

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Síntese e Avaliação de Inibidores de Corrosão Triazínicos em Solução de HCl 1.0 M **Mariana Lima da Cunha^a e Rodrigo de Siqueira Melo^{a,b}**

Abstract

Triazines and triazinanas has an outstanding performance in the oil industry as H₂S scavengers and also as corrosion inhibitors. The 1,3,5- triazoles can be synthesized by various synthetic routes. Studies toward the synthesis of new triazole derivatives are evolving, as well as evaluating the potential technological applications of the novel compounds of this class. In this work we synthesized a corrosion inhibitor derived from 1,3,5- triazinanas using different reaction conditions. The synthesis was performed by condensing Aminobenzene (aromatic amine) with formaldehyde in different conditions of pH, temperature, agitation and reaction time in the presence and absence of catalysts, performed without their spectra in the infrared region (IR). The tests consisted in evaluating the polarization behavior of carbon steel in the presence/absence of the proposed inhibitor in 1.0 M HCl solution According to the results, we can conclude that the inhibitor significantly decreased the oxidative dissolution process .

Keywords: corrosion, mannich, polarization.

Resumo

As triazinas e triazinanas tem atuação de destaque na indústria de petróleo como sequestrantes de H₂S e, também como inibidores de corrosão. Os 1,3,5-triazóis podem ser sintetizados por diversas rotas sintéticas. Estudos visando a síntese de novos derivados triazólicos estão em evolução, bem como a avaliação das potenciais aplicações tecnológicas dos novos compostos desta classe. Neste trabalho foi sintetizado um inibidor de corrosão derivado de 1,3,5-triazinanas, utilizando diferentes condições reacionais. A síntese foi realizada através da condensação de aminobenzeno (amina aromática) com formaldeído em diferentes condições de pH, temperatura, agitação e tempo reacional na presença e ausência de catalisadores, sem realizado os respectivos espectros na região do infravermelho (IR). Os ensaios de polarização consistiram em avaliar o comportamento do aço carbono na presença/ausência do inibidor proposto, em solução de HCl 1,0 M. De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que o inibidor diminuiu significativamente o processo de dissolução oxidativa.

Palavras-chave: corrosão, mannich, polarização.

^a Aluna de Iniciação Científica – Eng. Química – Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora.

^b Mestre – Orientador – Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora.

Introdução

Nas refinarias de petróleo, plataformas de produção e indústrias petroquímicas, o estudo dos processos corrosivos tem maior destaque, pois cerca de 50% das falhas de materiais e equipamentos estão associadas à corrosão [1]. Essas falhas prejudicam o processo industrial, atrasam o cronograma operacional, geram altos custos de manutenção, além de gerar riscos à saúde e ao meio-ambiente [2]. Os prejuízos consequentes do processo corrosivo, do ponto de vista econômico, atingem custos elevados, tanto diretos como indiretos, resultando em baixo retorno de investimento associado ao processo industrial e possibilidade de ocorrência de acidentes ambientais por possíveis falhas nos equipamentos [3]. O valor de um novo material que substituirá o antigo é de vinte a cinquenta vezes superior, fato determinante na escolha pelo uso de aditivos químicos (inibidores de corrosão) no retardamento ou inibição do processo corrosivo [3].

Rigorosas normas ambientais têm restringido o uso de inibidores de corrosão inorgânicos tóxicos, tais como cromatos, nitritos ou óxidos, e necessitou sua substituição por compostos orgânicos [4]. Tais compostos contêm normalmente nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre em um sistema conjugado com função de adsorver as moléculas anticorrosivas sobre a superfície do metal, criando uma barreira ao ataque corrosivo [4]. Apesar do largo espectro de compostos orgânicos disponíveis, a escolha final de um inibidor adequado para uma aplicação é ainda mais limitada por vários fatores, tais como o aumento da consciência ambiental e a grande variedade de processos corrosivos nos sistemas industriais [4]. Consequentemente, a necessidade de desenvolver uma nova classe de inibidores de corrosão com baixa toxicidade e eficácia com amplo espectro de atuação se faz necessário [5].

Os sistemas heterocíclicos mais estudados como inibidores de corrosão, compreendem a classe dos triazóis [7]. Os anéis triazínicos são excelentes ligantes para ferro e para outros metais e têm sido utilizados com sucesso como inibidores de corrosão em diferentes materiais [12]. O método mais antigo para a síntese de 1,3,5-triazinas emprega a reação de condensação de amina aromática ou alifática com formaldeído, sendo esta reação conhecida a mais de um século [8]. O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese de um inibidor triazínico através da condensação de aminobenzeno (amina aromática) com formaldeído em diferentes condições de temperatura, agitação e tempo reacional na presença e ausência de catalisadores, sendo realizados os respectivos espectros na região do infravermelho (EIS). Além disso, os ensaios de polarização consistiram em avaliar o comportamento do aço carbono na presença/ausência do inibidor proposto, em solução de HCl 1,0 M.

Metodologia

1. Preparação 1,3,5-triazinas por Catálise Ácida

Para realizar a síntese da 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano utilizamos 5 mL de amino-benzeno, previamente destilada, 3,73 mL de formaldeído (solução concentrada a 40%), 10 mL de diclorometano como solvente e 0,5 mL de ácido clorídrico como catalisador. Esta catálise foi realizada a 50°C durante 15 minutos e sem agitação.

2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscópica FTIR foi realizada utilizando o espectrômetro PERKIN-ELMER 400 para determinar os grupos funcionais, através da confecção de pastilhas sólidas contendo 100 mg de KBr onde, posteriormente foi adsorvido 1 mg da amostra. Para melhor

visualização dos espectros, foram aplicados recursos, tais como: alinhamento da linha de base (FLAT), suavização de ruídos (SMOOTH) e supressão de CO₂.

3. Ensaios de Polarização

Para a realização dos ensaios de polarização, foram utilizados corpos-de-prova (CP) de aço ao carbono AISI 1020 com medidas de 2 cm x 2 cm, soldados a um fio de cobre de modo a efetuar as conexões elétricas. Para a realização destes ensaios, os CP foram previamente embutidos em resina epóxi para que apenas uma de suas faces ficasse exposta. Antes do uso, os cupons foram lixados com lixas 100 e 600, desengordurados por imersão em acetona e secos com jatos de ar quente.

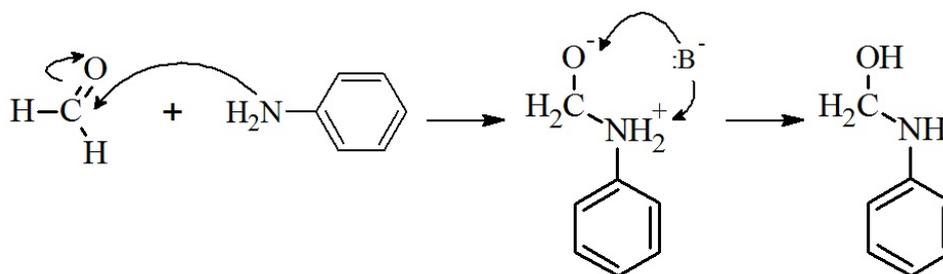
As curvas de polarização foram realizadas utilizando o eletrodo de Ag/AgCl como o referência, a platina sendo o contra eletrodo e o corpo de prova como eletrodo de trabalho. O ensaio foi realizado no potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 no modo potenciostático, sendo a aquisição dos dados feita a uma faixa de varredura constante de 10 mV/s, em um intervalo de -800mV a +800mV em relação ao potencial de circuito aberto.

Os ensaios de polarização foram realizados presença e ausência do inibidor 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano a 1% (v/v) em solução de ácido clorídrico a 1M.

Resultados e discussão

Os mais numerosos e importantes sistemas heterocíclicos são aqueles que possuem cinco e seis membros possuindo heteroátomos, tais como N, O, P, Si e B [11]. Na figura 01 é proposto o mecanismo da síntese do 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano através da Reação de Mannich. Esta reação consiste, basicamente, na condensação de um substrato contendo hidrogênio ativo e uma amina primária ou secundária [10]. A combinação dos fatores reacionais tempo, temperatura e presença de catalisador, foram responsáveis pela produção do 1,3,5-triazol com rendimento de 90 % e grau de pureza.

A figura 02 mostra o espectro de FTIR do 1,3,5-triazol sintetizado. O pico a 3409 cm⁻¹ foi atribuído a deformação axial de N-H. Os picos de 3046 e 3018 cm⁻¹ correspondem a deformação axial de C-H, dos hidrocarbonetos aromáticos mononucleares. A absorção de deformação axial da ligação C-H de aldeído foi encontrado a 2832 cm⁻¹. Os picos de 1601 e 1517 cm⁻¹, correspondem a vibração de deformação angular da ligação C-H no plano de CH₂. O duplete apresentado em 1318 e 1251 cm⁻¹, estão atribuídos as ligações de C-N de aril-aminas. Os deslocamentos em 693, 752 e 817 cm⁻¹, provém da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel dos aromáticos [12].



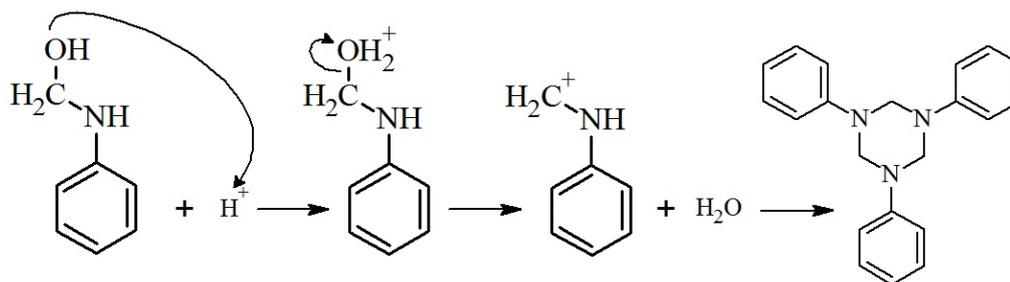


Figura 01. Mecanismo da Reação de Mannich do 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano.

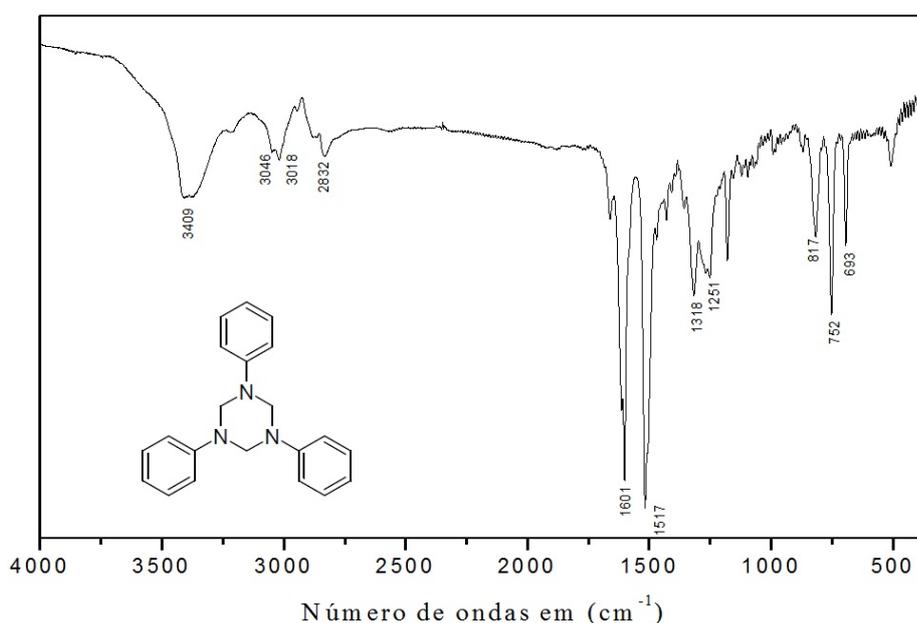


Figura 02. Espectro de FTIR do 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano.

As curvas de polarização obtidas estão apresentadas na figura 03. Os valores de OCP foram obtidos após 120 segundos de imersão do eletrodo de aço carbono nas soluções teste, sem polarização, enquanto que os valores de E_{corr} foram obtidos pela extrapolação das curvas de tafel, com o eletrodo polarizado. A análise da mudança dos potenciais de circuito aberto e de corrosão pode dar uma indicação de como a presença do inibidor 1% (v/v) afeta as reações anódicas e catódicas e qual delas é mais afetada. O valor de OCP para o aço em solução 1,0 M de HCl foi mais negativo do que aquele obtido na ausência do inibidor orgânico. Podemos dizer também que a velocidade de corrosão do HCl é maior quando comparado com a presença do inibidor 1% (v/v). Estes resultados sugerem que em condições de potencial em circuito aberto o 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano 1% (v/v) pode retardar ambas as reações, a oxidação do ferro metálico a Fe (II) e a produção de hidrogênio molecular na superfície do eletrodo, já que o OCP mudou pouco (40 mV) [9].

Quando o eletrodo de trabalho está polarizado o deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos é mais acentuado, assim o triazol mostra agir preferencialmente nos sítios catódicos, ou seja, a presença do composto orgânico retarda a velocidade da reação do desprendimento de hidrogênio [10]. Quando o 1,3,5-triazol está presente ocorre uma mudança na inclinação na curva catódica, indicando que a ocorre uma redução na reação do

desprendimento de hidrogênio. Com respeito a região anódica, há evidência da formação de um filme passivador sobre a superfície do eletrodo na presença do inibidor. Além disso, até em torno -10mV, na região de dissolução ativa do metal, a corrente mantém baixos valores, mostrando a manutenção do mecanismo anódico do inibidor em diferentes potenciais [12].

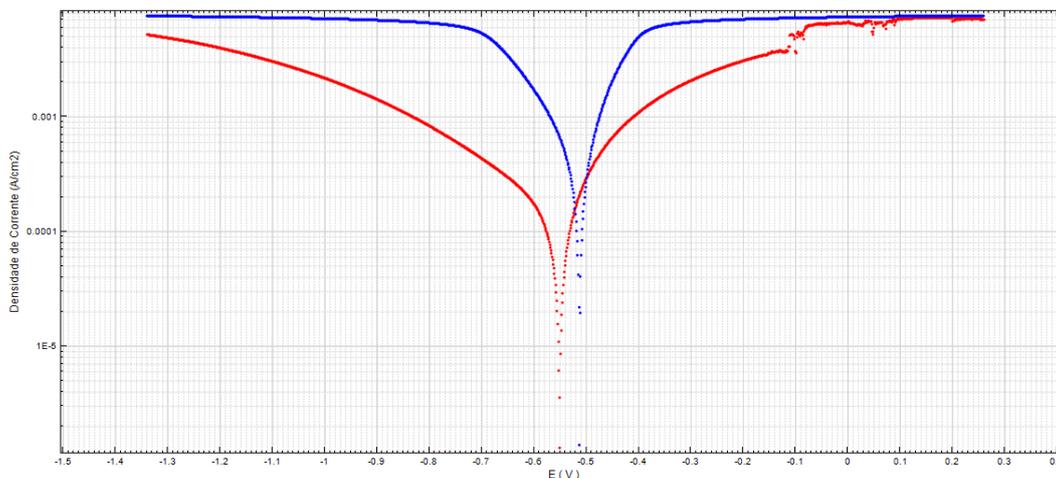


Figura 03. Curvas de polarização do aço carbono em solução 1,0 M de HCl na ausência (em vermelho) e presença (em azul) do inibidor 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano 1% (v/v).

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazo-ciclo-hexano é um bom inibidor de corrosão para o aço carbono em soluções ácidas. Os dados mostram claramente que a velocidade de corrosão do aço carbono diminuiu com a presença do inibidor. Isto significa que o inibidor adsorveu-se efetivamente na superfície do aço carbono, impedindo o processo de corrosão e confirmando o mecanismo discutido anteriormente, que propõe que o inibidor age bloqueando os sítios catódicos sem mudar o mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio, apenas diminuindo a velocidade da reação.

Referências Bibliográficas

- [1] MAINIER, F. B. Eletroquímica Industrial: uma nova abordagem de ensino. Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia – COBENGE 99, Natal, Rio Grande do Norte, Organizado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Associação Brasileira de Ensino de Engenharia – ABENGE, 8p. 12/15 setembro, 1999.
- [2] Terzi, R.; MAINIER, F. B. Monitoramento da corrosão interna das plataformas off-shore, Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul, v. 12, n. 1, p. 14-21, jan./jun. 2008.
- [3] GENTIL, V. Corrosão, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora, 5ª edição, 353p. 2007.
- [4] OGUZIE, E. E. *et al.* Broad spectrum corrosion inhibition: corrosion and microbial (SRB) growth inhibiting effects of Piper guineense extract, S.I.: 2011, p 3592.

-
- [5] POZNYAK S. K. *et al.* Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications, vol. 1, n° 10, p 2353–2362, 2009.
- [7] ARTHUR, D. E., JONATHAN, A., AMEH, P. O., ANYA, C. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 2, p. 01 – 09, 2013.
- [8] MELO, J. O. F. *et al.* - Heterociclos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas - **Química Nova**, Vol. 29, No. 3, 569-579, 2006.
- [9] BARBALAT, M., LANARDE, L., CARON, D., MEYER, M., VITTONATO, J., CASTILLON, F., FONTAINE, S., REFAIT, P. Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection. **Corrosion Science**, v. 55, p. 246 – 253, 2012.
- [10] Narvaez, A. J. R.; Ferreira, E. I. Aplicação das Bases de Mannich no Campo do Desenvolvimento de Fármacos. **Química Nova**, 1985, vol.1 p. 38 – 46.
- [11] MARTINEZ, S., METIKOS-HUKOVIC, M. A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, V. 33, p. 1137 – 1142, 2003.
- [12] R. M. Silverstein; G. Glayton Bassler; T. C. Morrill; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5a Edição em português, Guanabara Koogan (1994).