



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Wendel Rodrigues Cezário

**Avaliação do copolímero de acrilonitrila e 5-Vinil-tetrazol na  
eficiência de inibição de corrosão química**

Rio de Janeiro

2010

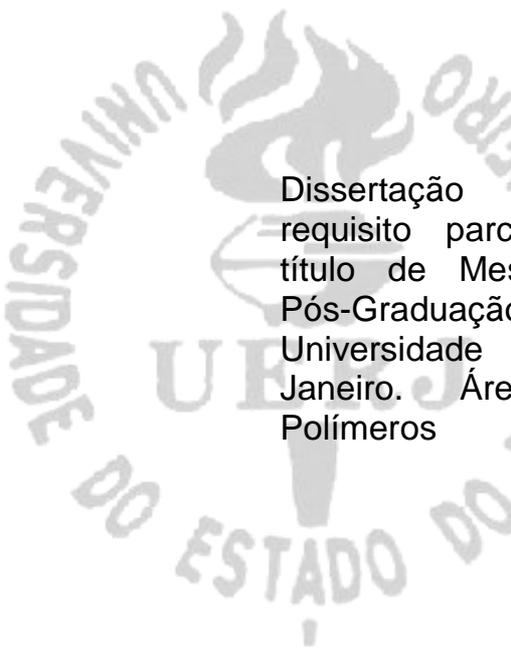
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Wendel Rodrigues Cezário

**Avaliação do copolímero de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol na  
eficiência de inibição de corrosão química**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/IQ

C425 Cezário, Wendel Rodrigues  
Avaliação do copolímero de acrilonitrila e  
5-vinil-tetrazol na eficiência de inibição de corrosão  
química. / Wendel Rodrigues Cezário. - 2010.  
104 f.

Orientador: Pedro Ivo Canesso Guimarães  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado  
do Rio de Janeiro, Instituto de Química

1. Polímeros - Teses. 2. Poliacrilonitrila - Teses. 3.  
Tetrazol - Teses. 4. Inibidor de corrosão - Teses. I  
Guimarães, Pedro Ivo Canesso. II Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Wendel Rodrigues Cezário

**Avaliação do copolímero de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol na eficiência de  
inibição de corrosão química**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros

Aprovado em: 16 de novembro de 2010.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães (Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier  
Escola de Engenharia da UFF

---

Prof. Dr. Fábio Merçon  
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2010

## DEDICATÓRIA

À minha mãe Conceição por todo o amor, ternura, por ter me ensinado a amar e a ser solidário, e à minha esposa Carla que me inunda com o seu amor.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo que me proporcionou nessa vida.
- À minha esposa Carla por todo amor, incentivo, apoio e compreensão nesse desafio.
- Aos meus familiares por possibilitarem uma vida alegre e amável.
- Ao meu orientador Pedro Ivo Canesso Guimarães pela confiança em mim depositada, pela tranquilidade passada na condução desse trabalho e por toda a dedicação.
- À professora Lídia Yokoyama por todo o apoio e incentivo a mim prestados durante a graduação.
- Ao amigo Edjair Bezerra Rodrigues pelos valores a mim passados.
- Ao instrutor Jairo Esteves pelos primeiros ensinamentos profissionais.
- A todos os professores do PPGQ pelos conhecimentos e ensinamentos transmitidos.
- Em especial à professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (*in memoriam*), pelo privilégio de fazer parte de uma de suas últimas turmas.
- Aos funcionários do PPGQ por todo o apoio.
- Ao Dr. José Luiz Mazzei da Costa pelo auxílio na análise estatística dos dados.
- Ao meu amigo Wemerson Vieira de Paula por todo o apoio.

- Às alunas de iniciação científica: Gabriela da Rocha Pedro, Pâmella Santos de Souza e Priscilla Ruas Mesquita de Sá pela realização da maioria dos ensaios de corrosão.
- À química Rita Maria Pinho de Sá pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- Ao químico André Castro pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.
- E a todos os amigos que estiveram presentes, ao longo da minha vida, e que me propiciaram superar mais este desafio.

O pessimista vê dificuldade em cada oportunidade; o otimista vê oportunidade em cada dificuldade.

***Sir Winston Leonard Spencer Churchill (1874-1965)***

- *Estadista, escritor, jornalista e historiador britânico* -

## RESUMO

CEZÁRIO, Wendel Rodrigues. *Avaliação do copolímero de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol na eficiência de inibição de corrosão química*. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

A corrosão é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração. Em geral, essa deterioração causa prejuízos incalculáveis, fazendo com que o material se torne inadequado ao uso. Os heterocíclicos apresentam inúmeras aplicações tecnológicas e em alguns casos médico-farmacológicas. Mais recentemente, esses compostos têm sido utilizados como eficientes inibidores de corrosão para a proteção de metais em meio ácido ou salino. Nesta Dissertação realizou-se a modificação química da poliacrilonitrila com a incorporação de grupos tetrazol em diferentes teores (8%, 15%, 30% e 30%). Os copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e foram quantificados os respectivos teores de incorporação por meio de titulação ácido-base e análise elementar. A poliacrilonitrila e os copolímeros heterocíclicos foram avaliados como inibidores de corrosão para aço-carbono, alumínio e latão em solução aquosa de HCl 2 mol/L e HNO<sub>3</sub> 2 mol/L, alcançando, em alguns casos, uma eficiência de inibição superior a 75%, com diferença estatisticamente significativa ( $P < 0,05$ , ANOVA) para a poliacrilonitrila não modificada.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidor de corrosão. Tetrazol. Poliacrilonitrila modificada.

## ABSTRACT

Corrosion is a process resulting from the action of environment on a given material, causing its deterioration. In general, these deteriorations cause incalculable damage, making the material unsuitable for use. The heterocycles have numerous technological applications and in some cases medical and pharmacological. More recently, these compounds have been used as efficient corrosion inhibitors to protect metals in acidic or saline environments. This Dissertation was conducted on the chemical modification of polyacrylonitrile with the incorporation of tetrazole at different contents (8%, 15%, 30% and 30%). Copolymers of acrylonitrile and 5-vinyl-tetrazole were characterized by infrared spectroscopy and were quantified the respective contents of incorporation by acid-base titration and elemental analysis. The polyacrylonitrile and heterocyclic copolymers were evaluated as corrosion inhibitors for carbon steel, aluminum and brass in aqueous 2 mol/L HCl and 2 mol/L HNO<sub>3</sub>, resulting in some cases, an efficiency of greater than 75% inhibition, which was statistically significant ( $P < 0.05$ , ANOVA) for the unmodified polyacrylonitrile.

Keywords: Corrosion. Corrosion inhibitors. Tetrazole. Modified polyacrylonitrile.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Custos da corrosão por setor da economia nos Estados Unidos em US\$ bilhões.....	24
Figura 2	- Tubulação atacada uniformemente pela corrosão.....	26
Figura 3	- Corrosão galvânica causada pelo contato do cobre com aço.....	26
Figura 4	- Corrosão causada por zonas de estagnação de líquidos.....	27
Figura 5	- Corrosão por <i>pite</i> em chapa de metálica.....	28
Figura 6	- Micrografia eletrônica de varredura mostrando a corrosão intergranular.....	28
Figura 7	- Corrosão seletiva do zinco.....	29
Figura 8	- Corrosão de parede devido ao jateamento de vapor saturado.....	29
Figura 9	- Corrosão causada pela tensão em estrutura metálica.....	30
Figura 10	- Classificação dos inibidores de corrosão .....	31
Figura 11	- Heterocíclicos nitrogenados.....	36
Figura 12	- Estrutura da quinina.....	37
Figura 13	- Reação típica de obtenção de tetrazóis.....	38
Figura 14	- Síntese de tetrazol 1-substituídos a partir de catálise ácida.....	39
Figura 15	- Síntese de tetrazol 1-substituídos utilizando trimetil-alumínio como catalisador.....	39
Figura 16	- Estruturas químicas de tetrazóis utilizados como inibidores de corrosão para o alumínio.....	40
Figura 17	- Eficiência de inibição de corrosão para alguns tetrazóis.....	41
Figura 18	- Variação da eficiência de inibição do PMT em função do tempo de imersão.....	42
Figura 19	- Reação de modificação da poliácrlonitrila para a obtenção do copolímero de acrlonitrila e 2-vinil-2-oxazolína .....	43

Figura 20	-	Reação de obtenção da PVT .....	45
Figura 21	-	Síntese do poli(5-vinil-tetrazol) a partir do 5-(2-cloro-etil)-tetrazol.....	45
Figura 22	-	Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 1 h, a temperatura ambiente.....	46
Figura 23	-	Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 2 h, a temperatura ambiente .....	46
Figura 24	-	Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 3 h, a temperatura ambiente.....	47
Figura 25	-	Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 5 h, a temperatura ambiente.....	47
Figura 26	-	Sequência de operações para a obtenção do copolímero modificado .....	53
Figura 27	-	Preparação da solução ácida para os ensaios de corrosão.....	60
Figura 28	-	Banho-maria usado no controle da temperatura na realização dos ensaios de corrosão.....	61
Figura 29	-	Reação de modificação química da PAN para incorporação de grupos tetrazol.....	63
Figura 30	-	Decantação do copolímero obtido, facilitada pela ação do sulfato de alumínio.....	64
Figura 31	-	Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 8% do grupo tetrazol.....	65
Figura 32	-	Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 15% do grupo tetrazol .....	66
Figura 33	-	Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 30% do grupo tetrazol.....	66
Figura 34	-	Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 50% do grupo tetrazol.....	67
Figura 35	-	Baixa solubilidade dos copolímeros com modificação de 30% e 50%.....	71
Figura 36	-	Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de aço-carbono, realizados com HCl 2 mol/L	74
Figura 37	-	Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de	

	corrosão com os CP de alumínio, realizados com HCl 2 mol/L.....	76
Figura 38	- Coloração final da solução de ensaio de corrosão após ensaio de corrosão a 60°C, por 4h, com latão.....	77
Figura 39	- Corpo de prova de latão submetido a ensaio de corrosão.....	78
Figura 40	- Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de latão, realizados com HNO <sub>3</sub> 2 mol/L para latão .....	78

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1	- Fórmulas estruturais do 2,6-ionen, do 2,10-ionen, do PVBTMA e do látex.....	35
Tabela 1	- Perda de massa do ferro em 2 h de imersão em função da concentração do inibidor (25°C).....	42
Tabela 2	- Eficiência de inibição (média e desvio-padrão percentuais) relativamente aos ensaios sem polímeros (branco) a 40°C por 2 h.....	44
Tabela 3	- Massas dos reagentes utilizados nas modificações químicas da PAN para a incorporação teórica dos anéis de tetrazol.....	53
Tabela 4	- Massas e áreas dos corpos de prova usados nos ensaios de corrosão.....	60
Tabela 5	- Massas dos copolímeros empregadas e teores de incorporação do grupo tetrazol nos copolímeros.....	68
Tabela 6	- Cálculo do percentual teórico de C, N e H na PAN e resultados experimentais da análise elementar da PAN.....	69
Tabela 7	- Percentuais de C, N e H, e teor de incorporação do grupo tetrazol obtidos por análise elementar dos copolímeros modificados com 8% e 15% de incorporação teórica.....	69
Tabela 8	- Percentuais de C, N e H e teor de incorporação do grupo tetrazol obtidos por análise elementar dos copolímeros com 30% e 50% de incorporação teórica.....	70
Tabela 9	- Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para aço-carbono.....	72
Tabela 10	- Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para aço-carbono.....	72
Tabela 11	- Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para alumínio.....	74
Tabela 12	- Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para	

	alumínio.....	75
Tabela 13	- Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HNO <sub>3</sub> 2 mol/L para latão.....	76
Tabela 14	- Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HNO <sub>3</sub> 2 mol/L para latão.....	77
Tabela 15	- Efeito da variação da temperatura de 40 °C para 60 °C na eficiência de inibição da corrosão.....	79
Tabela 16	- Efeito da modificação da PAN na eficiência de inibição da corrosão.....	82
Tabela 17	- Efeito da eficiência de inibição da corrosão com o aumento do teor de incorporação de grupos tetrazol de 8% para 15%.....	83
Tabela I	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – Branco.....	90
Tabela II	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 50 ppm.....	90
Tabela III	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 100 ppm.....	91
Tabela IV	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 200 ppm.....	91
Tabela V	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 8% 50 ppm.....	92
Tabela VI	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 8% 100 ppm.....	92
Tabela VII	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 8% 200 ppm.....	93
Tabela VIII	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 15% 50 ppm.....	93
Tabela IX	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 15% 100 ppm.....	94
Tabela X	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 15% 200 ppm.....	94
Tabela XI	- Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio –	

	Branco.....	95
Tabela XII	Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 50 ppm.....	95
Tabela XIII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 100 ppm.....	96
Tabela XIV	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 200 ppm.....	96
Tabela XV	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 50 ppm.....	97
Tabela XVI	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 100 ppm.....	97
Tabela XVII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 200 ppm.....	98
Tabela XVIII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 50 ppm.....	98
Tabela XIX	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 100 ppm.....	99
Tabela XX	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 200 ppm.....	99
Tabela XXI	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – Branco.....	100
Tabela XXII	Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PAN 50 ppm.....	100
Tabela XXIII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PAN 100 ppm.....	101
Tabela XXIV	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PAN 200 ppm.....	101
Tabela XXV	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 8% 50 ppm.....	102
Tabela XXVI	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 8% 100 ppm.....	102
Tabela XXVII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 8% 200 ppm.....	103

Tabela XXVIII	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 15% 50 ppm.....	103
Tabela XXIX	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 15% 100 ppm.....	104
Tabela XXX	- Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com latão – PVT 15% 200 ppm.....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABRACO - Associação Brasileira de Corrosão.
- CHN - Análise elementar.
- CP - Corpo de prova.
- CTAB – Brometo de *N*-cetil-*N,N,N*-amônio.
- DMF - *N,N*-dimetil-formamida.
- DNA - Ácido desoxirribonucléico.
- EDA - Etilenodiamina.
- FHWA - *The U. S. Federal Highway Administration*.
- FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
- *i*-PA - Isopropilamina.
- IR - Radiação infravermelha.
- MMI - 2-Mercapto-1-metil-imidazol.
- MMT - 5-mercapto-1-metil-tetrazol.
- mpy - Taxa de corrosão em milésimos de polegada por ano.
- NACE - *The National Association of Corrosion Engineers*.
- NBR - Norma Brasileira.
- OPD - *o*-Fenileno-diamina.
- PAN - Poliacrilonitrila.
- PIB - Produto Interno Bruto.
- PMT - Mercapto-tetrazol.
- ppm - Parte por milhão.
- PTS - 3-Fenil-triazol-5-tiona.
- PVBTMA - Poli(vinil-benzil-trimetil-amônio).
- PVO – Poli[acrilonitrila-co-(2-vinil-2-oxazolina)] ou copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina.
- PVT - Poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] ou copolímero de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol.

- *t*-BA - *Terc*-butilamina.
- TC – Taxa de Corrosão.
- TTZ - Tetrazol.

Parte dessa Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- **Colóquio Franco Brasileiro de Polímeros e Meio Ambiente** - Rio de Janeiro/RJ - 19 e 20 de novembro de 2009 - Apresentação de trabalho sob o título; “*Obtenção de Copolímeros de Acrilonitrila e 5-Vinil-tetrazol*”.
- **XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química** - Regional do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro/RJ - 30 de novembro a 3 de dezembro de 2009 - Apresentação de trabalho sob o título; “*Modificação Química da Poliacrilonitrila para Obtenção da Poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)]: Um potencial inibidor de corrosão*”.
- **21ª UERJ Sem Muros / 19ª Semana de Iniciação Científica** - Rio de Janeiro/RJ - 27 de setembro a 1 de outubro de 2010 - Apresentação de trabalho sob o título: “*Avaliação da Poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] como Inibidor de Corrosão para Aço-carbono em Meio Ácido*”.

Durante a realização da parte experimental desta Dissertação, o autor teve a oportunidade de co-orientar o trabalho de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq e PIBIC/UERJ) das alunas abaixo, ao qual agradece sua colaboração:

- **Gabriela da Rocha Pedro**, aluna do curso de Licenciatura em Química do IQ/UERJ (agosto a dezembro de 2009).
- **Pâmella Santos de Souza**, aluna do curso de Licenciatura em Química do IQ/UERJ (janeiro a setembro de 2010).
- **Priscilla Ruas Mesquita de Sá**, aluna do curso de Engenharia Química do IQ/UERJ (janeiro a setembro de 2010).

# SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>1</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
1.1	<b>Corrosão</b> .....	24
1.2	<b>Formas de corrosão</b> .....	25
1.2.1	<u>Corrosão uniforme</u> .....	25
1.2.2	<u>Corrosão galvânica</u> .....	26
1.2.3	<u>Corrosão sob contato (<i>crevice corrosion</i>)</u> .....	27
1.2.4	<u>Corrosão puntiforme (<i>pite</i>)</u> .....	27
1.2.5	<u>Corrosão intergranular</u> .....	28
1.2.6	<u>Corrosão seletiva</u> .....	29
1.2.7	<u>Corrosão por erosão</u> .....	29
1.2.8	<u>Corrosão sob tensão</u> .....	30
1.3	<b>Inibidores de corrosão</b> .....	30
1.3.1	<u>Inibidores anódicos</u> .....	31
1.3.2	<u>Inibidores catódicos</u> .....	32
1.3.3	<u>Inibidores orgânicos</u> .....	33
1.3.3.1	Sais quaternários de amônio e surfactantes.....	34
1.3.3.2	Aminas.....	35
1.4	<b>Heterocíclicos como inibidores de corrosão</b> .....	36
1.4.1	<u>Síntese dos tetrazóis</u> .....	38
1.4.2	<u>Tetrazóis como inibidores de corrosão</u> .....	39
1.5	<b>Polímeros como inibidores de corrosão</b> .....	43
1.5.1	<u>Síntese dos polímeros tetrazóis</u> .....	44
1.5.2	<u>Poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] como inibidor de corrosão</u> .....	45
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	49
2.1	<b>Objetivo</b> .....	49
2.2	<b>Metodologia</b> .....	49
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
3.1	<b>Produtos químicos</b> .....	50
3.2	<b>Equipamentos</b> .....	51
3.3	<b>Procedimentos</b> .....	52

3.3.1	<u>Reação de modificação química da PAN com grupos 5-vinil-tetrazol</u> .....	52
3.3.2	<u>Caracterização da PAN e dos copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol</u> .....	54
3.3.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
3.3.2.2	Determinação do percentual de incorporação de grupos tetrazol na PAN por titulação ácido-base.....	54
3.3.2.3	Análise elementar CHN.....	57
3.3.3	<u>Preparação das soluções aquosas de HCl 2 mol/L e HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para os ensaios de corrosão</u> .....	58
3.3.4	<u>Ensaio de corrosão</u> .....	59
3.3.5	<u>Análise estatística dos dados</u> .....	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1	<b>Reação de modificação química da PAN</b> .....	<b>63</b>
4.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	<b>65</b>
4.3	<b>Determinação do teor de grupos tetrazol incorporados na PAN por titulação ácido-base</b> .....	<b>68</b>
4.4	<b>Determinação do teor de grupos tetrazol incorporados na PAN por análise elementar</b> .....	<b>68</b>
4.5	<b>Ensaio de corrosão em meio ácido</b> .....	<b>70</b>
4.5.1	<u>Ensaio de corrosão em meio ácido (HCl 2 mol/L) com aço-carbono</u> .....	72
4.5.2	<u>Ensaio de corrosão em meio (HCl 2 mol/L) ácido com alumínio</u> .....	74
4.5.3	<u>Ensaio de corrosão em meio (HNO<sub>3</sub> 2 mol/L) ácido com latão</u> .....	76
4.6	<b>Análise estatística dos resultados dos ensaios de corrosão</b> .....	<b>79</b>
4.6.1	<u>Efeito da temperatura na eficiência de inibição da corrosão</u> .....	79
4.6.2	<u>Efeito da concentração polimérica na eficiência de inibição da corrosão</u> ...	80
4.6.2.1	Aço-carbono em HCl 2 mol/L .....	80
4.6.2.2	Alumínio em HCl 2 mol/L.....	80
4.6.2.3	Latão em HNO <sub>3</sub> 2 mol/L.....	81
4.6.3	<u>Efeito da modificação da PAN na eficiência de inibição da corrosão</u> .....	81
4.6.4	<u>Efeito do teor de incorporação no PVT 8% e 15%</u> .....	82
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>86</b>
	<b>ANEXO A - Ensaio de corrosão</b> .....	<b>90</b>

## INTRODUÇÃO

Atualmente, devido aos altos custos das *commodities* minerais, da escassez desses recursos e do apelo ambiental, torna-se cada vez mais importante a busca de métodos que minimizem os efeitos da corrosão.

A proteção corrosiva com o uso de filmes é geralmente encontrada com inibidores convencionais, como pigmentos metálicos, óxidos metálicos e sais, que são utilizados em grandes volumes e a elevadas concentrações. Devido a questões ambientais e de saúde, cada vez mais restritivas ao uso de metais pesados em tintas e pigmentos, tornou-se crescente o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a busca de inibidores de corrosão menos nocivos.

Os inibidores de corrosão orgânicos são uma boa alternativa ao uso dos convencionais, principalmente por sua grande versatilidade em sofrer modificações químicas, o que possibilita a seleção de substâncias adequadas e específicas aos diversos meios corrosivos existentes.

Os heterocíclicos, em virtude de suas características, como alta atividade fisiológica, possuem inúmeras aplicações. Ultimamente, um número crescente de pesquisas tem mostrado a eficiência dessas substâncias como inibidores de corrosão.

Entre os heterocíclicos, os nitrogenados como os triazóis, tetrazóis e imidazóis, destacam-se como inibidores de corrosão, em função da capacidade dessas substâncias se adsorverem quimicamente à superfície metálica, formando uma barreira de proteção que impede a progressão da corrosão. A presença de um elevado número de grupos polares com elétrons não compartilhados (elétrons livres) nos tetrazóis permite o compartilhamento desses elétrons para a superfície metálica, tornando-os uma classe de compostos especial para o uso como inibidores de corrosão.

Os polímeros por natureza possuem a capacidade de formar filmes quando vazados em uma superfície. A modificação química de polímeros comerciais possibilita a inserção de grupos tetrazol pendentos na cadeia, conferindo a estes polímeros modificados características únicas como inibidores de corrosão, uma vez que há um ganho sinérgico ao se explorar a capacidade de formação de filme dos polímeros, com a habilidade dos grupos tetrazol em doar elétrons para a superfície.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Corrosão

A corrosão é um fenômeno natural comumente definida como a deterioração de um material, geralmente um metal, devido a reações com o meio ambiente (Fontana, 1987). Os fenômenos de corrosão são bem conhecidos em diversos tipos de indústrias, demandando esforços significativos para a proteção de máquinas e equipamentos.

O relatório intitulado “*Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*”, elaborado pela *CC Technologies Laboratories*, com suporte da *NACE International (The National Association of Corrosion Engineers)* e do *FHWA (The U. S. Federal Highway Administration)*, publicado no ano de 2002, mostra que o custo direto anual estimado com corrosão nos Estados Unidos é de US\$ 276 bilhões, o que corresponde a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) daquele país.

Não obstante os custos diretos com a corrosão há também os indiretos, que na grande maioria dos casos são intangíveis e imensuráveis, podendo ser associados, como exemplo, ao desgaste da imagem da organização, danos ambientais, multas, litígios, indenizações, atrasos, lucros cessantes e custos. A Figura 1 mostra os custos da corrosão por setor da economia nos Estados Unidos.

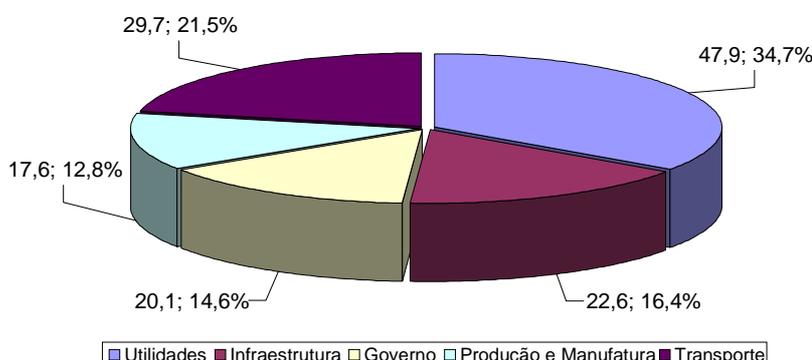


Figura 1 - Custos da corrosão por setor da economia nos Estados Unidos da América em US\$ bilhões (CC Technologies Laboratories, 2002)

Diversos são os setores da economia afetados pela corrosão. Nas indústrias nucleares, devido às dificuldades de substituição de máquinas e equipamentos, e aos sérios danos advindos destes à segurança, saúde e ao meio-ambiente, despendem-se recursos substanciais em materiais nobres e resistentes à corrosão e produtos para tratamento de águas de processos (Cattant et al., 2008).

Na indústria do petróleo, os fenômenos de corrosão são bem conhecidos e causam danos significativos aos equipamentos. Estes estão associados em grande parte a substâncias corrosivas que compõem o produto e à água livre e emulsificada presente no óleo (Souza, 2007).

Ademais, nos produtos de corrosão contidos no petróleo são originados particulados, em que há de se ressaltar que em muitos casos não comprometem a integridade estrutural do equipamento, mas que, no entanto, podem trazer sérias consequências à qualidade do produto, paradas devido a entupimentos e desgastes erosivos de equipamentos.

Por isso, busca-se na medida do possível reduzir ao máximo a presença das substâncias corrosivas e água, com a adição de inibidores de corrosão e tratamentos, a fim de minimizar seus efeitos nas etapas de transporte, processamento e armazenagem.

## **1.2. Formas de corrosão**

A corrosão é convenientemente classificada pela forma em que se manifesta, sendo identificada muitas vezes por inspeção visual a olho nu. No entanto, em alguns casos, técnicas mais sofisticadas são requeridas. Oito são as formas de corrosão, estando todas mais ou menos relacionadas entre si (Fontana, 1987).

### **1.2.1. Corrosão uniforme**

O ataque ao material se processa de forma contínua em toda a superfície atacada ou em uma grande área e cuja perda de espessura é mais ou menos constante. Essa corrosão é comum em materiais cujos componentes não formam

películas protetoras como resultado do ataque. Esta forma de corrosão, apesar de ser a mais encontrada, causa um menor grau de preocupação, visto que a vida útil dos equipamentos submetidos a esse processo corrosivo pode ser estimada com testes simples (Fontana, 1987). A Figura 2 mostra uma tubulação que sofreu corrosão uniforme.



Figura 2 - Tubulação atacada uniformemente pela corrosão (ABRACO, 2010)

#### 1.2.2. Corrosão galvânica

É formada pela diferença de potencial eletroquímico existente, quando dois metais diferentes em contato são imersos em um meio corrosivo ou condutor, gerando um fluxo de elétrons entre eles. O metal menos resistente passa a ser atacado com mais intensidade, tornando-se anódico, enquanto o ataque ao mais resistente é minimizado, tornando-se catódico (Figura 3).



Figura 3 - Corrosão galvânica causada pelo contato do cobre com aço (Instituto Brasileiro de Desenvolvimento da Arquitetura, 2010)

### 1.2.3. Corrosão sob contato (*crevice corrosion*)

Corrosão localizada que ocorre com a estagnação de depósitos de areia, impurezas, produtos de corrosão, e outros sólidos ou líquidos, em cavidades ou espaços confinados do material. Estes ambientes restritos, onde há impedimento ou dificuldade à difusão de espécies químicas, podem ocorrer em parafusos, porcas e arruelas, materiais de isolamento, depósitos superficiais, películas de tinta descoladas, rebites, entre outros (Figura 4).



Figura 4 - Corrosão causada por zonas de estagnação de líquidos (D. H Pascoe & Co., 2010)

### 1.2.4. Corrosão puntiforme (*pites*)

Também conhecida como corrosão por *pites*, consiste na formação de pequenas cavidades localizadas no material, que podem perfurá-lo, com pouca ou nenhuma perda da espessura do material (Figura 5). A corrosão puntiforme é uma das formas mais perigosas, não guardando qualquer relação entre a perda de massa do material afetado e a magnitude dos inconvenientes gerados.



Figura 5 - Corrosão por *pite* em chapa metálica (ABRACO, 2010)

#### 1.2.5. Corrosão intergranular

Corrosão localizada entre os grãos da estrutura cristalina do metal, o qual perde suas propriedades mecânicas, levando-o a fratura quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado. A presença de impurezas no contorno dos grãos é uma das mais frequentes causas da corrosão intergranular. Como exemplo, a presença de pequenas quantidades de ferro no alumínio, pode apresentar ou levar a este tipo de corrosão. A Figura 6 mostra uma micrografia eletrônica de um material que sofreu a corrosão intergranular.

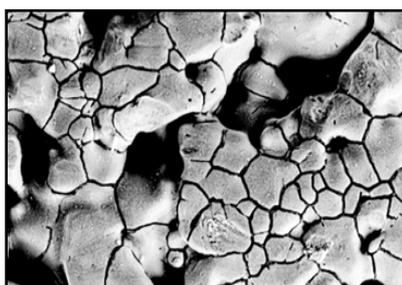


Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura mostrando a corrosão intergranular (Scientific Electronic Library Online, 2010)

### 1.2.6. Corrosão seletiva

É um tipo de corrosão onde ocorre a remoção de um dos elementos por meio do processo corrosivo, sendo a dezincificação o exemplo mais comum (Figura 7). Processo similar ocorre em diversas ligas com alumínio, ferro, cobalto, entre outros elementos que são removidos.



Figura 7 - Corrosão seletiva do zinco (ABRACO, 2010)

### 1.2.7. Corrosão por erosão

A corrosão por erosão é a aceleração ou aumento da taxa de deterioração causada pelo movimento relativo entre um fluido corrosivo e a superfície do material. Em geral este movimento é muito rápido, e efeitos de desgastes mecânicos e de abrasão estão envolvidos (Figura 8).



Figura 8 - Corrosão de parede devido ao jateamento de vapor saturado (Eletro Mec on Line, 2010)

Nessa forma de corrosão o metal é removido da superfície do metal, solubilizando-se na forma iônica, ou sob a forma de produtos de corrosão. Em alguns casos, o movimento do meio faz com que o processo corrosivo seja reduzido, como exemplo do arraste de depósitos em regiões estagnadas.

#### 1.2.8. Corrosão sob tensão

Forma de corrosão provocada pela existência de tensões em determinados pontos localizados da peça metálica. Manifesta-se pelo aparecimento de trincas intergranulares ou transgranulares perpendiculares à direção das tensões (Figura 9).



Figura 9 - Corrosão causada pela tensão em estrutura metálica (Amtec, 2010)

#### 1.3. **Inibidores de corrosão**

Os inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas em pequenas quantidades ao meio corrosivo, retardam ou eliminam os efeitos do meio na corrosão. Esses inibidores são selecionados de acordo com a solubilidade ou dispersibilidade no fluido que se deseja inibir (Ahmad, 2006).

Os inibidores de corrosão são utilizados na exploração e produção de petróleo e gás natural, refinarias de petróleo, dutos, indústrias químicas, indústrias metalúrgicas, tratamento de águas industriais, entre outros. O consumo total de inibidores de corrosão nos Estados Unidos ultrapassa a cifra de US\$ 1 bilhão anualmente (Ahmad, 2006).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados de uma maneira geral em duas grandes classes: **inorgânicos** e **orgânicos**. Os inibidores inorgânicos podem ainda ser divididos em anódicos, onde estão incluídos os cromatos, nitritos, molibdatos e fosfatos, e também em catódicos, entre os quais se encontram sais de zinco e polifosfatos. Os inibidores que apresentam a propriedade de formação de filmes, em sua grande maioria, pertencem à classe dos inibidores orgânicos, dentre os quais, destacam-se as aminas, imidazóis, ésteres e derivados de amônia (Ahmad, 2006). O diagrama da Figura 10 exemplifica a classificação dos principais inibidores de corrosão.

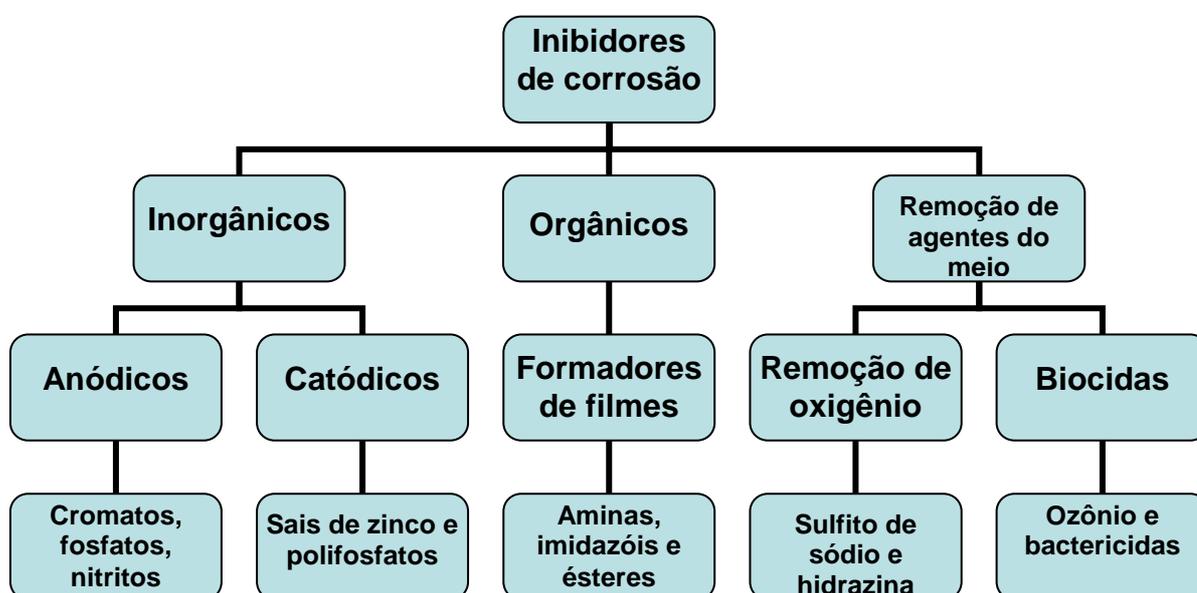


Figura 10 - Classificação dos inibidores de corrosão (Ahmad, 2006 - *modificado*)

### 1.3.1. Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, causando polarização anódica.

Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são exemplos de inibidores anódicos, porque reagem

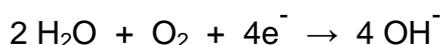
com os íons metálicos  $Mn^+$  produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora. Esses produtos são quase sempre de hidróxidos, resultando o íon  $OH^-$  da hidrólise dos inibidores citados.

Os inibidores anódicos podem ser classificados em oxidantes e não oxidantes, conforme dispensem ou não a presença de oxigênio dissolvido na solução para a formação e manutenção deste filme de passivação. Os nitritos e os cromatos são exemplos de inibidores anódicos oxidantes, enquanto que benzoatos, molibdatos, carbonatos, silicatos e fosfatos podem ser enquadrados como inibidores anódicos não oxidantes.

Cada inibidor anódico possui uma concentração crítica para inibição. Se a concentração do inibidor for menor do que esta concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a proteger, tendo-se então corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve-se, então, manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema (Freire, 2005).

### 1.3.2. Inibidores catódicos

Os inibidores que fazem com que a taxa de reações catódicas na superfície do metal decresça são chamados de inibidores catódicos. Considerando a reação abaixo:



Analisando a região catódica, onde o oxigênio é difundido na interface eletrólito/metálico: caso um inibidor, como íon zinco ou magnésio seja adicionado ao sistema, estes reagirão com os íons hidróxidos, precipitando substâncias insolúveis e suprimindo as regiões catódicas do metal.

Na corrosão induzida por oxigênio, a etapa determinante é a transferência deste para o metal. Os inibidores catódicos podem atuar impedindo a difusão de oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim, o processo catódico (FREIRE, 2005).

### 1.3.3. Inibidores orgânicos

A proteção corrosiva com o uso de filmes é geralmente encontrada com inibidores convencionais, como pigmentos metálicos, óxidos metálicos e sais, sendo utilizados em grandes volumes e a elevadas concentrações. Devido à regulamentações ambientais e de saúde, cada vez mais restritivas ao uso de metais pesados em tintas e pigmentos, nos últimos anos tornaram-se crescentes as pesquisas voltadas para a busca de inibidores de corrosão menos nocivos.

O uso de inibidores orgânicos é um dos métodos mais práticos contra a corrosão em meio ácido, sendo os inibidores mais conhecidos aqueles com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares que contêm átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio (Bentiss et al., 1999). Como exemplos, podem ser citados: as aminas, aldeídos, mercaptans, compostos acetilênicos, sais quaternários de amônio e heterocíclicos nitrogenados (Cardoso, 2005).

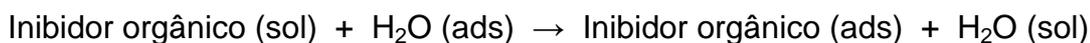
Os inibidores orgânicos atuam por meio de mecanismo de adsorção na superfície do metal, ocorrendo à formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas do material. Inibidores orgânicos catiônicos, como as aminas, ou aniônicos, como os sulfonatos, devem ser selecionados de acordo com a natureza e a carga da superfície do metal e pela composição do eletrólito (Ahmad, 2006). Entretanto, a estabilidade do filme adsorvido formado para proteção corrosiva da superfície metálica, depende também das propriedades físico-químicas da molécula do inibidor, relacionadas com os grupos funcionais presentes, aromaticidade, possíveis efeitos estéricos e densidade eletrônica (Alam et al., 2006).

O processo de adsorção pode ser de natureza física (**fisissorção**) ou química (**quimissorção**). A adsorção física entre o inibidor e a superfície metálica envolve interações eletrostáticas ou de van der Waals, de baixa intensidade, sendo insuficientes para romper ligações químicas de moléculas já adsorvidas, que permanecem em sua posição.

Na adsorção química são formadas ligações covalentes coordenadas entre o inibidor e a superfície do metal, atuando o primeiro como base de Lewis ao doar elétrons, e o segundo como ácido de Lewis ao receber os elétrons. Os mais importantes pré-requisitos para apurar a eficiência de um inibidor são: apresentar

adsorção química com a superfície do metal, e que a proteção pelo filme formado aumente com o aumento da espessura deste (Bentiss et al., 1999).

A presença de grupos polares com elétrons não compartilhados (elétrons não ligantes) nos inibidores de corrosão faz com que estes sejam doados para a superfície metálica, ocorrendo a ligação química inibidor-metal, impedindo as reações eletroquímicas. Os inibidores fazem com que as moléculas de água sejam desorvidas da superfície metálica, conforme esquema abaixo (Ahmad, 2006).



Os inibidores comerciais para meio ácido são formados a partir de um conjunto de, em alguns casos, mais de 30 substâncias, combinadas nos chamados "**pacote de inibidores**". Estes pacotes podem possuir, além das substâncias inibidoras ativas, um solvente e se necessário um co-solvente, e substâncias cuja função é ativar a superfície metálica, como agentes umidificantes, detergentes e espumantes (Cardoso, 2005).

#### 1.3.3.1. Sais quaternários de amônio e surfactantes

O uso de sais quaternários de amônio e surfactantes como inibidores de corrosão em meio ácido é amplamente explorado. Surfactantes catiônicos contendo dois grupos quaternários em sua estrutura e com longas cadeias carbônicas têm apresentado boas propriedades em meio sulfúrico e clorídrico.

Nessas substâncias, a longa cadeia carbônica é orientada em direção à solução, formando uma rede hidrofóbica que repele moléculas de água adsorvidas na superfície metálica, provocando a desorção dessa última e substituindo-a pelas moléculas do inibidor (Ahmad, 2006).

Estudo realizado por Bereket e colaboradores (2003) para avaliar o efeito de inibição em aço carbono das substâncias: 2,6-ionen, 2,10-ionen, poli(vinil-benzil-trimetil-amônio) (PVBTMA) e latex, mostrou que estas substâncias atuam como inibidores anódicos de corrosão, e que para os ionens o caráter inibidor aumenta com o aumento dos grupos metilênicos (Quadro 1).

Quadro 1 - Fórmulas estruturais do 2,6-ionen, do 2,10-ionen, do PVBTMA e do látex (Bereket et al., 2003)

<b>Composto</b>	<b>Fórmula estrutural</b>
2,6-ionen	$(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]_m(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$
2,10-ionem	$(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2]_m(\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_2\text{Br}$
PVBTMA	$[[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_n(\text{CH}_2)_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}]_o]_p\text{Cl}$
Latex	$[[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}]_n(\text{CH}_2)_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_o(\text{CH}_2)_p[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_2)_2]_q]_r]_s\text{Cl}$

Babu e colaboradores (2006) estudaram o comportamento do brometo de *N*-acetil-trimetil-amônio (CTAB) e da *o*-fenileno-diamina (OPD) como inibidores de corrosão em aço carbono em meio ácido, por meio de ensaios de perda de massa, medidas de polarização potencio-dinâmica e estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi constatado que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do CTAB, e que a adição de OPD favorece a eficiência de inibição. Foi também verificado, que a adsorção destas substâncias obedece à isoterma de adsorção de Langmuir e fotomicrografias de microscópio eletrônico de varredura mostraram a formação de filme adsorvido na superfície do metal, corroborando a redução da corrente de permeação observada.

#### 1.3.3.2. Aminas

As aminas têm se mostrado excelentes inibidores de corrosão para o aço-carbono, em petróleo contendo água emulsificada e/ou para soluções aquosas ácidas provenientes dos diversos processos de refino. Como exemplo, pode-se citar o uso recorrente da dietanolamina para estes fins.

Sorkhabi e Amri (2002) estudaram o comportamento da etilenodiamina (EDA), *terc*-butilamina (*t*-BA) e isopropilamina (*i*-PA) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em solução de petróleo/água, contendo ácido acético e cloreto de sódio. Foram realizados estudos de polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia ótica. Os resultados mostraram que a EDA,

*t*-BA e *i*-PA são bons inibidores de corrosão para o aço-carbono no meio estudado, sendo o EDA o que apresentou os melhores resultados.

Damborenea e colaboradores (1997) estudaram o comportamento de quatro aminas primárias alifáticas como inibidores de corrosão para o aço-carbono em meio ácido: 1-hexilamina, 1-octilamina, 1-decilamina e 1-dodecilamina. Foram realizados ensaios gravimétricos e estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica, que comprovaram a eficiência destas substâncias como inibidores de forma crescente com o número de carbonos na cadeia. As quatro aminas alifáticas testadas adsorveram-se quimicamente na superfície metálica, de acordo com o modelo da isoterma de Frumkin, precedidas de adsorção física.

Cardoso (2005) analisou vinte e três substâncias, entre estas aminas, que poderiam ser potenciais inibidores de corrosão para diversas ligas metálicas. Os resultados apresentados mostraram que a tributilamina e anilina são eficientes inibidores de corrosão para o aço-carbono, visto que os ensaios de perda de massa apresentaram taxa de corrosão abaixo de 200 mpy.

#### 1.4. Heterocíclicos como inibidores de corrosão

Os heterocíclicos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre tem sido alvo de inúmeros estudos, que buscam avaliar a eficiência destes, como inibidores de corrosão (Costa, 2007). A Figura 11 apresenta alguns heterocíclicos nitrogenados utilizados como inibidor de corrosão.

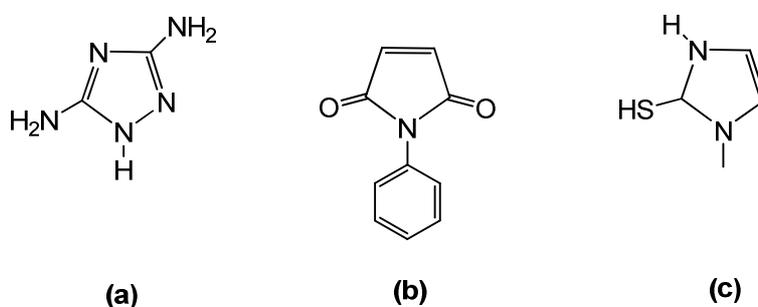


Figura 11 - Heterocíclicos nitrogenados: (a) 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Issami et al., 2007), (b) *N*-fenil-maleiamida (Zheng et al., 2001), (c) 2-mercapto-1-metilimidazol (Benali et al., 2007)

Os heterocíclicos nitrogenados são reconhecidos por suas diversas aplicações. Na medicina e biologia, pode-se destacar o uso da quinina (Figura 12) no combate à malária.

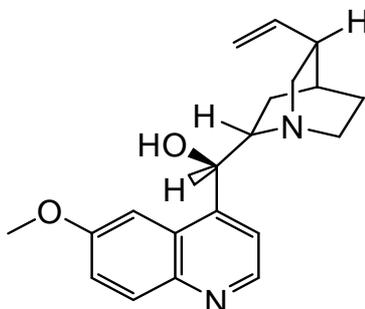


Figura 12 - Estrutura da quinina (McMurry, 1997)

Inúmeros estudos são encontrados na literatura envolvendo o uso de heterocíclicos nitrogenados como inibidores de corrosão. Entre os quais, destacam-se os triazóis, tetrazóis e imidazóis.

Dermaj e colaboradores (2007) investigaram o comportamento eletroquímico do bronze (Cu/Sn 92/8%) em solução aquosa a 3% de NaCl, na presença e ausência do inibidor de corrosão 3-fenil-1,2,4-triazol-5-tiona (PTS). A fim de entender o mecanismo de interação do inibidor com o bronze, para protegê-lo, foram realizados estudos de voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica e a superfície foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura acoplada e espectroscopia de Raman. Na presença de PTS foi observado que os processos anódicos e catódicos foram inibidos, e medidas de impedância eletroquímica evidenciaram a formação de um compacto filme de reduzida espessura.

O espectro de Raman evidenciou que o efeito protetor da superfície metálica ocorre por meio de três tipos de interação. Inicialmente a adsorção física do inibidor, seguida da adsorção química do inibidor na superfície por meio de ligações entre o enxofre e o cobre, e por último, a formação de um complexo polimérico.

Larabi e colaboradores (2006) investigaram o efeito da inibição do cobre em solução aquosa de ácido clorídrico pelo 2-mercapto-1-metil-imidazol (MMI) por meio de estudos de polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa. Nesse estudo foi verificado que:

- MMI inibe a corrosão do cobre na presença de ácido clorídrico.
- A inibição é devida à adsorção de moléculas do inibidor na superfície do cobre, bloqueando os sítios corrosivos ativos.
- A adsorção segue o modelo da isoterma de Langmuir.
- Cálculos teóricos mostraram que o efeito de inibição do grupo mercaptan pelo MMI é devido à adsorção química do enxofre à superfície do cobre.

#### 1.4.1. Síntese dos tetrazóis

O tetrazol e derivados são heterocíclicos de cinco membros, formados por quatro átomos de nitrogênio. Os tetrazóis foram descobertos por Bladin em 1885 (Ivashkevich et al, 1994). Desde então, o tetrazol e seus derivados têm atraído grande interesse da comunidade científica por sua estrutura única e características extremas. O número de publicações e patentes referentes a métodos de preparação, propriedades, e aplicações dos tetrazóis cresce a cada ano em taxas superiores às observadas para os demais sistemas heterocíclicos.

Os grupos tetrazol são similares aos grupos carboxílicos em termos de tamanho e acidez, mas aparentemente são mais estáveis metabolicamente, sendo muito utilizados na química medicinal.

A preparação dos tetrazol e derivados, por meio de nitrilas, tipicamente envolvem o uso de ácido hidrazóico ( $\text{HN}_3$ ), formados *in situ* a partir de ácidos minerais, e/ou de azida de sódio (Figura 13).

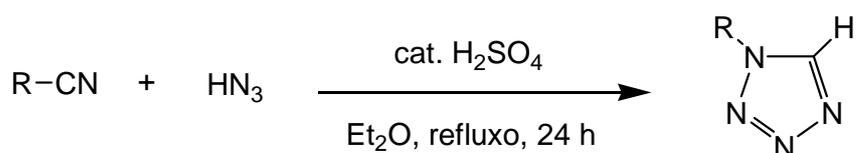
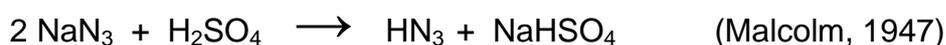


Figura 13 - Reação típica de obtenção de tetrazóis (Jin et al., 2004)

No entanto, na síntese supracitada, a concentração de  $\text{HN}_3$  deve ser acompanhada com muito cuidado, pois o seu excesso poderá levar as condições explosivas no meio reacional. Por isso, tem se buscado o desenvolvimento de rotas alternativas e mais eficientes para a preparação dessas substâncias.

Jin e colaboradores (2004) sintetizaram diversos derivados tetrazóis 1-substituídos, com altos rendimentos, a partir da catálise ácida de isonitrilas com trimetil-silil-azida ( $\text{TMSN}_3$ ), na presença de metanol, como mostra a Figura 14.

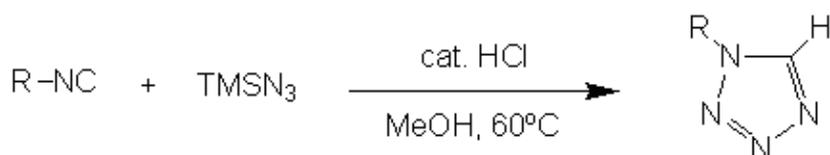


Figura 14 - Síntese de tetrazóis 1-substituídos a partir de catálise ácida (Jin et al., 2004)

Huff e colaboradores (1993) relataram a síntese de uma variedade de tetrazóis, de forma semelhante ao trabalho de Jin, fazendo uso de isonitrilas, utilizando, entretanto, o trimetil-alumínio como catalisador ácido (Figura 15).

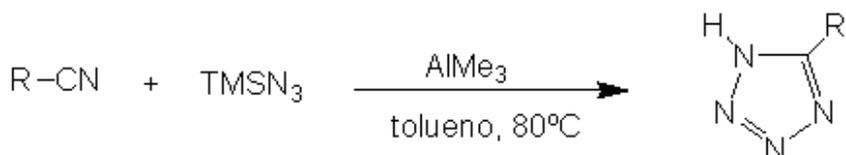


Figura 15 - Síntese de tetrazóis 1-substituídos utilizando trimetil-alumínio como catalisador (Huff et al., 1993)

#### 1.4.2. Tetrazóis como inibidores de corrosão

Diversos inibidores de corrosão para ligas metálicas são conhecidos e aplicados para prevenção da corrosão. Alguns desses inibidores, como os azóis ou

derivados sulfurados são muito eficientes em meio alcalino ou neutro, porém a eficácia em meio ácido é limitada.

Estudos envolvendo o uso de tetrazóis como inibidores de corrosão para ferro, cobre e alumínio e suas ligas, em meio ácido, têm sido amplamente explorados nos últimos anos.

Khaled e colaboradores (2009), conforme mostra a Figura 16, investigaram a eficiência de alguns tetrazóis como inibidores de corrosão para o alumínio em meio ácido.

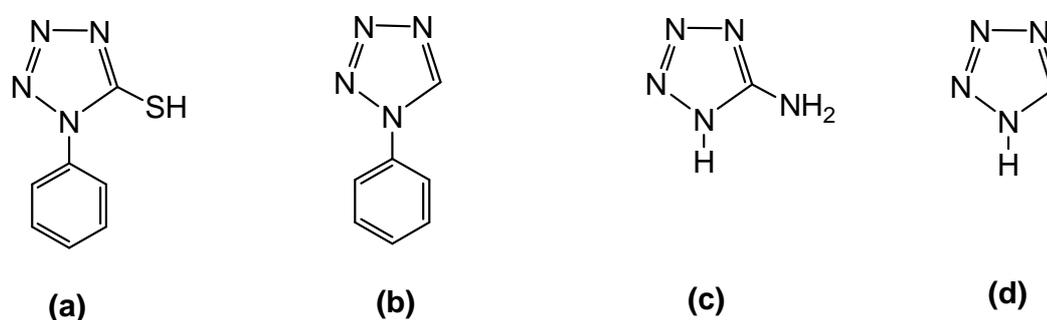


Figura 16 - Estruturas químicas de tetrazóis utilizados como inibidores de corrosão para o alumínio: (a) 1-fenil-5-mercapto-tetrazol, (b) 1-fenil-tetrazol, (c) 5-amino-tetrazol e (d) tetrazol (Khaled et al., 2009)

Foram realizados ensaios gravimétricos, e estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potencio-dinâmica com esses inibidores tetrazóis. As medidas de impedância eletroquímica mostraram que a resistência de transferência de carga aumenta com o aumento da concentração do inibidor. Os estudos de polarização potencio-dinâmica mostraram que as substâncias atuam como inibidores catódicos. Já os ensaios de perda de massa mostraram que a substância (a) da Figura 16 é a mais eficiente, obtendo-se a seguinte sequência: (a) > (b) > (c) > (d). A Figura 17 mostra a eficiência de inibição da corrosão para esses tetrazóis.

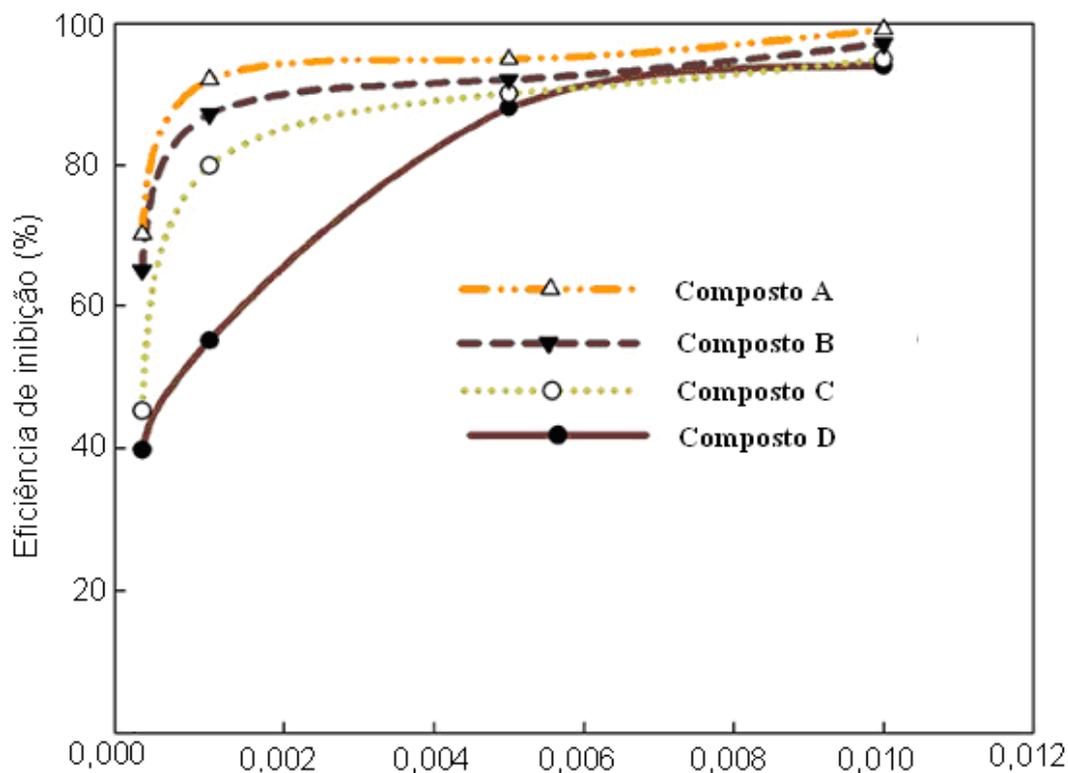


Figura 17 - Eficiência de inibição (%) de corrosão para alguns tetrazóis (Khaled et al., 2009)

Kertit e Hammouti (1996) estudaram o efeito da adição de 1-fenil-5-mercaptopentrazol (PMT) na resistência à corrosão de ferro em solução aquosa de HCl 1 mol/L. A ação do PMT foi comparada à de outras moléculas orgânicas da mesma família como tetrazol (TTZ) e 1-metil-5-mercaptopentrazol (MMT). Os resultados experimentais demonstraram que a eficiência dos tetrazóis testados segue a ordem: PMT > MMT > TTZ. A perda de massa do ferro puro em solução de ácido clorídrico 1 mol/L, com e sem a adição de diferentes concentrações do inibidor PMT, foi determinada após 2 h de imersão. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1 e a eficiência do inibidor foi determinada através da equação (1):

$$E\% = (1 - W'/W) \times 100\% \quad \text{equação (1)}$$

Onde:  $W'$  e  $W$  são, respectivamente, a perda de massa com a presença do inibidor e na ausência do mesmo e  $E\%$  a eficiência de inibição.

Tabela 1 - Perda de massa de ferro em 2 h de imersão em função da concentração do inibidor (25°C) (Kertit e Hammouti, 1996)

<i>Concentração do PMT (mol/L)</i>	<i>Taxa de corrosão (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Eficiência do inibidor (%)</i>
0	2,262	—
$5 \times 10^{-4}$	1,047	34,8
$6 \times 10^{-4}$	0,401	82,3
$8 \times 10^{-4}$	0,166	92,7
$1 \times 10^{-3}$	0,130	94,2
$2 \times 10^{-3}$	0,034	98,5

Pode-se verificar na Tabela 1 que os valores da taxa de corrosão diminuem com o aumento da concentração do PMT, e a eficiência do inibidor de PMT aumenta com o aumento da sua concentração chegando a um valor de 98,5%.

A Figura 18 mostra a eficiência do inibidor de PMT (2,0 mmol/L) em relação ao tempo de imersão em uma solução de HCl 1 mol/L a 25°C.

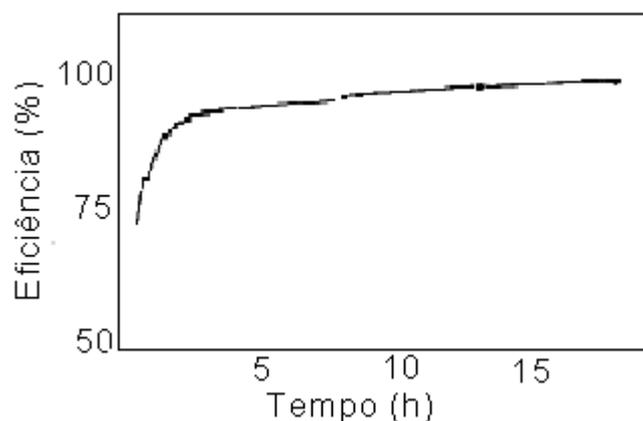


Figura 18 – Variação da eficiência de inibição do PMT em função do tempo de imersão (Kertit, 1996)

Verificou-se claramente que a eficiência aumenta com o tempo de imersão, sendo estabilizado após 2 h em 98%.

### 1.5. Polímeros como inibidores de corrosão

Nos últimos anos, tem crescido o interesse em estudar aplicações específicas para alguns polímeros modificados quimicamente. Um exemplo desse tipo de estudo, e o seu emprego na ação anticorrosiva para proteger metais e ligas, principalmente devido ao seu baixo custo relativo e menor potencial poluidor (Hermas, 2005). Vários trabalhos mostram que polímeros derivados da anilina (Hermas, 2008), ou contendo grupos pirrol (Hermas, 2005), tiofeno (Rammelt, 2003) e tetrazol (Costa, 2005) em sua cadeia polimérica podem ser utilizados como inibidores de corrosão para metais em meios agressivos.

Paula (2010) realizou a modificação química da poliacrilonitrila (Figura 19), com o intuito de obter um copolímero estatístico de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina (PVO) para avaliar a sua eficiência como inibidor de corrosão em meio ácido.

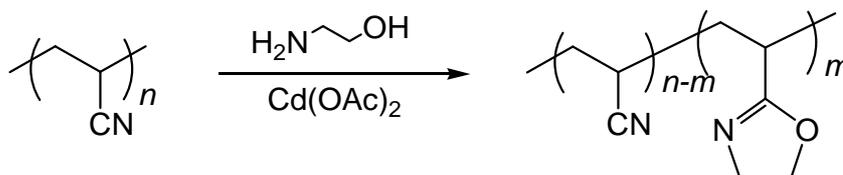


Figura 19 - Reação de modificação da poliacrilonitrila para a obtenção do copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina (Paula, 2010)

A Tabela 2 mostra alguns resultados dos ensaios de corrosão para aço-carbono em solução aquosa a 10% de HCl, empregando como inibidor de corrosão o copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina contendo 10% e 20 % de grupos 2-oxazolina incorporados na sua cadeia polimérica e a PAN (Paula, 2010).

Tabela 2 - Eficiência de inibição (média e desvio-padrão percentuais) relativamente aos ensaios sem polímeros (branco) a 40°C por 2 h (Paula, 2010)

	PAN	PVO 10%	PVO 20%
<b>31 ppm</b>	-3,1 ± 25,6	26,7 ± 29,1	4,3 ± 29,5
<b>63 ppm</b>	40,5 ± 16,3	29,5 ± 18,7	25,5 ± 23,0
<b>375 ppm</b>	68,3 ± 7,9	44,8 ± 20,7	64,3 ± 27,0
<b>688 ppm</b>	27,1 ± 25,7	54,0 ± 26,6	75,0 ± 10,9
<b>1312 ppm</b>	65,0 ± 28,3	63,8 ± 20,5	66,2 ± 8,8
<b>1879 ppm</b>	34,5 ± 43,2	67,1 ± 7,5	60,0 ± 19,5

Os resultados apresentados evidenciaram que o grupo 2-oxazolina incorporado na cadeia polimérica, em seus diferentes graus de incorporação teóricos, contribuiu para as eficiências de inibição. Isso indica que os copolímeros de PVO 10% e PVO 20% foram inibidores de corrosão eficazes na proteção do aço-carbono em meio ácido, sendo em alguns casos mais eficientes que a PAN.

#### 1.5.1. Síntese dos polímeros tetrazóis

Há um considerável interesse em polímeros contendo grupos tetrazol em elevadas proporções devido ao seu alto poder energético, atividade biológica, alta estabilidade térmica, e boa solubilidade em diversos solventes. Essas propriedades conferem a esses materiais grande versatilidade, possibilitando a sua aplicação em por exemplo: explosivos, polieletrólitos, complexos e em compatibilidade com diferentes materiais (Katritzky & Lagowsk, 1984).

Os polímeros tetrazóis como a poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] (PVT) são preparados por meio da modificação química da poli(acrilonitrila) (PAN), uma vez que o teor de heterocíclico incorporado pode ser controlado sem alterar o grau de polimerização (Figura 20). Huang e colaboradores (2004) realizaram a modificação empregando cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl), azida de sódio (NaN<sub>3</sub>) e *N,N*-dimetil-formamida (DMF), em temperaturas variando de 80°C a 120°C.

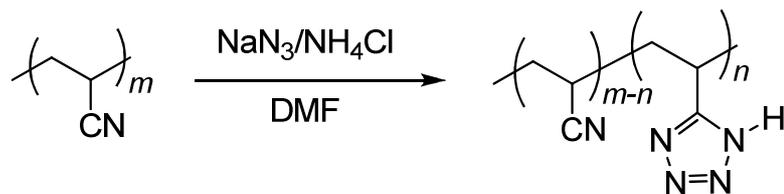


Figura 20 - Reação de obtenção da PVT (Huang et al., 2004)

Pu e colaboradores (2008) sintetizaram o poli(5-vinil-tetrazol) a partir do 5-(2-cloro-etil)-tetrazol *via* desidrocloração (Figura 21).

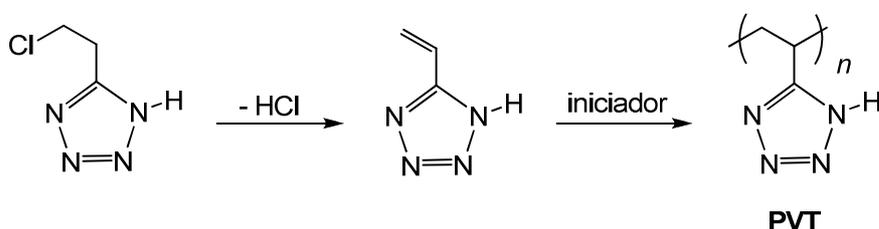


Figura 21 - Síntese do poli(5-vinil-tetrazol) a partir do 5-(2-cloro-etil)-tetrazol (Pu et al., 2008)

### 1.5.2. Poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] como inibidor de corrosão

Poucos são os relatos de utilização de polímeros contendo grupos tetrazol, como inibidores de corrosão. Sabe-se que os polímeros, por natureza, possuem a propriedade de formar filmes quando vazados em uma superfície e essa característica, por si só, produz uma barreira que impede o contato do metal com o agente corrosivo.

Em especial, os polímeros contendo grupos que possuem átomos que podem compartilhar elétrons para a superfície metálica, como as aminas e os azóis por exemplo, acentuam a aderência do filme à superfície, já que a adsorção química se faz presente.

Costa (2005) realizou a modificação química da PAN, incorporando grupos tetrazol, a fim de verificar a eficiência desse copolímero como inibidor de corrosão

em aço-carbono em meio ácido (HCl 10%). Os resultados obtidos dos ensaios de corrosão são mostrados nas Figuras 22-25.

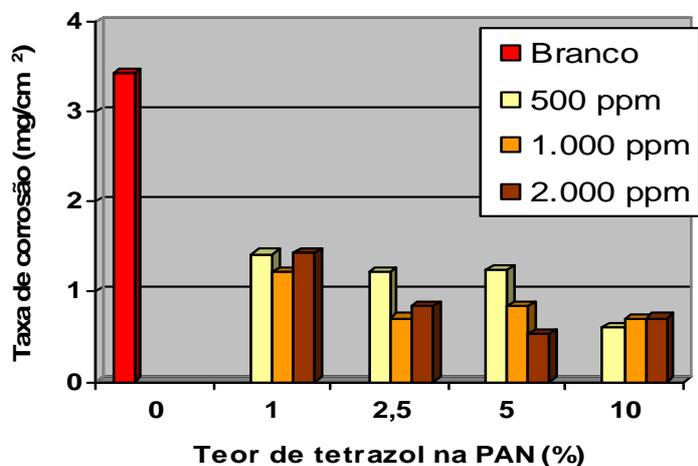


Figura 22 - Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 1 h, a temperatura ambiente (Costa, 2007)

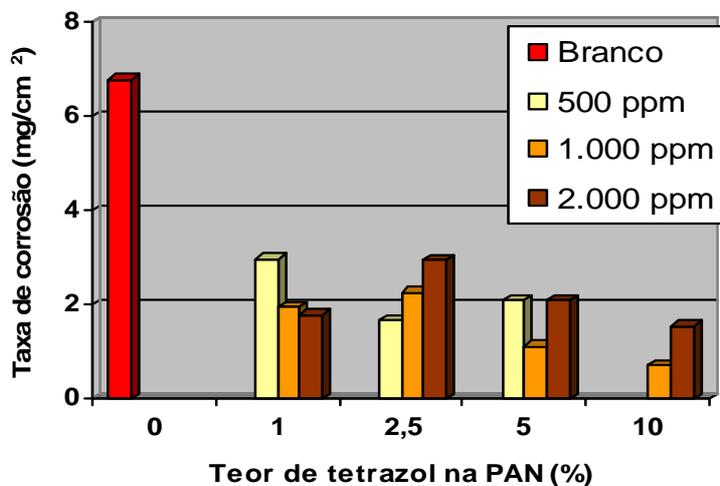


Figura 23 - Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 2 h, a temperatura ambiente (Costa, 2007)

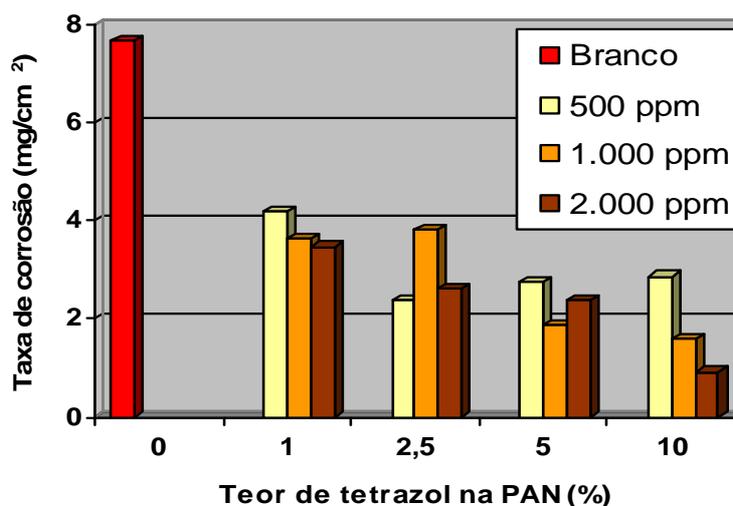


Figura 24 - Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido (HCl 10%) após 3 h, a temperatura ambiente (Costa, 2007)

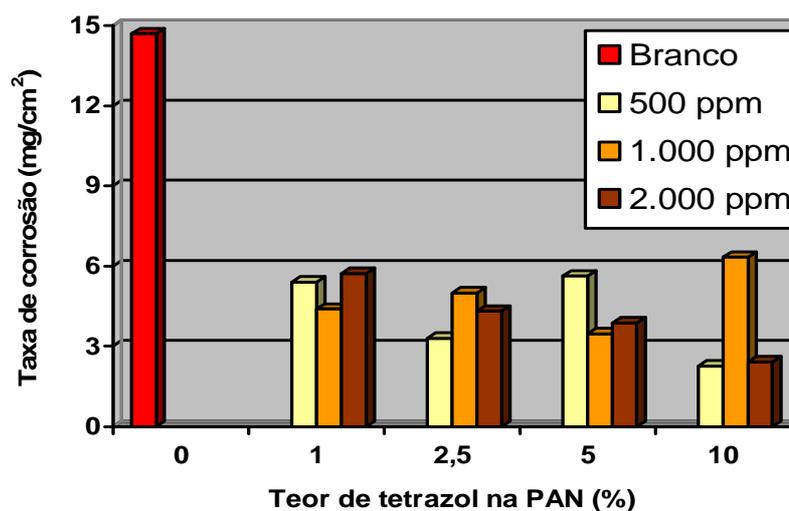


Figura 25 - Taxa de corrosão de aço-carbono em meio ácido ( HCl 10%) após 5 h, a temperatura ambiente (Costa, 2007)

Pelos resultados dos gráficos das Figuras 22 a 25 é possível afirmar que a poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] atuou como inibidor de corrosão para aço-carbono em meio ácido, pois as taxas de corrosão na presença do inibidor polimérico foram todas inferiores ao do sistema sem inibidor (branco). Verificou-se também que, apesar dos copolímeros formarem uma suspensão na solução de ensaio, sua atuação como inibidor de corrosão para o sistema em estudo não foi comprometida. As principais conclusões desse trabalho foram:

- Todos os copolímeros obtidos atuaram como inibidores de corrosão para aço-carbono em meio ácido à temperatura ambiente, apresentando taxas de corrosão inferiores ao do sistema sem inibidor.
- Verificou-se que o aumento do teor do heterocíclico incorporado no copolímero, nas condições de ensaio estudadas, levou a uma maior eficiência de inibição da corrosão para aço-carbono em meio ácido.

## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivo

Essa Dissertação de Mestrado teve como objetivo avaliar a contribuição de grupos tetrazol incorporados na poliacrilonitrila (8%, 15%, 30% e 50%), por sua modificação química, na inibição da corrosão de corpos de prova de aço-carbono e alumínio em solução aquosa de HCl 2 mol/L, e de corpos de prova de latão em solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L.

### 2.2. Metodologia

A metodologia adotada nesta Dissertação de Mestrado seguiu as seguintes etapas:

- Modificação química da poliacrilonitrila com azida de sódio, catalisada por cloreto de amônio para a incorporação teórica de 8%, 15%, 30% e 50% de grupos tetrazol pendent na cadeia polimérica, em substituição de parte dos grupos nitrila.
- Caracterização dos polímeros modificados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), titulometria e análise elementar (CHN).
- Determinação da taxa de corrosão e eficiência de inibição da poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] como inibidor de corrosão polimérico para aço-carbono, alumínio em meio ácido (HCl 2 mol/L) e latão em meio ácido (HNO<sub>3</sub> 2 mol/L).
- Análise estatística dos dados obtidos nos ensaios de corrosão.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Ácido clorídrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Ácido nítrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Azida de sódio - procedência: Merck do Brasil S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Bórax (tetraborato de sódio) - procedência: Merck do Brasil S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de amônio - procedência: Merck do Brasil S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de antimônio III - procedência: Merck do Brasil S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de estanho II - procedência: Merck do Brasil S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Cloreto de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Etanol - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Éter etílico - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Fenolftaleína - procedência: Merck S. A., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Hidróxido de potássio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.

- Isopropanol - procedência: Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza: P. A., usado como recebido.
- Metil-orange - procedência: Merck S. A., grau de pureza: P. A, usado como recebido.
- N,N-Dimetil-formamida (DMF) - procedência: Grupo Química Ltda., grau de pureza: P. A., usada como recebida.
- Óxido de antimônio III - procedência: Merck S. A., grau de pureza: indicador, usado como recebido.
- Poliacrilonitrila - procedência: Sudamericana de Fibras Brasil Ltda., grau de pureza: comercial, usada como recebida. Massa molar viscosimétrica média determinada: 69.000 g/mol (Costa, 2007).
- Sulfato de alumínio - procedência: Merck S. A., grau de pureza: indicador, usado como recebido.

### 3.2. Equipamentos

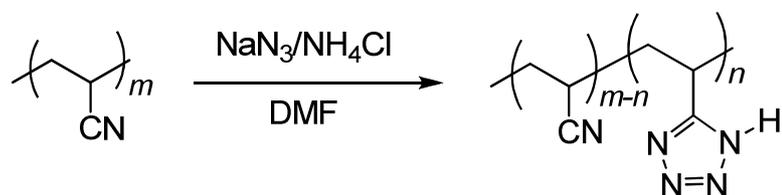
Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Balança analítica Mettler Toledo, modelo AB 204-S.
- Balança Marte, modelo AS2000C.
- Bomba de alto vácuo ILMLabor, Veb Labortechnik, modelo 2DS8 conectada a sistema para alto vácuo (*manifold*).
- Centrífuga com capacidade de 17 L Brushless Bio Eng, modelo BE-4004, equipado com 6 tubos de ensaio em vidro borossilicato para centrífuga com capacidade de 100 mL.
- Destilador de água Brand, modelo MonoDest 3000.
- Equipamento de análise elementar (CHN) Perkin-Elmer, modelo 2400.
- Espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer, modelo *Spectrum One*, com transformada de Fourier.
- Estufa Biomatic, modelo 305.
- Estufa para esterilização e secagem Icamo, modelo 0.
- Geladeira Consul Biplax.

- Misturador magnético com aquecimento Original Labinco, modelo L82.
- Misturador magnético com aquecimento Original IKA, modelo RH-KT C.
- Sistema para circulação de água de refrigeração Fluxo Tecnologia, com capacidade para 35 L.
- Transformador variador de voltagem (tipo Variac) STP, modelo ATV-215M.

### 3.3. Procedimentos

#### 3.3.1. Reação de modificação química da PAN com grupos 5-vinil-tetrazol



Em balão tritubulado de fundo redondo de 1,0 L, contendo 750 mL de DMF, foram adicionados 15,00 g de poliacrilonitrila. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 24 h, a fim de garantir a solubilização do polímero. Ao fim desse período, foram acoplados ao balão um termômetro e um condensador de refluxo ligado ao banho termostático, conforme mostra a Figura 26 (a). O sistema foi aquecido em óleo de silicone até a temperatura se estabilizar em 80°C. Em seguida, para a incorporação de 8% de grupos tetrazol, foram adicionados ao balão 1,47 g (2,26 mmol) de  $\text{NaN}_3$  e 1,21 g (2,26 mmol) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . O sistema foi mantido por 12 h a 80°C e, em seguida, resfriado lentamente até a temperatura ambiente. O conteúdo do balão foi, então, dividido em cinco frações de 150 mL, transferidas em sequência cada uma destas para um funil de decantação, e precipitadas em bequeres contendo 750 mL de água gelada, sob agitação magnética vigorosa, conforme mostra a Figura 26 (b). Em seguida foram adicionados a cada bequer 2,00 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , mantendo a agitação vigorosa por alguns minutos e por fim, com o auxílio de um bastão de vidro, realizou-se uma agitação lenta. Os precipitados foram então filtrados a vácuo e lavados com excesso de água destilada para a remoção do

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  adicionado. Por último, o copolímero obtido foi seco em estufa à temperatura constante de  $50^\circ\text{C}$ , durante 24 h.

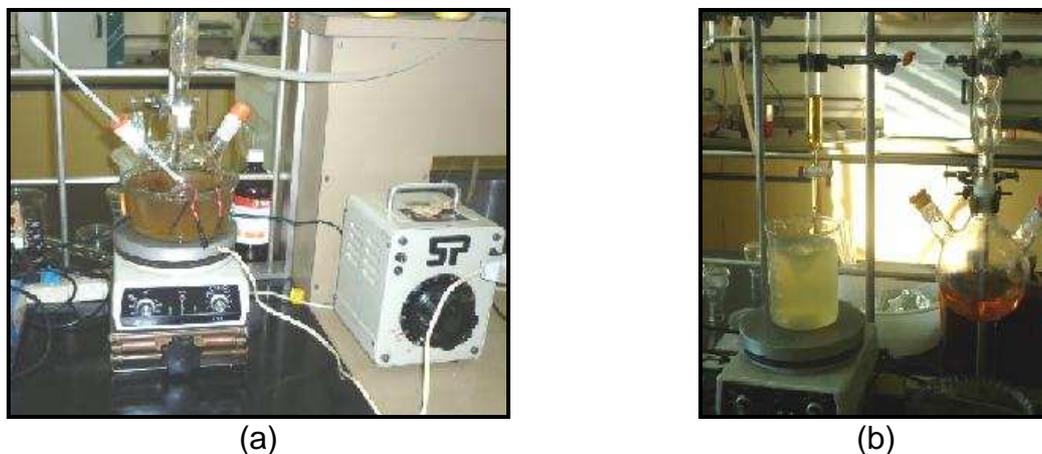


Figura 26 - Sequência de operações para a obtenção do copolímero modificado: (a) sistema reacional; (b) precipitação do copolímero

O mesmo procedimento descrito foi empregado para a incorporação teórica de 15% de grupos tetrazol na PAN, variando-se somente as quantidades de  $\text{NaN}_3$  e de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  utilizadas, como mostra a Tabela 3.

Devido à baixa solubilidade do  $\text{NaN}_3$  e do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em DMF, para as incorporações de 30% e 50% de grupos tetrazol, dissolveu-se previamente a massa desses dois reagentes em 200 mL de água e, em seguida, adicionou-se a solução formada ao balão tritubulado que continha 500 mL da solução polimérica, que se encontrava a  $80^\circ\text{C}$ . As demais etapas foram repetidas de forma idêntica para a obtenção dos outros percentuais de incorporação, alterando apenas as massas dos reagentes e catalisador de forma diretamente proporcional às utilizadas para incorporar 10% de grupos tetrazol (Tabela 3).

Tabela 3 - Massas dos reagentes utilizados nas modificações químicas da PAN para a incorporação teórica dos anéis de tetrazol

Incorporação teórica (%)	Massa PAN (g)	Massa $\text{NaN}_3$ (g)	Massa $\text{NH}_4\text{Cl}$ (g)
8	15,0	1,47	1,21
15	15,0	2,76	2,27
30	15,0	5,51	4,54
50	15,0	9,20	7,57

### 3.3.2. Caracterização da PAN e dos copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol

#### 3.3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) é uma das técnicas mais importantes para a determinação da estrutura molecular de uma substância.

Todos os copolímeros obtidos, bem como a PAN comercial foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Perkin Elmer *Spectrum One*. As amostras, todas sólidas, foram maceradas e misturadas com brometo de potássio espectrofotométrico padrão anidro. A mistura sólida foi prensada e, as pastilhas, imediatamente analisadas no equipamento. As massas de KBr empregadas na confecção das pastilhas (1,3 mg), assim como a pressão exercida ( $10^5$  Pa), foram constantes em todas as análises.

As análises de FTIR foram realizadas nas seguintes condições:

- Tipo de análise: pastilha de KBr.
- Resolução:  $4,0\text{ cm}^{-1}$ .
- Acumulação: 4.
- Tipo de feixe: normal.
- Detector: Mir TGS.

#### 3.3.2.2. Determinação do percentual de incorporação de grupos tetrazol na PAN por titulação ácido-base

Em Erlenmeyer de 200 mL, foi pesado com auxílio de balança analítica, em quintuplicata, 0,10 mg de cada copolímero modificado. Em seguida, foram adicionados quantitativamente 50,00 mL de solução aquosa padronizada de NaOH 0,01 mol/L. O sistema foi mantido fechado, sob agitação magnética, por 24 h. Após esse período, foram coletadas de cada meio, com pipeta volumétrica, três

alíquotas de 10,00 mL, que foram transferidas para Erlenmeyer de 50 mL. O excesso de NaOH mol/L foi titulado com solução aquosa padrão de HCl 0,01 mol/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Este procedimento foi adotado para os copolímeros com 8% e 15% de incorporação teórica. Para os copolímeros com 30% e 50% de incorporação teórica pesou-se 0,05 mg de amostra.

Os teores de grupos tetrazol incorporados na PAN, para cada amostra de copolímero, foram calculados conforme os passos abaixo:

1º Passo – Determinou-se o volume de HCl 0,01 mol/L necessário para neutralizar cada alíquota de 10,00 mL da solução de NaOH (três ao total) que não reagiu com a amostra polimérica.

2º Passo – Calculou-se a média aritmética dos volumes de solução aquosa de HCl 0,0100 mol/L utilizados nas três alíquotas, conforme 1º passo ( $V_{HCl}$ ).

3º Passo – Calculou-se o número de moles de NaOH 0,01 mol/L reagidos com cada amostra de copolímero, por meio da seguinte fórmula.

$$N^{\circ} \text{ moles NaOH reagidos} = (V_{NaOH \text{ Inicial}} \times N_{NaOH} \times F_{NaOH}) - 5 \times (V_{HCl} \times N_{HCl} \times F_{HCl})$$

Onde:

- $V_{NaOH \text{ Inicial}}$  (Litros) = equivalente aos 50,00 mL de NaOH inicialmente colocados para reagir com a amostra de cada polímero.
- $M_{NaOH}$  = Molaridade da solução de NaOH utilizado inicialmente para reagir com a amostra de cada polímero.
- $F_{NaOH}$  = fator de correção da solução aquosa de NaOH a 0,01 mol/L.
- $V_{HCl}$  (Litros) = média aritméticas dos volumes da solução aquosa de HCl 0,01 mol/L, (2º passo) gasto para neutralizar as alíquotas de 10,00 mL da solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L.
- $M_{HCl}$  = Molaridade do HCl utilizado para neutralizar as alíquotas de 10,00 mL da solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L.
- $F_{HCl}$  = fator de correção da solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L.

4º Passo – Calculou-se a massa incorporada à amostra dos copolímeros, conforme fórmula mostrada abaixo, considerando que cada mol de mero inserido acrescenta (43 g/mol), incorpora um mol de hidrogênio ácido na molécula, de acordo com a estrutura química do copolímero obtido.

$$\text{Massa incorporada de grupos tetrazol} = n^{\circ} \text{ moles NaOH reagidos} \times 43$$

5º Passo – Calculou-se a massa de PAN que deu origem aos copolímeros, por meio da diferença da massa inicial e da massa incorporada:

$$\text{Massa original de PAN} = \text{massa inicial (0,1 mg ou 0,05 mg)} - \text{massa incorporada de grupos tetrazol}$$

6º Passo – Calculou-se o número de meros presentes na massa original de PAN, considerando:

- Massa molecular média viscosimétrica da PAN original = 69.000 g/mol.
- Número de meros presentes em um mol de PAN original = 1.301.

$$N^{\circ} \text{ de moles de grupos nitrilas presentes na massa original de PAN} = \text{Massa original de PAN} / 69.000 \times 1301$$

7º Passo – Calculou se o percentual de incorporação através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ Incorporação} = [(n^{\circ} \text{ moles NaOH reagidos}) / (n^{\circ} \text{ de moles de grupos nitrilas presentes na massa original de PAN})] \times 100$$

8º Passo – Determinou-se a média aritmética dos percentuais de incorporação das cinco amostras de cada copolímero.

### 3.3.2.3 Análise elementar

Análise elementar (CHN) é um processo utilizado para determinar a fórmula química de uma substância, normalmente orgânica. A técnica consiste em submeter a amostra à uma combustão, na presença de oxigênio com elevada pureza, com o auxílio de catalisadores a base de sais de vanádio, cobre e tungstênio, e temperatura superiores a 900°C. O objetivo é converter o carbono em dióxido de carbono, o hidrogênio em água e o nitrogênio em gás nitrogênio.

Os gases de combustão passam em seguida em uma coluna de redução, que tem por objetivo promover a remoção do excesso de oxigênio utilizado, assim como, a redução dos óxidos de nitrogênio e enxofre.

A seguir, os gases de combustão passam por uma coluna cromatográfica, onde são eluídos, separados e, direcionados para um detector de condutividade térmica, que possibilita a quantificação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

A análise elementar foi realizada em quintuplicata, em aparelho CHN da marca Perkin-Elmer, modelo 2400, para a qual se utilizou cerca de 10,00 mg da amostra, em quintuplicata.

A aplicação dessa técnica permitiu a determinação do percentual de grupos tetrazol através da comparação da relação mássica C/N na PAN e nos copolímeros sintetizados, para posterior comparação com resultados obtidos por titulação ácido-base, conforme os seguintes passos:

1º Passo – A partir do percentual mássico de carbono, calculou-se o número de moles de meros presentes na PAN não-modificada, uma vez que a massa de carbono não é alterada na modificação.

$$N^{\circ} \text{ moles de meros} = \text{massa de carbono} \times 53/36$$

Considerando:

- Massa molar do mero = 53 g/mol
- 1 mero contém 3 carbonos

2º Passo – Calculou-se a massa de nitrogênio na PAN em função do percentual de carbono obtido na análise elementar.

$$\text{Massa de nitrogênio na PAN} = \text{massa de carbono} \times 14/36$$

3º Passo – Obteve-se a massa de nitrogênio incorporada na modificação pela diferença entre a massa total de nitrogênio obtida na análise elementar e a massa de nitrogênio contida na PAN não modificada calculada no 2º passo.

$$\text{Massa de nitrogênio incorporada} = \text{massa de nitrogênio total (CHN)} - \text{massa de nitrogênio na PAN não modificada (2º passo)}$$

4º Passo – Determinou-se a o nº de moles de nitrogênio inserido na modificação

$$\text{Nº de moles de nitrogênio inserido na modificação} = \frac{\text{Massa de nitrogênio incorporada (3º passo)}}{14}$$

5º Passo – Determinou-se o número de moles de meros substituídos, considerando que 3 moles de nitrogênio inserido corresponde a 1 mol de mero substituído.

$$\text{Número de meros substituídos} = \frac{\text{nº de moles de nitrogênio inserido na modificação (4º passo)}}{3}$$

6º Passo – Calculou-se o percentual de substituição por meio da razão entre o número de moles de meros presentes na PAN (1º passo) e o número de moles de meros substituídos (6º passo).

$$\text{Percentual de substituição} = \left( \frac{\text{número de moles de meros substituídos (6º passo)}}{\text{número de moles de meros presentes na PAN (1º passo)}} \right) \times 100\%$$

### 3.3.3. Preparação das soluções aquosas de HCl 2 mol/L e HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para os ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em soluções aquosas de HCl 2,0 mol/L, para os corpos de prova de aço-carbono e alumínio, e HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para os corpos de prova de latão.

Adotou-se como procedimento o preparo de uma única solução estoque de HCl 2,2 mol/L, em volume suficiente para a realização de todos os ensaios, a partir da diluição de uma solução comercial de ácido clorídrico a 37% (HCl concentrado). A solução de HCl 2,2 mol/L foi levada a concentração de HCl 2,0 mol/L por meio da diluição de 900 mL com 100 mL da solução polimérica solubilizada com DMF. Adotou-se o mesmo procedimento para a obtenção da solução de HNO<sub>3</sub> 2,0 mol/L.

As soluções ácidas foram padronizadas por titulação ácido-base, em quintuplicata, utilizando-se bórax (tetraborato de sódio - Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) como padrão primário, e metil-orange como indicador. As soluções foram mantidas em bombonas plásticas de 5 L, e as concentrações foram verificadas periodicamente. As oscilações de concentrações das soluções ácidas observadas durante as aferições foram desprezíveis.

#### 3.3.4. Ensaio de corrosão

O método utilizado nos ensaios de corrosão foi desenvolvido através de uma adaptação da norma técnica NBR 6.210, de maio de 1987, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que estabelece condições exigíveis para o preparo dos corpos de prova (CP) para remoção dos produtos de corrosão e para a avaliação da taxa de corrosão (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987).

Os testes de corrosão foram realizados em meio ácido, no qual a concentração final da poliacrilonitrila e dos copolímeros foi de 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm.

Para a preparação da solução a 50 ppm, utilizou-se de 50,00 mg de material, que foi aferido em balança analítica. A massa foi transferida para Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de DMF, mantendo o sistema sob agitação magnética por no mínimo 24 h para completa solubilização. Decorrida a solubilização, a solução polimérica formada foi transferida para um funil de decantação e gotejada lentamente em 900 mL da solução estoque de HCl ou HNO<sub>3</sub> 2,2 mol/L, conforme mostra a Figura 27, resultando em uma solução ácida de concentração de HCl 2 mol/L ou HNO<sub>3</sub> 2 mol/L, que foi mantida sob agitação por no mínimo 12 h.

Para as demais concentrações de PAN e copolímeros foi adotado o mesmo procedimento.



Figura 27 - Preparação da solução ácida para os ensaios de corrosão: (a) gotejamento lento; (b) filme polimérico, que foi disperso com a agitação

Foram selecionados corpos de prova de aço-carbono, alumínio e latão, cujas faixas de massa e área são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Massas e áreas dos corpos de prova usados nos ensaios de corrosão

<i>Corpos de prova</i>	<i>Faixa de massas (g)</i>	<i>Área (cm<sup>2</sup>)</i>
<b>Aço-carbono</b>	2,95 - 3,45	4,31
<b>Alumínio</b>	0,60 - 0,70	3,45
<b>Latão</b>	1,60 - 1,75	3,13

Os corpos de prova foram previamente limpos por meio de decapagem química, efetuada por imersão durante 2 min, sob agitação magnética, em *solução de Clark*, que foi preparada através de mistura de 5,00 g de óxido de antimônio III ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 12,50 g de cloreto estanho II ( $\text{SnCl}_2$ ) e 250 mL de HCl concentrado. Em seguida, os corpos de prova foram imediatamente imersos em água destilada, limpos com papel absorvente, lavados com éter etílico e, por fim, secos ao ar.

Em seguida, os corpos de prova limpos foram colocados no recipiente de ensaio e adicionou-se em seguida 50 mL da solução ácida 2 mol/L de HCl ou  $\text{HNO}_3$

com o polímero na concentração adequada, sendo o sistema mantido a 40°C ou 60°C, em banho-maria por 4 h, conforme mostra a Figura 28.



Figura 28 - Banho-maria usado no controle da temperatura na realização dos ensaios de corrosão

Ao fim do ensaio, os frascos foram abertos cuidadosamente e os corpos de prova removidos com o auxílio de uma pinça. Após a remoção dos produtos da corrosão, os CP foram limpos da mesma forma que antes do ensaio. Após a lavagem final, as massas dos CP foram medidas imediatamente em balança analítica.

Os ensaios de corrosão com a poliacrilonitrila objetivaram avaliar a contribuição do anel heterocíclico na ação anticorrosiva e, para os ensaios de corrosão, utilizou-se o mesmo procedimento. Os ensaios de corrosão dos brancos foram realizados da mesma forma, mas sem a presença do polímero inibidor de corrosão.

Os cálculos da *Taxa de Corrosão* (TC) dos CP e da *Eficiência do Inibidor de Corrosão* foram realizados com base na norma técnica NBR 9880 de 1987 da ABNT.

- Cálculo da Taxa de Corrosão (T) - perda de massa/área total - (mg/cm<sup>2</sup>)

$$T = \frac{I - F}{A} \cdot 1000$$

Onde: I – massa do CP antes do ensaio, em g.

F – massa do CP após o ensaio, em g.

A – área total do CP, em cm<sup>2</sup>.

- Cálculo da eficiência do inibidor de corrosão (%)

$$Eficiência = \frac{S - C}{S} \cdot 100\%$$

Onde: S – taxa de corrosão - perda de massa por unidade de área - (mg/cm<sup>2</sup>) dos CP na solução sem inibidor.

C – taxa de corrosão - perda de massa por unidade de área - (mg/cm<sup>2</sup>) dos CP na solução com inibidor.

### 3.3.5. Análise estatística dos dados

Para avaliar os efeitos de cada parâmetro (teor de inibidor, grau de incorporação e temperatura) nos resultados de corrosão, as significâncias das diferenças entre os resultados médios foram avaliadas estatisticamente por análise de variância (ANOVA) fator único, considerando as diferenças com 95% ( $P < 0,05$ ) e 99% ( $P < 0,01$ ) de significância.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Reação de modificação química da PAN

As reações de modificação química da PAN foram realizadas em solução. Após deixar a PAN e o solvente DMF sob agitação magnética por 24 h, a fim de garantir a total solubilidade do polímero no meio, elevou-se a temperatura da solução a 80°C. Ao fim da estabilização da solução polimérica na temperatura desejada, foram adicionados a azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) e, por fim, o cloreto de amônio como catalisador ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Para a introdução de grupos tetrazol em percentuais de 30% e 50%, a azida de sódio e o cloreto de amônio foram dissolvidos em água previamente a adição na solução polimérica, a fim de reduzir a insolubilidade desse reagente e do catalisador no meio orgânico. Nessas condições, a reação foi processada por 18 h. A Figura 29 mostra a reação de modificação química da PAN com grupos tetrazol.

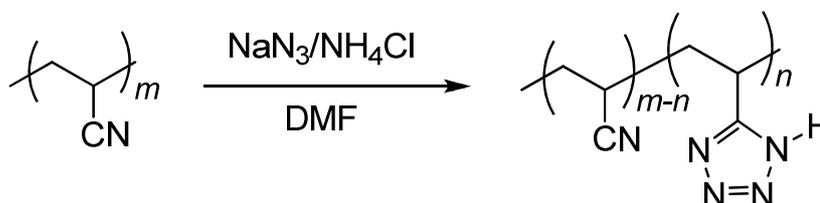


Figura 29 - Reação de modificação química da PAN para incorporação de grupos tetrazol

O procedimento empregado na obtenção dos copolímeros teve como base o trabalho de pesquisa desenvolvido por Costa (2007). Inicialmente os copolímeros poli[acrilonitrila-co-(5-vinil-tetrazol)] foram obtidos em pequena escala (empregando-se 2,00 g de PAN) como forma de testar e otimizar a reação. Em modificações químicas posteriores utilizaram-se quantidades maiores de PAN, de cerca de 15,00 g, para a obtenção dos copolímeros que foram testados como inibidores de corrosão.

Após as reações, as soluções dos copolímeros em DMF foram gotejadas em

água gelada. Verificou-se no ato da filtração que os precipitados formados eram de reduzidas dimensões, e com um tempo de decantação superior a 72 h. Adicionalmente, os cristais formados obstruíam o meio filtrante, pois os mesmos possuíam dimensões semelhantes à malha do meio filtrante, dificultando muito o procedimento, inviabilizando-o.

Com o intuito de melhorar as precipitações, adicionou-se sulfato de alumínio  $[Al_2(SO_4)_3]$  como agente de aceleração de coagulação/floculação, além de se realizar uma agitação lenta, com o auxílio de uma espátula, a fim de reproduzir o movimento de um equipamento de *Jar-Test* para floculação/coagulação, após a agitação vigorosa magnética. Verificou-se com esse procedimento que as dimensões do precipitado aumentaram e que a geometria do mesmo se tornou uniforme, como mostra a Figura 30. Dessa forma, a decantação ocorreu em um período de cerca de 10 min, sem que se notasse entupimento do meio filtrante.



Figura 30 - Decantação do copolímero obtido, facilitada pela ação do sulfato de alumínio

Após a decantação, o material foi filtrado e, em seguida, o precipitado foi lavado com excesso de água destilada, a fim de eliminar o sulfato de alumínio adicionado para auxiliar na decantação, já que esse sal apresenta elevada solubilidade em água.

Observou-se que não houve formação de precipitado ao gotejar a solução polimérica em água gelada nas incorporações de 30% e 50% de grupos tetrazol, ocorrendo apenas uma turvação da solução, evidenciando um aumento da solubilidade em meio aquoso, devido ao aumento da polaridade da molécula, em consequência do elevado número de nitrogênios presentes, obtidos com a modificação.

Notou-se que os copolímeros obtidos possuíam coloração distinta da PAN,

sendo os primeiros de coloração amarela, enquanto que o último de coloração branca, confirmando que a modificação química foi bem sucedida. A coloração observada nos copolímeros provavelmente se deve a incorporação dos grupos tetrazol sequenciados na PAN, que gera grupos cromóforos.

#### 4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A PAN e os copolímeros de acrilonitila e 5-vinil-tetrazol foram analisados qualitativamente por FTIR. Os espectros de FTIR da PAN e dos copolímeros PVT 8%, 15%, 30% e 50% são mostrados nas Figuras 31 a 34.

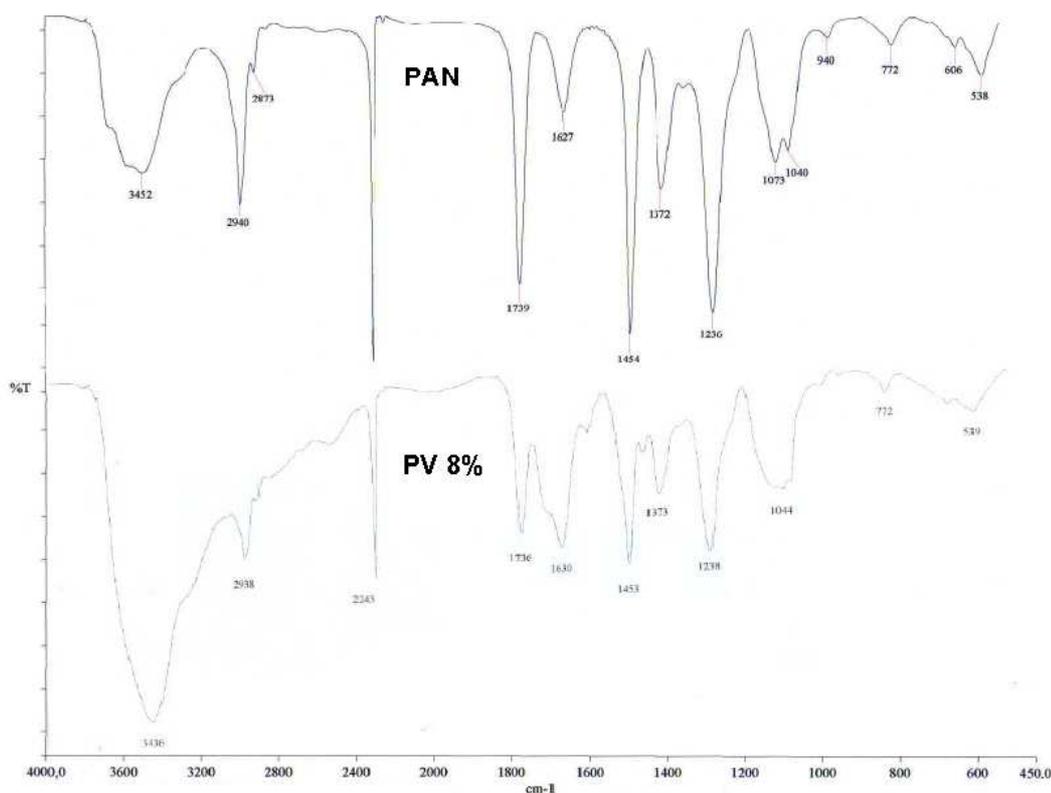


Figura 31 - Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 8% do grupo tetrazol

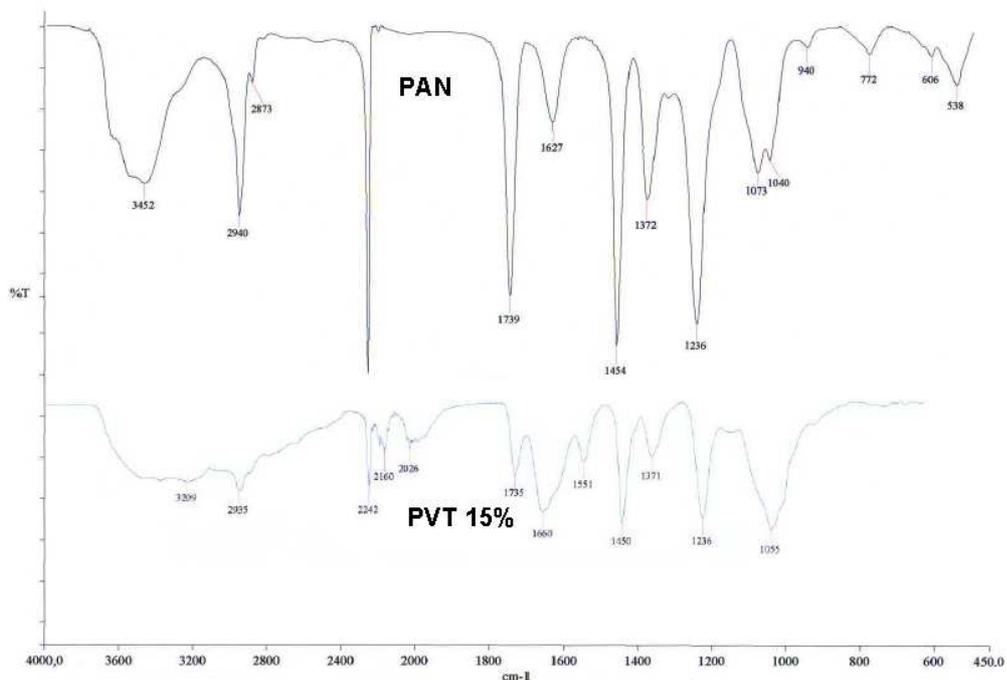


Figura 32 - Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 15% do grupo tetrazol

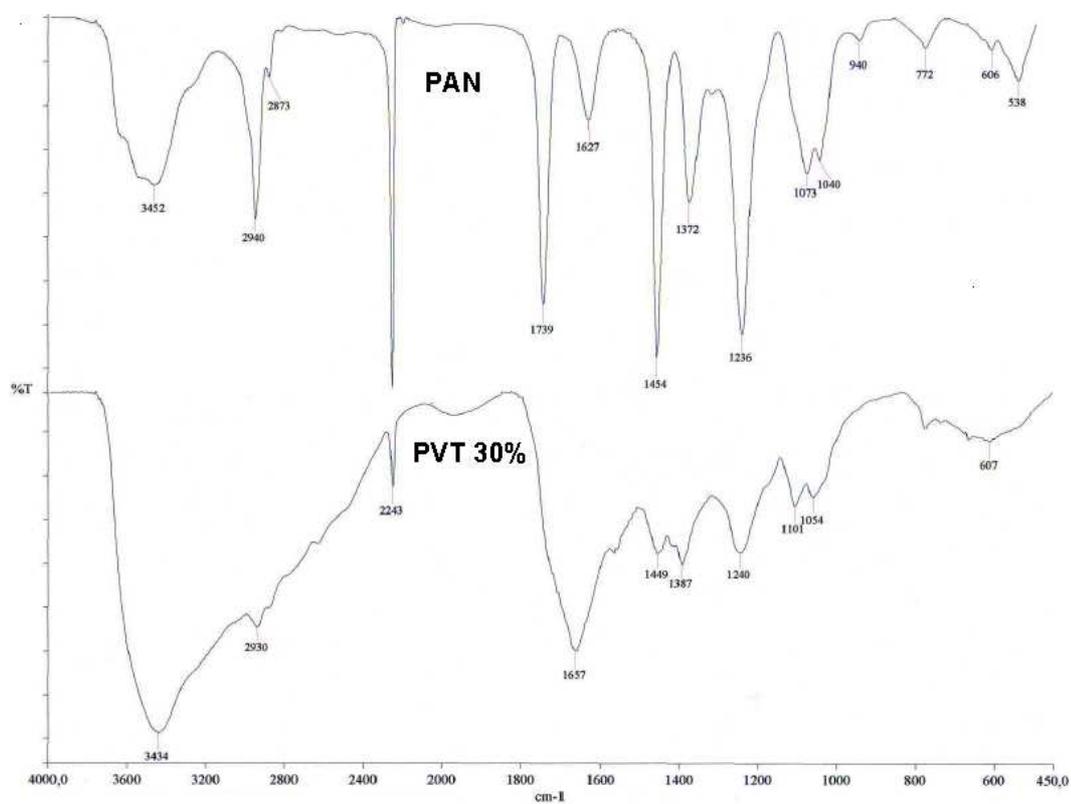


Figura 33 - Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 30% do grupo tetrazol

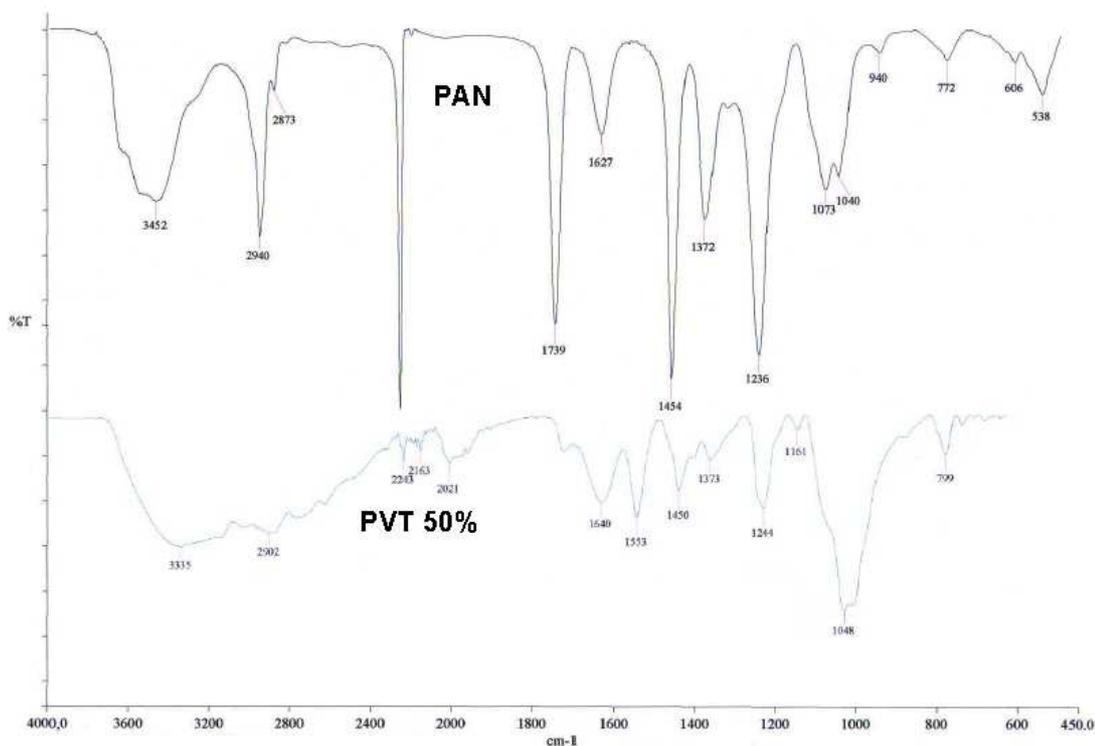


Figura 34 - Espectros de FTIR da PAN e do copolímero com incorporação teórica de 50% do grupo tetrazol

A análise dos espectros das Figuras 31 a 34 permitiu a observação de absorções em comprimentos de onda específicos, que evidenciam a modificação química pretendida para a incorporação dos grupos tetrazol. Nesses espectros, verificou-se a existência de uma banda intensa em torno de  $3.436\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação N-H, típico do anel heterocíclico do tetrazol, e que não é encontrada na PAN.

Nesses espectros também foi observado o aparecimento de bandas de absorção características de ligação -OH na região de  $3.453\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a possível presença de umidade nas amostras analisadas.

Além disso, também foram encontradas bandas em  $1.635\text{ cm}^{-1}$  e  $1.455\text{ cm}^{-1}$  que correspondem, respectivamente, aos estiramentos das ligações C=N e N-N, que também são ligações características do anel do tetrazol. Além dessas, estão presentes as bandas de  $2.941\text{ cm}^{-1}$  e  $2.244\text{ cm}^{-1}$ , referentes às ligações C-H de metileno e C≡N do grupo nitrila, também comuns a PAN.

Nos espectros obtidos foi possível verificar a redução da intensidade das absorções das ligações C≡N do grupo nitrila nos copolímeros sintetizados, em relação à poliacrilonitrila, o que evidencia o êxito da modificação realizada.

#### 4.3. Determinação do teor de grupos tetrazol incorporados na PAN por titulação ácido-base

Uma das técnicas utilizadas para a determinação do teor do grupo tetrazol incorporado na PAN foi a **titulação ácido-base**. Alíquotas de 10,00 mL contendo o excesso de solução aquosa padrão de NaOH 0,01 mol/L, que não reagiu com os copolímeros, foram dosadas mediante titulação com solução aquosa padrão de HCl 0,01 mol/L. A Tabela 5 mostra as massas e os teores de incorporação do grupo tetrazol encontrado por titulação.

Tabela 5 - Massas dos copolímeros empregadas e teores de incorporação do grupo tetrazol nos copolímeros

Amostras	Incorporação teórica 8%		Incorporação teórica 15%		Incorporação teórica 30%		Incorporação teórica 50%	
	Massa (g)	Teor (%)	Massa (g)	Teor (%)	Massa (g)	Teor (%)	Massa (g)	Teor (%)
1	0,1134	8,0	0,1067	14,9	0,0525	34,6	0,0505	47,3
2	0,0997	8,3	0,1213	14,9	0,0454	28,5	0,0504	43,3
3	0,1091	9,0	0,1132	15,7	0,0489	32,2	0,0519	46,6
4	0,1070	7,7	0,0986	14,5	0,0532	29,8	0,0495	50,9
5	0,1077	7,6	0,0976	14,3	0,0509	30,6	0,0518	45,7
<b>Média</b>		<b>8,1</b>		<b>14,8</b>		<b>31,1</b>		<b>46,7</b>

Os resultados encontrados evidenciaram que o método titulométrico é de boa exatidão para a determinação do teor de grupos tetrazol incorporados na modificação química da PAN.

#### 4.4. Determinação do teor de grupos tetrazol incorporados na PAN por análise elementar

O teor do grupo tetrazol na PAN modificada também foi determinado por **análise elementar** (CHN), na qual foram analisadas amostras em quintuplicata, obtendo-se o percentual de incorporação pela relação mássica C/N.

Inicialmente, amostras originais de PAN foram submetidas à análise elementar, com intuito de certificar a validade da metodologia, comparando os percentuais de carbono e nitrogênio obtidos com os percentuais teóricos desses elementos na PAN. A Tabela 6 mostra os percentuais de C, N e H obtidos pela análise elementar da PAN, assim como, os seus percentuais teóricos.

Tabela 6 - Cálculo do percentual teórico de C, N e H na PAN e resultados experimentais da análise elementar da PAN

<i>Amostras</i>	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>H (%)</i>
<b>1</b>	68,95	25,46	5,60
<b>2</b>	68,84	25,61	5,54
<b>3</b>	68,85	25,68	5,47
<b>4</b>	68,82	25,73	5,45
<b>5</b>	68,93	25,58	5,48
<b>Média</b>	<b>68,72</b>	<b>25,75</b>	<b>5,53</b>
<b>% Teórico</b>	<b>67,92</b>	<b>26,41</b>	<b>5,66</b>
<b>Erro relativo (%)</b>	<b>1,18</b>	<b>2,54</b>	<b>2,30</b>

Pelos dados da Tabela 6 verifica-se que a diferença entre o valor médio real e o teórico dos percentuais de carbono, nitrogênio e oxigênio, não foram significativos (o maior erro relativo foi de 2,54% para o N), evidenciando a exatidão da técnica para a determinação da composição de materiais poliméricos.

As Tabelas 7 e 8 mostram os percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras dos copolímeros estatísticos de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol obtidos por análise elementar, bem como os percentuais de incorporação do grupo tetrazol nesses copolímeros determinados a partir da relação entre C/N.

Tabela 7 - Percentuais de C, N e H, e teor de incorporação do grupo tetrazol obtidos por análise elementar dos copolímeros modificados com 8% e 15% de incorporação teórica

<i>Amostras</i>	<i>Incorporação teórica 8%</i>				<i>Incorporação teórica 15%</i>			
	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>Teor (%)</i>	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>Teor (%)</i>
<b>1</b>	63,91	30,72	5,37	7,9	60,85	33,85	5,30	14,3
<b>2</b>	64,25	30,28	5,47	7,1	61,12	33,57	5,31	13,7
<b>3</b>	64,08	30,45	5,47	7,4	60,72	33,85	5,43	14,4
<b>4</b>	63,97	30,33	5,70	7,3	60,50	34,12	5,38	15,0
<b>5</b>	63,72	30,52	5,76	7,7	60,39	34,33	5,28	15,4
<b>Média</b>	<b>63,99</b>	<b>30,46</b>	<b>5,55</b>	<b>7,5</b>	<b>60,72</b>	<b>33,94</b>	<b>5,34</b>	<b>14,6</b>

Tabela 8 - Percentuais de C, N e H, e teor de incorporação do grupo tetrazol obtidos por análise elementar dos copolímeros com 30% e 50% de incorporação teórica

Amostras	Incorporação teórica 30%				Incorporação teórica 50%			
	C (%)	N (%)	H (%)	Teor (%)	C (%)	N (%)	H (%)	Teor (%)
1	54,72	40,25	5,03	29,7	49,28	46,02	4,70	46,7
2	55,05	40,01	4,94	29,0	48,73	46,53	4,74	48,5
3	54,47	40,36	5,17	30,2	49,13	46,07	4,80	47,0
4	55,05	39,88	5,07	28,77	48,42	47,01	4,57	49,9
5	55,10	39,79	5,11	28,6	49,58	45,88	4,54	46,0
<b>Média</b>	<b>54,88</b>	<b>40,06</b>	<b>5,06</b>	<b>29,2</b>	<b>49,03</b>	<b>46,30</b>	<b>4,67</b>	<b>47,6</b>

Os dados apresentados nas Tabelas 7 e 8 corroboram com os resultados de titulação ácido-base confirmando que ocorreu a modificação química da PAN, com a incorporação de anéis do heterocíclico nos teores respectivos aos valores teóricos usados na estequiometria da reação de modificação química do homopolímero de origem.

Verifica-se também que os valores de teor de tetrazol incorporado nos copolímeros obtidos, determinados tanto por titulação ácido-base quanto por análise elementar foram semelhantes, o que mostra que essas duas técnicas são eficientes para essa finalidade.

#### 4.5. Ensaios de corrosão em meio ácido

A reação de modificação química realizada neste trabalho buscou incorporar grupo tetrazol na estrutura do homopolímero de partida, PAN, para obter o copolímero estatístico de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol. A estrutura do heterocíclico incorporado contém quatro átomos de nitrogênio, que dispõem de pares de elétrons livres. Esses heterocíclicos foram incorporados, pois podem interagir quimicamente, *via* ligação coordenada, com a superfície do metal, favorecendo a formação de uma película protetora sobre o mesmo, que reduz os efeitos do ataque corrosivo. Entretanto, o grupo tetrazol inserido introduz na molécula um hidrogênio ácido, que confere um efeito negativo na inibição da corrosão.

Assim, essa pesquisa buscou avaliar a eficiência dos copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol nos ensaios anticorrosivos, comparando-os com a eficiência do homopolímero de partida e com um ensaio em branco. Nesse intuito, foram determinadas as taxas de corrosão e as eficiências de inibição relativa em solução aquosa de HCl 2 mol/L sobre os corpos de prova de aço-carbono e alumínio, e solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para corpos de prova de latão.

Os tempos de ensaio empregados foram de 4 h, nas temperaturas de 40°C ou 60°C. Utilizaram-se como inibidores de corrosão a PAN e os copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol com grau teórico de incorporação de 8% e 15% em diferentes concentrações no meio de ensaio (50, 100 e 200 ppm).

Foi observado que acima de 200 ppm o copolímero precipitava no meio ácido, o que inviabiliza os testes de corrosão. Logo, optou-se por adotar essa última concentração como a máxima para o ensaio.

Pretendia-se também realizar ensaios de corrosão com os copolímeros contendo 30% e 50% de grupos tetrazol incorporados. No entanto, verificou-se que esses materiais são muito pouco solúveis no meio ácido de ensaio (Figura 35), mesmo a baixas concentrações, o que tornou impraticável o ensaio de corrosão empregando esses materiais.



Figura 35 - Baixa solubilidade dos copolímeros com modificação de 30% e 50%

As taxas de corrosão foram determinadas pelo método gravimétrico, medindo a perda de massa dos CP antes e após a imersão na solução inibidora em quintuplicatas para as mesmas condições.

#### 4.5.1. Ensaio de corrosão em meio ácido (HCl 2 mol/L) com aço-carbono

As Tabelas 9 e 10 mostram, respectivamente, as taxas de corrosão e as eficiências de inibição da corrosão nos ensaios realizados utilizando CP de aço-carbono em solução aquosa de HCl 2 mol/L.

Tabela 9 - Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para aço-carbono

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>[Polímero] (ppm)</i>	<i>Branco</i>	<i>PAN</i>	<i>PVT 8%</i>	<i>PVT 15%</i>
<b>40</b>	Branco	20,35 ± 2,40	—	—	—
	50	—	10,84 ± 2,19	18,75 ± 0,57	13,07 ± 1,94
	100	—	10,20 ± 1,97	14,81 ± 1,22	15,30 ± 0,61
	200	—	5,06 ± 3,02	13,11 ± 2,30	15,96 ± 1,15
<b>60</b>	Branco	53,84 ± 6,67	—	—	—
	50	—	32,81 ± 3,54	42,00 ± 3,91	37,68 ± 4,74
	100	—	30,58 ± 2,68	39,23 ± 2,28	32,96 ± 1,74
	200	—	29,94 ± 2,30	42,90 ± 3,80	31,52 ± 5,30

Tabela 10 - Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para aço-carbono

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>[Polímero] (ppm)</i>	<i>PAN</i>	<i>PVT 8%</i>	<i>PVT 15%</i>
<b>40</b>	50	46,7 ± 10,8	7,8 ± 2,9	35,8 ± 9,6
	100	49,9 ± 9,7	27,2 ± 6,0	24,8 ± 3,0
	200	75,1 ± 14,8	35,6 ± 11,3	21,6 ± 5,7
<b>60</b>	50	39,1 ± 6,6	22,0 ± 7,3	30,0 ± 8,8
	100	43,2 ± 5,0	27,1 ± 4,2	38,8 ± 3,2
	200	44,4 ± 4,3	20,3 ± 7,0	41,5 ± 9,8

Analisando os dados apresentados na Tabela 9, verifica-se que a taxa de corrosão da PAN e dos respectivos copolímeros apresentaram valores inferiores ao branco e, conseqüentemente, mostraram eficiência na inibição da corrosão para o aço-carbono em relação a este último. Como era de se esperar, a taxa de corrosão apresentou valores superiores nos ensaios realizados a 60°C, evidenciando a influência da temperatura na ativação da corrosão.

De maneira geral, não se pode observar uma tendência da redução da taxa de corrosão com o aumento da concentração polimérica, o que se atribui a redução da solubilidade, com conseqüente impacto na formação do filme polimérico sobre a superfície metálica.

Era esperado também que os copolímeros sintetizados apresentassem uma eficiência maior de inibição nos ensaios de corrosão em relação à PAN, devido aos nitrogênios adicionados à molécula, no entanto, observou-se o contrário. Sugere-se que os seguintes fatores influenciaram no desempenho superior da PAN frente aos copolímeros obtidos pela modificação da PAN:

- Presença do hidrogênio ácido do grupo tetrazol, inserido na molécula do copolímero.
- Redução da simetria da molécula polimérica com a substituição de parte dos grupos nitrilas por grupos tetrazol.
- Maior volume dos grupos tetrazol em relação aos grupos nitrilas.
- Dificuldade de empacotamento das cadeias poliméricas dos copolímeros obtidos em virtude da perda de simetria e ao volume dos grupos tetrazol.

O primeiro fator está relacionado ao fato de a inserção de hidrogênios ácidos à molécula dos polímeros obtidos, por si só, conferir um caráter ácido e conseqüentemente um possível caráter corrosivo às soluções formadas. Este fator é acentuado com o aumento da temperatura, uma vez que dessa forma aumenta a ionização desses hidrogênios ácidos.

Os demais fatores estão relacionados à capacidade e à característica de formação de filmes poliméricos sobre a superfície metálica. A Figura 36 apresenta os gráficos com as taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de aço-carbono, realizados com solução de HCl 2 mol/L.

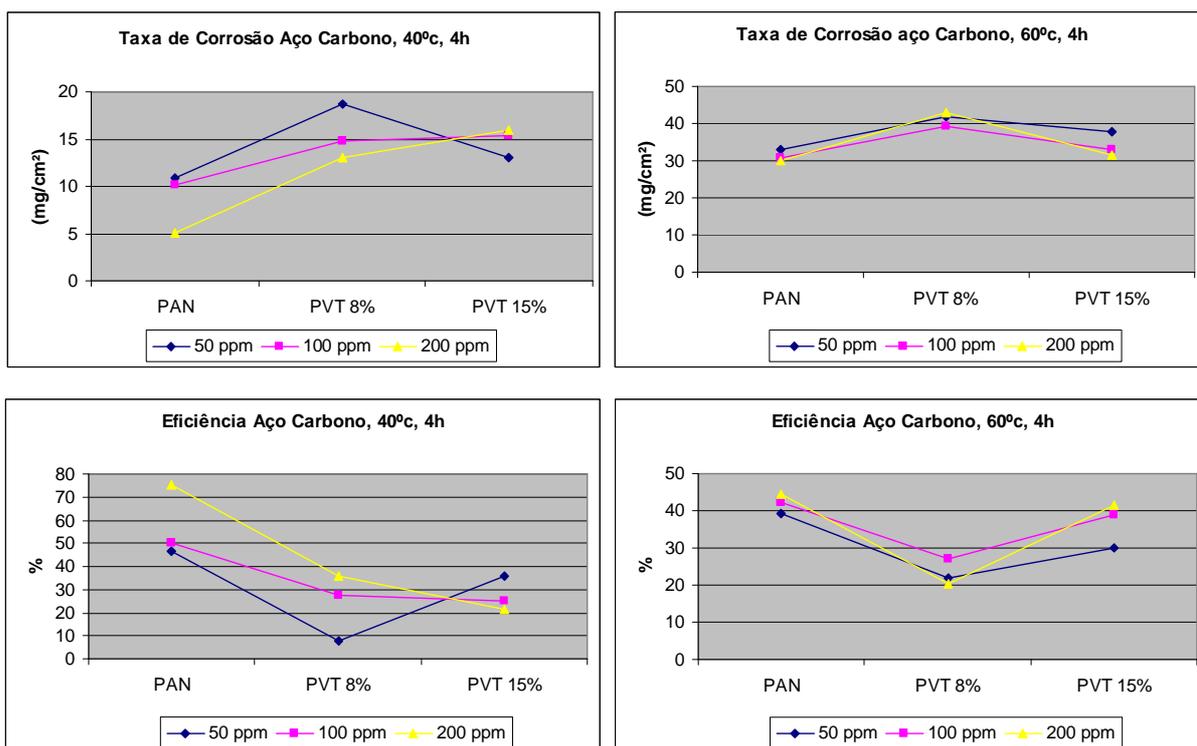


Figura 36 - Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de aço-carbono, realizados com solução aquosa de HCl 2 mol/L

#### 4.5.2. Ensaio de corrosão em meio ácido (HCl 2 mol/L) com alumínio

As Tabelas 11 e 12 mostram as taxas de corrosão e as eficiências de inibição da corrosão obtidas nos ensaios realizados com CP de alumínio em HCl 2 mol/L.

Tabela 11 - Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para alumínio

Temperatura (°C)	[Polímero] (ppm)	Branco	PAN	PVT 8%	PVT 15%
40	Branco	22,06 ± 0,78	—	—	—
	50	—	3,92 ± 0,64	12,94 ± 5,00	11,39 ± 0,82
	100	—	5,36 ± 1,71	8,09 ± 2,13	10,19 ± 1,63
	200	—	4,82 ± 0,96	9,15 ± 0,53	10,20 ± 1,52
60	Branco	39,95 ± 7,37	—	—	—
	50	—	17,85 ± 0,61	25,58 ± 4,57	38,59 ± 0,83
	100	—	20,45 ± 4,48	29,47 ± 1,94	36,80 ± 1,33
	200	—	18,95 ± 3,83	34,51 ± 0,80	37,95 ± 1,32

Tabela 12 - Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HCl 2 mol/L para alumínio

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>[Polímero]</i> (ppm)	<i>PAN</i>	<i>PVT 8%</i>	<i>PVT 15%</i>
<b>40</b>	50	82,2 ± 2,9	41,3 ± 22,6	48,4 ± 3,7
	100	75,7 ± 7,8	63,3 ± 9,7	53,8 ± 7,4
	200	78,2 ± 4,3	58,5 ± 2,4	53,7 ± 6,7
<b>60</b>	50	55,3 ± 1,3	36,6 ± 11,4	3,4 ± 2,1
	100	48,8 ± 11,2	26,2 ± 4,8	7,9 ± 3,3
	200	52,6 ± 9,6	13,6 ± 2,0	5,0 ± 3,3

Analisando os valores da Tabela 11, verifica-se que as taxas de corrosão da PAN e dos respectivos copolímeros apresentaram valores inferiores ao branco e, conseqüentemente, mostraram eficiência na inibição da corrosão para o alumínio. De modo análogo ao que ocorreu nos ensaios realizados com o aço-carbono, em geral, como era de se esperar, a taxa de corrosão apresentou valores superiores nos ensaios realizados a 60°C, evidenciando a influência da temperatura na ativação da corrosão. Esse fenômeno se tornou mais notório nos ensaios a 60°C com o copolímero contendo 15% de grupos tetrazol.

Assim como ocorreu com os ensaios com o aço-carbono, pode-se observar uma tendência do aumento da taxa de corrosão com o aumento da concentração polimérica. Os ensaios de corrosão para o alumínio a 40°C apresentaram as maiores eficiências da poliácrlonitrila e dos respectivos copolímeros, quando comparados aos ensaios realizados com CP de aço-carbono e de latão.

Entretanto, conforme observado para os ensaios com o aço-carbono, os copolímeros modificados apresentaram eficiência de inibição à corrosão inferior as obtidas com poliácrlonitrila, devido provavelmente aos fatores apontados no item 4.5.1. A Figura 37 apresenta os gráficos das taxas de corrosão e as eficiências de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de alumínio, realizados com solução de HCl 2 mol/L.

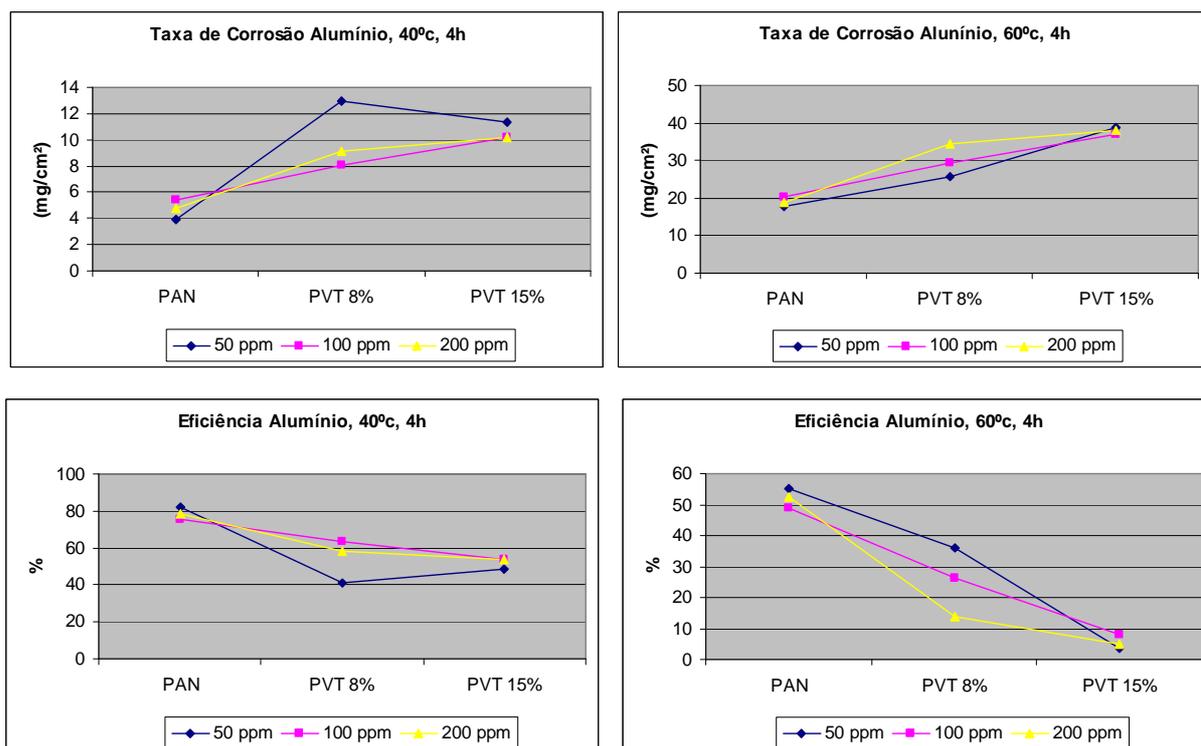


Figura 37 - Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de alumínio, realizados com solução aquosa de HCl 2 mol/L

#### 4.5.3. Ensaio de corrosão em meio ácido ( $\text{HNO}_3$ 2 mol/L) com latão

As Tabelas 13 e 14 mostram, respectivamente, as taxas de corrosão e as eficiências de inibição da corrosão nos ensaios realizados com CP de latão em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  2 mol/L.

Tabela 13 - Taxas de corrosão e desvio-padrão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com  $\text{HNO}_3$  mol/L para latão

Temperatura (°C)	[Polímero] (ppm)	Branco	PAN	PVT 8%	PVT 15%
40	Branco	25,67 ± 3,69	—	—	—
	50	—	12,32 ± 0,89	20,40 ± 1,45	22,06 ± 0,93
	100	—	15,12 ± 1,84	13,42 ± 0,97	22,47 ± 0,58
	200	—	11,75 ± 2,07	15,11 ± 0,97	22,93 ± 2,11
60	Branco	310,13 ± 9,24	—	—	—
	50	—	224,29 ± 15,94	253,64 ± 11,42	289,28 ± 4,67
	100	—	230,21 ± 10,50	252,77 ± 5,21	297,18 ± 7,79
	200	—	149,11 ± 5,18	244,51 ± 11,67	287,81 ± 7,50

Tabela 14 - Percentual de eficiência de inibição da corrosão dos ensaios em quintuplicatas por 4 h, realizados com HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para latão

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>[Polímero] (ppm)</i>	<i>PAN</i>	<i>PVT 8%</i>	<i>PVT 15%</i>
<b>40</b>	50	52,0 ± 3,5	20,5 ± 5,6	14,1 ± 3,6
	100	41,1 ± 7,2	47,7 ± 3,8	12,5 ± 2,2
	200	54,2 ± 8,0	41,2 ± 3,8	10,7 ± 8,2
<b>60</b>	50	27,7 ± 5,1	18,2 ± 3,7	6,7 ± 1,5
	100	25,8 ± 3,4	18,5 ± 1,7	4,2 ± 2,5
	200	51,9 ± 1,7	21,2 ± 3,8	7,5 ± 2,4

Analisando os valores da Tabela 13, verifica-se que a taxa de corrosão da PAN e dos respectivos copolímeros apresentaram valores inferiores ao branco e, conseqüentemente, mostraram eficiência na inibição da corrosão para o latão. A Figura 38 mostra o aspecto da solução ácida após o ensaio de corrosão a 60°C, na qual se verifica o aspecto esverdeado, típico de solução de nitrato de cobre II [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Os frascos contendo soluções incolores referem-se aos ensaios em que se utilizou HCl como meio ácido.



Figura 38 - Coloração da solução de ensaio de corrosão após ensaio de corrosão a 60°C com latão

Observou-se que os corpos de prova de latão foram os que apresentaram a maior taxa de corrosão a temperatura de 60°C, conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 9. De modo geral, houve uma tendência a redução da taxa de corrosão com o aumento da concentração polimérica.

A Figura 39 mostra um CP de latão após a realização de um ensaio de corrosão a 60°C. Verifica-se que o CP apresenta ranhuras, provavelmente relacionadas à remoção do zinco na liga, devido ao seu maior potencial de oxidação

em relação os cobre, sugerindo um tipo de corrosão seletiva, conforme descrita no item 1.2.6.



Figura 39 – Corpo de prova de latão submetido a ensaio de corrosão

Entretanto, conforme observado para os ensaios com o aço-carbono em HCl 2 mol/L, os copolímeros sintetizados apresentaram eficiência de inibição à corrosão para os corpos de prova de latão inferior as obtidas com PAN, devidos aos fatores provavelmente apontados no item 4.5.1. A Figura 40 apresenta os gráficos das taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os corpos de prova de latão, realizados com solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L.

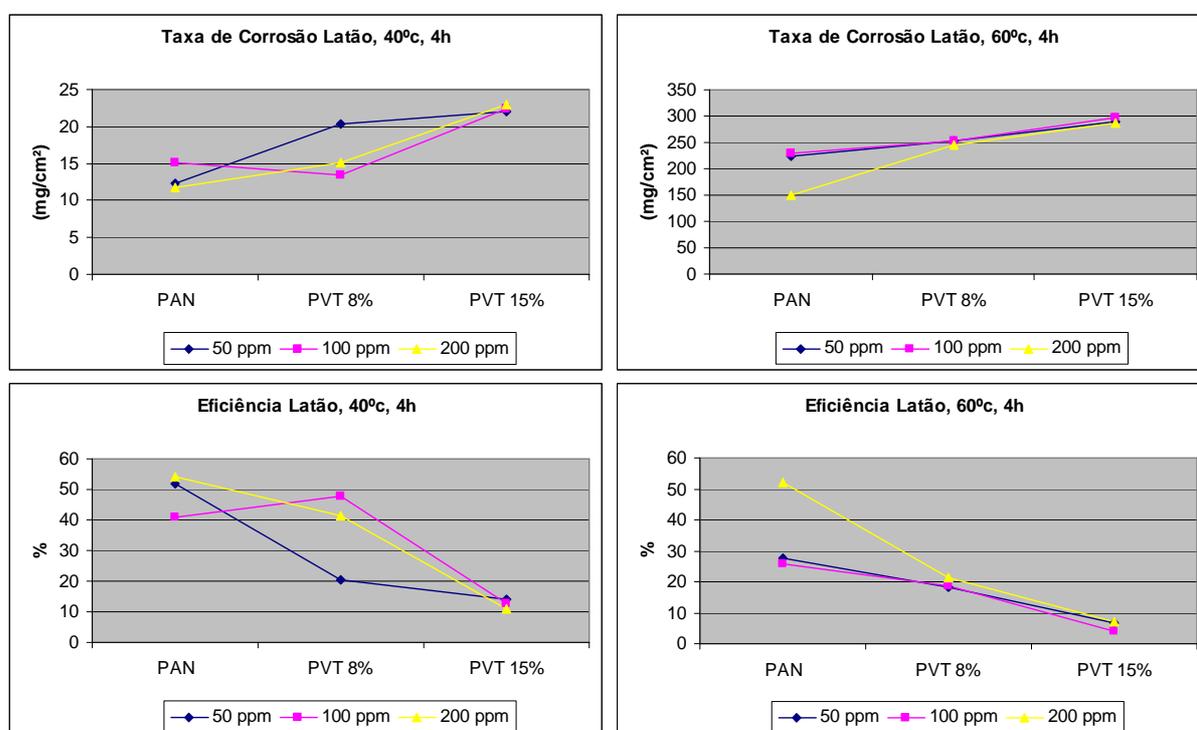


Figura 40 - Taxas de corrosão e a eficiência de inibição nos ensaios de corrosão com os CP de latão, realizados com solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L para latão

#### 4.6. Análise estatística dos resultados dos ensaios de corrosão

##### 4.6.1. Efeito da temperatura na eficiência de inibição da corrosão

Quando comparados os resultados dos ensaios de corrosão em relação a variação da temperatura de 40°C para 60°C, verifica-se que termodinamicamente os mecanismos de inibição são distintos. Para o aço-carbono em HCl 2 mol/L, evidencia-se um aumento da eficiência de inibição na maior parte dos ensaios realizados com os copolímeros contendo grupos tetrazol, ao passo que para o alumínio em HCl 2 mol/L e o latão em HNO<sub>3</sub> 2 mol/L observa-se uma ação inversa, com redução da eficiência de inibição com a temperatura, sendo o primeiro com mais intensidade. Os dados de eficiência de inibição com diferenças estatisticamente significativas ( $P < 0,05$ ) entre as duas temperaturas empregadas são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Efeito da variação da temperatura de 40°C para 60°C na eficiência de inibição da corrosão

<b>CP</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>PAN</b>	<b>PVT 8%</b>	<b>PVT 15%</b>
<b>Aço-carbono HCl 2 mol/L</b>	50	<b>S.E.</b>	<b>A</b>	<b>S.E.</b>
	100	<b>S.E.</b>	<b>S.E.</b>	<b>A</b>
	200	<b>R</b>	<b>S.E.</b>	<b>A</b>
<b>Alumínio HCl 2 mol/L</b>	50	<b>R</b>	<b>S.E.</b>	<b>R</b>
	100	<b>R</b>	<b>R</b>	<b>R</b>
	200	<b>R</b>	<b>R</b>	<b>R</b>
<b>Latão HNO<sub>3</sub> 2 mol/L</b>	50	<b>R</b>	<b>S.E.</b>	<b>R</b>
	100	<b>R</b>	<b>R</b>	<b>R</b>
	200	<b>S.E.</b>	<b>R</b>	<b>S.E.</b>

**S.E.** - Sem efeito na eficiência de inibição ( $P > 0,05$ ).

**R** - Redução da eficiência de inibição.

**A** - Aumento da eficiência de inibição.

#### 4.6.2. Efeito da concentração polimérica na eficiência de inibição da corrosão

##### 4.6.2.1. Aço-carbono em HCl 2 mol/L

Verificou-se que para o aço-carbono não há diferença significativa na eficiência de inibição ao se variar a concentração polimérica 60°C, indicando atingir o máximo já com 50 ppm, independente do polímero avaliado.

No entanto, a 40°C notou-se que os fenômenos são muito distintos, conforme as evidências a seguir:

- a) Apenas a 200 ppm se observa aumento significativo da eficiência da PAN ( $P < 0,05$ ).
- b) O aumento de 50 ppm para 100 ppm foi significativo para o PVT 8% ( $P < 0,05$ ), no entanto, não se observa diferença significativa ao variar a concentração polimérica de 100 ppm para 200 ppm ( $P > 0,05$ ).
- c) Para o PVT 15% observa-se diferenças significativas apenas entre 50 ppm e 200 ppm ( $P < 0,05$ ), porém, diferentemente do observado para os outros polímeros, com perda de eficiência.

##### 4.6.2.2. Alumínio em HCl 2 mol/L

Para o alumínio foram observados os seguintes fenômenos:

- a) Observou-se diferença significativa na eficiência de inibição apenas para o PVT 8% a 60°C ao se variar a concentração polimérica de 50 ppm para 200 ppm ( $P < 0,01$ ), com redução na eficiência de inibição.

- b) Em todas as outras condições não houve diferença significativa na eficiência de inibição da corrosão ( $P > 0,05$ ), nas três concentrações poliméricas avaliadas, indicando que a faixa de trabalho induz ao mesmo comportamento.

#### 4.6.2.3. Latão em $\text{HNO}_3$ 2 mol/L

Para o latão em  $\text{HNO}_3$  2 mol/L foram observados os seguintes fenômenos:

- a) Para a PAN, a  $40^\circ\text{C}$ , observa-se o mesmo comportamento evidenciado para o aço-carbono em  $\text{HCl}$  2 mol/L, ou seja, aumento de eficiência ( $P < 0,05$ ) apenas para concentração polimérica de 200 ppm. No entanto, observa-se também o mesmo comportamento a  $60^\circ\text{C}$ , o que não ocorre com o aço-carbono em  $\text{HCl}$  2 mol/L.
- b) Para o PVT 8% e PVT 15%, observa-se a  $60^\circ\text{C}$  o mesmo comportamento apresentado para o aço-carbono em  $\text{HCl}$  2 mol/L, ou seja, sem diferenças significativas ao variar a concentração polimérica ( $P > 0,05$ ).
- c) A  $40^\circ\text{C}$  o PVT 8% apresentou o mesmo comportamento evidenciado para o aço-carbono em  $\text{HCl}$  2 mol/L, ou seja, aumento significativo de 50 ppm para 100 ppm ( $P < 0,01$ ), porém sem diferenças ao variar a concentração polimérica de 100 ppm para 200 ppm ( $P > 0,05$ ).
- d) A  $40^\circ\text{C}$  o PVT 15% não apresentou diferenças significativas ao variar as concentrações poliméricas ( $P > 0,05$ ).

#### 4.6.3. Efeito da modificação da PAN na eficiência de inibição da corrosão

A Tabela 16 apresenta o comportamento da inibição da corrosão ao se comparar a PAN aos copolímeros sintetizados, nas diversas condições de ensaio, para os corpos de prova de aço-carbono, alumínio e latão.

Tabela 16 - Efeito da modificação da PAN na eficiência de inibição da corrosão

CP	Concentração (ppm)	40°C		60°C	
		PVT 8%	PVT 15%	PVT 8%	PVT 15%
<b>Aço-carbono</b>	50	R	S.E	R*	S.E
	100	R	R	R	S.E
	200	R	R	R	S.E
<b>Alumínio</b>	50	R	R*	R	R
	100	S.E	R	R	R
	200	R	R	R	R
<b>Latão</b>	50	R	R	R*	R
	100	S.E	R	R	R
	200	S.E	R	R	R

S.E. - Sem efeito na eficiência de inibição ( $P > 0,05$ ).

R - Redução da eficiência de inibição ( $P < 0,01$ ).

R\*- Redução da eficiência de inibição ( $P < 0,05$ ).

De um modo geral não se observou nas condições de ensaio aumento da eficiência de inibição da corrosão com a incorporação de grupos tetrazol a PAN.

Observa-se que as reduções da eficiência de inibição foram comuns ao se comparar a PAN ao PVT 8% para os ensaios com aço-carbono em HCl 2 mol/L, com exceção ao PVT 8% a 50 ppm a 60°C ( $P < 0,05$ ). Comportamento idêntico foi observado para o latão em HNO<sub>3</sub> 2 mol/L.

Para o alumínio o comportamento foi semelhante ao apresentado para o aço-carbono e latão, diferenciando apenas o PVT 15% 50 ppm a 40°C, que apresentou ( $P < 0,05$ ).

#### 4.6.4. Efeito do teor de incorporação no PVT 8% e 15%

A Tabela 17 mostra o efeito na inibição da corrosão ao variar o teor de incorporação de grupos tetrazol de 8% para 15%. Observa-se que os efeitos são inversos para o aço-carbono em comparação com o latão, efeito semelhante ao encontrado ao se avaliar a influência da temperatura sobre a eficiência de inibição, corroborando a proposta de que os mecanismos de inibição são distintos sobre estes materiais usados como corpos de prova.

Para o alumínio a redução da eficiência de inibição de corrosão com o aumento da incorporação para 15% é observada apenas em duas condições a 60°C.

Tabela 17 - Efeito da eficiência de inibição da corrosão com o aumento do teor de incorporação de grupos tetrazol de 8% para 15%

<i>CP</i>	<i>Concentração (ppm)</i>	<i>40°C</i>	<i>60°C</i>
<b><i>Aço-carbono</i></b>	50	A	S.E
	100	S.E	R*
	200	S.E	A
<b><i>Alumínio</i></b>	50	S.E	A
	100	S.E	R
	200	S.E	S.E
<b><i>Latão</i></b>	50	S.E	A
	100	A	A
	200	A	A

S.E. - Sem efeito na eficiência de inibição ( $P > 0,05$ ).

R - Redução da eficiência de inibição ( $P < 0,01$ ).

R\* - Redução da eficiência de inibição ( $P < 0,05$ ).

A - Aumento da eficiência de inibição ( $P < 0,01$ ).

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, são apresentadas as seguintes conclusões:

- A reação de modificação química da poliacrilonitrila com a incorporação de grupos 5-vinil-tetrazol foi realizada com sucesso, gerando os copolímeros de acrilonitrila e 5-vinil-tetrazol, como comprovado pelas análises de FTIR.
- A determinação do teor de grupos tetrazol incorporados a PAN por titulação ácido-base e análise elementar se mostraram eficazes. Através dos dois métodos obteve-se os mesmos teores de incorporação de grupo tetrazol na PAN, que os que foram empregados no cálculo teórico estequiométrico para incorporação dos anéis heterocíclicos.
- Pelos ensaios de corrosão realizados, verificou-se que tanto a PAN, quanto os copolímeros obtidos com diferentes graus de incorporação de grupos tetrazol, atuaram como inibidores de corrosão para aço-carbono, alumínio e latão em meio ácido nas condições empregadas, apresentando taxas de corrosão inferiores ao do branco.
- As eficiências de inibição para a PAN foram superiores às apresentadas pelos copolímeros modificados, provavelmente devido há alguns efeitos do grupo tetrazol.
- Os melhores valores para a eficiência de inibição para os ensaios de corrosão realizados foram à temperatura de 60°C.
- Os melhores resultados dos ensaios de corrosão foram obtidos para os corpos de prova de alumínio, enquanto os piores foram observados com os de latão.

## 6. SUGESTÕES

- Realizar ensaios de corrosão com esses copolímeros em meio básico.
- Realizar ensaios de corrosão com esses copolímeros em meio salino e em petróleo e derivados.
- Realizar ensaios de corrosão dinâmicos, como forma de verificar se esses copolímeros podem ou não ter resultados mais satisfatórios que os estáticos.
- Sintetizar o polímero poli(5-vinil-tetrazol) mediante a substituição de 100% dos grupos nitrilas da PAN por grupos 5-vinil-tetrazol e avaliar a sua eficiência como inibidor de corrosão em meio básico, de modo a explorar a solubilidade em pH alcalino.
- Incorporar grupos fenila aos copolímeros sintetizados, aproveitando a excelente reatividade do grupo tetrazol em perder o hidrogênio ácido, de modo a avaliar a eficiência de inibição desses novos copolímeros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2006.

ALAM, J.; RIAZ, U.; AHMAD, S. High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings. **Current Applied Physics**. v. 9, p. 80, 2006.

AMTEC CONSULTANTS. Cheshire: Amtec Consultants, 2008. Apresenta informações sobre a Amtec Consultants. Disponível em: <[www.amtaccorrosion.co.uk](http://www.amtaccorrosion.co.uk)> Acesso em: 29 set. 2010.

ABRACO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão. Apresenta informações sobre a ABRACO. Disponível em: <[www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)> Acesso em: 29 set. 2010.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6210: Preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão dos corpos-de-prova em ensaios de corrosão: Procedimento, Rio de Janeiro, 1987.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9880: Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico determinação da eficiência: Método de ensaio, Rio de Janeiro, 1987.

BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; RAMASAMY, P. L. Effect of N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide and orthophenylenediamine on the corrosion inhibition of carbon steel in 1 mol/L HCl. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 84, p. 1658, 2006.

BENALI, O. et al. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 6130, 2007.

BENTISS, F. et al. 3,5-bis(*n*-Hydroxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles and 3,5-bis(*n*-aminophenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles: a new class of corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl medium. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 29, p. 1073, 1999.

BEREKET, G.; YURT, A.; TÜRK, H. Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected polyelectrolytes and polymers. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 50, n. 6, p. 422, 2003.

HUFF, B. E et al. A new method for the preparation of tetrazoles from nitriles using trimethylsilylazide/trimethylaluminum. **Tetrahedron Letters**. v. 34, n. 50, p. 811, 1993.

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. 2005. 149f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

CATTANT, F.; CRUSSET, D.; FÉRON, D. Corrosion issues in nuclear industry today. **Materials Today**. v. 11, n. 10, p. 32, 2008.

CC TECHNOLOGIES LABORATORIES. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. Houston: NACE International, 2002, 12 p. Relatório Técnico.

COSTA, T. S. **Obtenção do copolímero de acrilonitrila e vinil-tetrazol e sua aplicação como inibidor de corrosão para meio ácido**. 2007. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J. M.; VÁSQUEZ, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 mol/L hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**. v. 42, n. 3, p. 455, 1997.

DERMAJ, A. et al. Spectroscopy evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 4654, 2007.

D. H PASCOE & CO., INC. Destin: D. H Pascoe & Co., Inc. Apresenta informações sobre a D. H Pascoe & Co., Inc. Disponível em: <[www.yachtsurvey.com](http://www.yachtsurvey.com)> Acesso em: 29 set. 2010.

ELETRO MEC ON LINE. Apresenta informações sobre a ELETRO MEC ON LINE. Disponível em: <[www. Eletromec.com.br](http://www.Eletromec.com.br)> Acesso em: 21 out. 2010

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill; 1987.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO DA ARQUITETURA. São Paulo: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento da Arquitetura. Apresenta informações sobre o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento da Arquitetura. Disponível em: <[www.forumdaconstrucao.com.br](http://www.forumdaconstrucao.com.br)> Acesso em: 29 set. 2010.

IVASHKEVICH, O. A. et al. Analysis of the vibration spectra of tetrazole salts. **Journal of Applied spectroscopy**. n. 61, p. 1, 1994.

HERMAS, A. A.; NAKAYAMA, N.; OGURA, K. Enrichment of chromium-content passive layers on stainless steel coated with polyaniline. **Electrochimica Acta**. v. 50. n. 10, p. 2001, 2005.

HERMAS, A. A. Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer. **Progress in Organic Coatings**. v. 61, n. 1, p. 95, 2008.

HUANG, M. R. et al. Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile. **Reactive & Functional Polymers**. n. 59, p. 53, 2004.

ISSAMI, S. E. et al. Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid. **Pigment & Resin Technology**. v. 36, n. 3, p. 161, 2007.

JIN, T.; KAMIJO, S.; YAMAMOTO, Y. Synthesis of 1-substituted tetrazoles via de acid catalyzed [3+2] cycloaddition between isocyanides and trimethylsilyl azide. **Tetrahedron Letters**. v. 45, p. 9435, 2004.

KATRITZKY, A. R.; LAGOWSKI, J. M. **Comprehensive heterocyclic chemistry**. vol. 5. Oxford: Pergamon Press, 1984.

KERTIT, S.; HAMMOUTI, B. Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by 1-phenyl-mercapto-1,2,3,4-tetrazole: **Applied Surface Science**. v. 93, p. 59, 1996.

KHALED, K.F.; AL-QAHTANI. The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards al corrosion in acid solution: chemical, electrochemical and theoretical studies. **Materials Chemistry and Physics**. v. 113, n. 1, p. 150, 2009.

LARABI, L. et al. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 1371, 2006.

MALCOLM, H. et al. Studies of the effect of sodium azide on microbial growth and respiration. **Journal of Bacteriology**. v. 47, p. 221, 1943.

MCMURRY J. **Química orgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1997. v. 2.

HUANG, M. R. et al. Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile. **Reactive and Functional Polymers**. v. 59, n. 1, p. 53, 2004.

PAULA, W. V. **Avaliação do copolímero de acrilonitrila e 2-vinil-2-oxazolina na eficiência de inibição de corrosão química**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PU, H.; WU, J.; WAN, D.; CHANG, Z. Synthesis and anhydrous proton conductivity of poly(5-vinyl-tetrazole) prepared by free radical polymerization. **Journal of Membrane Science**. n. 322, p. 392, 2008.

RAMMELT, U.; NGUYEN, P. T.; PLIETH, W. Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 48, n.9. p. 1257, 2003.

SCIENTIFIC ELECTRONIC LIBRARY ONLINE. São Paulo: Scielo Brazil. Apresenta informações sobre a Scientific Electronic Library Online. Disponível em: <[www.scielo.br](http://www.scielo.br)> Acesso em: 29 set. 2010.

SORKHABI, H. A.; AMRI, N. S.A. Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum – water mixtures. **Electrochimica Acta**. n. 47, p. 2239, 2002.

SOUZA, R. E. A. **Corrosão de liga com memória de forma de Cu-Al-Ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo**. 2007. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes. Aracaju.

ZHENG, H.; DAVIS, G. D.; BELL, J. P. Formation and properties of spontaneously polymerized fluorocoatings on aluminum. **Polymer Engineering and Science**. v. 41, n. 11, p. 1970. 2001

## ANEXO A - Ensaio de corrosão

Tabela I - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – Branco

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)
1	40	3,2958	3,2017	0,0941	21,83	20,35 ± 2,40	5,09 ± 0,60
2		3,2511	3,1714	0,0797	18,49		
3		3,1219	3,0194	0,1025	23,78		
4		3,1058	3,0277	0,0781	18,12		
5		3,3731	3,2890	0,0841	19,51		
1	60	3,2994	3,0845	0,2149	49,86	53,84 ± 6,67	13,46 ± 1,67
2		3,1956	2,9127	0,2829	65,64		
3		3,3710	3,1525	0,2185	50,70		
4		3,3529	3,1354	0,2175	50,46		
5		3,3603	3,1338	0,2265	52,55		

Tabela II - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
6	40	3,3619	3,3033	0,0586	13,60	10,84 ± 2,19	2,71 ± 0,55	46,7 ± 10,8
7		3,1443	3,1013	0,0430	9,98			
8		3,0788	3,0368	0,0420	9,74			
9		3,1284	3,0741	0,0543	12,60			
10		3,3705	3,3348	0,0357	8,28			
11	60	3,2684	3,1087	0,1597	37,05	32,81 ± 3,54	8,20 ± 0,88	39,1 ± 6,6
12		3,0329	2,9070	0,1259	29,21			
13		3,1448	2,9890	0,1558	36,15			
14		3,0264	2,8938	0,1326	30,77			
15		3,0728	2,9398	0,1330	30,86			

Tabela III - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
16	40	3,3890	3,3349	0,0541	12,55	10,20 ± 1,97	2,55 ± 0,49	49,9 ± 9,69
17		3,2698	3,2222	0,0476	11,04			
18		3,0823	3,0351	0,0472	10,95			
19		3,0975	3,0591	0,0384	8,91			
20		3,0791	3,0466	0,0325	7,54			
21	60	3,4713	3,3271	0,1442	33,46	30,58 ± 2,68	7,65 ± 0,67	43,2 ± 5,0
22		3,3377	3,2232	0,1145	26,57			
23		3,3592	3,2195	0,1397	32,41			
24		3,3682	3,2406	0,1276	29,61			
25		3,4047	3,2716	0,1331	30,88			

Tabela IV - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PAN 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
26	40	2,9674	2,9576	0,0098	2,27	5,06 ± 3,02	1,27 ± 0,76	75,1 ± 14,85
27		2,9658	2,9515	0,0143	3,32			
28		3,0923	3,0789	0,0134	3,11			
29		3,1447	3,1061	0,0386	8,96			
30		3,1830	3,1500	0,0330	7,66			
31	60	3,4536	3,3367	0,1169	27,12	29,94 ± 2,30	7,49 ± 0,57	44,4 ± 4,3
32		3,3437	3,2123	0,1314	30,49			
33		3,3323	3,2006	0,1317	30,56			
34		3,3321	3,1893	0,1428	33,13			
35		3,1361	3,0136	0,1225	28,42			

Tabela V - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT  
8% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
36	40	3,1979	3,1173	0,0806	18,70	18,75 ± 0,57	4,69 ± 0,14	7,8 ± 2,8
37		3,3533	3,2685	0,0848	19,68			
38		3,1172	3,0371	0,0801	18,58			
39		3,1217	3,0436	0,0781	18,12			
40		3,2820	3,2015	0,0805	18,68			
41	60	3,3210	3,1291	0,1919	44,52	42,00 ± 3,91	10,50 ± 0,98	22,00 ± 7,3
42		3,0727	2,8850	0,1877	43,55			
43		3,4027	3,2041	0,1986	46,08			
44		2,9789	2,8103	0,1686	39,12			
45		3,3657	3,2073	0,1584	36,75			

Tabela VI - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT  
8% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
46	40	3,4035	3,3404	0,0631	14,64	14,81 ± 1,22	3,70 ± 0,30	27,2 ± 6,0
47		3,1577	3,1011	0,0566	13,13			
48		3,2976	3,2320	0,0656	15,22			
49		3,3356	3,2645	0,0711	16,50			
50		3,0938	3,0311	0,0627	14,55			
51	60	3,2758	3,1213	0,1545	35,85	39,23 ± 2,28	9,81 ± 0,57	27,1 ± 4,2
52		3,3486	3,1844	0,1642	38,10			
53		3,1557	2,9807	0,1750	40,60			
54		3,3615	3,1821	0,1794	41,62			
55		3,3401	3,1679	0,1722	39,95			

Tabela VII - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 8% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
56	40	2,9797	2,9332	0,0465	10,79	13,11 ± 2,30	3,28 ± 0,57	35,6 ± 11,3
57		3,1074	3,0559	0,0515	11,95			
58		3,6279	3,5643	0,0636	14,76			
59		3,306	3,2359	0,0701	16,26			
60		3,3733	3,3225	0,0508	11,79			
61	60	3,3237	3,1324	0,1913	44,39	42,90 ± 3,80	10,73 ± 0,95	20,3 ± 7,0
62		3,2766	3,1061	0,1705	39,56			
63		3,0835	2,9143	0,1692	39,26			
64		3,4141	3,2052	0,2089	48,47			
65		3,3703	3,1856	0,1847	42,85			

Tabela VIII - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT 15% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
66	40	3,3835	3,3199	0,0636	14,76	13,07 ± 1,94	3,27 ± 0,49	35,6 ± 11,3
67		3,3728	3,3252	0,0476	11,04			
68		3,132	3,0812	0,0508	11,79			
69		3,3438	3,2909	0,0529	12,27			
70		3,4533	3,3865	0,0668	15,50			
71	60	3,1496	2,9755	0,1741	40,39	37,68 ± 4,74	9,42 ± 1,18	30,0 ± 8,8
72		3,3408	3,1881	0,1527	35,43			
73		3,3694	3,2386	0,1308	30,35			
74		3,4471	3,2708	0,1763	40,90			
75		3,3006	3,1225	0,1781	41,32			

Tabela IX - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono –PVT  
15% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
76	40	3,3667	3,2998	0,0669	15,52	15,30 ± 0,61	3,83 ± 0,15	24,8 ± 3,0
77		3,1106	3,0476	0,0630	14,62			
78		3,3303	3,2613	0,0690	16,01			
79		3,3699	3,3024	0,0675	15,66			
80		3,3594	3,2960	0,0634	14,71			
81	60	3,1402	2,9865	0,1537	35,66	32,96 ± 1,74	8,24 ± 0,44	38,8 ± 3,2
82		3,3864	3,2563	0,1301	30,19			
83		3,3440	3,2028	0,1412	32,76			
84		3,3704	3,2286	0,1418	32,90			
85		3,3782	3,2347	0,1435	33,29			

Tabela X - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com aço-carbono – PVT  
15% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
86	40	3,3522	3,2863	0,0659	15,29	15,96 ± 1,15	3,99 ± 0,29	21,6 ± 5,7
87		3,2526	3,1818	0,0708	16,43			
88		3,0985	3,0285	0,0700	16,24			
89		3,2008	3,1257	0,0751	17,42			
90		3,1383	3,0762	0,0621	14,41			
91	60	2,9575	2,8036	0,1539	35,71	31,52 ± 5,30	7,88 ± 1,33	41,5 ± 9,8
92		3,3611	3,1957	0,1654	38,38			
93		3,1470	3,0186	0,1284	29,79			
94		3,1227	3,0029	0,1198	27,80			
95		3,3563	3,2445	0,1118	25,94			

Tabela XI - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – Branco

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)
96	40	0,6676	0,5939	0,0737	21,36	22,06 ± 0,78	5,21 ± 0,20
97		0,6912	0,6118	0,0794	23,01		
98		0,6548	0,5808	0,0740	21,45		
99		0,6785	0,6037	0,0748	21,68		
100		0,6835	0,6049	0,0786	22,78		
101	60	0,6730	0,5385	0,1345	38,99	39,95 ± 7,37	9,99 ± 1,84
102		0,6650	0,4772	0,1878	54,43		
103		0,6544	0,4707	0,1837	53,25		
104		0,6925	0,5565	0,1360	39,42		
105		0,6767	0,5217	0,1550	44,93		

Tabela XII - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
106	40	0,6737	0,6600	0,0137	3,97	39,92 ± 0,64	0,98 ± 0,16	82,2 ± 2,90
107		0,6499	0,6367	0,0132	3,83			
108		0,6913	0,6748	0,0165	4,78			
109		0,6704	0,6601	0,0103	2,99			
110		0,6535	0,6396	0,0139	4,03			
111	60	0,6803	0,6156	0,0647	18,75	17,85 ± 0,61	4,46 ± 0,15	55,3 ± 1,5
112		0,6591	0,5965	0,0626	18,14			
113		0,6744	0,6138	0,0606	17,57			
114		0,6558	0,5951	0,0607	17,59			
115		0,6568	0,5975	0,0593	17,19			

Tabela XIII - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
116	40	0,6865	0,6694	0,0171	4,96	5,36 ± 1,71	1,34 ± 0,43	75,7 ± 7,8
117		0,6888	0,6740	0,0148	4,29			
118		0,6826	0,6576	0,0250	7,25			
119		0,6709	0,6595	0,0114	3,30			
120		0,6867	0,6626	0,0241	6,99			
121	60	0,6747	0,5948	0,0799	23,16	20,45 ± 4,48	5,11 ± 1,12	48,8 ± 11,2
122		0,6790	0,6147	0,0643	18,64			
123		0,6888	0,5958	0,0930	26,96			
124		0,6524	0,5956	0,0568	16,46			
125		0,6565	0,5977	0,0588	17,04			

Tabela XIV - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PAN 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
126	40	0,6676	0,6503	0,0173	5,01	4,82 ± 0,96	1,20 ± 0,24	78,2 ± 4,3
127		0,6876	0,6671	0,0205	5,94			
128		0,6554	0,6440	0,0114	3,30			
129		0,6812	0,6649	0,0163	4,72			
130		0,6608	0,6432	0,0176	5,10			
131	60	0,6595	0,5720	0,0875	25,36	18,95 ± 3,83	4,74 ± 0,96	52,6 ± 9,6
132		0,6933	0,6377	0,0556	16,12			
133		0,6664	0,6073	0,0591	17,13			
134		0,6679	0,6108	0,0571	16,55			
135		0,6623	0,5947	0,0676	19,59			

Tabela XV - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
136	40	0,6858	0,6520	0,0338	9,80	12,94 ± 5,0	3,24 ± 1,25	41,3 ± 22,7
137		0,6656	0,6452	0,0204	5,91			
138		0,6660	0,6049	0,0611	17,71			
139		0,6475	0,5979	0,0496	14,38			
140		0,6838	0,6254	0,0584	16,93			
141	60	0,6595	0,5720	0,0875	25,36	25,58 ± 4,57	6,39 ± 11,14	36,0 ± 11,43
142		0,6779	0,5790	0,0989	28,67			
143		0,6655	0,5748	0,0907	26,29			
144		0,6608	0,5588	0,1020	29,57			
145		0,6685	0,5810	0,0875	25,36			

Tabela XVI - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
146	40	0,6580	0,6397	0,0183	5,30	8,09 ± 2,13	2,02 ± 0,53	63,3 ± 9,7
147		0,6749	0,6409	0,0340	9,86			
148		0,6911	0,6663	0,0248	7,19			
149		0,6734	0,6369	0,0365	10,58			
150		0,6563	0,6303	0,0260	7,54			
151	60	0,6494	0,5513	0,0981	28,43	29,47 ± 1,94	7,37 ± 0,48	26,2 ± 4,8
152		0,6586	0,5465	0,1121	32,49			
153		0,6738	0,5764	0,0974	28,23			
154		0,6718	0,5756	0,0962	27,88			
155		0,6630	0,5584	0,1046	30,32			

Tabela XVII - Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 8% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
156	40	0,6844	0,6554	0,0290	8,41	9,15 ± 0,53	2,29 ± 0,13	58,5 ± 2,4
157		0,6843	0,6523	0,0320	9,28			
158		0,6624	0,6315	0,0309	8,96			
159		0,6752	0,6412	0,0340	9,86			
160		0,6856	0,6537	0,0319	9,25			
161	60	0,6547	0,5330	0,1217	35,28	34,51 ± 0,80	8,63 ± 0,20	13,6 ± 2,0
162		0,6842	0,5640	0,1202	34,84			
163		0,6508	0,5313	0,1195	34,64			
164		0,6651	0,5456	0,1195	34,64			
165		0,6751	0,5607	0,1144	33,16			

Tabela XVIII - Ensaios de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
166	40	0,6535	0,6143	0,0392	11,36	11,39 ± 0,82	2,85 ± 0,21	48,4 ± 3,7
167		0,6720	0,6310	0,0410	11,88			
168		0,6623	0,6279	0,0344	9,97			
169		0,6651	0,6243	0,0408	11,83			
170		0,6775	0,6364	0,0411	11,91			
171	60	0,6733	0,5367	0,1366	39,59	38,59 ± 0,83	9,65 ± 0,21	3,4 ± 2,1
172		0,6731	0,5401	0,1330	38,55			
173		0,6785	0,5469	0,1316	38,14			
174		0,6723	0,5372	0,1351	39,16			
175		0,6574	0,5281	0,1293	37,48			

Tabela XIX - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
176	40	0,6609	0,6329	0,0280	8,12	10,19 ± 1,63	2,55 ± 0,41	53,8 ± 7,4
177		0,6734	0,6317	0,0417	12,09			
178		0,6710	0,6347	0,0363	10,52			
179		0,6561	0,6252	0,0309	8,96			
180		0,6667	0,6279	0,0388	11,25			
181	60	0,6785	0,5566	0,1219	35,33	36,80 ± 1,33	9,20 ± 0,33	7,9 ± 3,3
182		0,6756	0,5455	0,1301	37,71			
183		0,6773	0,5532	0,1241	35,97			
184		0,6736	0,5481	0,1255	36,38			
185		0,6471	0,5139	0,1332	38,61			

Tabela XX - Ensaio de corrosão em solução de HCl 2 mol/L com alumínio – PVT 15% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	$\Delta$ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
186	40	0,6877	0,6519	0,0358	10,38	10,20 ± 1,52	2,55 ± 0,38	53,7 ± 6,9
187		0,6846	0,6524	0,0322	9,33			
188		0,6775	0,6419	0,0356	10,32			
189		0,6769	0,6337	0,0432	12,52			
190		0,6725	0,6433	0,0292	8,46			
191	60	0,6804	0,5470	0,1334	38,67	37,95 ± 1,32	9,49 ± 0,33	5,0 ± 3,3
192		0,6583	0,5303	0,1280	37,10			
193		0,6638	0,5394	0,1244	36,06			
194		0,6723	0,5375	0,1348	39,07			
195		0,6638	0,5297	0,1341	38,87			

Tabela XXI - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – Branco

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)
196	40	1,6935	1,6002	0,0933	29,81	25,67 ± 3,69	6,42 ± 0,92
197		1,6940	1,6101	0,0839	26,81		
198		1,7252	1,6373	0,0879	28,08		
199		1,7172	1,6509	0,0663	21,18		
200		1,6782	1,6078	0,0704	22,49		
201	60	1,6810	0,7579	0,9231	294,92	310,13 ± 9,24	77,53 ± 2,31
202		1,6957	0,6991	0,9966	318,40		
203		1,7303	0,7631	0,9672	309,01		
204		1,5819	0,5924	0,9895	316,13		
205		1,6907	0,7136	0,9771	312,17		

Tabela XXII - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PAN 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
206	40	1,6670	1,6304	0,0366	11,69	12,32 ± 0,89	3,08 ± 0,22	52,0 ± 3,5
207		1,6855	1,6451	0,0404	12,91			
208		1,7247	1,6828	0,0419	13,39			
209		1,6612	1,6262	0,0350	11,18			
210		1,6461	1,6072	0,0389	12,43			
211	60	1,6842	1,0139	0,6703	214,15	224,29 ± 15,94	56,07 ± 3,99	27,7 ± 5,1
212		1,7121	0,9795	0,7326	234,06			
213		1,6780	0,9815	0,6965	222,52			
214		1,7129	1,0706	0,6423	205,21			
215		1,6995	0,9310	0,7685	245,53			

Tabela XXIII - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PAN 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
216	40	1,6890	1,6454	0,0436	13,93	15,12 ± 1,84	3,78 ± 0,46	41,1 ± 7,2
217		1,7406	1,6987	0,0419	13,39			
218		1,7692	1,7168	0,0524	16,74			
219		1,6727	1,6181	0,0546	17,44			
220		1,7066	1,6625	0,0441	14,09			
221	60	1,6669	0,9449	0,7220	230,67	230,21 ± 10,50	57,55 ± 2,63	25,8 ± 3,4
222		1,6994	0,9488	0,7506	239,81			
223		1,6964	0,9989	0,6975	222,84			
224		1,6759	0,9218	0,7541	240,93			
225		1,7247	1,0461	0,6786	216,81			

Tabela XXIV - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PAN 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
226	40	1,6762	1,6333	0,0429	1,6762	11,75 ± 2,07	2,94 ± 0,52	54,2 ± 8,0
227		1,6988	1,6624	0,0364	1,6988			
228		1,6158	1,5898	0,0260	1,6158			
229		1,6430	1,6043	0,0387	1,6430			
230		1,7174	1,6775	0,0399	1,7174			
231	60	1,6997	1,2517	0,4480	143,13	149,11 ± 5,18	37,28 ± 1,29	51,9 ± 1,7
232		1,6379	1,1572	0,4807	153,58			
233		1,6958	1,2201	0,4757	151,98			
234		1,6435	1,1933	0,4502	143,83			
235		1,7253	1,2463	0,4790	153,04			

Tabela XXV - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 8% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
236	40	1,6930	1,6228	0,0702	22,43	20,40 ± 1,45	5,10 ± 0,36	20,5 ± 5,6
237		1,6595	1,5970	0,0625	19,97			
238		1,7118	1,6542	0,0576	18,40			
239		1,7764	1,7121	0,0643	20,54			
240		1,7013	1,6366	0,0647	20,67			
241	60	1,7204	0,9398	0,7806	249,39	253,64 ± 11,42	63,41 ± 2,86	18,2 ± 3,7
242		1,700	0,9344	0,7656	244,60			
243		1,7743	0,9226	0,8517	272,11			
244		1,6911	0,8871	0,8040	256,87			
245		1,6707	0,9031	0,7676	245,24			

Tabela XXVI - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 8% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
246	40	1,7273	1,6833	0,0440	14,06	13,42 ± 0,97	3,36 ± 0,24	47,7 ± 3,8
247		1,6845	1,6376	0,0469	14,98			
248		1,7257	1,6887	0,0370	11,82			
249		1,6811	1,6423	0,0388	12,40			
250		1,6710	1,6276	0,0434	13,87			
251	60	1,6922	0,8806	0,8116	259,30	252,77 ± 5,21	63,19 ± 1,30	18,5 ± 1,7
252		1,7248	0,9502	0,7746	247,48			
253		1,7345	0,9501	0,7844	250,61			
254		1,7930	0,9877	0,8053	257,28			
255		1,7107	0,9307	0,7800	249,20			

Tabela XXVII - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 8% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
256	40	1,6488	1,5988	0,0500	15,97	15,11 ± 0,97	3,78 ± 0,24	41,2 ± 3,8
257		1,6957	1,6476	0,0481	15,37			
258		1,7177	1,6680	0,0497	15,88			
259		1,6911	1,6484	0,0427	13,64			
260		1,6907	1,6448	0,0459	14,66			
261	60	1,7073	0,9429	0,7644	244,22	244,51 ± 11,67	61,13 ± 2,92	21,2 ± 3,8
262		1,6928	0,8922	0,8006	255,78			
263		1,6971	0,9258	0,7713	246,42			
264		1,6757	0,9708	0,7049	225,21			
265		1,7064	0,9210	0,7854	250,93			

Tabela XXVIII - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 15% 50 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
266	40	1,7088	1,6428	0,0660	21,09	22,06 ± 0,93	5,51 ± 0,23	14,1 ± 3,6
267		1,7370	1,6648	0,0722	23,07			
268		1,7110	1,6389	0,0721	23,04			
269		1,7265	1,6591	0,0674	21,53			
270		1,6427	1,5752	0,0675	21,57			
271	60	1,6796	0,7632	0,9164	292,78	289,28 ± 14,67	72,32 ± 1,17	6,7 ± 1,5
272		1,6236	0,6982	0,9254	295,65			
273		1,7427	0,8504	0,8923	285,08			
274		1,6586	0,7606	0,8980	286,90			
275		1,6936	0,7985	0,8951	285,97			

Tabela XXIX - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 15% 100 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
276	40	1,6984	1,6299	0,0685	21,88	<b>22,47</b> ± 0,58	<b>5,62</b> ± 0,14	<b>12,5</b> ± 2,2
277		1,6969	1,6282	0,0687	21,95			
578		1,6904	1,6189	0,0715	22,84			
279		1,6962	1,6235	0,0727	23,23			
280		1,7350	1,6647	0,0703	22,46			
281	60	1,7819	0,817	0,9649	308,27	<b>297,18</b> ± 7,79	<b>74,29</b> ± 1,95	<b>4,2</b> ± 2,5
282		1,7503	0,8205	0,9298	297,06			
283		1,6952	0,7985	0,8967	286,49			
284		1,7326	0,8079	0,9247	295,43			
285		1,7412	0,8065	0,9347	298,63			

Tabela XXX - Ensaio de corrosão em solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol/L com latão – PVT 15% 200 ppm

CP	Temperatura (°C)	Massa Inicial do CP (g)	Massa Final do CP (g)	Δ Massa (g)	Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média (mg/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão média/hora (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eficiência de Inibição (%)
296	40	1,6558	1,5944	0,0614	19,62	<b>22,93</b> ± 2,11	<b>5,73</b> ± 0,53	<b>10,7</b> ± 8,2
297		1,6696	1,5913	0,0783	25,02			
288		1,5756	1,5027	0,0729	23,29			
289		1,6652	1,5952	0,0700	22,36			
290		1,6750	1,5988	0,0762	24,35			
291	60	1,7134	0,8369	0,8765	280,03	<b>287,81</b> ± 7,50	<b>71,95</b> ± 1,88	<b>72,0</b> ± 2,4
292		1,7929	0,9086	0,8843	282,52			
293		1,7307	0,8064	0,9243	295,30			
294		1,7306	0,8032	0,9274	296,29			
295		1,7000	0,8083	0,8917	284,89			

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)