

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

**“COMPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
COMPUESTOS IMÍNICOS QUIRALES”**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Javier Hermenegildo Cadena Franco

Directores de Tesis:

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Mineral de la Reforma, Hidalgo. Febrero 2010.



RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron dos compuestos quirales (*R* y *S*), partiendo de 2-piridincarboxaldehído, (*S*)-(-)- α -metilbencilamina y (*R*)-(-)- α -metilbencilamina, obtenidos por dos métodos diferentes de síntesis: química convencional y mecano-síntesis. Los compuestos fueron caracterizados químicamente mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{H-RMN}$), Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). El rendimiento obtenido por mecano-síntesis es mayor que mediante síntesis convencional.

De igual manera, los compuestos obtenidos se evaluaron mediante las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica. La evaluación con la técnica de polarización Potenciodinámica muestra que los compuestos probados pueden ser considerados como inhibidores de corrosión debido a que se observa disminución en las corrientes de corrosión del sistema en presencia de éstos.

Finalmente, los resultados obtenidos con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica indican que los compuestos probados tienen componentes de procesos adsorptivos muy similares que implican un funcionamiento muy parecido entre ellos sin afectar el mecanismo de corrosión. También es importante mencionar que mediante las técnicas electroquímicas se sugiere que existe una relación entre el método de síntesis y la eficiencia de los compuestos como inhibidores de corrosión en el sistema en estudio.



DEDICATORIA

A:

Soledad Franco Hernández
Octavio cadena Franco
Hermenegildo Cadena Macías



AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Al proyecto de SEP-CONACyT (proyecto CB 023889).
- A los Doctores que participaron como sinodales: Felix Sánchez, Ana Ma. Bolarin, Felipe Legorreta, Oscar Coreño, Rosa A. Vázquez, Victor E. Reyes y Ma. Aurora Veloz.
- Muy en especial a la Doctora María Aurora Veloz Rodríguez.
- Y por último a Julio, Chava y Ta.



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xi
ABREVIATURA Y SIMBOLOGÍA	xii
INTRODUCCIÓN GENERAL	xiv
ANTECEDENTES	xvi
OBJETIVOS	xviii
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEORICOS	1
I.1 La electroquímica en la corrosión	1
I.2 ¿Qué es la corrosión?	2
I.3 Métodos de síntesis y caracterización de compuestos orgánicos	8
I.4 Métodos de evaluación de la corrosión en materiales	9
CAPÍTULO II CONDICIONES EXPERIMENTALES	13
II.1 Síntesis de compuestos	14
II.2 Evaluación electroquímica	15
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSION	19
III. 1 Síntesis de compuestos	19
III.1.1 Mecanosíntesis	20
III.1.2 Síntesis convencional	20
III.1.3 Caracterización de compuestos	20
III. 2 Evaluación electroquímica	23
III.2.1 Polarización potenciodinámica	23
III.2.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	37
CONCLUSIONES	39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41



ANEXO

44

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
I.1	Partes que componen un sistema de corrosión.	1
II.1	Molino spex modelo 8000D	15
II.2	Sistema empleado para la síntesis convencional de los compuestos <i>S</i> y <i>R</i> imina	15
II.3	Celda típica de tres electrodos.	17
II.4	Equipo AUTOLAB acoplado con equipo de cómputo.	17
III.1	Espectros de FT-IR de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ.	21
III.2	Espectros de ¹ H-RMN de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, obtenidos en CDCl ₃ a 400MHz.	22
III.3	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 10 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, sin agitación.	24



<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
III.4	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 25 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, sin agitación.	25
III.5	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 50 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, sin agitación.	26
III.6	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 100 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, sin agitación.	28
III.7	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 10 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, con agitación a 1000 rpm.	29
III.8	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 25 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, con agitación a 1000 rpm.	30



<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
III.9	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 50 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, con agitación a 1000 rpm.	31
III.10	Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 100 ppm de RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, con agitación a 1000 rpm.	32
III.11	Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema sin agitación.	33
III.12	Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema sin agitación.	34
III.13	Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema con agitación.	35



<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
III.14	Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema con agitación.	36
III.15	Gráfica de impedancia electroquímica, obtenido para las diferentes curvas de resistencia de los diferentes compuestos RiminaM (verde), SiminaM (rojo), RiminaMQ (azul) y SiminaMQ (rosa), en el sistema con agitación.	38



INDICE DE TABLAS

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
I.1	Clasificación de inhibidores de corrosión en base a varias características.	6
I.2	Clasificación de inhibidores de corrosión de acuerdo a su forma de acción.	7
I.3	Comparación de las características de los métodos de síntesis utilizados en este trabajo.	9
II.1	Reactivos utilizados para la síntesis de las iminas quirales evaluadas como inhibidores de corrosión.	16



INDICE DE ESQUEMAS

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
I.1	Clasificación de la corrosión de acuerdo al medio, reacción y al material.	3
I.2	Clasificación de la corrosión más utilizada.	3
II.1	Diagrama de flujo, correspondiente al orden y actividades que se realizaron en este trabajo de investigación.	13
III.1	Síntesis de las iminas quirales RiminaMQ y SiminaMQ a través del método Convencional MQ y de RiminaM y SiminaM mediante Mecanosíntesis	19



ABREVIATURA Y SIMBOLOGÍA

$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo
ppm	Partes por millón
MHz	Megahertz
NACE	Asociación Nacional de ingenieros en Corrosión (siglas en inglés)
SAE	Sociedad de ingeniería automotriz (siglas en inglés)
RiminaM	Compuesto tipo imina con efecto quiral <i>R</i> , obtenido mediante mecanosíntesis
SiminaM	Compuesto tipo imina con efecto quiral <i>S</i> , obtenido mediante mecanosíntesis
RiminaMQ	Compuesto tipo imina con efecto quiral <i>R</i> , obtenido mediante química convencional
SiminaMQ	Compuesto tipo imina con efecto quiral <i>S</i> , obtenido mediante química convencional
rpm	Revoluciones por minuto
PIB	Producto Interno Bruto
FHWA	Federal Highway Administration (siglas en inglés)
Ecorr	Potencial de corrosión
logI	Logaritmo de la Corriente
Icorr	Corriente de Corrosión
ba	Pendiente Anódica
bc	Pendiente Catódica
Rp	Resistencia a la Polarización
mV	MiliVolts
AC	Corriente Alterna



DC	Corriente Directa
ml	Mililitros
mmol	Milimoles
Al_2O_3	Oxido de Aluminio
CPF	Cromatografía en capa fina
CH_2Cl_2	Cloruro de metileno anhidro
ECS	Electrodo de Calomel Saturado (siglas en inglés)
NaCl	Cloruro de Sodio
$C_2H_4O_2$	Acido Acético
$NaC_2H_3O_2$	Acetato de sodio
$^{\circ}C$	Grado Centígrado
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica (siglas en inglés)
kHz	Kilohertz
DMSO	Dimetilsulfóxido
min	Minutos
R_s	Resistencia de la Solución



INTRODUCCIÓN GENERAL

La industria petrolera es muy importante a nivel nacional ya que genera una gran cantidad del PIB del país, alrededor del 35.4% del PIB para el año 2007 [1], por lo que se depende del desarrollo de esta industria para un mejoramiento en la sociedad; lamentablemente mucha de la tecnología utilizada en esta industria es importada o rentada a otros países, generando un gran problema debido a que México al ser uno de los mayores productores de petróleo a nivel mundial no tiene los beneficios propios de dicha producción, lo cual es causado por no tener la propia tecnología dentro del territorio nacional, incrementando los costos de producción y con ello es mayor la dependencia hacia otros países.

Debido a lo mencionado en el párrafo anterior, es necesario que las investigaciones dentro del país vayan encaminadas a disolver el lazo de dependencia tecnológica que nos une hacia otros países con mayor desarrollo en este campo. El presente trabajo forma parte de una gran investigación sobre inhibidores de corrosión, la que tiene como objetivo generar información en el campo de inhibidores de corrosión y cuya aportación final sea el proponer una molécula que ocupe los primeros lugares en la lista de espera para su aplicación a nivel industrial. Para ello se planteó el estudio del efecto como inhibidor de la corrosión de varios compuestos y la presencia de varios grupos funcionales en la estructura, así como, la forma de incrementar la eficiencia de un compuesto como inhibidor, sin olvidar el medio de procesamiento, la compatibilidad y el impacto al medio ambiente.

Como se mencionó anteriormente, este trabajo es sólo una parte del proyecto de Ciencia Básica que se está llevando a cabo dentro de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en él se realizó un estudio del efecto que tiene el método de síntesis de cuatro compuestos sobre su acción como inhibidores de corrosión así como, el efecto



de la quiralidad de dichos compuestos, mediante el uso de técnicas de caracterización química y electroquímica.



ANTECEDENTES

Los resultados presentes en este trabajo forman parte de una gran investigación de ciencias básica que se lleva a cabo en la UAEH, en donde se busca investigar el efecto de diversos grupos funcionales en la estructura química de inhibidores así como el uso de estructuras cíclicas, de igual manera descubrir el efecto al medio ambiente y mejorar porcentajes de eficiencia.

Los siguientes son trabajos que se han realizado como referencia a inhibidores de corrosión:

Alvarado J.O. [2] reportó la evaluación de 8 compuestos orgánicos con características de inhibir la corrosión. Primeramente los evaluaron sin agitación a 20, 50 y 100 ppm y diferentes tiempos de inmersión de 3, 10, 24 y 48 min. Posteriormente se evaluaron con agitación a una concentración de 100ppm a diferentes tiempos de inmersión de 3,10, 24 y 48. En donde los mejores compuestos fueron: (4,4-diaminotrifenilmetano, Bencimidazol-2-tiona, Oligofenilvinilenbisquinolina, Oligofenilvinilenbisquinolina).

Esparza B. [3] presentó la evaluación electroquímica de 4 compuestos: Bencimidazol-2-tiona, Isoftaldehido + 5,7-dicloro8-hidroxiquinaldina, + 5,7-dicloro2-metil-8-quinolinol y 2-Piridin-2- y 1-oxazolo(4,5-b)piridina, con posibles características de inhibidores a la corrosión. Evaluados a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, en un sistema tipo NACE TM 0177 en presencia de H₂S, sin y con agitación. En donde los compuestos Tereftaldehido y 2-Piridin son los mejores.

Guerrero P. [4] reportó la evaluación de bencimidazol2tiona, 8-hidróxiquinaldina+tereftaldehido, isoftaldehido + 5,7dicloro8hidróxiquinaldina y



2piridin2 y lbenzoimidazol. Los compuestos antes mencionados se probaron en concentraciones de 25, 50 y 100 ppm. En trabajo se utilizó el ambiente corrosivo tipo NACE ID 196.

Matías [5] presentó las variaciones en algunos parámetros como son la concentración del compuesto adicionado, el tiempo de inmersión del electrodo en el ambiente corrosivo (en presencia de los compuestos a evaluar) y la velocidad de agitación del electrodo de trabajo. En donde se, permitió observar que aún utilizando pequeñas concentraciones de los compuestos se presentan modificaciones importantes en el desarrollo de la corrosión del acero. No obstante se hace necesario proponer alguna modificación en la estructura de las moléculas estudiadas que permita tener mayor estabilidad.

Zamora [6] reporta la síntesis por mecanosíntesis de la imina primaria (*S*)-(-)-alfa-metilbencilamina con los compuestos dicarbonilicos aromaticos: 2,2-bifurilo, 1,2-difeniletanodiona y 2,2-bipiridilo. La evaluación se realizó a 10, 25, 50 y 100 ppm con el sistema en agitación. Demostrando que no importa la concentración de adición del inhibidor ya que se obtuvieron mayores eficiencia de inhibición a medianas concentraciones.

Hernández [7] reportó la síntesis y evaluación de los compuestos dicarboxilicos glioxal y biacetilo con las iminas primarias erilendiamina, etanolamina y cisteamina. En donde los mejores resultados como inhibidores a la corrosión son los derivados de la cisteamina obtenidos también por mecanosíntesis, presentando una eficiencia mayor al 50% a bajas concentraciones, seguidos por la etilendiamina y por último la etanolamina. Se hizo a 10, 25, 50 y 100 ppm con agitación.

Los trabajos antes descritos han servido como base para proponer que los compuestos orgánicos tipo imina pueden ser utilizados como inhibidores de corrosión, sin embargo es importante enfatizar que es necesario proponer compuestos que sean amigables con el



medio ambiente y además sea posible su producción en grandes cantidades y a costos económicamente viables.

Es por ello que para este trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL:

Obtener, por métodos convencionales y de mecosíntesis, cuatro compuestos orgánicos quirales de tipo imínico, caracterizarlos químicamente y evaluar su comportamiento en un sistema de acero al carbono AISI 1018, utilizando las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, con el fin de determinar posibles diferencias debidas al proceso de producción.

OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Síntesis de dos compuestos imínicos quirales mediante ruta convencional.
2. Síntesis de dos compuestos imínicos quirales mediante ruta mecanoquímica.
3. Caracterizar químicamente los compuestos sintetizados utilizando técnicas espectroscópicas de ^1H -RMN, FT-IR.
4. Realizar la evaluación del comportamiento de los diferentes compuestos orgánicos sintetizados, utilizando Polarización Potenciodinámica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.



I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I. 1 La electroquímica en la corrosión

La literatura [8] marca que para que la corrosión tenga lugar, se debe tener la presencia de un circuito completo; este consiste de cuatro partes principalmente (ver figura I.1):

- 1 Ánodo – Es un electrodo metálico en contacto con el electrolito el cual se corroe.
- 2 Cátodo – Es un electrodo metálico en contacto con un electrolito el cual se protege contra la corrosión.
- 3 Electrolito – Es un medio conductor como el suelo, agua o concreto que contienen oxígeno y compuestos químicos disueltos.
- 4 Contacto metálico – Es un circuito que conecta el ánodo con el cátodo.



Fig I.1Partes que componen un sistema de corrosión.

La presencia de estas partes implica necesariamente que la naturaleza de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de corrosión sea electroquímica, lo cual es una información muy importante para lograr un control adecuado de la corrosión.



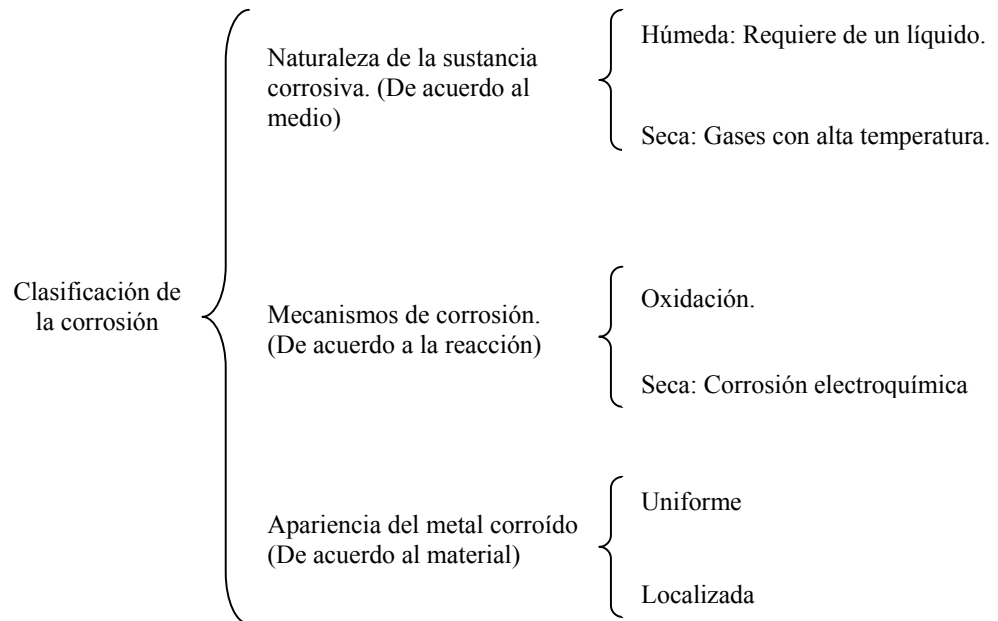
I. 2 ¿Qué es la corrosión?

Los fenómenos naturales están presentes en todas partes, en donde la corrosión es una de tantas manifestaciones de éstos. Es por ello que es imposible eliminarla, debido a una diferencia de energía libre entre el material y su estado de equilibrio. En otras palabras, el hombre le da energía a las cosas para un fin útil y la corrosión le quita esa energía para volver al material en su forma natural. Por lo cual se entiende a la corrosión como la interacción de un material con su medio ambiente [9].

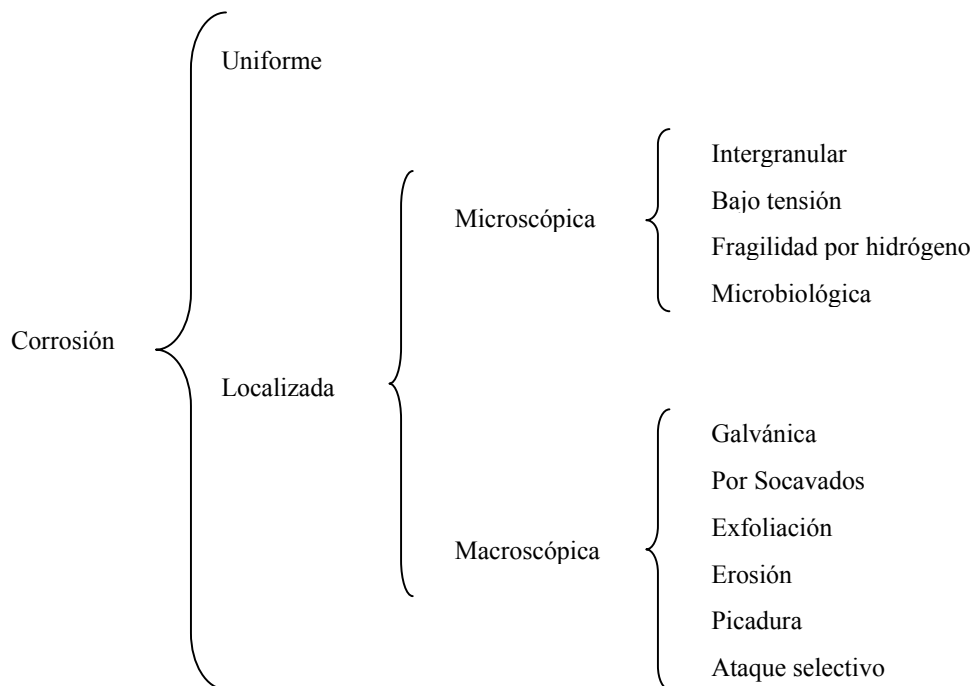
Existe una gran cantidad de tipos de corrosión Esquema I.1 [10], basados en varios aspectos o factores como: de acuerdo al medio, a la reacción y al material. Donde la última es la más conocida y por lo tanto usada, esta clasificación se subdivide de acuerdo al Esquema I.2 el cual indica los diferentes tipos de corrosión que se pueden encontrar como: corrosión galvánica, uniforme, agrietamiento, picadura, intergranular, lixiviación, erosión, deformación, desgaste y microbiológica. La apariencia de estos tipos de corrosión es muy importante y con ello las características principales de cada tipo de corrosión (ver anexo A). De igual manera se puede dividir a la corrosión como: seca y húmeda, la primera necesita temperaturas altas y generalmente atmósferas controladas, mientras que la segunda o corrosión electroquímica, también conocida así, funciona mediante la conexión de dos zonas (ánodo y cátodo), colocadas dentro de una solución (electrolito) y en la cual se produce el paso de una corriente eléctrica lo que, a su vez, provoca una reacción tipo redox, en donde el cátodo se reduce y el ánodo se oxida, con esto manteniendo un equilibrio termodinámico.



ESQUEMA I.1 Clasificación de la corrosión de acuerdo al medio, reacción y al material.



ESQUEMA I. 2 Clasificación de la corrosión más utilizada.





Los efectos de la corrosión en metales provocan daños en diversos factores tanto ambientales, económicos, de producción y eficiencia, por mencionar algunos. En especial para el sector industrial, debido a que la corrosión es un fenómeno natural. La industria petrolera no está excluida de estos efectos, los cuales se han tratado de disminuir desde hace mucho tiempo, esto conlleva una inversión económica muy grande para contrarrestar el efecto de la corrosión. En la actualidad en México no existen estudios sobre el costo económico de la corrosión; sin embargo, en el estudio más reciente realizado en Estados Unidos por la FHWA [11] los costos ascienden a 276 billones de dólares para el año de 1999-2001 que equivale al 3.1% de PIB. Estos costos son divididos en, económicos, de seguridad y medio ambiente. Aunque son los costos económicos los que predominan en el estudio y control de la corrosión ya que los aspectos implicados en ellos son muchos y muy variados (ver anexo B).

INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Al paso del tiempo se ha desarrollado una gran variedad de técnicas para disminuir la corrosión, como el uso de inhibidores de corrosión o la protección catódica; siendo la primera la más utilizada a nivel industrial. Sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos y al gran número de inhibidores disponibles, la selección de un inhibidor de corrosión es un arduo trabajo, en donde la elección de los compuestos dependerá del material a proteger, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos [12].

Un inhibidor de corrosión es cualquier sustancia que, añadida en cantidades muy pequeñas a un sistema en corrosión, disminuye los efectos dañinos al metal. De esta forma no se altera necesariamente la naturaleza ni la concentración del medio, debido a que los inhibidores actúan preferentemente sobre la superficie del metal [12].



Hoy en día se plantea el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión, caracterizados por contener átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre en su estructura [13] debido a la necesidad de disminuir los efectos de la corrosión, así como el cuidado al medio ambiente, la oferta-demanda, eficiencia y calidad, requeridas en la actualidad. Lo anterior demanda la elaboración de nuevos inhibidores de la corrosión, los cuales puedan ser aplicados en diferentes condiciones de operación y que además sean amigables con el medio ambiente. Además, el método de obtención también es un factor importante que influye en las características proporcionadas a los compuestos sintetizados [14] de tal forma que actualmente se están probando nuevos métodos de síntesis que lleven a obtener mayores ventajas a nivel industrial. Tal es el caso de la síntesis por microondas [15] y la mecanosíntesis [16].

Aún cuando la aplicación de técnicas electroquímicas no es un hecho comúnmente aceptado en la industria, estas son una herramienta fundamental para determinar el mecanismo de corrosión de un metal con el medio ambiente. Las principales técnicas utilizadas son las que permiten la elaboración de curvas de polarización, adicionalmente está la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, que permite observar la separación de las contribuciones de las diferentes etapas al proceso global de corrosión.

Se comentó anteriormente la definición de los inhibidores de corrosión, los cuales su función principal es disminuir o anular la agresividad corrosiva al metal, teniendo la ventaja que no se altera la naturaleza y la concentración del medio. Los inhibidores se clasifican de varias maneras como por ejemplo de acuerdo a diferentes características [17] como se muestra en la Tabla I.1. En donde se observa principalmente algunas particularidades como su forma de acción o su composición. Lo anterior puede ser muy útil para aplicación en medios líquidos ya que regularmente se seleccionan en base a la solubilidad y que tan dispersos se encuentra en los fluidos cuya corrosión deben inhibir.



De igual manera se pueden clasificar de acuerdo a su forma de acción [18] como se muestra en la Tabla I.2. Cabe mencionar que pueden existir una infinidad de compuestos con estas características, sin embargo aún no han sido evaluados como inhibidores de corrosión y por lo tanto no se conoce su forma de acción.

Tabla I.1 Clasificación de inhibidores de corrosión en base a varias características.

Tipo de inhibidor	Características
Adsorbidos	Son compuestos orgánicos los cuales se adsorben en la superficie del metal retardando la disolución del metal y reduciendo la reacción, funciona tanto en procesos anódicos como en procesos catódicos.
Promotores de la evaluación de hidrógeno por envejecimiento	Las sustancias, tales como lo iones de arsénico y antimonio, retardan específicamente las reacciones con el hidrógeno. Como consecuencia, estas sustancias son efectivas en soluciones ácidas pero son eficientes en ambientes donde haya procesos de reducción.
Limpiadores o recolectores	Estas sustancias actúan eliminando la corrosión mediante reactivos en solución.
Oxidantes	Sustancias como cromatos, nitratos y sales ferrosas también actúan como inhibidores en algunos sistemas. Empleados para inhibir la corrosión de metales y aleaciones que demuestren transición activa-pasiva, como el hierro y aceros inoxidable.

Es importante mencionar que los inhibidores de corrosión que se usan actualmente son moléculas orgánicas cuyas características tanto estructurales como energéticas, así como sus propiedades, son adecuadas para disminuir la corrosión, sin embargo existen varios métodos de síntesis de estos compuestos que pueden ser preponderantes en el desempeño de los mismos.



Tabla 1.2 Tipos de inhibidores, características y forma de acción.

Tipo de inhibidor	Características	¿Cómo lo hace?
Pasivantes	Causan un cambio del potencial de corrosión.	Forzando a la superficie metálica a presentar una conducta pasiva ante la corrosión.
De fase vapor	Conocidos como inhibidores volátiles. Una de las características de estos inhibidores es la presencia de vapor, debe seleccionarse un inhibidor más volátil cuando más agresiva sea la atmósfera. No es recomendable utilizarlo en medios abiertos.	El mecanismo de protección se basa en rodear la pieza y protegerla con una atmósfera inerte.
Anódicos	Actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto, inhibiendo la corrosión.	Produce la formación de películas que ellos mismo forman con los cationes metálicos. Promoviendo la estabilización de óxidos pasivos, reaccionando con las sustancias agresivas.
Catódicos	Son menos eficaces pero más seguros. Son más estables.	Forman una película polarizante que dificulta la reacción de reducción de oxígeno.
Fílmicos	Constituidos por dos partes: una parte polar rica en electrones y una parte hidrofóbica.	Se adhiere a una superficie metálica a través de enlaces coordinados.
Orgánicos	Consisten en moléculas carboxílicas, son de naturaleza polar y son atraídos hacia las zonas donde se crean los pares galvánicos originarios de la corrosión. También conocidos como moléculas selectivas.	Estos se quedan adheridos interactuando y creando capas monomoleculares, en donde los puntos donde no existe corrosión no interactúan.



I. 3 Métodos de síntesis y caracterización de compuestos orgánicos de tipo imino.

SÍNTESIS CONVENCIONAL

Los compuestos tipo imina o mejor conocidos como bases de Schiff o azometinos. Poseen un grupo funcional que se caracteriza por contener un enlace doble carbono-nitrógeno [19].

Los compuestos tipo imina tienen la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo que hace que la imina sea estable. Una imina derivada de una anilina, donde R_3 es un fenilo o fenilo sustituido, puede ser denominado *anilo* [19].

Estos compuestos pueden ser sintetizados a partir de una amina aromática y un compuesto carbonílico por adición nucleofílica, formando un hemiaminal, seguido por una deshidratación para generar una imina [20].

SÍNTESIS MECANOQUÍMICA [21]

Aproximadamente a partir de los años ochenta surge esta técnica de síntesis aplicada a compuestos orgánicos, donde su principio básico es que, no importando el estado de los reactivos, ya sean sólidos, líquidos o gases, la reacción química se lleva a cabo por medio de alta energía mecánica.

Debido a que es una técnica nueva se tienen varios factores que se deben de considerar al utilizarla, como el consumo alto de energía, la contaminación de producto proveniente de los materiales con los que está hecho el contenedor o las esferas y la aplicación de tiempos correctos ya que se pueden degradar los reactivos y no formar el producto deseado.



Por medio de esta técnica se puede obtener transformaciones de fase en materiales polimórficos, reacciones químicas como la descomposición, intercambio iónico, oxidoreducción, formación de complejos, entre otras.

En la tabla I.3 se presenta una comparación de algunas características tanto para la síntesis por química convencional, como para la Mecanosíntesis.

Tabla I.3 Comparación de las características de los métodos de síntesis utilizados en este trabajo.

Química Convencional (MQ)	Mecanosíntesis (M)
Usa disolvente y catalizador.	No usa disolvente ni catalizador.
Tiempo más largos de reacción.	Tiempos más cortos de reacción.
Puede controlarse la atmosfera.	No se puede controlar la atmosfera.
Velocidad de agitación lenta.	Velocidad de agitación muy rápida.

I. 4 Métodos de evaluación de la corrosión en materiales

Prueba de Herrumbre: Es un método cualitativo y visual donde se reporta el porcentaje de recubrimiento de herrumbre, utilizando el método técnico NACE TM. Funcionando de la siguiente manera, a soluciones agresivas se ponen en contacto con cupones cilíndricos que se encuentran rotando, se adicionan los inhibidores de corrosión y se dejan en contacto con los testigos, al haber transcurrido cierto tiempo, se sacan los cupones y se observan [10].

Pérdida de Peso: Es un método cuantitativo, donde la velocidad de corrosión se determina por una diferencia de peso de un testigo de dimensiones y peso conocido sometido a una solución corroída. En laboratorio se utiliza el método de rueda dinámica ó pruebas de botella y el tiempo de exposición varía desde 48 horas en laboratorio hasta 1 mes en campo [10].



Resistencia Eléctrica: Esta técnica trabaja mediante una diferencia de resistencia eléctrica existente entre dos probetas, una sirve como blanco y la otra se introduce en la solución agresiva. Se realiza mediante un corrosómetro o corrosímetro, éste proporciona datos en pérdida de peso, cabe mencionar que no puede aplicarse en productos de corrosión conductores [10], debido a que el principio de la técnica involucra la medición de la pérdida de la conductividad eléctrica debido a la formación de compuestos no conductores mediante la corrosión.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS [17][22][23][24]

Estas técnicas son elementales para determinar los mecanismos de corrosión de un metal en un medio. Dentro de las más utilizadas para estudios de corrosión se encuentran las curvas de Polarización Potenciodinámica, la Resistencia de Polarización Lineal, Ruido Electroquímico y la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. No obstante se tienen también las técnicas Potenciostáticas, Galvanostáticas y la de Voltamperometría Cíclica. Es importante mencionar que todas las técnicas aportan diferentes elementos o información que permite caracterizar el mecanismo de corrosión de un material por lo que son complementarias.

A continuación se describen de manera general las técnicas más aceptadas para el estudio de la corrosión y que son las utilizadas en este proyecto de investigación.

Curvas de Polarización potenciodinámica: En esta técnica, la perturbación utilizada es una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} , a una velocidad dada. La respuesta que se observa es la corriente. Donde la velocidad de barrido permite, algunas veces, observar separación de los procesos involucrados. De forma gráfica se muestran valores de corriente en función del potencial aplicado. Cabe mencionar que en un proceso que



obedece la Ley de Ohm, un barrido lineal de potencial implica una respuesta lineal de corriente, lo cual es utilizado para la técnica de Polarización Lineal.

Los resultados de las curvas de polarización provenientes de esta técnica electroquímica se presentan como E en función del $\log I$, mejor conocido como diagrama de Evans, de esta manera se pueden obtener parámetros de corrosión como la corriente de corrosión (I_{corr}) y las pendientes de Tafel, b_a y b_c . [17] [22]

Resistencia de Polarización Lineal: Es una técnica electroquímica de corriente directa, es conocida como LPR (por sus siglas en inglés) y a partir de ella que se obtiene la Resistencia de polarización, R_p , realizando imposiciones de potencial no superiores a los ± 100 mV sobre el potencial de corrosión, E_{corr} . El método implica graficar los resultados de corriente contra potencial impuesto y determinar la relación lineal que existe entre ellos a partir de la Ley de Ohm.

De esta manera para sobrepotenciales pequeños la curva se puede considerar lineal. La pendiente de la curva de polarización ($d\eta / di$) tiene dimensiones de una resistencia eléctrica y se conoce como resistencia de polarización R_p , que es la resistencia de la transferencia de carga. Un valor de i_0 grande significa un valor de resistencia de transferencia de carga pequeño y una velocidad de reacción grande o viceversa.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica: Esta técnica de corriente alterna (AC), es adecuada para la caracterización *in-situ* de materiales en ambientes corrosivos ya que la perturbación utilizada puede ayudar a separar las contribuciones de las diferentes etapas involucradas en el proceso global. Como resultado, se obtiene un flujo de corriente a través del sistema cuyo valor está determinado por el mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo en él. Puesto que se impone una señal sinusoidal. Donde la relación entre el potencial aplicado y la corriente resultante se conoce como Impedancia (Z), similar a una relación resistencia-corriente-potencial de un circuito DC.

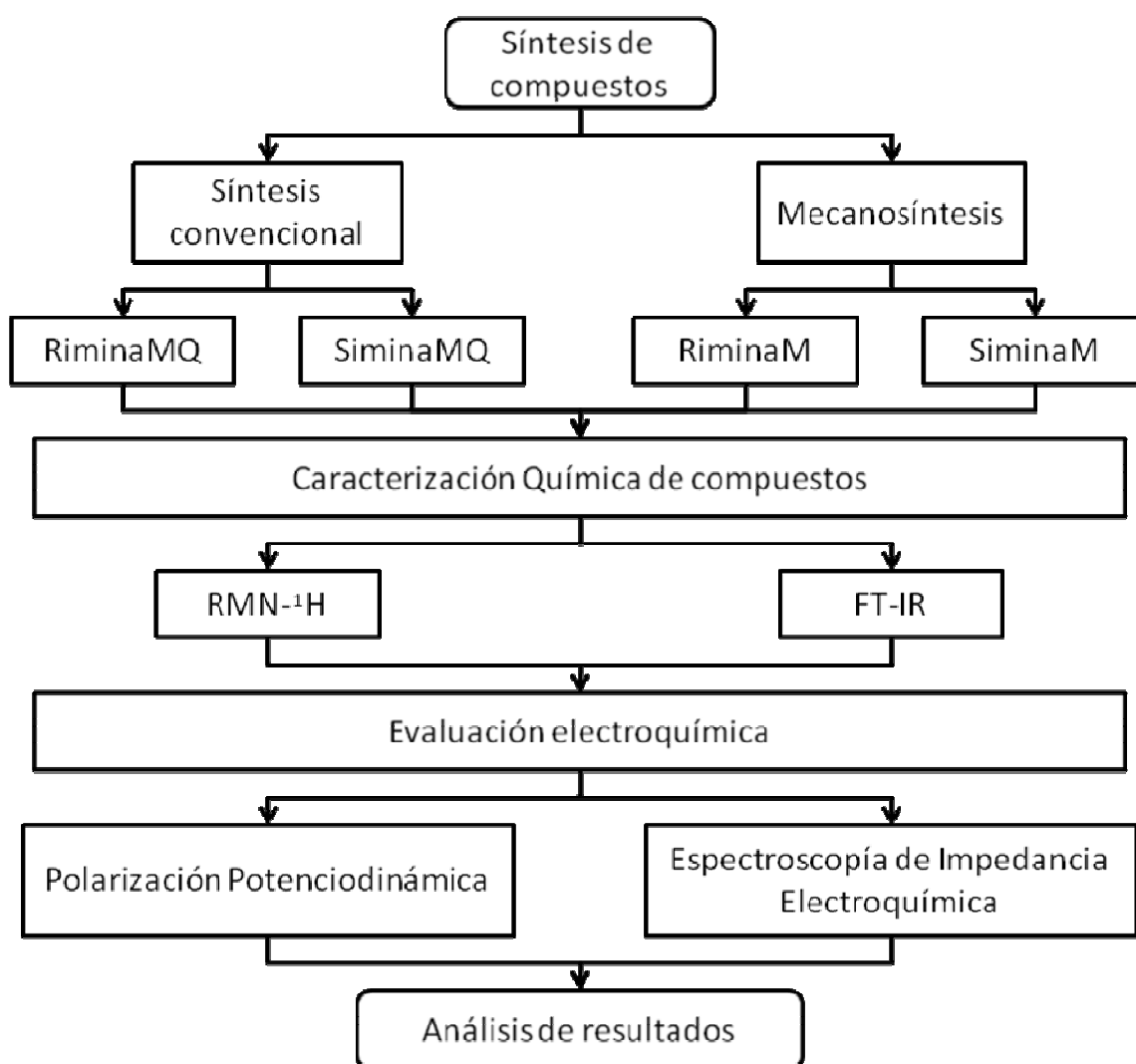


La impedancia es una cantidad vectorial con magnitud E/i y un ángulo de fase. A partir de estos datos es posible construir curvas donde la abscisa se denomina impedancia real y la ordenada es la impedancia imaginaria. Como representación gráfica se pueden presentar los valores de la impedancia imaginaria en función de la impedancia real diagramas de Nyquist, obtenidos para cada frecuencia evaluada. O bien, el valor del módulo y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia, diagramas de Bode. El cálculo de parámetros de corrosión se puede realizar mediante el análisis de los diagramas de Nyquist obteniendo el diámetro del semicírculo y el ángulo de depresión presentado por el mismo. [23] La Resistencia de polarización, R_p , se obtiene directamente del diagrama Nyquist y Bode en el límite a frecuencias bajas ó a través del ajuste de los resultados experimentales a la respuesta obtenida por un circuito eléctrico equivalente.



CAPITULO II CONDICIONES EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen brevemente las condiciones bajo las cuales fueron sintetizados y evaluados los compuestos orgánicos en este trabajo. La metodología seguida es la que se muestra en el Esquema II.1.



Esquema II.1 Diagrama de flujo, correspondiente al orden y actividades que se realizaron en este trabajo de investigación.



II.1 Síntesis de compuestos

Reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis fueron: 2-piridincarboxaldehído, (*S*)-(-)- α -metilbencilamina y (*R*)-(-)- α -metilbencilamina Tabla II.1. Todos los reactivos fueron marca Sigma–Aldrich.

Mecanosíntesis de las iminas *S* y *R*.

En un contenedor de acero grado herramienta provisto de 5 balines con un peso de 8.3 g cada uno se adicionaron 2.57 ml (26.89 mmol) de 2-piridincarboxaldehído y 2 ml (15.71 mmol) de (*S*)-(-) o (*R*)-(+)- α -metilbencilamina. La mezcla se hizo reaccionar durante 1/2 hora en un molino SPEX 8000D (Fig II.1). Al término de la reacción, se enfrió el contenedor y se siguió la evolución de la misma por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de Al_2O_3 . La mezcla de reacción fue extraída de los contenedores empleando cloruro de metileno y se realizaron 3 lavados con agua destilada. La fase orgánica se separó y el producto se secó por evaporación al vacío.

Síntesis convencional de las iminas *S* y *R*.

En un matraz de bola de 50 ml (Fig. II.2) se colocaron 24 ml de cloruro de metileno anhidro CH_2Cl_2 , se añadió sulfato de sodio anhidro hasta quedar suspendido en el disolvente. Se adicionaron 2.57 ml (26.89 mmol) de 2-piridincarboxaldehído y 3 gotas de ácido fórmico, después de 5 min se agregan 2 ml (15.71 mmol) de (*S*)-(-) o (*R*)-(+)- α -metilbencilamina. La mezcla de reacción se agitó durante 2.5 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, la evolución de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de Al_2O_3 . Al término de la reacción el producto se lavó 3 veces con agua destilada y se secó por evaporación al vacío.



Fig. II.1 Molino Spex modelo 8000D.



Fig. II.2 Sistema empleado para la síntesis convencional de los compuestos S y R imina

Posteriormente a la síntesis de los compuestos, éstos fueron caracterizados químicamente utilizando FT-IR (Perkin Elmer modelo Spectrum GX), técnica que indica la presencia de grupos funcionales orgánicos y RMN (espectrómetro Jeol 400), la cual proporciona la estructura de compuestos.

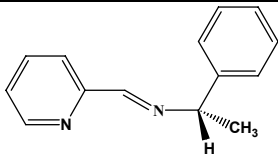
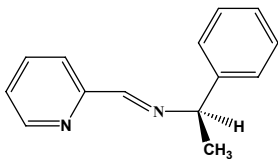
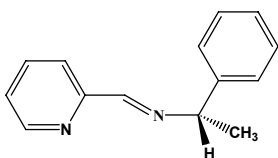
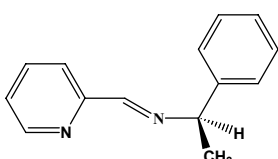
II.2 Evaluación electroquímica

Reactivos

Para la evaluación electroquímica los reactivos utilizados fueron: acetato de sodio, ácido acético, cloruro de sodio, dimetilsulfóxido y cloruro de potasio, todos los compuestos son marca J. T. Baker, grado analítico.



Tabla II. 1 Compuestos utilizados para la síntesis de las iminas quirales evaluadas como inhibidores de corrosión.

Método de síntesis	Reactivo I	Reactivo II	Figura de posible producto	Denominación
Mecanosíntesis	2- piridincarboxal dehído	(S)-(-)- α - metilbencilamina		SiminaM
		(R)-(-)- α - metilbencilamina		RiminaM
Química convencional	2- piridincarboxal dehído	(S)-(-)- α - metilbencilamina		SiminaMQ
		(R)-(-)- α - metilbencilamina		RiminaMQ

Arreglo electroquímico

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos (Fig. II.3), con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), un contra electrodo de grafito y de trabajo una barra de acero SAE 1018 con área transversal de 0.7126 cm^2 , la cual fue empotrada en un soporte de teflón, desbastándose entre cada experimento con lija de SiC grado 280. El ambiente corrosivo es tipo NACE TM 0177 [17], amortiguado a un pH de 3.5 y una composición de 5% NaCl, 0.23% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y 0.4% $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Para el sistema con agitación se utilizó un electrodo de disco rotatorio a 1000 rpm. Para las mediciones se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab mod. PGSTAT 30 (Fig. II.4), aplicando la técnica de polarización en el intervalo de potenciales de $\pm 300 \text{ mV}$ sobre el potencial de corrosión y a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} , la temperatura de trabajo fue de 25



°C. Antes de realizar cada experimento el electrodo de trabajo se sumergió durante 10 minutos para permitir la estabilización del potencial de corrosión. Para la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se manejó un barrido de Frecuencia de 10 kHz y amplitud de 0.01002V.

Adición de los compuestos evaluados.

Los compuestos propuestos como inhibidores de corrosión se adicionaron en concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm a partir de una solución concentrada del compuesto. Dicha solución se preparó utilizando como disolvente el dimetilsulfóxido. Las adiciones se hicieron utilizando una micropipeta y en ningún caso se adicionó más de un mL.

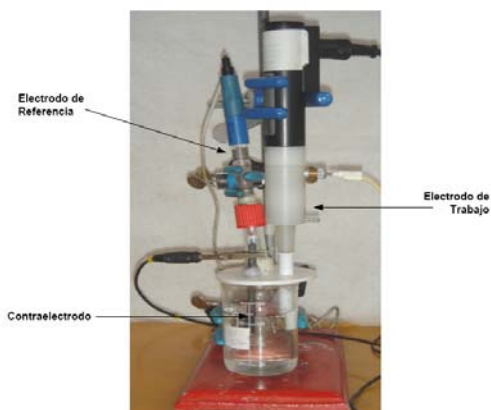


Fig II.3 Celda típica de tres electrodos.



Fig II.4 Equipo AUTOLAB acoplado con equipo de cómputo.

Previo a la obtención del blanco se hicieron pruebas para comprobar la reproducibilidad tanto en la preparación de las soluciones como en el pulido y preparación de los electrodos de trabajo. Así mismo, se realizaron varias mediciones con el fin de asegurar la repetibilidad en las respuestas obtenidas. Los resultados que se



muestran en el siguiente capítulo son representativos de las respuestas electroquímicas del sistema en estudio.

Es importante mencionar que además del sistema en ausencia de los compuestos a evaluar, se realizaron mediciones sobre el sistema en presencia de dimetilsulfóxido en cantidades similares a las utilizadas con el compuesto en evaluación. Para determinar el efecto del disolvente (DMSO) en el comportamiento del sistema.

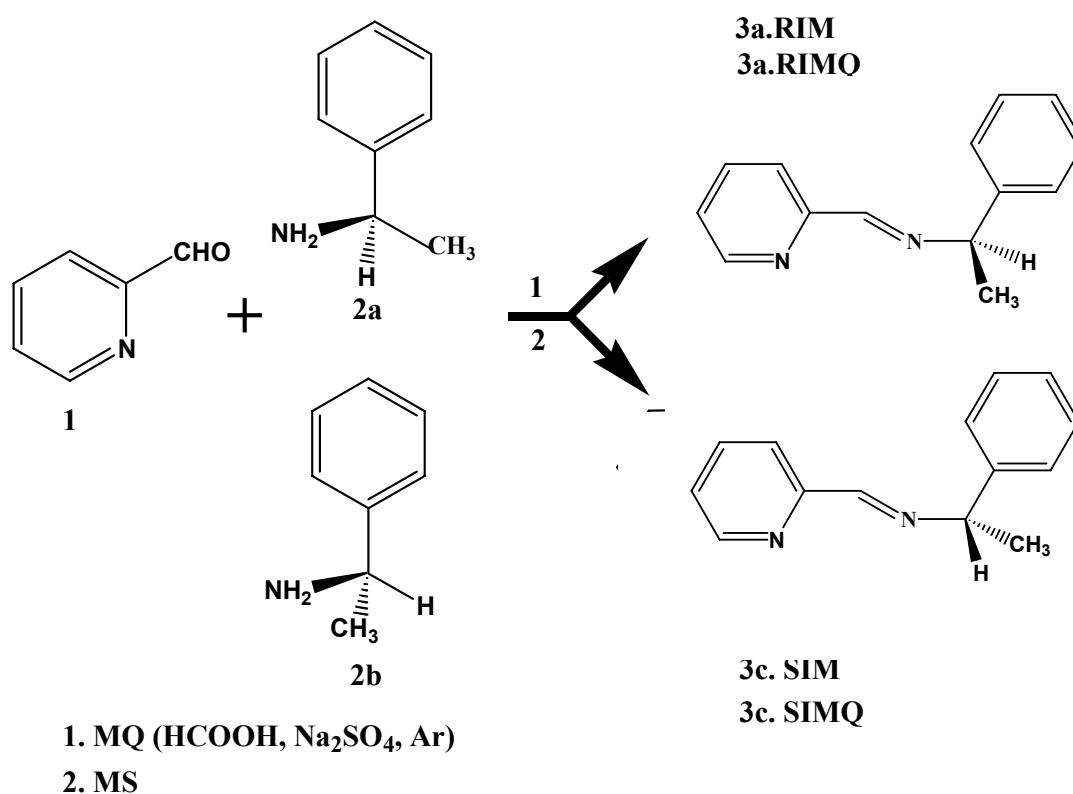


CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III. 1 Síntesis de compuestos

La síntesis de las iminas quirales se llevó a cabo de acuerdo con el Esquema III.1.

Los compuestos obtenidos por la ruta mecanoquímica presentaron mayores rendimientos (superiores al 98%) lo cual puede estar ligado a que no se emplean más que los reactivos que dan lugar a la formación de los compuestos y con ello, también su purificación fue más simple.



Esquema III.1 Síntesis de las iminas quirales RiminaMQ y SiminaMQ a través del método Convencional MQ y de RiminaM y SiminaM mediante Mecanosíntesis.



III.1.1 Mecanosíntesis

Los compuestos fueron obtenidos a través de este método mediante la metodología descrita en el capítulo II de este trabajo. Estos se sintetizaron en un tiempo corto (de aproximadamente 30 min) debido a la velocidad de agitación, presentando un color ámbar, un olor muy particular, semejante al del compuesto piridin-carboxaldehído. No se usaron disolventes, ni catalizadores. Los rendimientos obtenidos fueron de 99% y 98% para *S* y *R* respectivamente.

III.1.2 Síntesis convencional

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo de acuerdo con lo mencionado en el capítulo II de este trabajo. El tiempo de obtención de los compuestos por este método fue de 2 horas 30 min. Donde se usó catalizador y disolvente, así como un agente secante. El color y olor disminuyó con respecto a los compuestos obtenidos en el método mecanoquímico, de color ámbar pasó a color amarillo. Los rendimientos obtenidos fueron de 90% y 92% para *S* y *R* respectivamente.

III.1.3 Caracterización de compuestos

Los espectros de FT-IR de los productos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ son idénticos para los 4 compuestos y muestran una banda de vibración a 1646 cm^{-1} que corresponde al estiramiento C=N del grupo imino Figura III.1.

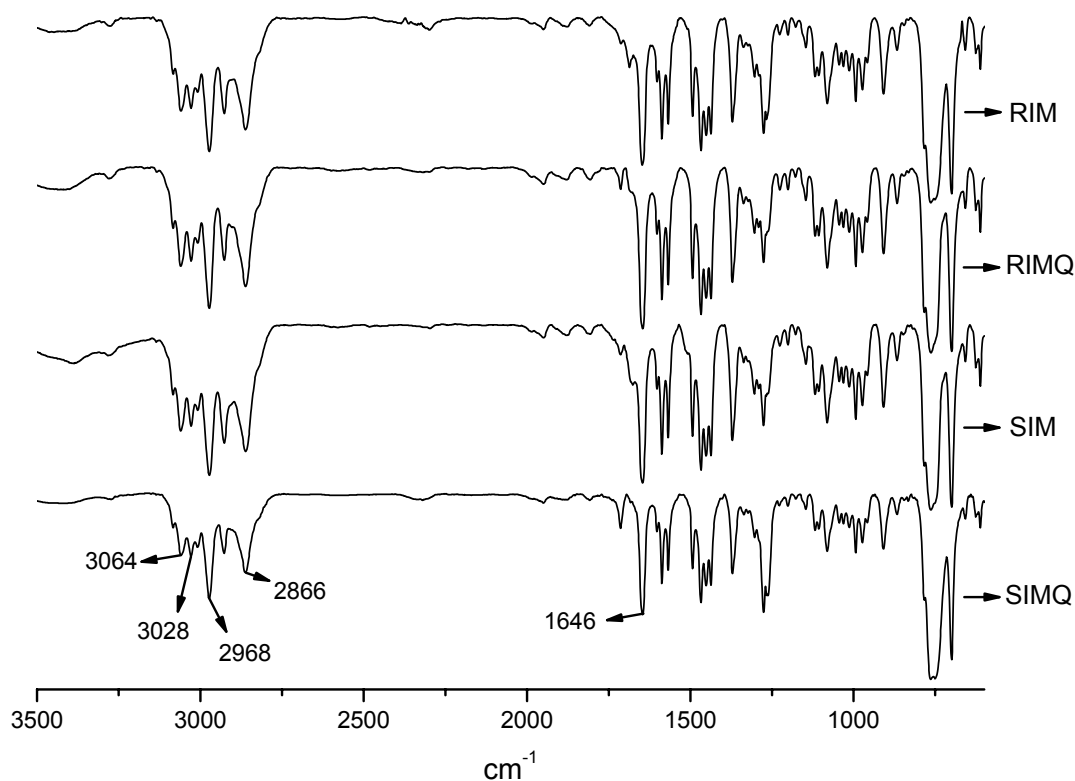


Fig III.1 Espectros de FT-IR de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ.

Los espectros de RMN de ^1H figura III.2, para RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ muestran las mismas señales para los 4 compuestos, independientemente del método de síntesis, en la región de 8.6 a 7 ppm se encuentran los protones correspondientes a los grupos aromáticos, arilos y piridínicos, además en esta región se encuentran traslapados los protones imino, dando una integración total de 10 protones, en la región de 4.6 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 1 protón que corresponde al protón del carbono quiral y en 1.6 ppm se observa una señal doble que integra para 3 protones y corresponde a los protones del grupo metilo.



Los resultados de la caracterización química indican que los compuestos obtenidos por los diferentes métodos son los mismos, que la reacción sí se está llevando a cabo de la forma esperada y que la estructura de los compuestos es la que se tenía planeada.

Una vez caracterizados químicamente los compuestos obtenidos se procedió a realizar la evaluación electroquímica, haciendo uso de las técnicas de Polarización e Impedancia. Los resultados se muestran en los siguientes apartados.

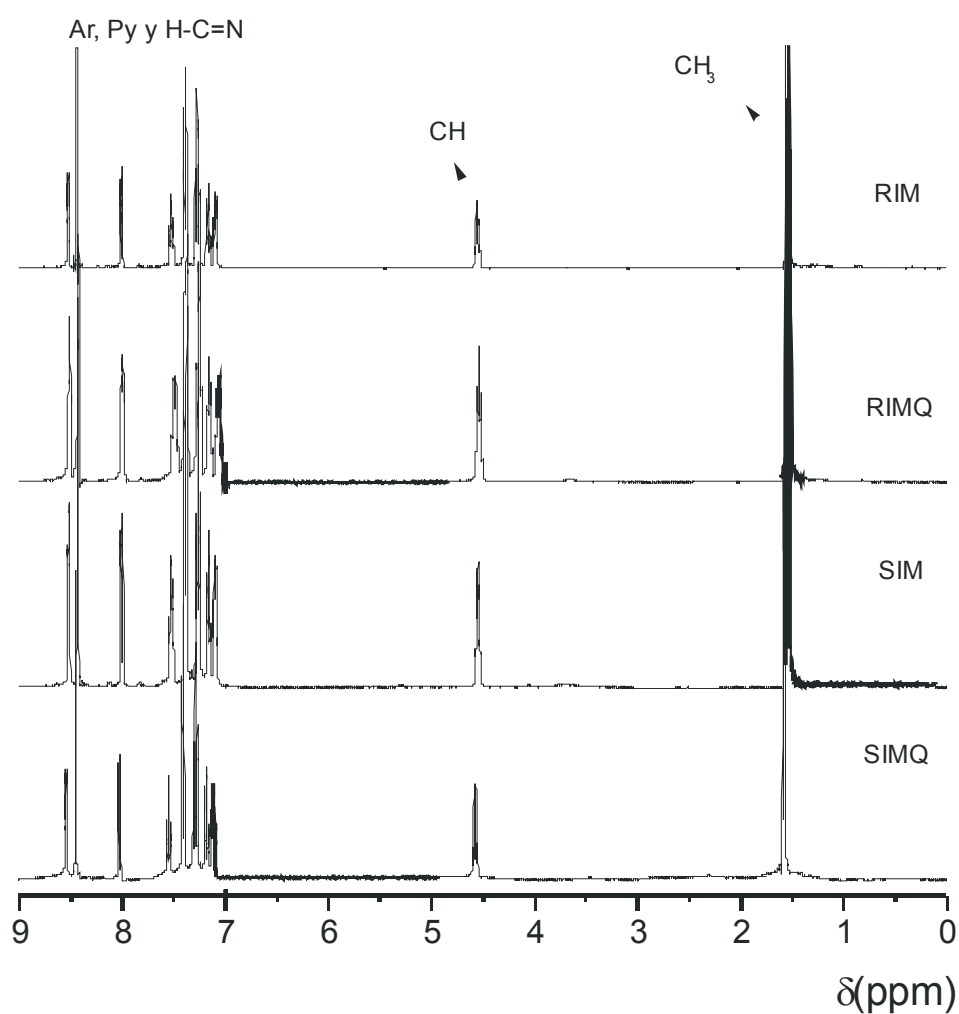


Fig. III.2 Espectros de ^1H -RMN de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, obtenidos en CDCl_3 a 400MHz.



III.2 EVALUACION ELECTROQUIMICA

En esta parte se muestran los resultados y el análisis de los mismos compuestos para la evaluación electroquímica del sistema de acero al carbono SAE 1018 inmerso en una solución tipo NACE TM 0177 [25] en ausencia y presencia de los compuestos orgánicos sintetizados. La evaluación se realizó mediante el uso de las técnicas electroquímicas de polarización e impedancia electroquímica.

III.2.1 Polarización potenciodinámica

En la Fig III.3, se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio sin agitación, en ausencia y presencia de 10 ppm de los compuestos sintetizados. En ella se observa que todos los compuestos tienen un comportamiento muy semejante en la parte catódica antes de -0.1V y posterior a ello se muestran las diferencias respecto al blanco pero permanecen muy similares entre sí. En la parte anódica los compuestos SiminaMQ y RiminaM, son los únicos que presentan una disminución a la corriente de oxidación a partir de 0.05V de sobre potencial para SiminaMQ y -0.15V para RiminaM, lo cual puede traducirse en la disminución del efecto de la corrosión.

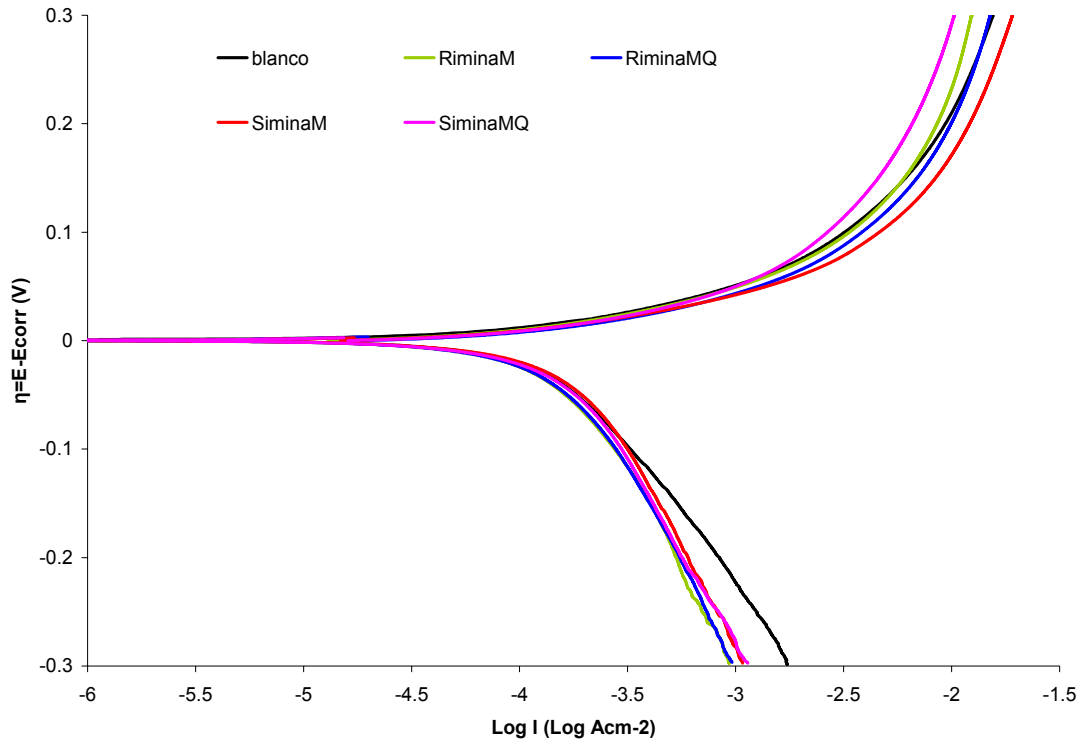


Fig III.3. Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en presencia de 10ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Fig III.4. Se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 25ppm en el sistema sin agitación, donde a partir de -3 del Log I, disminuye la corriente de oxidación, todos los demás compuesto aumenta la esta corriente, favoreciendo la corrosión del material. Los compuestos RiminaM, RiminaMQ y RiminaMQ tienen un comportamiento muy parecido durante todo el experimento excepto al final, en donde SiminaMQ disminuye la corriente de oxidación de manera drástica.

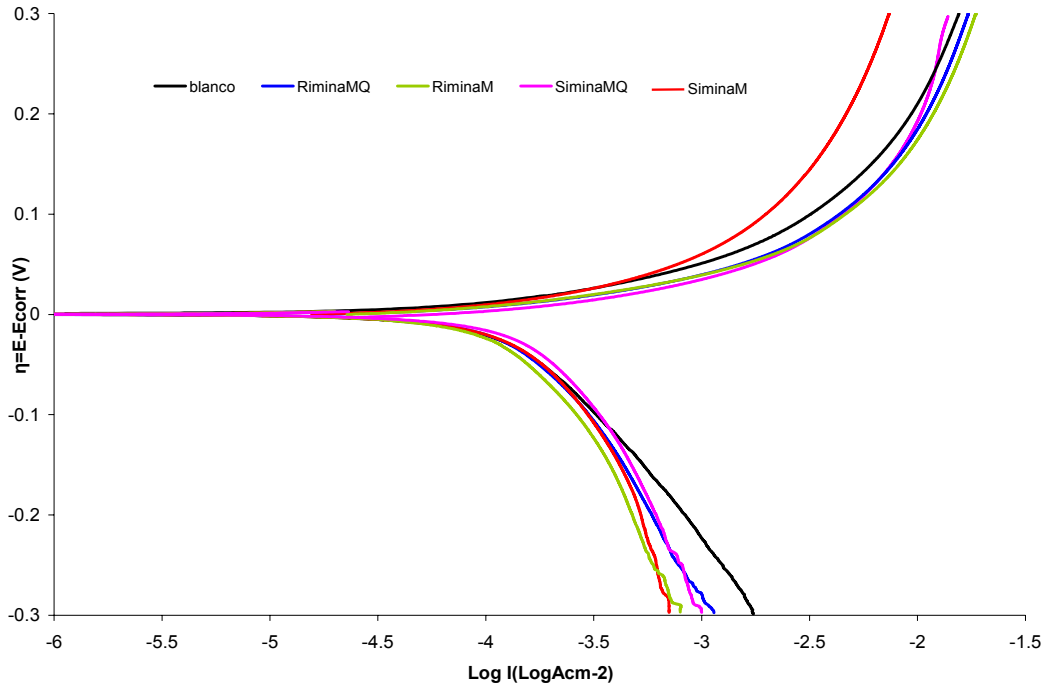


Fig III.4. Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 25ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la parte catódica todos los compuestos tienen un comportamiento muy similar a lo largo de toda la evaluación, con ligeras diferencias como RiminaM que tiene un desplazamiento a la izquierda de la gráfica, disminuyendo la corriente de reducción más que todos los compuestos. De igual manera el compuesto SiminaMQ se desplaza ligeramente a la derecha aumentando la corriente de reducción. Al final de los experimentos se tiene un cambio de comportamiento de los inhibidores, ya que se presenta mucha inestabilidad en la corriente obtenida, lo cual podría indicar que la evolución del medio es casi inminente.

En la Fig. III.5 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 50ppm en el sistema sin agitación. En el caso de los compuestos sintetizados vía química convencional (terminación MQ) se observa que el

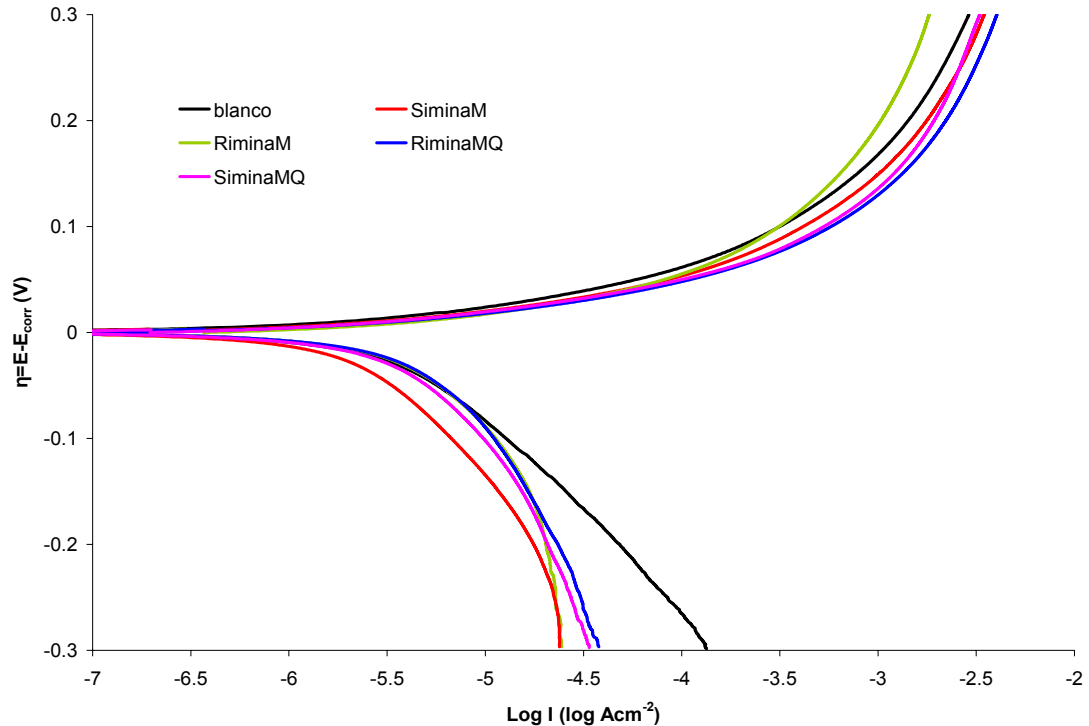


Fig III.5 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 50ppm de de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

comportamiento es muy similar para ambos compuestos, solo que en la parte catódica disminuyen la corriente de reducción a partir de -0.075V y en la parte anódica se tienen un incremento de la corriente de oxidación aumentado de esta manera la corrosión. Los compuestos por vía mecanoquímica tienen un comportamiento desigual en la parte catódica, siendo el SiminaM el que presenta las menores corrientes de reducción, aún cuando ambos compuestos presentan valores de corrientes de reducción muy similares hacia sobrepotenciales mayores de -0.25V . Además, el compuesto RiminaM muestra un comportamiento muy similar a los compuestos sintetizados vía química convencional en los sobrepotenciales menores a -0.2V . Por otro lado, hacia la rama anódica, el compuesto RiminaM disminuye la corriente de oxidación por encima de 0.09V de



sobrepotencial; mientras que, el compuesto SiminaM aumenta la corriente de oxidación con respecto al blanco.

En la Fig III.6 Se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 100 ppm en el sistema sin agitación. Éstas presentan un comportamiento muy similar en la parte catódica aproximadamente hasta sobrepotenciales cercanos a -0.15 V, a partir de ese punto la SiminaM tiene un aumento en la pendiente indicando probables procesos difusivos, mientras que los demás compuestos muestran únicamente diferencias hasta la parte final de la curva. En la parte anódica, se tiene un comportamiento muy similar para los cuatro compuestos hasta sobrepotenciales cercanos a 0.05 V, a partir de donde se tiene una separación desplazamiento de las curvas indicando diferencias en la forma en la que actúan los compuestos. Para el RiminaMQ se tiene que partir de 0.13 V de sobrepotencial, los valores de corrientes de oxidación son menores que los del blanco lo que indica que este compuesto empieza a actuar como inhibidor de la corrosión a partir de este momento. Por otro lado, el compuesto SiminaMQ presenta un comportamiento similar al blanco, mostrando ligeros cambios a partir de 0.18 V indicando que su efecto inhibidor es mucho menor que el compuesto RiminaMQ.

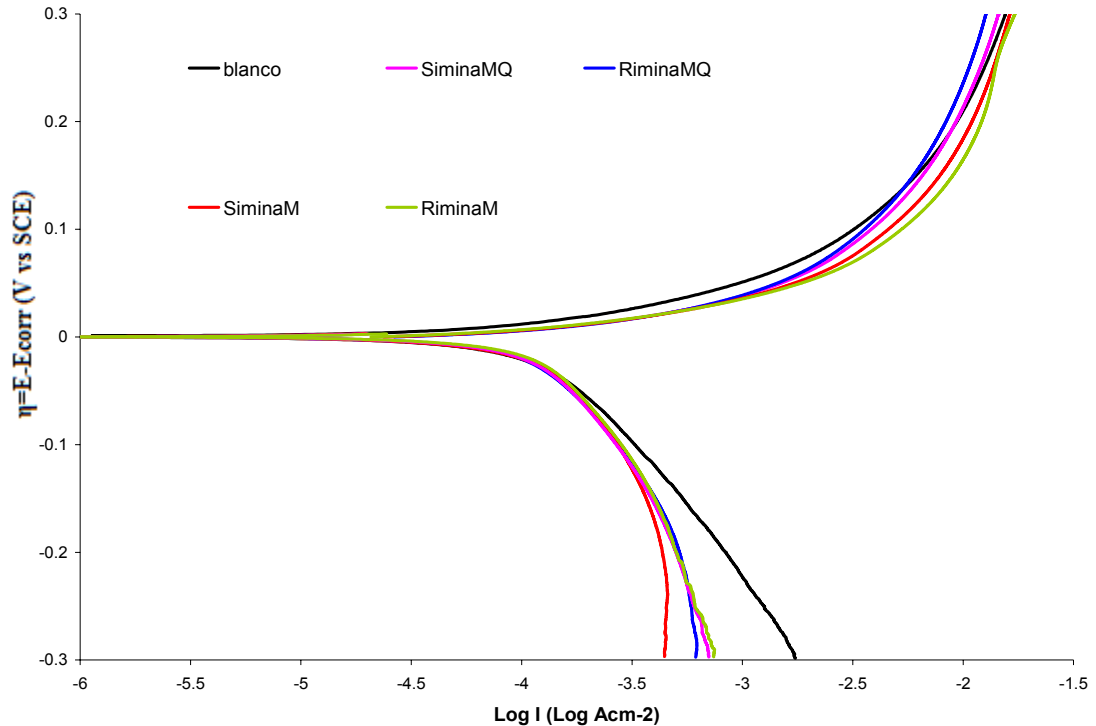


Fig III.6 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 100ppm de de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Fig III.7 Se muestran las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 10ppm en el sistema con agitación. En ella se observa que la agitación altera de sobremanera el fenómeno de la corrosión, ya que existe un desplazamiento de todas las corrientes, respecto al experimento sin agitación, hacia la derecha, indicando un aumento de la corrosión del sistema. En la figura 5, se observa que el blanco en la parte anódica presenta una forma de letra “S”, conformada entre 0.15 y 0.2V. Cabe destacar que, este comportamiento se presenta en la mayoría de los compuestos analizados tipo R, en cambio los compuestos tipo S su comportamiento es similar al sistema en ausencia de agitación. En la parte catódica se observa que los compuestos SiminaM y RiminaMQ presentan valores de corrientes de reducción muy



similares entre si, mostrando únicamente un efecto de inhibición después de sobrepotenciales mayores a $-0.05V$.

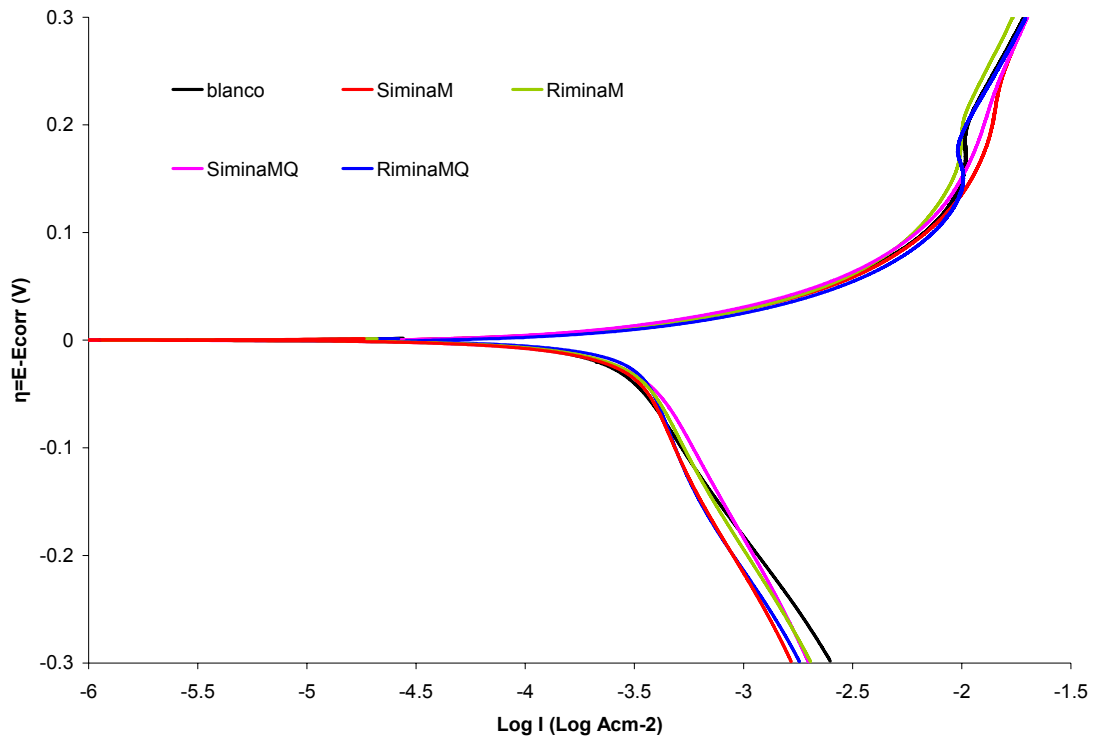


Fig III.7 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 10ppm de de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Fig. III.8 Se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 25ppm en el sistema con agitación. En la parte anódica se observa que el compuesto SiminaMQ es el único que disminuye la corriente de oxidación a partir de sobrepotenciales mayores a $0.05V$. Todos los demás compuestos tienen un comportamiento muy similar al blanco salvo que la forma de “S” se ve más suavizada. En la parte catódica todos los compuestos tienen un inicio igual hasta $-0.02V$ donde comienzan a mostrar diferencias en la forma en la que actúan sobre el sistema. Sin embargo, posteriormente, los compuestos vuelven a actuar de manera



similar provocando que las corrientes de reducción sean prácticamente las mismas excepto para el compuesto RiminaMQ que presenta valores de corrientes de reducción ligeramente menores que el blanco.

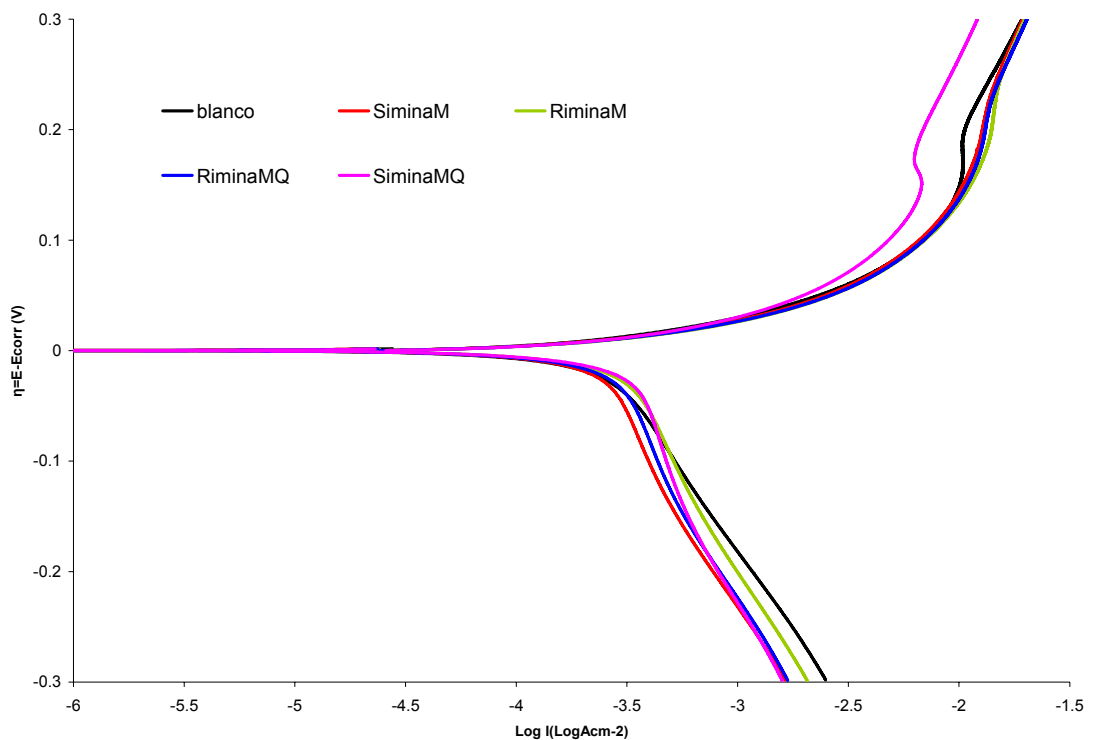


Fig III.8 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 25ppm de de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Fig. III.9 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 50ppm en el sistema con agitación. En ella se observa que los compuestos obtenidos por ruta de química convencional presentan un comportamiento muy semejante para ambas ramas de corriente tanto catódica como anódica. También, se observa que el único compuesto que disminuye la corriente de oxidación es el SiminaM, siendo notable esta disminución pues ello indica una franca inhibición de la disolución del metal puesto que también hacia la parte catódica se



muestra una disminución de las corrientes de reducción respecto al blanco. Por otro lado, es importante resaltar que el compuesto RiminaM muestra un aumento en las corrientes de oxidación pero también un comportamiento de inhibición catódica.

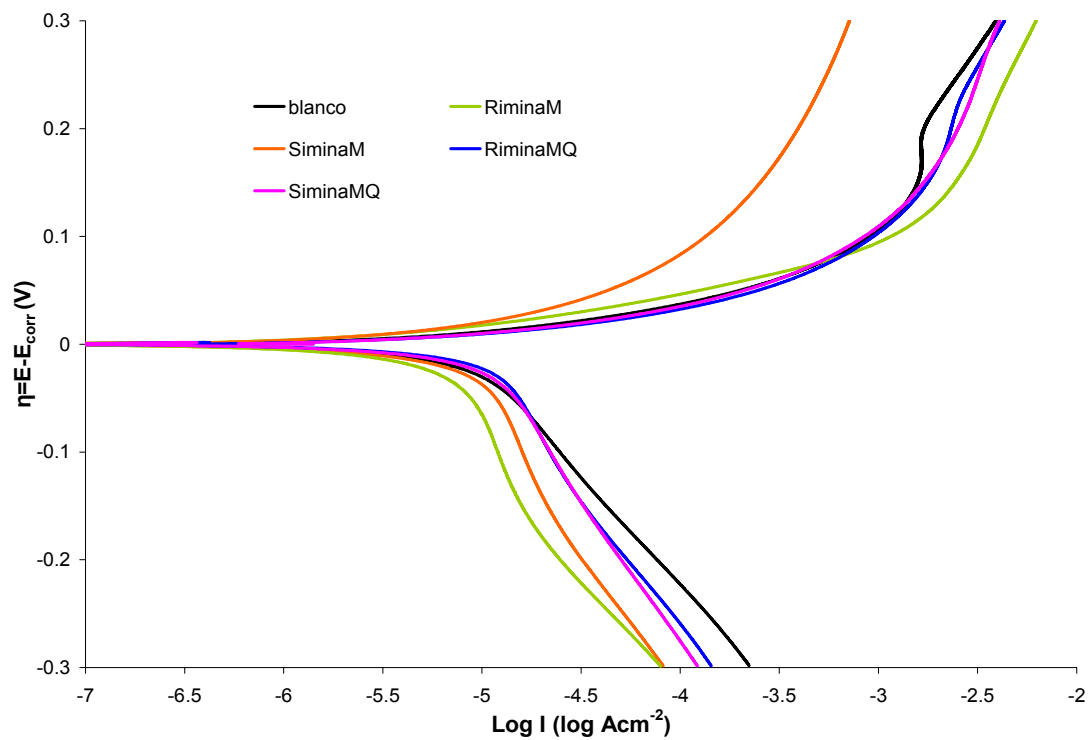


Fig III.9 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 50ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Fig. III.10 se presenta las curvas de polarización obtenidas para el sistema en ausencia y presencia de 100ppm en el sistema con agitación, donde a partir de 0.3V todos los compuestos disminuyen la corriente de oxidación, el compuesto SiminaMQ presenta un comportamiento muy similar al blanco, en cambio los demás compuestos tienden a la formación de una “S” al final de la curva que indica pequeñas zonas de pasivación y en donde el compuesto RiminaM presenta una mayor inhibición de la corrosión que los demás compuestos.



En la parte catódica de la gráfica los compuestos aumentan ligeramente la corriente de reducción, a partir de -0.5 V, presentan una disminución a esta misma corriente, todos los compuestos tienen un desplazamiento muy similar con excepción del compuesto SiminaM que presenta mayor desplazamiento hacia la izquierda, indicando una mayor inhibición de la reacción de reducción.

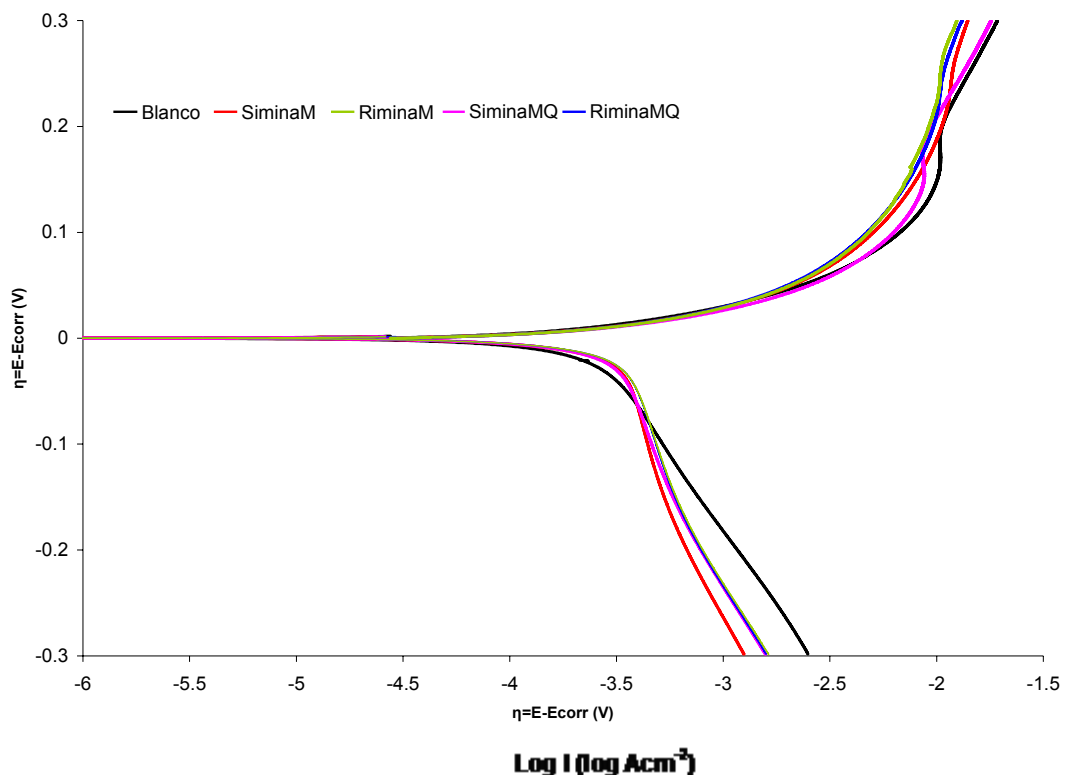


Fig III.10 Curva de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 100ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

Posteriormente, se procedió a determinar los parámetros de corrosión para las diferentes curvas de polarización obtenidas, con el fin de realizar un análisis más cuantitativo de los efectos que presenta la adición de los compuestos sintetizados en este trabajo.



En la figura III.11 Se presenta la tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema sin agitación. En ella se observa que, en general, los valores tienden a hacerse más catódicos respecto al blanco (0ppm) indicando que existe un efecto de protección hacia la corrosión por parte de los compuestos. También se observa que a 50 ppm los valores de E_{corr} son muy similares para todos los compuestos excepto el SiminaMQ que presenta un valor muy cercano al del blanco e incluso ligeramente más anódico. Por otro lado, a 100 ppm se observa que todos los compuestos mantienen potenciales de corrosión muy similares al blanco indicando que el mecanismo de corrosión no se está alterando.

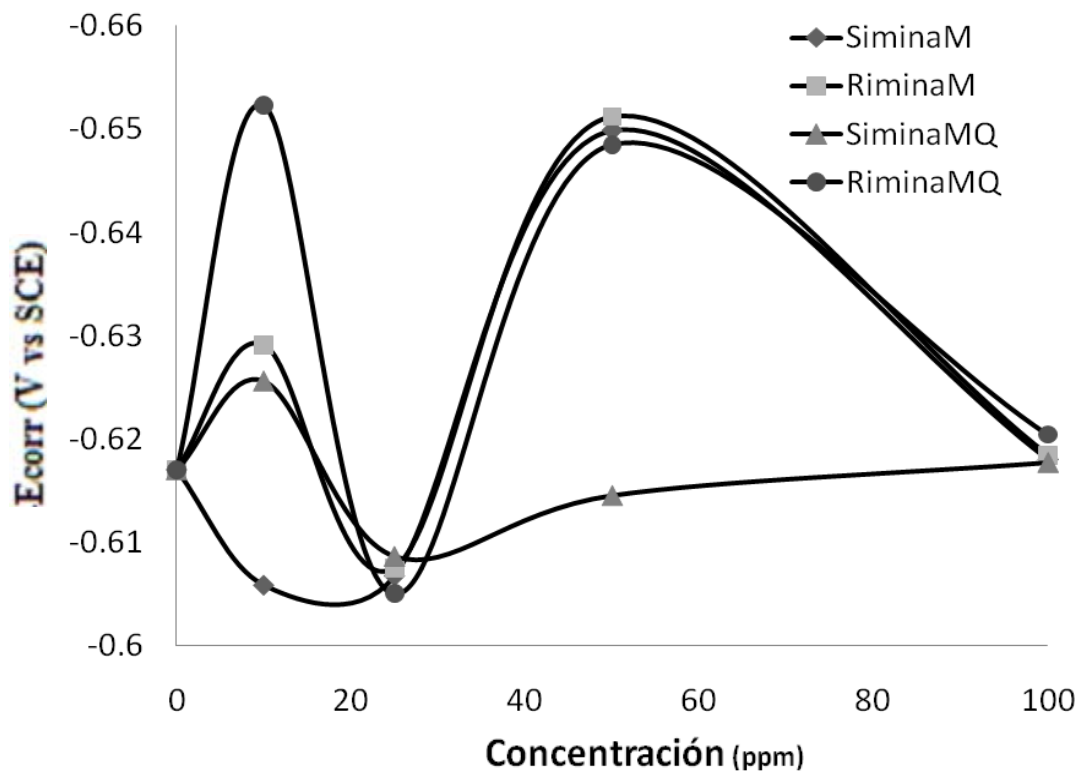


Fig III.11 Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema sin agitación.



La mayor dispersión en los Ecorr se muestra a 10 ppm mientras que a 25 ppm los valores son más anódicos que el blanco indicando una mayor actividad de la superficie metálica.

En la figura III.12 Se presenta la tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema sin agitación. En ella se observa que, en general, los valores tienden a hacerse mayores respecto al blanco (0ppm) indicando que existe un efecto de protección hacia la corrosión por parte de los compuestos. Aunque, conforme aumenta la concentración de los compuestos se observa que la R_p disminuye. También se observa que a partir de la concentración de 25ppm los compuestos orgánicos RiminaM y RiminaMQ presentan un comportamiento muy similar, sin importar el método de obtención de cada compuesto.

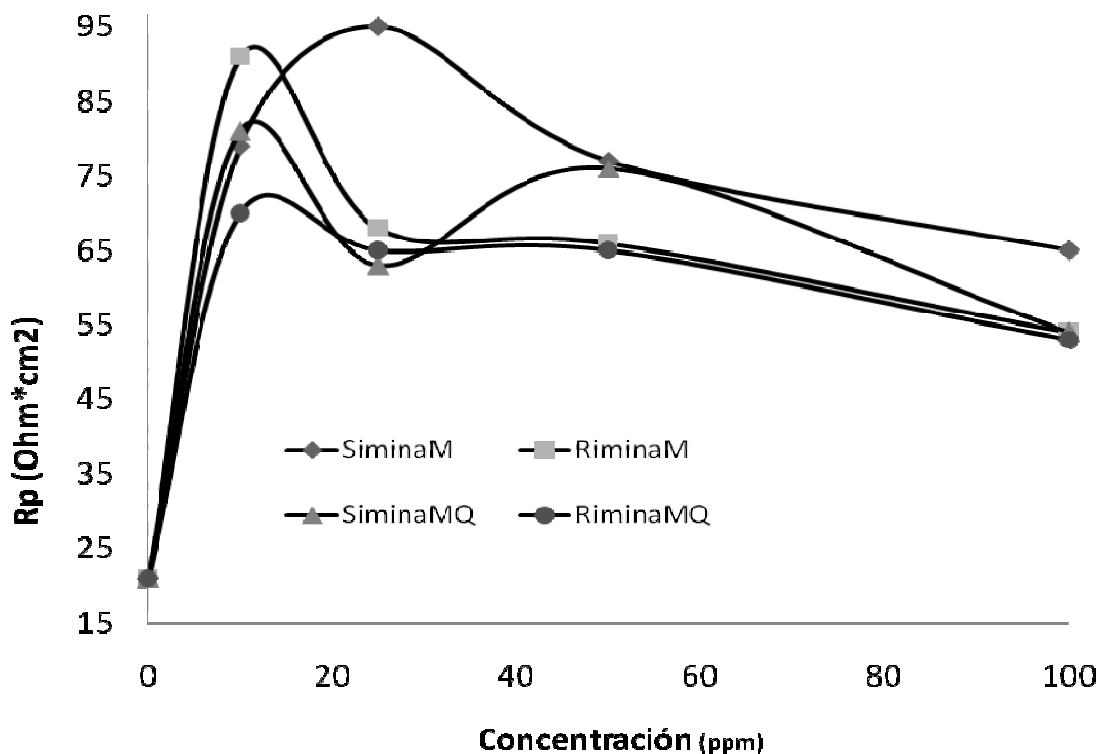


Fig. III.12 Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema sin agitación.



Las Rp varían mucho en las concentraciones de 10 ppm y 25 ppm, mientras que el valor más alto de resistencia a la polarización lo presenta el compuesto SiminaM, indicando que éste tiene mejores características como inhibidor de corrosión.

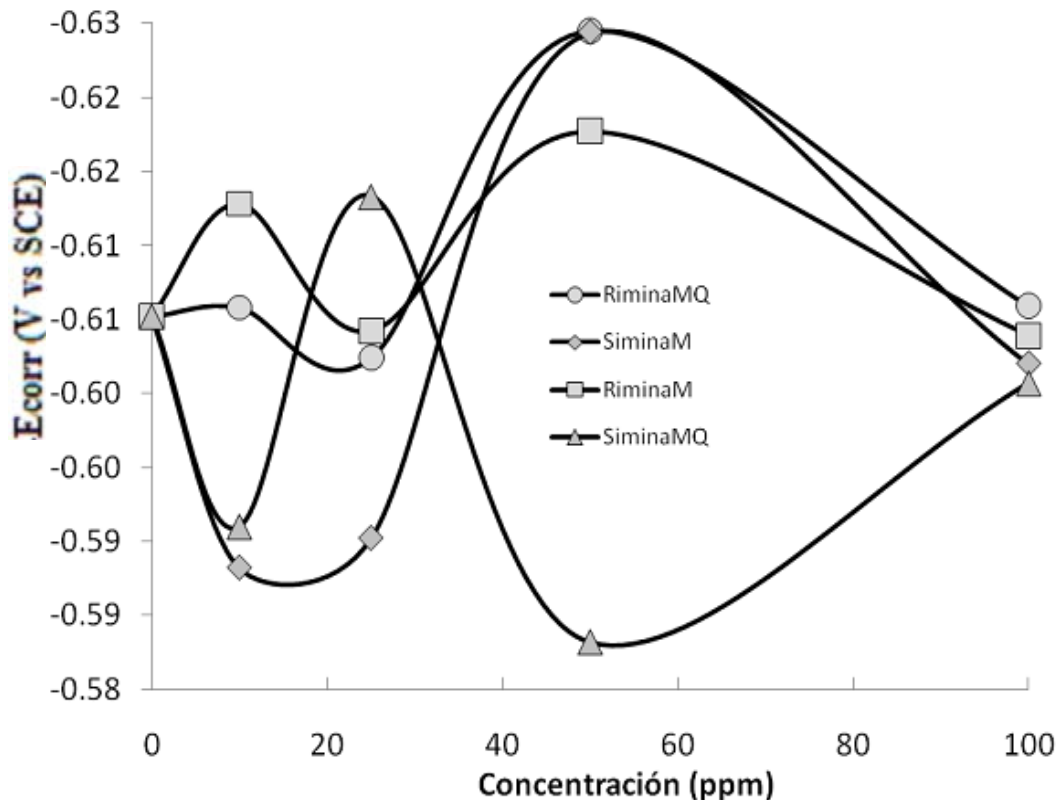


Fig III.13 Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema con agitación.

En la figura III.13 Se presenta la tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema con agitación. En ella se observa nuevamente que, en general, los valores tienden a dispersarse con excepción a concentración de 100ppm en donde todos los compuestos presentan un potencial muy similar al blanco. Este mismo comportamiento lo presentan la RiminaMQ a 10 y 25 ppm, y la RiminaM a 25 ppm. Los compuestos RiminaM y SiminaMQ a concentración de 10ppm tienden a hacerse más anódicos respecto al blanco indicando que existe un efecto de activación de la superficie por parte de los



compuestos, lo cual puede ser el resultado de los procesos adsorptivos característicos del sistema [12]. Este comportamiento lo presentan a concentración de 25ppm solo el compuesto SiminaM y a concentración de 50 ppm el compuesto SiminaMQ.

En la figura III.14 se presenta la tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema con agitación. Esta figura muestra que el comportamiento de los compuestos es muy similar, incluso disminuyendo la resistencia a la polarización con respecto al blanco. Con excepción de los compuestos SiminaM y RimnaM a la concentración de 50ppm en donde se observa que la R_p se incrementa de manera considerable favoreciendo la disminución de la corrosión. Cabe mencionar que dichos compuestos se obtuvieron por métodos mecanoquímicos, lo cual podría estar indicando la estabilidad de los mismos aún en presencia de agitación en el sistema.

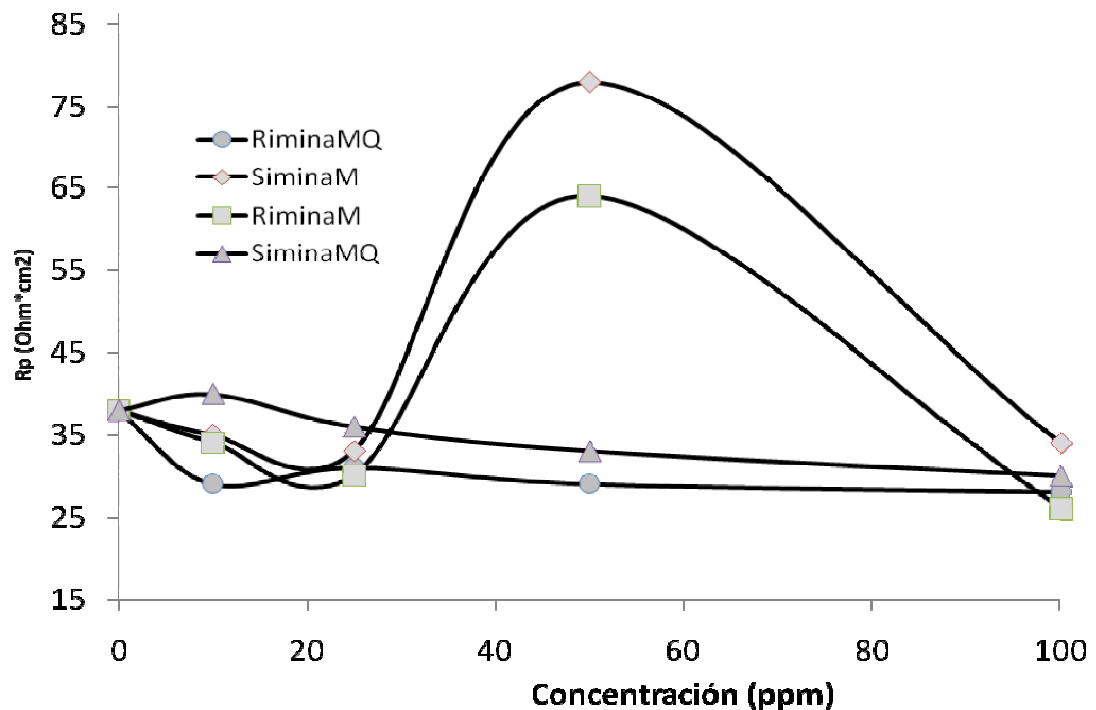


Fig. III. Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triangulo), en el sistema con agitación.



Los resultados anteriores muestran que el compuesto SIminaM presenta mejores características de inhibición a la corrosión y que los compuestos son, en general, inhibidores catódicos ya que disminuyen la velocidad de la reacción catódica.

III.2.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Una vez hecho el análisis de estos resultados se procedió a obtener los espectros de impedancia electroquímica con el fin de observar si el mecanismo de corrosión varía de manera significativa en presencia de los compuestos sintetizados.

Es importante señalar que en la literatura [26] se propone que los procesos adsorptivos son los que gobiernan el mecanismo de corrosión en el ambiente corrosivo tipo NACE TM 0177, por lo que será muy interesante observar el efecto que tiene la presencia de los compuestos en dicho mecanismo.

En la Figura III.15 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para el sistema en estudio en ausencia y presencia de 10 ppm de los diferentes compuestos sintetizados. En esta figura se observa que todos los espectros muestran el bucle característico de los procesos de adsorción, siendo éste más pronunciado para el sistema en ausencia de los compuestos. También se observa que la resistencia de la solución no varía prácticamente y la resistencia de polarización es menor para el sistema en presencia de los compuestos que para el blanco (ver anexo C para determinación de R_s y R_p).

Aunque estos resultados podrían indicar una discrepancia con respecto a los obtenidos por las curvas de polarización, es importante señalar que si el mecanismo está controlado por los procesos adsorptivos el inicio de la corrosión parecerá bastante activo y ello se observa en la disminución de la R_p obtenida a través de la técnica de



Impedancia. Por otro lado sería interesante realizar la prueba a mayores tiempos de inmersión con el fin de corroborar este resultado.

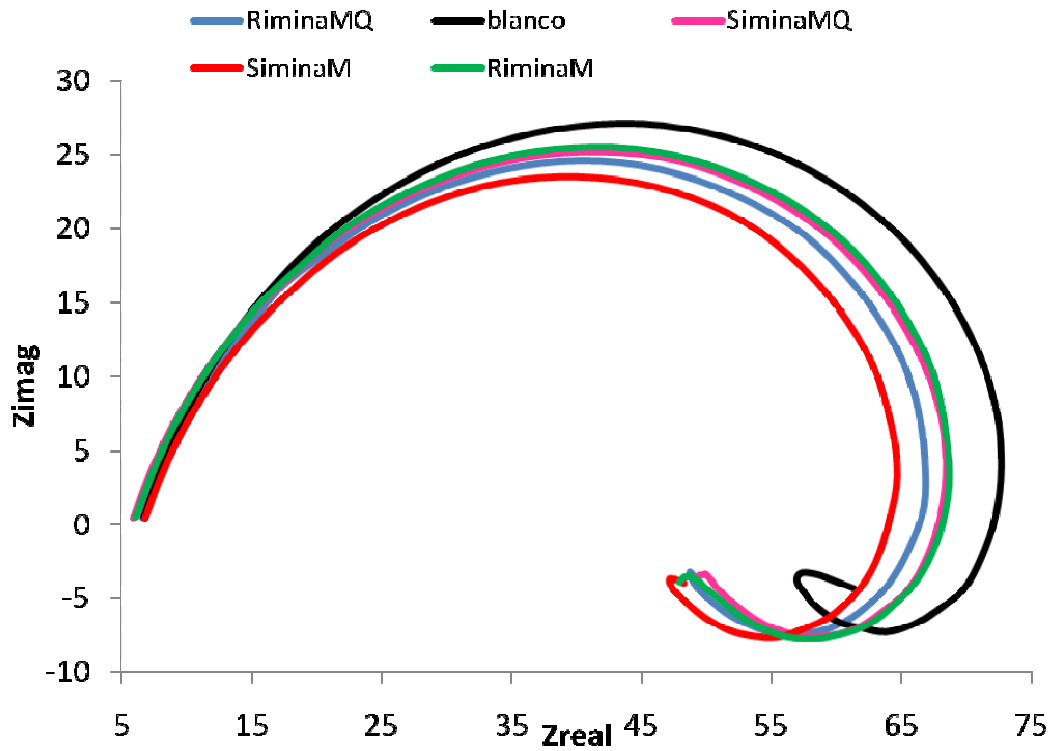


Fig. III.15 Gráfica de impedancia electroquímica, obtenido para las diferentes curvas de resistencia de los diferentes compuestos RiminaM (verde), SiminaM (rojo), RiminaMQ (azul) y SiminaMQ (rosa), en el sistema con agitación.



CONCLUSIONES

Las iminas pueden ser sintetizadas mediante el método de Mecanosíntesis con mayores rendimientos, en menor tiempo y en ausencia de catalizadores y reactivos en comparación con el método tradicional de síntesis. La caracterización química mostró que la estructura de los compuestos es la esperada y no es afectada por los métodos de síntesis, ya que los espectros de FT-IR y $^1\text{H-RMN}$ son idénticos para los 4 compuestos. Sin embargo, los resultados de la evaluación electroquímica mostraron que el método de síntesis de los compuestos que se utilizan como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos. Las diferentes conformaciones presentes en los compuestos podrían tener efectos en los valores de resistencia a la polarización afectando con ello la eficiencia de inhibición determinada para los mismos.

Los compuestos sintetizados podrían considerarse como inhibidores de corrosión, con efectos principalmente hacia la reacción catódica, en medio ácido, ya que la disminución de la velocidad de reacción se observó principalmente hacia la reducción.

De acuerdo con los resultados mostrados en este trabajo, el compuesto SiminaM es el que mostró mayor inhibición de la corrosión del acero en el medio corrosivo.

Por otro lado, los resultados que mostraron los espectros de impedancia indican que el mecanismo de corrosión está controlado por la etapa de adsorción de los compuestos, lo cual se observó en la forma del bucle inductivo hacia bajas frecuencias lo cual es característico de este proceso.



PERSPECTIVAS

Es necesario realizar la evaluación de los compuestos a diferentes tiempos de inmersión, con el fin de observar el efecto a largo tiempo.

Los compuestos sintetizados podrían ser evaluados en otros medios corrosivos estandarizados como el NACE ID 196 y observar los efectos que estos provocan al proceso de corrosión.

Es necesario realizar las pruebas de biodegradabilidad donde se espera que la quiralidad de los compuestos se muestre de manera contundente.

Sería importante observar el efecto de los compuestos cuando no se han purificado.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Consulta en red: Pemex. 2008. Ingresos petroleros. <http://pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=136&catID=11893>
- [2] J. O. Alvarado, M. A. Veloz, “*Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (2006).
- [3] B. Esparza, M. A. Veloz, “*Evaluación de inhibidores de corrosión en medio ácido amargo*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (2007).
- [4] P. Guerrero, “*Evolución de inhibidores de corrosión en ambientes petroleros con la norma NACE ID 196*”. Tesis Licenciatura, ITP, México (2009).
- [5] D. J. Matías, M. A. Veloz, “*Evaluación de derivados piridínicos como inhibidores de corrosión en medio ácido*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (2006).
- [6] F. Zamora, O. Coreño, R. A. Vázquez, “*Mecanosíntesis y caracterización de α -diiminas y α -cetoiminas quirales como inhibidores de corrosión*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (2009).
- [7] L. Hernández, L. E. Hernández, R. A. Vázquez. “*Síntesis y evaluación electroquímica de compuestos orgánicos del tipo α -diiminas empleados como inhibidores de corrosión*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (2009).
- [8] L. Bilurbina Alter, F. Liesa Mestres, J. I. Iribarren Laco. *Corrosión y protección*. Ediciones UPC (2003).



- [9] H. Uhling. *Corrosion handbook*. John Wiley and Sons, Londres (2000).
- [10] V. E. Reyes Cruz, I. Navarrete Ramirez. *Apuntes de Corrosión y degradación. Plataforma Virtual* (2006).
- [11] H. K. Gerhardus, P.H. Michiel, Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J.H. Payer. “*Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*” PUBLICATION NO. FHWA-RD-01-156. NACE.
- [12] M. A. Veloz, “*Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S. Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión*”. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2003).
- [13] R. Gutierrez, R. A. Vázquez, S. Bernes. *Reacción de Cicloadición [4+2] Diels Alder del Fullereno C₆₀ y la N, N'-bis[(S)-1-feniletil]-2,3-butanodiimina*. *Rev. lationamer. Quim*, 28-43 (2000).
- [14] N. V. Likhanova, M. A. Veloz, H. Höpfl, D. J. Matias, V. E. Reyes-Cruz, O. Olivares, R. Martínez-Palou; *Microwave-assisted synthesis of 2-(2-pyridyl)azoles. Study of their corrosion inhibiting properties*. *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 44, pp. 145-153 (2007).
- [15] C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Blbdyrev; *The Science and technology of mechanical alloying, Materials Science and engineering*, USA and Russia, 151-158 (2001).
- [16] H-W. Frühauf, P. P. M. de Lange, M. J. A. Kraakman, M. van Wijnkoop, M. Kranenburg, A. J. Groot, K. Vrieze. *Reaction of Samarium 1,4-Diaza-1,3-diene Complexes with Ketones: Generation of a New Versatile Tridentate Ligand via 1,3-Dipolar Cycloaddition*. *Organometallics*. 12, 417 (1993).



[17] M.G Fontana., N.D Greene. *Corrosion Engineering*. New York, USA. McGraw-Hill Book Company (1978).

[18] Consulta en red: “Inhibitors for the petroleum industry” Dirección: www.intercorr.com/inhibitors.html

[19] IUPAC. *Compendio de términos químicos*. (2009).

[20] A. A. Jarrahpour, M. Zarei Molbank. *Synthesis of 2-([4-(4-[(E)-1-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl) methylidene]amino}phenoxy)phenyl]imino}methyl)- 6 -methoxy phenol*. OA publication. (2004).

[21] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann. *Mechanochemistry: the activation of Covalent Bonds*. Chem. Rev. (2005)

[22] J. Ávila M, J. Genescá. *Más allá de la Herrumbre*. México. Fondo de cultura económica, Colección: L Ciencia desde México, num. 9. (1996)

[23] V.E. Arguez *Corrosión*. Tula de Allende, Hidalgo, México: Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. (1972)

[24] V.S. Sastri. *Corrosion inhibitors principles and applications*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd. (1998)

[25] Método estándar NACE TM 0177, NACE. (1996)

[26] M. A. Veloz. I. González. *Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S*. Electrochimica Acta. (2002)



ANEXO A

A continuación se explica, con mayor detalle, el tipo de pérdidas tanto directas como indirectas que se pueden dar como resultado del fenómeno de la corrosión.


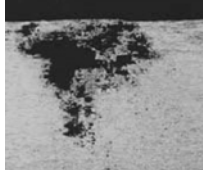

Tipo de pérdida	Pueden ser:	En donde se presenta:
Directa	Costos de reponer estructuras y maquinaria, así como sus diversos componentes corroídos.	Tubos condensadores. Silenciadores de tubos de escape.
Indirecta	Interrupciones en la producción.	Interrumpir la producción de una fábrica, como consecuencia de una avería de la tubería.
	Pérdida de producto.	Pérdida de petróleo, gas o agua, por tubería corroída.
	Pérdida de rendimiento.	Causado por la formación de capas de productos de corrosión que disminuyen la transmisión de calor, obstrucciones parciales, esto obliga el aumentar la capacidad de bombeo.

Es importante señalar que en muchas ocasiones las pérdidas indirectas son la que tienen un mayor costo económico sin embargo la información al respecto es muy escasa y en el caso de México, particularmente, ésta es inexistente.

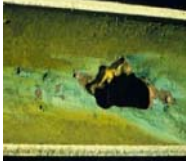
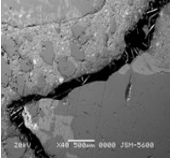





ANEXO B

Se sabe que existe una variada lista de tipos de corrosión, a continuación el anexo tiene el nombre de cada tipo junto con una foto representativa y una descripción de las características principales así como formas en que se realiza el fenómeno de la corrosión.

TIPO DE CORROSION		
NOMBRE	IMAGEN	CARACTERISTICA
Uniforme		Se caracteriza por una reacción química y electroquímica, en la cual tiene lugar una superficie expuesta completamente, provocando que el metal se haga más delgado lo que conlleva eventualmente a una perforación o falla del mismo.
Agrietamiento		Se presenta cuando la superficie del metal es expuesta a un ambiente corrosivo, dando como consecuencia la oxidación del metal y reducción del oxígeno provocando que después de un tiempo el oxígeno en la grieta sea reducido, el metal continúa siendo atacado hasta que se produce una alta concentración de cloruros en la grieta.
Picadura		Es de tipo localizada. Es agresiva y peligrosa porque actúa en profundidad en pequeñas áreas, no suelen superar los dos milímetros cuadrados, y se propagan hacia el interior del metal formando túneles con bastante rapidez.
Intergranular		Consiste en el ataque localizado y adyacente a los límites de grano, ya sea por presencia de impurezas, enriquecimientos o pérdida de uno de los elementos de la aleación, o por calentamiento, resultando de una pérdida de la aleación o fuerza de la misma.
Lixiviación		Es debido a la remoción de un elemento de la aleación por corrosión, dando apariencia de un grafito en la superficie metálica.



Erosión		Quando un medio corrosivo actuando sobre la superficie metálica aumenta su velocidad el ataque debido a desgaste mecánico y la corrosión aumenta. El resultado se conoce con el nombre de corrosión erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y corrosión es con frecuencia difícil de evaluar y varía mucho de una situación a otra.
Por deformación		Ocurre cuando un metal o aleación está en contacto con otro material sólido en un ambiente seco o también en presencia de aire húmedo.
Desgaste		Es causada por la presencia al mismo tiempo de un desgaste extenso y en medio corrosivo específico, durante la corrosión el metal puede ser virtualmente no atacado pero el rompimiento progresa a través del metal, ocurriendo generalmente perpendicular al desgaste producido.
Microbiológica		Factores como la concentración de oxígeno disuelto, pH, temperatura, concentración de cloruros y sulfatos, habitación y velocidad del medio, contaminación del medio. Favorecen el medio ambiente de bacterias sulfuroreductoras. Un gran número de ellas, en el suelo o en el agua, descomponen activamente la materia orgánica, materiales y minerales, participando así en los ciclos naturales del carbono, nitrógeno y azufre. ductos ya sea en el subsuelo o fuera de él, en plantas de tratamiento de aguas negras, así como en barcos
Galvánica		Ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales inmersos en una solución corrosiva. Produciéndose un flujo de electrones entre los metales, donde, el metal menos resistente a la corrosión será el ánodo y el más resistente a la corrosión será el cátodo.



ANEXO C

En la figura C.1 se muestra la forma en la que se lleva a cabo la determinación de los valores de resistencia de la solución R_s y R_p a partir de datos de Impedancia Electroquímica.

