (1990).