UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese de híbridos moleculares contendo os núcleos morfolínico, 1,4-naftoquinônico, 7-cloroquinolínico e 1,3,5-triazínico com atividade inibidora de corrosão no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada

Synthesis of molecular hybrids containing the morpholine, 1,4-naphthoquinone, 7-chloroquinoline and 1,3,5-triazine cores with corrosion inhibiting activity in AISI 316 stainless steel in simulated production water medium

Regina Westphal

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória 2019

Regina Westphal

Síntese de híbridos moleculares contendo os núcleos morfolínico, 1,4-naftoquinônico, 7-cloroquinolínico e 1,3,5-triazínico com atividade inibidora de corrosão no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Greco

Síntese de híbridos moleculares contendo os núcleos morfolínico, 1,4-naftoquinônico, 7-cloroquinolínico e 1,3,5-triazínico com atividade inibidora de corrosão no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada

	• ,				
Reg	in a	<i>\ /\ /</i>	\sim 0 t	nb	\sim 1
\neg	1117	νv	-	111	171
	ши	v v	-	\sim 1	ıuı

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Prof. Dr. Sandro José Greco
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster
Universidade Federal do Espirito Santo

Prof. Dr. Claudinei Andrade Filomeno
Instituto Federal do Espírito Santo



AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por exatamente tudo! Pelo seu infinito e incondicional amor, pela sua presença, cuidado e proteção diários em meu viver, por ter concedido a mim todo o necessário para alcançar mais esse objetivo e, principalmente, por ter colocado no meu caminho pessoas mais que especiais, sem as quais eu seria incapaz de chegar onde cheguei.

Agradeço a toda a minha família, sobretudo aos meus pais (Humberto e Ana Maria) e aos meus irmãos (Sandra e Lucas), pelo profundo amor, força e incentivo em todos os momentos. Por se fazerem presentes, mesmo estando distantes. Minha família é o meu porto seguro!

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sandro José Greco, pela oportunidade, confiança, orientação e paciência durante esses quatro anos de trabalho e convivência, que me permitiram crescer pessoalmente e profissionalmente, espelhando-me em seu grande exemplo.

Minha gratidão aos professores Dr. Ricardo Machado Kuster e Dr. Claudinei Andrade Filomeno pela participação na banca examinadora e pelas ricas contribuições para este trabalho.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear pelas análises de RMN, ao Laboratório de Petroleômica pelas análises de espectrometria de massas, ao Laboratório de Instrumentação pelas análises de infravermelho e ao Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pelos testes de corrosão, principalmente ao professor Dr. Josimar Ribeiro, por toda a ajuda durante a realização dos testes, e a Juliana pela simulação dos dados de impedância e por ter se tornado uma grande amiga.

Agradeço também ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da UFF, na pessoa do Maicon Delarmelina, pela análise de Raio X.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFES pelo apoio institucional, a CAPES, a FAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro e ao Núcleo de Competências em Química de Petróleo (NCQP) pelo espaço físico e recursos disponibilizados.

Agradeço imensamente aos meus amigos do Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada (LSOA): Ana Paula, Bárbara, Eclair, Jorge, Mariana, Mayara e Rodrigo. Vocês são uma segunda família para mim! Obrigada pela participação (direta ou indireta) na realização deste trabalho, mais que isso, na concretização deste sonho.

Obrigada pelas palavras de encorajamento, pelos conselhos, risadas, cafezinhos, cinemas e festinhas. Obrigada pelos conflitos (sempre pequenos perto da nossa amizade), que nos fizeram amadurecer cada dia mais. Enfim, obrigada por serem quem são em minha vida, dentro e fora do lab!

Sou igualmente grata aos amigos que fiz durante essa louca jornada, especialmente a Dany, a Larissa, o Lucas, o Rodrigo Borges, a Tainara (desde a graduação) e a Thays, pelo carinho e por estarem sempre por perto, prontos para ajudar de qualquer forma e para não me deixar pirar.

Às minhas amigas de república, Karine e Ariel, pela companhia ao longo desses anos morando juntas e por todo carinho e apoio. Também pelas sábias conversas até tarde da noite e pelas altas risadas e guloseimas. Vocês sempre terão um lugar especial no meu coração, pois têm feito parte, de modo extraordinário, de uma fase muito importante da minha vida.

Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira (mesmo que apenas acreditando e/ou orando) contribuíram para a minha formação e para a confecção deste trabalho.



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia primária no mundo. (Fonte: BP Statistical Revie World Energy, June 2018) ⁸	w of 22
Figura 2. Exemplos de hidrocarbonetos presentes no petróleo e suas classifica	ções.
Figura 3. Exemplos de não hidrocarbonetos derivados do petróleo e suas classificações.	
Figura 4. O ciclo dos metais	28
Figura 5. Exemplo de corrosão química. (Fonte: Frauches-Santos e colaborado	ores.
2014)4	29
2014) ⁴	o de
Ponte, H.D.A) ²⁺	30
Figura 7. Compostos orgânicos com atividade anticorrosiva	37
Figura 8. Estrutura química da 1,4-naftoquinona	38
Figura 9. Quinona e compostos quinonóides avaliados por Slavcheva e	
colaboradores	38
Figura 10. Adutos de Mannich derivados da lausona que apresentaram atividad	
anticorrosiva no aço inoxidável AISI 1045	
Figura 11. Adutos de Mannich derivados da lausona que apresentaram atividad	
anticorrosiva no aço inoxidável AISI 304L	
Figura 12 . Isômeros da Triazina Figura 13 . Controle térmico das substituições dos cloros do cloreto cianúrico	
Figura 14. Estrutura do BMTDT	
Figura 15. Síntese dos inibidores orgânicos T3Q, T3EA, T3AMPy	
Figura 16. Estruturas químicas dos derivados triazínicos DAN e DBN	
Figura 17. Estrutura química da quinolina	
Figura 18. Estrutura química do 8-QSC	45
Figura 19. Estruturas químicas moleculares dos derivados quinolínico Q1, Q2,	Q3 e
Q4	
Figura 20. Estruturas químicas de QA-1, QA-2 e QA-3.	46
Figura 21. Estrutura química da morfolina	46
Figura 22. Estruturas químicas dos compostos NCMC, NCPD e NCTC	47
Figura 23. Híbridos moleculares contendo os núcleos morfolínico, 1,4-	
naftoquinônico, 7-cloroquinolínico e 1,3,5-triazínico	
Figura 24. Circuito equivalente usado para os ajustes dos dados obtidos no tes	
impedância	
Figura 25. Materiais de partida para a síntese dos híbridos moleculares 70, 71	
Figure 26. Amálica retrocciatática para propagação de cubatâmaio 70	
Figura 26. Análise retrossintética para preparação da substância 70	
Figura 27. Esquema reacional para a síntese do composto 73Figura 28. Espectro de Infravermelho da 2-metoxilausona 73	
Figura 29 . Espectro de RMN de ¹ H da 2-metoxilausona 73	
Figura 30 . Espectro de RMN de ¹³ C da 2-metoxilausona 73	00 60
Figura 31. Esquema reacional para a síntese do composto 74	
Figura 32. Mecanismo proposto para a síntese do composto 74	
Figura 33. Espectro de Infravermelho do composto 74	
Figura 34 . Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do compo	
74	
	. —

Figura	35. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto 7	
Eiguro	36 . Espectro de RMN de ¹³ C do composto 74	
	37. Esquema reacional da síntese do composto 75	
	38. Mecanismo da reação de substituição nucleofílica aromática no cloreto	
cianúrio		
	39 . Decréscimo da velocidade da reação à medida que se substitui o átomo	
	por nucleófilos com par de elétrons n	
	40. Espectro de infravermelho do composto 75	
	41 . Espectro de RMN de ¹ H do composto 75	
	42 . Espectro de RMN de ¹³ C do composto 75	
Figura	43. Espectro de massas do comporto 75	.79
Figura	44. Esquema reacional da síntese do composto 72	80
	45. Espectro de Infravermelho do composto 72	
	46 . Espectro de RMN de ¹ H do composto 72	
	47 . Espectro de RMN de ¹³ C do composto 72	
_	48. Espectro de massas do composto 72.	
	49. Esquema reacional da síntese do composto 70	
	50 . Espectro de infravermelho do composto 70	
	51 . Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composto	
	F9 Evenesse de região elifética de consetre de DMM de 111 de composte 7	
Figura	52 . Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto 7	
Figura	53 . Espectro de RMN de ¹³ C do composto 70	
	54 . Espectro de massas do composto 70 .	
	55 . Análise retrossintética para preparação da substância 71	
	56 . Esquema reacional da síntese do composto 76	
	57. Espectro de infravermelho do composto 76	
	58. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composto	
_		
Figura	59 . Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto 7	6.
_	60 . Espectro de RMN de ¹³ C do composto 76	
Figura	61. Esquema reacional da síntese do composto 71	.93
Figura	62. Espectro de infravermelho do composto 71	94
	63 . Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composto	
	64 . Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto 7	
_	••• Expansão da região alhatica do espectio de Rivir de 11 do composto 7	
Figura	65. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 71.	97
	66. Espectro de massas do composto 71.	
	67 . Análise retrossintética para preparação da substância 88	
	68. Esquema reacional para a síntese do composto 811	
	69. Espectro de infravermelho do composto 81	
	70 . Espectro de RMN de ¹ H do composto 81 1	
	71. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 81	
	72. Espectro de massas do composto 81	
Figura	73. Esquema reacional da síntese do composto 781	04
	74 . Espectro de infravermelho do composto 78 1	
Figura	75. Espectro de RMN de ¹ H do composto 78 1	.05

	'6 . Esquema reacional da tentativa de esterificação do triácido 81 com o	
aminoálo	cool naftoquinônico 78 sob catálise ácida10	06
Figura 7	7. Proposta mecanística para a esterificação de Steglich modificada pela	
adição de	e CeCl3.7H2O entre um ácido e um álcool genéricos10	07
Figura 7	'8. Esquema reacional das tentativas de esterificação do triácido 81 com o	
aminoálo	cool naftoquinônico 78 via metodologia de Steglich10	08
Figura 7	'9. Esquema reacional das tentativas de esterificação do triácido 81 com o	
aminoálo	cool naftoquinônico 78 via reação de Mitsunobu10	09
Figura 8	0 . Proposta mecanística para a reação de Mitsunobu com um ácido e um	
	néricos10	09
Figura 8	31. Análise retrossintética da tentativa de obtenção de 88 via substituição	
	ica aromática de três equivalentes do éster 89 no cloreto cianúrico1	10
_	2. Esquema reacional da tentativa de esterificação do ácido p-	
	enzóico com 78 mediante a metodologia de Steglich modificada por adição	
de CeCla	3.7H ₂ O 1	11
Figura 8	3. Esquema reacional da tentativa de esterificação do ácido p-	
aminobe	enzóico com 78 utilizando CDI1	11
Figura 8	 Propostas mecanísticas para a reação entre o CDI e um ácido carboxílio 	00
	<u></u>	
_	5. Análise retrossintética racionalizada para a obtenção do híbrido 97 1	
_	6. Esquema reacional da preparação do composto 79 1	
	7. Espectro de infravermelho do composto 791	
_	8. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composto	
	9. Espectro de massas do composto 79	
	0. Esquema reacional da preparação do precursor 86	
	1. Espectro de infravermelho do composto 86	
Figura 9	2 . Expansão da região alifática de espectro de RMN de ¹ H do composto 86	
Eiguro 0	12. Fanastra da DMN da 13C da compacta 96	
	3. Espectro de RMN de ¹³ C do composto 86	
	4. Espectro de massas do composto 86.	
_	95. Esquema reacional da tentativa de síntese do composto 97	
	12. Esquema reacional da preparação do composto 82	
	17. Espectro de infravermelho do composto 82	
	18 . Expansão da região aromática de espectro de RMN de ¹ H do composto	
	99. Expansão da região alifática do espectro de RMN de 1H do composto 8	
Figura 1		to
_		
	01 . Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³ C do composto	
_		
	02 . Esquema reacional da preparação do composto 84	
	03. Espectro de infravermelho do composto 84	
_	04 . Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composi	
	05 . Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto	
_		
	06. Esquema reacional da primeira tentativa de síntese de 88 mediante um	
_	1	

Figura 107 . Esquema reacional da segunda tentativa de síntese de 88 mediante
uma SN2
Figura 108. Esquema reacional da síntese do composto 98
Figura 109. Espectro de Infravermelho do composto 98
Figura 110. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹ H do composto
98
Figura 111. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹ H do composto
98
Figura 112. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹³ C do composto
98
Figura 113. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³ C do composto
98
Figura 114. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do
inibidor 70 em diferentes concentrações
Figura 115. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do
inibidor 71 em diferentes concentrações140
Figura 116. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do
inibidor 72 em diferentes concentrações142
Figura 117. A, C e E mostram os diagramas de Nyquist do aço AISI 316 obtidos na
presença de diferentes concentrações dos inibidores 70,71 e 72, respectivamente,
no potencial eletroquímico de -0,25 V vs Hg/HgO. B, E e F mostram os diagramas de
Bode do aço AISI 316 obtidos na presença de diferentes concentrações dos
inibidores 70,71 e 72 , respectivamente, no potencial eletroquímico de -0,25 V vs
Hg/HgO146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Destilados e suas faixas de ebulição. (Fonte: Riazi, 2005) ¹³	.24
Tabela 2 . Classificação do Petróleo segundo o grau API. (ASTM D1298-99) ¹⁴	.24
Tabela 3. Percentual em massa dos elementos encontrados no petróleo. (Fonte:	
Riazi, 2005) ¹³	.25
Tabela 4. Volumes de DMSO utilizados para solubilizar os compostos sintetizados	j
em cada concentração testada e para o preparo dos brancos	.52
Tabela 5 . Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o	
composto 70	143
Tabela 6. Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o	
composto 71	143
Tabela 7 . Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o	
composto 72	143
Tabela 8. Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist	е
Bode utilizando o circuito equivalente proposto para o Inibidor 70	147
Tabela 9. Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist	е
Bode utilizando o circuito equivalente proposto para o Inibidor 71	147
Tabela 10 . Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquis	st e
Bode utilizando o circuito equivalente proposto Inibidor 73	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

PIB - Produto Interno Bruto

CCF - Cromatografia em Camada Fina

IV - Infravermelho

RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN de ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

ESI-FT-ICR-MS - Espectrometria de massas com ionização por eletrospray e ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier

HOMO – Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado

LUMO – Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado

S_NAr – Substituição Nucleofílica Aromática

SN2 – Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

LISTA DE SÍMBOLOS

p/v – peso/volume

v/v – volume/volume

ppm – parte por milhão

d – dubleto

t - tripleto

s – singleto

dd - duplo dubleto

td – triplo dubleto

m - multipleto

 $\delta-\text{deslocamento químico}$

δ – deformação angular

v – deformação axial

vs - deformação axial simétrica

vas - deformação axial assimétrica

Ecorr - potencial de corrosão

 η_{p} – eficiência de inibição de corrosão

vs - versus

RESUMO

A corrosão é um problema bastante recorrente e preocupante em diversos setores da indústria e da sociedade. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as mais atingidas pelo fenômeno da corrosão, que está presente em toda a cadeia produtiva, causando atraso operacional, aumento do custo da produção, contaminação do óleo e outros prejuízos sérios ao meio ambiente e à saúde ou mesmo à vida de funcionários. Isso devido à presença de substâncias corrosivas, como Cl⁻, H₂S, CO₂ e O₂, dissolvidas na água de produção e no óleo. Uma maneira de mitigar os problemas ocasionados pela corrosão é através da injeção de inibidores químicos na linha de produção. Os inibidores orgânicos (foco deste trabalho) são substâncias que se adsorvem quimicamente à superfície do aço, coordenando ao metal e, assim, formando um filme protetor. Por isso é interessante que esses inibidores apresentem em suas estruturas insaturações e/ou grupamentos fortemente polares como átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio, que possuam pares de elétrons disponíveis para serem doados aos metais. Neste sentido, os híbridos moleculares 70, 71 e 72, contendo os núcleos morfolínico, naftoquinônico, quinolínico e triazínico (que possuem reconhecida atividade inibidora de corrosão) foram sintetizados, com rendimentos variando de 32% a 35%, caracterizados e avaliados quanto às suas atividades anticorrosivas no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada contendo 150.000 mg.L⁻¹ de Cl⁻ e 5 mg.L⁻¹ de S²-. O estudo de polarização potenciodinâmica revelou que os três compostos sintetizados apresentaram atividade inibidora de corrosão, com eficiência de inibição variando de 66% a 85%, sendo o melhor resultado obtido para o composto 70. O estudo de impedância eletroquímica corroborou com o estudo de polarização, apontando o composto 70 como melhor inibidor e, além disso, indicou que os compostos estudados atuam por meio da formação de uma película protetora na superfície do aço AISI 316. Um quarto híbrido molecular 98 contendo apenas os núcleos triazínico e naftoquinônico foi também sintetizado, contudo sua caracterização estrutural ainda requer mais algumas análises.

Palavras-chave: Híbridos Moleculares. Atividade Anticorrosiva. Morfolina. Naftoquinona. Quinolina. Triazina.

ABSTRACT

Corrosion is a recurring and troubling problem in many sectors of industry and society. The petroleum and petrochemical industries are the most affected by the phenomenon of corrosion, which is present throughout the production chain, causing operational delay, increased production costs, oil contamination and other serious damages to the environment and health or even to the life of employees. This is due to the presence of corrosive substances, such as Cl⁻, H₂S, CO₂ and O₂, dissolved in the production water and oil. One way to mitigate the problems caused by corrosion is by injecting chemical inhibitors into the production line. The organic inhibitors (focus of this work) are substances that adsorb chemically to the surface of the steel, coordinating to the metal and, thus, forming a protective film. Therefore, it is interesting that these inhibitors have in their structures strongly polar insaturations and / or clusters such as nitrogen, sulfur or oxygen atoms, which have pairs of electrons available to be donated to metals. In this sense, the molecular hybrids 70, 71 and 72, containing the morpholine, naphthoquinone, quinoline and triazine cores (which have a recognized corrosion inhibitory activity) were synthesized, with yields ranging from 32% to 35%, characterized and evaluated for their anticorrosion activities in AISI 316 steel in simulated water medium containing 150,000 mg.L⁻¹ of Cl⁻ and 5 mg.L⁻¹ of S²-. The potentiodynamic polarization study revealed that the three compounds synthesized showed corrosion inhibiting activity, with inhibition efficiency ranging from 66% to 85%, being the best result obtained for compound 70. The study of electrochemical impedance corroborated with the study of polarization, pointing to compound 70 as the best inhibitor and further indicated that the compounds studied act by forming a protective film on the surface of the AISI 316 steel. A fourth molecular hybrid 98 containing only the triazine and naphthoquinone cores was also synthesized, however its structural characterization still requires some more analysis.

Keywords: Molecular Hybrids. Anticorrosive Activity. Morpholine. Naphthoquinone. Quinoline. Triazine.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇAO	21
1.1 Petróleo	22
1.2 Processos Corrosivos na Indústria de Petróleo	27
1.3 Inibidores de Corrosão	32
2 OBJETIVOS	48
2.1 Objetivos Gerais	48
2.2 Objetivos específicos	48
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1 Materiais	49
3.2 Métodos	50
3.2.1 Cromatografia em Camada Fina (CCF)	50
3.2.2 Pontos de fusão	50
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (IV)	50
3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C (RMN	l de
¹ H e ¹³ C)	50
3.2.5 Espectrometria de massas	51
3.2.6 Avaliação da Atividade Anticorrosiva	51
3.3 Procedimentos experimentais	53
3.3.1 Síntese da 2-metoxilausona 73	53
3.3.2 Síntese da 2-((3-aminopropil)amino)naftaleno-1,4-diona 74	54
3.3.3 Síntese da 4,4'-(6-cloro-1,3,5-triazina-2,4-diil)dimorfolina 75 e da 2,4 trimorfolino-1,3,5-triazina 72	
3.3.4 Síntese da 2-((3-((4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)amino)propil)amino)naftaleno-1,4-diona 70	56
3.3.5 Síntese da N¹-(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamina 76	57
3.3.6 Síntese da N¹-(7-cloroquinolin-4-il)-N³-(4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)propano-1,3-diamina 71	
3.3.7 Síntese da 2-((2-hidroxietil)amino)naftaleno-1,4-diona 78	59
3.3.8 Síntese do ácido 4-((1,4-dioxo-1,4-diidronaftalen-2-il)amino)benzóico	79.60
3.3.9 Síntese do ácido 4,4',4"-((1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanediil))tribenz	
3.3.10 Síntese do 4-metilbenzenossulfonato de 2-((1,4-dioxo-1,4-diidronafta 2-il)amino)etila 82	
3.3.11 Síntese do metanossulfonato de 2-((1,4-dioxo-1,4-diidronaftaleno-2-il)amino)etila 84	63
3.3.12 Síntese do 2,2'-((4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)azanediil)bis(etan-1	•

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 Síntese dos Híbridos Moleculares	66
4.1.1 Tentativas de síntese de um derivado triazínico com mais de uma naftoquinona	
4.2 Avaliação da atividade anticorrosiva	135
4.2.2 Investigação da corrosão do aço AISI 316 por Impedância Eletroq	uímica
	143
5 CONCLUSÃO	148
6. Referências Bibliográficas	149
7 ANEXOS	156

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico ocorrido no último século veio acompanhado de uma maior utilização de peças e estruturas metálicas em todos os setores de nossa sociedade. Este fato torna o estudo da corrosão, particularmente no que diz respeito ao seu controle, fundamental para preservar a vida útil destes materiais, além de minimizar gastos oriundos dos processos corrosivos.

O custo econômico dos prejuízos gerados pela corrosão é extremamente alto, podendo superar 6% do PIB de um país industrializado, como é o caso dos Estados Unidos. No Brasil, a estimativa de gastos relativos a processos corrosivos situa-se na faixa de US\$ 15 bilhões ao ano, podendo-se economizar cerca de US\$ 5 bilhões mediante o uso de métodos de prevenção e controle. 2,3

Segundo Frauches-Santos e colaboradores⁴, corrosão é "a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos". Trata-se de um processo espontâneo, que causa alterações prejudiciais e, portanto, indesejáveis nos materiais, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, que diminuem a durabilidade e o desempenho desses materiais, tornando-os impróprios para o uso.

A corrosão e os processos que a desencadeiam são uma preocupação em diversos setores da indústria e da sociedade, como por exemplo, em indústrias química, petroquímica, petrolífera, ferroviária, naval, de aviação, de telecomunicação, automobilística, de monumentos artísticos, de estruturas, dentre outras.⁵

Além dos prejuízos materiais, a corrosão também pode comprometer o meio ambiente e a própria segurança do homem, devido à contaminação, poluição e à falta de segurança dos equipamentos, que contribui para a ocorrência de acidentes, algumas vezes fatais.

Este fenômeno é um dos problemas que mais prejudicam a indústria de petróleo e gás, causando atraso operacional, custo econômico elevado da produção, mau funcionamento das refinarias e contaminação do óleo, ocasionado em sua maior parte pela acidez do meio.⁶ Os processos corrosivos podem ocorrer nas etapas de extração de óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais. Um exemplo é a corrosão de dutos de petróleo causada na

perfuração dos poços, que contém alta concentração de substâncias dissolvidas na água e nos fluidos de óleo como, por exemplo, Cl⁻, H₂S, CO₂ e O₂.⁷

Visando a diminuição desses problemas a indústria do petróleo utiliza meios de inibição alternativos como aços inoxidáveis mais resistentes (duplex, superduplex e hiperduplex), revestimento anticorrosivos, proteção eletroquímica, desaeração, controle do pH e o uso de inibidores químicos injetados na linha de produção.⁴

1.1 Petróleo

O petróleo é a fonte de energia primária mais consumida no mundo e ocupa essa posição pelo menos desde 1992, segundo informações da British Petroleum (Figura 1).⁸ O Brasil é um grande produtor de petróleo, décimo em volume de óleo produzido, com 2,7 milhões de barris/dia em 2017, de acordo com o relatório anual de 2018 da Agência Nacional de Petróleo (ANP).⁹

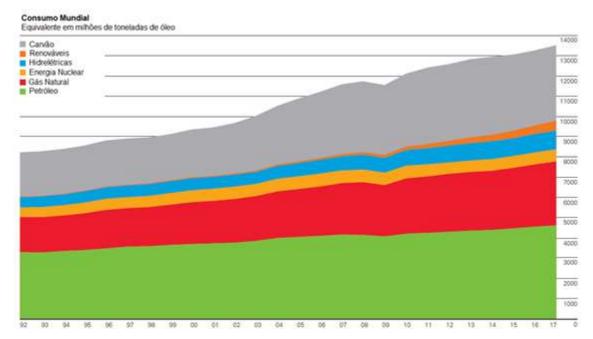


Figura 1. Consumo de energia primária no mundo. (Fonte: BP Statistical Review of World Energy, June 2018)⁸

O petróleo foi descoberto em quantidades comerciais em 1859 na Pensilvânia, Estados Unidos, e desde então se tornou indispensável à civilização. ¹⁰ Sua presença, na forma de seus derivados, no dia-a-dia de milhões de pessoas vai muito além do tanque de combustível. Derivados de petróleo são utilizados como matéria-prima na produção de parafina, polímeros, plásticos, borracha, solventes orgânicos, etc.

Etimologicamente, a palavra petróleo significa óleo de pedra ou óleo mineral. ¹⁰ O petróleo consiste numa mistura complexa de hidrocarbonetos, predominantemente, podendo conter também derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e outros elementos. Em geral, o petróleo no estado líquido possui aspecto oleoso, é inflamável à temperatura ambiente e menos denso que a água. Pode apresentar odor desagradável, produzido pelos compostos sulfurados presentes em sua composição, e coloração variável do negro ao castanho-claro. Os hidrocarbonetos e demais constituintes do petróleo, também chamado de óleo cru, podem ser encontrados na forma gasosa, líquida ou sólida, dependendo da extensão da cadeia carbônica, e em proporções diferentes em óleos distintos. ^{10,11}

O processo de formação do petróleo inicia-se com a deposição de matéria orgânica junto com sedimentos inorgânicos no fundo de mares e lagos. Essa matéria orgânica, constituída principalmente de micro-organismos e algas de origem fitoplanctônica, fica armazenada em condições não-oxidativas em rochas sedimentares sob elevadas temperatura e pressão, sendo gradativamente convertida em hidrocarbonetos, que podem ser transformados em óleo cru ou gás natural dentro do reservatório rochoso e posteriormente sofrer migração.¹¹

O petróleo bruto não possui utilidade alguma, mas seus derivados são amplamente utilizados pelo homem. Por isso, o petróleo deve ser refinado. O processo de refino consiste em uma série de operações de beneficiamento, que visam obter produtos específicos. Refinar petróleo, portanto, é separar as frações desejadas, processá-las e transformá-las em produtos de interesse econômico.¹²

A destilação do petróleo permite separá-lo em frações (destilados) de acordo com as faixas de ebulição dos compostos. A Tabela 1 mostra as frações mais comuns e suas faixas de ebulição. ¹³

Dootilodo	Hidrocarbonetos	Faixa de Temperatura		
Destilado	Contidos	(°C) (°F)		
Gás	C ₂ - C ₄	-90 a 1	-130 a 30	
Gasolina	C ₄ – C ₁₁	-1 a 200	30 – 390	
Nafta	C ₄ – C ₁₁	-1 a 205	30 – 400	
Combustível de Aviação	C ₉ – C ₁₄	150 – 255	300 – 490	
Querosene	$C_{11} - C_{14}$	205 – 255	400 – 490	
Diesel	C ₁₁ — C ₁₆	205 – 290	400 – 550	
Óleo Combustível Leve	C ₁₄ — C ₁₈	255 – 315	490 – 600	
Óleo Combustível Pesado	$C_{18} - C_{28}$	315 – 425	600 – 800	
Graxa	$C_{18} - C_{36}$	315 – 500	600 – 930	
Óleo Lubrificante	> C ₂₅	> 400	> 750	
Óleo Combustível de Vácuo	C ₂₈ – C ₅₅	425 – 600	800 – 1100	

Tabela 1. Destilados e suas faixas de ebulição. (Fonte: Riazi, 2005)¹³

Resíduo

A densidade do petróleo constitui uma importante propriedade física que permite classificá-lo como um óleo leve (menos denso) ou pesado (mais denso) (Tabela 2).¹⁴ No entanto, ela é comumente expressa em termos de grau API. O grau API, criado pelo *American Petroleum Institut*e, é um índice adimensional, que varia inversamente com a densidade e pode ser calculado por meio da equação a seguir:¹⁵

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d(60/60^{\circ}F)} - 131.5$$
 (1)

> 600

> 1100

Tabela 2. Classificação do Petróleo segundo o grau API. (ASTM D1298-99)14

Classificação	Grau API
Óleo Leve	°API ≥ 31,1°
Óleo Médio	31,1° > °API ≥ 22,3°
Óleo Pesado	22,3° > °API ≥ 12°
Óleo Ultra pesado	API° > 12°

A partir da densidade do petróleo é possível estimar os tipos de derivados que serão obtidos em maior quantidade no processamento do óleo. Por exemplo, em petróleos com densidade baixa (maior °API) provavelmente serão produzidas maiores quantidades de nafta, querosene, gasóleos, enquanto que em petróleos com densidade alta (menor °API) serão produzidas maiores quantidades de óleos lubrificantes e asfalto.¹⁶

Em relação aos constituintes do petróleo, estes podem ser divididos em dois grandes grupos, a saber: hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos,

principais constituintes, são formados puramente por carbono e hidrogênio. Já os não hidrocarbonetos possuem heteroátomos em sua composição, sendo os principais: enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais. 11 Qualitativamente, a composição elementar do petróleo varia pouco de óleo para óleo. A Tabela 3 mostra as faixas de percentual em massa em que esses elementos são normalmente encontrados. 13

Tabela 3. Percentual em massa dos elementos encontrados no petróleo. (Fonte: Riazi, 2005)¹³

Elementos	Percentagem em massa %
Carbono (C)	83,0 - 87,0
Hidrogênio (H)	10,0 – 14,0
Oxigênio (O)	0,1 – 2,0
Nitrogênio (N)	0,05 – 1,5
Enxofre (S)	0,05 - 6,0
Metais (níquel, vanádio, cobre,)	< 0,1 (<1000 ppm)

Os hidrocarbonetos podem ser subdivididos em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, denominados alcanos ou parafinas, são aqueles em que os átomos de carbono apresentam apenas ligações simples entre si. Podem ser classificados quanto ao arranjo de suas cadeias carbônicas em: (1) alcanos lineares ou normais; (2) alcanos ramificados; e (3) cicloalcanos ou naftenos.¹¹

Os hidrocarbonetos insaturados são raramente encontrados no óleo cru por serem altamente reativos. Esses compostos apresentam uma ou mais insaturações em suas cadeias alquílicas. Se a insaturação presente na cadeia for uma ligação dupla, o hidrocarboneto é chamado alceno ou olefina. Contudo, se esta for uma ligação tripla, o hidrocarboneto é denominado alcino.¹¹

Os hidrocarbonetos aromáticos, por sua vez, são compostos derivados do benzeno. Podem ser formados por um ou mais anéis benzênicos, que podem estar isolados, condensados (fundidos) ou conjugados (separados por insaturações).¹¹

A Figura 2 apresenta exemplos das classes de hidrocarbonetos e suas subdivisões.

SATURADOS OU PARAFINAS

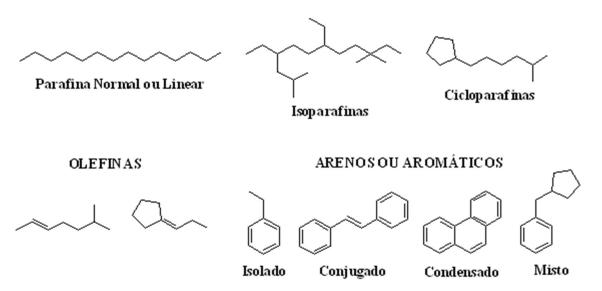


Figura 2. Exemplos de hidrocarbonetos presentes no petróleo e suas classificações.

Os não hidrocarbonetos têm como característica fundamental a presença de heteroátomos, sendo os principais S, N e O. Esses compostos são considerados impurezas no petróleo, podendo aparecer em toda a sua faixa de ebulição.¹¹

Os compostos sulfurados estão presentes no petróleo na forma de mercaptanas; sulfetos; polissulfetos; benzotiofenos e derivados; moléculas policíclicas contendo ainda N e O; gás sulfídrico e, raramente, enxofre elementar. Esses compostos são indesejáveis, pois além de serem altamente tóxicos, aumentam a estabilidade das emulsões, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de refino e são responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo.^{11,17}

Substâncias nitrogenadas aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. São responsáveis por aumentar a capacidade do óleo de reter água em emulsão. A água emulsionada carrega diversos sais inorgânicos dissolvidos, tais como cloretos, sulfetos, sulfatos e carbonatos, que podem causar sérios problemas de corrosão durante o refino do petróleo, além do envenenamento de catalisadores. ^{11,17}

Os compostos oxigenados apresentam-se nas formas de ácido carboxílico, cresóis, fenóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. São responsáveis pela acidez e corrosividade das frações do óleo cru.¹¹

A Figura 3 apresenta alguns exemplos de não hidrocarbonetos presentes no petróleo.

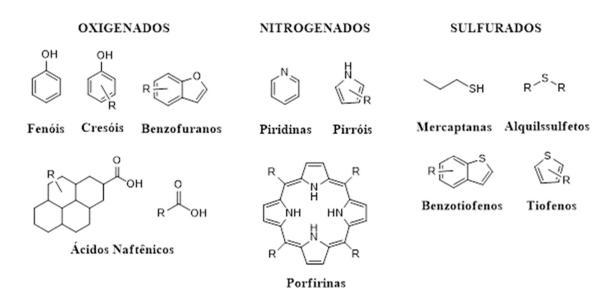


Figura 3. Exemplos de não hidrocarbonetos derivados do petróleo e suas classificações.

1.2 Processos Corrosivos na Indústria de Petróleo

A corrosão consiste num processo espontâneo de dissolução de materiais metálicos, devido à reação química ou eletroquímica com seu meio. 18 Esse processo transforma as características do material, influenciando na sua estrutura, tempo de duração e empenho, o que resulta em enormes perdas econômicas e de segurança. 18,19,20 Pode ser iniciada por atividades naturais ou causadas pelo homem. 18

A corrosão pode ser vista como o processo inverso da metalurgia extrativa, no qual o metal retorna ao seu estado de oxidação original. Os metais são encontrados na natureza sob a forma de compostos (minérios), geralmente óxidos ou sulfetos, que são energeticamente mais estáveis do que os metais no estado elementar. No processo metalúrgico há, portanto, um gasto energético para que o metal seja extraído do minério. Em contrapartida, os metais tendem a reagir espontaneamente (liberando energia) com líquidos ou gases do ambiente, retornando ao seu estado de oxidação inicial. Quando esse processo de oxidação causa a deterioração do metal, tem-se a chamada corrosão (Figura 4).²¹

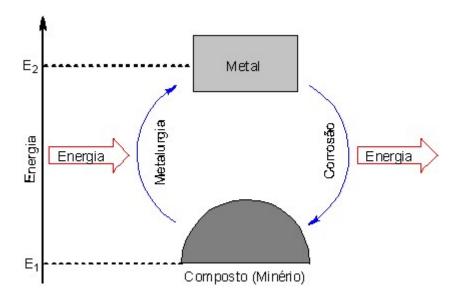


Figura 4. O ciclo dos metais.

As indústrias de petróleo e petroquímicas são as mais atingidas pelo fenômeno da corrosão, que está presente em toda a cadeia produtiva, desde a extração do óleo e/ou gás até a estocagem dos produtos finais, passando pelas etapas de transporte e refino. Na etapa de extração, por exemplo, destaca-se a operação de acidificação de matriz, que é realizada com o objetivo de dissolver os minerais presentes na formação rochosa que obstruem os espaços porosos, diminuindo a capacidade de produção do poço. Com a dissolução dessas substâncias, a permeabilidade da matriz rochosa é recuperada, facilitando a extração do petróleo. As soluções ácidas geralmente utilizadas nesse processo são de ácido clorídrico entre 15 e 28% p/v, empregada em rochas carbonáticas, ou uma mistura de ácido clorídrico 12% p/v e fluorídrico 3% p/v, empregada em rochas contendo silicatos. Essas soluções promovem o desgaste prematuro do material metálico que compõe a estrutura do poço.22 Outro exemplo é a corrosão de dutos de petróleo causada na perfuração dos poços que contém alta concentração de substâncias dissolvidas na água e nos fluidos de óleo como, por exemplo, Cl⁻, H₂S, CO₂ e O₂. O uso de ácido clorídrico na remoção de incrustações em tubulações pode também ocasionar problemas de corrosão.²³ Além disso, ácido clorídrico pode ser gerado a partir da hidrólise de cloretos durante o refino do petróleo, causando sérios problemas de corrosão nas torres de fracionamento.

Os processos corrosivos causam atraso operacional, elevação do custo econômico de produção, mau funcionamento das refinarias e contaminação do óleo.⁶ O conhecimento dos mecanismos de corrosão é essencial para a tomada de decisões

em relação à prevenção ou controle desse fenômeno. Os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico.

A corrosão química, também chamada de corrosão seca, ocorre através da reação química direta do agente corrosivo com o material metálico. Esse mecanismo de corrosão ocorre, normalmente, mediante condições de elevada temperatura e ausência de umidade, encontradas em equipamentos como fornos, caldeiras e unidades de processamento, por exemplo. O produto da corrosão geralmente constitui uma película, que se forma na superfície do material e, dependendo do metal, pode inibir ou impedir a continuação do processo corrosivo. Essa propriedade é denominada passivação.²⁴ A Figura 5 mostra um exemplo de corrosão química, onde uma placa de ferro é atacada por sulfeto de hidrogênio (H₂S) na ausência de umidade, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS).

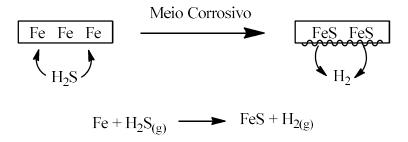


Figura 5. Exemplo de corrosão química. (Fonte: Frauches-Santos e colaboradores, 2014)⁴

A corrosão eletroquímica ou corrosão aquosa, por sua vez, se dá quando em um metal ou liga, em contato obrigatório com um eletrólito, ocorrem simultaneamente reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução).²⁴

O aço é definido como uma liga composta por ferro e carbono (0,008%m/m - 2,11%m/m) e alguns elementos de liga, como Cr e Ni, decorrentes do seu processo de fabricação. Contudo, devido a tendência desse material ao processo corrosivo, ocorre a formação de uma película descontínua de óxido em sua superfície, que possui baixa aderência e reduzida capacidade de proteção. Nas descontinuidades dessa camada (ânodo) ocorrem as reações anódicas, que são responsáveis pela dissolução (corrosão) do metal liberando elétrons, os quais são transportados por meio do próprio metal ou liga para a superfície metálica (cátodo) onde ocorrem as reações catódicas, que consomem elétrons. No cátodo podem ocorrer duas reações eletroquímicas: a reação de redução do oxigênio, com a formação do íon hidroxila, caso o meio seja básico ou neutro; e a evolução de hidrogênio, com a formação do

gás hidrogênio, caso o meio seja ácido. Como consequência dessas reações eletroquímicas, pode ocorrer a precipitação de um produto marrom denominado ferrugem (FeOOH e Fe₃O₄). A difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico (Figura 6).^{4,24,25}

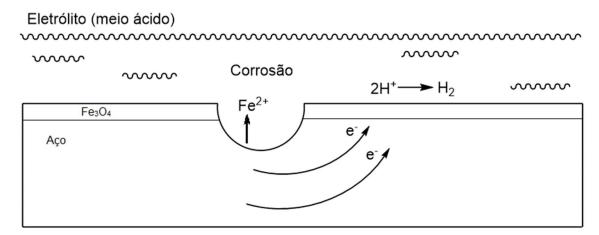


Figura 6. Esquema de corrosão eletroquímica em meio ácido. (Fonte: adaptado de Ponte, H.D.A)²⁴

As equações das reações eletroquímicas que ocorrem no processo de corrosão são mostradas a sequir:²⁶

• Processo anódico:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$$

Processo catódico:

Redução do Oxigênio (meio neutro ou básico)

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 40H_{(aq)}^-$$

Evolução do Hidrogênio (meio ácido)

$$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

• Formação de ferrugem:

$$2Fe_{(aq)}^{2+} + 40H_{(aq)}^{-} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2FeOOH_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

 $8FeOOH_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 3Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O_{(l)}$

O tipo de corrosão que mais afeta a indústria de petróleo é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes dos fluidos de perfuração e da água de produção entre outros. Esses constituintes são os sais, os gases dissolvidos e microrganismos, aliados a temperatura e pressão.⁴

A perfuração offshore (perfuração no mar), apresenta muitos problemas de corrosão, de modo que os equipamentos utilizados nas indústrias de petróleo e gás offshore alcançam rapidamente o fim de sua vida útil. O processo de corrosão em ambientes marinhos é bastante complexo, podendo ser afetado por fatores ambientais, materiais e pela alta salinidade. O petróleo extraído na região do pré-sal no Brasil, apresenta algumas peculiaridades, pois vem misturado com água de alta salinidade e alto teor de CO₂ em altas pressões e temperaturas, o que torna ainda mais desafiante a sua exploração.⁴

A água de produção, presente nos poços de produção de óleo e/ou gás em quantidades que variam de 1% a 95%, contém vários sais inorgânicos tais como cloretos, sulfatos, bicarbonatos e carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que geralmente constituem a água do mar. Além disso, também contém gases dissolvidos tais como CO₂ e H₂S, e ácidos graxos de baixo e médio peso molecular.⁶

Poços que contêm grande quantidade de água (mais de 20%) são mais suscetíveis à corrosão.⁶ A água pode atuar como um eletrólito no processo de corrosão eletroquímica e/ou hidrolisar outros compostos, especialmente cloretos, aumentando a acidez do meio. Os sais inorgânicos presentes na água aumentam sua condutividade, tornando-a mais agressiva quanto à corrosão.

A desidratação e a dessalinização (ou dessalgação) são procedimentos usualmente adotados pelas indústrias petrolíferas e petroquímicas para a remoção de água e de sais do petróleo. A desidratação é realizada nas unidades operacionais de produção instaladas em campo e consiste na separação e remoção de grande parte da água, reduzindo seu teor a valores aceitáveis. A dessalgação, por sua vez, é realizada nas refinarias e consiste em lavar o petróleo com água doce para remover o sal residual. Entretanto, esses procedimentos são muitas vezes incompletos e levam a formação de ácidos através da hidrólise dos sais, sendo necessário o uso excessivo de neutralizantes para correção da acidez, o que gera ainda mais custos para as indústrias.

A presença de gases como o H₂S e o CO₂ na produção de petróleo promove o aumento da acidez e, por conseguinte, a corrosão. Conforme a concentração desses

gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. O dióxido de carbono dissolvido na água forma o ácido carbônico (H₂CO₃), que reduz o pH.⁴

Dentre os compostos sulfurados presentes no petróleo, o H₂S é particularmente perigoso, pois dissolvido em água, reduz o pH, estimulando a corrosão que leva a perda das propriedades de plasticidade do aço e rachaduras. O sulfeto de ferro formado a partir dos processos corrosivos é um ótimo condutor de elétrons e é catódico em relação ao aço nu, formando com este um par galvânico, o que tende a acelerar a corrosão. Além disso, o H₂S e os diversos óxidos de enxofre produzidos durante a extração e o refino do petróleo, podem ser transformados em ácido sulfúrico, outro agente corrosivo.⁴

O H₂S pode ainda ser oxidado pelo O₂, formando água e enxofre elementar, o que tende a aumentar a corrosividade do meio. Estes são removidos por reação com hidróxido de sódio, cal, óxido de ferro, ou carbonato de sódio, entretanto por diferentes razões muitas vezes não são removidos até a operação final.⁴

As reservas *offshore* no Brasil apresentam um teor de nitrogênio total de 4000 ppm. No decorrer do processo de craqueamento do petróleo bruto, são gerados CN-e H₂S. Durante o ataque do H₂S ao aço, numa determinada faixa de pH, uma película de Fe_xS_y é formada na sua superfície, dando origem a uma corrosão cinética lenta. A presença de CN- provoca a remoção do filme superficial, pela reação mostrada abaixo, contribuindo minimamente para o controle da corrosão.²⁷

FeS + 6CN
$$\longrightarrow$$
 Fe(CN)₆⁴⁻ + S²⁻

Visando mitigar os problemas causados pela corrosão, a indústria do petróleo utiliza meios de inibição alternativos como aços inoxidáveis mais resistentes (duplex, superduplex e hiperduplex), revestimento anticorrosivo, proteção eletroquímica, desaeração, controle do pH e o uso de inibidores químicos injetados na linha de produção.⁴ Considerando que esse último é objeto de interesse desse trabalho, tal metodologia será pormenorizada na seção a seguir.

1.3 Inibidores de Corrosão

O uso de inibidores de corrosão constitui um dos melhores e mais econômicos métodos de proteção contra a corrosão, por isso tem sido largamente empregado no

setor industrial.

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que se aderem na superfície do aço criando um filme protetor fino que evita ou diminui as reações que desencadeiam os processos corrosivos, podendo atuar tanto no início como nas outras etapas do processo industrial.²⁸

Podem ser classificados, quanto à composição, em inibidores inorgânicos e orgânicos. Inibidores inorgânicos atuam oxidando os metais e, por conseguinte, formando uma camada na superfície do aço. São usualmente classificados, quanto ao comportamento, como inibidores anódicos, catódicos ou mistos, enquanto que os inibidores orgânicos atuam como agentes quelantes, coordenando e adsorvendo aos metais na superfície do aço e por isso são conhecidos como inibidores de adsorção.^{4,22}

Os inibidores anódicos têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São subdivididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos.²⁹

Os inibidores catódicos atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões deslocando, consequentemente, o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores propiciam a formação de um filme insolúvel sobre a região catódica, como resultado da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do cátodo, o que impede ou restringe a redução do oxigênio nestas regiões. Como exemplo, temos os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, entre outros. Já em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplos destacamse os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas.

Os inibidores mistos são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas

regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica.²⁹

Nos inibidores de adsorção ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por se tratar de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor. Portanto, sua eficácia está diretamente ligada à sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica.

A proteção oferecida pelos inibidores orgânicos apresenta algumas vantagens em relação a passivação oferecida pelos inibidores inorgânicos. Por exemplo, os inibidores orgânicos formam um filme protetor sobre toda a superfície do metal, resultando na proteção máxima possível, enquanto os filmes passivos dos inibidores inorgânicos são geralmente descontínuos, o que resulta em corrosão localizada da superfície metálica.³⁰ Além disso, a presença de compostos orgânicos na solução ácida geralmente altera o comportamento eletroquímico do meio, diminuindo sua agressividade.¹⁸ Essas vantagens aliadas ao seu menor custo, tornam os inibidores orgânicos preferidos pela indústria, especialmente a indústria de petróleo.

A eficiência de inibição da maioria dos inibidores aumenta com o aumento da concentração, no entanto, após um certo limite, que é chamado de concentração ótima, um aumento adicional na concentração do inibidor não influencia na inibição da corrosão, podendo inclusive diminuir sua eficiência.³¹ Inicialmente, as moléculas do inibidor tendem a se adsorver em orientação horizontal na superfície metálica, assim a eficiência de inibição aumenta com a concentração das moléculas. Porém, após a concentração ótima, pode ocorrer repulsão entre as moléculas inibidoras, o que resulta em uma adsorção vertical, que não é efetiva.³²

O processo de adsorção pode ser de duas naturezas: física ou química. No processo físico (fisissorção), a adsorção ocorre através de interações eletrostáticas ou forças de Van der Waals, atuando em toda a superfície metálica, sendo a interação entre o adsorbato e o adsorvente rápida e fraca. A entalpia de adsorção física possui valores acima de –25 KJ/mol, não sendo forte o bastante para romper as ligações químicas das moléculas adsorvidas, que permanecem íntegras, sendo, portanto, processos reversíveis. Já o processo químico (quimissorção) envolve a formação de ligações covalentes, ocorrendo lentamente e a temperaturas mais elevadas, com alto

calor de adsorção. A entalpia de adsorção química possui valores abaixo de –40 KJ/mol, com as moléculas do adsorbato podendo sofrer decomposição, sendo considerados processos irreversíveis.³³ Conforme a literatura, na maioria dos casos a adsorção dos inibidores aos metais ocorre primeiro pelo mecanismo de fisissorção seguido do mecanismo de quimissorção.¹⁸

Segundo a proposta de Trabanelli e Carassiti na adsorção química são formadas ligações covalentes entre ácidos e bases de Lewis, com o inibidor doando elétrons e o metal atuando como receptor. 33 Desta forma, os inibidores mais eficientes são os adsorvidos quimicamente, estando à interação metal/inibidor relacionada à estrutura desse último, o que torna possível correlacionar características estruturais com propriedades inibidoras. Por isso, esses compostos orgânicos, via de regra, possuem em suas estruturas químicas insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo heteroátomos como N, S, O e P, que possuem pares de elétrons disponíveis para serem doados aos metais, formando ligações covalentes fortes. Sendo assim, os metais atuam como eletrófilos enquanto os inibidores orgânicos atuam como nucleófilos.^{22,34} Geralmente, um inibidor que possui grupos doadores de elétrons como metoxi (-OCH₃), grupos hidroxila (-OH), amino (-NH₂) etc. e geometria planar, apresentam melhor eficiência de inibição quando comparado ao inibidor que contém grupos retiradores de elétrons, tais como nitro (-NO2), grupo ciano (-CN), éster (-COOC₂H₅) etc. e geometria não-planar.¹⁸ Além disso, de acordo com a literatura, quanto maior o número de insaturações na molécula, maior é sua atividade inibitória.²²

A conformação da molécula, como sua planaridade, também é importante na ação inibitória devido a sua relação com a aderência do composto e compactação na superfície metálica, bem como, a adsorção dos metais. Além disso, o composto deve ser solúvel ou facilmente dispersável no meio que envolve o metal.

Conforme a teoria proposta por Hackerman e colaboradores, quanto maior a densidade eletrônica dos átomos presentes em grupos funcionais na molécula do inibidor, mais intensas são as ligações entre inibidor/metal.³⁶ A polarizabilidade do grupo funcional e as características do metal também influenciam na força de quimissorção.

Esses tipos de inibidores são efetivos na indústria do petróleo devido a sua ação ser potencializada em meio ácido. Isso porque em meio ácido os heteroátomos presentes nos grupos funcionais polares da estrutura química do inibidor são facilmente protonados, deixando o inibidor na forma catiônica.^{37,38} Por outro lado, os

metais da superfície do aço (ou outra liga metálica) são rapidamente oxidados, tornando a superfície positivamente carregada. Assim, os contra-íons de carga negativa presentes no meio, tais como cloretos e sulfatos (provenientes dos ácidos clorídrico e sulfúrico, respectivamente), são atraídos para a superfície metálica deixando-a negativamente carregada. As moléculas inibidoras, com carga positiva, são atraídas eletrostaticamente para a superfície metálica carregada negativamente. Esse processo de adsorção pode ser considerado uma fisissorção. 37,38,39 No entanto, assim que as moléculas inibidoras chegam à superfície metálica, a oxidação adicional dos metais superficiais resulta na produção de elétrons que são consumidos na evolução de hidrogênio, hidrogênio esse proveniente das moléculas de inibidor protonadas inicialmente. Assim, as moléculas inibidoras catiônicas retornam à sua forma neutra e os pares de elétrons livres dos heteroátomos podem ser transferidos para os orbitais d dos metais da superfície, resultando no fenômeno da quimissorção. Os orbitais d dos metais, tornam-se ricos em elétrons, o que resulta em repulsões intereletrônicas. A fim de evitar essas repulsões, ocorre uma transferência reversa de elétrons, dos orbitais d dos metais para os orbitais moleculares antiligantes vazios das moléculas inibidoras. Este processo de transferência de elétrons é conhecido como retrodoação. Uma maior doação de elétrons resulta em uma maior retrodoação e, portanto, a doação e a retrodoação se fortalecem através do sinergismo.^{37, 38, 39}

A seleção do inibidor a ser usado em meio ácido depende do tipo de ácido, sua concentração, temperatura e velocidade de fluxo, da presença de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas, e da natureza do metal.⁴⁰ A relação eficiência/concentração é o critério mais importante para verificar a eficiência de um inibidor. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada, evitando quantidade insuficiente para inibição.

Como exemplo de compostos com atividade anticorrosiva podemos citar aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos. Diante disso, substâncias como os azóis, os tiazóis, as carbazonas, as tiocarbazonas e as quinonas são exemplos de compostos orgânicos com potencial ação anticorrosiva em meio ácido e em meio salino (Figura 7).^{4,41}

Figura 7. Compostos orgânicos com atividade anticorrosiva.

1,4-naftoquinônicos Compostos apresentam reconhecida atividade anticorrosiva.42 Estruturalmente, as 1,4-naftoquinonas são compostas por um anel benzênico fundido a uma p-quinona (Figura 8). Um estudo realizado por Sherif e Park (2006)⁴¹ mostrou o efeito da 1,4-naftoquinona 6 como um inibidor de corrosão para o alumínio em soluções aeradas e desaeradas de NaCl 0,50 mol.L-1, utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica, cronoamperometria (CA), potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica e analisador de cristal de quartzo (QCA). Os autores verificaram que a presença da 1,4-naftoquinona deslocou os potenciais de corrosão para valores mais nobres e diminuiu as correntes anódicas em ambas as soluções de cloreto, aerada e desaerada. Além disso, a resistências à polarização aumentou com o aumento da concentração de 1,4-naftoquinona. A concentração ótima da 1,4-naftoquinona para inibição da corrosão foi de 1,0x10⁻³ mol.L-1 nas soluções de cloreto aerada e desaerada. Por fim, a presença da 1,4naftoquinona diminuiu a severidade da corrosão por pite do alumínio em grande parte em -675 mV versus Ag/AgCl.

Figura 8. Estrutura química da 1,4-naftoquinona.

Slavcheva e colaboradores 43,44 relataram os efeitos da quinona e de compostos quinonóides (Figura 9) na inibição da corrosão de ferro e aço em soluções aquosas neutras. Dentre esses compostos, a 1,4-naftoquinona apresentou inibição eficaz para ferro e aço, diminuindo a taxa de corrosão como resultado de sua adsorção na superfície metálica ou devido às suas propriedades oxidantes. Os autores também relataram que a presença dos átomos de oxigênio com pares de elétrons isolados e das ligações π do anel benzênico na estrutura química das moléculas de 1,4-naftoquinona exibem boa adsorção em ferro e aço.

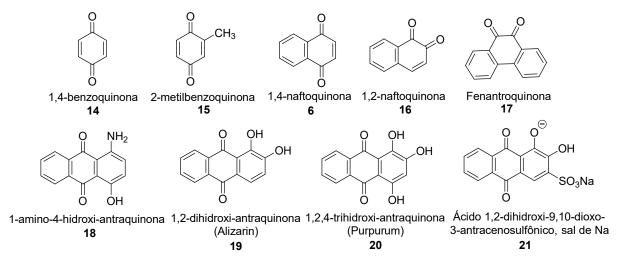


Figura 9. Quinona e compostos quinonóides avaliados por Slavcheva e colaboradores.

Estudos recentes foram realizados pelo nosso grupo de pesquisa relatando a atividade anticorrosiva de adutos de Mannich derivados da lausona (composto **5**, Figura 7) nos aços inoxidáveis AISI 1045 (Figura 10) e AISI 304L (Figura 11) em meio de água de produção simulada contendo 150.000 mg.L⁻¹ de Cl⁻ e 5 mg.L⁻¹ de S²⁻. Para tal, foram utilizadas as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os compostos sintetizados apresentaram grande potencial de adsorção. As porcentagens de inibição encontradas foram superiores aos inibidores comerciais testados. 45,46

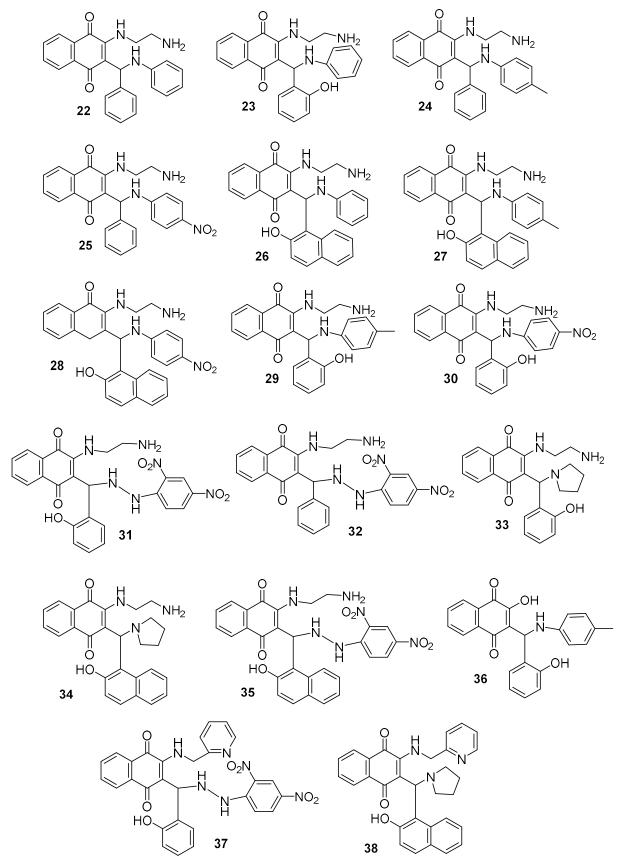


Figura 10. Adutos de Mannich derivados da lausona que apresentaram atividade anticorrosiva no aço inoxidável AISI 1045.

Figura 11. Adutos de Mannich derivados da lausona que apresentaram atividade anticorrosiva no aço inoxidável AISI 304L.

A triazina é um anel aromático de seis membros, análogo ao benzeno, com três átomos de carbono substituídos por nitrogênios, que além de possuir um vasto espectro de atividades biológicas tais como atividade antitumoral, anti-inflamatória, antiviral, antibacteriana e antiprotozoária, também possui reconhecida atividade anticorrosiva. Derivados triazínicos também tem sido aplicados como herbicidas, pesticidas, corantes, agentes tensoativos, explosivos, etc.⁴⁷ Os isômeros da triazina são distinguidos uns dos outros pelas posições dos seus átomos de nitrogênio e designados por 1,2,3-triazina (44), 1,2,4-triazina (45) e 1,3,5-triazina ou s-triazina (46) (Figura 12).⁴⁸

Figura 12. Isômeros da Triazina.

A 1,3,5-triazina, totalmente simétrica, atrai muitos pesquisadores em síntese orgânica. Isso porque seus derivados podem ser obtidos a partir de reações de

substituição nucleofílica aromática (SNAr) a partir de um material de partida comercial de baixo custo: a 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (TCT) ou cloreto cianúrico **47**. Esse composto é obtido industrialmente através do cianeto de hidrogênio aquoso ou cianeto de sódio e gás clorídrico ou mediante trimerização com diferentes nitrilas sob catálise ácida.⁴⁹

O cloreto cianúrico possui três sítios bastante eletrofílicos que viabilizam substituições múltiplas e diversificadas com C-, N-, O- e S- nucleófilos. As substituições dos átomos de cloro são altamente seletivas e podem ser controladas através da temperatura, conforme mostra a Figura 13.⁵⁰

HNu₁, HNu₂, HNu₃ = nucleófilos

Figura 13. Controle térmico das substituições dos cloros do cloreto cianúrico.

Karthik e colaboradores (2015)⁵¹ estudaram o efeito inibitório do derivado triazínico 4,6-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazol-amina)2-fenilamino-1,3,5-triazina (BMTDT) **48** (Figura 14) sobre a corrosão do aço inoxidável em meio ácido mediante o uso das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, bem como perda de massa. Os resultados obtidos revelaram que o referido composto é um bom inibidor, sendo capaz de reduzir mais eficazmente a corrosão do aço em HCl 1 mol.L-¹ do que em H₂SO₄ 1 mol.L-¹.

4,6-bis(5-mercapto-1,3,4-tiadiazol-amina) 2-fenilamino-1,3,5-triazina

Figura 14. Estrutura do BMTDT.

Recentemente, El-Faham e colaboradores (2016)52 também sintetizaram e

avaliaram a atividade anticorrosiva de três derivados triazínicos nomeados T3EA, T3Q e T3AMPy no aço inoxidável em soluções de HCl, utilizando técnicas eletroquímicas. Os três inibidores foram obtidos a partir da trissubstituição do cloreto cianúrico com seus respectivos nucleófilos, como mostra a Figura 15. A proteção contra a corrosão oferecida pelos compostos sintetizados aumentou com aumento da concentração e atingiu até 98% a 250 ppm. Os resultados eletroquímicos revelaram que os três compostos atuam como excelentes inibidores de corrosão orgânicos. As eficiências de inibição dos compostos testados foram afetadas pela natureza das cadeias laterais ligadas ao anel triazínico, onde T3EA 53 apresentou a menor inibição, enquanto T3Q 52 e T3AMPy 54 apresentaram maiores e quase as mesmas eficiências de inibição. Além disso, os resultados obtidos indicaram que quanto mais átomos de nitrogênio nos grupos terminais do inibidor, melhor a proteção contra a corrosão, assim T3Q e T3AMPy exibiram melhor desempenho do que T3EA, que possui átomos de oxigênio nos grupos terminais de suas cadeias laterais ligadas a triazina. Portanto, o núcleo triazínico não é o único fator responsável pela ação inibidora, a estrutura das cadeias laterais ligadas a esse núcleo também têm um efeito importante na inibição da corrosão.

Figura 15. Síntese dos inibidores orgânicos T3Q, T3EA, T3AMPy.

Zhao et al. (2017)⁵³ sintetizaram e avaliaram a atividade inibidora de corrosão numa liga de alumínio em solução de HCl 1 mol.L⁻¹, de dois derivados triazínicos a saber: o 6-dialilamino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol monossódico (DAN) **55** e o 6-dibutilamino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol monossódico (DBN) **56** (Figura 16). Para avaliação da atividade anticorrosiva utilizaram métodos eletroquímicos, perda de massa e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da polarização potenciodinâmica e EIS mostraram que a eficiência de inibição de corrosão de ambos os compostos foi excelente. Os resultados do estudo morfológico revelaram que a liga de alumínio foi eficazmente protegida por estes inibidores. Além disso, o estudo de DFT (Density Functional Theory), realizado a fim de investigar a relação entre a estrutura molecular e a eficiência de inibição, mostrou que a densidade eletrônica do

HOMO nas moléculas estudadas está próxima do anel triazínico e da ligação carbonoenxofre, o que indica que a adsorção provavelmente se dá através desses sítios, visto que o HOMO está associado à capacidade de doação de elétrons de uma molécula.

Figura 16. Estruturas químicas dos derivados triazínicos DAN e DBN.

O alto valor da energia do HOMO indica a tendência de uma molécula em doar elétrons. Por sua vez, o LUMO está associado à capacidade da molécula de receber elétrons. Portanto, o menor valor de energia do LUMO, indica a capacidade da molécula de aceitar elétrons. Uma molécula com menor gap de energia HOMO-LUMO possui maior capacidade de inibição, porque a energia necessária para remover um elétron do HOMO é menor. Foi encontrado um maior valor de EHOMO e menor gap de energia na molécula de DBN, o que demonstrou que o DBN possui uma capacidade anticorrosiva superior à DAN. Entretanto, experimentalmente este fato não foi óbvio.⁵³

A quinolina (1-aza-naftaleno) **57** é um composto heterocíclico aromático, caracterizado por possuir um anel benzênico fundido a uma piridina por dois átomos de carbono adjacentes (Figura 17). O anel quinolínico é não-tóxico, está presente em muitos compostos naturais e possui atividade antimalárica, antibacteriana, antifúngica, anti-helmíntica, cardiotônica, anticonvulsivante, anti-inflamatória e analgésica.⁵⁴ Recentemente, derivados quinolínicos têm sido sintetizados e utilizados como inibidores de corrosão por alguns pesquisadores, devido a presença dos elétrons π e do átomo de nitrogênio em sua estrutura química.⁵⁵

Figura 17. Estrutura química da quinolina.

Sundaram e Sundaravadivelu (2016)⁵⁶ avaliaram a atividade anticorrosiva do

cloreto de 8-quinolino sulfonil (8-QSC) **58** (Figura 18) no aço inoxidável em solução de HCl 1 mol.L⁻¹. Para tal, utilizaram os métodos de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e resistência à polarização linear (LPR). Os resultados obtidos mostraram que o 8-QSC é um bom inibidor de corrosão para o aço inoxidável em solução de HCl 1 mol.L⁻¹. A eficiência de inibição e extensão da cobertura da superfície aumentaram com o aumento da concentração do inibidor, acarretando na diminuição da taxa de corrosão, devido à formação de uma película protetora na superfície do aço.

Figura 18. Estrutura química do 8-QSC.

Erdogan et al. (2017)⁵⁵ realizaram um estudo computacional das propriedades de adsorção e inibição da corrosão no ferro dos novos derivados quinolínicos 2-amino-7-hidroxi-4-fenil-1,4-di-hidroquinolino-3-carbonitrila (Q1) **59**, 2-amino-7-hidroxi 4-(p-toluil) -1,4-di-hidroquinolino-3-carbonitrila (Q2) **60**, 2-amino-7-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-1,4-di-hidroquinolino-3-carbonitrila (Q3) **61** e 2-amino-4-(4-(dimetilamino) fenil) -7-hidroxi-1,4-di- hidroquinolino-3-carbonitrila (Q4) **62** (Figura 19). Para isso utilizaram uma abordagem de química quântica e de simulação dinâmica molecular. Os resultados mostraram que a classificação da eficiência de inibição de corrosão para os derivados quinolínicos estudados contra a corrosão do ferro pode ser apresentada como: Q4> Q3> Q2> Q1. Logo, o inibidor mais eficaz entre as moléculas estudadas contra a corrosão do ferro é Q4.

Figura 19. Estruturas químicas moleculares dos derivados quinolínico Q1, Q2, Q3 e Q4.

Lgaz e colaboradores (2017)⁵⁷ avaliaram as propriedades de inibição de corrosão de três derivados quinolínicos, a saber, 2,6-dicloroquinolino-3-carbaldeído (QA-1) **63**, 2-cloro-6-nitroquinolino-3-carbaldeído (QA-2) **64** e 2,6-dicloro-8-nitroquinolino-3-carbaldeído (QA-3) **65** (Figura 20) para aço inoxidável em HCl 1,0 mol.L⁻¹ a 303 K. Os resultados eletroquímicos obtidos experimentalmente revelaram que os derivados quinolínicos se mostraram excelentes inibidores, cujas eficiências de inibição aumentam com a concentração dos mesmos e os valores máximos são obtidos a 5 × 10⁻³ mol.L⁻¹. O exame de superfície por MEV e AFM (Atomic Force Microscopy) mostrou a adsorção completa desses inibidores na superfície do aço. Por fim, os cálculos químico-quânticos e as simulações dinâmicas moleculares também realizados corroboraram com os resultados experimentais obtidos.

CI CHO
$$O_2N$$
 CHO CI CHO O_2N CHO O_2N

Figura 20. Estruturas químicas de QA-1, QA-2 e QA-3.

Compostos contendo o grupo morfolínico também são relatados na literatura como bons inibidores de corrosão. A morfolina **66** é um composto orgânico cíclico hexagonal saturado em que um oxigênio e um nitrogênio ocupam posições opostas no hexágono (Figura 21) e atuam como sítios de adsorção aos metais da superfície metálica. O efeito inibidor da morfolina sobre a corrosão do aço inoxidável em ácido sulfúrico 2N e ácido fosfórico foi avaliado por Jayanthi e colaboradores em 2012, utilizando técnicas de perda de massa e polarização entre 302K e 333K. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração e a taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura, porém diminuiu com o aumento da concentração do inibidor comparado ao branco.

Figura 21. Estrutura química da morfolina.

Os compostos N-(2-cloroetil)morfolina-4-carboxamida (NCMC) 67, N-(2-

cloroetil)tiomorfolina-4-carboxamida (NCTC) 69 e N,N-bis(2-cloroetil)piperazina-1-4dicarboxamida (NCPD) **68** (Figura 22) foram estudados por Nnaji et al. (2017)⁵⁹ como inibidores de corrosão para o aço inoxidável em meio ácido (HCI), usando espectroscopia de absorção atômica (AAS), gravimetria e termometria. Os resultados obtidos a partir das três técnicas revelaram que os compostos inibem a corrosão no aço inoxidável. As eficiências de inibição aumentaram de 35,6% para 74,9% (NCMC), 44,5% para 82,4% (NCPD) e 52,6% para 90,1% (NCTC) a 30°C quando as concentrações de inibidor aumentaram de 10 µM para 50 µM. Os valores máximos de eficiência de inibição (a 50 µM) diminuíram para 46,6%, 58,1% e 61,2% para NCMC, NCPD e NCTC, respectivamente, quando a temperatura foi aumentada para 50°C. A diminuição na eficiência de inibição com o aumento da temperatura sugeriu mecanismo de fisissorção predominante nas interações metal/inibidor. A formação de filmes protetores das moléculas NCMC, NCPD e NCTC na superfície do aço foi confirmada por FTIR e XRD. Os cálculos químicos quânticos realizados corroboraram com os resultados experimentais ratificando a ordem decrescente de eficiência de inibição entre os inibidores testados (NCTC>NCPD>NCMC). Além disso, revelaram os possíveis locais através dos quais as moléculas podem interagir com a superfície do aço. Outro possível mecanismo de adsorção ponderado, além da fisissorção, é através de interações doadoras-aceptoras entre os elétrons-π dos centros carboxamídicos dos inibidores, os pares de elétrons isolados dos átomos de oxigênio e enxofre dos centros de morfolina e tiomorfolina, respectivamente, e os orbitais d vazios dos metais da superfície do aço.

Figura 22. Estruturas químicas dos compostos NCMC, NCPD e NCTC.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho visou sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade anticorrosiva dos híbridos moleculares **70**, **71** e **72** no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada contendo 150.000 mg.L⁻¹ de CI⁻ e 5 mg.L⁻¹ de S²⁻.

Figura 23. Híbridos moleculares contendo os núcleos morfolínico, 1,4-naftoquinônico, 7-cloroquinolínico e 1,3,5-triazínico.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do sinergismo entre os núcleos constituintes de cada híbrido molecular alvo na inibição da corrosão.
- Determinar a eficiência de inibição de corrosão dos híbridos moleculares em diferentes concentrações no Aço AISI 316 mediante ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica.
- Confirmar o mecanismo de atuação dos inibidores (formação de filme protetor) por espectroscopia de impedância eletroquímica EIE.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: cloreto cianúrico (99%, Aldrich), trietilamina (Vetec, 99%), lausona (Sigma-Aldrich, 97%), ácido clorídrico P.A. (Alphatec, 37%), 1,3-diaminopropano (Aldrich, 99%), 4,7-dicloroguinolina (97%, Aldrich), morfolina (Vetec, 99%). 2-aminoetanol (Vetec, 99%), dicicloexilcarbodiimida (Fluka, ≥ 99%), dimetilaminopiridina (Aldrich, 99%), sulfato de sódio anidro (Proquímios, 99%), hidróxido de sódio (Reagen, 97%), 2-mercaptoetanol (Vetec, 99%), ácido paminobenzóico (Rio Synth, 99%), 1,4-naftoquinona (Aldrich, 97%), cloreto de Cério III heptahidratado (Vetec, 99%), dietanolamina (Loba Chemie, 99%), diisopropiletilamina (Loba Chemie, 99%), 1,1-carbonildiimidazol (Aldrich), ácido ptoluenossulfônico (Vetec, 98,5%), fenolftaleína (Vetec), cloreto de metanossulfonila (Aldrich, 99%), cloreto de p-toluenossulfonila (TCL, 99%), Trifenilfosfina (Vetec, 98%), Diisopropil azodicarboxilato (Sigma, 95%), bicarbonato de sódio (Vetec, ≥ 99,7%) e cloreto de sódio (Fmaia, 99%). Esses dois últimos foram utilizados para preparo de soluções saturadas. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia, exceto a 1,3-diaminopropano e a trietilamina, que foram destiladas e o cloreto cianúrico que foi purificado mediante filtração em sílica gel utilizando como eluente a mistura 30% v/v de acetato de etila em hexano.

Os solventes utilizados foram: água destilada, metanol P. A. (Vetec, 99.9%), etanol absoluto P. A. (Vetec, 99,8%), hexano P. A. (Vetec, 98,5%), acetato de etila P.A. (Vetec, 99,5%), diclorometano (Vetec, 99,5%), acetonitrila P.A. (Vetec, 99,9%), acetona P.A. (Quimex, 99,5%), tetrahidrofurano P.A. (Êxodo Científica, 99%), dimetilsulfóxido P.A. (Proquímios, 99,9%), N,N-dimetilformamida (Vetec, 99,8%), tolueno (Biotec, 99%), 1,4-dioxano (Vetec, 99%).

Na tentativa de esterificação via reação de mitsunobu, o THF foi devidamente tratado, seguindo o procedimento descrito por Armarego e Chai (2009) ⁶⁰, que se inicia com uma pré-secagem do solvente com CaCl₂, seguida de refluxo com sódio metálico, na presença de benzofenona, sob atmosfera de argônio, até a cor azul do persistir. Então, o THF foi destilado e armazenado em frasco âmbar com peneira molecular 4A.

3.2 Métodos

3.2.1 Cromatografia em Camada Fina (CCF)

As cromatografias em camada fina foram realizadas em cromatofolhas de alumínio recobertas com sílica gel UV254 (250 µm, 20 x 20 cm). As amostras foram solubilizadas e aplicadas sobre a placa com o auxílio de um capilar de vidro. A revelação foi feita por exposição da placa à luz ultravioleta (250 e 300 nm) ou com uso de reveladores químicos, tais como, 2,4-dinitrofenilhidrazina e ninhidrina, sob aquecimento.

3.2.2 Pontos de fusão

As determinações de ponto de fusão dos materiais de partida, intermediários e produtos finais foram realizadas no equipamento digital Fisatom 430D.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho das moléculas sintetizadas foram obtidos no espectroscópio Perkin Elmer Spectrum 400 utilizando como parâmetros 16 scans (varreduras) e resolução de comprimento de 4 cm-1, em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), com cristal horizontal de seleneto de zinco (ZnSe). Todas as análises foram executadas em um intervalo de comprimento de onda de 4000 a 650 cm⁻¹.

3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (RMN de ¹H e ¹³C)

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian 400 MHz com sonda Broadband 1H/X/D de 5 mm. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao padrão interno (TMS). Os solventes utilizados foram CDCl₃ (CIL, 99,8%) e DMSO-d6 (Sigma-Aldrich, 99,9%).

3.2.5 Espectrometria de massas

Os espectros de Massas foram obtidos no espectrômetro de alta resolução (modelo 9,4 T Solarix, Bruker Daltonics, Bremen, Germany), operado em modos de ionização positivo com eletrospray ionizante, ESI(+)-FT-ICR (MS). A aquisição dos espectros de FT-ICR MS foi realizada com poder de resolução de m/ Δ m50% \approx 500000, onde Δ m50% é o pico inteiro com m/z 400 sendo metade da altura máxima e acurácia de massa < 1 ppm.

3.2.6 Avaliação da Atividade Anticorrosiva

A avaliação da atividade anticorrosiva foi realizada mediante ensaios eletroquímicos utilizando uma cela de três eletrodos: referência de Hg/HgO, auxiliar de carbono e o aço AlSI 316 como eletrodo de trabalho. A superfície das peças do aço foi tratada com lixas 120, 400 e 600. As análises foram realizadas em soluções contendo 150.000 mg.L-¹ de íons cloreto (Cl-) e 5 mg.L-¹ de íons sulfeto (S²-). Os compostos testados foram pesados e dissolvidos em uma pequena quantidade de DMSO (**Tabela 4**) e, em seguida, adicionados à solução eletrolítica contendo Cl- e S²-, apresentando as concentrações finais de 20, 30, 50 e 100 mg.L-¹. Foram preparados brancos com os volumes de DMSO gastos para solubilizar os compostos nas concentrações testadas e a solução contendo Cl- e S²-.

Tabela 4.	Volumes	de	DMSO	utilizados	para	solubilizar	os	compostos	sintetizados	em	cada
concentração testada e para o preparo dos brancos.											

Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)	Volume DMSO (mL)
	20	1 ,
_	30	2
1	50	4
	100	5
	20	1
	30	1
2	50	2
	100	2
	20	2
[30	2
3	50	4
	100	5

Medidas de polarização e impedância foram realizadas sem agitação e à temperatura ambiente no potenciostato/galvanostato AUTOLAB 302. Os dados de polarização e impedância foram analisados em softwares estatísticos.

As medidas de polarização foram realizadas com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ em uma faixa de potencial de ±100 mV em torno do potencial de circuito aberto. As eficiências de inibição de corrosão para as diferentes concentrações dos inibidores foram calculadas usando a seguinte equação:⁶¹

$$\eta p(\%) = \frac{i0 - i1}{i0} \times 100$$

Onde i0 e i1 são as densidades de corrente de corrosão, obtidas também a partir da extrapolação das curvas de Tafel, na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

As medidas de impedância foram feitas em uma faixa de frequência de 0,1 mHz a 1 Hz com amplitude de 10 mV. O potencial aplicado foi de -0,25V. A simulação dos dados de impedância obtidos foi realizada no EIS Spectrum Analyzer Software⁶², utilizando o circuito equivalente representado na Figura 24.

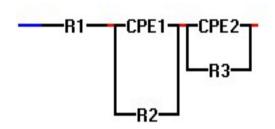


Figura 24. Circuito equivalente usado para os ajustes dos dados obtidos no teste de impedância.

3.3 Procedimentos experimentais

3.3.1 Síntese da 2-metoxilausona 73

Causona 5
$$C_{10}H_6O_3$$
 $C_{17}H_8O_3$
 $C_{17}H_8O_3$
 $C_{18}H_8O_3$
 $C_{18}H_8O_3$
 $C_{18}H_8O_3$
 $C_{18}H_8O_3$

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL adicionou-se a lausona **5** (10,000 g, 57,4 mmol) em 350 mL de metanol com 11 mL de ácido clorídrico concentrado sob agitação magnética. A mistura reacional foi mantida sob refluxo até o consumo total da lausona. Tal procedimento foi realizado por cromatografia em camada fina. Em seguida, deixouse atingir a temperatura ambiente e o produto bruto foi filtrado e recristalizado em etanol a quente para se obter um sólido amarelo claro com 77% de rendimento e intervalo de fusão de 188-190°C (lit.: 182-183°C).

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3049,5 (v CH aromático); 2991 (v CH₃); 1681 (v C=O); 1643 (v C=C conjugado); 1603 (v C=C); 1214 (v_{as} C-O-C); 1044 (v_s C-O-C).

RMN ¹**H (400 MHz, CDCI₃) δ ppm**: 8,12 (m, 2H, H3 e H6); 7,76 (m, 2H, H1 e H2); 6,19 (s, 1H, H8); 3,92 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³**C (101 MHz, CDCI₃) δ ppm**: 184,83 (C7); 180,10 (C10); 160,42 (C9); 134,32 (C1 ou C2); 133,33 (C2 ou C1); 132,02 (C4 ou C5); 131,04 (C5 ou C4); 126,70 (C3 ou C6); 126,18 (C6 ou C3); 109,88 (C8); 56,40 (C14)

3.3.2 Síntese da 2-((3-aminopropil)amino)naftaleno-1,4-diona 74

OCH₃
$$H_2N$$
 NH_2 NH_2

2-metoxilausona C₁₁H₈O₃ 188,18g.mol⁻¹ 2-((3-aminopropil)amino)naftaleno-1,4-diona $C_{13}H_{14}N_2O_2$ $230,26 \text{ g.mol}^{-1}$

Em um balão de fundo redondo de 500 mL adicionou-se a 2-metoxilausona **73** (0,941g, 5 mmol) em 100 mL de metanol absoluto, a 1,3-diaminopropano (840 μ L, 10 mmol) e a trietilamina (840 μ L, 6 mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a temperatura ambiente. Após esse tempo, adicionou-se lentamente 150 mL de água destilada e evaporou-se parcialmente o metanol em um evaporador rotatório para a precipitação do produto na solução, que posteriormente foi filtrado e lavado com metanol gelado. A purificação do produto bruto foi feita mediante recristalização com uma mistura 30% de água em metanol. Foi obtido um sólido alaranjado com rendimento de 71% e P.F.: 130-131°C (lit.: 124-126°C).

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3354 (v NH); 2960 (CH₂); 1669 e 1642 (v C=O); 1603 (v C=C conjugado); 1242 (v C-N).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,09 (m, 1H, H1 ou H2); 8,03 (m, 1H, H2 ou H1); 7,71 (td, J = 7,6; 1,4 Hz, 1H, H3 ou H6); 7,60 (td, J = 7,5; 5,9; 1,3 Hz, 1H, H6 ou H3); 6,82 (s, 1H. NH); 5,72 (s, 1H, H8); 3,29 (dd, J = 12,3; 6,3 Hz, 2H, H14); 2,90 (t, J = 6,4 Hz, 2H. H16); 1,83 (m, 2H, H15).

RMN ¹³**C (101 MHz, CDCI₃) δ ppm:** 182,91 (C10); 182,01 (C7); 148,28 (C9); 134,66 (C1 ou C2); 133,73 (C2 ou C1); 131,86 (C4 ou C5); 130,57 (C5 ou C4); 126,21 (C3 ou C6); 126,13 (C6 ou C3); 100,46 (C8); 41,41 (C14); 40,24 (C16); 30,76 (C15).

3.3.3 Síntese da 4,4'-(6-cloro-1,3,5-triazina-2,4-diil)dimorfolina 75 e da 2,4,6-trimorfolino-1,3,5-triazina 72

A um balão de fundo redondo de 100 mL adicionou-se o cloreto cianúrico **47** (5mmol, 0,922 g), a acetona (5mL), o gelo triturado (25 g), a trietilamina (2 mL) e a morfolina **66** (10 mmol, 0,861 mL). O conteúdo reacional foi mantido sob agitação e após atingir a temperatura ambiente, iniciou-se o acompanhamento da reação por cromatografia em camada fina. Depois de duas horas para obter **75** e cinco horas para **72**, adicionou-se 10 mL de água destilada a temperatura ambiente e o conteúdo reacional foi filtrado e lavado com água destilada. O composto **75** foi obtido como um sólido branco com 55% de rendimento, após ter sido recristalizado em etanol, e com P.F.:177-179°C (lit.: 175-176°C).⁶⁵

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 2851,5 (v_s CH₂); 1541 (v C=N); 1248 (v C-N); 1109 (v C-O-C); 856 (v C-Cl).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 3,60 (m, CH₂N); 3,54 (m, CH₂O).

RMN ¹³**C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm**: 169,65 (C6); 164,44 (C2 e C4); 66,76 (C-O); 43,83 (C-N).

EIS (+) **FT-ICR MS**: $[C_{11}H_{16}CIN_5O_2 + H]^+$ experimental = 286,10682 m/z; calculado = 286,10653 m/z (erro = -1,02 ppm).

O composto **72**, por sua vez, foi obtido com rendimento de 32%, também na forma de um sólido branco após ter sido recristalizado em etanol e decomp.: 275-277°C (lit.: 284-289°C).⁶⁶⁻⁶⁸

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 2852,68 (v_s CH₂); 1539,60 (v C=N); 1249,39 (v C-N); 1107,88 (v C-O-C).

RMN ¹**H (400 MHz, CDCI₃) δ ppm**: 3,73 (m, CH₂N); 3,69 (m, CH₂O).

RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 165,12 (C2, C4 e C6); 66,83 (C-O); 43,68 (C-N).

EIS (+) **FT-ICR MS**: $[C_{14}H_{24}N_6O_3 + H]^+$ experimental = 337,19812 m/z; calculado = 337,19827 m/z (erro = 0,42 ppm).

3.3.4 Síntese da 2-((3-((4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)amino)propil)amino)naftaleno-1,4-diona 70

Em um balão de fundo redondo de 50 mL solubilizou-se a aminonaftoquinona **74** (0,5 mmol, 0,115 g) em 20 mL de acetonitrila sob agitação magnética e refluxo. Então, adicionou-se a 4,4'-(6-cloro-1,3,5-triazina-2,4-diil)dimorfolina **75** (0,5 mmol, 0,143 g) e a trietilamina (70 μL). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina e após 16h filtrou-se o conteúdo reacional, apesar do material de partida limitante não ter sido completamente consumido para evitar a formação de subprodutos. O produto puro foi obtido na forma de um sólido amarelo após recristalização em etanol a quente, com rendimento de 34% e P.F.: 211-213°C.

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3377 (v NH); 2952 (v_{as} CH₂); 2853 (v_s CH₂); 1681(C=O); 1605 (C=C conjugado); 1548 (v C=N); 1251 (v C-N); 1105 (v C-O-C).

RMN ¹**H** (**400 MHz, DMSO-d₆**) **5 ppm**: 7,95 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H28 ou H31); 7,90 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H31 ou H28); 7,79 (t, J = 7,5 Hz, 1H, H29 u H30); 7,69 (t, J = 7,5 Hz, 1H, H30 ou H29); 7,52 (t, J = 6,1 Hz, 1H, NH); 6,83 (t, J = 5,9 Hz, 1H, NH); 5,63 (s, 1H, H25); 3,42 (m, 16 H, CH₂-O e CH₂-N morfolinas); 3,21 (m, 4H, H20 e H22); 1,75 (m, 2H, H21).

RMN ¹³**C** (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 182,0 (C29); 181,6 (C26); 166,2 (C1 e C5); 165,1 (C3); 148,9 (C24); 135,3 (C32 ou C31); 133,6 (C28 e C27); 132,6 (C31 ou C32); 130,8 (C27 ou C28); 126,3 (C33 ou C30); 125,8 (C30 ou C33); 99,7 (C25); 66,5 (C-O morfolinas); 43,6 (C-N morfolinas); 38,1 (C20 e C22); 27,9 (C21).

ESI (+) FT-ICR MS: $[C_{24}H_{29}N_7O_4 + H]^+$ experimental = 480,23549 m/z; calculado = 480,23538 m/z (erro = -0,23 ppm). Dímero $[C_{48}H_{58}N_{14}O_8 + H]^+$ experimental = 959,46450 m/z; calculado = 959,46348 m/z (erro = -1,06 ppm).

3.3.5 Síntese da N¹-(7-cloroquinolin-4-il)propano-1,3-diamina 76

$$\begin{array}{c} CI \\ \\ \hline \\ 77 \\ \hline \\ \textbf{4,7-dicloroquinolina} \\ C_9H_5Cl_2N \\ 198,05g.mol^{-1} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2N \\ \hline \\ 80^{\circ}C - 100^{\circ}C \\ \hline \\ 1h \\ \hline \\ \hline \\ \textbf{76} \\ \hline \\ \textbf{N}^1-(\textbf{7-cloroquinolin-4-il})\textbf{propano-1} \\ \hline \\ \textbf{1,3-diamina} \\ C_{12}H_{14}ClN_3 \\ \hline \\ 235,71g.mol^{-1} \\ \end{array}$$

Em um balão de fundo redondo de 25 mL adicionou-se 2,0 g (10,1 mmol) de 4,7-dicloroquinolina 77 e 4,2 mL de 1,3-diaminopropano. A mistura foi aquecida a 80°C sem agitação até a solubilização completa da 4,7-dicloroquinolina. Em seguida, a solução foi agitada por 1h a 120 °C até o consumo da 4,7-dicloroquinolina, verificado por cromatografia em camada fina. Então, transferiu-se o conteúdo reacional para um béquer contendo gelo triturado, ao qual foram adicionados 20 mL de água gelada. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água gelada. O sólido obtido foi colocado sob agitação com 15 mL de acetato de etila e novamente filtrado, fornecendo um sólido branco com 74% de rendimento. Entretanto, não foi possível purificá-lo devido à sua baixa solubilidade nos solventes orgânicos testados.

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3258 (v NH); 2936 (vas CH2); 2865 (vs CH2); 1540 (v C=N); 852 (v C-Cl).

RMN ¹**H** (400 MHz, DMSO-d₆ 1:1 MeOD) δ ppm: 8,40 (d, J = 5,4 Hz, 1H, H8); 8,18 (d, J = 9,0 Hz, 1H, H6); 7,80 (d, J = 2,2 Hz, 1H, H3); 7,46 (dd, J = 9,0 Hz, 2,2 Hz, 1H, H1); 6,59 (d, J = 5,4 Hz, 1H, H9); 3,44 (t, J = 7,0 Hz, 2H, H12); 2,81 (t, J = 7,0 Hz, 2H, H14); 1,95-1,86 (m, 2H, H13).

RMN ¹³**C (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm**: 152,35 (C8); 150,55 (C10); 149,49 (C4); 133,77 (C2); 127,90 (C3); 124.48 (C1); 124.44 (C6); 117.91 (C5); 99.03 (C9); 40.57 (C13); 39.31(C15); 30.92 (C14).

3.3.6 Síntese da N¹-(7-cloroquinolin-4-il)-N³-(4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)propano-1,3-diamina 71

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Em um balão de fundo redondo de 50 mL solubilizou-se a aminoquinolina **76** (0,5 mmol, 0,118 g) em 20 mL de acetonitrila sob agitação e refluxo. Em seguida, adicionou-se a 4,4'-(6-cloro-1,3,5-triazino-2,4-diil)dimorfolina **75** (0,5 mmol, 0,143 g) e a trietilamina (70 µL). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina e após 16h filtrou-se o conteúdo reacional, apesar do material de partida limitante não ter sido completamente consumido para evitar a formação de subprodutos. O produto puro foi obtido na forma de um sólido branco após recristalização em metanol a

quente, com rendimento de 35% e P.F.: 225-227°C (230-231°C).70

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3360 (v NH); 2965 (v_{as} CH₂); 2862 (v_s CH₂); 1546 (v C=N); 1250 (v C-N); 1108 (v C-O-C); 852 (v C-Cl).

RMN ¹**H** (**400 MHz, DMSO-d₆**) **δ ppm**: 8,34 (d, J = 5,3 Hz, 1H, H26); 8,21 (d, J = 9,0 Hz, 1H, H33); 7,74 (d, J = 1,4 Hz, 1H, H30); 7,41 (dd, J = 9,0, 1,4 Hz, 1H, H32); 7,29 (t, J = 5,3 Hz, 1H, NH); 6,86 (t, J = 5,8 Hz, 1H, NH); 6,41 (d, J = 5,3 Hz, 1H, H25); 3,45 (m, 16H, hidrogênios morfolínicos); 3,27 (m, 4H, H20 e H22); 1,83 (m, 2H, H21).

RMN ¹³**C (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm**: 166,1 (C3); 165,1(C1 e C5); 152,3 (C26); 150,4 (C24); 149,5 (C28); 133,8 (C31); 127,9 (C30); 124,41 (C32); 124,44 (C33); 117,9 (C29); 99,1 (C25); 66,5 (CH₂-O); 43,5 (CH₂-N); 38,4 (C20 e C22); 28,3 (C21).

ESI (+) FT-ICR MS: $[C_{23}H_{29}CIN_8O_2 + H]^+$ experimental = 485,21776 m/z; calculado = 485,21748 m/z (erro = -0,58 ppm).

3.3.7 Síntese da 2-((2-hidroxietil)amino)naftaleno-1,4-diona 78

OCH₃

$$H_2N$$
 $MeOH, Et_3N$
 $T.A., 51h$

78

2-metoxilausona
 $C_{11}H_8O_3$
 $188, 18 \text{ g.mol}^{-1}$
 $C_{12}H_{11}NO_3$
 $217, 22\text{ g.mol}^{-1}$

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se a 2-metoxialusona **73** (1,1286 g, 6 mmol) em 60 mL de metanol absoluto e, em seguida, o 2-aminoetanol (360 μL, 6 mmol). Por fim, adicionou-se a trietilamina (924 μL, 6,6 mmol). Após o término da reação, indicado por cromatografia em camada fina, o produto formado foi filtrado e lavado com metanol gelado, fornecendo um sólido vermelho em 27% de rendimento e com intervalo de fusão de 160-161°C (lit.: 156-157°C).⁶⁴

IV v_{máx} (**cm**⁻¹, **ATR**): 3338,9 (v NH); 3058,2 (v CH aromático); 2912,7 (v CH₂); 1673,3 (v C=O); 1551,2 (δ NH); 1219,4 (v C-N); 1071,0 (v C-OH).

RMN ¹**H (400 MHz, CDCI3) 5 ppm:** 8,08 (dd, J = 7,7 Hz, 1H, H3 ou H6); 8,03 (dd, 1H, H6 ou H3); 7,72 (td, J = 7,5 e 1,4 Hz, 1H, H1 ou H2); 7,61 (td, J = 7,5 e 1,4 Hz, 1H, H2 ou H1); 6,26 (s, 1H, NH); 5,80 (s, 1H, H8); 3,92 (dd, J = 9,8 e 4,4 Hz, 2H, H15); 3,38 (s, 2H, H14).

3.3.8 Síntese do ácido 4-((1,4-dioxo-1,4-diidronaftalen-2-il)amino)benzóico 79

Em um balão de fundo redondo de 250 mL adicionou-se a 1,4-naftoquinona **6** (0,5348 g, 3,38 mmol) e o ácido p-aminobenzóico **80** (0,4630 g, 3,38 mmol) em 150 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se o catalisador CeCl₃.7H₂O (0,1579 g, 0,42 mmol). A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente e acompanhada por cromatografia em camada fina. Terminada a reação, após 5 dias, o produto bruto resultante foi filtrado e lavado com etanol à quente, fornecendo um sólido vinho com rendimento de 66,94%.⁷¹

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3309,8 (v NH), 3057,7 (v CH aromático), 1694,7 (v C=O), 1672,2 (v C=O), 1644,3 (v C=C conjugado), 1597,5 (δ NH), 1292,6 (v C-N).

RMN ¹**H (400 MHz, DMSO-d₆) 5 ppm:** 9,42 (s, 1H, NH); 8,22 (s, 1H, H16 e H18); 8,08 (d, J = 6,6 Hz, 1 H, H3 ou H6); 7,96 (d, J = 7,6 Hz, 1 H, H6 ou H3); 7,87 (td, J = 7,5 e 1,4Hz, 1H, H1 ou H2); 7,80 (td, J = 7,5 ou 1,4 Hz, 1H, H2 ou H1); 7,60 (d, J = 6,8 Hz, 1H, H15 e H19); 6,38 (s, 1H, H8).

EIS (-) **FT-ICR MS**: $[C_{17}H_{11}NO_4 - H]^-$ experimental = 293,07000 m/z; calculado = 292,05141 m/z (erro = ppm).

3.3.9 Síntese do ácido 4,4',4"-((1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(azanediil))tribenzóico 81

Em um balão de fundo redondo adicionou-se uma solução de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (5,000g, 5,42mmol) em 50 mL de água destilada. Então, adicionou-se o ácido p-aminobenzóico (3,9g, 5,69mmol) e agitou-se por 10 minutos em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução de NaOH até pH 11. Colocou-se, então, outra solução de 7,61g de ácido p-aminobenzóico (11,1mmol) em 100 mL de água destilada. A temperatura foi elevada a 25°C mantendo-se a solução sob agitação e o pH entre 10 e 11 por 21h. Posteriormente, elevou-se a temperatura a 100°C. Após 8h, a temperatura foi arrefecida a 25°C e mais 150 mL de água destilada foram adicionados. Depois de 30 minutos de agitação, ácido clorídrico concentrado foi adicionado lentamente até pH 3 e deixou-se agitando por mais 30 minutos. O produto obtido foi filtrado e exaustivamente lavado com uma mistura ácido acético/água (1:30 v/v) e água gelada. Em seguida, o produto foi seco a temperatura ambiente, sob pressão reduzida, fornecendo um sólido bege com 96% de rendimento.⁷² O composto não fundiu até 280°C.

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3408,7; 3289,7; 3000,0; 2662,7; 2543,6; 2107,1; 1685,8; 1563,4; 1237,0; 1173,8; 1121,80.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 9,80 (s, 3H, -COOH); 7,97 (d, J = 8,8 Hz, 6H,

H14, H16, H19, H21, H24 e H26); 7,88 (d, J = 8,8 Hz, 6H, H13, H17, H18, H22, H23, H27).

RMN ¹³**C (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm:** 167,53 (C2, C4 e C6); 164,39 (-COOH); 144,47 (C11); 130,48 (C14 e C16); 124,37 (C15); 119,73 (C13 e C17).

ESI (-) FT-ICR MS: $[C_{24}H_{17}N_6O_6]^-$ experimental = 485,12125 m/z, calculado = 485,12151 m/z (erro = 0,53 ppm); $[C_{24}H_{16}N_6N_aO_6]^-$ experimental = 507,10321 m/z, calculado = 507,10345 m/z (erro = 0,47 ppm).

3.3.10 Síntese do 4-metilbenzenossulfonato de 2-((1,4-dioxo-1,4-diidronaftalen-2-il)amino)etila 82

A uma solução sob agitação da 2-((2-hidroxietil)amino)naftaleno-1,4-diona **78** (1,0861g; 5mmol) em THF (10 mL) foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (0,6g de NaOH em 3,26 mL) gelada (0-5°C). Após agitação durante 15 minutos e arrefecimento a -5°C, cloreto de 4-metilbenzenossulfonila **83** (1,05g; 5,5 mmol) foi adicionado aos poucos, sendo a temperatura da reação mantida abaixo de 0°C. Terminada a adição, a mistura reacional foi mantida à temperatura de 15-20°C e permaneceu sob agitação por 3 dias. Então o produto obtido foi filtrado e excessivamente lavado com água destilada gelada, fornecendo um sólido de coloração laranja com 51% de rendimento e intervalo de fusão de 186-187°C.

IV $v_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹, ATR): 3381,5 (v NH), 1676,8 (v C=O), 1631,2 (v C=C conjugado), 1339,8 (v_{as} SO₂), 1175,8 (v_s SO₂), 1599,1 (δ NH), 1572,2 (v C-C aromático).

RMN ¹**H (400 MHz, DMSO-d₆)** δ **ppm:** 8,41 (dd, J = 7,6 e 0,9 Hz, 1H, H3 ou H6), 8,35

(dd, J = 7.6 e 0.9 Hz, 1H, H6 ou H3), 8,27 (td, J = 7.5 e 1.3 Hz, 1H, H1 ou H2), 8,18 (td, J = 7.5 e 1.3 Hz, 1H, H2 ou H1), 8,09 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H19 e H23), 7,88 (t, J = 6.1 Hz, 1H, NH), 7,64 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H20 e H22), 6,04 (s, 1H, H8), 4,61 (t, J = 5.0 Hz, 2H, CH₂O), 3,89 (dd, J = 10.9 e 5.0 Hz, 2H, CH₂NH), 2,48 (s, 3H, CH₃).

RMN ¹³**C** (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm: 181,82 (C10); 181,56 (C7); 148,22 (C18); 145,25 (C18); 135,22 (C1 ou C2); 133,26 (C5); 132,72 (C2 ou C1); 132,29 (C4); 130,71 (C23); 130,36 (C22 e C24); 128,10 (C21 e C25); 126,29 (C3 ou C6); 125,75 (C6 ou C3); 100.49 (C8); 67.67 (C15); 40,79 (C14); 21,14 (C26).

3.3.11 Síntese do metanossulfonato de 2-((1,4-dioxo-1,4-diidronaftaleno-2-il)amino)etila 84

A uma solução da 2-((2-hidroxietil)amino)naftaleno-1,4-diona **78** (0,8906g; 4,1mmol) em CH_2Cl_2 (11 mL) adicionou-se a trietilamina (1,14 mL; 8,2 mmol) e, em seguida, o cloreto de metanossulfonila **85** (382 μ L; 4,925 mmol). A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente durante 28h. Então o produto foi filtrado e lavado com água gelada, fornecendo um sólido laranja com rendimento de 85% e intervalo de fusão de 159,5-160°C.⁷³

IV v_{máx} (**cm-1, ATR):** 3314,9 (v NH), 3073,0 (v C-H aromático), 1680,9 (v C=O), 1358,1 (vas SO2), 1590,9 (δ NH), 1560,0 (v C-C aromático).

RMN ¹**H (400 MHz, DMSO-d₆)** δ **ppm**: 7,97 (dd, J = 7,6 e 0,8 Hz, 1H, H3 ou H6), 7,93 (dd, J = 7,6 e 0,8 Hz, 1H, H6 ou H3), 7,81 (td, J = 7,5 e 1,3 Hz, 1H, H1 ou H2), 7,72 (td, J = 7,5 e 1,3 Hz, 1H, H2 ou H1), 7,57 (t, J = 6,0 Hz, 1H, NH), 5,81 (s, 1H, H8), 4,36

(t, J = 5.3 Hz, 2H, CH₂O), 3.54 (dd, J = 11.3 e 5.3 Hz, 2H, CH₂NH), 3.17 (s, 3H, CH₃).

3.3.12 Síntese do 2,2'-((4,6-dimorfolino-1,3,5-triazin-2-il)azanediil)bis(etan-1-ol)

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, solubilizou-se a dietanolamina **87** (1 mmol, 96,5 μL) em 20 mL de acetonitrila sob agitação magnética e refluxo. Em seguida, adicionou-se a 4,4'-(6-cloro-1,3-triazina-2,4-diil)dimorfolina **75** (0,5 mmol, 0,1428 g) e a trietilamina (1 mmol, 140 μL). A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina. Após 44 h percebeu-se o completo consumo do material de partida limitante (**75**), então o conteúdo reacional foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada para se obter um sólido branco, que foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando como eluente a mistura 1Hex:1AcOEt com 5% de MeOH. O sólido foi obtido com 78% de rendimento e ponto de fusão de 185°C.

IV v_{máx} (cm⁻¹, ATR): 3365,6 (v OH); 2856,8 (v CH₂); 1536,2 (v C=N); 1255,7 (v C-N); 1110,1 (v C-O-C).

RMN ¹**H (400 MHz, DMSO-d₆)** δ **ppm**: 4,64 (t, J = 5,1 Hz, 2H, -OH); 3,59 (m, 8H, CH₂-N morfolina); 3,54 (m, 8H, CH₂-O morfolina); 3,51 (m, 8H, CH₂-O e CH₂-N dietanolamina).

RMN ¹³**C (101 MHz, DMSO-d₆) δ ppm**: 165,14 (C2, C4 e C6); 66,45 (C-O morfolina); 59,47 (C-N dietanolamina); 50,77 (C-OH dietanolamina); 43,68 (C-N morfolina).

ESI (+) FT-ICR MS: $[C_{15}H_{27}N_6O_4 + H]^+$ experimental = 355,20877 m/z; calculado =

355,20883 m/z (erro = 0,16 ppm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas químicas dos híbridos moleculares alvo foram racionalmente desenhadas de modo a conter pelo menos três dos quatro núcleos escolhidos, que possuem reconhecida atividade anticorrosiva a saber, os núcleos morfolínico, naftoquinônico, quinolínico e triazínico, a fim de avaliar o sinergismo promovido pela associação dos mesmos.

Os materiais de partida utilizados para a síntese dos híbridos **70**, **71** e **72** foram a lausona **5**, a 4,7-dicloroquinolina **77**, o cloreto cianúrico **47** e a morfolina **66** (Figura 25), todos comercialmente disponíveis.

Figura 25. Materiais de partida para a síntese dos híbridos moleculares 70, 71 e 72.

Vale ressaltar que o núcleo morfolínico foi escolhido por dois importantes motivos: além de possuir reconhecida atividade anticorrosiva, ele é responsável por aumentar a solubilidade dos derivados triazínicos, viabilizando a caracterização e avaliação inibidora de corrosão dos mesmos.⁷⁴

Após a síntese e avaliação da atividade anticorrosiva das moléculas-alvo propostas (Figura 23 - Objetivos), constatou-se que o composto **70**, constituído pelos núcleos morfolínico, triazínico e naftoquinônico apresentou a maior eficiência de inibição de corrosão em decorrência, possivelmente, do melhor sinergismo entre esses núcleos, especialmente entre a triazina e a naftoquinona, visto que os três compostos-alvo possuem morfolina em suas estruturas químicas. Assim, esforços foram feitos para a síntese de um derivado triazínico contendo mais de uma naftoquinona, com o intuito de verificar se o aumento da quantidade de naftoquinonas na molécula potencializa sua atividade anticorrosiva. Para a união desses núcleos, imaginou-se, em um primeiro momento, a conversão dos materiais de partida em

moléculas contendo hidroxilas e aminas terminais ou carboxilas, a fim de submetê-las à esterificação ou utilizá-las diretamente como nucleófilos em substituições nucleofílicas aromáticas.

Assim, os Resultados e Discussão deste trabalho encontram-se divididos em duas partes: Síntese dos Híbridos Moleculares e Avaliação da Atividade Anticorrosiva.

4.1 Síntese dos Híbridos Moleculares

A análise retrossintética para o híbrido **70**, contendo os núcleos morfolínico, naftoquinônico e triazínico é mostrada na Figura 26.

Figura 26. Análise retrossintética para preparação da substância 70.

Iniciou-se a síntese do composto **70** pela preparação da 2-metoxilausona **73**, seguindo a metodologia de Panichayupakaranant e Reanmongkol (2002).⁶³ Assim, a Lausona **5** foi reagida com metanol e ácido clorídrico sob refluxo (Figura 27).

Figura 27. Esquema reacional para a síntese do composto 73.

O espectro de infravermelho da 2-metoxilausona **73** (Figura 28) não apresentou banda larga entre 3500 e 3200 cm⁻¹, característica de hidroxila, presente somente na lausona, evidenciando, pelo menos a princípio, a transformação do material de partida. Em contrapartida, observou-se a presença das bandas em 1214 cm⁻¹ e 1044 cm⁻¹ referentes às deformações axiais de C-O-C da metoxila do produto.

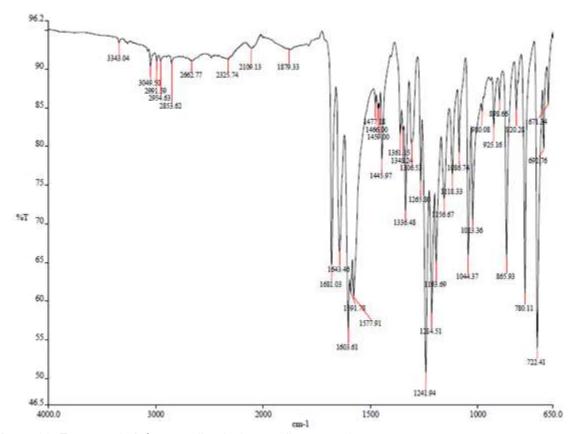


Figura 28. Espectro de Infravermelho da 2-metoxilausona 73.

O espectro de RMN de ¹H da 2-metoxilausona **73** (Figura 29) ratificou a sua formação, visto que apresentou um singleto em 3,92 ppm referente aos hidrogênios metílicos da metoxila, um singleto em 6,19 ppm referente ao hidrogênio H8 e dois multipletos, um em 8,12 ppm e o outro em 7,76 ppm, referentes aos hidrogênios H3 e H6, e, H1 e H2, respectivamente.

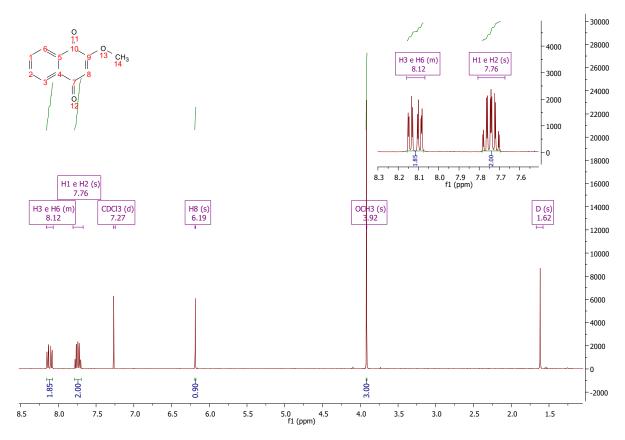


Figura 29. Espectro de RMN de ¹H da 2-metoxilausona 73.

O espectro de RMN de ¹³C da 2-metoxilausona mostrou um sinal na região alifática, em 56,40 ppm, referente ao carbono da metoxila, além de dez outros sinais na região aromática referentes aos carbonos da naftoquinona (Figura 30).

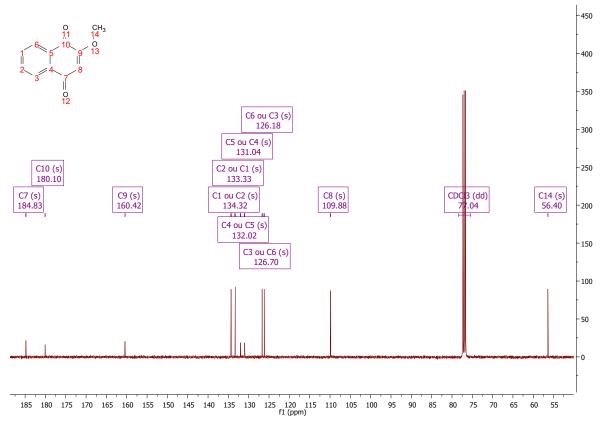


Figura 30. Espectro de RMN de ¹³C da 2-metoxilausona 73.

A partir da 2-metoxilausona, preparou-se a aminonaftoquinona **74** seguindo a metodologia descrita por Delarmelina, M. et al. (2015) (Figura 31).⁶⁴ Assim, reagiu-se a 2-metoxilausona com a 1,3-diaminopropano em metanol e na presença de trietilamina por 24 h para se obter um sólido alaranjado com rendimento de 71%.

Figura 31. Esquema reacional para a síntese do composto 74.

O mecanismo para a formação de **74** deve ser semelhante ao mecanismo recentemente proposto pelo nosso grupo de pesquisa (Figura 32),⁷⁵ no qual a reação ocorre em um único passo assíncrono envolvendo um processo de adição-eliminação que descreve uma S_N2 desacoplada, ou seja, com um passo e dois estágios, em que o segundo estágio (ruptura da ligação carbono - grupo de saída) ocorre com baixa ou nenhuma energia de ativação.

Figura 32. Mecanismo proposto para a síntese do composto 74.

No espectro de infravermelho do composto **74** (Figura 33), a presença das bandas 3354 cm⁻¹ e 1572 cm⁻¹ (deformação axial e angular, respectivamente) referentes a amina, juntamente com as bandas 2960 cm⁻¹ de deformação axial de metileno, 1669 cm⁻¹ e 1642 cm⁻¹ de deformação axial das carbonilas naftoquinônicas, 1603 cm⁻¹ de deformação da ligação C=C conjugada da naftoquinona e, finalmente, 1242 cm⁻¹ de deformação axial de C-N, permitem inferir que o composto **74** foi formado.

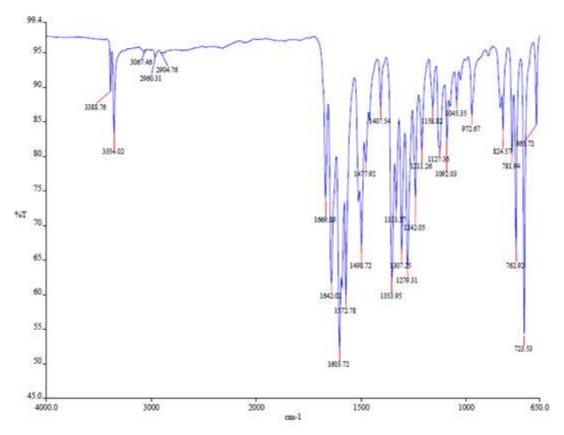


Figura 33. Espectro de Infravermelho do composto 74.

O espectro de RMN de ¹H deste composto corrobora para a confirmação de sua formação. A expansão da região aromática do espectro (Figura 34) apresenta, em 8,09 ppm e 8,03 ppm, multipletos referentes aos hidrogênios H3 e H6. Em 7,71 ppm e 7,60 ppm podem ser observados outros dois multipletos referentes aos hidrogênios H1 e H2. Em 5,72 ppm percebe-se um singleto característico do hidrogênio naftoquinônico H7. Por fim, em 6,82 ppm, tem-se um singleto alargado referente ao hidrogênio da amina ligada à naftoquinona.

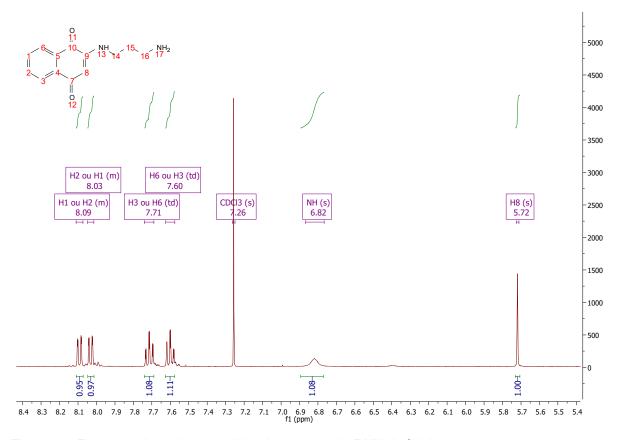


Figura 34. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 74.

A partir da expansão da região alifática (Figura 35) é possível perceber com clareza a presença de um duplo dubleto em 3,29 ppm, com J=12,5 Hz e 6,4 Hz, referente aos dois hidrogênios do metileno ligado ao nitrogênio da amina secundária. Em 2,90 ppm observa-se um tripleto, que acopla com o duplo dubleto em 3,29 ppm com J=6,4 Hz, referente aos hidrogênios do metileno ligado à amina primária. Finalmente, em 1,83 ppm tem-se um multipleto referente aos hidrogênios do metileno central da cadeia alifática.

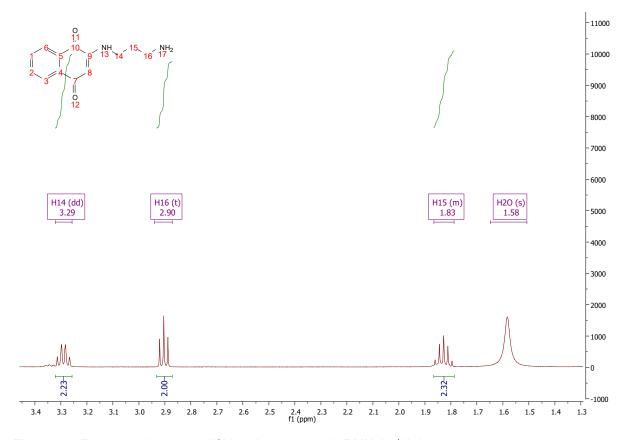


Figura 35. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 74.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **74** mostra, na região alifática, três sinais referentes aos carbonos metilênicos da 1,3-diaminopropano e, na região alifática, dez sinais referentes aos carbonos da naftoquinona (Figura 36).

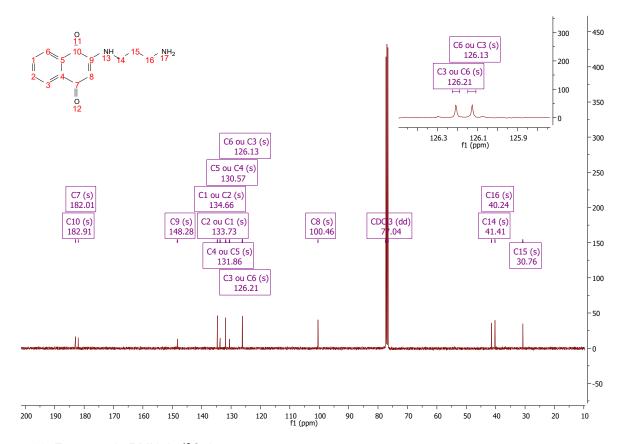


Figura 36. Espectro de RMN de ¹³C do composto 74.

Uma vez sintetizado o precursor **74** do composto **70**, partiu-se para a síntese do precursor **75**, que foi obtido mediante reação de substituição nuleofílica aromática (S_NAr) utilizando a morfolina como nucleófilo e o cloreto cianúrico **47** como eletrófilo (Figura 37).

Figura 37. Esquema reacional da síntese do composto 75.

O cloreto cianúrico (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) **47** é um dos reagentes mais utilizados quando se deseja obter um derivado 1,3,5-triazínico, uma vez que se trata de um ótimo reagente para reações de substituição nucleofílica aromática (S_NAr), por possuir três sítios eletrofílicos, viabilizando substituições múltiplas e diversificadas.

As substituições dos átomos de cloro são altamente seletivas e podem ser

controladas através da temperatura: a monossubstituição do átomo de cloro ocorre a temperaturas abaixo ou a 0°C, a dissubstituição ocorre à temperatura ambiente e, por fim, a trissubstituição ocorre, geralmente, acima de 60 °C.⁵⁰

Via de regra as reações de substituição nucleofílica aromática necessitam de condições extremas para se processarem, tais como bases fortes e altas temperaturas. Entretanto, as condições reacionais para a substituição nucleofílica aromática no cloreto cianúrico são mais brandas. Isso devido à maior capacidade eletrofílica do cloreto cianúrico em relação ao benzeno.

Essa maior capacidade eletrofílica pode ser devida ao efeito polar indutivo atrator de elétrons exercido pelos átomos de nitrogênio, presentes nas posições 1,3 e 5 no sistema aromático do núcleo triazínico, e pelos átomos de cloro ligados aos sítios eletrofílicos que auxiliam fortemente na estabilização do complexo Meisenheimer formado como intermediário na reação. Ademais, a presença desses heteroátomos, mais eletronegativos que o carbono, pode contribuir para reduzir os níveis energéticos dos orbitais de fronteira aceptores de elétrons, LUMO, e assim aumentar a eletrofilicidade do cloreto cianúrico, o que torna possível, por exemplo, que a primeira substituição ocorra prontamente mesmo a temperaturas baixas.

Mecanisticamente pode-se inferir que a primeira substituição, assim como as demais, é mais fácil no cloreto cianúrico do que no benzeno devido à formação intermediário de adição-eliminação ressonante – complexo Meisenheimer (Figura 38), no qual as cargas negativas formadas são estabilizadas pelos átomos de nitrogênio nas posições 1,3 e 5 do núcleo aromático e pelos átomos de cloro adjacentes.

Figura 38. Mecanismo da reação de substituição nucleofílica aromática no cloreto cianúrico.

Entretanto, conforme os átomos de cloro são substituídos por diferentes nucleófilos, a substituição posterior requer condições mais energéticas para acontecer. Isso porque além da remoção de átomos eletronegativos (cloro), há a entrada de átomos que aumentam a densidade eletrônica do núcleo triazínico, via de regra, pela conjugação dos pares de elétrons não ligantes do átomo nucleofílico. A diminuição da capacidade do núcleo triazínico sofrer SNAr após a entrada do primeiro nucleófilo está diretamente relacionada com a diminuição da estabilidade do intermediário (complexo Meisenheimer) e subsequente aumento das respectivas energias de ativação, visto que esta reação é cineticamente controlada (Figura 39).

Figura 39. Decréscimo da velocidade da reação à medida que se substitui o átomo de cloro por nucleófilos com par de elétrons n.

Posto isto, partiu-se então para a síntese do composto **75** (produto de dissubstituição da morfolina no cloreto cianúrico) reagiram-se dois equivalentes de morfolina com um equivalente do cloreto cianúrico em acetona, gelo triturado e na presença de trietilamina, seguindo a metodologia descrita por Venkatesan et al. (Figura 37).⁶⁵ O produto foi obtido como um sólido branco com 55% de rendimento.

O espectro de infravermelho deste composto (Figura 40) exibe uma banda em 2851,5 cm⁻¹ referente aos metilenos das morfolinas, em 1541 cm⁻¹ referente à deformação axial de C=N do anel triazínico, em 1248 cm⁻¹ relativa à deformação axial de C-N; em 1109 cm⁻¹ referente à deformação axial de C-O-C e em 856 cm⁻¹ relativa à deformação axial de C-CI.

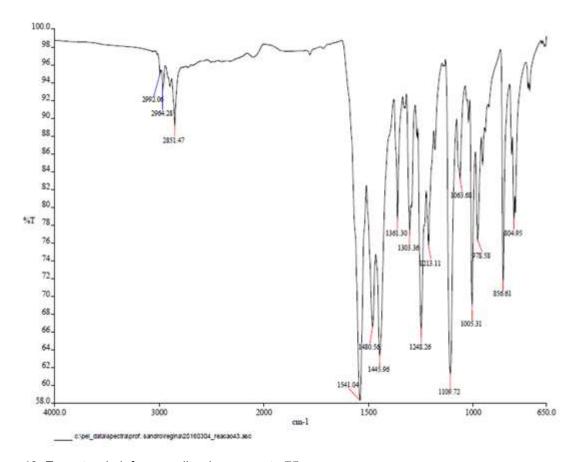


Figura 40. Espectro de infravermelho do composto 75.

No espectro de RMN de ¹H (Figura 41), os multipletos em 3,60 ppm e 3,54 ppm indicam a presença dos metilenos vizinhos ao átomo de nitrogênio (-CH₂N) e vizinhos ao átomo de oxigênio (-CH₂O), respectivamente, do anel morfolínico.

Por sua vez, o espectro de RMN de ¹³C (Figura 42) apresentou na região aromática dois sinais referentes aos carbonos do anel triazínico, um em 169,65 ppm referente ao carbono ligado ao átomo de cloro e outro em 164,44 ppm referente aos carbonos ligados às morfolinas. Na região alifática foi possível perceber a presença de um sinal mais desblindado, em 66,76 ppm, referente aos carbonos ligados aos oxigênios das morfolinas e outro em 43,83 ppm referente aos carbonos ligados aos nitrogênios das morfolinas.

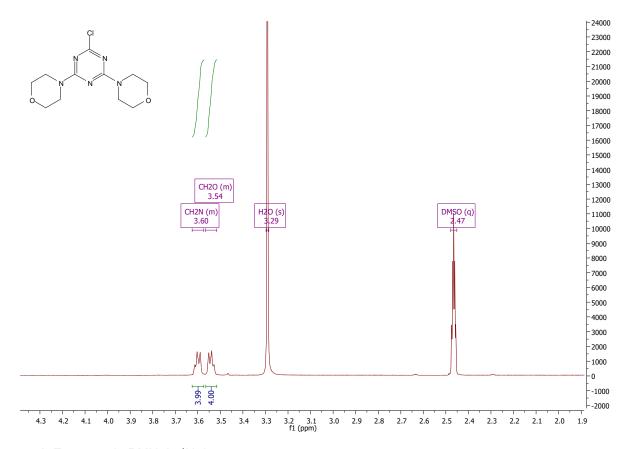


Figura 41. Espectro de RMN de ¹H do composto 75.

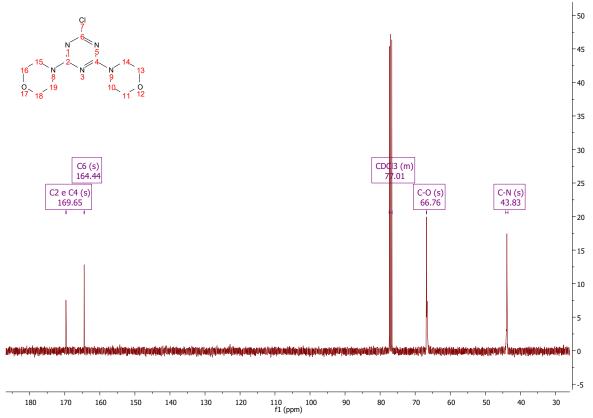


Figura 42. Espectro de RMN de ¹³C do composto 75.

O espectro de massas do produto (Figura 43) confirma sua fórmula molecular e massa esperada através do pico com relação massa/carga de 286,10682 m/z, referente ao composto **75** protonado $[C_{11}H_{16}CIN_5O_2 + H]^+$ (valor calculado = 286,10653 m/z; err = -1,02 ppm).

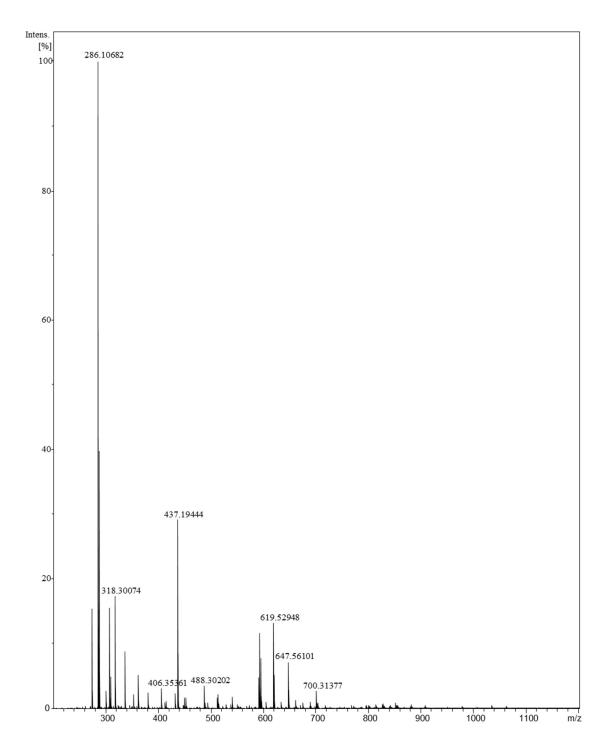


Figura 43. Espectro de massas do comporto 75.

Adotando-se a mesma metodologia para obtenção do composto **75**, porém prolongando-se o tempo reacional, obteve-se a molécula-alvo **72** (produto de trissubstituição) já descrita na literatura, 66-68 com rendimento de 32%, também na forma de um sólido branco (Figura 44).

Figura 44. Esquema reacional da síntese do composto 72.

O espectro de infravermelho deste composto (Figura 45) mostrou-se, como esperado, bastante semelhante ao espectro do composto **75**, tonando-se impossível diferenciá-los apenas a partir do infravermelho. Nele foi possível observar uma banda em 2852,7 cm⁻¹ referente aos metilenos das morfolinas, em 1539,6 cm⁻¹ referente à deformação axial de C=N do anel triazínico, em 1249,4 cm⁻¹ relativa à deformação axial de C-N e em 1107,9 cm⁻¹ referente à deformação axial de C-O-C.

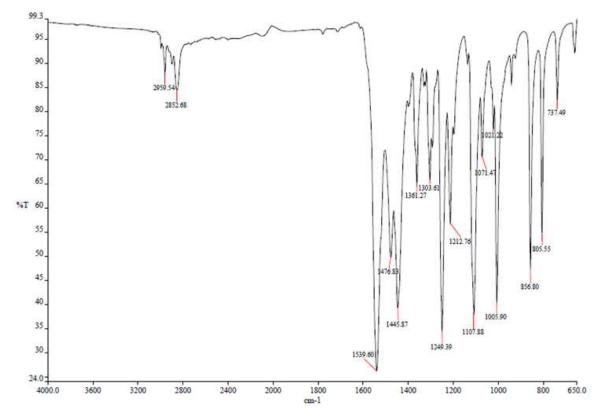


Figura 45. Espectro de Infravermelho do composto 72.

Dada a simetria do composto **72**, seu espectro de RMN de ¹H (Figura 46) também apresentou os mesmos sinais do composto **75**, em 3,73 ppm referente aos hidrogênios dos metilenos próximos ao nitrogênio das morfolinas e em 3,69 ppm referente aos hidrogênios dos metilenos próximos ao oxigênio das morfolinas.

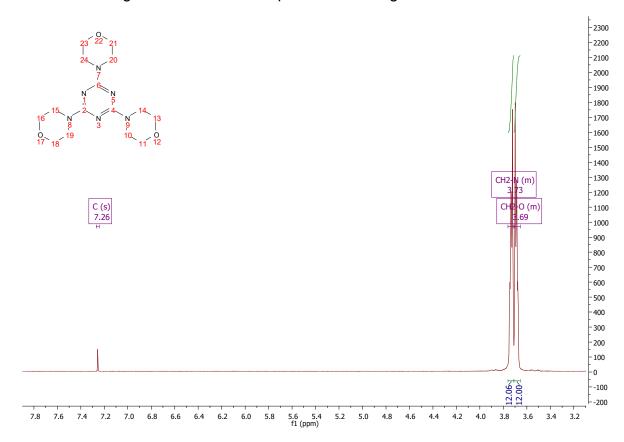


Figura 46. Espectro de RMN de ¹H do composto 72.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **72** (Figura 47), por sua vez, diferente do espectro de carbono do composto **75**, apresentou apenas um sinal na região aromática (165,12 ppm) referente aos três carbonos do anel triazínico, devido a simetria da molécula, como mencionado anteriormente.

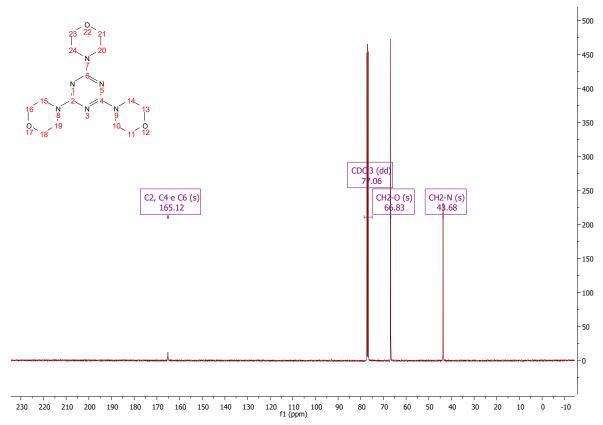


Figura 47. Espectro de RMN de ¹³C do composto 72.

Por fim, a estrutura química de **72** pode ser confirmada, sem dúvida alguma, mediante análise de espectrometria de massas (Figura 48). O espectro apresentou um único pico com relação massa/carga 337,19812 m/z referente ao composto protonado $[C_{15}H_{24}N_6O_3 + H]^+$ (valor calculado = 337,19827 m/z; erro = 0,42 ppm).

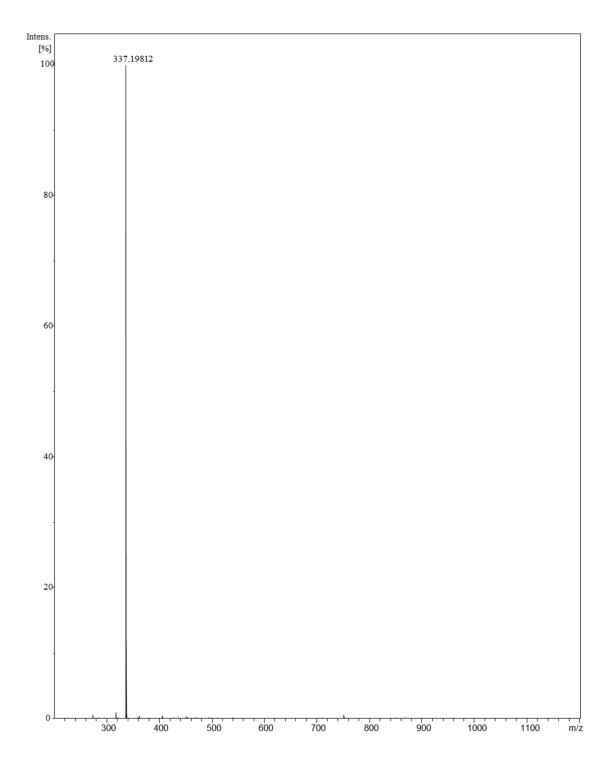


Figura 48. Espectro de massas do composto 72.

De posse dos precursores **74** e **75**, devidamente caracterizados, partiu-se então para a síntese da molécula-alvo **70** propriamente dita. Assim, realizou-se uma reação de substituição nucleofílica aromática entre o composto **75** e a aminonaftoquinona **74**, em acetonitrila sob refluxo e na presença de trietilamina (Figura 49). O produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de

34%.

2-((3-((4,6-dimorfolino-1,3,5triazin-2-il)amino)propil)amino) naftaleno-1,4-diona

Figura 49. Esquema reacional da síntese do composto 70.

O espectro de infravermelho do composto **70** (Figura 50) apresentou bandas de absorção em 3377 cm⁻¹ (deformação axial de NH), 2952 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de CH₂), 2853 cm⁻¹ (deformação axial simétrica de CH₂), 1681 cm⁻¹ (C=O), 1605 cm⁻¹ (deformação axial C=C conjugado), 1548 cm⁻¹ (deformação axial C=N), 1251 cm⁻¹ (deformação axial C-N); 1105 cm⁻¹ (deformação axial C-O-C).

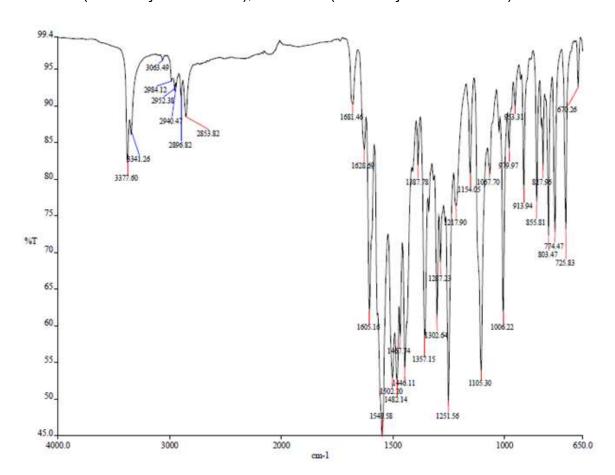


Figura 50. Espectro de infravermelho do composto 70.

O espectro de RMN de 1 H do composto **70** evidenciou a presença do núcleo naftoquinônico mediante os sinais característicos na região aromática do espectro (Figura 51), a saber: em 7,95 ppm e 7,90 ppm tem-se dois dubletos, ambos com J = 7,6 Hz, referente aos hidrogênios H28 e H31. Em 7,79 ppm e 7,69 ppm, observam-se dois tripletos, ambos com J = 7,5 Hz, referentes aos hidrogênios H29 e H30. Os tripletos em 7,52 ppm (J = 6,1 Hz) e 6,83 ppm (J = 5,9 Hz) referem-se aos hidrogênios lábeis ligados aos átomos de nitrogênio da diamina (-NH) e, por fim, o singleto em 5,63 ppm refere-se ao hidrogênio H25.

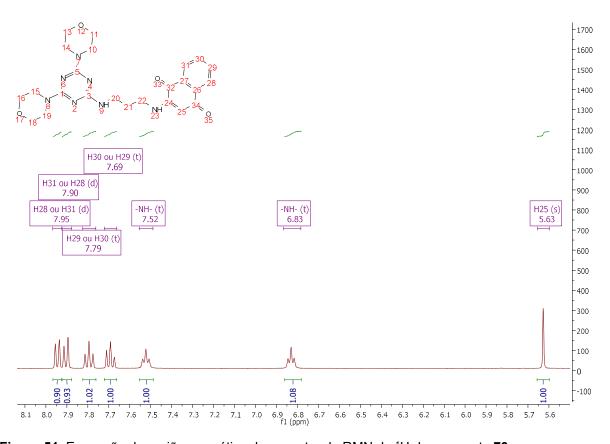


Figura 51. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **70**.

A expansão da região alifática (Figura 52) exibe um multipleto em 3,42 ppm referente aos hidrogênios morfolínicos (16 hidrogênios), um multipleto em 3,21 ppm referente aos hidrogênios metilênicos H20 e H22 e, um multipleto em 1,75 ppm referente aos dois hidrogênios H21.

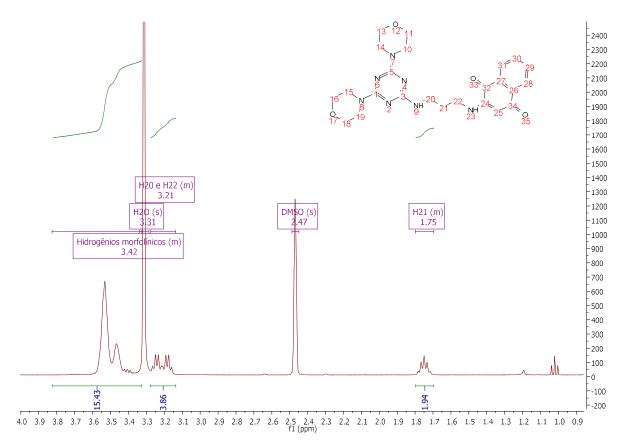


Figura 52. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 70.

No espectro de RMN de ¹³C do composto **70** (Figura 53), pode-se observar, na região aromática, a presença de dez sinais referentes aos carbonos da naftoquinona e dois sinais relativos aos carbonos triazínicos: o sinal em 166,15 ppm dos carbonos ligados as morfolina e o sinal em 165,13 ppm do carbono ligado a aminonaftoquinona. Já na região alifática, pode-se observar em 66,45 ppm o sinal referente aos carbonos morfolínicos ligados ao oxigênio, em 43,60 ppm o sinal referente aos carbonos morfolínicos ligados ao nitrogênio, em 38,05 ppm o sinal referente aos carbonos metilênicos 20 e 22 e em 27,85 ppm o sinal referente ao carbono metilênico 21.

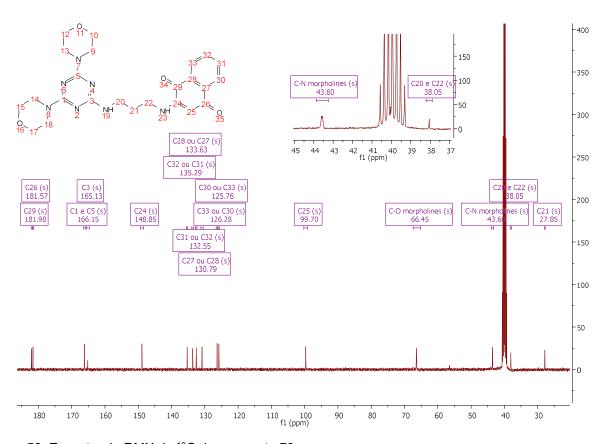


Figura 53. Espectro de RMN de ¹³C do composto 70.

Por fim, o espectro de massas de **70** (Figura 54) foi obtido pelo método de ionização por elétron-spray em modo positivo [ESI-(+)], e permitiu concluir de maneira inequívoca a estrutura do produto, que é inédito. Com relação massa/carga 480,23549 m/z tem-se o pico do íon molecular de fórmula [C₂₄H₂₉N₇O₄ + H]⁺ (valor calculado = 480,23538 m/z; erro = -0,23 ppm). Em 959,46450 m/z, verifica-se o pico referente ao dímero protonado [C₄₈H₅₈N₁₄O₈ + H]⁺ (valor calculado = 959,46348 m/z; err = -1,06 ppm).

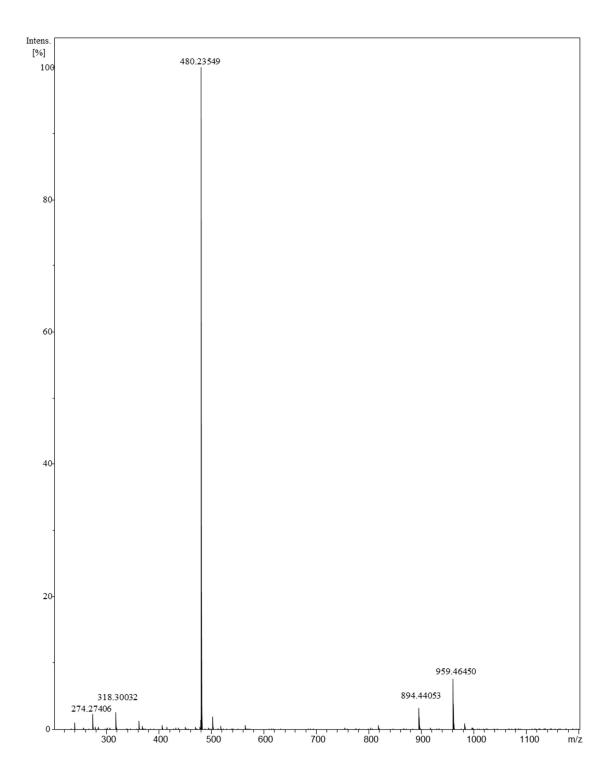


Figura 54. Espectro de massas do composto 70.

A análise retrossintética para a síntese do híbrido molecular **2**, contendo os núcleos morfolínico, quinolínico e triazínico é mostrada na Figura 55.

CI
$$+$$
 2 $+$ 2 $+$ 2 $+$ 2 $+$ 2 $+$ 3 $+$ 4,7-dicloroquinolina $+$ 77 $+$ 4,7-dicloroquinolina $+$ 77 $+$ 4,7-dicloroquinolina $+$ 77 $+$ 1.3-diaminopropano $+$ 1.3-diam

Figura 55. Análise retrossintética para preparação da substância 71.

Para a síntese da molécula-alvo **71**, primeiro preparou-se a aminoquinolina **76** mediante SNAr entre a 4,7-dicloroquinolina e a 1,3-diaminopropano (Figura 56), seguindo o experimental descrito por Carmo et al.⁶⁹ O produto foi obtido como um sólido branco, com 74% de rendimento, entretanto não foi possível purificá-lo devido à sua baixa solubilidade nos solventes orgânicos testados.

$$\begin{array}{c} CI \\ H_2N \\ \hline \\ NH_2 \\ \hline \\ 80^{\circ}C - 100^{\circ}C \\ \hline \\ 1h \\ \hline \\ 76 \\ \hline \\ 4,7-dicloroquinolina \\ \hline \\ N^1-(7-cloroquinolin-4-il)propano-\\ \hline \\ 1,3-diamina \\ \end{array}$$

Figura 56. Esquema reacional da síntese do composto 76.

O espectro de infravermelho de **76** (Figura 57) revelou a presença das bandas em 3258 cm⁻¹ (deformação axial de NH), 2936 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de CH₂), 2865 cm⁻¹ (deformação axial simétrica de CH₂), 1579 cm⁻¹ (deformação angular NH), 1540 cm⁻¹ (deformação axial de C=N); 852 cm⁻¹ (deformação axial C-CI).

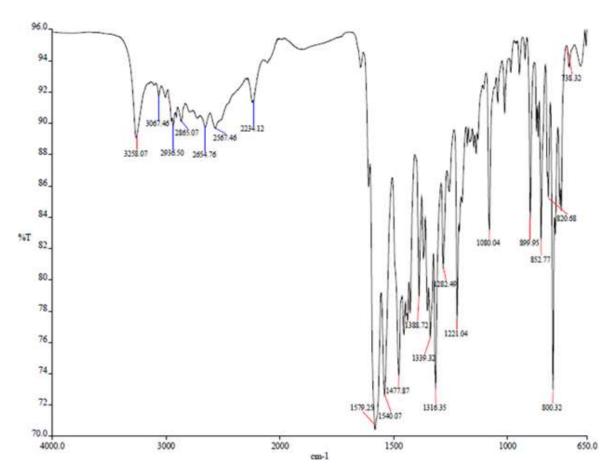


Figura 57. Espectro de infravermelho do composto 76.

A análise do espectro de RMN de 1 H confirma a formação do composto **76**. Na expansão da região aromática do espectro (Figura 58), nota-se um dubleto em 8,40 ppm, com J = 5,4 Hz, referente ao hidrogênio H8, acoplando com o hidrogênio H9, que aparece também na forma de um dubleto em 6,59 ppm. Em 8,18 ppm observa-se um dubleto referente ao hidrogênio H6, que acopla com o hidrogênio H1 (duplo dubleto em 7,46 ppm com constante de acoplamento de 9,0 Hz. Em 7,80 ppm tem-se um dubleto referente ao hidrogênio H3 que também acopla com o hidrogênio H1 com constante de acoplamento de 2,2 Hz.

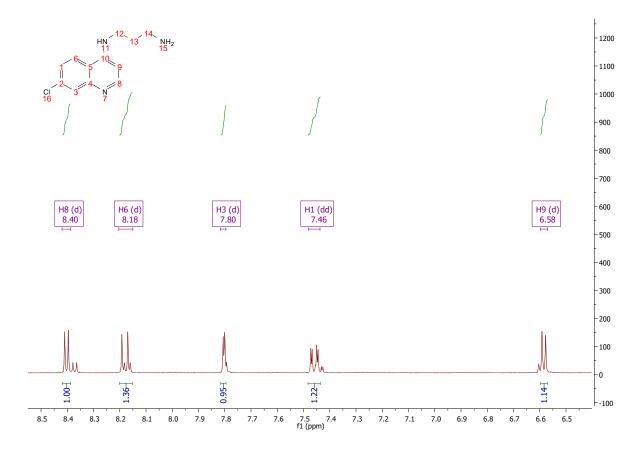


Figura 58. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 76.

A expansão da região alifática ilustrada na Figura 59, exibe em 3,44 ppm um tripleto referente aos dois hidrogênio ligados ao carbono C12, que acoplam com os dois hidrogênios ligados ao carbono C14, em 2,81 ppm (tripleto), com J = 7,0 Hz. Em 1,90 ppm existe ainda um multipleto referente aos hidrogênios ligados ao carbono C13. Esses sinais comprovam a presença da 1,3-diaminopropano no composto **76**.

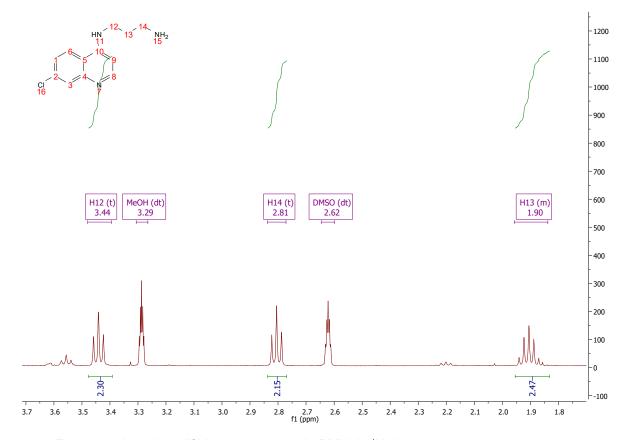


Figura 59. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 76.

No espectro de RMN de ¹³C desse composto (Figura 60), foi possível verificar na região aromática a presença de nove sinais referentes aos carbonos da quinolina e três sinais, na região alifática, referentes aos carbonos da cadeia alquílica, o que corroborou para comprovar a formação de **76**.

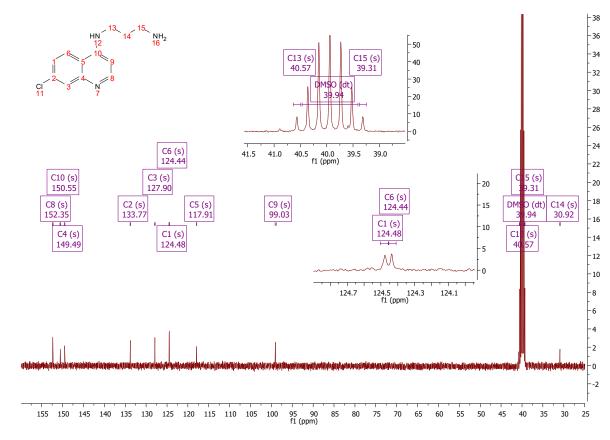


Figura 60. Espectro de RMN de ¹³C do composto 76.

Com a estrutura da aminoquinolina **76** confirmada, partiu-se finalmente para a síntese da molécula-alvo **71**. Assim, reagiu-se o intermediário **75**, derivado do cloreto cianúrico, com a aminoquinolina em acetonitrila sob refluxo e na presença de trietilamina (Figura 61).⁷⁰ A reação (S_NAr) foi acompanhada por cromatografia em camada fina e após 16h decidiu-se filtrar o precipitado formado durante a reação. O produto foi obtido na forma de um sólido branco com rendimento de 35%.

Figura 61. Esquema reacional da síntese do composto 71.

O espectro de infravermelho desse composto (Figura 62) evidencia as bandas em 3360 cm⁻¹ (deformação axial de NH), 2965 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de metileno), 2682 cm⁻¹ (deformação axial simétrica de metileno), 1546 cm⁻¹ (deformação axial de C=N), 1250 cm⁻¹ (deformação axial de C-N), 1108 cm⁻¹ (deformação axial C-CI).

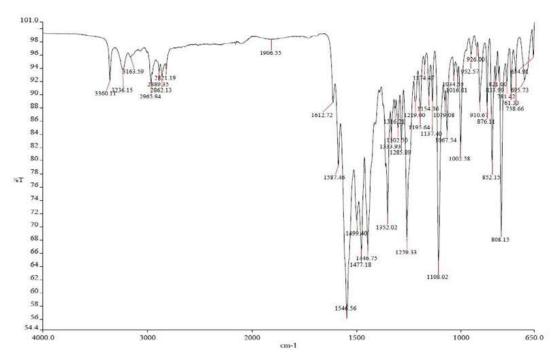


Figura 62. Espectro de infravermelho do composto 71.

A expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **71** (Figura 63) evidencia a presença do núcleo quinolínico por meio dos sinais característicos em 8,34 ppm dubleto com J = 5,3 Hz referente ao hidrogênio H26, que acopla com o dubleto em 6,41 ppm relativo ao hidrogênio H25. Em 8,21 ppm, observase um dubleto, relativo ao hidrogênio H33, que acopla com o duplo dubleto em 7,41 ppm, referente ao hidrogênio H32, com constante de acoplamento 9,0 Hz. Este último sinal acopla também o com o dubleto em 7,74 ppm, referente ao hidrogênio H30, com constante de acoplamento 1,4 Hz. Em 7,29 ppm (J = 5,3 Hz) e 6,86 ppm (J = 5,8 Hz) aparecem ainda dois tripletos que podem ser atribuídos aos hidrogênios das aminas (-NH).

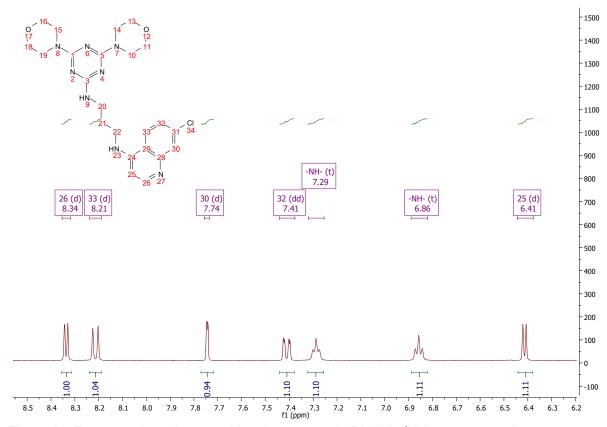


Figura 63. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 71.

Na expansão da região alifática (Figura 64), por sua vez, é possível confirmar a presença das morfolinas pela presença do multipleto em 3,45 ppm, referente aos 16 hidrogênios morfolínicos. Os multipletos em 3,27 ppm e 1,83 ppm são relativos aos hidrogênios dos metilenos vizinhos aos átomos de nitrogênio e ao metileno central 21, respectivamente.

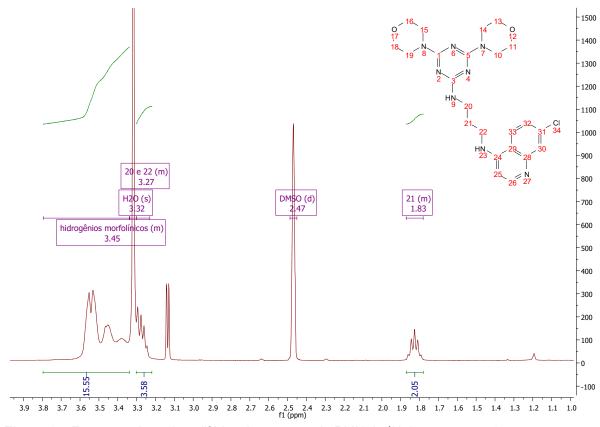


Figura 64. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 72.

No espectro de RMN de ¹³C do composto **71** (Figura 65) pode-se observar, na região aromática, a presença dos sinais referentes aos carbonos da quinolina e dos sinais relativos aos carbonos triazínicos (um em 166,14 ppm pertencente aos carbonos ligados as morfolinas e outro em 165,14 ppm referente carbono ligado a aminoquinolina). Na região alifática, pode-se ainda verificar em 66,47 ppm o sinal referente aos carbonos morfolínicos ligados ao oxigênio, em 43,54 ppm o sinal referente aos carbonos morfolínicos ligados ao nitrogênio, em 38,37 ppm o sinal referente aos carbonos metilênicos 20 e 22 e em 28,34 ppm o sinal referente ao carbono metilênico 21.

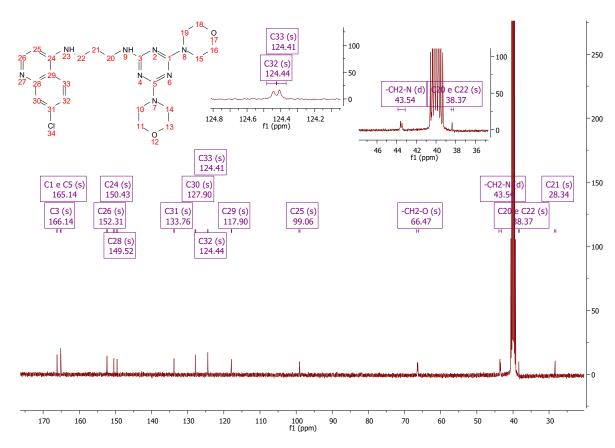


Figura 65. Espectro de RMN de ¹³C do composto 71.

Finalmente, no espectro de massas (Figura 66) identificou-se o pico do íon molecular com relação massa/carga de 485,21776 m/z, cuja fórmula é [C₂₃H₂₉CIN₈O₂ + H]⁺, com valor calculado de 485,21748 m/z e erro de -0,58 ppm. Tal resultado comprova a formação da molécula-alvo **71**.

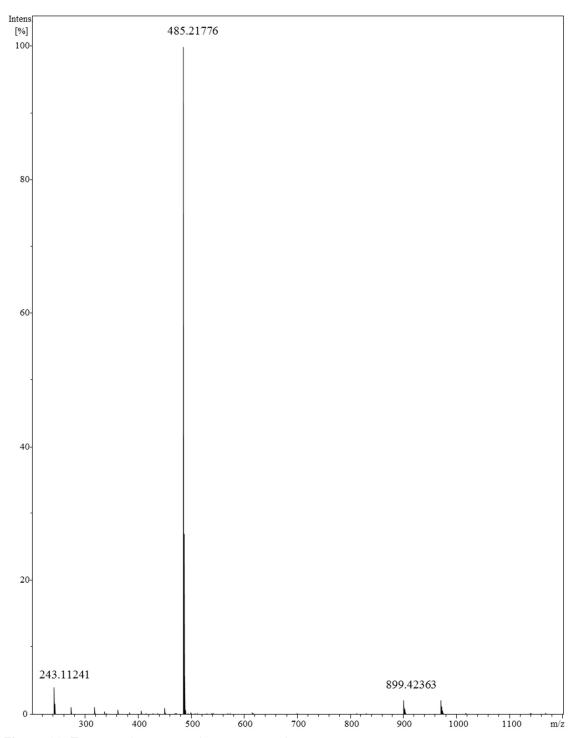


Figura 66. Espectro de massas do composto 71.

4.1.1 Tentativas de síntese de um derivado triazínico com mais de uma naftoquinona

A primeira estrutura química racionalizada de modo a conter o núcleo triazínico associado a mais de um núcleo naftoquinônico, a fim de se verificar se o aumento da quantidade de naftoquinonas na molécula potencializa sua atividade anticorrosiva ou

não, foi a estrutura do composto **88**. Uma possível análise retrossintética para esse composto é mostrada na Figura 67.

Figura 67. Análise retrossintética para preparação da substância 88.

A síntese do composto **88** foi iniciada pela preparação do precursor **81** utilizando a metodologia de Yoo e colaboradores (2013)⁷². O composto **81** pode então ser obtido mediante uma reação de Substituição Nucleofílica Aromática (SNAr) entre a 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloreto cianúrico **47**) – eletrófilo da reação – e o ácido paminobenzóico **80** – nucleófilo da reação – conforme mostra a Figura 68.

CI N CI
$$\frac{NH_2}{47 \text{ CI}}$$
 1. NaOH, H_2O $\frac{5^{\circ}\text{C-}100^{\circ}\text{C}}{2. \text{ HCI(aq)}}$ $\frac{1}{47 \text{ CI}}$ 81 $\frac{2,4,6\text{-tricloro-}1,3,5\text{-triazina}}{30 \text{ acid p-aminobenzóico}}$

ácido 4,4',4"-((1,3,5-triazina-2,4,6-triil) tris(azanediil))tribenzóico

Figura 68. Esquema reacional para a síntese do composto 81.

Reagiram-se três equivalentes do ácido p-aminobenzóico com um equivalente de cloreto cianúrico em meio aquoso. Ao fim da primeira etapa dessa reação (condição reacional 1) nenhum sólido foi observado, visto que o meio reacional se encontrava fortemente básico, logo, o produto apresentava-se na forma de tricarboxilato, que é completamente solúvel em meio aquoso. Com a adição de ácido clorídrico até pH=3, o tricarboxilato foi protonado dando origem ao triácido 81 almejado, o qual precipitou no meio reacional e foi, em seguida, filtrado. O produto foi obtido na forma de um sólido bege, com 96% de rendimento e não fundiu até 280°C.

Análises de cromatografia em camada fina permitiram observar o consumo dos materiais de partida e, portanto, o término da reação. A confirmação da estrutura do composto obtido foi feita mediante análises de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e espectrometria de massas.

O espectro de infravermelho (Figura 69) do composto revelou uma banda larga, característica de hidroxila de carboxila entre 3500,0 cm⁻¹ e 2050,0 cm⁻¹, uma banda em 1685,8 cm⁻¹ referente à carbonila de ácido carboxílico aromático, além de outras bandas significativas como em 1237,0 cm⁻¹ (C-O de carboxilas) e 1563,5 cm⁻¹ (referente à deformação axial C=N). Algumas bandas igualmente importantes apareceram em regiões congestionadas ou ainda sobrepostas a outras bandas. Àquelas localizadas na região acima de 3100 cm⁻¹, por exemplo, são típicas de NH. Entre 1200,0 cm⁻¹ e 1020,0 cm⁻¹, existem bandas típicas de C-N.

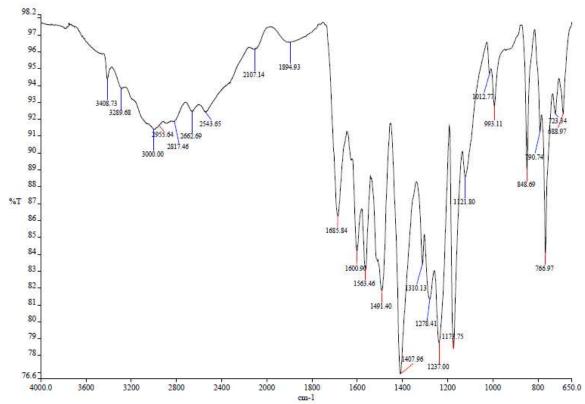


Figura 69. Espectro de infravermelho do composto 81.

No espectro de RMN de ¹H desse composto (Figura 70), foi observado um singleto em 9,80 ppm referente aos três hidrogênios das carboxilas. Também foi observado um dubleto em 7,97 ppm com constante de acoplamento igual a 8,8 Hz, integrando para 6 hidrogênios, referente aos hidrogênios *orto* às carboxilas, que acopla com o dubleto em 7,88 ppm, referente aos seis hidrogênios meta às carboxilas.

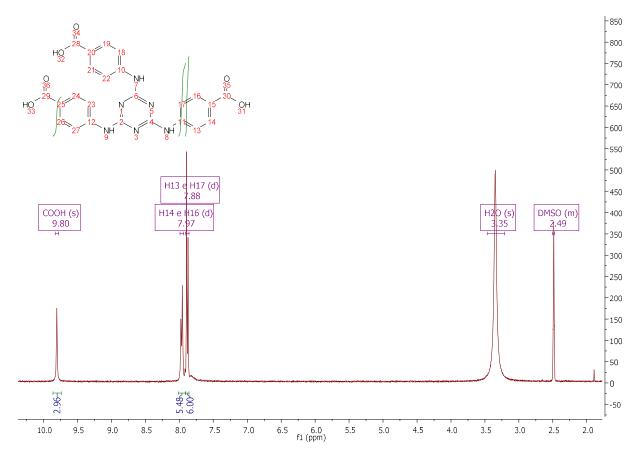


Figura 70. Espectro de RMN de ¹H do composto 81.

No espectro de RMN de ¹³C (Figura 71), foram observados seis sinais na região aromática, referentes aos carbonos dos anéis aromáticos dos ácidos e do anel triazínico. Os carbonos das carboxilas possivelmente tiveram intensidade tão pequena que foram confundidos com ruídos. A indiferenciação dos carbonos do anel triazínico, que apareceram num único sinal em 164,39 ppm, confirmou a trissubstituição do cloreto cianúrico pelo ácido p-aminobenzóico.

O espectro de massas de **81** (Figura 72) corroborou para a comprovação de sua formação por meio do aparecimento dos picos com relação massa/carga de 485,12125 m/z, referente ao composto **81** com apenas uma das caboxilas desprotonada [C24H17N6O6]⁻ (calculado = 485,12151 m/z; erro = 0,53 ppm), e 507,10321 m/z, referente ao composto **81** com duas carboxilas desprotonadas, sendo uma delas acompanhada do sódio como contra-íon [C24H16N6NaO6]⁻ (calculado = 507,10345 m/z; erro = 0,47 ppm). Vale ressaltar que, devido à baixa solubilidade de **81** nos solventes orgânicos normalmente utilizados na análise de espectrometria de massas, este teve de ser analisado na forma de sal em metanol.

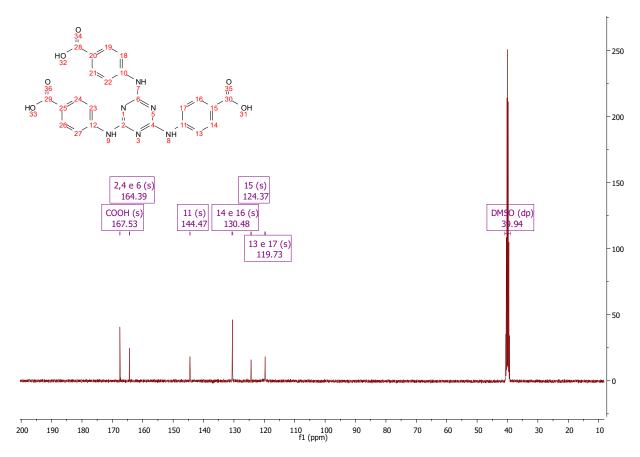


Figura 71. Espectro de RMN de ¹³C do composto 81.

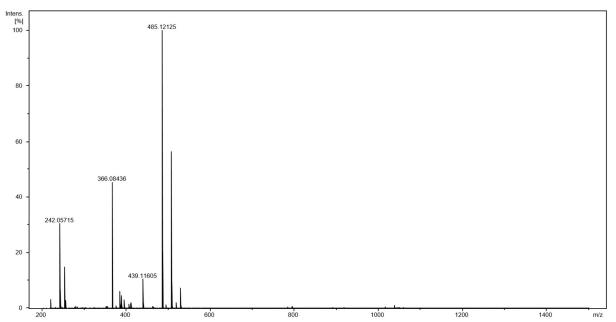


Figura 72. Espectro de massas do composto 81.

O segundo precursor da molécula-alvo **88**, o composto **78**, foi preparado a partir da 2-metoxilausona seguindo a metodologia desenvolvida em nosso laboratório por Delarmelina (Figura 73).⁶⁴ Assim, reagiu-se a 2-metoxilausona com o 2-aminoetanol

em metanol e na presença de trietilamina por 51 h para se obter um sólido vermelho em 27% de rendimento e com intervalo de fusão de 160-161°C (lit.: 156-157°C).

Figura 73. Esquema reacional da síntese do composto 78.

O espectro de infravermelho do produto (Figura 74) revelou em 3338,9 cm⁻¹ e 1551,2 cm⁻¹ bandas referentes às deformações axial e angular, respectivamente, de NH. Também foram observadas em 3058,2 cm⁻¹ uma banda referente à deformação axial de CH aromático, em 2912,7 cm⁻¹ uma banda referente aos metilenos da cadeia alquílica ligada à naftoquinonas, em 1673,3 cm⁻¹ uma banda típica de carbonila de naftoquinonas, em 1219,4 cm⁻¹ uma banda referente à deformação axial da ligação C-N e, por fim, em 1071,0 cm⁻¹ uma banda referente à deformação axial de C-OH.

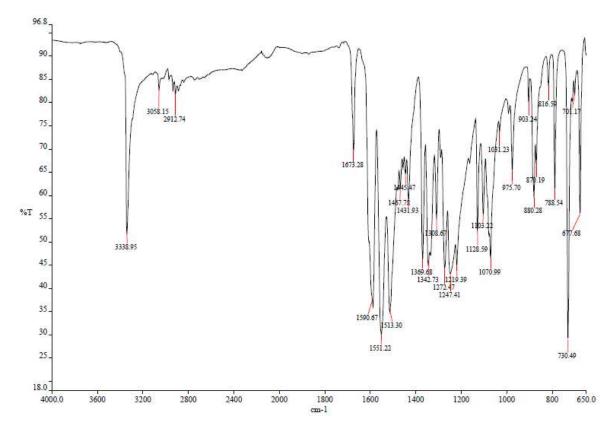


Figura 74. Espectro de infravermelho do composto 78.

Na região alifática do espectro de RMN de ¹H do aminoálcool naftoquinônico

(Figura 75) pode-se observar o aparecimento dos sinais em 3,92 ppm e 3,38 ppm, ambos integrando para dois átomos de hidrogênio, referentes aos metilenos do 2-aminoetanol, evidenciando a sua incorporação na naftoquinonas.

Na região aromática do espectro (Figura 75) pode-se perceber o aparecimento dos sinais típicos da naftoquinonas, a saber: os duplos dubletos em 8,08 ppm e 8,03 ppm, referentes aos hidrogênios H3 e H6, os triplos dubletos em 7,72 ppm e 7,61 ppm referentes aos hidrogênios H1 e H2, o singleto em 5,80 ppm característico do hidrogênio 8 e, por fim, o singleto alargado em 6,26 ppm referente ao hidrogênio lábil ligado ao nitrogênio. Todos esses sinais integraram para 1 átomo de hidrogênio.

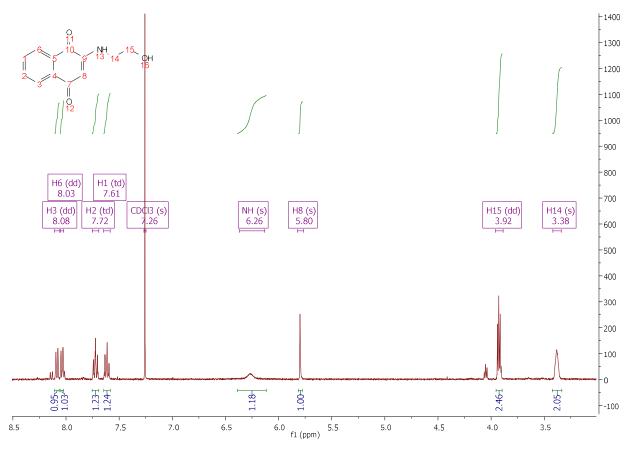


Figura 75. Espectro de RMN de ¹H do composto 78.

De posse dos precursores **81** e **78**, deu-se início às tentativas de esterificação do triácido **81** com o aminoálcool naftoquinônico **78**, a fim de se obter o híbrido molecular alvo **88**. Primeiro tentou-se realizar uma esterificação catalisada por ácido ptoluenossulfônico (30 mol%), usando tolueno como solvente, sob refluxo e destilação azeotrópica de água, utilizando um Dean-Stark (Figura 76). O Dean-Stark permite remover a água formada como subproduto da reação por meio da sua destilação junto com o tolueno (mistura azeotrópica). Assim, pelo princípio de Le Chatelier, o equilíbrio

da reação é deslocado no sentido da formação dos produtos, aumentando o rendimento da reação. Contudo, não se observou a formação de produto algum, mesmo após um dia de reação. Isso provavelmente foi devido à pouquíssima solubilidade do triácido **81** em tolueno, deixando o meio reacional heterogêneo, o que prejudica o processo reacional.

Figura 76. Esquema reacional da tentativa de esterificação do triácido **81** com o aminoálcool naftoquinônico **78** sob catálise ácida.

Diante do resultado negativo da primeira tentativa de esterificação decidiu-se partir para outra metodologia, sendo eleita a metodologia de esterificação de Steglich, catalisada por ácido de Lewis (CeCl₃.7H₂O, 10 mol%), que foi desenvolvida em nosso laboratório por Gilles (2015).⁷⁷ Assim, reagiu-se inicialmente o triácido **81** com diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) para formar o anidrido do ácido, o qual tem sua eletrofilicidade aumentada devido à complexação de suas carbonilas com o ácido de Lewis e, em seguida, é atacado nucleofilicamente pelo álcool **78** em uma das carbonilas, eliminando como grupo de saída um ânion carboxilato (altamente estabilizado por ressonância) e dando origem ao éster de interesse. A Figura 77 mostra uma proposta mecanística para a esterificação de Steglich modificada pela adição de CeCl₃.7H₂O entre um ácido e um álcool genéricos.

Figura 77. Proposta mecanística para a esterificação de Steglich modificada pela adição de CeCl3.7H2O entre um ácido e um álcool genéricos.

Essa metodologia foi realizada em dois solventes distintos: THF e uma mistura DMSO/DMF (3:1) (Figura 78). Em THF, observou-se novamente o problema da baixa solubilidade do triácido **81**. Além disso, mesmo após 8 dias de reação, os materiais de partida não haviam sido completamente consumidos. Assim, obteve-se como produto bruto uma mistura complexa de substâncias, de baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, cuja purificação não foi possível. Usando a mistura DMSO/DMF (3:1) como solvente, pode-se contornar o problema da solubilidade do triácido **81**,

entretanto, mesmo após 5 dias de reação à temperatura ambiente e 22h sob aquecimento (aproximadamente 100°C) não se observou o consumo completo dos materiais de partida. Assim, a reação foi interrompida. Ao se adicionar água no meio reacional, o triácido que não reagiu, precipitou e foi então filtrado. A água mãe foi extraída com diclorometano, então a fase de diclorometano foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada em evaporador rotatório, dando origem a uma mistura complexa de substâncias, de coloração vermelha e de difícil purificação.

Condições reacionais		
Entrada	Solvente	Temperatura (°C)
1	THF	T.A.
2	DMSO/DMF (3:1)	aprox. 100°C

Figura 78. Esquema reacional das tentativas de esterificação do triácido **81** com o aminoálcool naftoquinônico **78** via metodologia de Steglich.

Outra metodologia empregada na tentativa de esterificação do triácido **81** foi a reação de Mitsunobu, utilizando trifenilfosfina e azodicarboxilato de diisopropila (DIAD), além de THF anidro como solvente (Figura 79). A reação foi realizada sob atmosfera de argônio e refluxo, seguindo o procedimento experimental descrito por Fitzjarrald e Pongdee (2007).⁷⁸

Figura 79. Esquema reacional das tentativas de esterificação do triácido **81** com o aminoálcool naftoquinônico **78** via reação de Mitsunobu.

O mecanismo da reação de Mitsunobu comumente aceito (Figura 80) se inicia com a formação do aduto trifenilfosfina-azodicarboxilato **90**, que em seguida sofre adição nucleofílica do álcool **91**, produzindo o íon fosfônio **92** e regenerando o DIAD **93**. Então, o carboxilato **94** reage com o íon fosfônio mediante uma substituição nucleofílica de segunda ordem (SN2), dando origem ao éster de interesse **95** e ao óxido de trifenilfosfina **96**.⁷⁸

Figura 80. Proposta mecanística para a reação de Mitsunobu com um ácido e um ácool genéricos.

Como relatado anteriormente para a metodologia de Steglich, aqui também o triácido apresentou baixa solubilidade em THF, mesmo sob refluxo, de modo que após 16h de reação, foi feita uma cromatografia em camada fina da mistura reacional e apenas os materiais de partida foram observados. Então decidiu-se recuperar os materiais de partida da reação.

Em face das dificuldades expostas para esterificar o triácido 81, supôs-se que a esterificação do ácido p-aminobenzóico com o aminoálcool naftoquinônico 78 poderia

ocorrer mais facilmente, devido a menor complexidade da molécula (esterificação de apenas um ácido carboxílico) e melhor solubilidade em solventes orgânicos simples, com menor ponto de ebulição e, portanto, mais fáceis de serem removidos, como o THF. Em seguida, poder-se-ia realizar a substituição nucleofílica aromática de três equivalentes do éster obtido **89** no cloreto cianúrico, dando origem a molécula-alvo **88**. A Figura 81 mostra análise retrossintética dessa proposta.

Figura 81. Análise retrossintética da tentativa de obtenção de **88** via substituição nucleofílica aromática de três equivalentes do éster **89** no cloreto cianúrico.

Assim, decidiu-se repetir a metodologia de Steglich sobrescrita em THF, utilizando um equivalente do ácido p-aminobenzóico e um equivalente do aminoálcool naftoquinônico **78** (Figura 82). Contudo, mesmo após 66h de reação a temperatura ambiente e 30 horas de refluxo, os materiais de partida ainda não haviam sido completamente consumidos e decidiu-se isolar o produto (sólido vermelho), que consistiu numa mistura de substâncias complexa e intratável.

Figura 82. Esquema reacional da tentativa de esterificação do ácido p-aminobenzóico com **78** mediante a metodologia de Steglich modificada por adição de CeCl₃.7H₂O.

Diante do insucesso da tentativa de síntese do composto **89** pela metodologia de Steglich, partiu-se para outra metodologia, sob atmosfera inerte (de argônio), usando N,N'- carbonildiimidazol (CDI) como agente de condensação do ácido.⁷⁹ A reação foi realizada entre um equivalente do ácido p-aminobenzóico e um equivalente do aminoálcool naftoquinônico **78**, em diclorometano e em DMF como solventes (Figura 83).

Figura 83. Esquema reacional da tentativa de esterificação do ácido p-aminobenzóico com **78** utilizando CDI.

Para isso, primeiramente reagiu-se o ácido com o CDI a fim de transformá-lo num intermediário mais eletrofílico e, portanto, mais suscetível à substituição nucleofílica pelo álcool (adicionado posteriormente), dando origem ao éster. A Figura 84 mostra duas propostas mecanísticas existentes para a reação entre o CDI e um ácido carboxílico qualquer, dando origem a um intermediário cuja carbonila é mais reativa que a carbonila do ácido carboxílico.

Figura 84. Propostas mecanísticas para a reação entre o CDI e um ácido carboxílico qualquer.

o ácido carboxílico inicial.

Em diclorometano, observou-se que os materiais de partida não foram consumidos, mesmo após 4 dias de reação. Isso foi provavelmente devido à baixa solubilidade do aminoálcool nesse solvente, deixando o meio heterogêneo, o que dificulta o processo reacional. Entretanto, percebeu-se que ao menos parte do ácido reagiu com o CDI, visto que a mistura inicial desses dois reagentes em diclorometano resultou na formação de um sólido, que ficou encrustado na parede do balão reacional. Assim, não foi possível isolar produto algum dessa reação.

Em DMF não houve problema com a solubilidade dos materiais de partida,

entretanto, mesmo após 18 dias de reação os materiais de partida não foram consumidos e não se percebeu a formação de substância alguma.

Com o intuito de contornar os problemas de solubilidade e visando ainda obter o híbrido contendo o núcleo triazínico e mais de um núcleo naftoquinônico, preconcebeu-se uma nova rota sintética, na qual inicialmente dois átomos de cloro do cloreto cianúrico seriam substituídos por morfolinas, visto que como dito anteriormente, a morfolina tende a aumentar a solubilidade do intermediário, além de possuir reconhecida atividade anticorrosiva. O terceiro cloro seria, a posteriori, substituído pela dietanolamina, dando origem ao composto 86, com duas hidroxilas terminais disponíveis para esterificação com o ácido naftoquinônico 79, originando o composto 97 de interesse. A Figura 85 mostra a análise retrossintética racionalizada para a obtenção do híbrido 97.

Figura 85. Análise retrossintética racionalizada para a obtenção do híbrido 97.

Iniciou-se a tentativa de síntese do composto **97** pela preparação do composto **79**, o qual foi obtido mediante a adição de Michael oxidativa do ácido p-aminobenzóico na 1,4-naftoquinona, a temperatura ambiente, utilizando etanol como solvente e CeCl₃.7H₂O como catalizador (Figura 86). O procedimento experimental seguido foi o descrito por Bouffier e colaboradores (2012).⁷¹ O produto foi obtido na forma de um sólido vinho com rendimento de 66,94%.

Figura 86. Esquema reacional da preparação do composto 79.

A caracterização por espectroscopia no infravermelho de **79** (Figura 87) revelou as seguintes bandas: 3309,8 cm⁻¹ (referente à deformação axial de NH), 3057,7 cm⁻¹ (referente à deformação axial de CH aromático), 1694,7 cm⁻¹ (referente à C=O do ácido carboxílico), 1672,2 cm⁻¹ (referente às duas C=O da naftoquinona), 1644,3 cm⁻¹ (referente à C=C conjugado da naftoquinona), 1597,5 cm⁻¹ (referente à deformação angular do NH), 1292,6 cm⁻¹ (referente à deformação axial da ligação C-N).

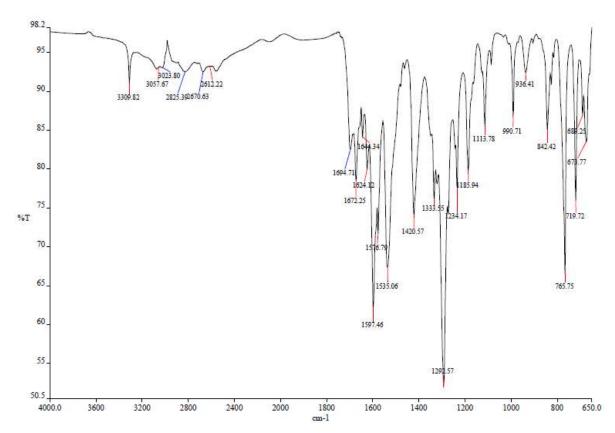


Figura 87. Espectro de infravermelho do composto 79.

Todos os sinais do espectro de RMN de ¹H do composto **79** referentes ao composto apareceram, como esperado, na região aromática do espectro, que é mostrada na Figura 88. Em 9,42 ppm é possível observar um singleto, integrando para 1 átomo de hidrogênio, referente ao hidrogênio lábil ligado ao nitrogênio. Em 8,08 ppm

e 7,96 ppm apareceram os dubletos referentes aos hidrogênios H3 e H6 da naftoquinona. Em 7,87 ppm e 7,80 ppm apareceram os triplos dubletos referentes aos hidrogênios H1 e H2 da naftoquinona. Em 6,38 ppm apareceu o singleto característico do hidrogênio H8 da naftoquinona. Os sinais do anel aromático do ácido paminobenzóico incorporado à naftoquinona foram observados em 8,22 ppm, na forma de um singleto referente aos hidrogênios H16 e H18, e, em 7,60 ppm, na forma de um dubleto referente aos hidrogênios H15 e H19.

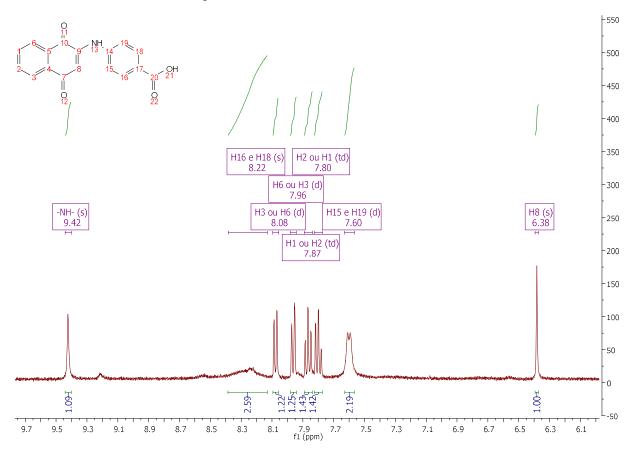


Figura 88. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 79.

O espectro de massas do produto (Figura 89) confirmou sua fórmula molecular e massa esperada através do pico com relação massa/carga de 292,05141 m/z, referente ao ânion do composto **79** $[C_{17}H_{11}NO_4 - H]$.

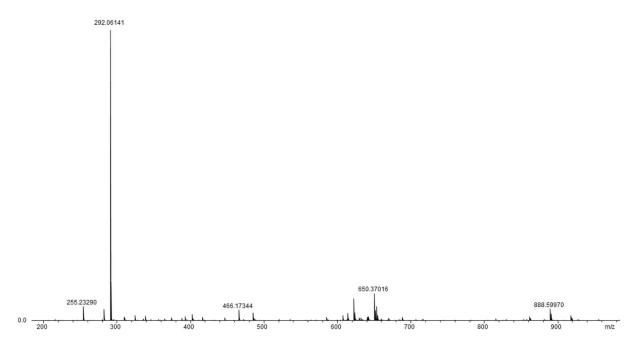


Figura 89. Espectro de massas do composto 79.

Uma vez sintetizado o precursor **79** partiu-se para a síntese do precursor **86**, o qual foi obtido mediante uma reação de substituição nucleofílica aromática entre o derivado triazínico **75**, outrora preparado, e a dietanolamina, utilizando acetonitrila como solvente, sob refluxo e na presença de trietilamina (Figura 90). O produto foi obtido na forma de um sólido branco com 78% de rendimento e ponto de fusão de 185°C.

Figura 90. Esquema reacional da preparação do precursor 86.

O espectro de infravermelho do composto **86** (Figura 91) revelou em 3365,6 cm⁻¹ uma banda característica de OH, o que já permitiu inferir a incorporação da dietanolamina no composto **75**, em 2856,8 cm⁻¹ uma banda característica de CH₂, 1536,2 cm⁻¹ uma banda referente às C=N do anel triazínico, em 1255,7 cm⁻¹ uma banda típica de C-N e em 1110,1 cm⁻¹ em banda referente ao grupo C-O-C das morfolinas.

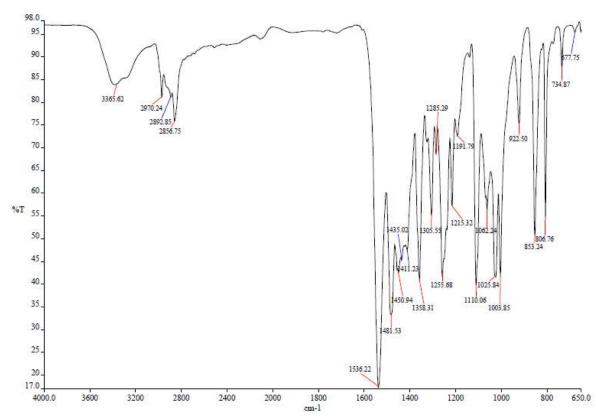


Figura 91. Espectro de infravermelho do composto 86.

No espectro de RMN de ¹H de **86** (Figura 92), como esperado, apresentou sinais apenas na região alifática. Em 4,64 ppm, observou-se um tripleto referente aos hidrogênios das hidroxilas da dietanolamina, em 3,59 ppm observou-se um multipleto referente aos hidrogênios dos metilenos vizinhos ao N das morfolinas, em 3,54 ppm também se observou um multipleto referente aos hidrogênios dos metilenos vizinhos ao O das morfolinas e, por fim, em 3,51 ppm encontrou-se outro multipleto referente aos metilenos da dietanolamina.

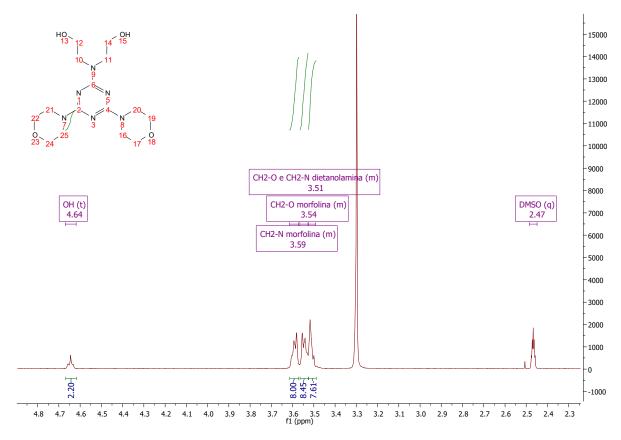


Figura 92. Expansão da região alifática de espectro de RMN de ¹H do composto 86.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **86** (Figura 93), por sua vez, revelou em 165,14 ppm um único sinal referente aos carbonos triazínicos, em 66,45 ppm um sinal referente aos carbonos vizinhos ao O das morfolinas, em 59,47 ppm um sinal referente aos carbonos vizinhos ao N da dietanolamina, em 50,77 ppm um sinal referente aos carbonos dos metilenos vizinhos às hidroxilas da dietanolamina e, finalmente, em 43,68 ppm um sinal referente aos carbonos dos metilenos vizinhos ao N das morfolinas.

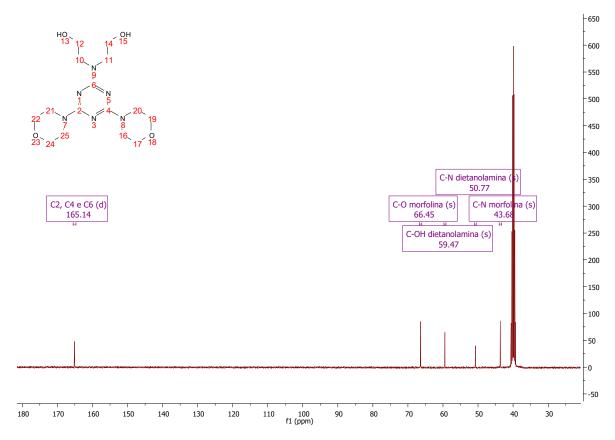


Figura 93. Espectro de RMN de ¹³C do composto 86.

O espectro de massas de **86** (Figura 94) comprovou de forma inequívoca a formação desse composto devido à presença do pico com relação massa/carga de 355,20877 m/z, referente ao composto **86** protonado [$C_{15}H_{27}N_6O_4 + H$]⁺.

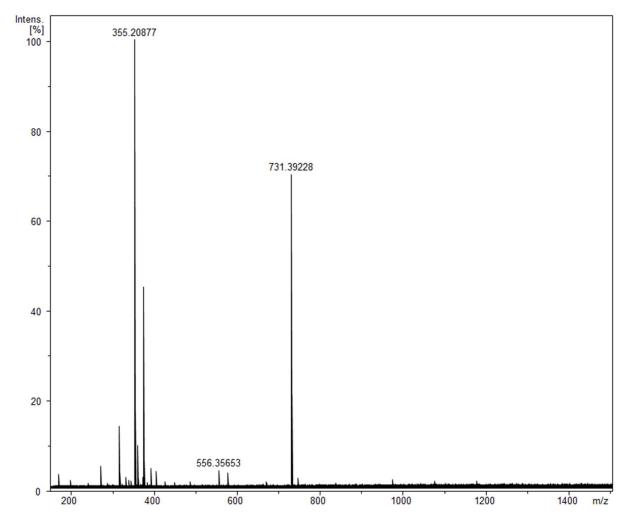


Figura 94. Espectro de massas do composto 86.

De posse dos precursores **79** e **86**, partiu-se para a tentativa de síntese do composto **97**. Para isso, decidiu-se aplicar novamente a metodologia de esterificação de Steglich desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa (Figura 95), em diclorometano como solvente. ¹⁷ Contudo, mesmo após 5 dias de reação os materiais de partida não haviam sido completamente consumidos. Então, decidiu-se isolar a mistura de produtos formada mediante uma filtração simples. Na tentativa de purificar o possível composto de interesse, foi feita uma cromatografia em placa preparativa (devido a pequena quantidade de material obtida) utilizando como eluente a mistura 1Hex:1AcOEt, porém a mistura de produtos sofreu ainda degradação e foi descartada.

Figura 95. Esquema reacional da tentativa de síntese do composto 97.

Tendo em vista os insucessos das tentativas de obtenção de um híbrido molecular contendo o núcleo triazínico associado a mais de um núcleo naftoquinônico por meio das metodologias de esterificação apresentadas, pensou-se em uma maneira alternativa para se obtê-lo através da substituição nucleofílica de segunda ordem (SN2) do ânion carboxilato (base conjugada do ácido carboxílico 81) no álcool 78. Para isso, necessariamente a hidroxila do álcool teve de ser transformada em um melhor grupo de saída. Sendo assim, foram realizadas a tosilação⁸⁰ e a mesilação⁷³ dessa hidroxila mediante metodologias já descritas na literatura.

O produto de tosilação do álcool **78**, composto **82** (Figura 96), foi obtido na forma de um sólido laranja com 51% de rendimento e intervalo de fusão de 186-187°C, e, caracterizado por espectroscopia no infravermelho e RMN de ¹H e ¹³C.

Figura 96. Esquema reacional da preparação do composto 82.

O espectro de infravermelho desse composto (Figura 97) apresentou as seguintes bandas: 3381,5 cm⁻¹ (deformação axial de NH), 1676,8 cm⁻¹ (deformação axial de C=O), 1631,2 cm⁻¹ (deformação axial de C=C conjugado), 1339,8 cm⁻¹ (deformação

axial assimétrica do grupo SO₂), 1175,8 cm⁻¹ (deformação axial simétrica de SO₂), 1599,1 cm⁻¹ (deformação angular de NH), 1572,2 cm⁻¹ (deformação axial de C-C aromático).

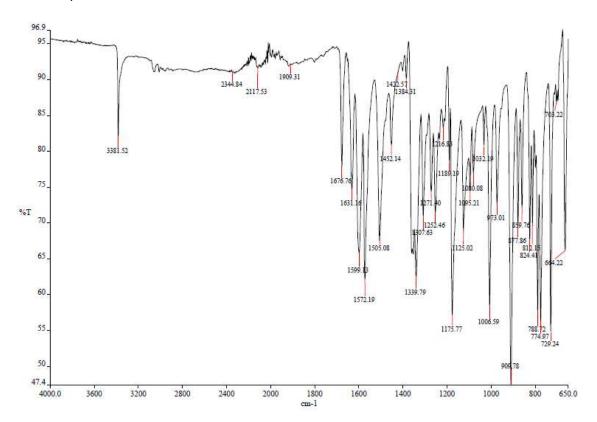


Figura 97. Espectro de infravermelho do composto 82.

A região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **82** (Figura 98) apresentou em 8,41 ppm e 8,35 ppm duplos dubletos acoplando entre si com constantes de acoplamento de 7,6 Hz e 0,9 Hz, referentes aos hidrogênios H3 e H6 da naftoquinona. Em 8,27 ppm e 8,18 ppm foram observados os triplos dubletos referentes aos hidrogênios H1 e H2 da naftoquionona, acoplando entre si com constantes de 7,5 Hz e 1,3 Hz. Também na região aromática foram observados, em 8,09 ppm e 7,64 ppm, os dubletos referentes aos hidrogênios 19 e 23, e, 20 e 22, respectivamente, do anel aromático do grupo tosil, acoplando entre si com constante de 8,0 Hz. Em 7,88 ppm observou-se um tripleto referente ao NH. Por fim, em 6,04 ppm constatou-se um singleto referente ao hidrogênio H8 da naftoquinonas.

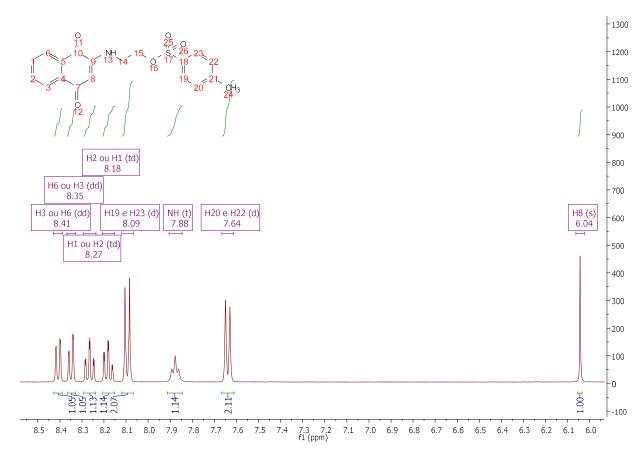


Figura 98. Expansão da região aromática de espectro de RMN de ¹H do composto 82.

A região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **82** (Figura 99) revelou em 4,61 ppm um tripleto referente aos hidrogênios do metileno vizinho ao átomo de oxigênio, que acoplaram com os hidrogênios do metileno vizinho ao NH, representados pelo duplo dubleto em 3,89 ppm, com constante de 5,0 Hz. Finalmente, em 2,48 ppm foi observado um singleto referente ao CH₃.

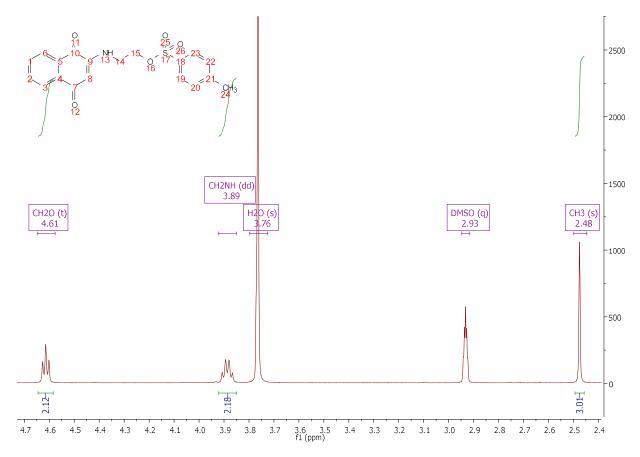


Figura 99. Expansão da região alifática do espectro de RMN de 1H do composto 82.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **82** (Figura 100) apresentou, na região aromática 14 sinais referentes aos carbonos da naftoquinona e do anel aromático do grupo tosil. Vale ressaltar que, devido a simetria do anel aromático, os carbonos 21 e 25, caem no mesmo sinal, bem como os carbonos 22 e 24.

Na região alifática do espectro de carbono (Figura 101) foi possível verificar a presença dos sinais dos metilenos 14 e 15, em 40,79 ppm e 67,67 ppm, respectivamente, bem como a presença do sinal referente a metila do grupo tosil, em 21,14 ppm.

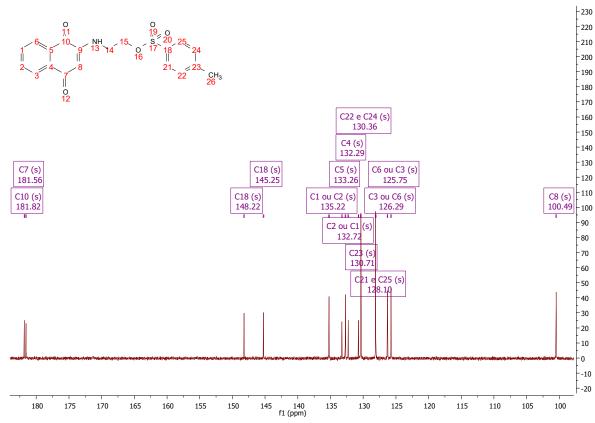


Figura 100. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹³C do composto 82.

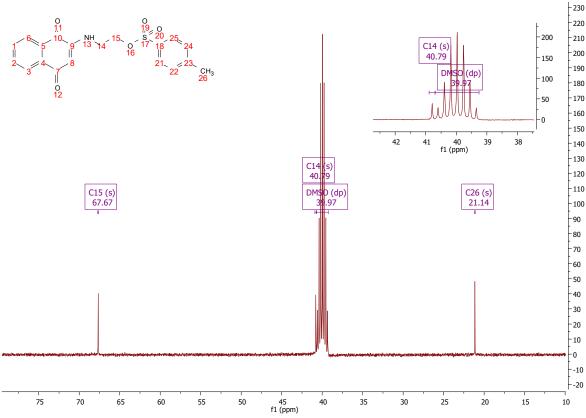


Figura 101. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³C do composto 82.

Por sua vez, o produto de mesilação do álcool **78**, composto **84** (Figura 102), foi obtido também na forma de um sólido laranja com 85% de rendimento e intervalo de fusão de 159,5-160°C.

Figura 102. Esquema reacional da preparação do composto 84.

A caracterização por espectroscopia no infravermelho desse composto (Figura 103) apresentou as seguintes bandas: 3314,9 cm⁻¹ (deformação axial de NH), 3073,0 cm⁻¹ (deformação axial de C-H aromático), 1680,9 cm⁻¹ (deformação axial C=O), 1358,1 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de SO₂), 1590,9 cm⁻¹ (deformação angular de NH), 1560,0 cm⁻¹ (deformação axial de C-C aromático).

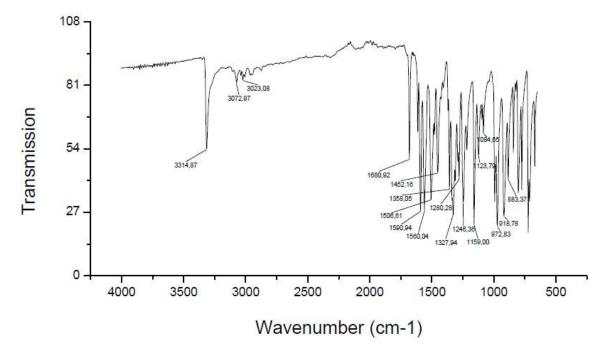


Figura 103. Espectro de infravermelho do composto 84.

A região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **84** (Figura 104) revelou em 7,97 ppm e 7,93 ppm, os duplos dubletos referentes aos hidrogênios H3 e

H6, que acoplam com constantes de 7,6 Hz e 0,8 Hz. Em 7,81 ppm e 7,72 ppm foram observados os triplos dubletos, referentes aos hidrogênios H1 e H2, acoplando com constantes de 7,5 Hz e 1,3 Hz. Em 7,57 ppm foi constatado um tripleto referente ao hidrogênio que está ligado ao átomo de nitrogênio. Por fim, em 5,81 ppm foi observado um singleto referente ao hidrogênio H8 da naftoquinona.

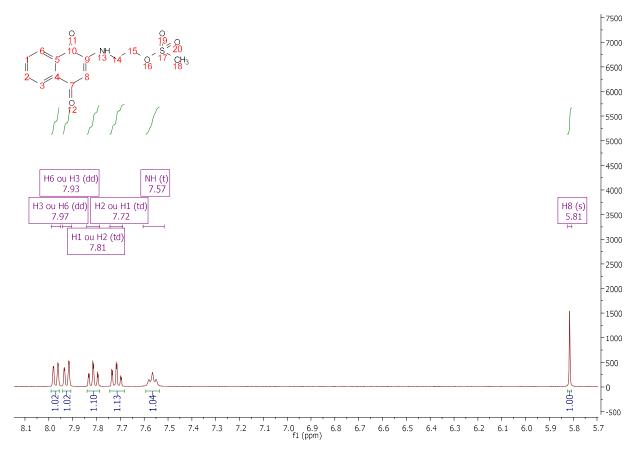


Figura 104. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 84.

A região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **84** (Figura 105) revelou em 4,36 ppm um tripleto referente aos hidrogênios do metileno vizinho ao átomo de oxigênio, que acoplam com os hidrogênios do metileno vizinho ao NH, representados pelo duplo dubleto em 3,54 ppm, com constante de acoplamento de 5,3 Hz. Por fim, em 3,17 ppm foi observado um singleto referente aos hidrogênios do CH₃.

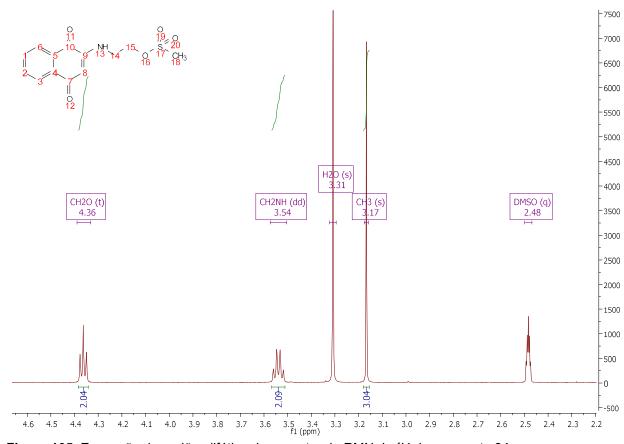


Figura 105. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **84**.

A Figura 106 mostra o esquema reacional da tentativa de obtenção do composto 88 mediante uma substituição nucleofílica de segunda ordem (SN2) entre 81 (nucleófilo) e 84 (eletrófilo), usando DMSO como solvente e trietilamina como base para desprotonar o ácido carboxílico e, assim, aumentar sua nucleofilicidade. Os materiais de partida não foram consumidos mesmo após 24h de reação à temperatura ambiente, então decidiu-se aquecer a reação até o refluxo. Entretanto, após 4 dias de reação sob refluxo, os materiais de partida ainda não haviam sido completamente consumidos, embora cinco outras substâncias diferentes tivessem sido formadas conforme observado nas cromatografias em camada fina da reação. Portanto, decidiu-se adicionar água ao meio reacional, para precipitar o produto bruto e isolá-lo mediante filtração simples. Devido à complexidade da mistura de substâncias obtida na forma de um sólido marrom de baixa solubilidade nos solventes orgânicos, não se conseguiu purificar o produto de interesse.

Figura 106. Esquema reacional da primeira tentativa de síntese de 88 mediante uma SN2.

Assim, partiu-se para outra metodologia na tentativa de obtenção de **88** mediante uma SN2 entre o carboxilato de **81** (nucleófilo) e **84** (eletrófilo), utilizando como solvente a mistura 1H₂O: 6THF e NaOH 0,5 mol.L⁻¹ como base (Figura 107). Como na tentativa anterior, aqui os materiais de partida também não foram consumidos mesmo após 24h de reação, então decidiu-se aquecer a reação até o refluxo. Após 4 dias de reação percebendo-se que os reagentes iniciais não estavam sendo consumidos e nenhum produto havia sido formado, decidiu-se abortar a reação e recuperar os materiais de partida.

Figura 107. Esquema reacional da segunda tentativa de síntese de 88 mediante uma SN2.

Diante dos insucessos obtidos com as tentativas de síntese de **88** mediante uma SN2 utilizando como eletrófilo o composto **84** (mesilado), ao invés de se realizar outras tentativas com o composto **82** (tosilado) como eletrófilo, decidiu-se simplificar a estrutura química do híbrido molecular de interesse e partir para outra rota sintética.

Nesse sentido, realizou-se a substituição nucleofílica aromática direta da aminonaftoquinona **74** (3 mmol) no cloreto cianúrico (1 mmol) para formar o composto **98**, utilizando THF como solvente reacional (15 mL) e trietilamina como base (3,3 mmol) (Figura 108). Vale ressaltar que a reação foi realizada sob refluxo, uma vez que

o objetivo foi a trissubstituição dos cloros do cloreto cianúrico pela aminonaftoquinona. Após 15h de refluxo, não havendo sido os materiais de partida completamente consumidos, embora pelo menos sete outras substâncias tivessem sido formadas, decidiu-se interromper a reação. A mistura reacional foi filtrada e o sólido obtido foi lavado com THF. Posteriormente constatou-se, mediante uma cromatografia em camada fina, que o sólido consistia na aminonaftoquinona que não foi consumida na reação. Assim, o solvente do filtrado foi evaporado sob pressão reduzida para se obter o produto bruto da reação, o qual foi submetido a cromatografia em coluna a fim de separar as substâncias formadas. A quantidade de sólido recuperada da coluna foi muito pequena e ainda se encontrava impura. Assim, foi feita outra cromatografia, porém em placa preparativa desse sólido utilizando como eluente a mistura 1Hex:1AcOEt, a partir da qual conseguiu-se isolar uma quantidade ínfima de uma substância pura, com intervalo de fusão de 146-148°C, cuja caracterização por infravermelho e RMN de ¹H e ¹³C nos levam a crer que se trata do produto esperado.

Figura 108. Esquema reacional da síntese do composto 98.

O espectro de infravermelho de **98** (Figura 109) revelou a presença das seguintes bandas: em 3386 cm⁻¹ referente a deformação axial de NH, em 2961 cm⁻¹ referente a deformação axial assimétrica de CH₂, em 1669 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ referente às carbonilas das naftoquinonas, em 1600 cm⁻¹ referente à deformação axial da ligação C=C conjugada, em 1571 cm⁻¹ referente a deformação axial da ligação C=N e, por fim, em 1278 cm⁻¹ referente a deformação axial C-N.

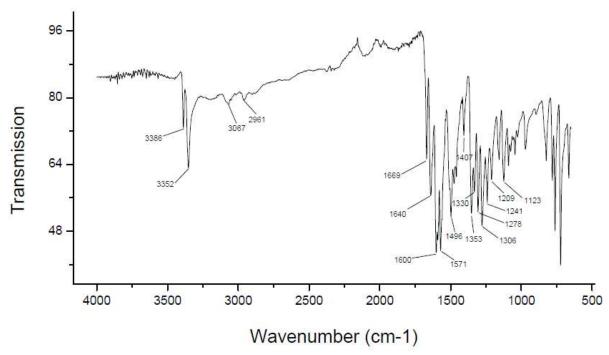


Figura 109. Espectro de Infravermelho do composto 98.

No espectro de RMN de ¹H desse composto, pode-se perceber a presença de todos os sinais referentes à aminonaftoquinona, tanto na região aromática (Figura 110) quanto na alifática (Figura 111), com integração condizente com a trissubstituição. Contudo, uma vez que se trata de uma molécula simétrica, não foi possível afirmar com precisão, apenas por meio desse espectro, se de fato ocorreu a trissubstituição.

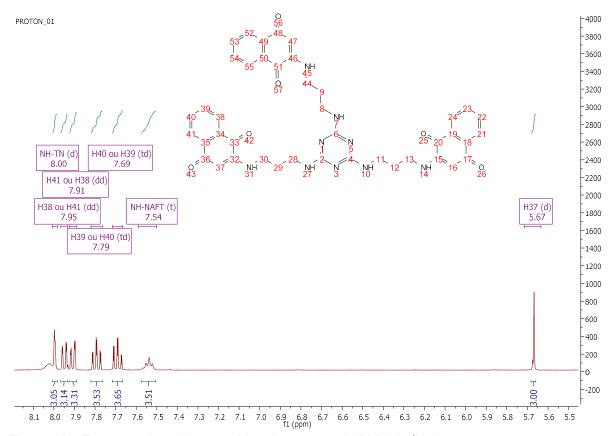


Figura 110. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 98.

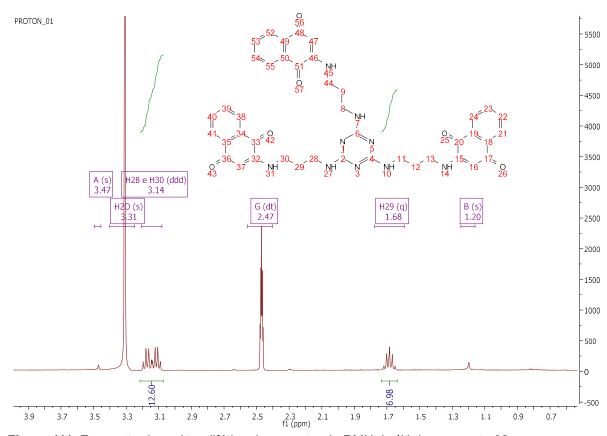


Figura 111. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 98.

O espectro de RMN de ¹³C do composto **98**, levou-nos a criar uma maior expectativa com relação a formação do composto de interesse, visto que na região aromática (Figura 112) apresentou apenas um sinal para os três carbonos triazínicos, além de dez outros sinais referentes aos carbonos das naftoquinonas e, na região alifática (Figura 113), apresentou três sinais referentes aos carbonos das cadeias alquílicas, sendo um deles superposto ao sinal do solvente (DMSO).

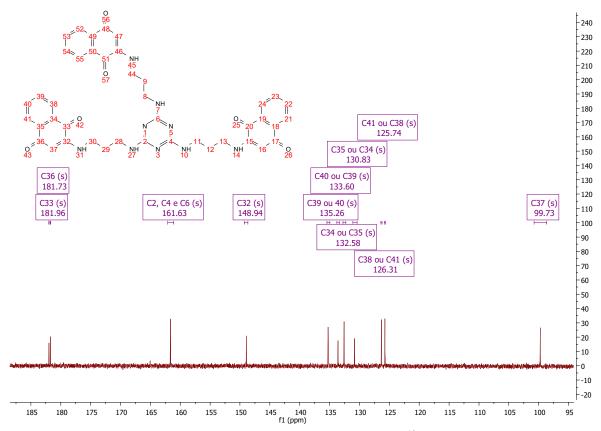


Figura 112. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹³C do composto 98.

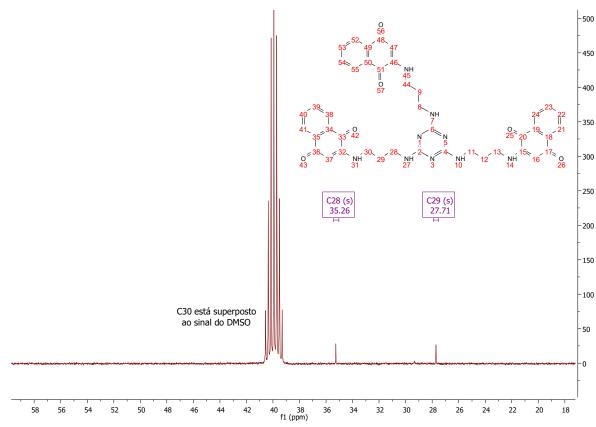


Figura 113. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³C do composto 98.

Vale ressaltar que também foi realizada a análise de espectrometria de massas do composto, porém o resultado obtido foi inconclusivo, possivelmente devido as fragmentações sofridas pela molécula. Cristais do composto foram enviados para análise de raio X no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da UFF. O resultado ainda está sendo aguardado. Como ainda não foi possível comprovar a formação da estrutura química esperada e devido a pequena quantidade obtida do produto, não foi possível realizar a avaliação da atividade anticorrosiva do mesmo mediante ensaios eletroquímicos. A próxima subseção desse trabalho versa sobre os resultados da avaliação da atividade anticorrosiva dos compostos 70, 71 e 72.

4.2 Avaliação da atividade anticorrosiva

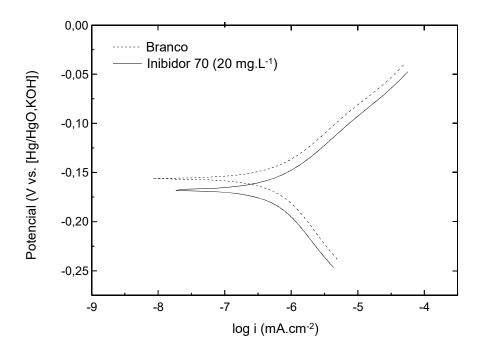
A eficiência dos compostos **70**, **71** e **72** como inibidores de corrosão foi avaliada no aço AISI 316 empregando-se ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica (TAFEL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em meio de água de produção de petróleo simulada, com 150.000 mg.L⁻¹ de cloreto (CI⁻)

e 5 mg.L⁻¹ de sulfeto (S²-). Os ensaios foram realizados no potenciostato/galvanostato AUTOLAB 302.

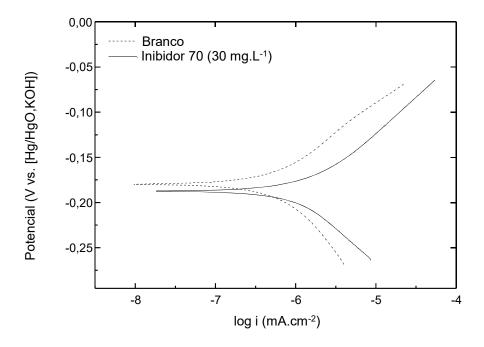
4.2.1 Investigação da corrosão do aço AISI 316 por TAFEL

A Figura 114 mostra as curvas de TAFEL obtidas para o aço AISI 316 na ausência e presença do inibidor 70 em diferentes concentrações. Para cada análise efetuada um branco foi feito, pois, a solubilidade do inibidor dependia da sua concentração. Assim, foi necessário modificar a composição do eletrólito suporte para a adequada solubilização do inibidor. Em baixa concentração de inibidor (20 mg.L-1), o potencial de corrosão ficou abaixo de -0,15 V vs. Hg/HgO e é possível observar que a corrente catódica diminuiu em relação ao branco (solução sem inibidor), contudo a densidade de corrente anódica aumentou. Já na concentração de 30 mg.L-1 de inibidor, ambas as densidades de correntes são maiores evidenciando pouca eficiência do inibidor nessa concentração. Acima de 50 mg.L-1 de inibidor o efeito é alterado e agora é possível verificar o início do processo de inibição da corrosão pois o potencial de corrosão fica ligeiramente maior do que no branco e, em 100 mg.L-1 de inibidor, o efeito é bastante pronunciado, além de mostrar um potencial maior, ambas as densidades de correntes anódica e catódica apresentam valores bem menores do que no branco. Logo podemos afirmar que nessa concentração o inibidor 70 tem grande eficiência de inibição do processo de corrosão neste aço.

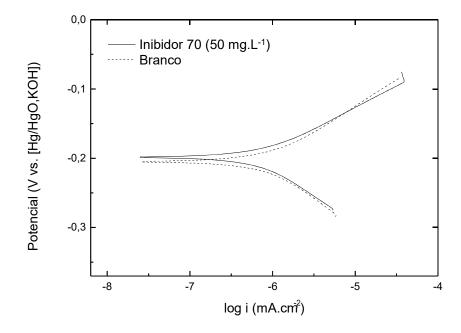
Α



В



С



D

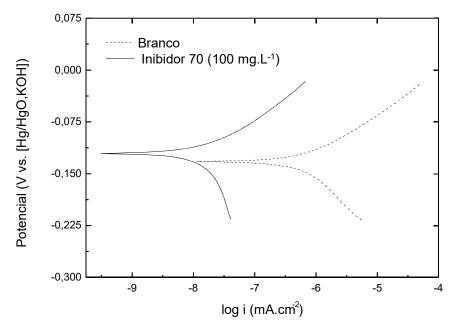
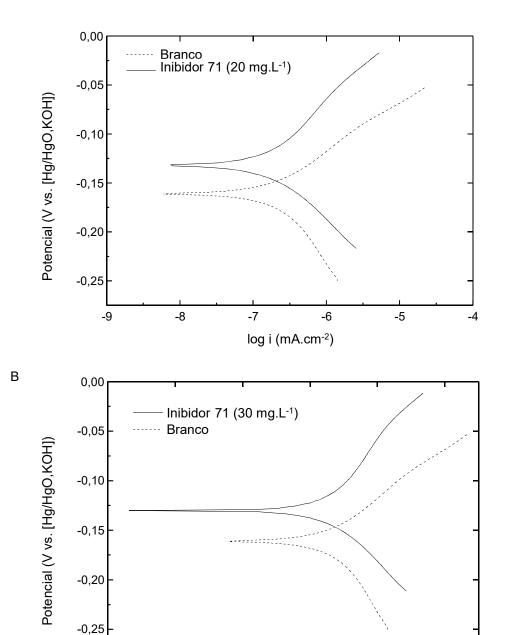


Figura 114. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do inibidor **70** em diferentes concentrações.

A Figura 115 mostra o comportamento do aço AISI 316 na ausência e presença do inibidor **71** em diferentes concentrações. Diferentemente do inibidor **70**, todas as concentrações investigadas do inibidor **71** (20 mg.L⁻¹, 30 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹) apresentaram um aumento do potencial de corrosão em relação ao branco. É possível observar que todas as curvas obtidas apresentam o mesmo perfil: uma

diminuição da densidade de corrente anódica e um aumento da densidade de corrente catódica na presença do inibidor **71**, com exceção da concentração 50 mg.L⁻¹, que apresentou o mesmo perfil de corrente catódica que no branco. Esse comportamento evidencia o poder inibidor do composto **71** nas condições experimentais investigadas.

Α



-9

-10

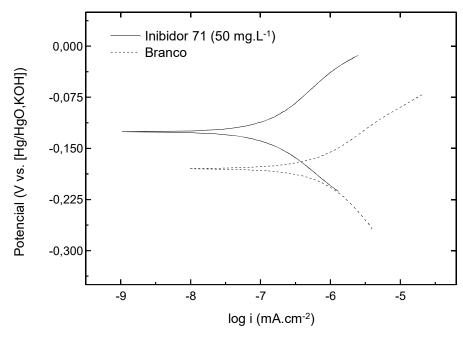
-8

log i (mA.cm -2)

-6

-5

С



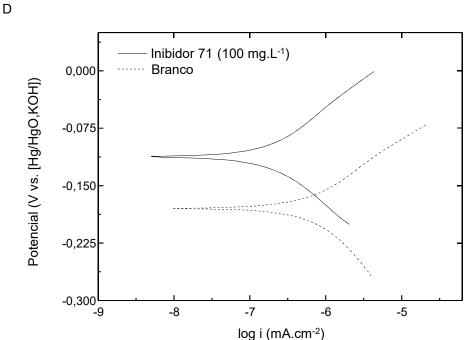
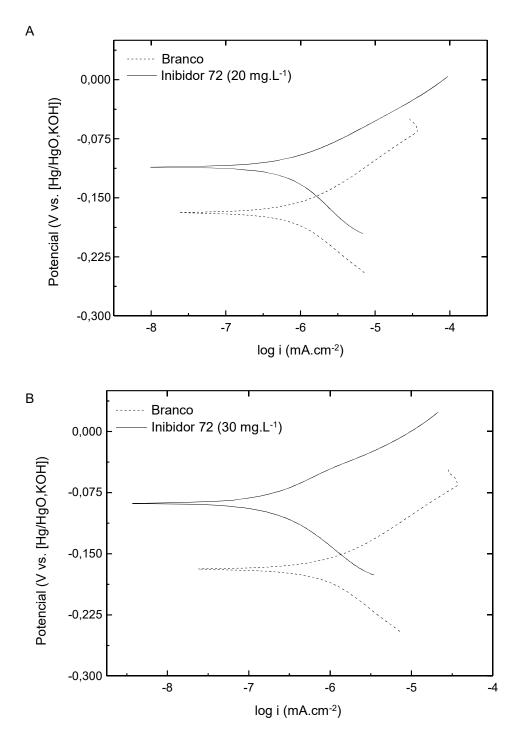
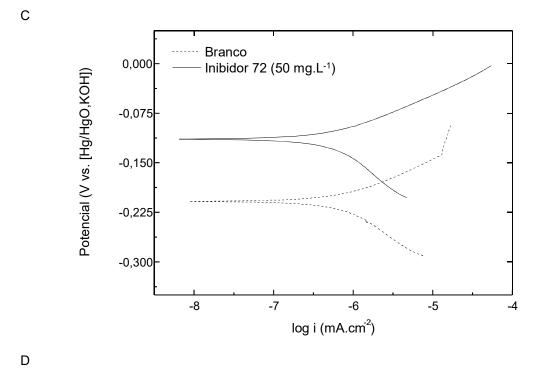


Figura 115. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do inibidor **71** em diferentes concentrações.

A Figura 116 mostra o comportamento do aço AISI 316 na ausência e presença do inibidor **72** em diferentes concentrações. O mesmo efeito obtido no composto **71** é visto aqui também, mostrando que ambos os inibidores **71** e **72** apresentam um comportamento inibidor da corrosão para o aço AISI 316 nas condições investigadas

neste trabalho. Pelo diagrama de Pourbaix ⁸¹ e curvas de polarização obtidas é possível afirmar que a amostra de aço AISI 316 sofreu corrosão do tipo pite suave ou corrosão uniforme.





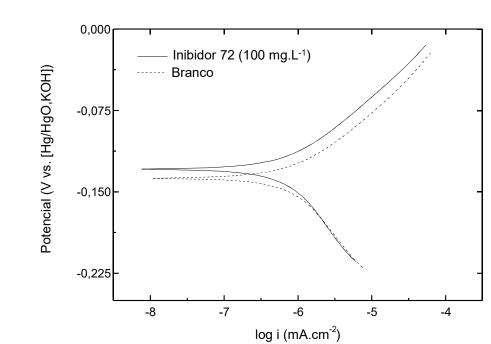


Figura 116. Curvas de polarização do aço AISI 316 para o branco e na presença do inibidor **72** em diferentes concentrações.

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}), obtidos por meio do método de extrapolação das curvas de Tafel e também dos valores de eficiência de inibição (n_p) calculados segundo Goulart et al. (2013)⁶¹

Os dados obtidos nas Tabelas 5, 6 e 7 corroboram com os resultados observados nas Figuras 114, 115 e 116. Como podemos observar todos os inibidores investigados

neste estudo apresentaram atividade inibidora do processo de corrosão na presença de íons cloreto e sulfeto para o aço AISI 316 em quase todas as concentrações utilizadas, com exceção das concentrações de 20 e 30 mg.L-¹ para o inibidor **70**. Em termos de eficiência de inibição o composto **70** apresentou o melhor valor de 85,7 % na concentração de 100 mg.L-¹ de inibidor, seguido pelo composto **71** com 76,3 % na concentração de 50 mg.L-¹ e finalmente 66,6 % de eficiência de inibição para o composto **72** na concentração de 30 mg.L-¹.

Tabela 5. Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o composto 70.

Composto 70						
Concentração (mg.L ⁻¹)	E _{corr} (V) <i>VS</i> Hg/HgO	E _{corr} branco (V) VS Hg/HgO	η _P (%)			
20	-0,167	-0,154	0,00			
30	-0,190	-0,174	0,00			
50	-0,205	-0,209	9,68			
100	-0,123	-0,136	85,67			

Tabela 6. Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o composto 71.

Composto 71						
E _{corr} (V) <i>VS</i> Hg/HgO	E _{corr} branco (V) <i>VS</i> Hg/HgO	η _P (%)				
-0,131	-0,154	61,07				
-0,127	-0,154	60,08				
-0,126	-0,174	76,26				
-0,115	-0,174	72,78				
	E _{corr} (V) VS Hg/HgO -0,131 -0,127 -0,126	E _{corr} (V) VS Hg/HgO VS Hg/HgO -0,131 -0,154 -0,127 -0,154 -0,126 -0,174				

Tabela 7. Valores de Ecorr e de eficiência de inibição de corrosão (%) para o composto 72.

Composto 72						
Concentração (mg.L ⁻¹)	E _{corr} (V) <i>VS</i> Hg/HgO	E _{corr} branco (V) VS Hg/HgO	η _P (%)			
20	-0,119	-0,174	14,89			
30	-0,0856	-0,174	66,65			
50	-0,123	-0,209	11,01			
100	-0,134	-0,136	10,61			

4.2.2 Investigação da corrosão do aço AISI 316 por Impedância Eletroquímica

Com o objetivo de entender melhor o processo de inibição dos compostos sintetizados foi feito estudos sistemáticos dos inibidores por Espectroscopia de

Impedância Eletroquímica (EIE).

As Figuras 117A, 117C e 117E mostram os diagramas de Nyquist do aço AISI 316 obtidos na presença de diferentes concentrações dos inibidores 70, 71 e 72, respectivamente, no potencial eletroquímico de -0,25 V vs Hg/HgO. Nesses diagramas nota-se que todos os espectros de impedância são semicírculos deformados e os perfis apresentam valores de impedância imaginária (-Zimag) e real (Zreal) relativamente baixa em função da concentração do inibidor, com exceção do inibidor **70** (Figura 117A) na concentração de 100 mg.L⁻¹, que apresentou um alto valor de Zreal de 15000 ohm. Esse valor corrobora com os dados de Tafel que evidenciaram nesta concentração de inibidor a maior eficiência de inibição de corrosão (85,7%). Além disso, quando se compara os espectros de impedância dos demais inibidores é possível verificar que os maiores valores de impedância real e imaginária são observados para as mesmas concentrações de maior eficiência de inibição obtidas nos estudos por polarização, ou seja, uma maior resistência está associada a uma maior eficiência de inibição do processo de corrosão. Esse resultado é um forte indicativo que podemos usar os dados de impedância para prever o grau de eficiência de inibição de um determinado inibidor de corrosão.

As Figuras 117B, 117E e 117F mostram os diagramas de Bode do aço AISI 316 obtidos na presença de diferentes concentrações dos inibidores **70**, **71** e **72**, respectivamente, no potencial eletroquímico de -0,25 V vs Hg/HgO. À primeira vista é possível verificar dois comportamentos distintos: Primeiro, o composto **70** apresenta menor ângulo de fase (-θ) do que os compostos **71** e **72**, sendo de 30° para a concentração de 100 mg.L⁻¹ e 60° para as demais concentrações. Para os compostos **71** e **72** esse valor se encontra entre **70**° e **75**°. Segundo, o composto **70** apresenta um intervalo de frequência muito maior do que os compostos **71** e **72**, variando de 1 a 1000 Hz para as concentrações de 20 mg.L⁻¹ a 50 mg.L⁻¹, para a concentração de 100 mg.L⁻¹ essa variação é ainda maior.

O alargamento do ângulo de fase com a frequência evidencia a presença de várias constantes de tempo associadas ao processo de inibição da corrosão. Esse comportamento é típico para sistemas eletroquímicos. Assim, é possível obter os parâmetros físico-químicos da interface eletrodo/solução por meio da análise de circuitos equivalentes. No estudo em questão foi verificado que o melhor circuito equivalente que descrevia o sistema era o seguinte: R1(R2CPE-P1)(R3CPE-P2), onde R1 está associado a resistência da solução, R2 é a resistência do filme do

inibidor recobrindo a superfície do aço AISI 316, CPE-P1 é o elemento de fase constante associado ao filme do inibidor, R3 é a resistência de transferência de carga da interface e finalmente CPE-P2 é o elemento de fase constante associado a dupla camada elétrica. A impedância do elemento de fase constante é dada pela seguinte expressão matemática, $ZCPE = Q(jw)^{-n}$ Para um capacitor puro n = 1,0 e para um resistor puro n = 0.

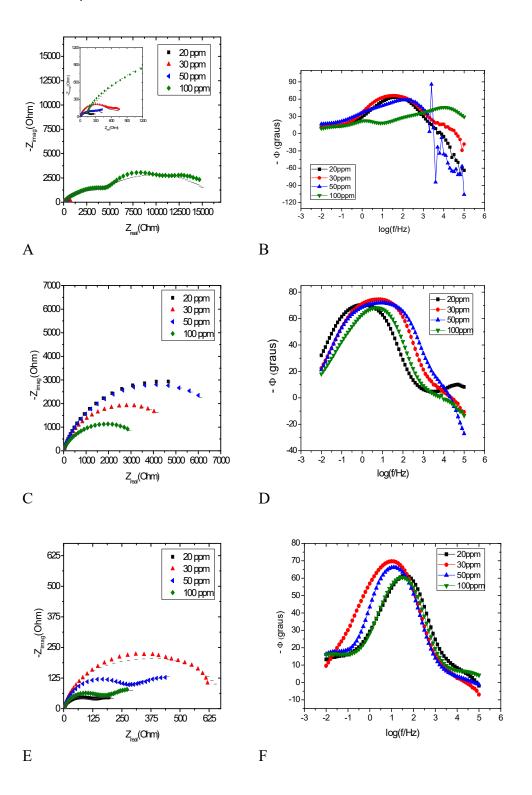


Figura 117. A, C e E mostram os diagramas de Nyquist do aço AISI 316 obtidos na presença de diferentes concentrações dos inibidores **70**,**71** e **72**, respectivamente, no potencial eletroquímico de -0,25 V *vs* Hg/HgO. B, E e F mostram os diagramas de Bode do aço AISI 316 obtidos na presença de diferentes concentrações dos inibidores **70**,**71** e **72**, respectivamente, no potencial eletroquímico de -0,25 V *vs* Hg/HgO.

As Tabelas 8, 9 e 10 mostram os parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Bode utilizando o circuito equivalente proposto. Como podemos ver, a resistência da solução varia de 1,0 Ω a 8,3 Ω para a maioria das condições experimentais investigadas, com exceção do inibidor 70 na concentração de 100 mg.L⁻¹, o qual apresentou o valor máximo de eficiência de inibição, com um valor de R1 de 72,3 Ω. Com respeito as resistências R2 e R3, verificamos que estão variando da seguinte maneira: R2 de 94,2 Ω a 14025 Ω e R3 de 171 Ω a 3997,2 Ω . Um ponto interessante é que quando se compara a máxima eficiência de inibição com as resistências, observa-se que o inibidor **70** apresenta a maior R2 (14025 Ω) e o inibidor **71** a maior R3 (3997,2 Ω), e, as menores resistências são observadas para o inibidor **72** (R2 = 94,2 e R3 = 174,3). Outro parâmetro importante são os valores de CPE e n, o inibidor 70 apresenta os menores valores de n (n1 e n2) variando de 0,4829 a 0,8173 esse resultado evidencia o caráter resistivo deste sistema aço/solução. Já o inibidor 71 apresenta um comportamento mais capacitivo pois os valores de n variam de 0,7954 a 0,9293. Baseado nos valores encontrados de resistência e de pseudocapacitância é possível inferir que os inibidores formam um filme sob a superfície do aço AISI 316 que a protege do processo de corrosão. Contudo, em alguns caso esse filme é formado com uma concentração do inibidor muito alta, por exemplo, o inibidor **70** forma essa barreira somente na concentração de 100 mg.L⁻¹. No caso dos demais inibidores, esse filme é formado em 30 mg.L⁻¹ para o inibidor **72** e em 50 mg.L⁻¹ para o inibidor **71**. Outra característica interessante é que no caso do inibidor 71 o principal processo que inibi o processo de corrosão a uma maior resistência de transferência de carga (R3 = 5794,6 Ω). Comparado aos demais inibidores, isto sugere que o filme formado neste caso é menos susceptível a transferência eletrônica no potencial investigado. Em termos de resistência outra observação importante é que o inibidor 72 apresenta os menores valores tanto de R2 quanto de R3, evidenciando uma baixa eficiência do processo de inibição por parte deste inibidor. Essa conclusão é suportada pelos dados de Tafel que mostrou a menor eficiência de inibição para esse composto.

Tabela 8. Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Bode utilizando o circuito equivalente proposto para o Inibidor **70**.

Composição	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE-P1	n1	CPE-P2	n2	Chi-Square
20ppm	1,5097	163,68	171,0	7,7681x10 ⁻⁴	0,81264	2,0029x10 ⁻²	0,69221	2,5675x10 ⁻³
30ppm	1,9181	387,28	498,15	8,8833x10 ⁻³	0,57927	4,1532x10 ⁻⁴	0,81728	1,4066x10 ⁻³
50ppm	1,0000	100,00	376,27	1,1574x10 ⁻³	0,74543	4,5928x10 ⁻³	0,66577	4,3796x10 ⁻³
100ppm	72,317	14025	3014,6	5,8953x10 ⁻⁵	0,48298	3,9466x10 ⁻⁶	0,60501	3,5532x10 ⁻³

Tabela 9. Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Bode utilizando o circuito equivalente proposto para o Inibidor **71**.

Composição	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE-P1	n1	CPE-P2	n2	Chi-Square
20ppm	8,301	3997,2	3931,8	1,0809x10 ⁻³	0,80858	4,0174x10 ⁻³	0,92926	1,2266x10 ⁻⁴
30ppm	1,9092	1566,7	3824,4	1,042x10 ⁻³	0,84665	1,7271x10 ⁻³	0,87041	5,0688x10 ⁻⁴
50ppm	1,8314	1963,0	5794,6	8,4369x10 ⁻⁴	0,79535	9,7655x10 ⁻⁴	0,86068	3,2551x10 ⁻⁴
100ppm	6,5415	1000,0	2490,6	8,1007x10-4	0,82386	1,9176x10 ⁻⁴	0,85162	2,867x10 ⁻⁴

Tabela 10. Parâmetros de ajuste obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Bode utilizando o circuito equivalente proposto Inibidor **73**.

Composição	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	CPE-P1	n1	CPE-P2	n2	Chi-Square
20ppm	1,3709	94,226	174,27	1,1002x10 ⁻³	0,82775	1,7873x10 ⁻²	0,59818	1,9698x10 ⁻³
30ppm	1,7137	264,35	444,8	1,5713x10 ⁻³	0,85533	5,3545x10 ⁻³	0,7889	1,1229x10 ⁻³
50ppm	2,4949	251,48	455,65	9,315x10 ⁻⁴	0,86987	1,6339x10 ⁻²	0,64668	2,0424x10 ⁻⁴
100ppm	2,5499	151,69	256,66	8,0298x10-4	0,81679	2,0908x10 ⁻²	0,64861	8,3772x10 ⁻⁴

5 CONCLUSÃO

As metodologias de síntese adotadas permitiram a obtenção dos precursores **74**, **75**, **76**, **78**, **79**, **81**, **82** (inédito), **84** e **86** (inédito) com rendimentos que variaram de bom a ótimos, assim como das moléculas-alvo **70** (inédita), **71** e **72**, com rendimentos moderados, e, possivelmente, a molécula-alvo **98** (inédita). As estruturas químicas de todos os compostos sintetizados foram confirmadas por espectroscopia de IV, RMN de ¹H e ¹³C e espectrometria de massas.

Os híbridos moleculares **70**, **71** e **73** foram submetidos a ensaios eletroquímicos para avaliação de suas atividades anticorrosivas no aço AISI 316 em meio de água de produção simulada contendo 150.000 mg.L⁻¹ de Cl⁻ e 5 mg.L⁻¹ de S^{2-.}

O estudo de polarização potenciodinâmica mostrou que os inibidores de corrosão investigados apresentaram atividade anticorrosiva, com eficiência de inibição da corrosão variando de 66 a 85%, e apontou o composto **70** como melhor inibidor de corrosão.

A análise dos dados obtidos pelos espectros de impedância eletroquímica indica que os compostos em estudo formam uma película protetora na superfície do aço AISI 316. No inibidor **70**, ocorre formação da película protetora em uma concentração mais elevada (100 mg.L⁻¹) e nos inibidores **71** e **71**, em concentrações mais baixas, respectivamente, 50 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹. Entretanto, a melhor eficiência de inibição foi observada para o inibidor **70** por ter apresentado um valor de Zreal mais elevado (15000 ohm) que os demais. Em contrapartida, a menor eficiência de inibição do processo corrosivo foi observada para o inibidor **72**, que apresentou valores inferiores de resistência R2 e R3.

Ademais, os espectros de impedância mostraram que os maiores valores de impedância são observados para as mesmas concentrações de maior eficiência de inibição obtidas nos estudos por polarização, ou seja, uma maior resistência está associada a uma maior eficiência de inibição do processo de corrosão. Esse resultado é um forte indicativo que podemos usar os dados de impedância para prever o grau de eficiência de inibição da corrosão do aço AISI 316.

6. Referências Bibliográficas

- Cost of Corrosion. Disponível em: http://www.g2mtlabs.com/cost-of-corrosion/.
 Acessado em 04 de Janeiro de 2018.
- Corrosion costs and preventive strategies in the United States of America.
 Disponível em: http://www.nace.org. Acessado em 05 de Dezembro de 2018.
- 3. A nova ABRACO. Disponível em: http://www.abraco.org.br. Acessado em 05 de Dezembro de 2018.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.;
 ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Rev. Virtual Quim.*,
 6, 293–309, 2014.
- ANJOS, G. C.; ALMEIDA, C. C.; MELO, D. M. A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; ROSSI, C. G. F. T.; MACIEL, M. A. M. Eficiência de Anacardium occidentale linn em um sistema microemulsionado na inibição a corrosão de aço carbon. Rev. Virtual Quim., 5, 760–769, 2013.
- 6. FOROULIS, Z. A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry. *Mater. Corros.*, **33**, 121–131, 1982.
- 7. EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. *Corros. Sci.* **42**, 731–738, 2000.
- 8. BP Statistical Review of World Energy June 2018. Disponível em: https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf. Acessado em 24 de Setembro de 2018.
- Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
 2018. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario
 2018.pdf. Acessado em 07 de Dezembro de 2018.
- FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.
- 11. THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobrás, 2001.
- 12. MALACARNE, M. M. Implantação e Otimização de uma Unidade Manual de Destilação de Petróleos sob Vácuo no LabPetro/UFES. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011, 129 p.

- 13. RIAZI, M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. 1^a Ed. Philadelphia: ASTM Stock Number: MNL50, 2005.
- 14. ASTM D1298-99 Standard Test Method for API degree, 2005.
- 15. ASTM D287-12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). West Conshohocken, 2012.
- 16. MOTA, M. F. B. Implantação de um Sistema de Destilação Atmosférica de Petróleos no LabPetro-UFES e Estudos Quimiométricos de Frações.
 Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2008, 175 p.
- 17. GILLES, V. Síntese de Novos Ésteres Graxos Naftoquinônicos com Atividade Inibidora de Deposição de Parafina e Depressora de fluidez em Petróleo. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2014, 231 p.
- GOYAL, M.; KUMAR, S.; BAHADUR, I.; VERMA, C.; EBENSO, E. E. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *J. Mol. Liq.*, 256, 565–573, 2018.
- 19. COSTA, S. N. Compostos Derivados do Imidazol como Inibidores da Corrosão do aço carbono em meio ácido. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2017, 71 p.
- 20. SOARES, T. F. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como inibidores de corrosão. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2014, 131 p.
- 21. Definição de corrosão. Disponível em: www.fem.unicamp.br. Acessado em 24 de Dezembro de 2018.
- 22. CARDOSO, S. P.; REIS, F.A.; MASSAPUST, F.C.; COSTA, J.F.; TEBALDI, L.S.; ARAÚJO, L.F.L.; SILVA, M.V.A.; OLIVEIRA, T.S. Avaliação de Indicadores de Uso Diverso como Inibidores de Corrosão. *Quim. Nova*, 28, 756–760, 2005.
- GARCIA, L. P.; SANTOS, A. R. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás. *Unisanta Science and Technology*, 2, 19–23, 2013.
- 24. PONTE, H. D. A. Fundamentos da Corrosão. Apostila da Disciplina de Eletroquímica Aplicada e Corrosão. Departamento de Química da

- Universidade Federal do Paraná, 118 p.
- 25. WOLYNEC, S. Téquinicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EDUSP, 2013, 166p.
- 26. EL-MAKSOUD, S. A. A. The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media. A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 528–555, 2008.
- 27. GARCIA, L. A. C. J., JOIA, C. J. B. M., CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. *Electrochim. Acta*, **46**, 3879–3886, 2001.
- 28. EL-ELTRE, A.Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. J. Colloid Interface Sci, **314**, 578–583, 2007.
- 29. GENTIL, V. Corrosão. 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC (grupo GEN), 2011.
- 30. SAJI, V. S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors. *Recent Patents on Corrosion Science*, **2**, 6-12, 2010.
- MOREIRA, R.R.; SOARES, T.F.; GONTIJO, L.C.; CASTRO, E.V.R.; RIBEIRO,
 J. Using the Imidazole and Benzimidazole as Corrosion Inhibitor of UNS
 S31803 Duplex Stainless Steel. *IJSR*, 3, 2349 2058, 2016.
- 32. LI, X.; DENG, S.; FU, H.; LI, T. Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl. *Electrochim. Acta*, **54**, 4089–4098, 2009.
- 33. TRABANELLI, G., CARASSITI, V. Mechanism and Phenomelogy of Organic Inhibitors In: FONTANA, G.M., ATAEHLE, W.R. Advances in Corrosion Science and Technology v.1. Plenum Press, New York, 1970.
- 34. SOUZA, F. S. D.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corr. Sci.*, **51**, 642–649, 2009.
- 35. VRACAR, L. M.; DRAZIC, D. M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corr. Sci.*, **44**, 1669–1680, 2002.
- 36. HACKERMAN, N., ANNAND, R. R., HURD, R. M. On the Initiation and Growth of Stress Corrosion Cracks in Tarnished Brass. *J. Eletrochem. Soc.,* **112,** 138, 1965.
- 37. BHAN, C.; QURAISHI, M. A.; SINGH, A. 2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCI: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation. *J. Taiwan Inst.*

- Chem. Eng., 49, 229–239, 2015.
- 38. DENG, S.; LI, X.; XIE, X. Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl)urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution. *Corros. Sci.,* **80,** 276–289, 2014.
- 39. VERMA, C.; QURAISHI, M. A.; Singh, A. A thermodynamical, electrochemical, theoretical and surface investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **58**, 127–140, 2016.
- 40. SCHMITT, G., *Inhibition in acid media*. In: A working party report on corrosion inhibitors, European Federation of Corrosion Publications nº 11, chapter 5, Published for The European Federation of Corrosion by The Institute of Materials.
- 41. SHERIF, E. M.; PARK, S. M. Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions. *Electrochim. Acta,* **51,** 1313–1321, 2006.
- 42. OSTOVARI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S. R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid ,a-D-Glucose and Tannic acid). *Corros. Sci.*, **51**, 1935–1949, 2009.
- 43. SLAVCHEVA, E.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S. Temperature and concentration dependence of quinones of presumed inhibiting action. *J. Electroanal. Chem.*, **360**, 271–282, 1993.
- 44. STOYANOVA, A.; SLAVCHEVA, E. Effect of the molecular structure of some quinones on their corrosion inhibiting action. *Mater. Corros.*, **62**, 872–877, 2011.
- 45. OLIVEIRA, A. S. **Síntese de Novas Poliaminas Naftoquinonas derivadas da Lausona: Aplicação como inibidor de corrosão e como potencial agente antineoplásico**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da

 Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2010, 296 p.
- 46. FILHO, J. F. A. Desenvolvimento de novas metodologias para a reação de Mannich multicomponente na lausona: síntese e atividade anticorrosiva, antifúngica e antitumoral das novas bases de Mannich. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito

- Santo. Vitória, 2014, 302 p.
- 47. SINGLA, P.; LUXAMI, V.; PAUL, K. Triazine as a promising scaffold for its versatile biological behavior. *Eur. J. Med. Chem.*, **102**, 39–57, 2015.
- 48. REIS, M. I. P.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; da SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F. Síntese e Aplicações de 1,3,5-Triazinanas. *Rev. Virtual Quim.*, **5**, 283–299, 2013.
- 49. CUNHA, A. C.; MENEZES, F.; de SOUZA, M.C.B.V.; FERREIRA, V. F. Cloreto isocianúrico e cloreto cianúrico: aspectos gerais e aplicações em síntese orgânica. *Quim. Nova*, **29**, 520–527, 2006.
- 50. BLOTNY, G. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, **62**, 9507–9522, 2006.
- KARTHIK, R.; MUTHUKRISHNANB, P.; ELANGOVANC, A.; SRI VIDHYAC, M.M.; JEYAPRABHAD, B.; PRAKASHC, P. Adsorption and corrosion inhibiting behavior of a new S-triazine derivative. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, 51, 667–679, 2015.
- 52. EL-FAHAM, A.; DAHLOUS, K. A.; OTHMAN, Z. A. A. L.; AL-LOHEDAN, H. A.; EL-MAHDY, G. A. Sym-trisubstituted 1,3,5-triazine derivatives as promising organic corrosion inhibitors for steel in acidic solution. *Molecules*, **21**, 1–11, 2016.
- 53. ZHAO, Q.; TANG, T.; DANG, P.; ZHANG, Z.; WANG, F. The Corrosion Inhibition Effect of Triazinedithiol Inhibitors for Aluminum Alloy in a 1 M HCl Solution.

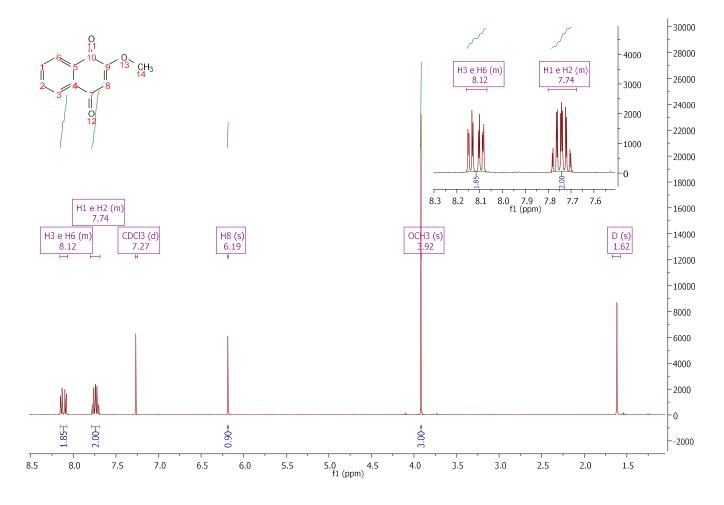
 Metals (Basel), 7, 44, 2017.
- 54. KERI, R. S.; PATIL, S. A. Quinoline: A promising antitubercular target. *Biomed. Pharmacother.*, **68**, 1161–1175, 2014.
- 55. ERDOĞAN, Ş.; *SAFI, Z. S.; KAYA, S.; ISIN, D. Ö.; GUO, L.; KAYA, C.* A computational study on corrosion inhibition performances of novel quinoline derivatives against the corrosion of iron. *J. Mol. Struct.*, **1134**, 751–761, 2017.
- SUNDARAM, R. G.; SUNDARAVADIVELU, M. Anticorrosion Activity of 8-Quinoline Sulphonyl Chloride on Mild Steel in 1 M HCl Solution. *Journal of Metallurgy*, 2016, 1–10, 2016.
- LGAZ, H.; SALGHI, R.; BHAT, K.S.; CHAOUIKI, A.; SHUBHALAXMI; JODEH,
 S. Correlated experimental and theoretical study on inhibition behavior of novel quinoline derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution.
 J. Mol. Liq., 244, 154–168, 2017.

- 58. JAYANTHI, K.; SIVARAJU, M.; KANNAN, K. Inhibiting properties of morpholine as corrosion inhibitor for mild steel in 2N sulphuric acid and phosphoric acid medium. *E-Journal Chem.*, **9**, 2213–2225, 2012.
- 59. NNAJI, N. J. N.; UJAM, O. T.; IBISI, N. E.; ANI, J. U.; ONUEGBU, T. O.; OLASUNKANMI, L.O.; EBENSO, E. E. Morpholine and piperazine based carboxamide derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in HCl medium. *J. Mol. Lig.* **230**, 652–661, 2017.
- 60. WILFRED L. F.; ARMAREGO, C. L. L. C. Purification of Laboratory Chemicals. 6° Ed. Oxford: BH, 2009, 387 p.
- 61. GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; RODRIGUES, C.J.F; MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corros. Sci.*, **67**, 281–291, 2013.
- 62. http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/.
- 63. PANICHAYUPAKARANANT, P.; REANMONGKOL, W. Evaluation of Chemical Stability and Skin Irritation of Lawsone Methyl Ether in Oral Base Evaluation of Chemical Stability and Skin Irritation of Lawsone Methyl Ether in Oral Base. *Pharm. Bio.*, **40**, 429–432, 2002, e referências citadas.
- 64. DELARMELINA, M.; DALTOÉ, R.D.; CERRI, M.F.; MADEIRA, K.P.; RANGEL, R.B.A.; JÚNIOR, V.L.; ROMÃO, W.; TARANTO, A.G.; GRECO, S.J. Synthesis, Antitumor Activity and Docking of 2,3-(Substituted)-1,4-Naphthoquinone Derivatives Containing Nitrogen, Oxygen and Sulfur. *J. Braz. Chem. Soc.* 26, 1804–1816, 2015.
- 65. VENKATESAN, A. M.; DEHNHARDT, C.M.; SANTOS, E.D.; CHEN, Z.; DOS SANTOS, O.; AYRAL-KALOUSTIAN, S.; KHAFIZOVA, G.; BROOIJMANS, N.; MALLON, R.; HOLLANDER, I.; FELDBERG, L.; LUCAS, J.; YU, K.; GIBBONS, J.; ABRAHAM, R.T.; CHAUDHARY, I.; MANSOUR, T.S. Bis(morpholino-1,3,5-triazine) Derivatives: Potent Adenosine 5'-Triphosphate Competitive Phosphatidylinositol-3-kinase/Mammalian Target of Rapamycin Inhibitors: Discovery of Compound 26 (PKI-587), a Highly Efficacious Dual Inhibitor. *J. Med. Chem.*, 26, 2636–2645, 2010.
- 66. AZARIFAR, D.; ZOLFIGOL, M.A.; FORGHANIHA, A. A convenient method for the preparation of some new derivatives of 1,3,5-s-triazine under solvent free condition. *Heterocycles*, **63**, 1897–1901, 2004.

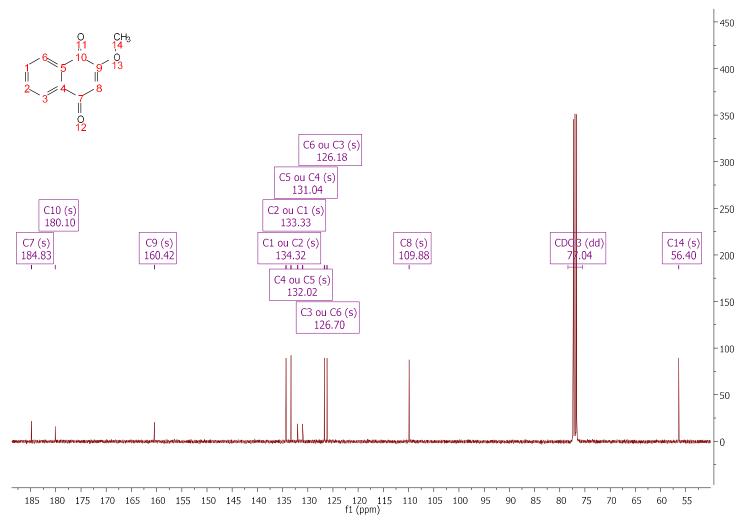
- 67. ZHENG, M.; XU, C.; MA, J.; SUN, Y.; DU, F.; LIU, H.; LIN, L.; LI, C.; DING, J.; CHEN, K.; JIANG, H. Synthesis and antitumor evaluation of a novel series of triaminotriazine derivatives. *Bio. Med. Chem.*, **15**, 1815–1827, 2007.
- 68. HU, Y.; WANG, X.; LI, J. Regulating Effect of Exfoliated Clay on Intumescent Char Structure and Flame Retardancy of Polypropylene Composites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 5892–5901, 2016.
- 69. CARMO, A.M.L.; SILVA, F.M.C.; MACHADO, P.A.; FONTES, A.P.S; PAVAN, F.R.; LEITE, C.Q.F.; LEITE, S.R. de A.; COIMBRA, E.S.; DA SILVA, A.D. Synthesis of 4-aminoquinoline analogues and their platinum (II) complexes as new antileishmanial and antitubercular agents. *Biomed. Pharm.*, 65, 204–209, 2011.
- 70. FIOROT, R. G. Síntese e estudo de ancoragem molecular de novos híbridos contendo os núcleos 1,4-naftoquinônico, quinolínico e 1,3,50triazínico com potencial atvidade antineoplásica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2015, 250 p.
- 71. BOUFFIER, L.; LISTER, K. E.; HIGGINS, S. J.; NICHOLS, R. J.; DONEUX, T. Electrochemical investigations of dissolved and surface immobilised 2-amino-1, 4-naphthoquinones in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **664**, 80–87, 2012.
- 72. YOO, S., KIM, Y., CHUNG, K., KIM, N., KIM, J. Corrosion inhibition properties of triazine derivatives containing carboxylic acid and amine groups in 1.0 M HCl solution Corrosion inhibition properties of triazine derivatives carboxylic acid and amine groups in 1.0 M HCl solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 0–28, 2013.
- 73. BRENNEMAN, J. B.; GINN, J,D.; SARKO, C.R.; WESTBROOK, J.; ZHANG, Z.; YU, M.; HOPKINS, T.D.; LOWE, M.D. Heterocyclic Carboxylic Acids as Activators os Soluble Guanylate Cyclase. *WO 2016/014463 A1*. 22 Julho 2014, 21 Julho 2015.
- 74. YRJÖLÄ, S.; SARPARANTA, M.; AIRAKSINEN, A.J.; HYTTI, M.; KAUPPINEN, A.; PASONEN-SEPPÄNEN, S.; ADINOLFI, B.; NIERI, P.; MANERA, C.; KEINÄNEN, O; POSO, A.; NEVALAINEN, T.J.; PARKKARI, T. Synthesis, in vitro and in vivo evaluation of 1,3,5-triazines as cannabinoid CB2 receptor agonists. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **67**, 85–96, 2015.
- 75. DELARMELINA, M.; GRECO, S. J.; CARNEIRO, J.W. de M. Single step

- mechanism for nucleophilic substitution of 2,3-dichloro naphthoquinone using nitrogen, oxygen and sulfur nucleophiles: A DFT approach. *Tetrahedron*, **73**, 4363–4370, 2017.
- 76. TAKTOUK, S., KRAIEM, J. B.; CHAABANE, H.; LEBRETON, J.; AMRI, H. A facile approach towards the synthesis of functionalized indenol derivatives identified as potent anti-oxidant and anti-bacterial agents. *Med. J. Chem.*, **2**, 658-666, 2016.
- 77. GILLES, V.; VIERIA, M.A.; LACERDA, V. Jr.; CASTRO, E.V.R.; SANTOS, R. B.; ORESTES, E.; CARNEIRO, J.W.M; GRECO, S.J. A New, Simple and Efficient Method of Steglich Esterification of Juglone with Long-Chain Fatty Acids: Synthesis of a New Class of Non-Polymeric Wax Deposition Inhibitors for Crude Oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 26, 74–83, 2015.
- 78. FITZJARRALD, V. P.; PONGDEE, R. A convenient procedure for the esterification of benzoic acids with phenols: a new application for the Mitsunobu reaction. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3553–3557, 2007.
- MISHRA, S.; KARMODIYA, K.; PARASURAMAN, P.; SUROLIA, A.; SUROLIA, N. Design, synthesis and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents. *Bio. Med. Chem.*, 16, 5536–5546, 2008.
- 80. Xu, G.; LV, B.; ROBERGE, J.Y.; Xu, B.; Du, J.; DONG, J.; CHEN, Y.; PENG, K.; ZHANG, L.; TANG, X.; FENG, Y.; XU, M.; FU, W.; ZHANG, W.; ZHU, L.; DENG, Z.; SHENG, Z.; WELIHINDA, A.; SUN, X. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Deuterated C Aryl Glycoside as a Potent and Long-Acting Renal Sodium-Dependent Glucose Cotransporter 2 Inhibitor for the Treatment of Type 2 Diabetes. *J. Med. Chem.*, **57**, 1236-1251, 2014.
- 81. ULIGH, H.H.; REVIE, R. W. Corrosion and Corrosion control. 4 Ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc. Hoboken, 2008.

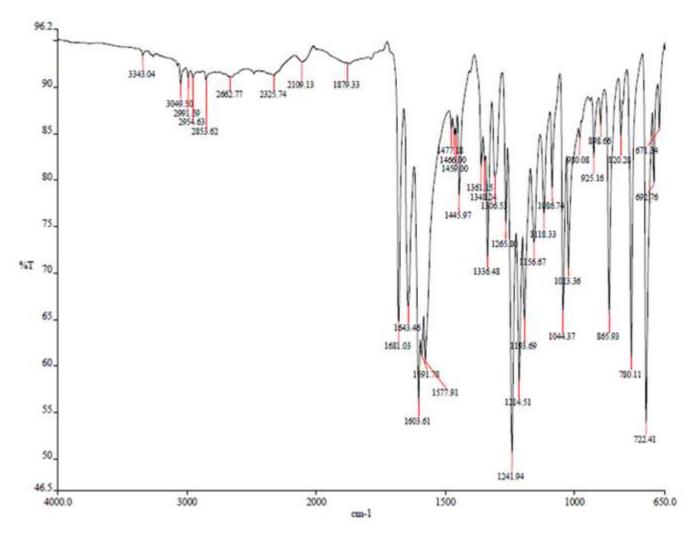
7 ANEXOS



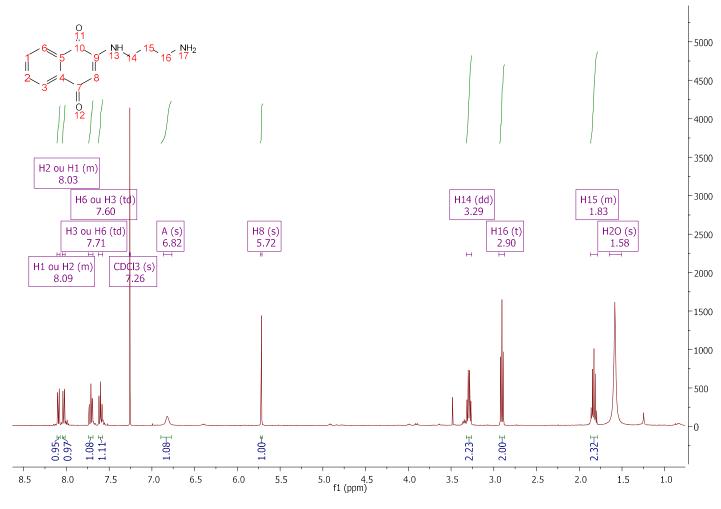
Anexo 1. Espectro de RMN de ¹H do composto **73**.



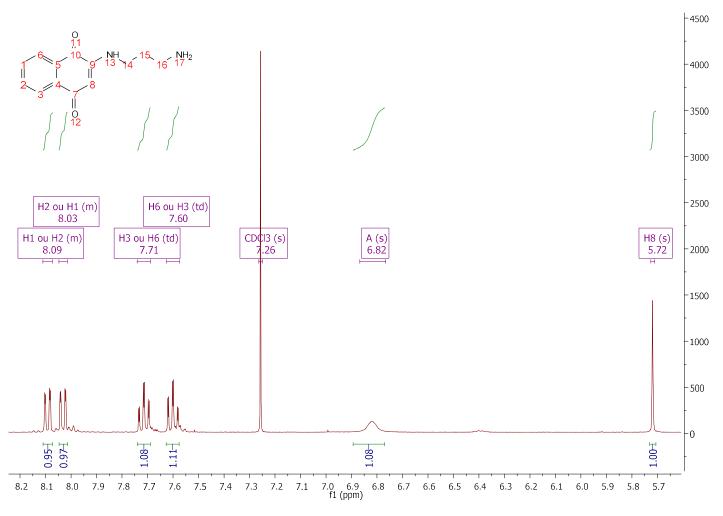
Anexo 2. Espectro de RMN de ¹³C do composto 73.



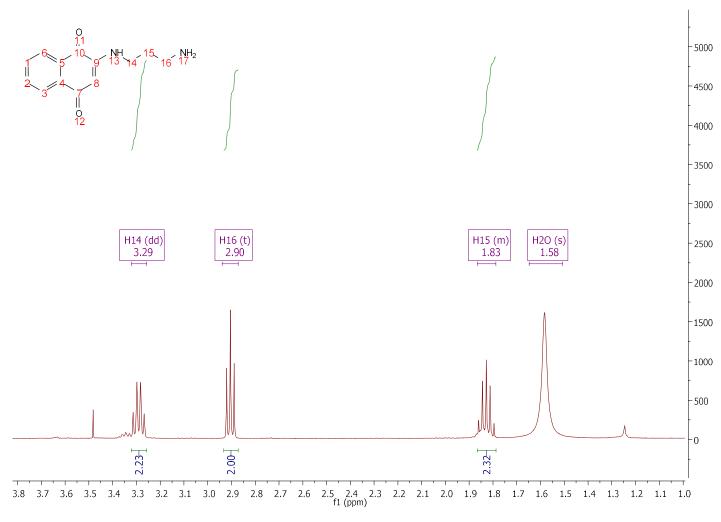
Anexo 3. Espectro de Infravermelho do composto 73.



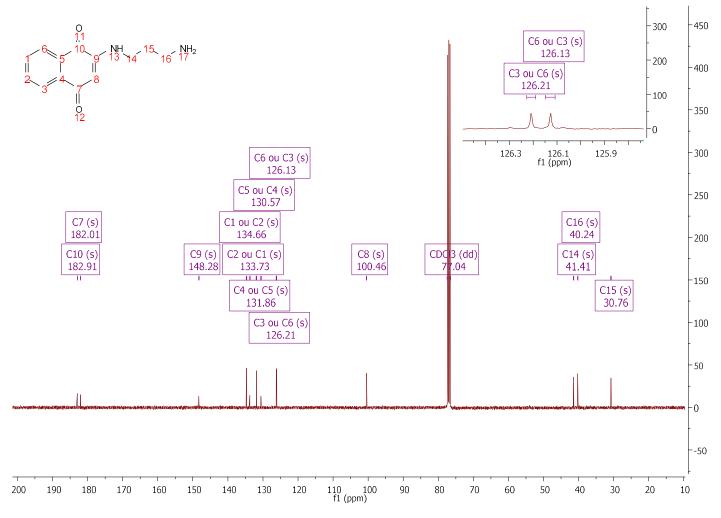
Anexo 4. Espectro de RMN de ¹H do composto **74**.



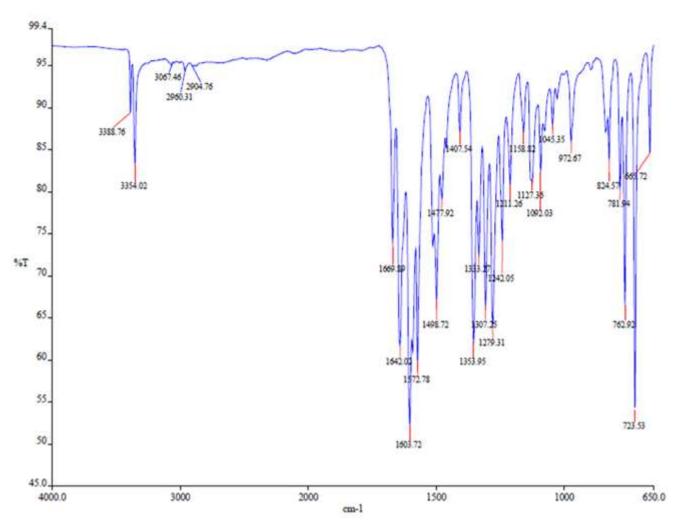
Anexo 5. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **74**.



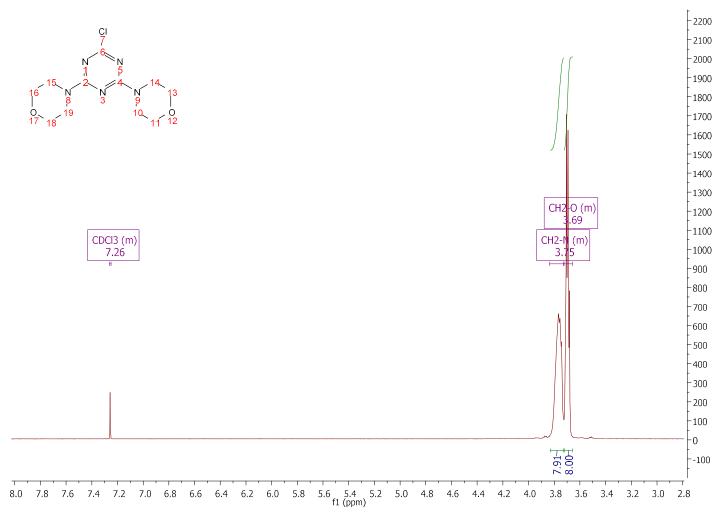
Anexo 6. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 74.



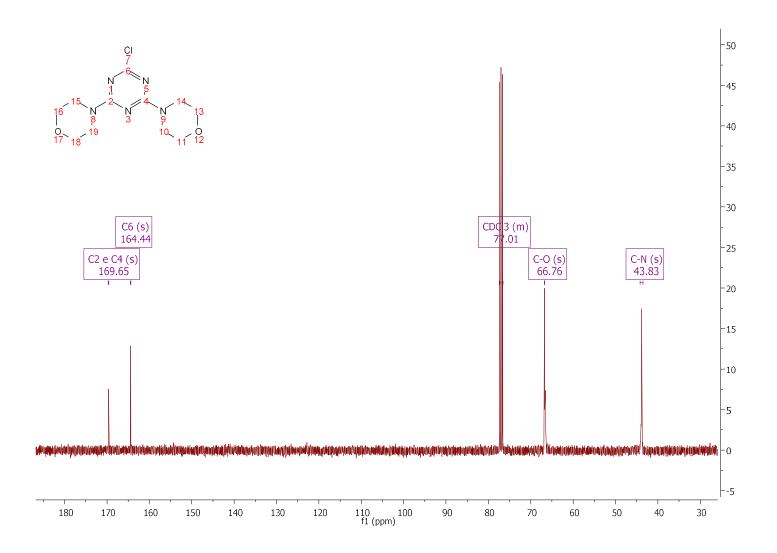
Anexo 7. Espectro de RMN de ¹³C do composto 74.



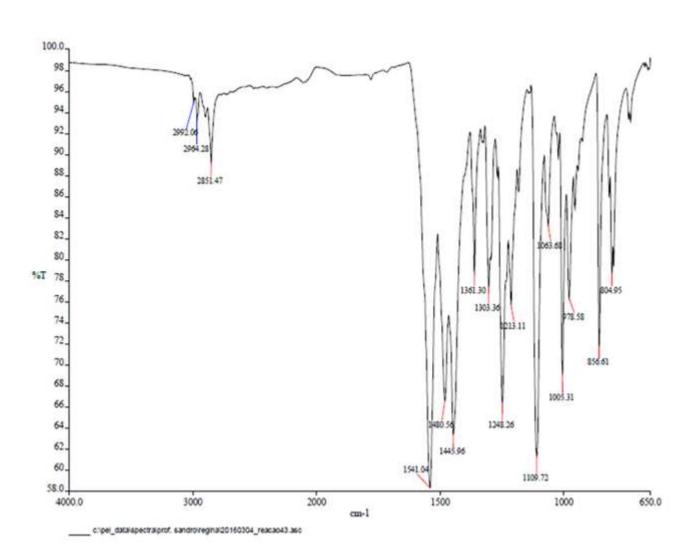
Anexo 8. Espectro de Infravermelho do composto 74.



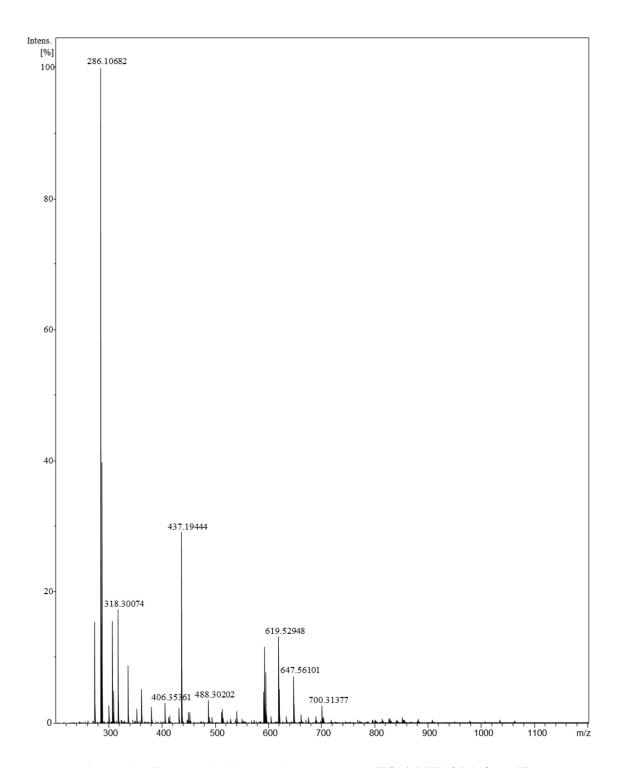
Anexo 9. Espectro de RMN de ¹H do composto 75.



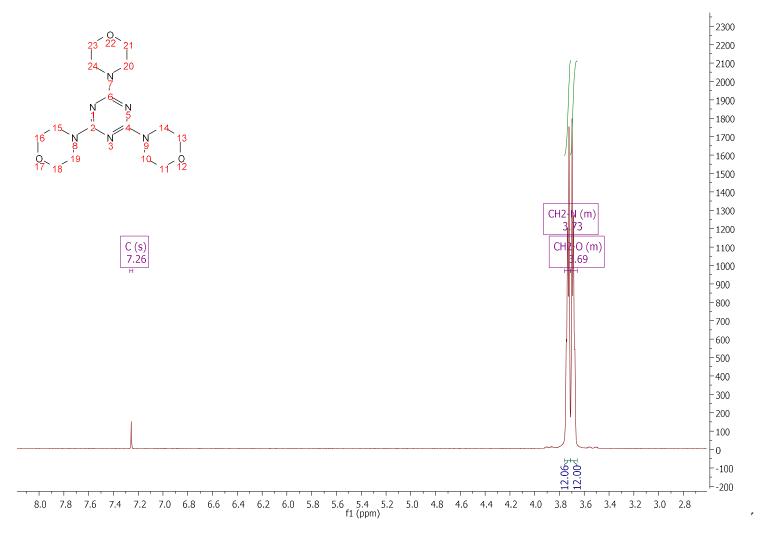
Anexo 10. Espectro de RMN de ¹³C do composto **75**.



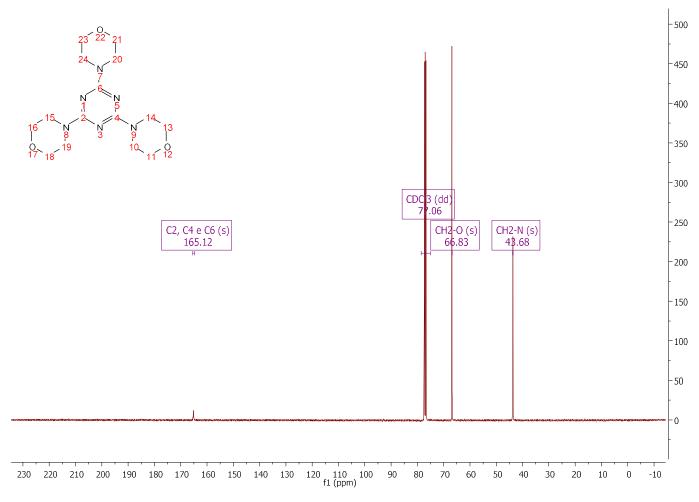
Anexo 11. Espectro de Infravermelho do composto 75.



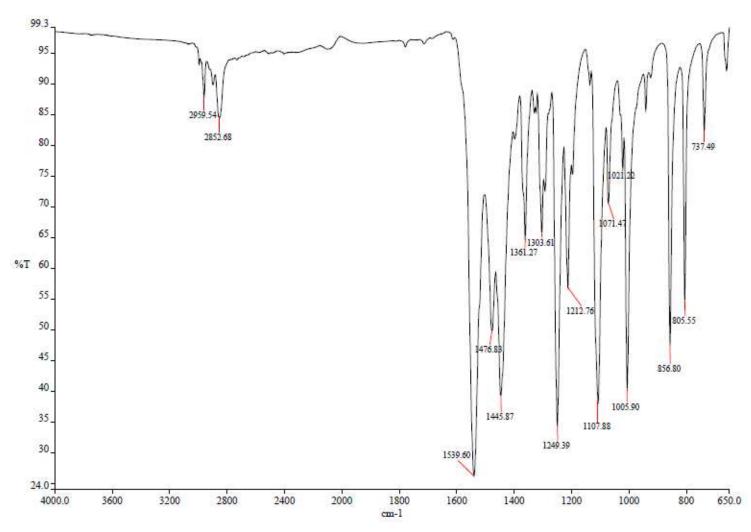
Anexo 12. Espectro de Massas do composto 75 (ESI (+) FT-ICR MS, 9,4T).



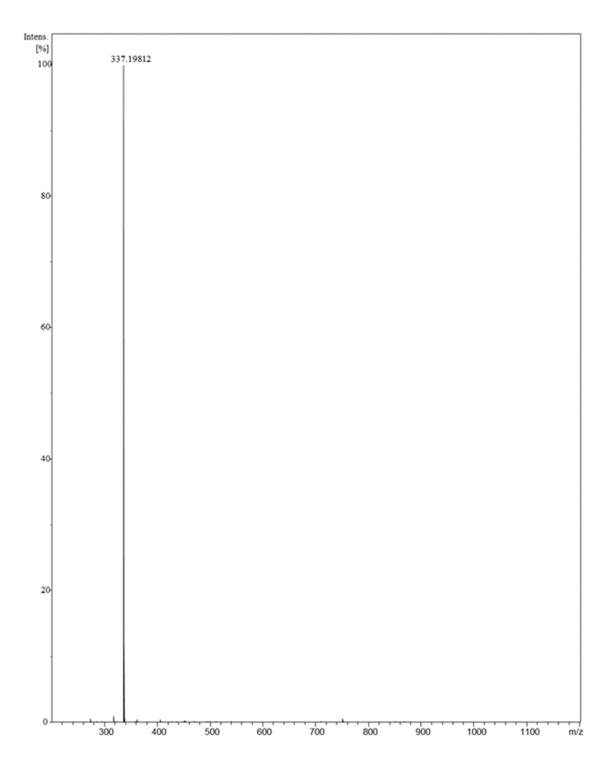
Anexo 13. Espectro de RMN de ¹H do composto **72**.



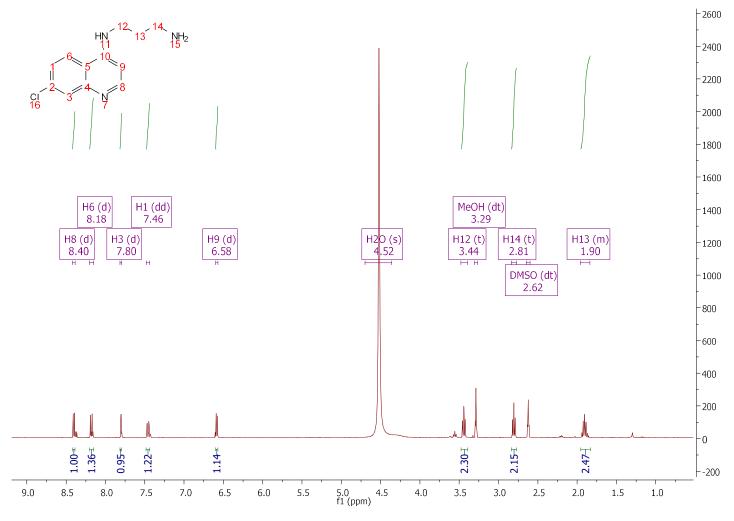
Anexo 14. Espectro de RMN de ¹³C do composto **72**.



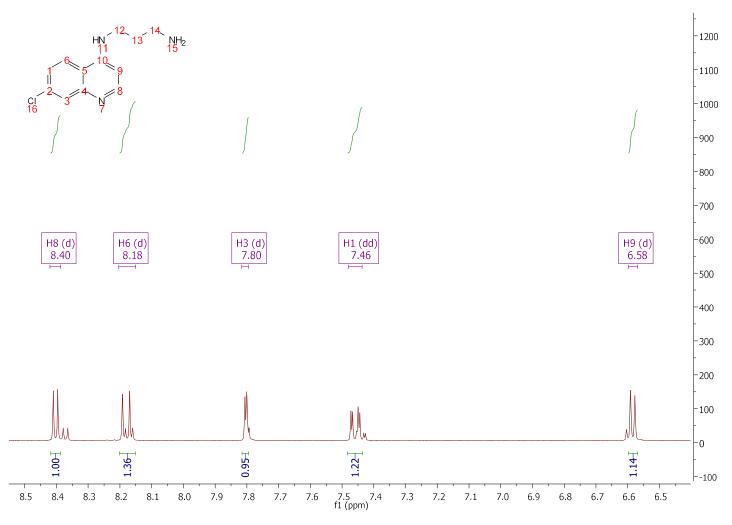
Anexo 15. Espectro de Infravermelho do composto 72.



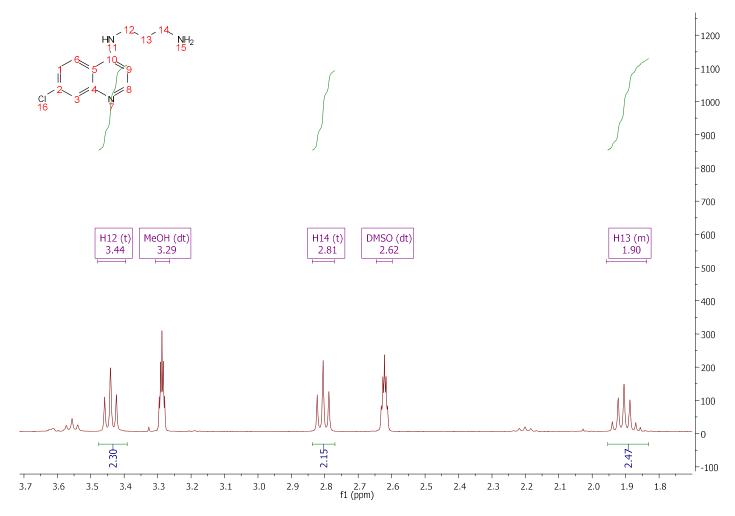
Anexo 16. Espectro de Massas do composto 72 (ESI (+) FT-ICR MS, 9,4T).



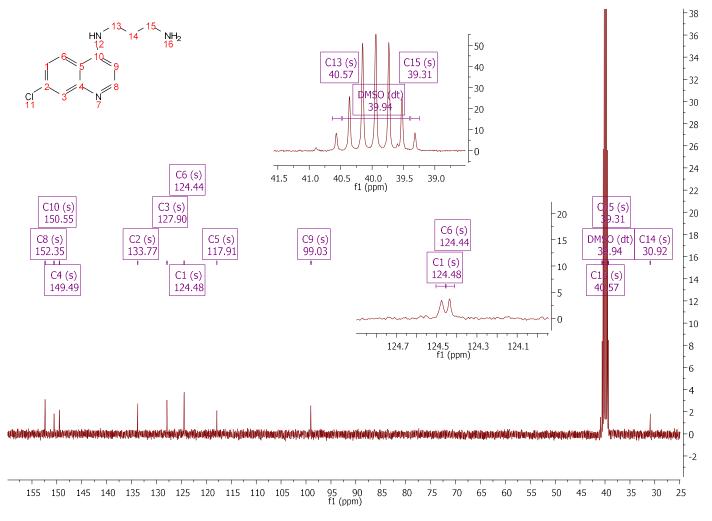
Anexo 17. Espectro de RMN de ¹H do composto 76.



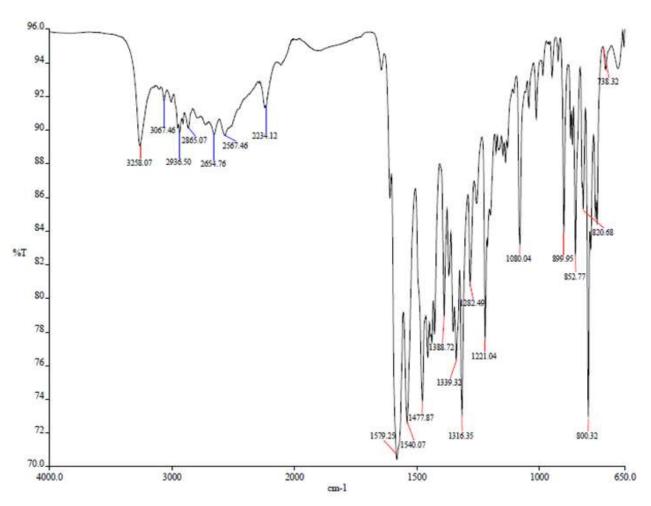
Anexo 18. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **76**.



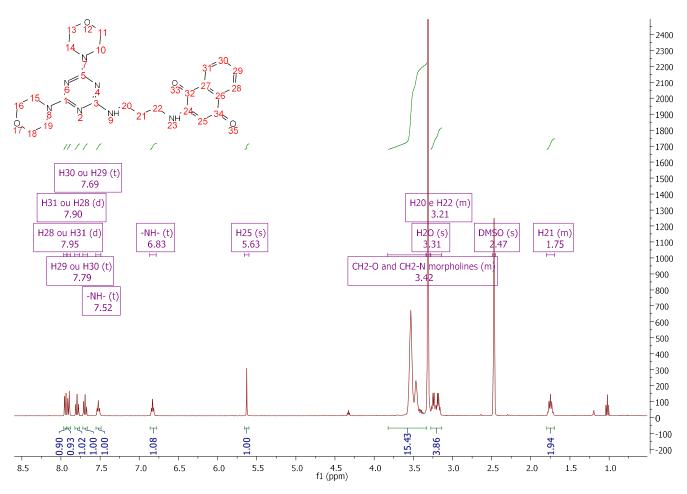
Anexo 19. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **76**.



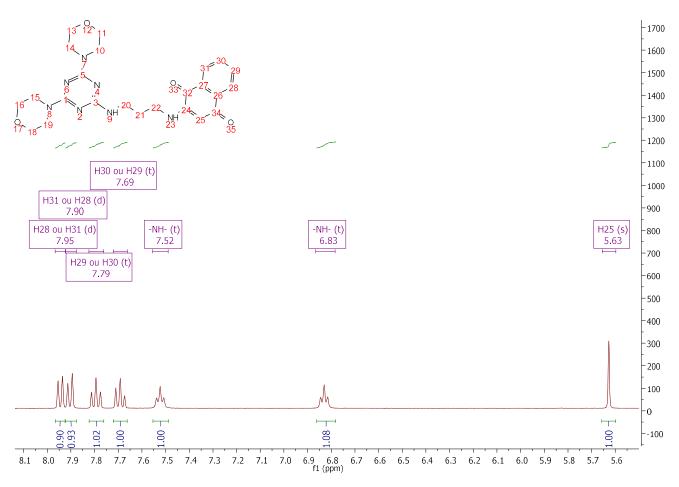
Anexo 20. Espectro de RMN de ¹³C do composto 76.



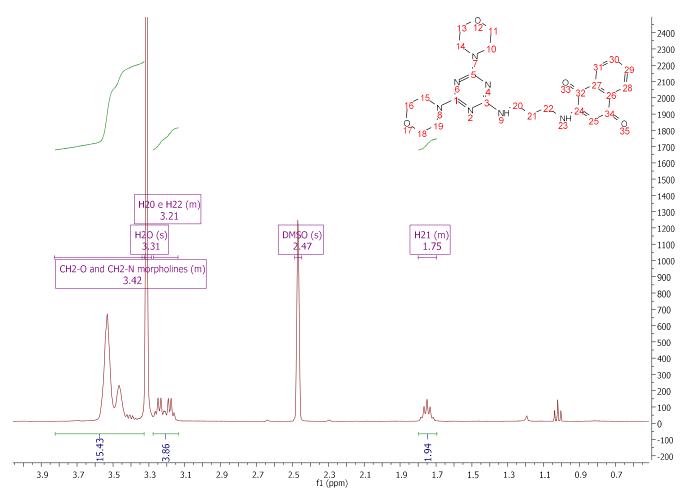
Anexo 21. Espectro de Infravermelho do composto 76.



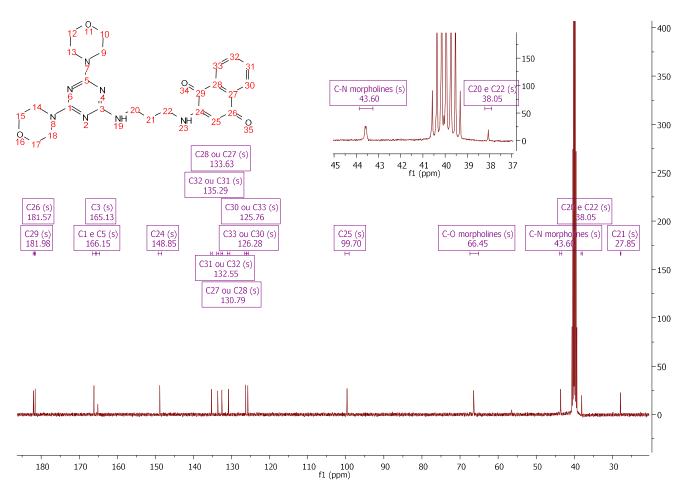
Anexo 22. Espectro de RMN de ¹H do composto **70**.



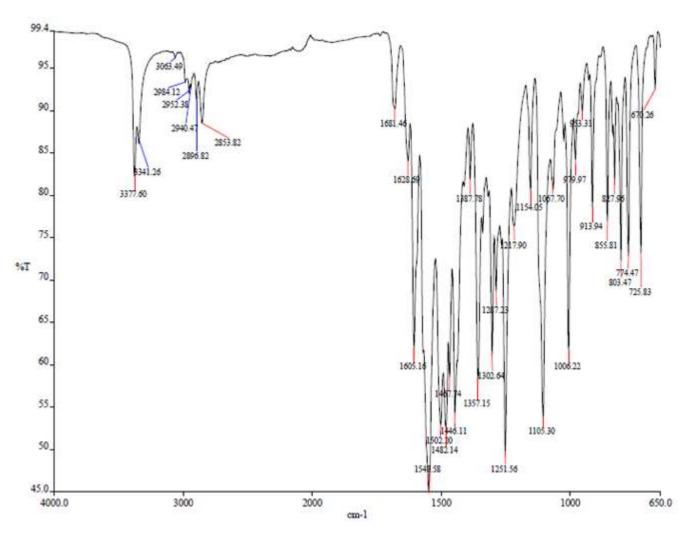
Anexo 23. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 70.



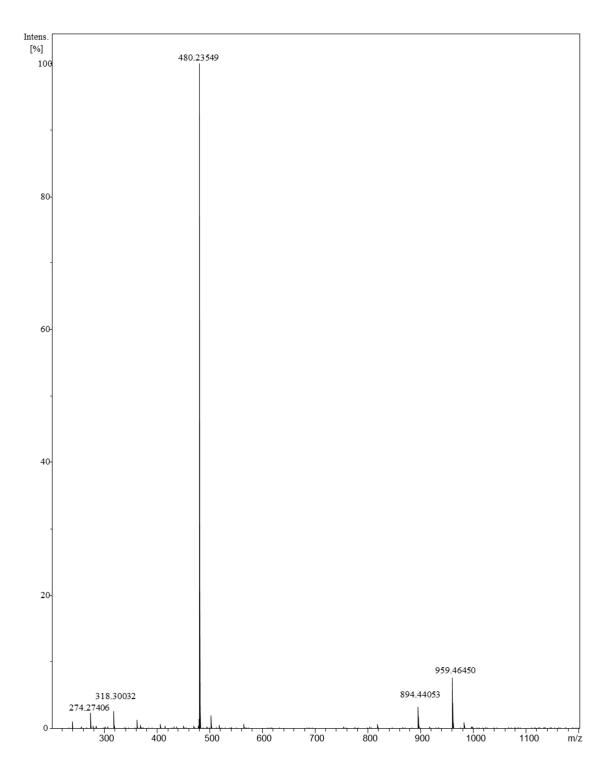
Anexo 24. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **70**.



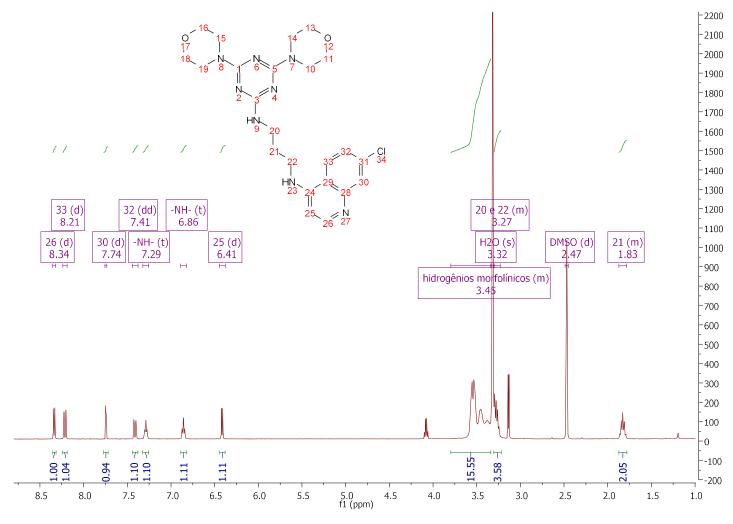
Anexo 25. Espectro de RMN de ¹³C do composto 70.



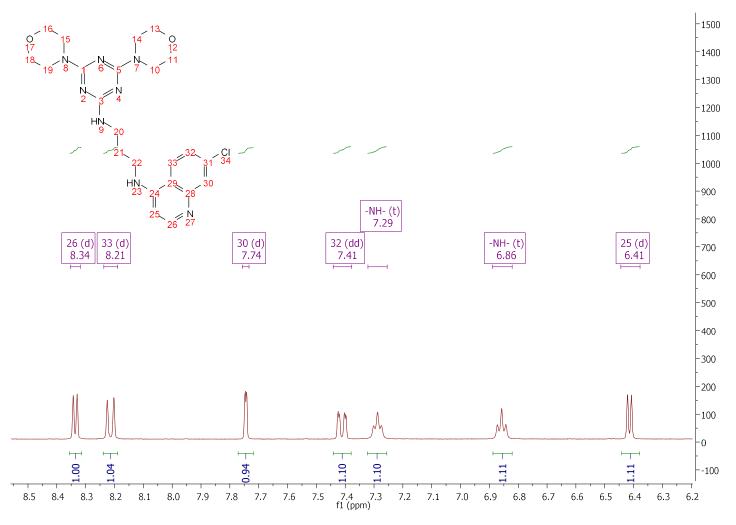
Anexo 26. Espectro de Infravermelho do composto 70.



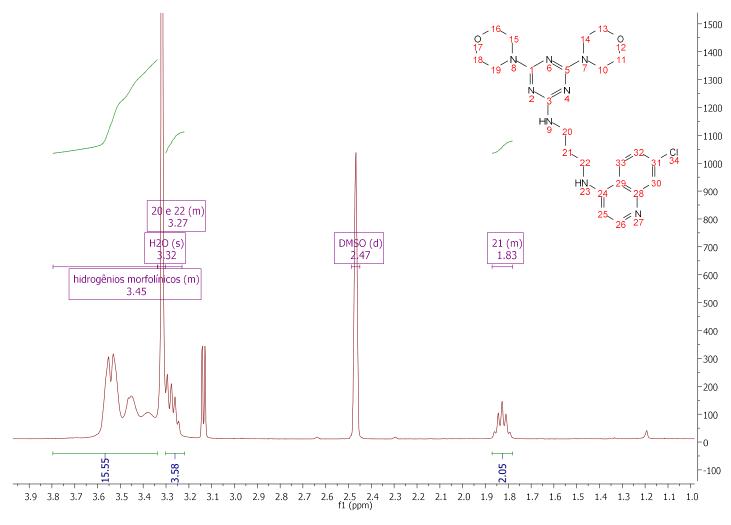
Anexo 27. Espectro de Massas do composto 70 (ESI (+) FT-ICR MS, 9,4T).



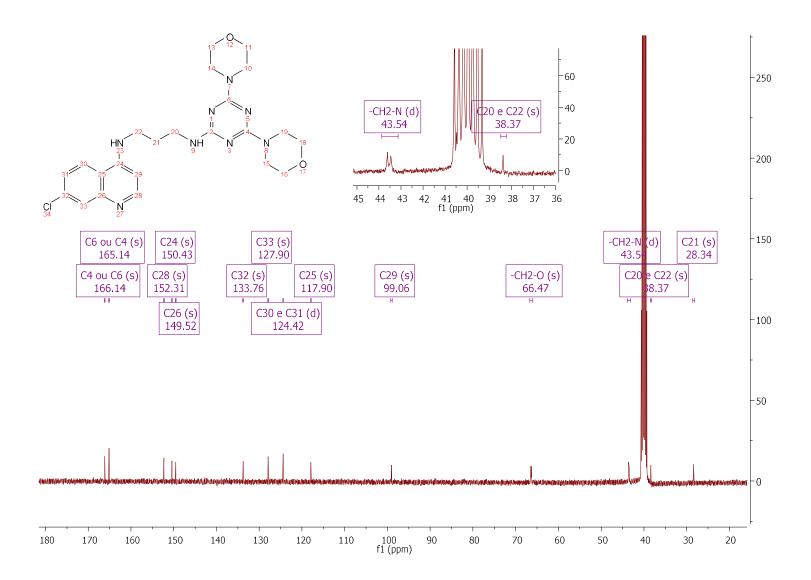
Anexo 28. Espectro de RMN de ¹H do composto **71**.



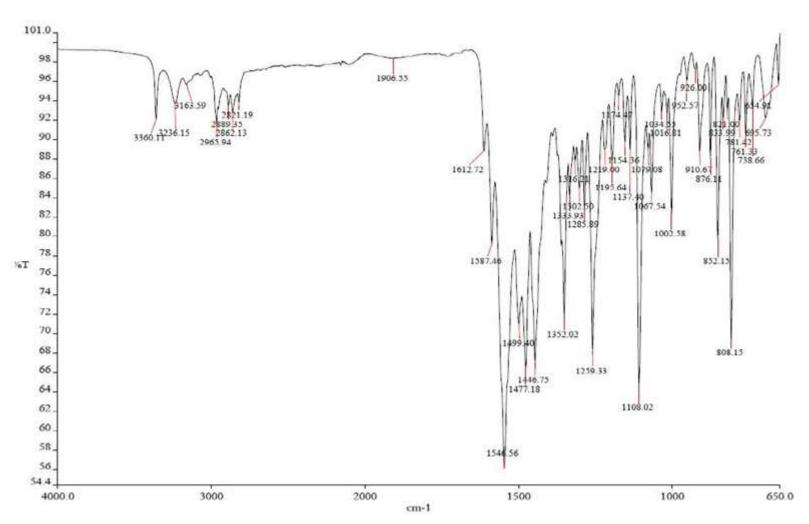
Anexo 29. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 71.



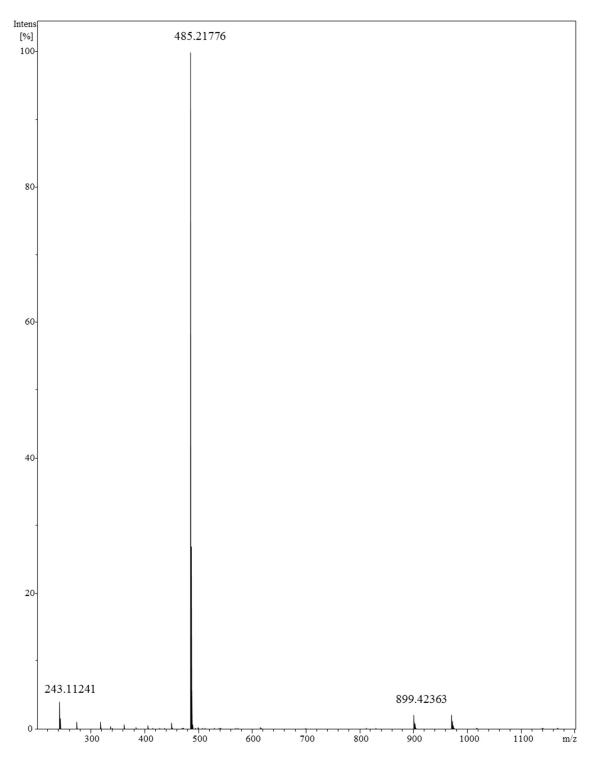
Anexo 30. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 71.



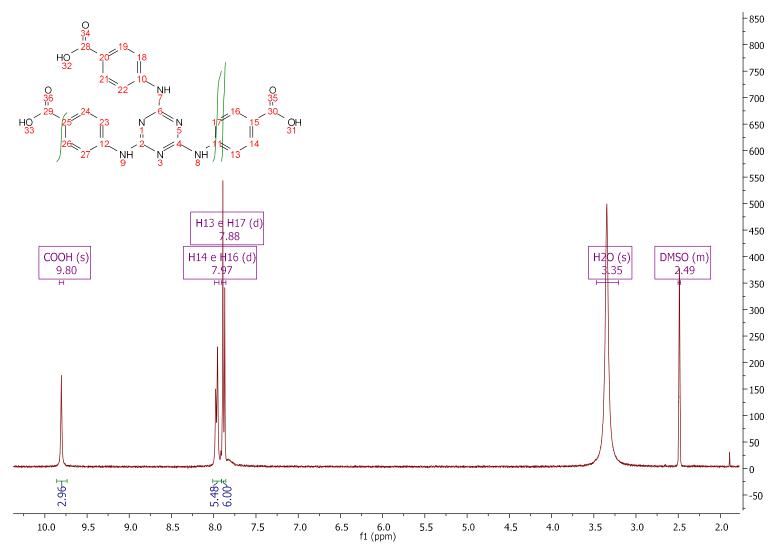
Anexo 31. Espectro de RMN de ¹³C do composto **71**.



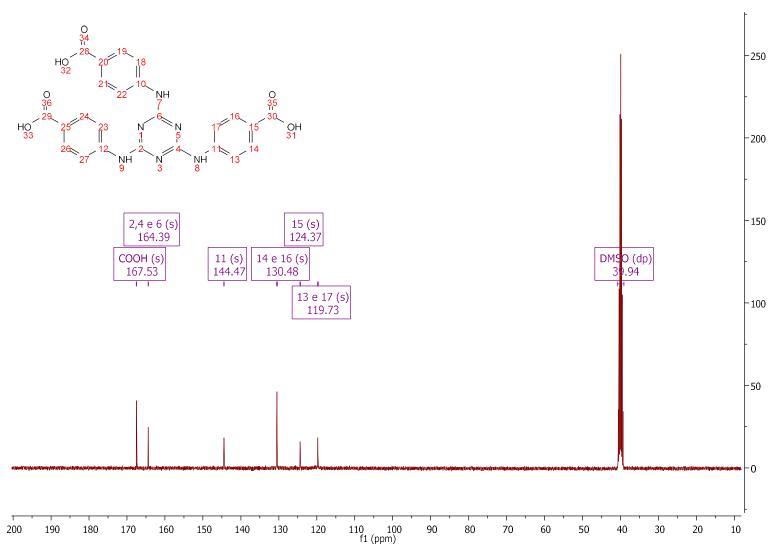
Anexo 32. Espectro de Infravermelho do composto 71.



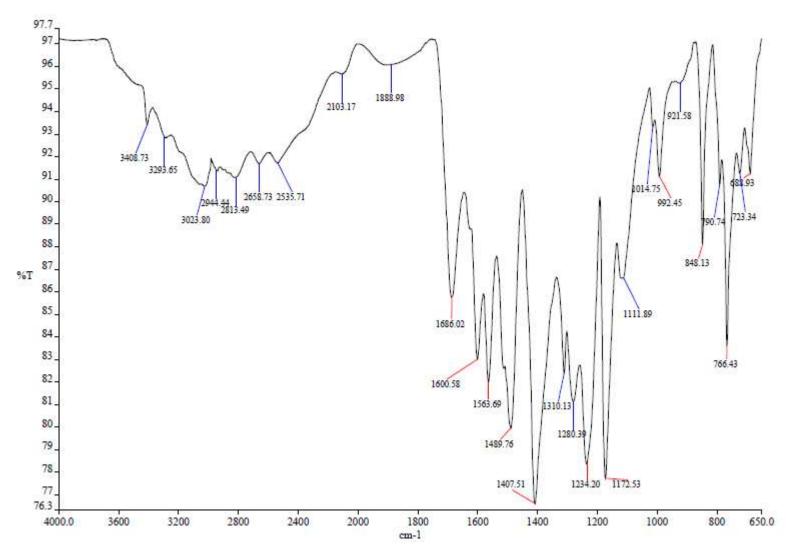
Anexo 33. Espectro de Massas do composto 71 (ESI (+) FT-ICR MS, 9,4T).



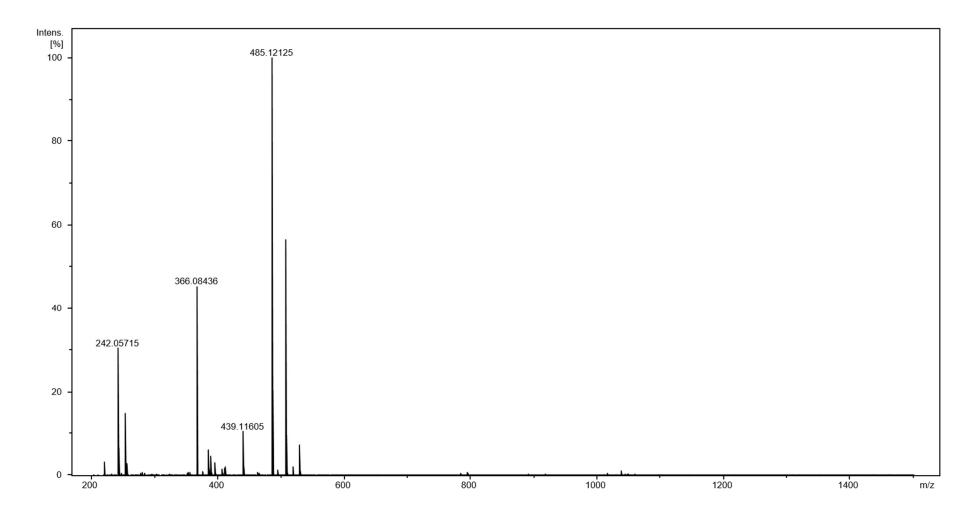
Anexo 34. Espectro de RMN de ¹H do composto **81**.



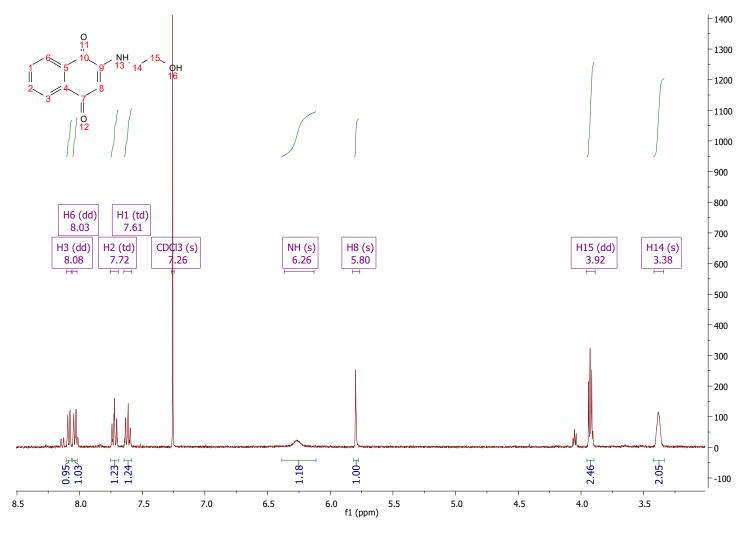
Anexo 35. Espectro de RMN de ¹³C do composto **81**.



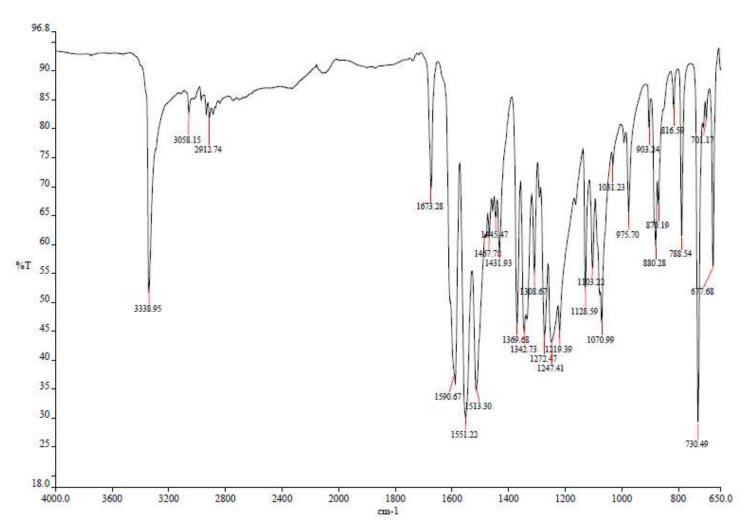
Anexo 36. Espectro de Infravermelho com composto 81.



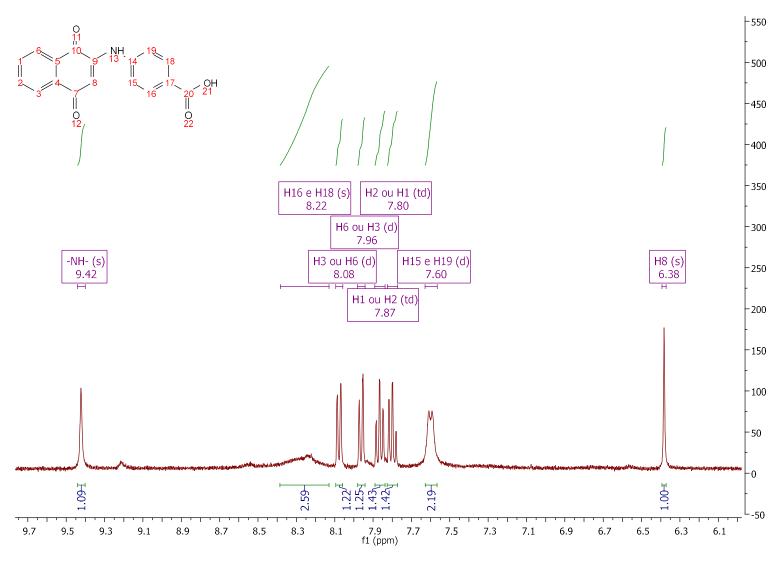
Anexo 37. Espectro de Massas do composto 81.



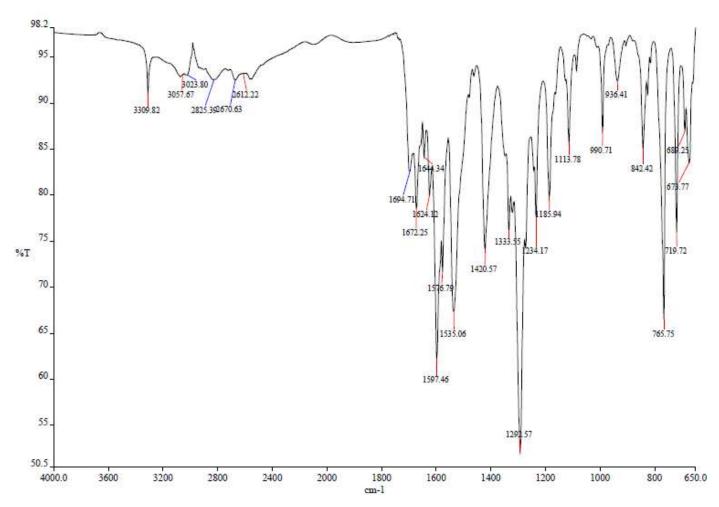
Anexo 38. Espectro de RMN de ¹H do composto **78**.



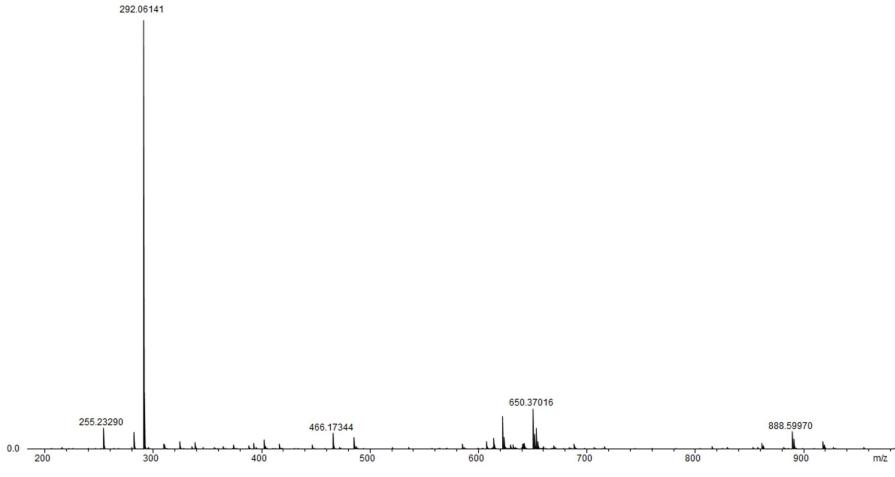
Anexo 39. Espectro de Infravermelho do composto 78.



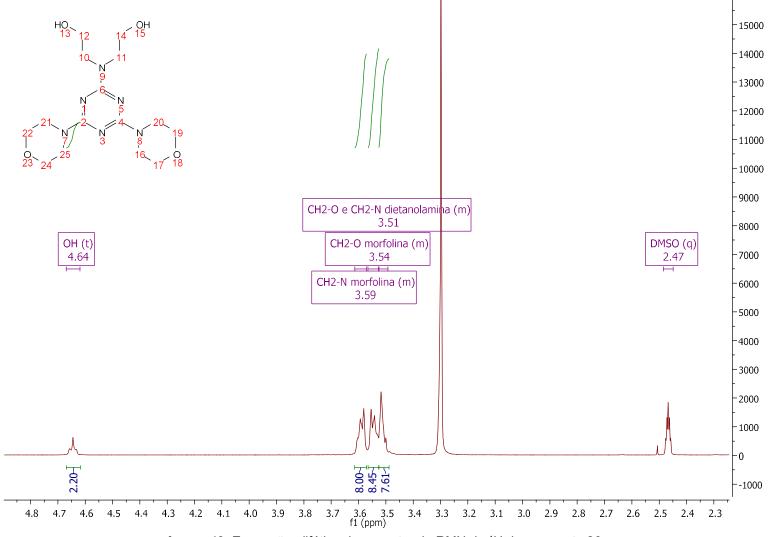
Anexo 40. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **79**.



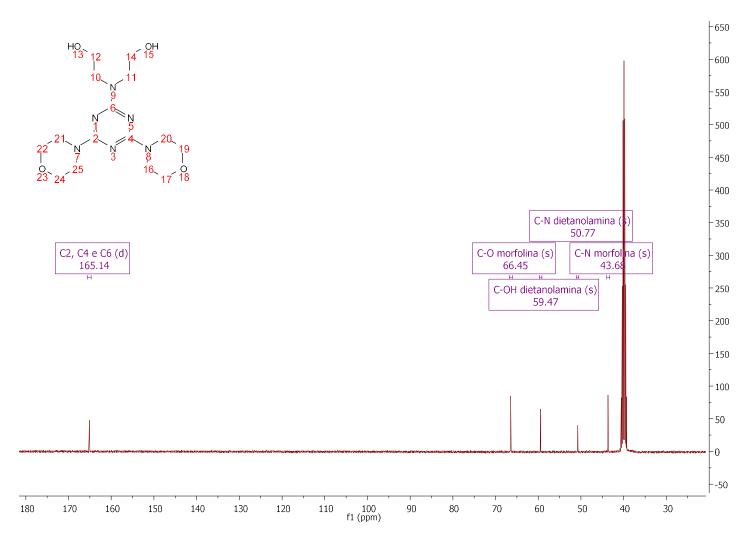
Anexo 41. Espectro de Infravermelho do composto 79.



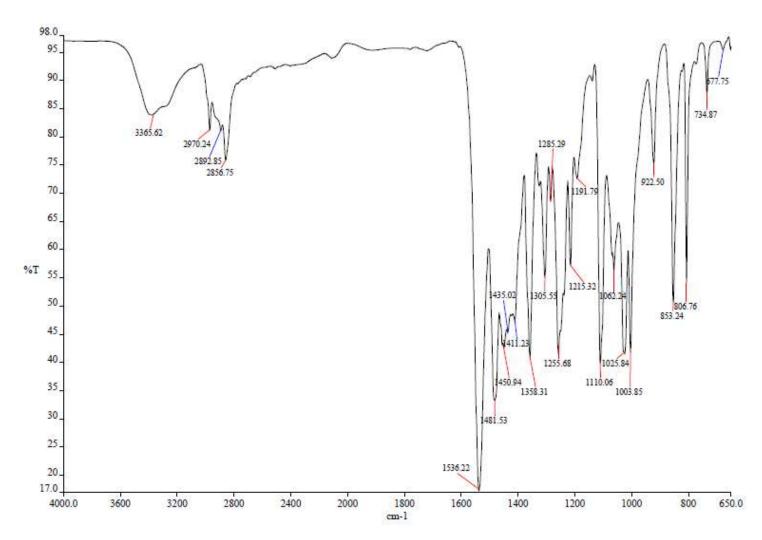
Anexo 42. Espectro de Massas do composto 79.



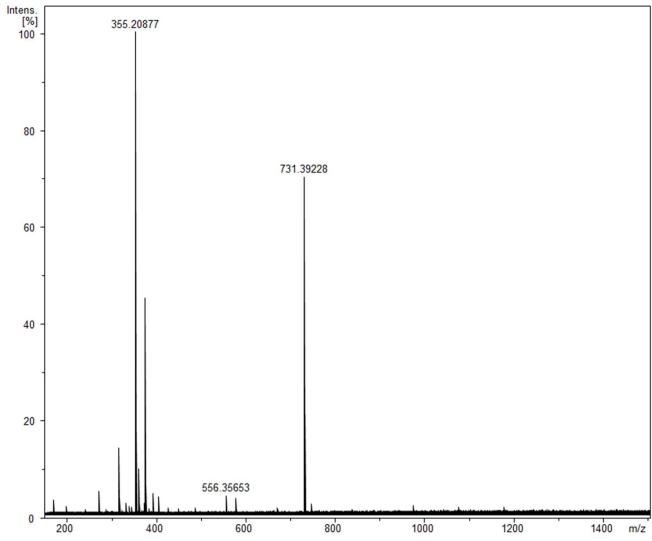
Anexo 43. Expansão alifática do espectro de RMN de ¹H do composto **86**.



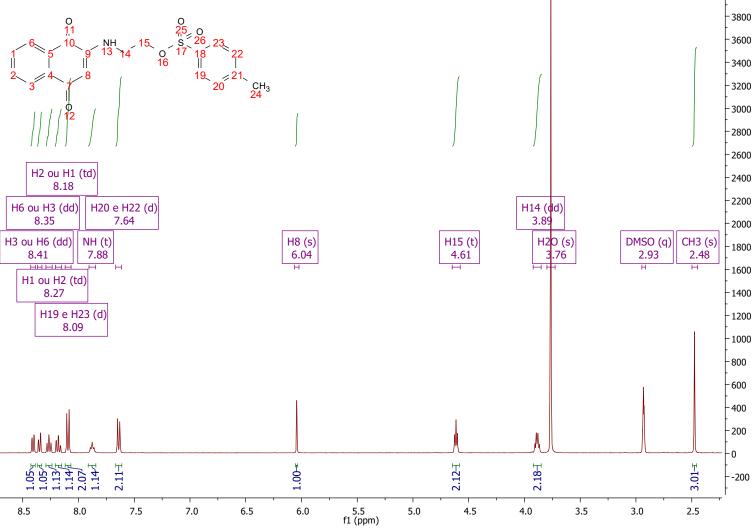
Anexo 44. Espectro de RMN de ¹³C do composto 86.



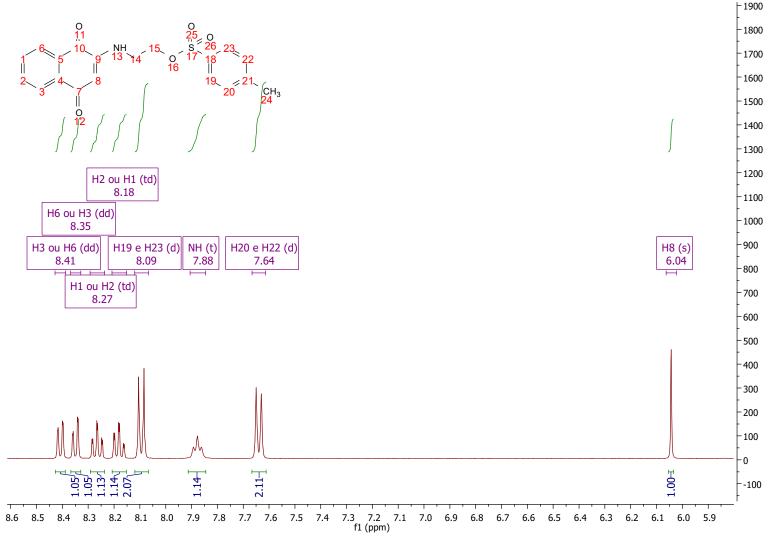
Anexo 45. Espectro de Infravermelho do composto 86.



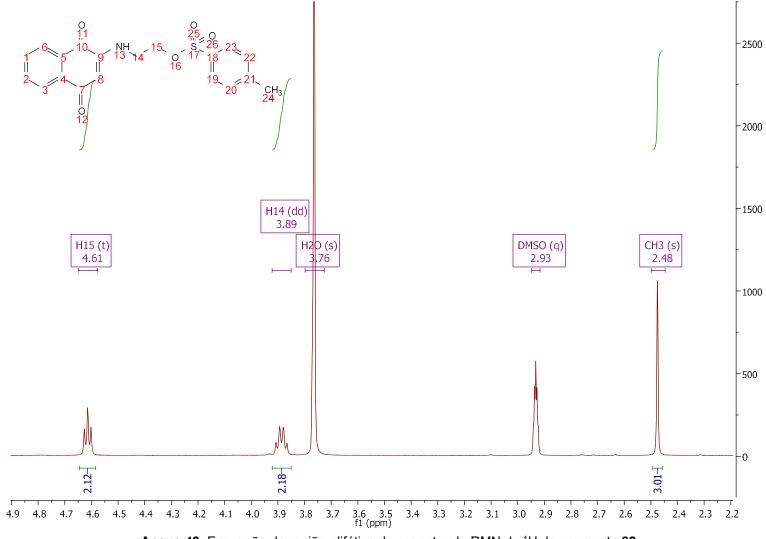
Anexo 46. Espectro de Massas do composto 86.



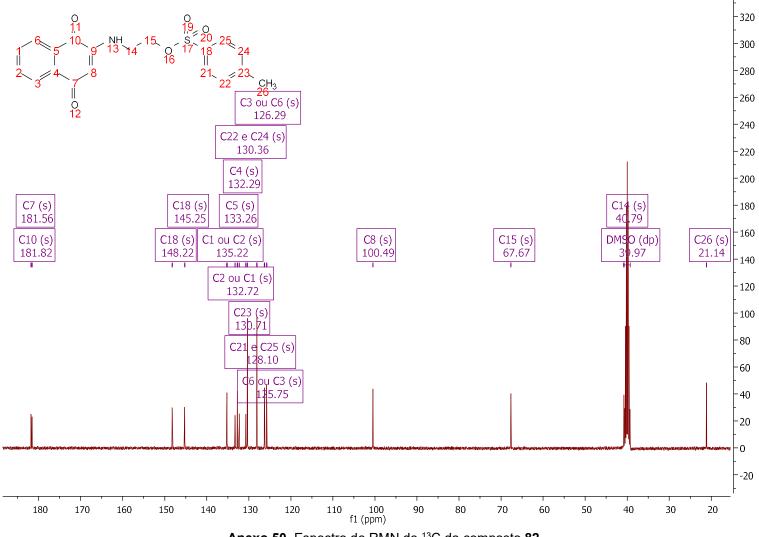
Anexo 47. Espectro de RMN de ¹H do composto 82.



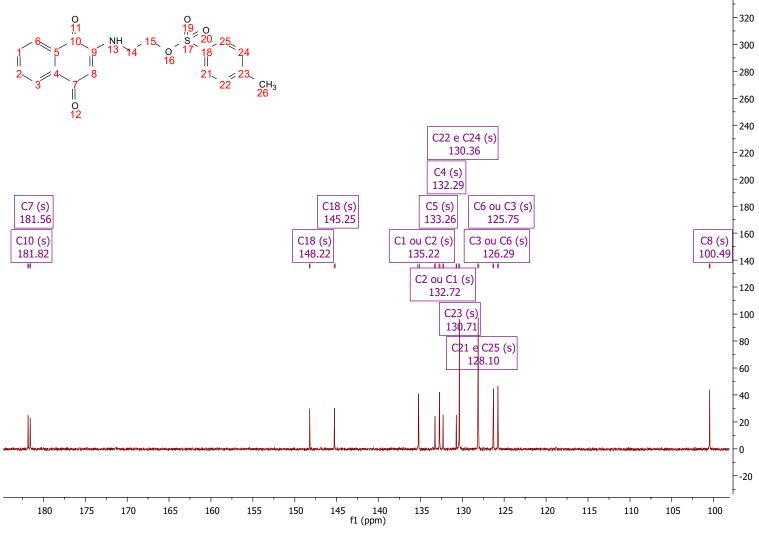
Anexo 48. Expansão aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 82.



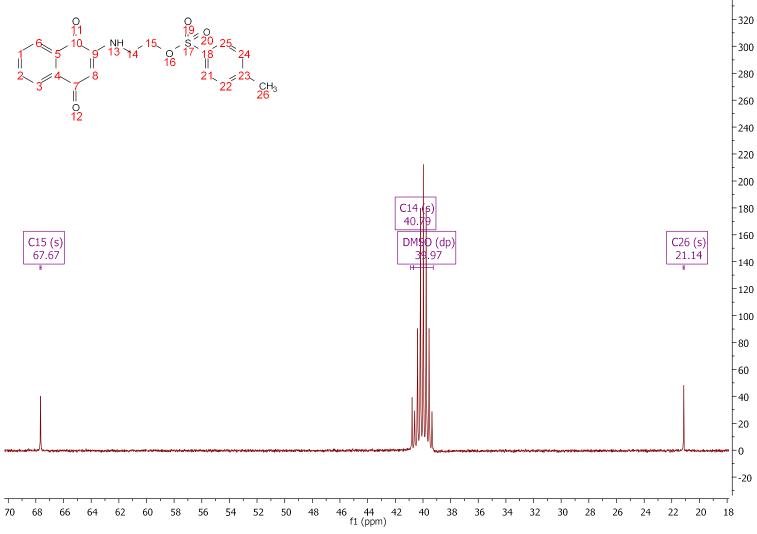
Anexo 49. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 82.



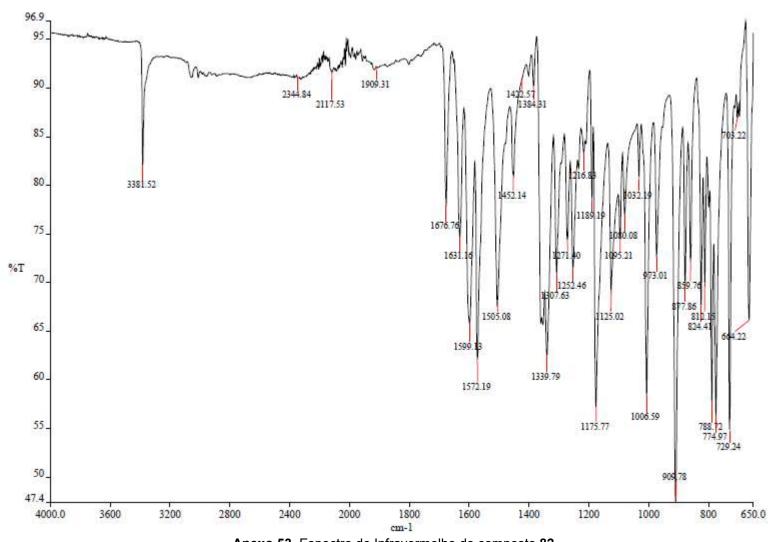
Anexo 50. Espectro de RMN de ¹³C do composto 82.



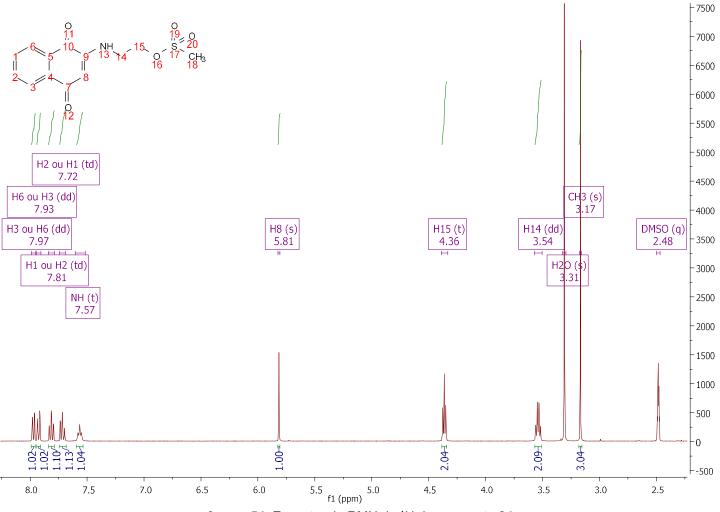
Anexo 51. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹³C do composto **82**.



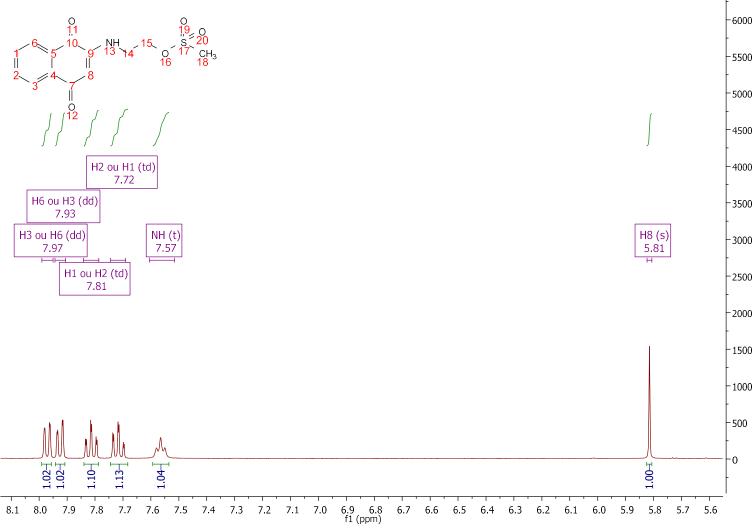
Anexo 52. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³C do composto 82.



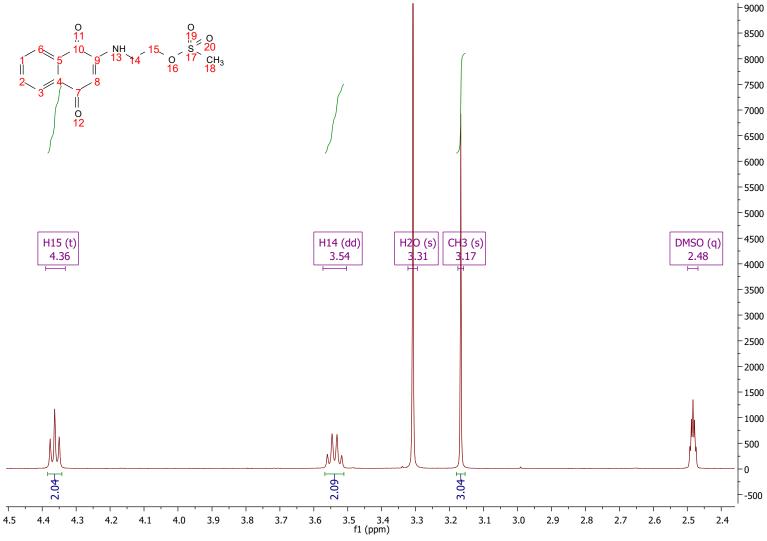
Anexo 53. Espectro de Infravermelho do composto 82.



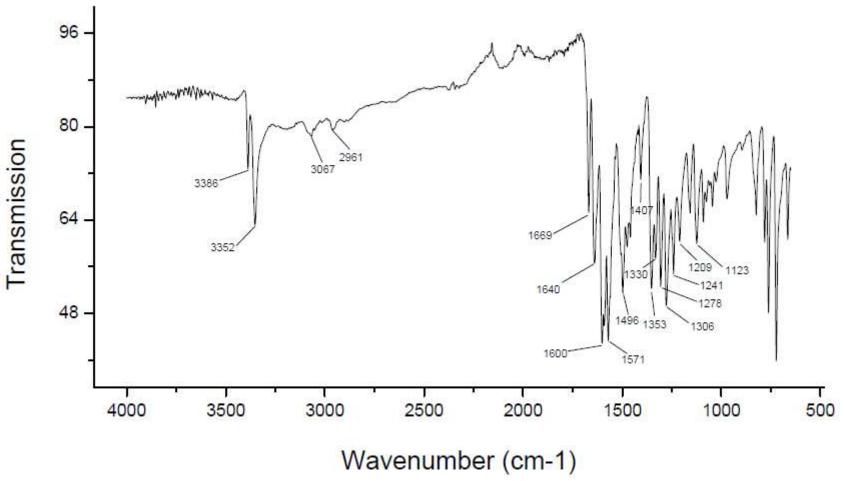
Anexo 54. Espectro de RMN de ¹H do composto **84**.



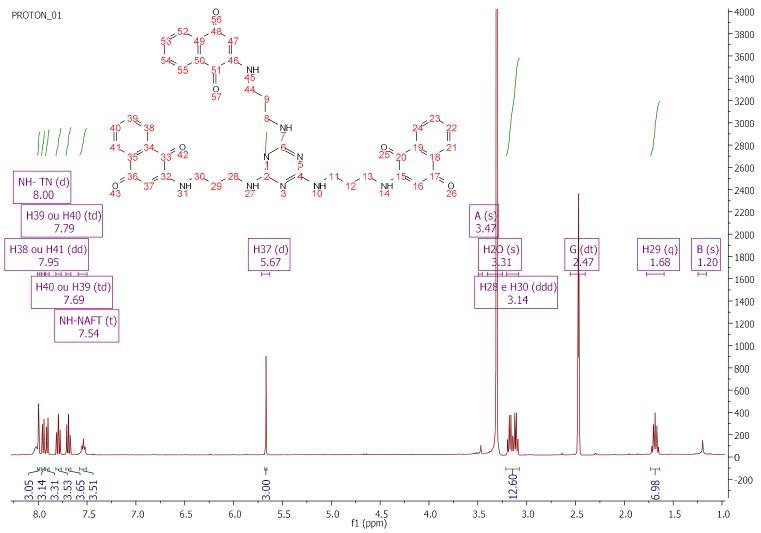
Anexo 55. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto **84**.



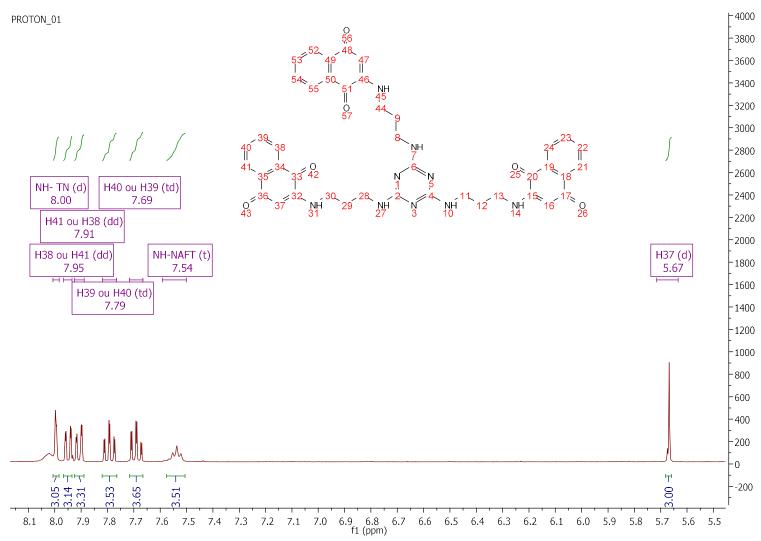
Anexo 56. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 84.



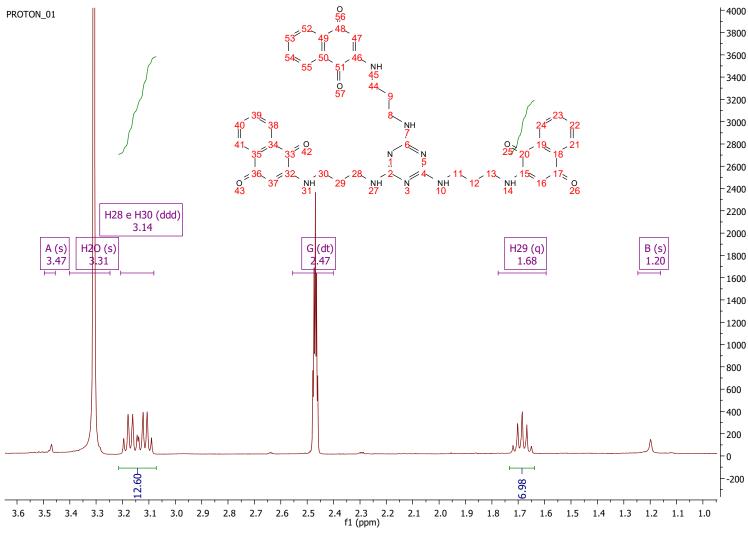
Anexo 57. Espectro de Infravermelho do composto 84.



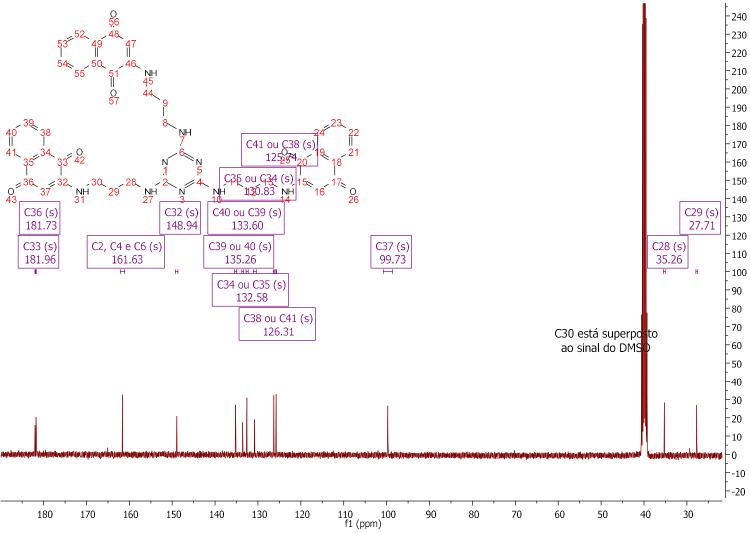
Anexo 58. Espectro de RMN de ¹H do composto 98.



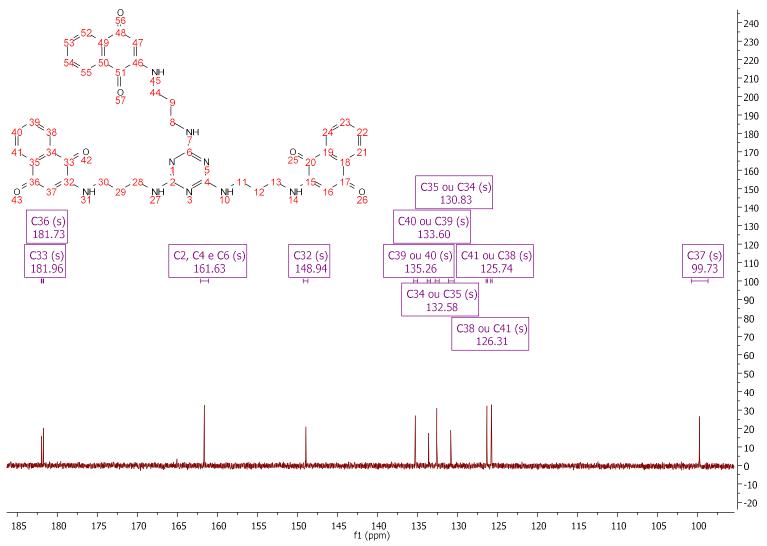
Anexo 59. Expansão da região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto 98.



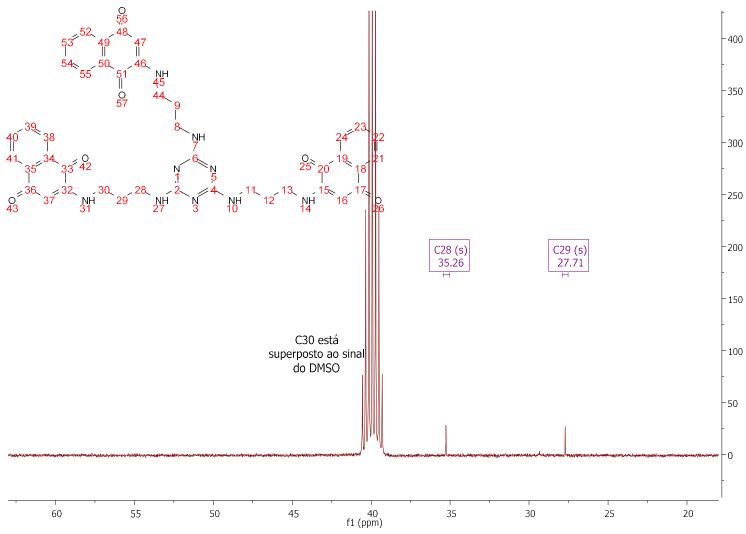
Anexo 60. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹H do composto 98.



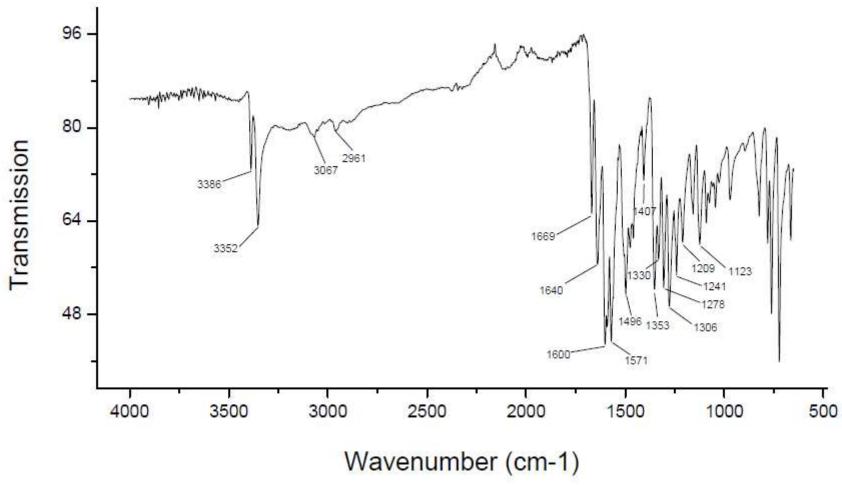
Anexo 61. Espectro de RMN de ¹³C do composto 98.



Anexo 62. Espansão da região aromática do espectro de RMN de ¹³C do composto 98.



Anexo 63. Expansão da região alifática do espectro de RMN de ¹³C do composto **98**.



Anexo 64. Espectro de Infravermelho do composto 98.