5-AMİNO-1H-[1,2,4]-TRİAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİT METİL ESTER'İN YUMUŞAK ÇELİĞİN HİDROKLORİK ASİTTEKİ KOROZYONUNA KARŞI İNHİBİSYON ETKİSİ VE KUANTUM HESAPLAMALARI

B. D. MERT, S. GÜNDÜZ, B. YAZICI

Çukurova University, Science and Letters Faculty, Chemistry Department, 01330 Balcalı, Adana/ Turkey

Özet

Bu çalışmada 5-Amino-1H-[1,2,4]-triazol-3-karboksilik asit metil ester'in (ATCME) inhibitor olarak kullanımı araştırılmıştır. Kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal teknikler (EIS ve polarizasyon ölçümleri) ve kuantum kimyasal hesaplamalar ((DFT) ile B3LYP/6-311++G (d, p)) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; ATCME'nin inhibisyon etkinliği artan konsantrasyon ile artış göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri ATCME'nin hem katodik hem de anodik reaksiyonların hızını azalttığını göstermektedir. Yumuşak çeliğin korozyon hızı, 168 saatlik daldırma süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda sırasıyla; 109,6 ve 20,1 mpy'dir. ATCME'nin inhibisyon etkinliği yüksek HOMO enerjisi (-3,575 eV), dipol momenti (10,003 D) ve düşük LUMO enerjisi (-1,773 eV) ile ilişkilendirilmiştir. En yüksek negatif NBO yükü N ve O atomları üzerindedir, değerler sırasıyla -0,783 ve -0,700 au dir. Bu sebeple ATCME'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun amin ve/veya karbonil ucundan gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: 5-Amino-1H-[1,2,4]-triazol-3-karboksilik asit metil ester, Korozyon, Yumuşak çelik

THE INHIBITION EFFECT OF 5-AMINO-1H-[1,2,4]-TRIAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID METHYL ESTER AGAINST THE CORROSION OF MILD STEEL IN HCl AND THE QUANTUM CALCULATIONS

Abstract

In this study, 5-amino-1h-[1,2,4]-triazole-3-carboxylic acid methyl ester (ATCME) is investigated usage of inhibitor molecule. The weight loss measurements, electrochemical techniques (EIS and polarization measurements) and quantum chemical calculations ((DFT) with the B3LYP/6-311++G (d, p)) were obtained. The results showed that; inhibition efficiencies increase with increasing concentration of ATCME. It is found that ATCME retards both anodic and cathodic reactions according to polarization measurements. The corrosion rate of MS were 109.6 and 20.1 mpy after 168h in absence and presence of ATCME. The inhibition efficiency of ATCME is attributed to the high value of E_{HOMO} (-3.575 eV), dipole moment μ (10.003 D) and low value of E_{LUMO} (-1.773 eV). The higher negative NBO charges were located on N (amine subs.) and O (carbonyl subs.) atoms, values were -0.783 and -0.700 au., respectively. Therefore, adsorption may be occurred on amine and/or carbonyl terminal of ATCME.

Keywords: 5-amino-1h-[1,2,4]-triazole-3-carboxylic acid methyl ester, Corrosion, Mild steel

1.GİRİŞ

Çelik ve alaşımları gerek fiziksel özellikleri, gerekse uygun maliyetleri sebebiyle endüstride en çok kullanılan metallerdir. Bu alaşımların kullanımını kısıtlayan başlıca faktör ise korozyondur. Korozyon, metallerin ömrünü azaltıp, maddi kayıplara neden olmakla birlikte insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Özellikle asidik çözeltilerin sıkça kullanıldığı durumlarda, örneğin; ısıtıcı ve kazanların temizlenmesinde, pas ve istenmeyen maddelerin giderilmesinde, petrol kuyusu asidifikasyonunda ve petrokimyasal işlemlerde bu durum oldukça önemli hale gelmektedir [1-3]. Bu sorun özellikle kapalı devre sistemlerde inhibitör kullanımı ile pratik bir şekilde çözüme kavuşturulabilir. [4-6]. Bu amaçla azot, sülfür veya oksijen atomlarını içeren heterosiklik organik bileşikler inhibitör olarak kullanılmaktadır [6-9]. Deneysel sonuçlar inhibitör etkinliğinin, molekülün yapısında bulunan fonksiyonel gruplara bağlı olduğunu göstermektedir. Bu maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerekmektedir, adsorplanabilme özelliklerinin molekül yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri ise oldukça önemlidir. İnhibitör seçiminde organik molekülde; -OH-, -CHO, -COOH, -CN-, -SN, CO, $-NH_3$, SO_3 gibi gruplar, ya da çift bağ üçlü bağ, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği arttırdıkları bilinmektedir [8-10]. Organik molekül içeren metal-çözelti arayüzeyinde, dört çeşit adsorpsiyon meydana gelebilir: (i) Yüklü metal ile yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimler, (ii) Moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler,(iii) π-elektronlarının metal ile etkileşimi, (iv) Tüm etkileşim türlerinin birleşimi [4]. Organik inhibitörler genel olarak metal yüzeyine adsorblanmış bir veya birkaç su molekülü ile yer değiştirerek tutunur. İnhibitör molekülü metal iyonu ile birleşerek metal yüzeyinde metal-inhibitör kompleksi oluşturabilir. Oluşan kompleks, metalin çözünmesini inhibe edeceği gibi katalizleyebilir de, bu durum oluşacak kompleksin çözünürlüğüne bağlıdır. Literatür incelemeleri, triazol bileşiklerinin etkili korozyon inhibitörleri olduğunu ortaya koymaktadır [4-10]. Bu sebeple bu çalışmada 5-Amino-1H-[1,2,4]-triazol-3-karboksilik asit metil ester'in (ATCME) inhibitor olarak kullanımı araştırılmıştır.

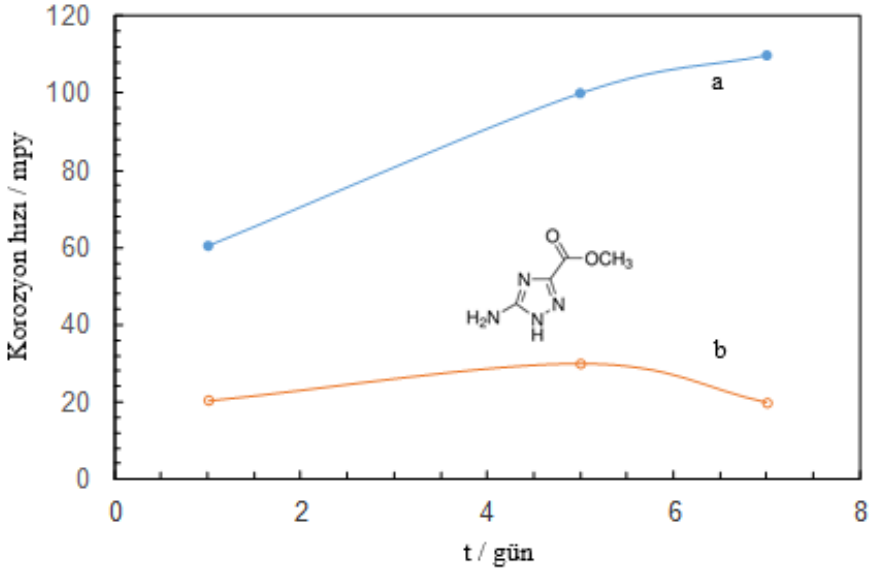
2. MATERYAL ve METOD

Deneysel çalışmalar, elektrokimyasal olmayan ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yumuşak çeliğin (YÇ) kimyasal bileşimi; (%); 0,17 C, 0,59 Si, 1,60 Mn, 0,04 P'dir. Kütle kaybı ölçümlerinde 0,1x2x5 cm boyutlarında yumuşak çelik levha elektrotlar kullanılırken, elektrokimyasal ölçümler, silindir disk elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, CHI 604 D model elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sistemde YÇ çalışma elektrotu, Pt karşı elektrot ve gümüş-gümüş klorür elektrot ($Ag,AgCl/Cl^-$) referans elektrotu olarak kullanılmıştır. Farklı derişimlerde ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $5x10^{-3}$, $1x10^{-2}$ M) inhibitör (ATCME) içeren 0,5 M HCl çözeltilerine daldırılan elektrotlara açık devre potansiyelleri değerinde $10^5 – 10^{-1}$ Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak, elektrolit karıştırılmadan, EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrotların açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) ile ± 200 mV aralığında 1 mV tarama hızı ile akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Teorik çalışmalar Gaussian 03 programı yardımıyla DFT kullanılarak B3LYP/6-311++G (d, p) baz seti ile gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Kütle Kaybı Ölçümleri

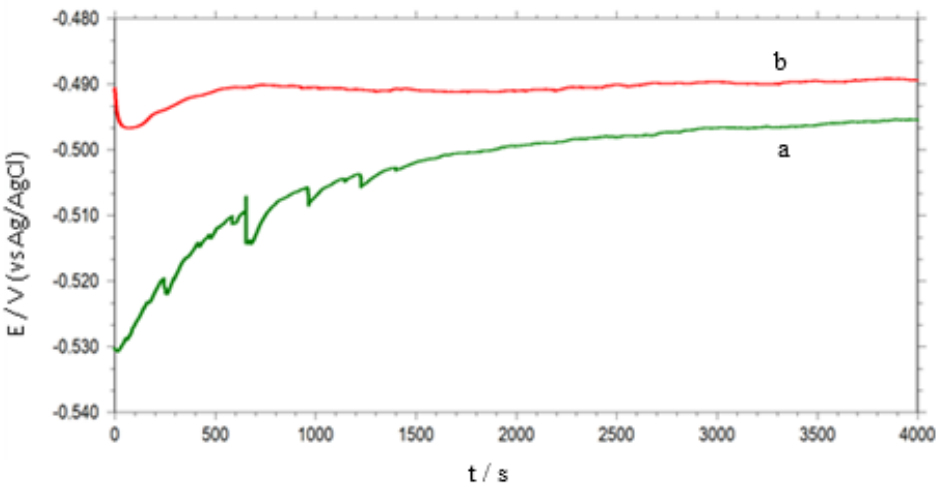
YÇ elektrotların ATCME içermeyen ve içeren ortamlarda, korozyon hızlarının (mdd) zamanla değişimi Şekil 1'de görülmektedir. YÇ'in ATCME içeren çözeltideki korozyon hızı içermeyen ortama kıyasla oldukça düşüktür. 7 gün bekleme süresi sonunda belirlenen korozyon hızları ise sırasıyla; 109,6 (a) ve 20,1 mpy (b) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 1. Yumuşak çelik elektrotların farklı derişimlerde 0,5 M HCl (a) ve $1x10^{-2}$ M ATCME + 0,5 M HCl (b) çözeltilerindeki korozyon hızlarının zamanla değişimi.

3.2. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi

YÇ elektrotların ATCME içermeyen ve içeren çözeltilerde, zamanla değişen açık devre potansiyelleri Şekil 2'de görülmektedir.

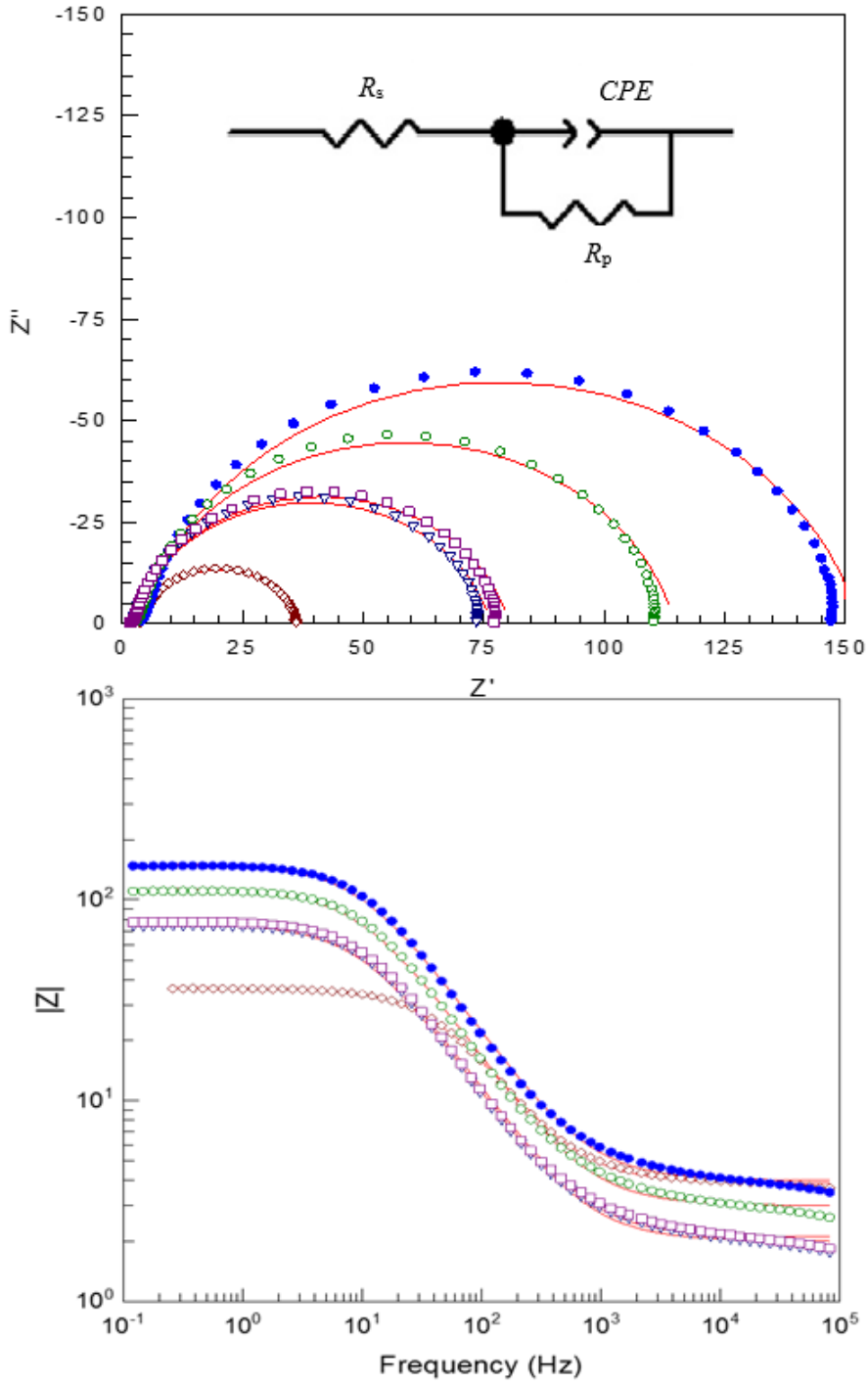


Şekil 2. Yumuşak çelik elektrotların farklı derişimlerde 0,5 M HCl (a) ve $1x10^{-2}$ M ATCME + 0,5 M HCl (b) çözeltilerindeki açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.

Şekil 2'de görüldüğü gibi YÇ elektrotun açık devre potansiyelinin ATCME içeren çözeltide daha soy değerlerde olduğu, artan bekleme süresi boyunca stabil kaldığı gözlenmektedir.

3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

YÇ'in farklı derişimlerde ATCME içeren 0,5 M HCl'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumları Şekil 3' de görülmektedir.

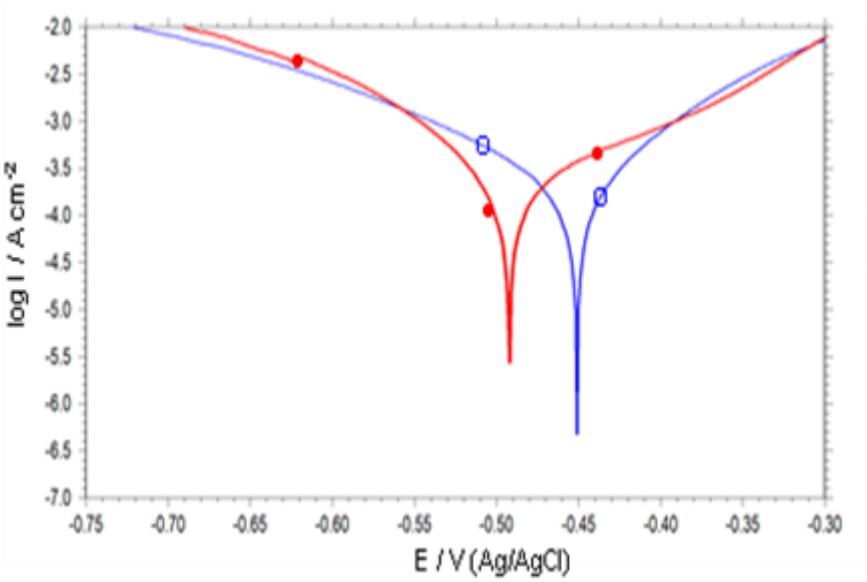


Şekil 3. YÇ'nin farklı derişimlerde 0 (◊), 5x10^{-4} (∇) 1x10^{-3}(□), 5x10^{-3} (○), 1x10^{-2} M (●) ATCME içeren 0,5 M HCl'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.

Şekil 3'de görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde başlayıp, orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde sonlanan yarı eliptik eğri görülmektedir. Şekil 3'de, ATCME derişimi arttıkça EIS eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin (R_p) arttığı görülmektedir. 2 saat bekleme süresinin ardından belirlenen direnç değerleri sırasıyla; 32,7; 74,4; 78,2; 111,6; 148,9 ohm cm^2 dir.

3.4. Polarizasyon Eğrileri

YÇ'in ATCME içermeyen ve içeren 0,5 M HCl'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4' de görülmektedir.

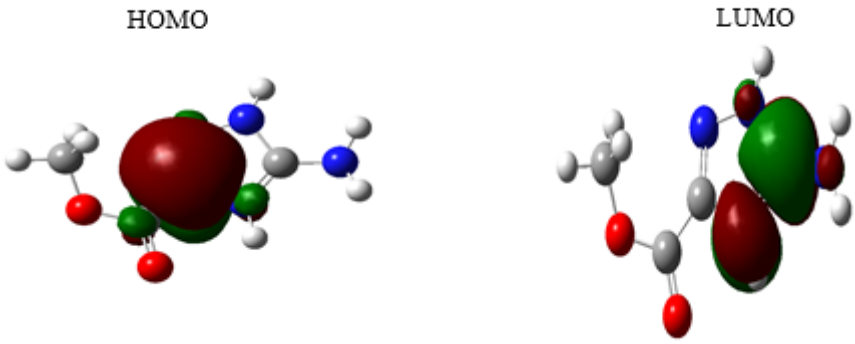


Şekil 4. YÇ'nin farklı derişimlerde 0 (•) ve $1x10^{-2}$ M (○) ATCME içeren 0,5 M HCl'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen polarizasyon eğrileri.

Şekil 4'de görüldüğü gibi YÇ'nin polarizasyonu sırasında ATCME içeren ortamda sistemden geçen akım yoğunluğu değerinin çok daha düşük olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ise daha soy değerdedir. 0,4 V'tan itibaren ATCME içeren ve içermeyen ortamlarda akım yoğunluğu değerleri pek fazla değişmemektedir.

3.5. Teorik Hesaplamalar

Literatürde ATCME nin YÇ yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili olarak önerilen bir mekanizma yoktur. Bu çalışmada ATCME molekülüne ait kuantum hesaplamalar gerçekleştirilerek, kuantumsal parametreler (Mulliken ve NBO yük dağılımı, HOMO ve LUMO orbaitalleri ve enerjileri, vb.) belirlenmiştir, bu sayede uygun adsorpsiyon merkezleri önerilmiştir. ATCME'nin yüksek HOMO enerjisi (-3.575 eV), dipol momenti (10.003 D) ve düşük LUMO enerjisi (-1.773 eV)'ne sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek negatif NBO yükü N ve O atomları üzerindedir, değerler sırasıyla -0.783 ve -0.700 au dir. Bu sebeple ATCME'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun amin ve/veya karbonil ucundan gerçekleşebileceği düşünülmektedir.
HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. ATCME'nin HOMO ve LUMO orbitalleri

4. SONUÇLAR

Yumuşak çeliğin 0,5M HCl'deki korozyon davranışına 5-Amino-1H-[1,2,4]-triazol-3-karboksilik asit metil ester'in (ATCME) etkisi elektrokimyasal olmayan ve elektrokimyasal korozyon testleri ile incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

Kütle kaybı ölçümlerinden belirlenen korozyon hızları değerlendirildiğinde; ATCME içermeyen ortamlarda 7 gün bekleme süreleri sonunda korozyon hızının arttığı, içeren ortamda ise bu değere kıyasla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

YÇ elektrotların ATCME içermeyen ve içeren ortamlarda belirlenen açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) değerlendirildiğinde; ATCME'nin YÇ'nin E_{ocp} değerlerini daha soy potansiyellere kaydığı belirlenmiştir.

YÇ elektrotların ATCME içermeyen ve içeren ortamlarda elde edilen EIS ölçümleri değerlendirildiğinde; inhibitör derişiminin artışına bağlı olarak polarizasyon dirençleri artmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri ise diğer korozyon testlerine ait sonuçlarla uyum içindedir.

Teorik hesaplamalar ATCME'nin YÇ yüzeyine amin ve/veya karbonil ucundan adsorplanabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak 5-Amino-1H-[1,2,4]-triazol-3-karboksilik asit metil ester'in (ATCME) kısa süreli uygulamalarda (kazan ve boruların temizlenmesi, vb.) YÇ'nin asidik ortamdaki korozyonunu etkili olarak inhibe edeceği düşünülmektedir.

Teşekkür : Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. El-Hajjaji F., Zerga B., Sfaira M., Taleb M., Touhami M. E., J. Mater. Environ. Sci. 5, 255, 2014.
2. Li X. Deng S., Fu H., Xie X., Corros. Sci. 78, 29, 2014.
3. Kamran K., Alireza N., Mohamad M., Behzad R., Chem. Eng. 306, 849, 2016.
4. Ongun Yüce A., Doğru Mert B., Kardaş G., Yazıcı B., Corros. Sci. 83, 310, 2014.
5. Luís M.T. Frija, Armando J.L., Maximilian N.K., Coordination Chem. Rev., 308, 32, 2016.
6. Huiwen T., Frank Cheng Y., Li W., Baorong H., Corros. Sci. 100, 341, 2015.
7. Obot I.B., Macdonald D.D., Gasem Z.M., Corros. Sci. 99, 1, 2015.
8. Marcelin S., Pebere N., Corros. Sci. 101, 66, 2015.
9. Yılmaz N., Fitoz A., Ergun Ü., Emregül K.C., Corros. Sci. 111, 110, 2016.
10. Yıldız R., Corros. Sci. 90, 544, 2015.