

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPÉSTIMO

IBRACON - 41º. Congresso Brasileiro do Concreto

Tema: Durabilidade das Estruturas de Concreto

Marcos Crivelaro, IPEN-USP, Engº Civil, Prof. Doutorando, Sensores e Inibidores de corrosão em concreto armado. Fone : (011) 217-1721, e-mail: crivel@usp.br e crivel@starmedia.com .

Isolda Costa, IPEN-USP, Eng^a Química, Prof. Dr., Inibidores de corrosão diversos.

Isis Valença de Sousa, IQUSP, Graduanda Química, Inibidores de corrosão para aços.

Sílvia M.L. Agostinho, IQUSP, Química, Prof. Dr., Inibidores de corrosão, eletrodeposição de metais.

Título: Benzotriazol como inibidor de corrosão para aço carbono para construção civil.

Trabalhos anteriores mostraram que o benzotriazol (BTAH) é um eficiente inibidor para o aço inoxidável 304, formando um filme com 100% de eficiência em meio de H₂SO₄. Este filme permanece intacto quando o aço é imerso em solução de H₂SO₄ sem BTAH.

Neste trabalho o BTAH, ainda não utilizado em aço de construção civil (aço 1020) e aço 1008, está sendo investigado através de ensaios gravimétricos com o objetivo de verificar a:

- *eficiência do filme formado após imersão do aço em meio H₂SO₄ 0,5M contendo [BTAH]= 100mML⁻¹;*
- *ação inibidora do filme, previamente formado em H₂SO₄, sobre o aço imerso em uma solução de Ca(OH)₂ sat contendo 5% de NaCl;*
- *proteção do metal quando exposto à uma solução de Clark contendo BTAH.*

Os seguintes resultados foram obtidos:

- *a eficiência máxima do BTAH foi de 96% em meio de H₂SO₄ para [BTAH]= 100mML⁻¹;*
- *o filme formado no meio acima considerado não se mostrou inibidor para o aço imerso em Ca(OH)₂ sat contendo essa concentração de cloreto;*
- *o BTAH quando adicionado à solução de Clark permite a dissolução dos produtos da corrosão do aço em meio de Ca(OH)₂ sat adicionado de NaCl 5% e preserva o metal base.*

556

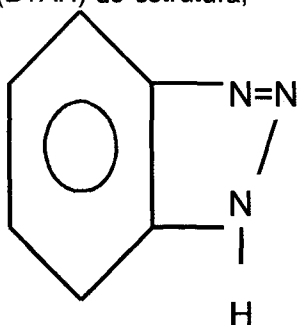
7897

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de materiais estruturais de construção civil resulta em problemas econômicos e de segurança. As proteções adotadas são: aplicação de revestimentos galvânicos, orgânicos e proteção catódica. Os inibidores de corrosão consagrados para aço de construção civil são à base de nitritos.

Um **inibidor de corrosão** é qualquer composto químico ou misturas de compostos que adicionados em *pequena* quantidade ao meio corrosivo em que o metal se encontra provoca a redução da velocidade de corrosão em várias *ordens de grandeza* ¹.

O benzotriazol (BTAH) de estrutura,



apresenta como principais características ser inodoro, não tóxico e de custo relativamente baixo se empregado em baixas concentrações.

O BTAH vem sendo largamente empregado como inibidor de corrosão para o cobre em diferentes meios há mais de quarenta anos ². Estudos com este metal em meios de H₂SO₄ contendo íons de Fe(III) ^{3,4} e BTAH mostraram que o filme inibidor cobre totalmente a superfície quando [BTAH]= 5,0.10⁻³ mol / l e corresponde a um complexo polimérico do BTAH com o íon Cu (I), produto intermediário da reação Cu/ Cu(II). O BTAH também inibe a corrosão do latão ⁵, de ligas cobre - níquel ⁶, do ferro ^{7,8}, de aços inoxidáveis^{9,10} em diferentes meios. Estudos com aço carbono (aço 1008) mostraram que o BTAH em concentrações iguais a 1,0.10⁻³ mol / l recobre 50 % da superfície⁸. Estudos por microscopia Raman tendo ferro e aço inoxidável 304 como substrato ⁸ mostraram que o filme formado, neste caso, corresponde a um complexo Fe - BTAH, cuja estrutura ainda não foi determinada. O filme formado na interface aço 304 / H₂SO₄ contendo BTAH resiste ao mesmo meio oxidante, quando este se encontra isento de BTAH, tendo sido provada, por medidas de impedância eletroquímica ⁸, a sua resistência após cerca de 30 dias de imersão.

O objetivo do presente trabalho é estender os estudos com benzotriazol aos aços empregados na construção civil. Como objetivos específicos o trabalho aborda:

- a viabilidade do emprego de um filme de BTAH, previamente formado na resistência à corrosão do aço 1020 e 1008 em meio de solução saturada de Ca(OH)_2 contendo NaCl 5%.

- a importância do BTAH em banhos de decapagem (solução de Clark) como inibidor do processo de dissolução do metal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços utilizados possuem a seguinte composição química apresentada na Tabela1:

Tabela 1 – Composição química das amostras de aço.

| Tipo de aço | C % | Mn % | P % | S % | Si % |
|---|------------|-------------|------------|------------|-------------|
| | <i>m/m</i> | <i>m/m</i> | <i>m/m</i> | <i>m/m</i> | <i>m/m</i> |
| <i>Aço carbono 1020 de construção civil (CA-50)</i> | 0,23 | 0,82 | 0,022 | 0,014 | 0,18 |
| <i>Aço carbono 1008</i> | 0,06 | 0,33 | 0,048 | 0,021 | - |

Os métodos utilizados na caracterização do comportamento frente à corrosão dos aços em presença de BTAH foram ensaios gravimétricos, análise da superfície e análise química da solução por ativação por neutrôns.

Os ensaios gravimétricos foram divididos em 5 etapas:

a) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

- *Barras de aço 1020 de construção civil (CA-50)* : as amostras foram cortadas com dimensões de aproximadamente 3 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro.

- *Chapas de aço carbono 1008* : as chapas de espessura 1,5 cm foram cortadas em amostras de aproximadamente 3,5 cm de comprimento e 2,5 cm de largura.

Nos dois materiais estudados foi utilizado disco de corte abrasivo refrigerado para evitar qualquer deformação da estrutura interna do material. Para cálculo da área dos corpos de prova foram feitas medidas de suas dimensões com o auxílio de um paquímetro.

b) TRATAMENTO SUPERFICIAL

Os aços, quando sofrem processo de laminação à quente, apresentam na sua superfície uma camada de óxidos que é normalmente chamada de carepa de laminação.

- *Barras de aço 1020 de construção civil (CA-50)* : nas amostras utilizadas essa superfície foi inicialmente jateada em equipamento com esferas de vidro para facilitar a formação do filme protetor. Posteriormente as amostras foram lavadas com água e secas com fluxo de ar quente. Em seguida, as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 10^{-5} g.

- *Amostras de aço carbono 1008*: no tratamento superficial das amostras antes do início do experimento foram usadas lixas de SiC de granulometria 100, 320, 400, 600 sucessivamente. Posteriormente as amostras foram lavadas em água e secas com álcool em fluxo de ar quente. Foram pesadas em balança analítica com precisão de 10^{-4} g.

c) FORMAÇÃO DE FILME

As amostras foram suspensas através de linha de nylon e imersas nas soluções formadoras de filme em diversas concentrações de benzotriazol por intervalos diferentes de tempo. Ao término desta etapa, as barras de aço carbono 1020 foram lavadas com água e secas com fluxo de ar quente e pesadas. As chapas de aço carbono 1008 foram lavadas em água e secas com álcool em fluxo de ar quente e pesadas.

d) ATAQUE

As amostras com filme formado foram suspensas através de linha de nylon e submetidas à soluções simuladoras de ataque diversos em intervalos de tempo variáveis. Ao término desta etapa, as barras de aço carbono 1020 foram lavadas em água com o auxílio de escova de cerdas macias, secas em fluxo de ar quente e pesadas. As chapas de aço carbono 1008 foram lavadas com água e secas com álcool em fluxo de ar quente e pesadas.

e) DECAPAGEM

Uma solução de Clark, foi preparada para retirar os produtos de corrosão resultantes da imersão das amostras de aço na solução de Ca(OH)_2 sat adicionada de NaCl 5%. A decapagem foi feita na ausência e presença de BTAH. As amostras, em seguida, foram lavadas, secas em fluxo de ar quente e pesadas.

3. RESULTADOS

3.1. Velocidades de corrosão do aço 1020 sem filme protetor em diferentes meios

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de velocidade de corrosão do aço 1020 nos diferentes meios estudados expressos em $g/(min.cm^2)$.

Tabela 2 – Velocidades de corrosão do aço 1020 em diferentes meios.

| Meio | Duração do experimento (h) | Velocidade média ($g/(min.cm^2)$) |
|--------------------------|-----------------------------------|---|
| H_2SO_4 0,5M | 1 | $6,3 \cdot 10^{-5}$ |
| NaCl 5% | 24 | $2,7 \cdot 10^{-7}$ |
| $Ca(OH)_2$ sat + NaCl 5% | 24 | $2,1 \cdot 10^{-8}$ |

Estes resultados mostram que a velocidade de corrosão do aço carbono em meio de NaCl 5% é cerca de 200 vezes menor do que em meio de H_2SO_4 0,5M, onde os produtos da corrosão são solúveis.

3.2. O benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço 1008 em meio de H_2SO_4 0,5M

Neste experimento, analisando a Tabela 3, o objetivo é mostrar a eficiência do benzotriazol como inibidor de corrosão no meio em que o filme será formado.

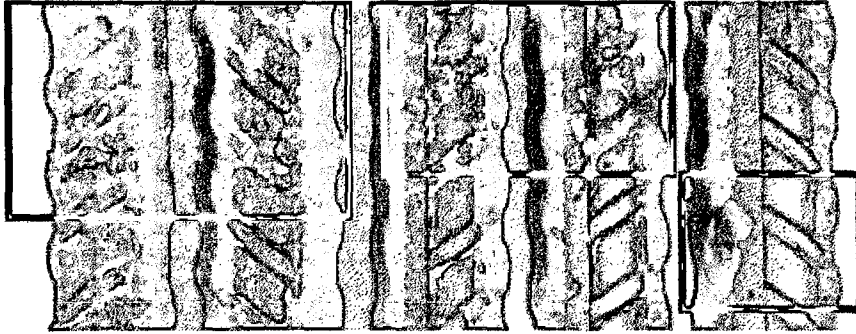
Tabela 3 – Verificação da eficiência inibidora do BTAH.

| Meio \Rightarrow | H_2SO_4 0,5 M | H_2SO_4 0,5 M + BTAH $1 \cdot 10^{-3}$ M | H_2SO_4 0,5 M + BTAH $1 \cdot 10^{-1}$ M |
|---|-----------------------------------|---|---|
| Velocidade de corrosão ($g/(cm^2 \cdot min)$) | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |
| Eficiência inibidor % | | 50 | 96 |

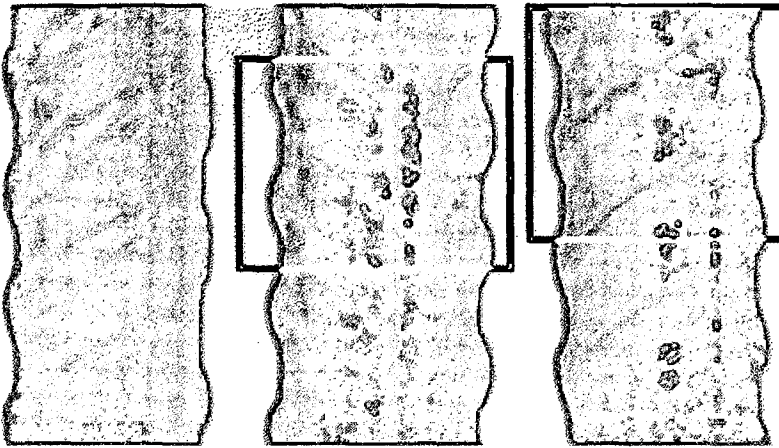
A Tabela 3 mostra que mesmo numa concentração alta de inibidor não se consegue uma eficiência de 100%. Este resultado pode ser atribuído à presença de inclusões no aço carbono. Rodrigues⁽⁸⁾ também observou que o aço inoxidável 304 fica 98% protegido pelo BTAH em meio de H_2SO_4 2M, quando o percentual de inclusões é de 2%.

Novamente, a corrosão localizada ocorreu principalmente em regiões de saliências ou próximas a elas.

(a)



(b)



(c)

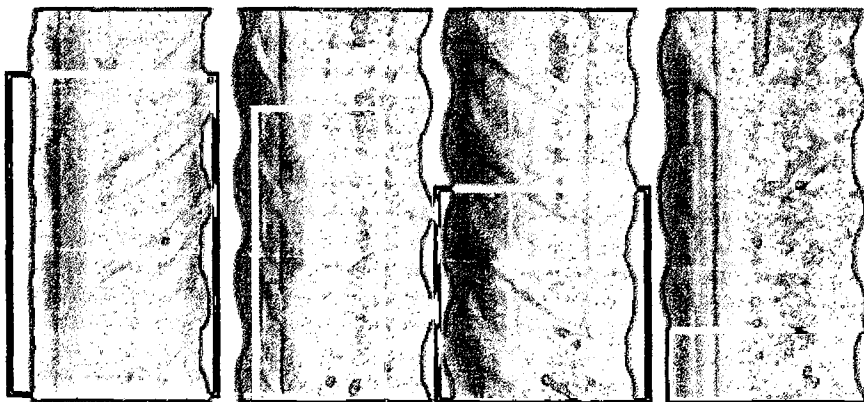


Figura 1 – (a) Barras de aço jateadas sem filme protetor atacadas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat +NaCl 5%; (b) Barras de aço com filme protetor feito de BTAH= $1 \cdot 10^{-1}$ M; (c) Barras de aço com filme protetor feito de BTAH= $1 \cdot 10^{-1}$ M atacadas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat +NaCl 5%.

b) Ataque em solução de H₂SO₄ 0,5M

Amostras preparadas de aço 1020 e 1008 foram imersas em solução de H₂SO₄ 0,5 M + BTAH 0,1 M durante 1 hora para formação de filme protetor. Posteriormente foram retiradas e colocadas numa solução de H₂SO₄ 0,5 M para ataque. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5 - Verificação da resistência do filme previamente formado para aços carbono 1020 e 1008 imersos em H₂SO₄ 0,5M.

| Meio | H ₂ SO ₄ 0,5 M + BTAH 0,1 M por 1h | H ₂ SO ₄ 0,5 M+BTAH 0,1 M por 1h |
|---|--|--|
| | seguido de ataque de | seguido de ataque de |
| | H ₂ SO ₄ 0,5 M por 1h | H ₂ SO ₄ 0,5 M por 30 min |
| | Aço 1020 | Aço 1008 |
| Velocidade de corrosão (g/(cm ² .min)) | 6,8 . 10 ⁻⁵ | 4,2 . 10 ⁻⁵ |

Observando as tabelas 2, 3 e 4 vemos que as velocidades de corrosão são comparáveis para os aços 1020 e 1008. A velocidade de corrosão fica igual, dentro da precisão experimental, à velocidade de corrosão da amostra imersa em H₂SO₄ 0,5 M sem ter passado pela formação prévia do filme. Ao contrário do que se observa com o aço inoxidável 304, o filme de BTAH sobre aço carbono não resiste ao meio de H₂SO₄ 0,5 M que não contenha o inibidor.

3.4. O benzotriazol no banho de Clark

As amostras depois de permanecerem por 20h numa solução alcalina, como foi descrito no item anterior, foram imersas em solução de Clark, saturada em BTAH, e sem este inibidor por 15 segundos. Após cada imersão a amostra era lavada com água, álcool, seca com ar quente e pesada, sendo depois novamente colocada na solução de Clark pelo mesmo intervalo de tempo.

Esse procedimento foi repetido de três a quatro vezes para cada amostra de aço 1008 até se obter perda de massa constante ou massa constante. Os valores obtidos em cada etapa podem ser verificados através da Tabela 6 e 7.

período de imersão, as barras de aço foram removidas da solução, esta foi agitada, recolhendo-se alíquotas (cerca de 50 ml) de cada uma das soluções. Estas foram enviadas para análise por ativação com nêutrons e os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Teor de Fe e Mn presentes em solução obtidos da análise por ativação com nêutrons.

| Descrição das amostras | Mn (ng/ml) | Fe (µg/ml) |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Aço 1020 em água de torneira por 1 dia. | 72,4±3,5 | 6,4±0,3 |
| Aço 1020 em água de torneira + BTAH ($1 \cdot 10^{-2}$ M) por 1 dia. | 84,8±18 | 6,7±0,4 |
| Aço 1020 em H ₂ SO ₄ 0,5 M por 3 horas. | 4422±6 | 606±5 |
| Aço 1020 em H ₂ SO ₄ 0,5 M +BTAH $5 \cdot 10^{-3}$ M por 3 horas. | 4262±85 | 597±104 |
| Aço 1020 em H ₂ SO ₄ 0,5 M por 1 hora. | 1793±80 | 209±5 |
| Aço 1020 em H ₂ SO ₄ 0,5 M + BTAH ($1 \cdot 10^{-2}$ M) por 1 hora. | 503±4 | 66,3±1,4 |

Os resultados da Tabela 8 mostram que o BTAH não atuou como inibidor da corrosão do aço 1020 em presença de água, nem em solução de H₂SO₄ 0,5M com uma concentração de BTAH de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Com o aumento na concentração de BTAH para $1 \cdot 10^{-2}$ M, observou-se um pequeno efeito inibidor, resultando na redução dos elementos da liga da ordem de 67%.

4. Conclusões

O filme de BTAH previamente formado sobre o aço carbono em meio de H_2SO_4 não se mostrou inibidor quando as amostras foram imersas em $Ca(OH)_2$ sat+ NaCl 5%.

O filme de BTAH previamente formado sobre o aço carbono em meio de H_2SO_4 não se mostrou inibidor quando as amostras foram imersas em H_2SO_4 0,5M.

O BTAH em solução de Clark protege o aço carbono permitindo a retirada dos produtos de corrosão previamente formado em $Ca(OH)_2$ sat + NaCl 5% sem atacar o substrato.

5. Bibliografia

- (1) Eldredge, G.C. e Warner, J.C. - En "The Corrosion Handbook". (H.H. Ulich ed.), Ed. John Wiley e Sons, Londres (1995), conf. Damborena, J, Ver. Metal. Madrid, 23(5), 347-363, (1987).
- (2) Walker, R.; J. Chem. Ed., Vol.57, 11, (1980).
- (3) Da Costa, S.L.F.A., S.M.L. Agostinho, H.C. Chagas; J.C. Rubim, Corr., 43(3), 149, 1987.
- (4) Da Costa, S.L.F.A.; "Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe(III), em meios de H₂SO₄ 0,5M e de HCl 1,0M" – Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – USP, São Paulo, SP.
- (5) Da Costa, S.L.F.A., S.M.L. Agostinho, H.C. Chagas; J.C. Rubim, J. Electromal. Chem., 295, 203-214, 1990.
- (6) Maciel, J.M., "Construção e caracterização de um eletrodo de cilindro rotativo de liga cobre – níquel 90/10 e sua aplicação em estudos de corrosão" – Tese de Doutorado – Instituto de Química da USP – São Paulo – SP – 1996.
- (7) Altina, D.; Nobe, K.; Corrosion, 28, 345, 1972.
- (8) Rodrigues, P.R.P.; "O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meio ácido sulfúrico"- Tese de Doutorado – Instituto de Química - USP, São Paulo – SP – 1997.
- (9) Rodrigues, P.R.P.; I.V. Aoki; E. de Oliveira, A.H.P. de Andrade; S.M.L. Agostinho; British Corrosion Journal, 31, 305-308, 1996.
- (10) Rodrigues, P.R.P., A.H.P. de Andrade; S.M.L. Agostinho; British. Corr. J., 33, 3, 211, 1998.
- (11) Aranha H.; "Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem realizados em indústrias siderúrgicas"- Tese de Doutorado – Instituto de Química – USP – São Paulo – SP – 1998.

TC
557

reparata

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:
Crivelaro, M.; Costa.I.; Agostinho, S>M>L.;

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL:9344

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:
cap. de livro

Publ. IPEN
Art. conf

. resumo
outros

(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

Benzotriazol como inibidor de de corrosão para aço carbono para construção civil.

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO, 41.; 1999 Salvador- BA

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Corrosion, gold coated studs, electrochemical impedance spectroscopy, titanium.

ASSINATURA: Ívelde Arantes

DATA: 22/04/2002

7877