



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS DEL TIPO α - DIIMINAS EMPLEADOS COMO INHIBIDO-
RES DE CORROSIÓN”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Liliana Hernández Perales

Bajo la dirección de:

Dra. Leticia E. Hernández Cruz.

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García.

PACHUCA, HIDALGO. 2009

MÉXICO

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó una familia de compuestos denominada α - diiminas las cuales fueron derivadas de los compuestos dicarbonílicos glioxal, biacetilo y de las aminas primarias etilendiamina, etanolamina y cisteamina. La reacción del biacetilo y glioxal con etilendiamina en ausencia de disolvente dieron productos de tipo α -diiminas, los cuales fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H -RMN), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), y análisis elemental (A.E). De la misma forma las reacciones del biacetilo y glioxal con las aminas etanolamina y cisteamina en presencia de disolvente dieron como resultado las α -diiminas correspondientes, las cuales se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H -RMN) y de Carbono (^{13}C -RMN), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Espectroscopia de Masas por Impacto Electrónico (EM-IE) y análisis elemental (A.E), las reacciones antes mencionadas se obtuvieron por síntesis convencional o también llamada síntesis química, para las reacciones del biacetilo y glioxal con la amina cisteamina también fueron realizadas por medio de una ruta mecánica denominada mecanosíntesis.

Los compuestos se evaluaron para medir la eficiencia de los mismos como inhibidores de corrosión sobre un sistema de acero al carbono, SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, mediante el uso de la técnica electroquímica de Polarización Potenciodinámica. Los resultados obtenidos de las evaluaciones indican que los compuestos con mejores características inhibitorias son los derivados de la cisteamina seguidos de la etilendiamina y por último la etanolamina.

DEDICATORIA

Gracias por brindarme su amistad y su cariño durante todo este tiempo.

A mis padres: Vale y Lulú, por apoyarme en todas mis locuras, brindarme esos sabios consejos y por su amor, cariño y comprensión.

A mis carnalitos: Arí y Miguel Angel por estar conmigo en las buenas y en las malas, por crecer y aprender juntos.

A mis tíos: Silvia, Lili y Dany, por ser cómplice de mis travesuras, y brindarme su apoyo incondicional.

A tí por estar presente en todo momento . . .

AGRADECIMIENTOS

A La Dra. Leticia E. Hernández Cruz y a La Dra. Rosa Ángeles Vázquez García por su constante apoyo y amistad.

A La Dra. M. Aurora Veloz Rodríguez por compartirme su conocimiento y apoyo en este trabajo de investigación.

A los Dr. Ana M. Bolívar Miro, Oscar Coreño Alonso, Víctor E. Reyes Cruz y Julián Cruz por su tiempo para mejorar éste trabajo de investigación.

A todos mis compañeros de laboratorio: Jesús, Jaz, Alexis, Moy, Emmanuel, Fercho, Pedro y Estella, a cada uno por los buenos momentos y sus enseñanzas.

A La Dra. Isabel Reyes Valderrama, por sus consejos, brindarme su amistad y acompañarme tan tarde en el laboratorio.

A mis compañeros de generación Miguel, Fer, Omar, Famary y Marcos por compartir esta etapa de mi vida.

Al PROMEP (proyecto UAEGO-PTC-293) y Conacyt (proyecto CB-023889) por la beca otorgada para este proyecto de tesis.

INDICE GENERAL

	<i>Pág.</i>
Resumen.	ii
Lista de figuras.	viii
Lista de tablas.	xii
Lista de esquemas	xiii
Abreviaturas y simbología.	xiv
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	6
II.1. Concepto de corrosión.	6
II.2. Importancia de la corrosión.	8
II.3. Costos ocasionados por la corrosión.	10
II.4. Mecanismos de corrosión química.	11
II.5. Clasificación de la corrosión.	13
II.6. Técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión.	21
II.6.1. Polarización.	22
II.6.1.1. Polarización por activación.	24
II.6.1.2. Polarización por concentración.	25
II.7. Mecanosíntesis orgánica.	28
CAPÍTULO III ANTECEDENTES.	31
III.1. Inhibidores de corrosión que contienen heteroátomos.	31
III.2. Síntesis de α -diiminas.	35
III.3. Mecanosíntesis o mecanoquímica orgánica.	37
CAPÍTULO VI PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	40
IV.1. Métodos Generales.	40

IV.2. Reactivos empleados.	41
IV.3. Equipo utilizado.	42
IV.4. Síntesis de α -Diiminas.	49
IV.4.1. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etilamino)-2,3-butanodiimina (DD-DE).	49
IV.4.2. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etilamino)-1,2-etanodiimina (DD-GE).	50
IV.4.3. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina (DD-DEt).	51
IV.4.4. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC).	52
IV.4.5. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-1,2-etanodiimina (DD-GEt).	53
IV.4.6. Síntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina (DD-GC).	54
IV.4.7. Mecanosíntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS).	55
IV.4.8. Mecanosíntesis de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina (DD-GC/MS).	56
IV.5. Tabla de compuestos orgánicos empleados para la evaluación.	57
IV.6. Evaluación electroquímica.	58
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	61
V.1. Síntesis de compuestos de tipo α -diiminas.	61
V.1.1. Mecanismo de reacción para la formación de α -diiminas.	61
V.2. Reacción en ausencia de disolvente para la síntesis de compuestos de tipo α -diiminas.	63

V.3. Método de Dieck y Dietrich para la síntesis de α -diiminas.	68
V.4. Obtención de α -diiminas por Mecanosíntesis.	76
V.5. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etilamino)-2,3-butanodiimina (DD-DE).	81
V.6. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina (DD-DEt).	82
V.7. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC).	83
V.8. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etilamino)-1,2-etanodiimina (DD-GE).	84
V.9. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-1,2-etanodiimina (DD-GEt).	85
V.10. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina (DD-GC).	86
V.11. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados sintetizados por síntesis convencional.	87
V.12. Evaluación electroquímica de la <i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS).	91
V.13. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados sintetizados por síntesis mecánica.	92
CONCLUSIONES GENERALES.	94
APÉNDICE A. Cálculo de los parámetros de corrosión.	96
APÉNDICE B. Propiedades físicas y químicas de los reactivos empleados en la síntesis orgánica.	99
APÉNDICE C. Propiedades físicas y químicas de los reactivos empleados en la evaluación electroquímica.	102
BIBLIOGRAFIA.	104

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág</i>
II.1	Porcentaje de costos de corrosión según las diferentes áreas de trabajo.	10
II.2	Muestra la conexión Ánodo - Cátodo.	11
II.3	Clasificación de la corrosión.	13
II.4	Tipos de corrosión.	14
II.5	Diagrama de Evans.	22
II.6	Sobretensión del oxígeno en función de la densidad de corriente.	25
II.7	Representación esquemática de la distribución del H^+ en la vecindad del cátodo en la reducción del hidrógeno para (a) alta concentración y (b) baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización de concentración.	26
II.8	Representación gráfica del sobre voltaje frente el logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización por concentración.	27
II.9	Representación gráfica del sobrevoltaje frente el logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización combinada activación-concentración.	28
II.10	Tipos de molinos empleados para activación mecánica. (a) Molino de bolas, (b) Molino planetario, (c) Molino vibratorio, (d) Molino atricionador, (e) Molino por pines y (f) Molino rotatorio.	30
III. 1	Estructura propuesta del compuestos 3-amino-1,2,4-triazol (ATR) y estructura propuesta del compuesto 2-aminotiasol (ATH).	31
III.2	Curvas de polarización de un acero al carbono sumergido en un medio de 0.5 M de HCl en concentraciones de 0, 25 y 200 ppm del (ATR).	32
III.3	Estructura de las bases de Shiff propuestas como posibles inhibidores de corrosión.	33

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág</i>
III.4	Curvas de polarización de Tafel de un acero al carbono sumergido en un medio 0.5M de ácido sulfúrico a concentraciones de 0, 50, 10, 200 y 300 ppm.	34
III.5	Aminas ópticamente puras.	35
IV.1	Diagrama de flujo que muestra la metodología seguida en esta tesis.	41
IV.2	Sistema empleado para la síntesis convencional de α -diiminas reportado por Dieck y Dietrich.	43
IV.3	Sistema empleado para la síntesis convencional compuestos de tipo α -diiminas en ausencia de disolvente.	44
IV.4	(a) Molino Spex marca 8000D vertical con doble mezcladora y (b) contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero cementado.	45
IV.5	Espectrofotómetro IR-FT “Perkin Elmer modelo Spectrum GX”.	46
IV.6	Equipo de Resonancia magnética Nuclear “Varian” 300 MHz.	46
IV.7	Equipo de espectroscopia de Masas por Impacto Electrónico “Jeol” AX505HA.	47
IV.8	Equipo de Análisis Elemental.	48
IV.9	Montaje de la experimentación para la evaluación electroquímica	48
IV.10	AUTOLAB acoplado al equipo de cómputo para la obtención de datos experimentales.	49
IV.11	Celda típica de tres electrodos.	59
V.1	Estructura propuesta para el compuesto DD-DE.	64
V.2	Estructura propuesta para el compuesto DD-GE.	64
V.3	Espectros de Infrarrojo FT-IR de DD-DE y DD-GE	65

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág</i>
V.4	^1H -RMN 300 MHz de los compuestos DD-DE y DD-GE en CDCl_3 .y CH_3OD .	66
V.5	^{13}C -RMN 75 MHz de los compuestos DD-DE y DD-GE en CDCl_3 .y CH_3OD	67
V.6	Estructura propuesta para el compuesto DD-DEt.	69
V.7	Estructura propuesta para el compuesto DD-DC.	69
V.8	Estructura propuesta para el compuesto DD-GEt.	70
V.9	Estructura propuesta para el compuesto DD-GC.	70
V.10	Espectros de Infrarrojo FT-IR de DD-DEt, DD-DC, DD-GEt y DD-GC.	71
V.11	^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto DD-DEt en CH_3OD .	72
V.12	^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto DD-DC en CH_3OD .	73
V.13	^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto DD-GEt en CH_3OD .	74
V.14	^{13}C -RMN 75 MHz.. del compuesto DD-GC en CH_3OD .	75
V.15	Estructura propuesta para el compuesto DD-DC/MS.	77
V.16	Estructura propuesta para el compuesto DD-GC/MS.	77
V.17	Espectros de FT-IR de DD-DC/MS y DD-GC/MS.	78
V.18	^1H -RMN 300MHz. del compuesto DD-GC/MS en CH_3OD .	79
V.19	^1H -RMN 300MHz. del compuesto DD-DC en CH_3OD .	80
V.20	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACETM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-DE con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .	82

<i>Figura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág</i>
V.21	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100ppm de DD-DEt con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .	83
V.22	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-DC con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .	84
V.23	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACETM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-GE con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 m Vs^{-1} .	85
V.24	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACETM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-GEt con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs-1 .	86
V.25	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-GC con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs-1 .	87
V.26	Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-DC/MS con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs-1 .	91
A.1	Cálculo de la corriente de corrosión prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal.	97

LISTA DE TABLAS

<i>Tablas</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
I.1	Impacto económico ocasionado por la corrosión.	1
II.1	La serie Fuerza electromotriz estándar.	23
IV.1	Estructura, nombre y denominación de los compuestos sintetizados.	57
V.1	Valores de los diferentes compuestos sintetizados por ambos metodos a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm de los siguientes parámetros: E_{corr} , R_p , b_a , b_c , i_{corr} y % E.	90

LISTA DE ESQUEMAS

<i>Esquema</i>	<i>Nombre</i>	<i>Pág.</i>
III.1	Síntesis de (<i>R</i>)-(+)- α -metilbencilamina con el glioxal o biacetilo.	36
III.2	Reacción de adición competitiva en ausencia de un agente secante.	36
III.3	Síntesis de α -diiminas aromáticas en ausencia de disolvente.	37
III.4	Polianilina conductora, HX representa un ácido protónico.	38
III.5	Reacciones en estado sólido de 1,3-ciclohexanodiona y dimediona con iminas generadas in-situ.	39
V.1	Mecanismo de reacción para la formación de α - diiminas.	62
V.2	Síntesis de α -diiminas DD-DE y DD-GE.	63
V.3	Síntesis de α -diiminas DD-DEt, DD-DC, DD-GEt Y DD-GC derivadas de compuestos dicarbonílicos alifáticos y aminas primarias.	68
V.4	Síntesis de α -diiminas derivadas de compuestos dicarbonílicos alifáticos biacetilo y glioxal y la amina primaria cisteamína empleando la técnica de mecanosíntesis.	76

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA.

Al ₂ O ₃	Alúmina
CH ₃ OD	Metanol deuterado
IR	Espectroscopia Infrarroja
MS	Mecanosíntesis
DD-DE	<i>N, N'</i> -bis (etilamino)-2,3-butanodiimina
DD-GE	<i>N, N'</i> -bis (etilamino)-1,2-etanodiimina
DD-DEt	<i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina
DD-GEt	<i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-1,2-etanodiimina
DD-DC	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina
DD-GC	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina
DD-DC/MS	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina
DD-GC/MS	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina
RMN ⁻¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ⁻¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
EM-IE	Espectroscopia de Masas por Impacto Electrónico
g	Gramos
KBr	Bromuro de Potasio
mL	Mililitros
mmol	Milimol
Å	Amnstrong
ppm	Partes por millón

min	Minutos
MHz	Megahertz
CPF	Cromatografía en Capa Fina
NACE	Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (Siglas en inglés)
SAE	Sociedad de Ingeniería Automotriz
PIB	Producto Interno Bruto
A	Área de exposición (cm^2)
SiC	Carburo de Silicio
° C	Grados centígrados
rpm	Revoluciones por minuto
DMSO	Dimetilsulfóxido
pH	Potencial de Hidrogeno
ba	Pendiente anódica (V / década)
bc	Pendiente catódica (V / década)
E	Potencial (V)
Ea	Potencial anódico (V)
Ec	Potencial catódico (V)
Ep	Potencial de polarización (V)
i	Corriente (A)
i_{corr}	Corriente de corrosión (A)
I_{corr}	Densidad de corriente de corrosión ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_0	Corriente de intercambio (A)

I_a	Densidad de corriente anódica ($A.cm^{-2}$)
I_c	Densidad de corriente catódica ($A.cm^{-2}$)
i_{corr}	Corriente de corrosión (A)
Log I	Logaritmo de la corriente
R_p	Resistencia a la polarización (VA^{-1})
V_{corr}	Velocidad de corrosión (mpy o mmpy)
ΔE	Variación del potencial (V)
ΔI	Variación de la corriente (A)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Prácticamente todos los materiales pueden tener reacciones con su ambiente, estas reacciones suceden en muchas formas, como la disolución directa, la absorción de materias extrañas en el material base o la formación de nuevas fases. Si bien esas reacciones suelen ser indeseables, no siempre es así. Por ejemplo, la formación sobre las aleaciones de aluminio de una capa muy adherente y protectora, otro ejemplo es el caso del cobre, que se ha empleado durante siglos para techar, este forma una patina verdosa, formada de sulfatos de cobre, la cual es una barrera contra la corrosión.

Sin embargo lo más frecuente es que las interacciones entre el material y el ambiente sean indeseables y den como resultado pérdidas económicas como es el caso de la corrosión. Los costos originados por la corrosión afectan una parte importante del producto interno bruto (PIB) ^[1], en la siguiente tabla se muestran los últimos estudios llevados a cabo sobre el impacto económico que tiene la corrosión.

Tabla.1. Impacto económico ocasionado por la corrosión ^[1].

Año	País	Pérdidas económicas ocasionadas por la corrosión	P . I . B .
1999-2001	Estados Unidos	276000 millones de dólares	3.1 %
2000	P e r ú	1,200 millones de dólares	8.0%

En México todavía no se ha hecho ningún estudio para estimar los gastos que representan las pérdidas por corrosión. Pese a este desconocimiento, se pueden palpar los problemas debidos a este fenómeno, por lo que es clara, la necesidad de instrumentar las medidas pertinentes ^[2].

Los efectos de la corrosión en nuestra vida diaria se clasifican en directos e indirectos. Los directos son aquellos que afectan la vida útil de servicio de nuestros bienes

como lo son la reposición de estructuras corroídas por ejemplo cambiar un tejado metálico deteriorado, y los indirectos son aquellos en que los productores y consumidores de los bienes y servicios tienen influencia sobre los costos de la corrosión, un ejemplo sería la pérdida de anticongelante en el radiador corroído de un automóvil. En el hogar, este fenómeno se observa directamente en el automóvil, en el enrejado del patio o las ventanas, o en las herramientas metálicas.

Una de las consecuencias más serias de la corrosión se observa en el desarrollo cotidiano. Por ejemplo, en un puente de una avenida o carretera puede ocurrir la corrosión de la varilla de acero de refuerzo del concreto, la que puede fracturarse y, consecuentemente, provocar la falla de alguna sección; de la misma manera, puede producirse el colapso de las torres de transmisión eléctrica. Estos efectos podrían dañar construcciones, edificios, parques y otros, y además implicarían una reparación costosa.

Otro efecto nocivo de este fenómeno es el daño al medio ambiente. Por mencionar un caso real, en diciembre de 1999, frente a las costas de Vizcaya, al norte de España, el buque-tanque “Erika” colapsó debido a la ruptura de su casco provocada por la corrosión. El resultado: aproximadamente 20 mil toneladas de petróleo crudo se derramaron en el mar y causaron un gran daño al ecosistema marino ^[3].

Es posible que entre todos los problemas que causa la corrosión uno de los más peligrosos sea el que ocurre en las plantas industriales, como las de generación de energía eléctrica o de procesos químicos. La inhabilitación total de estas plantas podría ocurrir debido a la corrosión. Precisamente, esta es una de las muchas consecuencias indirectas que conllevarían graves efectos económicos.

En las plantas que operan continuamente como el caso de las refinerías de petróleo e instalaciones petroquímicas, las pérdidas de producción debidas a deterioros por corrosión son tan costosas que justifican el uso de los materiales más caros. En instalaciones más sencillas, puede ser económico seleccionar materiales de menor costo y programar limpiezas frecuentes de los equipos para prevenir la corrosión.

En la industria química, la corrosión es la causa principal de la destrucción de los equipos. La mayoría de las destrucciones pueden prevenirse escogiendo adecuadamente los materiales dentro de una gama muy amplia que dispone el ingeniero. Entre ellos están no solamente los metales, sino también los polímeros, materiales cerámicos y los recubrimientos, ya sea del tipo orgánico e inorgánico.

Un desafío primordial para todos los ingenieros que emplean metales en sus diseños es prevenir un ataque corrosivo. Cuando la previsión es imposible, las pérdidas deben ser minimizadas. Consistente con la amplia variedad de problemas de corrosión, se dispone de un amplio rango de medidas preventivas.

Existen diversos métodos para controlar la corrosión como son: la selección adecuada del material, el diseño, el uso de recubrimientos, la protección anódica y catódica, y también controlando las condiciones del medio bajo las cuales el material será empleado.

En este sentido una forma de controlar el medio es el empleo de inhibidores de corrosión, los cuales, pueden formar una barrera protectora contra los agentes corrosivos sobre el metal, ya sea adsorbiéndose sobre la superficie libre del acero, o bien, combinándose con los productos de corrosión iniciales produciendo una disminución en la pérdida del metal.

Debido a la gran variedad de agentes corrosivos el uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado por mucho tiempo una solución a los daños ocasionados por está en la industria.

El desarrollo de inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos que contengan átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno en su estructura ^[4] está siendo de gran interés en el campo de la corrosión y la industria química y por la utilidad que representan, los aceros al carbono, usados habitualmente en el manejo de fluidos en la industria petrolera, representan un amplio campo de estudio para el desarrollo de inhibidores de corrosión.

Es importante mencionar que la eficiencia de los inhibidores orgánicos depende de la naturaleza del material y del estado en el que se encuentre la superficie metálica, así como la composición química y la estructura del inhibidor. Además, la estabilidad de adsorción de la capa protectora formada sobre la superficie del metal depende de las propiedades físico-químicas de la molécula, como por ejemplo; los grupos funcionales existentes, los posibles efectos estéricos, el tipo de ambiente corrosivo y la naturaleza de la interacción entre el orbital π del inhibidor con el orbital del átomo de la superficie del acero, el cual produce la mayoría de la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero al carbón, la cual es importante en la formación de la película protectora contra la corrosión.

Tomando en cuenta lo anterior, esta investigación tiene como objetivo general sintetizar una familia de compuestos de tipo α - diiminas con terminaciones polares NH_2 , OH y SH y evaluarlos electroquímicamente para medir su potencial como inhibidores de corrosión con los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar sustancias orgánicas mediante síntesis orgánica convencional de compuestos de tipo α - diiminas derivadas de compuestos dicarbonílicos como el glioxal y el biacetilo y las aminas primarias como la etilendiamina, etanolamina y cisteamina.
- Sintetizar mediante mecano-síntesis orgánica un compuesto de tipo α - diimina que presente los mejores resultados en la evaluación electroquímica.
- Caracterizar químicamente los compuestos sintetizados utilizando técnicas espectroscópicas para corroborar los resultados esperados.
- Evaluar la respuesta electroquímica que presenten los compuestos orgánicos considerados, utilizando la técnica de polarización potenciodinámica para observar las posibles características inhibitorias de los mismos.
- Calcular la eficiencia de los diferentes compuesto orgánicos a través de las corrientes de corrosión obtenidas en el objetivo anterior.

El presente trabajo de investigación está integrado por cinco capítulos, en el primero, se explica la importancia que la corrosión tiene a nivel mundial y el empleo de inhibidores de corrosión que ayudarán a disminuirla, así como también los objetivos que se pretenden alcanzar, en el Capítulo II se mencionan algunos conceptos teóricos importantes que ayudarán a la comprensión del estado del arte, en el Capítulo III se describen los antecedentes, los cuales sirvieron como base para el desarrollo de este trabajo. El Capítulo IV está enfocado al desarrollo experimental, en el cual se describen los reactivos utilizados, las técnicas de caracterización empleadas, el equipo utilizado así como también los pasos seguidos en cada una de las síntesis y la preparación del medio en el cual se llevará a cabo la evaluación de la eficiencia de los inhibidores de corrosión, en el Capítulo V, se presentan los resultados y discusión de los mismos tanto de las síntesis realizadas como de las evaluaciones electroquímicas, para finalmente emitir las conclusiones pertinentes.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se describen los conceptos teóricos que facilitarán el entendimiento del desarrollo y análisis de resultados del presente trabajo.

II.1. Concepto de corrosión.

Los seres humanos han tratado de comprender y controlar el fenómeno de la corrosión, desde el uso de los primeros objetos metálicos, tales como las herramientas y las armas utilizadas en la edad de hierro y la edad de bronce. Los metales suelen ser extraídos de minerales mediante la aplicación de una cantidad considerable de energía, razón por la cual la corrosión de los metales puede considerarse en cierta medida como el proceso inverso de su obtención (metalurgia extractiva).

La corrosión es el principal medio por el cual los metales se deterioran. La mayoría de los metales se corroen en contacto con el agua (y de la humedad en el aire), ácidos, bases, sales, aceites, y otros sólidos y líquidos químicos ^[5].

La corrosión se define como el ataque destructivo de un metal por su reacción con el medio ambiente. En el caso de materiales no metálicos, este deterioro se debe al resultado de las interacciones del material y el ambiente bajo condiciones de exposición determinadas. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. Esta definición no incluye a los materiales no metálicos. Los plásticos pueden hincharse o agrietarse y romperse; la madera, abrirse o pudrirse; el granito, erosio-

narse, pero en la actualidad el término de corrosión se aplica sólo al daño hacia los metales provocado por su alrededores.

La definición que da la NACE para dicho fenómeno es “El deterioro de un material como resultado de una reacción química o electroquímica entre un material, generalmente un metal con su medio ambiente”^[6].

Por otra parte la intensidad de la corrosión depende de la clase de medio que rodea al material, por lo tanto, de que el aire sea húmedo, de que este rodeado el material por agua de mar, por ácidos por lejía, etc.

Muchos metales pueden ser alterados desde la superficie por ataques químicos. En estas reacciones juegan un papel importante el oxígeno y con él la oxidación, si con la oxidación se forma una capa densa y consistente, como pasa con el cobre o el aluminio, esa capa actúa como protección contra la corrosión, si por el contrario, se produce una capa suelta y porosa, por ejemplo, la herrumbre, no se obtiene con ella protección alguna^[7].

La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar el estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a otro. Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata. La corrosión se ve favorecida cuando el metal puede transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y zonas anódicas en su estructura. Este hecho da lugar al fenómeno de la corrosión, el cual es un proceso redox (oxido-reducción) que ocurre en presencia de un electrolito. Una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá, por lo tanto, la disolu-

ción del metal o la transformación de fases en la superficie (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal o la reducción de alguna otra especie presente ^[8].

La velocidad a la que se corroe un metal es lenta y continua, dependiendo del ambiente donde se encuentre, a medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que va formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

Este mecanismo cuando es analizado desde un punto de vista termodinámico, indica que el metal tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía.

En toda reacción química se pueden considerar aspectos termodinámicos (factibilidad o imposibilidad de la reacción) y aspectos cinéticos (tiempo necesario para llevar a cabo la reacción). Por lo que la viabilidad de una reacción química viene indicada por magnitudes termodinámicas y la velocidad de la reacción por magnitudes cinéticas ^[8].

II.2 Importancia de la corrosión.

La importancia de los estudios de corrosión es doble. En primer lugar figura el aspecto económico que comprende la disminución de las pérdidas de material que se producen por el desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías, recipientes, componentes metálicos de máquinas, cascos de buques, estructuras marinas, etc. En segundo término hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales, cuya reserva mundial es limitada, y cuyo consumo incluye las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que acompañan a la producción y montaje de las estructuras metálicas. No menos importante es el consiguiente ahorro de potencial humano que se emplea en diseñar y reconstruir los equipos metálicos corroídos, que de otra manera serían utilizados para otros fines útiles a la sociedad ^[9].

No obstante a lo anterior el motivo principal de la investigación de la corrosión se deriva en la actualidad del factor económico: las pérdidas que sufre la industria, el ejército y las municipalidades ascienden a muchos miles de millones de dólares al año.

Las pérdidas económicas se dividen en:

- a) Pérdidas directas.
- b) Pérdidas indirectas.

Se entiende por pérdidas directas los costos de reponer estructuras y maquinaria corroídas, o sus partes componentes, tales como tubos condensadores, silenciadores de tubos de escape, tejados metálicos, etc.; en los que se incluye la mano de obra necesaria.

Aunque resulta más difícil establecer las pérdidas indirectas, un breve examen de las pérdidas típicas de esta clase conduce a la conclusión que totalizan varios billones de dólares por encima del valor de las pérdidas directas ya mencionadas: como ejemplos de las pérdidas indirectas se citarán las siguientes ^[9]:

- Interrupciones en la producción. Reponer una tubería corroída en una refinería de petróleo puede costar cientos de dólares, pero interrumpir la producción de una fábrica, como consecuencia de la avería de la tubería, puede alcanzar mientras dura la reparación, un costo de 800 dólares por hora en concepto de pérdida de producción.
- Pérdidas del producto. Aquí se puede incluir la pérdida de petróleo, gas o agua que se producen a través de tuberías corroídas, hasta localizar la avería y hacer la reparación. Un ejemplo común se tiene en la pérdida de anticongelante en el radiador corroído de un automóvil.
- Pérdidas de rendimiento. Esto ocurre como consecuencia de la formación de capas acumuladas de productos de corrosión que disminuyen la transmisión de calor, o por la formación de herrumbre en el interior de tuberías que producen

obstrucciones parciales y obligan por lo tanto a aumentar la capacidad de bombeo en las redes de ductos ^[9].

II.3 Costos ocasionados por la corrosión.

Los costos ocasionados por la corrosión se pueden dividir en tres grupos:

- a) Económicos. b) Medioambientales. c) Seguridad.

En los costos económicos se toman en cuenta, no solamente los ocasionados por la sustitución de la pieza deteriorada, sino también los derivados de los tiempos perdidos en la reparación, los que dan lugar a una disminución de la calidad de los productos obtenidos y los que influyen en una disminución de los rendimientos energéticos.

En el gráfico siguiente se distribuyen los costos según las diferentes áreas de trabajo.

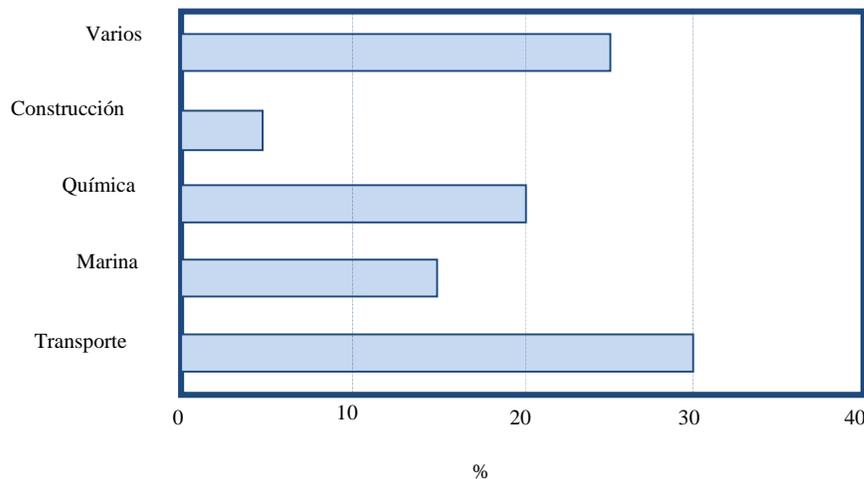


Figura II.1. Porcentaje de costos de corrosión según las diferentes áreas de trabajo ^[9].

Aplicar una buena tecnología para el control de la corrosión; el diseñar y escoger los materiales más adecuados y procesos idóneos puede conducir a ahorros entre el 20-30 %, además de evitar problemas importantes.

También la corrosión tiene influencia en la seguridad. La explosión de un tanque de alta presión en una industria o durante el transporte puede causar accidentes con grandes pérdidas económicas e incluso de vidas. En 1984 en México, la explosión de una serie de depósitos que contenían gas LP, debido a escapes producidos por corrosión, dio lugar a más de 400 muertos ^[8].

II.4. Mecanismos de corrosión química.

La corrosión es casi siempre de naturaleza electroquímica, esto es, una corriente eléctrica que circula entre determinadas zonas de la superficie del metal, conocidas normalmente con el nombre de ánodos y cátodos (figura II.2), a través de una solución llamada electrolito capaz de conducir dicha corriente. Los electrones originan una corriente eléctrica que circula dentro del metal (conducción metálica) ^[9].

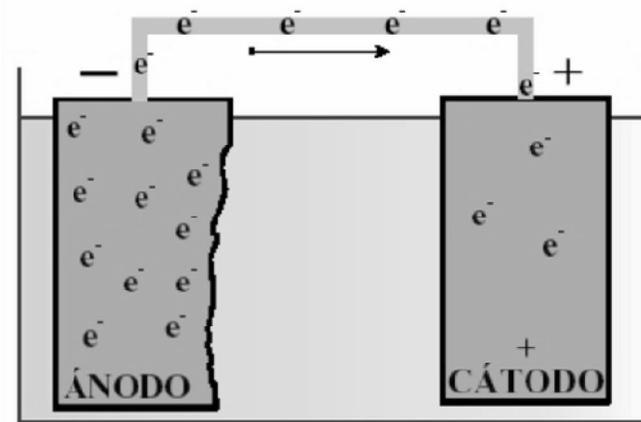


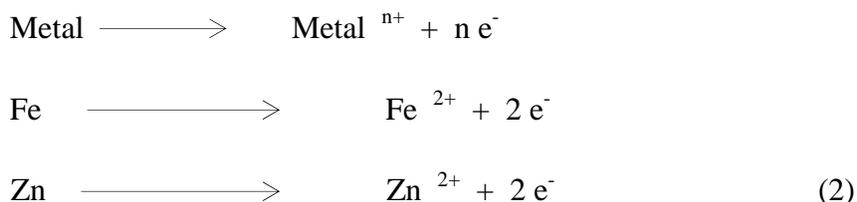
Figura II.2. Muestra la conexión Ánodo – Cátodo ^[9].

Cuando los átomos del ánodo se disuelven para formar iones, los electrones que dejan libres hacen al ánodo negativo con respecto a la solución. Sus electrones pasan al

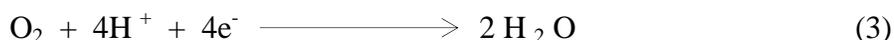
cátodo a través de la masa metálica y ahí neutralizan a los iones positivos. La corrosión, por tanto, es producida por procesos simultáneos anódicos y catódicos ^[10].

Las reacciones anódicas que interesan son las de disolución del material afectado, o sea, el paso de iones metálicos de la red metálica al medio corrosivo.

Ejemplo:

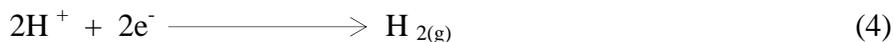


Una de las reacciones catódicas más importantes que se produce en los procesos de corrosión es la reducción del oxígeno ejemplificada en la ecuación 3.



Esta reacción ocurre en casi todos los procesos de corrosión en medio acuoso.

Otra reacción catódica importante mostrada en la ecuación 4, en especial en los casos de corrosión en ácidos o en ausencia de oxígeno es la de desprendimiento de hidrógeno (pH < 4.3):



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente o puede ser absorbido por un metal en proceso de corrosión.

En el segundo caso, el metal puede formar hidruros o fragilizarse. Otra reacción catódica en una zona bastante oxigenada puede ser la ocurrida en la ecuación 5 ^[10]:



Esta diversidad de factores se traduce en que existen diferentes manifestaciones de la corrosión pudiendo ser; galvánica, uniforme, agrietamiento picadura, intergranular, lixiviación selectiva, erosión, fatiga, deformación, desgaste y microbiológica ^[12], las cuales se explicaran a continuación y se ilustran en la figura II.4.

- a. Corrosión galvánica: Este tipo de corrosión ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales diferentes inmersos en una solución corrosiva. La diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre los metales, el metal menos resistente a la corrosión será el ánodo y el más resistente a la corrosión será el cátodo.

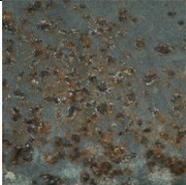
				
Galvánica	Uniforme	Agrietamiento	Picadura	Intergranular
				
Lixiviación	Erosión	Deformación	Desgaste	Microbiológica

Figura II.4. Tipos de corrosión ^[12].

- b. Corrosión uniforme: La corrosión uniforme se caracteriza por una reacción química y electroquímica, en la cual tiene lugar una superficie expuesta completamente, pro-

vocando que el metal se haga más delgado lo que conlleva eventualmente a una perforación o falla del mismo.

- c. Corrosión por grieta: La corrosión por 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 (agotado), el metal continua siendo atacado hasta que se produce una alta concentración de cloruros en la grieta.
- d. Corrosión por picadura: La corrosión por 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.
- e. Corrosión Intergranular: La corrosión intergranular consiste en el ataque localizado y adyacente a los límites del grano, ya sea por presencia de impurezas, enriquecimiento o pérdida de uno de los elementos de la aleación, o por calentamiento, resultado de una pérdida de la aleación o fuerza de la misma.
- f. Corrosión por lixiviación: Este tipo de corrosión es debido a la remoción de un elemento de la aleación por corrosión, dando una apariencia de un grafito en la superficie metálica.
- g. Corrosión por erosión: Cuando un medio corrosivo actuando sobre una 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.
- h. Corrosión 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.
- i. Corrosión por desgaste: La corrosión por desgaste es causada por la presencia al mismo tiempo de un desgaste extenso y un 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.

- j. Corrosión microbiológica: La corrosión microbiológica se presenta por lo general en ductos ya sea en el subsuelo o fuera de él, en plantas de tratamiento de aguas negras, así como en barcos. Factores como la concentración de oxígeno disuelto, pH, temperatura, concentración de cloruros y sulfatos, agitación y velocidad del medio, contaminación del medio, etcétera favorecen el medio ambiente de bacterias sulforreductoras. 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.

Anteriormente se describió lo que es la corrosión, la importancia que ésta tiene y las formas en las cuales se presenta, ahora se mencionarán algunas formas de cómo poder prevenirla como lo es la selección de un material, disminución de la agresividad corrosiva del ambiente, el diseño, los recubrimientos y la protección tanto anódica como catódica.

Quizá la primera y más común precaución a tomar para aminorar la corrosión sea seleccionar adecuadamente el material para un ambiente corrosivo determinado, pero eso no siempre es económicamente posible, ya que el emplear materiales que ofrezcan óptima resistencia a la corrosión resulta poco económico, es por eso que a veces se debe usar otros materiales y/o aplicar otras medidas de protección.

Modificando la agresividad del medio, si es posible, se influye significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura y/o la velocidad del fluido la reduce también. A veces, un aumento o una disminución de la concentración de algunas sustancias tienen un efecto positivo.

Como es el caso de los inhibidores que son sustancias que, adicionadas al medio a bajas concentraciones, disminuyen o anulan su agresividad frente al metal. De esta forma no se altera necesariamente la naturaleza ni la concentración del medio.

Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de los ambientes corrosivos, a efecto de un mejor control de la corrosión. Son eficaces debido a su influencia de control sobre las reacciones de las zonas catódicas y anódicas.

La acción de un inhibidor de corrosión es la de formar una película protectora de moléculas adsorbidas sobre la superficie de metal a proteger creando una barrera al electrolito que transporta el agente corrosivo.

Los inhibidores de corrosión usualmente se seleccionan en base a su solubilidad a que tan dispersos se encuentren en los fluidos cuya corrosión deben inhibir. Es posible clasificarlos de acuerdo a su mecanismo de acción y su composición en cuatro tipos que a continuación se describirán ^[13].

A. Inhibidores adsorbidos: este tipo de inhibidores en general son compuestos orgánicos los cuales se adsorben en la superficie del metal retardando la disolución del metal y reduciendo la reacción, en la mayoría de los casos, el efecto del inhibidor funciona tanto en procesos anódicos como en procesos catódicos, aunque en algunos casos no sucede así. Un ejemplo típico de esta clase de inhibidores son los compuestos orgánicos como las aminas.

B. Inhibidores promotores de la evolución de hidrógeno por envenenamiento: Las sustancias, tales como los iones de arsénico y antimonio, retardan específicamente las reacciones con el hidrógeno. Como consecuencia, estas sustancias son muy efectivas en soluciones ácidas pero son ineficientes en ambientes donde haya procesos de reducción.

C. Inhibidores limpiadores o recolectores: Estas sustancias actúan eliminando la corrosión mediante reactivos en solución. Ejemplos de estos tipos de inhibidores lo son el sulfito de sodio (Ec. 6) y las hidracinas (Ec. 7), las cuales eliminan y disuelven el oxígeno de soluciones acuosas las cuales son indicadas en las siguientes ecuaciones:



Aparentemente este tipo de inhibidores trabajan muy efectivamente en soluciones donde la reducción de oxígeno controla la corrosión por reacción catódica pero no es muy eficiente en soluciones ácidas fuertes.

D. Inhibidores oxidantes: Sustancias como los cromatos, nitratos y sales ferrosas también actúan como inhibidores en algunos sistemas. En general, estos son muy empleados para inhibir la corrosión de metales y aleaciones que demuestren transición activa-pasiva, tal como el hierro y sus aleaciones y aceros inoxidable^[12].

De acuerdo a su forma de acción los inhibidores utilizados en la industria se pueden agrupar en^[14]:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| a) Inhibidores pasivantes. | d) Inhibidores catódicos. |
| b) Inhibidores de fase vapor. | e) Inhibidores fílmicos. |
| c) Inhibidores anódicos. | f) Inhibidores orgánicos. |

a) **Inhibidores pasivantes.**

Los inhibidores pasivantes causan un cambio del potencial de corrosión, forzando la superficie metálica a presentar una conducta pasiva ante la corrosión, como los aniones oxidantes, algunos ejemplos serían: iones del cromato, del nitrito y de nitrato y los no oxidantes tales como el fosfato y el molibdato.

b) **Inhibidores de fase vapor.**

Se conocen también con el nombre de inhibidores volátiles, son muy utilizados en la industria para la protección de máquinas, herramienta, y otros utensilios metálicos durante el almacenado y transporte, especialmente marítimo.

El mecanismo de la protección se basa en rodear la pieza y protegerla con una atmosfera inerte.

Una de las características de estos inhibidores es la presión de vapor, su rango se encuentra entre 10^{-4} a 1 mm Hg, usan presiones de vapor más altas conllevan a un mayor consumo y pueden resultar antieconómicos. Debe escogerse un inhibidor más volátil cuanto más agresiva sea la atmósfera. No es recomendable utilizarlos en medios abiertos.

Las aminas y sus sales suelen utilizarse en este grupo de inhibidores, dan muy buenos resultados sobre el hierro, pero no sobre el cadmio, cobre, plomo y cinc. Para estos metales se deben utilizar aminas de elevados pesos moleculares, por ejemplo el nitrito de dicitohexamina; en general son, más efectivas las aminas alifáticas y heterocíclicas que las aromáticas.

c) **Inhibidores anódicos.**

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo la corrosión.

Pueden actuar:

- a) A través de la formación de películas que ellos mismos forman con los cationes metálicos.
- b) Promoviendo la estabilización de óxidos pasivos.
- c) Reaccionando con las sustancias potencialmente agresivas.

Inconveniente: Deben utilizarse en concentraciones altas, de lo contrario podrían acelerar la corrosión.

Algunos de los inhibidores anódicos más conocidos son: el hidróxido de sodio, carbonato, silicato y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio.

d) Inhibidores catódicos.

Son menos eficaces pero más seguros. Si se usan en dosis insuficientes no incrementan los riesgos de corrosión como los inhibidores anódicos. Se utilizan polifosfatos, fosfonatos, cinc. Son más estables, forman una película polarizante que dificulta la reacción de reducción de oxígeno. También se utilizan compuestos orgánicos con grupos polares que se adsorben sobre la superficie desnuda del metal. Tienen átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno, con pares disponibles para formar enlaces con el metal.

e) Inhibidores fílmicos.

Los inhibidores de corrosión fílmicos normalmente están constituidos por dos partes esenciales: una parte polar rica en electrones que sea capaz de adherirse a una superficie metálica a través de enlaces de coordinación y una parte hidrofóbica que pueda repeler de manera eficiente a los contaminantes presentes en el medio agresivo.

f) Inhibidores orgánicos.

Los inhibidores orgánicos, que consisten en moléculas carboxílicas, son de naturaleza polar, y son atraídos hacia las zonas donde se crean los pares galvánicos originarios de la corrosión. Únicamente interaccionan con las áreas anódicas ó positivas, en donde se quedan adheridas interactuando y creando capas mono moleculares. Gracias a esta acción puntual, este tipo de inhibidores se les conoce como “moléculas selectivas”, ya que en los puntos donde no existe corrosión no interactúan.

Estos inhibidores se adsorben física o químicamente sobre la superficie del metal. La adsorción física se atribuye a la atracción electrostática entre los compuestos orgánicos inhibidores y los dipolos de las capas eléctricas de la superficie del metal.

La quimiadsorción envuelve la transferencia de cargas entre la molécula orgánica y el metal, siendo este un proceso más lento y necesita una fuerte energía de activación. El proceso de inhibición tiene lugar en dos etapas: en la primera el compuesto orgánico se fija a través de sus grupos polares a la superficie del metal, posteriormente tiene lugar

a una reducción del inhibidor, formación de iones complejos, polimerización o formación de precipitados sobre la superficie ^[15].

Un caso particular lo constituyen los inhibidores en medios ácidos. La selección de estos inhibidores depende de su concentración, temperatura, velocidad de flujo y presencia de compuestos químicos disueltos.

En las refinerías para evitar los problemas de corrosión atribuidos al ácido clorhídrico y sulfhídrico, se utilizan; imidazolinas, aminas alifáticas de cadena larga, amidas de ácidos grasos y poliamidas, en concentraciones del orden de 4 a 6 ppm.

II.6. Técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión.

Un aspecto importante a considerar es la velocidad con la que tiene lugar la corrosión y los factores que la afectan.

Como ya se mencionó la corrosión es un fenómeno donde interviene una reacción anódica y otra catódica. En el instante que se produce la corrosión, la velocidad de oxidación anódica tiene que ser igual a la velocidad de reducción catódica.

En el caso de trazar las curvas de polarización anódica y catódica se obtendrá un punto de intersección, que corresponde al potencial de corrosión y a la densidad de corrosión o mixto, que será proporcional a la velocidad de corrosión, los Diagramas de Evans describen este proceso, el cual es mostrado en la figura II.5.

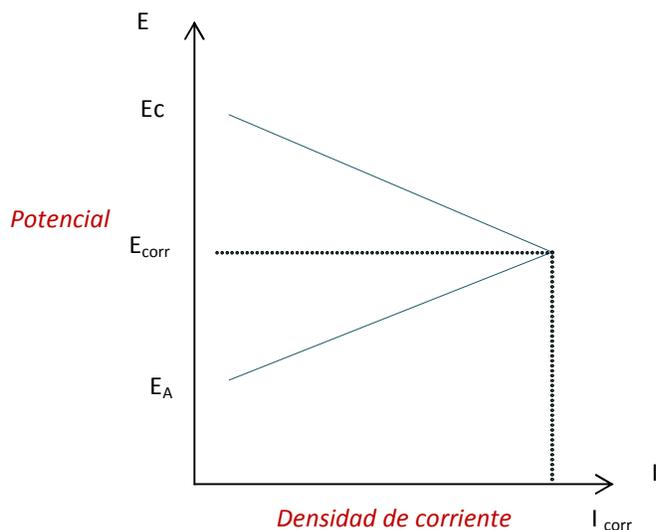


Figura II.5. Diagrama de Evans ^[16].

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la actualidad ya que se ha observado que son una valiosa herramienta que sirve también para determinar el mecanismo de corrosión en un medio dado. Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización y la polarización lineal, técnicas que a continuación se describen.

III.6.1. Polarización.

Para ayudar al estudio cinético de la corrosión es interesante empezar a tratar el fenómeno denominado “polarización”.

Polarización es la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos que tienen lugar al cerrarse el circuito. Este fenómeno puede ser consecuencia de la variación de las condiciones de la interface metal-líquido y provoca una variación de las velocidades de las reacciones anódica y catódica.

Los potenciales de los dos electrodos no tienen el mismo valor que el anotado en la tabla II.1 porque aquí el sistema no está en equilibrio.

Tabla II.1. Serie de Fuerza electromotriz estándar ^[16].

La serie Fem estandar		
	Reacciones del electrodo	Potencial de electrodo estandar Vº (V)
↑ Inactividad creciente (catodicos)	$Au^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Au$	1,420
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	1,229
	$Pt^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pt$	1,200
	$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$	0,800
	$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$	0,771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4(OH^{-})$	0,401
	$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$	0,340
	$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$	0
	$Pb^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb$	-0,126
	$Sn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$	-0,136
↓ Actividad creciente (anodicos)	$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni$	-0,250
	$Co^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Co$	-0,277
	$Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cd$	-0,403
	$Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$	-0,440
	$Cr^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Cr$	-0,744
	$Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$	-0,763
	$Al^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Al$	-1,662
	$Mg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Mg$	-2,363
	$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na$	-2,714
	$K^{+} + e^{-} \longrightarrow K$	-2,294

La variación del valor de cada potencial de electrodo se denomina polarización y la magnitud de esta variación es el sobre voltaje, normalmente representado por el símbolo η . El sobre voltaje se expresa en términos de más o menos voltios (o milivoltios) respecto al potencial de equilibrio. Por ejemplo, supóngase que el electrodo de zinc en la figura II.6 tiene un potencial de -0.621V después de conectarlo al electrodo de platino. El potencial de equilibrio es -0.763 V (tabla II.1) y, por lo tanto:

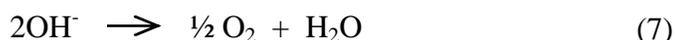
$$\eta = -0.621 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = +0.142 \text{ V} \quad (6)$$

Hay dos tipos de polarización por activación y polarización por concentración cuyos mecanismos, se explican a continuación porque controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas ^[10].

II.6.1.1. Polarización por activación.

La polarización por activación o polarización química, es causada por una reacción lenta del electrodo, o dicho de otra manera, la energía de activación que el electrodo necesita para reaccionar.

También tiene lugar una pronunciada polarización por activación con descarga de OH^- en el ánodo, acompañada de desprendimiento de oxígeno (Ec. 7).



La polarización por activación es también característica de la deposición o la disolución de iones metálicos. El valor puede ser pequeño para los metales que no son de transición, y es mayor para los metales de transición.

La polarización por activación (η), aumenta con la intensidad de corriente i , de acuerdo con la ecuación de Tafel, mostrada en la ecuación 8.

$$\eta = \beta \log i / i_o \quad (8)$$

Donde β e i son constantes para un metal y un medio dados y ambas dependen de la temperatura. La corriente de intercambio, i_o , representa la densidad de corriente equivalente a las reacciones iguales directa e inversa que tienen lugar en el electrodo en equilibrio. Cuanto mayor es el valor de i_o y más pequeño el valor de β , mas pequeña es la sobretensión correspondiente.

En la siguiente figura se muestra una gráfica típica de polarización por activación o sobretensión por descarga de H^+ . Por ejemplo, en el potencial de equilibrio para el electrodo de H_2 (- 0.059 pH), la sobretensión es cero. Para una densidad de corriente aplicada i_1 , la sobretensión está dada por η , o sea por la diferencia entre el potencial de equilibrio y el determinado ^[9].

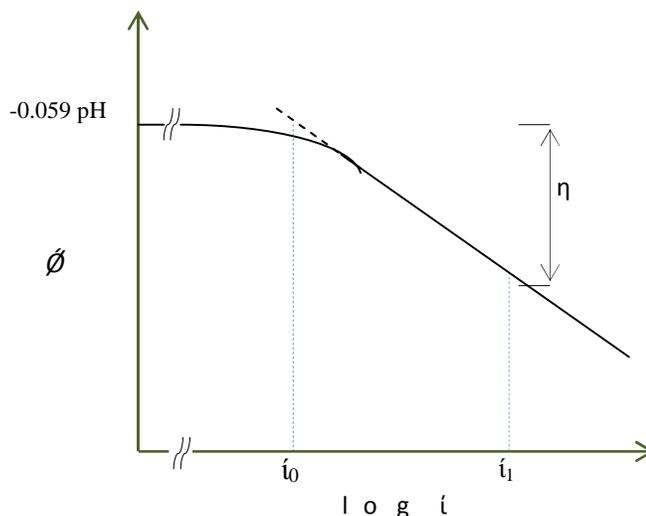


Figura II.6. Sobretensión del oxígeno en función de la densidad de corriente.

II.6.1.2. Polarización por concentración.

Existe polarización por concentración cuando la velocidad de concentración está limitada por la difusión en la disolución. Por ejemplo, considérese la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción.

Cuando la velocidad de reacción es baja y/o la concentración de ion H^+ es alta, dentro de la disolución siempre existe un adecuado suministro de iones hidrógeno a la región próxima a la intercara del electrodo (Fig II.9.a).

Por el contrario, aparece una zona de agotamiento en la vecindad de la intercara cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de H^+ son bajas, puesto que los iones H^+ no llegan con suficiente velocidad para satisfacer la reacción (Fig. II.7) de este modo, la difusión del H^+ en la intercara ejerce el control de la reacción y el sistema se dice que está polarizado por concentración. La polarización por concentración generalmente tiene lugar sólo en las reacciones de reducción porque en la oxidación existe un abastecimiento virtualmente ilimitado de átomos metálicos en la intercara del electrodo que se está corroyendo.

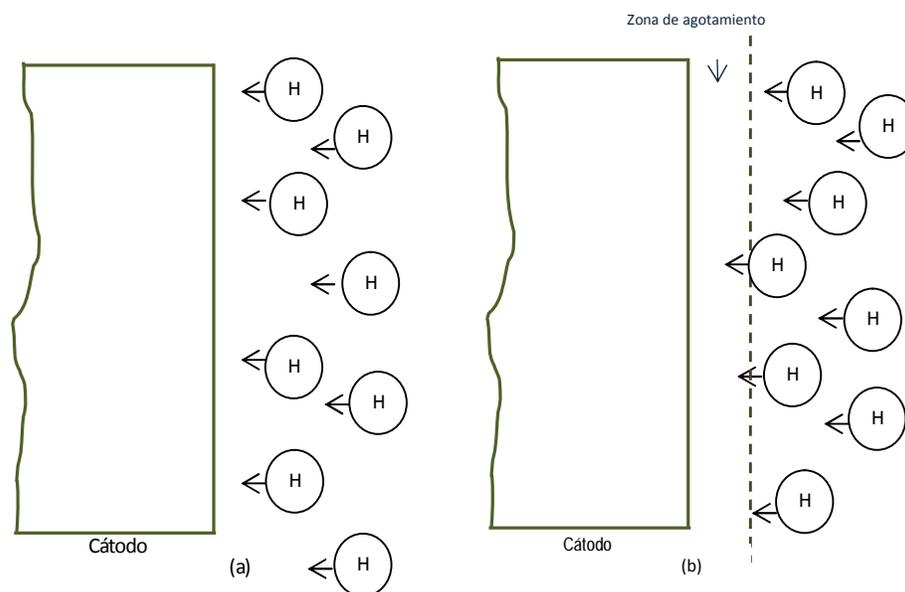


Figura II.7. Representación esquemática de la distribución del H^+ en la vecindad del cátodo en la reducción del hidrógeno para (a) alta concentración y (b) baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización de concentración ^[16].

Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltaje contra el logaritmo de la densidad de corriente, como se indica esquemáticamente en la figura II.8.

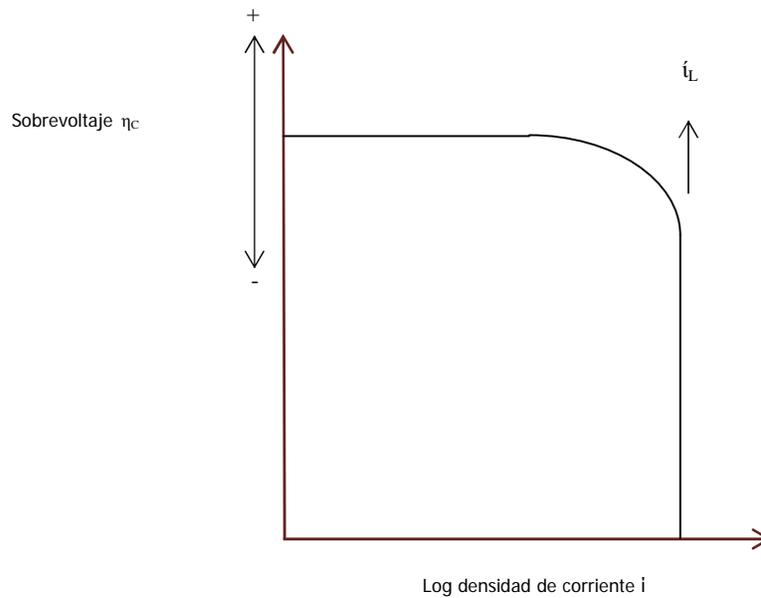


Figura II.8. Representación gráfica del sobre voltaje contra el logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización por concentración ^[16].

De esa figura se deduce que el sobre voltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que i se aproxima a i_L . En esta condición, η_c decrece abruptamente en magnitud.

En las reacciones de reducción puede existir polarización por concentración y polarización por activación. En estas circunstancias, el sobrevoltaje total es la suma de ambas contribuciones al sobrevoltaje. La figura II.9 muestra esquemáticamente η contra a $\log i$ ^[16].

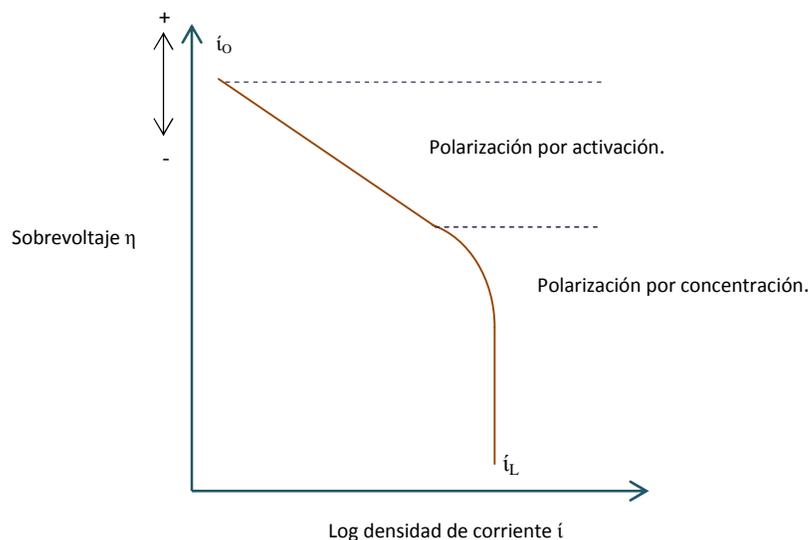


Figura II.9. Representación gráfica del sobrevoltaje frente el logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización combinada activación-concentración ^[16].

Hasta ahora sólo se han explicado conceptos relacionados con lo que es la corrosión y la importancia económica que esta tiene, como se mencionó una de las formas de controlar la corrosión es el empleo de inhibidores de corrosión, y para poder sintetizarlos una de las dos rutas empleadas en este trabajo es por vía mecánica, conocida con el nombre de mecanosíntesis, la cual se explicará a continuación.

II.7. Mecanosíntesis orgánica.

Cuando una reacción química es causada por energía mecánica ya sea entre dos o más elementos en estado sólido, o bien, entre un sólido y un gas o líquido-gas, se está empleando una técnica conocida con el nombre de “mecanosíntesis” ^[17].

Por esta técnica se producen una gran variedad de reacciones químicas y de transformaciones de fase como son:

- ✓ Transformaciones de fase en materiales polimórficos.
 - Reacciones químicas; descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos, etc.

Con la mecanoquímica es posible sintetizar polímeros como el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA) y aleaciones, aún es el método de elección para el tratamiento del hule natural el cual ayuda a alcanzar sus propiedades reológicas, también es empleada en el desarrollo de resinas biodegradables.

Los tratamientos por mecanoquímica de contaminantes peligrosos como los compuestos polihalogenados, PCBs, PCP o DDT, son el resultado de la desalhogación significativa de sustancias peligrosas. Los materiales contaminados en altas concentraciones se tratan en cuartos térmicos, en molinos de bolas en presencia de magnesio, aluminio o sodio y ácidos fuertes.

Como la mecanoquímica se realiza en molinos de bolas u otros mecanismos rotatorios los productos de reacción no están exentos de contaminación por hierro, además el proceso se realiza consumiendo altos niveles de energía, por consiguiente para atraer un interés más serio de la industria, debe encontrar alguna opción para que este proceso tenga resultados más viables y eficaces.

Las perspectivas y los problemas a futuro de la mecanoquímica han sido discutidos recientemente; en mecanoquímica del estado sólido, las reacciones químicas no térmicas ocurren debido a la deformación y fractura de sólidos, las cuales son técnicamente inducidas por molienda o trituración del material. La figura II.10 muestra los tipos de molinos utilizados para dicho propósito, la activación mecanoquímica implica el incremento de la energía interna, del área superficial y el decremento de la energía de cohesión en los sólidos, en segundo paso puede presentarse adsorción o -recristalización en

el sistema la cual se puede presentarse durante la molienda o después de haberse completado la misma ^[18].

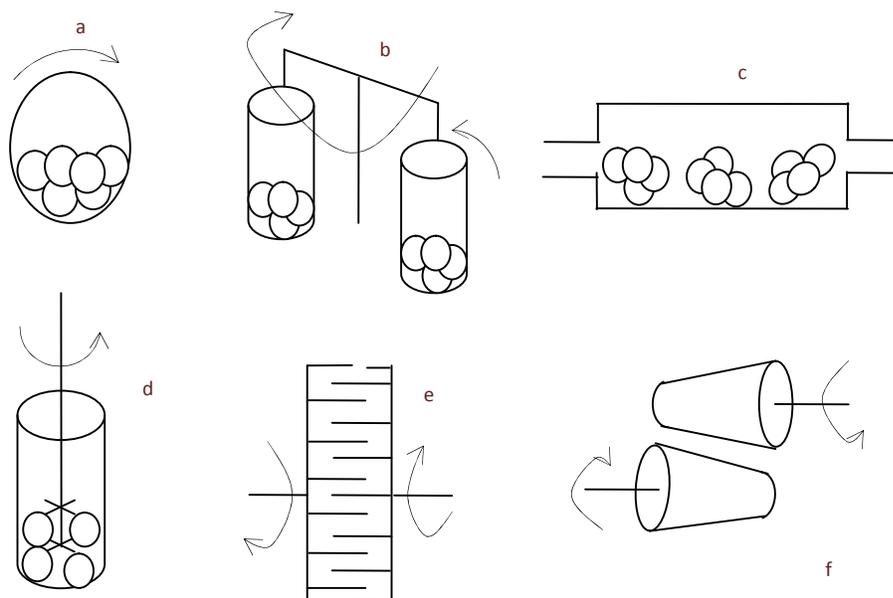


Figura II.10. Tipos de molinos empleados para activación mecánica. (a) Molino de bolas, (b) Molino planetario, (c) Molino vibratorio, (d) Molino atricionador, (e) Molino por pines y (f) Molino rotatorio ^[18].

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la metalurgia de polvos, sin embargo el campo de la mecano-síntesis aplicada a la química orgánica, es innovadora existiendo pocos trabajos reportados en la literatura de tal forma que constituye una propuesta muy atractiva de síntesis, debido a la posibilidad de realizar reacciones en ausencia de disolventes y catalizadores ^[18].

CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

El presente capítulo describe los trabajos realizados previamente, los cuales sirvieron de base para el desarrollo del presente trabajo.

En la industria petrolera una de las formas de controlar la corrosión es el empleo de inhibidores orgánicos los cuales aportan un buen grado de inhibición a la corrosión del acero en medios amargos.

III.1. Inhibidores de corrosión que contienen heteroátomos.

Entre los compuestos empleados como inhibidores de la corrosión se encuentran los compuestos aromáticos llamados 3-amino-1,2,4-triazol (ATR) y 2-aminotiasol (ATH), mostrados en la figura III.1 respectivamente.

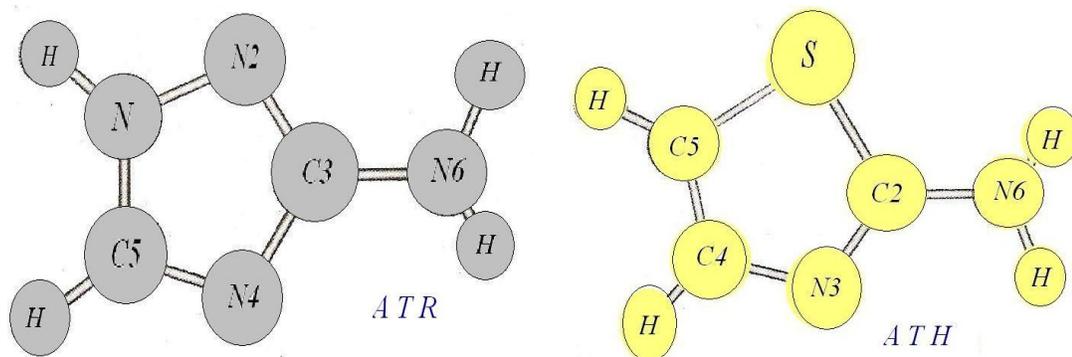


Figura III.1. Estructura propuesta del compuestos 3-amino-1,2,4-triazol (ATR) y estructura propuesta del compuesto 2-aminotiasol (ATH) ^[19].

Dichos compuestos fueron estudiados por J. Cruz y colaboradores ^[19], los cuales fueron evaluados como posibles inhibidores de la corrosión de un acero al carbón en un medio de HCl 0.5M, se varió tanto la concentración del inhibidor como el tiempo de exposición del acero al medio, las técnicas electroquímicas que se emplearon fueron la Impedancia y las curvas de polarización potenciodinámicas ^[19].

El compuesto que mejores resultados presentó al ser evaluado transcurridas dos horas fue el ATR, en concentraciones de 25 y 50 ppm, las curvas obtenidas se muestran en la figura III.2, en las cuales se observa un decremento en la corriente de corrosión influyendo tanto catódica como anódicamente, para dicho compuesto ^[19].

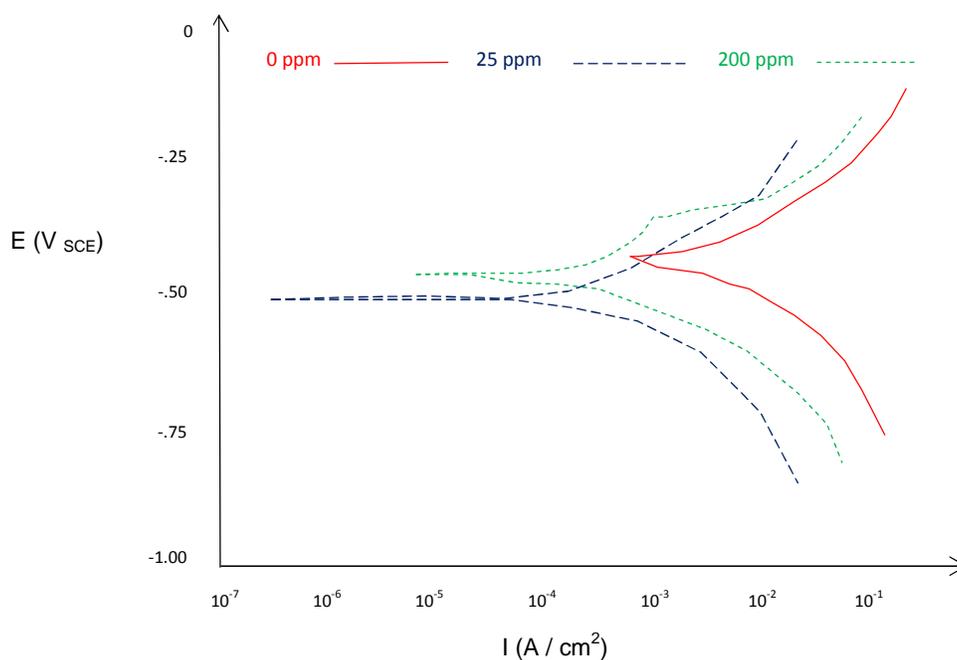


Figura III.2. Curvas de polarización de un acero al carbono sumergido en un medio de 0.5 M de HCl en concentraciones de 0, 25 y 200 ppm del (ATR) ^[19].

Otros compuestos con características de inhibición a la corrosión que pudieran ser explotadas, son los reportados por Hosseini, Ehteshamzadeh y Shahrabi ^[20], quienes

estudiaron compuestos orgánicos del tipo bases de Schiff (aminas aromáticas), las cuales resultan de la condensación de una amina con una cetona o un aldehído, cuya fórmula general es $R_2C = NR$, los compuestos que ellos emplearon fueron *N,N'*-etilen-bis salicilidenimina (S_1), *N,N'*-isopropileno-bissalicilideimina (S_2) y *N,N'*-ortofenilidenoacetil acetoinimina (S_3), las cuales se muestran en la figura III.3 ^[20].

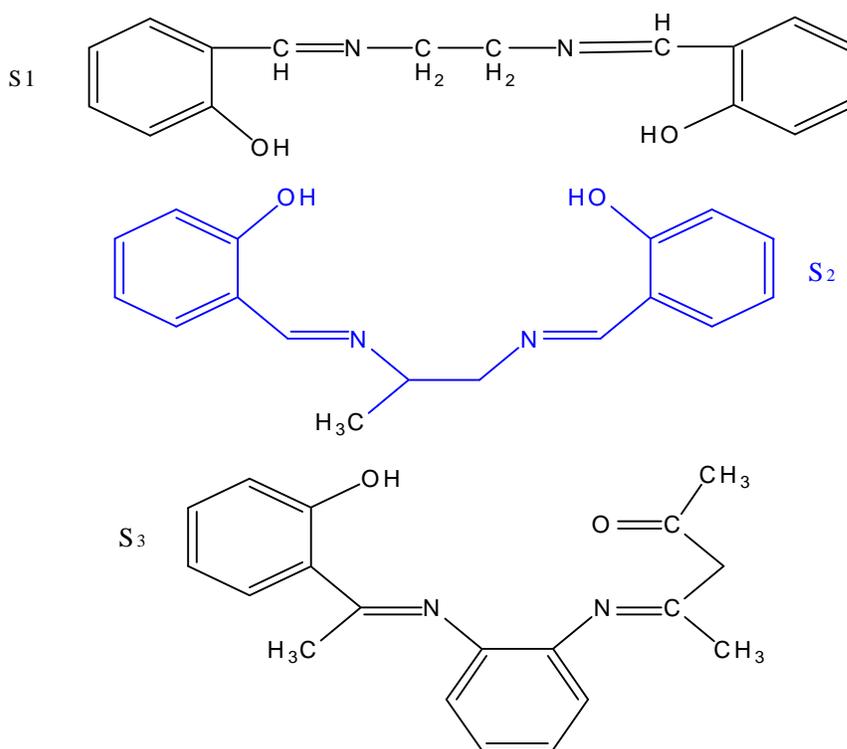


Figura III.3. Estructura de las bases de Schiff propuestas como posibles inhibidores de corrosión ^[20].

Dichos compuestos se evaluarón como posibles inhibidores de la corrosión de un acero templado en una solución 0.5M de H₂SO₄, empleando para la evaluación electroquímica las técnicas de Impedancia y curvas de polarización Tafel. Los resultados mostrados en la figura III.4, muestran que los compuestos S₁ y S₂ a una concentración de 300 ppm obtienen una eficiencia del 96% la cual calcularon a través de las corrientes de

corrosión obtenidas, demostrando que las bases de Schiff se adsorben sobre la superficie del metal protegiéndolo ^[20].

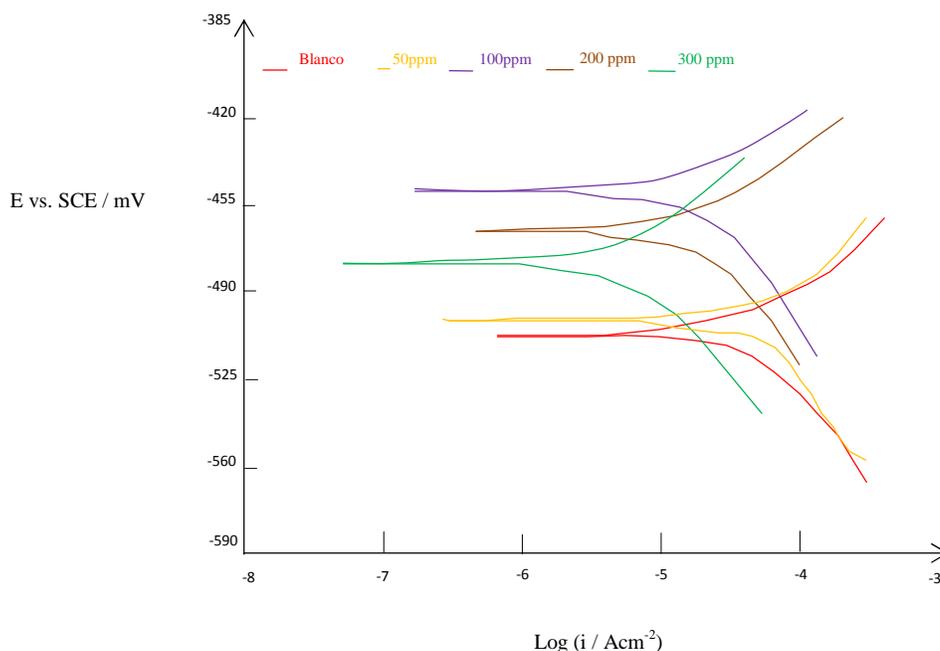


Figura III.4. Curvas de polarización de Tafel de un acero al carbono sumergido en un medio 0.5M de ácido sulfúrico a concentraciones de 0, 50, 100, 200 y 300 ppm ^[20].

Para el caso de los compuestos orgánicos de tipo imidazolídínico se reportaron las características inhibitorias tanto teóricas como experimentales para un medio ácido de un acero al carbono obteniéndose resultados favorables ^[21].

También se han realizado trabajos previos donde se estudió una serie de compuestos de tipo α - diiminas mediante química computacional y de dicho estudio se obtuvieron tres compuestos con mayores probabilidades de presentar fuertes características de inhibición a la corrosión de un acero al carbono en medio ácido, dichos compuestos son α -diiminas con terminaciones NH₂, OH y SH ^[22].

III.2. Síntesis de α -diiminas.

La síntesis de compuestos insaturados del tipo 1,4-diaza-1,3-dienos o también nombrados α - diiminas ^[23], o de forma menos común como dianilos cuya representación general es $R'-N=C R-C R=N R'$, desde hace algunas décadas han sido considerados compuestos de gran interés debido a la versatilidad y gran capacidad de combinación que exhiben, estas especies tienen una característica muy importante ya que presentan un esqueleto flexible del tipo $N=C-C=N$; condición que a su vez le proporciona su versatilidad la cual ha sido demostrada experimentalmente.

La obtención de α -diiminas se ha efectuado empleando diferentes metodologías, sin que se logre aplicar hasta el momento una metodología general, ya que se deben considerar varios factores que influyen tanto en el tiempo, como en el rendimiento y estabilidad de los productos a obtener.

Por ejemplo, la condensación del glicoxal acuoso o la 2,3 butanodiona (biacetilo) con aminas primarias en principio es una reacción simple. Diek y Dietrich sintetizaron las primeras α -diiminas a partir de aminas primarias ópticamente puras como la (*R*)-(+)- α metilbencilamina, (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-3-(aminometil) pinano, y el (*S*)-2-amino-1-butanol, mostradas en la figura III.5, en glicoxal y biacetilo ^[24].

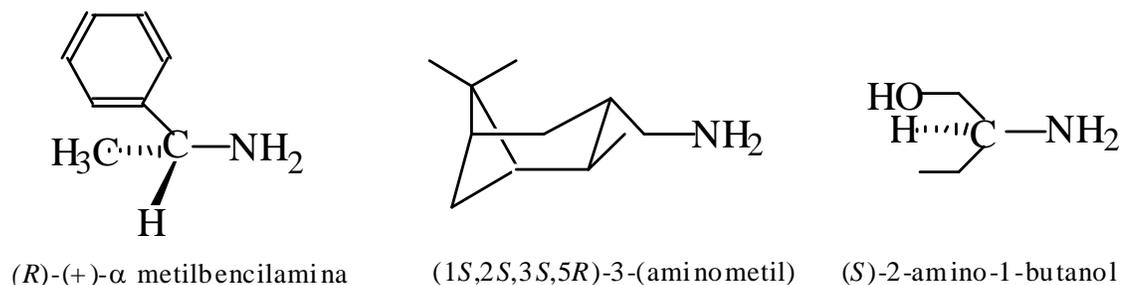
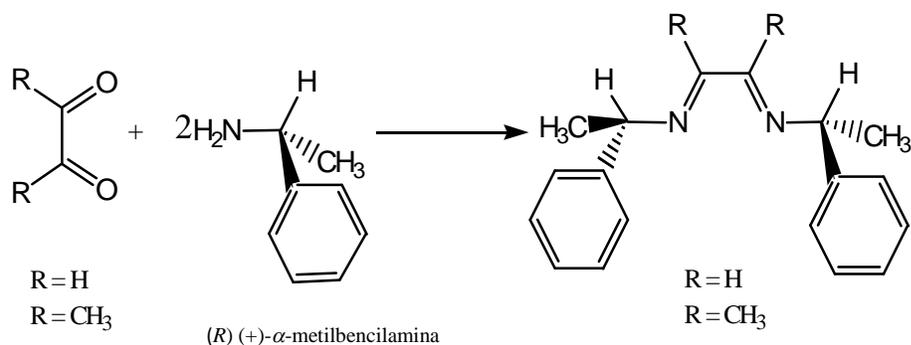


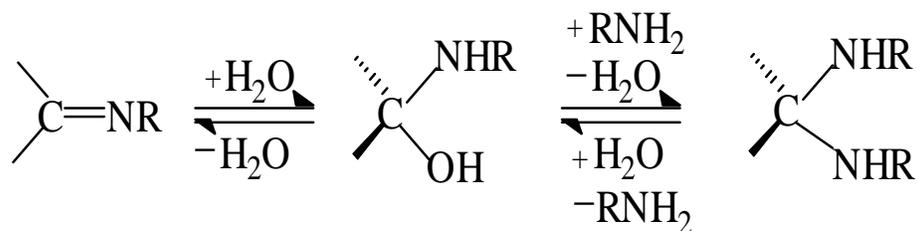
Figura III.5. Aminas ópticamente puras ^[24].

La reacción de (*R*)-(+)- α -metilbencilamina con el glicoxal o biacetilo en disolventes como el metanol, cloroformo, diclorometano y periodos largos de reacción da como resultado productos líquidos aceitosos, un ejemplo sería el mostrado en el esquema II.1.



Esquema III.1. Síntesis de α -diiminas quirales a partir de glicoxal o biacetilo y la (*R*)-(+)- α -metilbencilamina ^[24].

La velocidad de reacción se incrementa considerablemente por catálisis ácida, para lo cual se emplea generalmente ácido fórmico. Para evitar la reacción competitiva, de doble adición, como la mostrada en el esquema II.2, se emplea exceso de agente secante, tal como malla molecular o sulfato de sodio.

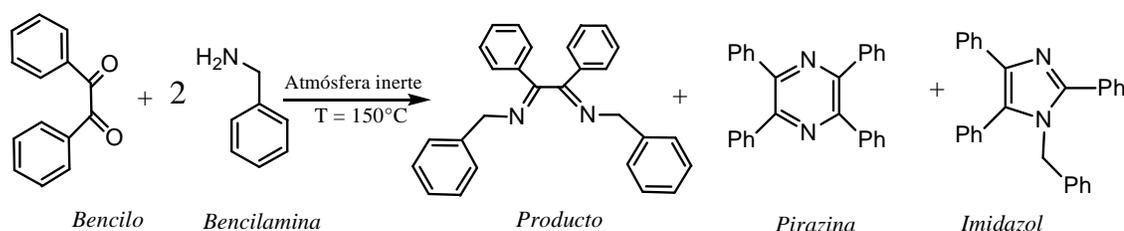


Esquema III.2. Reacción de adición competitiva en ausencia de un agente secante ^[24].

Mehrotra ^[25], realizó la síntesis de diversas α -diiminas aromáticas mediante el método propuesto por Dieter y Walia sin embargo, la dimerización de bases de Schiff

aromáticas catalizada por el ion cianuro fracasó cuando la amina empleada cambió de anilina a bencilamina, por lo cual desarrolló otro método de síntesis.

Así, se efectuó la reacción del bencilo con bencilamina en ausencia de disolvente (Esquema III.3) y se requirió del empleo de atmósfera inerte y calentamiento a 150 °C. El rendimiento fue de 76%, obteniéndose además del producto, una pirazina y un imidazol ^[25].



Esquema III.3. Síntesis de α -diiminas aromáticas en ausencia de disolvente ^[25].

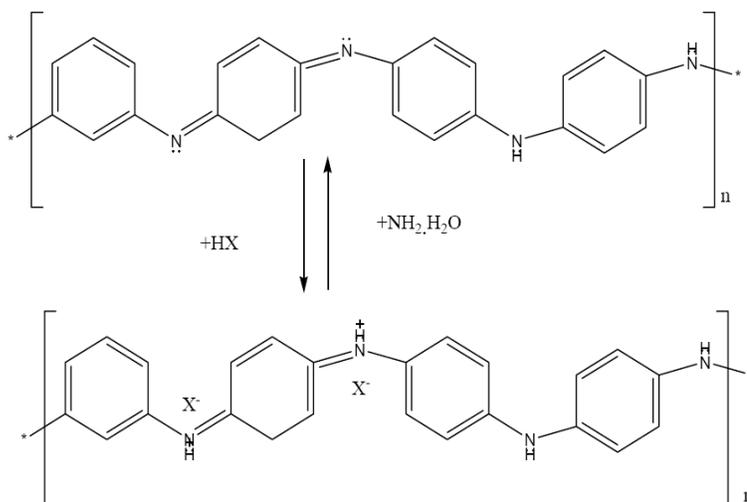
Ronald ^[26], realizó algunas variantes al método, tales como la adición a 0 °C de los reactivos y el empleo de MgSO₄ como agente secante, y mejoró, bajo tales condiciones, el rendimiento y disminuyó el tiempo de reacción.

III.3. Mecanosíntesis o mecanoquímica orgánica.

Existe una técnica empleada para producir una reacción química llamada Mecanosíntesis (MS), este es un proceso viejo para reacciones inorgánicas, la primera publicación fue realizada en 1894 ^[27], sin embargo su empleo es reciente para compuestos orgánicos.

Entre los trabajos reportados se encuentra los cuales emplearon esta técnica se encuentra la reacción del fulereno C₆₀, con potasio o cianuro de sodio en la cual se obtiene el ciclodímero C₁₂₀, estudiada por Murata y colaboradores ^[28], mientras que la misma reacción en solución sólo se obtiene derivados del cianuro y C₆₀.

Otro trabajo en el que se reporta el empleo de la mecano-síntesis es el realizado por Huang y colaboradores ^[30], donde hicieron reaccionar sales de anilina con peróxido de bisulfato amonio como agente oxidante en ausencia de disolventes obteniendo una polianilina conductora, cuya estructura se muestra en el esquema III.4 ^[30].

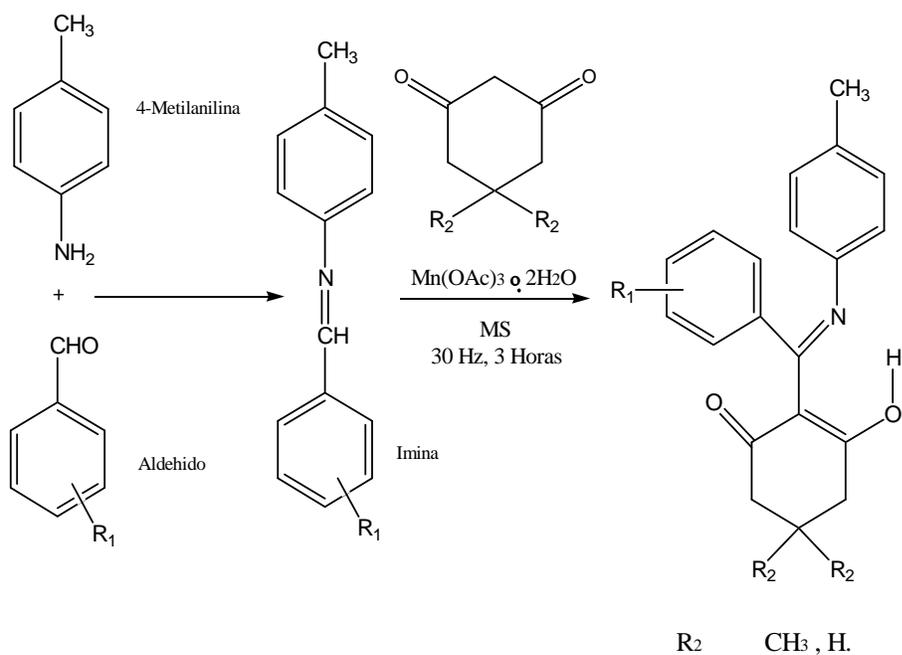


Esquema III.4. Polianilina conductora, HX representa un ácido protónico ^[30].

La generación de fosforanos también se ha estudiado empleando la técnica de mecano-síntesis, Baleman ^[29], y colaboradores fueron los primeros en reportar resultados, ellos observaron que el trifenilfosforano con carbonato de potasio anhidro en ausencia de disolvente reaccionan mecanoquímica-mente empleando un molino de bolas de alta energía durante una y tres horas, obteniéndose resultados en la primera hora ^[29].

Ze Zhang y colaboradores ^[31], reportaron la reacción en estado sólido de la 1,3-ciclohexanodiona para generar iminas bajo condiciones de molienda mecánica, el primer paso es hacer reaccionar 4-metil-anilina con aldehídos para formar iminas, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente, obteniéndose excelentes rendimientos siendo un método potencial alternativo comparado con el procedimiento tradicional de síntesis.

Los resultados de la reacción por radicales de la 1,3-ciclohexanodiona con diferentes iminas in-situ es mostrada en esquema III.5.



Esquema III.5. Reacciones en estado sólido de 1,3-ciclohexanodiona y dimediona con iminas generadas in-situ ^[31].

En los antecedentes antes citados se observó el uso de inhibidores de corrosión de tipo imínico en compuestos aromáticos con terminaciones NH y OH se obtenían resultados favorables, en este trabajo se pretende observar que comportamiento inhibitorio tendrán los compuestos alifáticos.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo está enfocado al desarrollo experimental, en el cual se describen los reactivos utilizados, las técnicas de caracterización empleadas, el equipo utilizado así como también los pasos seguidos en cada una de las síntesis y la preparación del medio en el cual se llevará a cabo la evaluación de la eficiencia de los inhibidores de corrosión.

IV.1. Métodos Generales.

El desarrollo de la tesis se dividió en dos partes: 1ª. Síntesis de sustancias orgánicas mediante síntesis orgánica convencional, para obtener los compuestos de tipo α -diiminas (**DD-DE**), (**DD-GE**), (**DD-DEt**), (**DD-DC**), (**DD-GEt**) y (**DD-GC**), los productos (**DD-DC**) y (**DD-GC**) fueron sintetizados nuevamente, en ausencia de disolvente y catalizadores, empleando un método novedoso de síntesis denominado mecanosíntesis, las α -diiminas obtenidas por este método fueron etiquetadas con las claves (**DD-DC/MS**) y (**DD-GC/MS**). 2º. Evaluación electroquímica de los compuestos sintetizados para determinar sus características de inhibición a la corrosión.

Para hacer más comprensible y simplificada la metodología seguida para la síntesis orgánica y la evaluación electroquímica de los compuestos obtenidos, se muestra el diagrama de flujo de la figura IV.1.

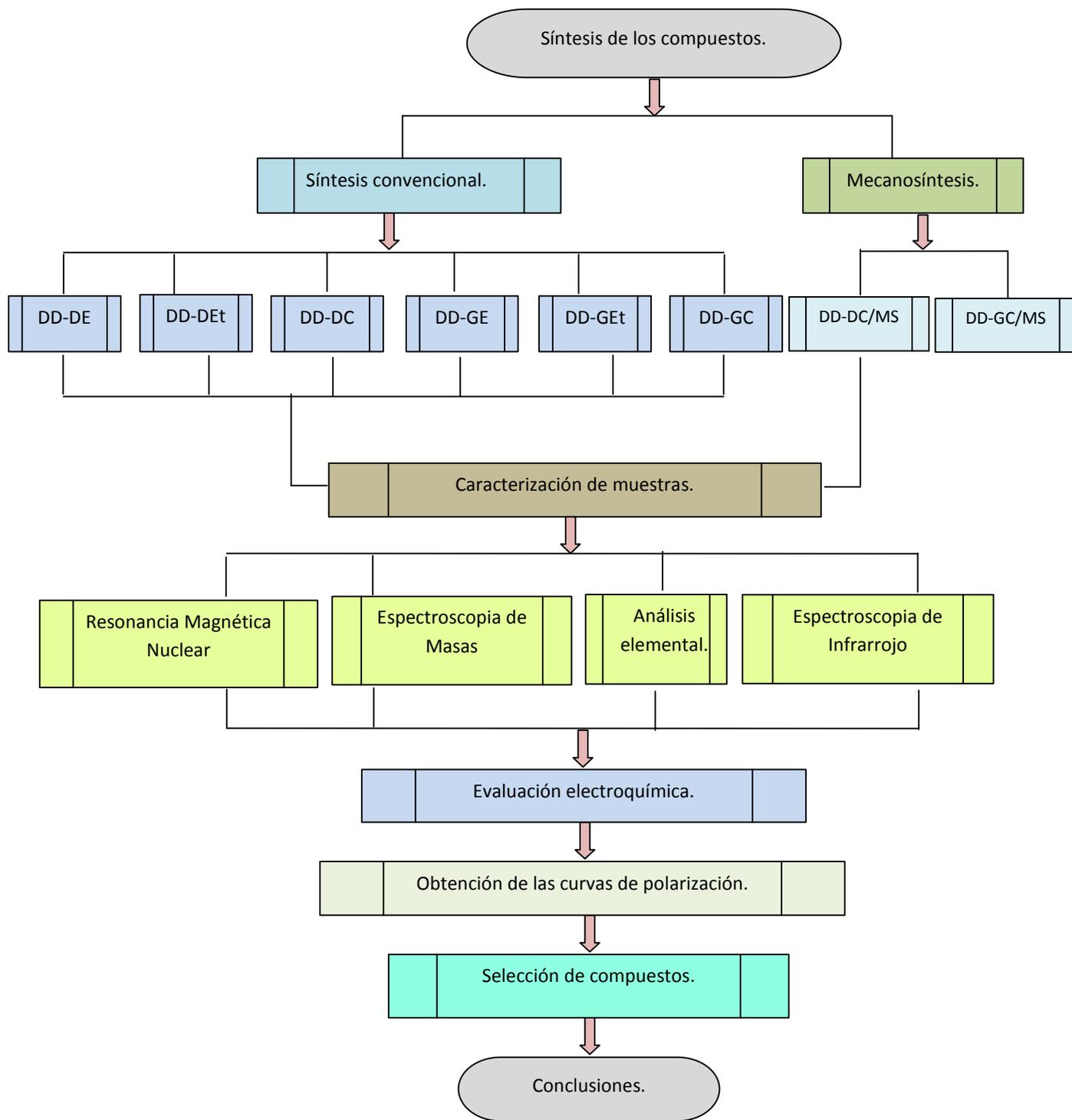


Figura IV.1. Diagrama de flujo que muestra la metodología seguida en la tesis.

IV.2. Reactivos empleados.

En este apartado se encontrarán las características físico-químicas de los diversos reactivos empleados en la síntesis orgánica y en la evaluación electroquímica.

a) Reactivos empleados en la síntesis orgánica.

Los reactivos empleados en la síntesis orgánica fueron: hexano, diclorometano, metanol, biacetilo, glioxal, etilendiamina, etanolamína y cisteamína; los cuales se emplearon sin una purificación posterior, sus propiedades físicas y químicas pueden ser consultadas en el apéndice B.

b) Reactivos empleados en la evaluación electroquímica.

Los reactivos empleados en el apartado de la evaluación electroquímica fueron: cloruro de sodio, ácido acético, acetato de sodio y dimetilsulfóxido, los cuales se emplearon tal y como se recibieron las propiedades físicas y químicas de dichos reactivos se describen en el apéndice C.

IV.3. Equipo utilizado.

El equipo empleado en la realización de este trabajo se divide en tres apartados: el ocupado en la síntesis orgánica, tanto en la síntesis convencional como en la mecano-síntesis, el utilizado en la caracterización química y por último el empleado en la evaluación electroquímica.

a) Equipo empleado en la síntesis orgánica.

Este apartado está dividido en dos subapartados, en el primero se describe el equipo ocupado en la síntesis convencional, seguido del empleado en la mecanosíntesis.

1. Equipo empleado en la síntesis convencional.

La síntesis convencional para la obtención de las α -diiminas (**DD-DE**), (**DD-GE**), (**DD-DEt**), (**DD-GEt**), (**DD-DC**), (**DD-GC**), se efectuó en un sistema provisto de una parrilla de agitación, una barra magnética, un matraz balón de dos bocas y una llave de paso para atmosfera inerte, figura IV.2.



Figura IV.2. Sistema empleado para la síntesis convencional de α -diiminas a través del método reportado por Dieck y Dietrich ^[25].

Las α -diimina (**DD-DE**), (**DD-GE**) se obtuvieron en ausencia de disolvente, en este método el sistema empleado fue una parrilla de agitación, una barra magnética y un vaso de precipitados de 100 mL, el dispositivo empleado se muestra en la figura IV.3.

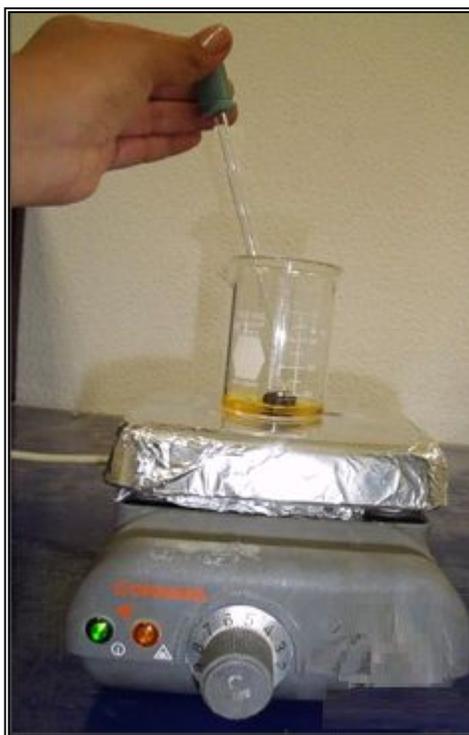


Figura IV.3. Sistema empleado para la síntesis convencional de compuestos de tipo α -diiminas en ausencia de disolvente.

2. Equipo empleado en la mecosíntesis.

La mecosíntesis se efectuó en un molino Spex marca 8000D de alta energía mostrado en la figura IV.4, usando balines de acero cementado y contenedores de acero al carbón grado herramienta con una capacidad de 10 g.

Para la purificación de todos los compuestos sintetizados se empleó un rotavapor R-210 marca BÜCHI.



Figura IV.4. (a) Molino Spex marca 8000D con doble mezcladora y (b) contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero cementado.

b) Equipo empleado en la caracterización química.

El equipo que se utilizó para efectuar la caracterización química de los compuestos fue: Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía de masas por impacto electrónico (EM-IE), y Análisis elemental (AE).

1. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

La caracterización de los compuestos sintetizados por espectroscopía de IR fue realizada en un aparato Perkin Elmer modelo Spectrum GX mostrado en la figura IV.5, empleando metanol (MeOH), como diluyente, la muestra se depositó en forma de película sobre una ventana de KBr.



Figura IV.5. Espectrofotómetro FT-IR. “Perkin Elmer modelo Spectrum GX”.

2. **Resonancia Magnética Nuclear (RMN).**

Los espectros de RMN fueron corridos en un espectrómetro Varian 300, mostrado en la figura IV.6, empleando metanol deuterado (CH_3OD) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia ($\delta = 0.0$ ppm).



Figura IV.6. Equipo de Resonancia magnética Nuclear “Varian” 300 MHz.

Para efectuar el análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se colocó la muestra en un tubo especial para RMN, aproximadamente 1 mL (20 mg de muestra en 0.7 mL de disolvente deuterado), la muestra debe ser pura y estar completamente seca.

3. Espectroscopía de masas por impacto electrónico (EM-IE).

La caracterización de los compuestos sintetizados por espectrometría de masas se realizó en un aparato Jeol AX505HA mostrado en la figura IV.7, la muestra se depositó en forma pura, libre de disolvente aproximadamente 30 mg.



Figura IV.7. Equipo de espectroscopia de Masas por Impacto Electrónico “Jeol” AX505HA.

4. Análisis elemental (AE)

Los resultados de la caracterización por análisis elemental de los compuestos sintetizados, se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer modelo 2400, mostrado en la figura IV.8, la muestra se empleó libre de disolvente y previamente fueron calculados los porcentajes teóricos del contenido de nitrógeno, carbono e hidrógeno de cada compuesto.



Figura IV.8. Equipo de Análisis Elemental.

c) Equipo empleado en la evaluación electroquímica.

La celda electroquímica fue montada en un reactor, que contenía 250 mL de solución corrosiva, dentro de esta se sumergieron los tres electrodos, el electrodo de calomel y el contra electrodo fueron colocados simétricamente alrededor del electrodo de trabajo, las pruebas se realizaron con un electrodo de trabajo de disco rotatorio y un controlador de velocidades.

El reactor se conectó a un recirculador de agua corriente con temperatura constante de 25°C, en la figura IV.9 se muestra el montaje del equipo empleado para la evaluación electroquímica.



Figura IV.9. Montaje de la experimentación para la evaluación electroquímica.

La evaluación electroquímica mediante polarización potenciodinámica se llevó a cabo en un equipo de control de potencial llamado Potenciostato-Galvanostato AUTO-LAB (modelo PGSTAT30), acoplado a una PC la cual tiene un software denominado General Purpose Electrochemical System (GPES), figura IV.10. Para las pruebas con agitación se empleó un controlador de velocidad para disco rotatorio.

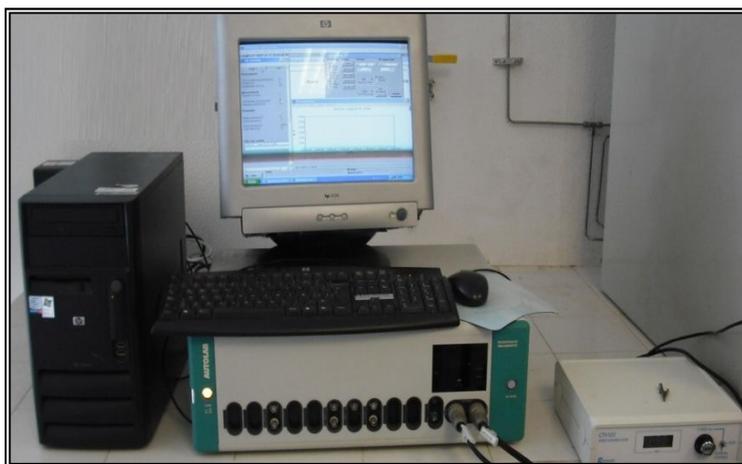


Figura IV.10. AUTOLAB acoplado al equipo de cómputo para la obtención de datos experimentales.

IV.4. Síntesis de α -Diiminas.

La metodología empleada para la obtención de las α -diiminas (**DD-DE**), (**DD-GE**), (**DD-DEt**), (**DD-GEt**), (**DD-DC**), (**DD-GC**) mediante síntesis convencional se describe a continuación:

IV.4.1. Síntesis de la *N, N'*-bis (etilamino)-2,3-butanodiimina (DD-DE).

En un vaso de precipitado de 100 mL se adicionó 4 mL de biacetilo (46.15 mmol) y se agitó durante 5 min con 1 g de malla molecular 4 Å, posteriormente se adicionó lentamente 3.11 mL de etilendiamina (46.15 mmol), y la mezcla de reacción se

dejó en agitación durante 10 min. Al término de la reacción el producto fue purificado por columna cromatográfica empleando alúmina como fase estacionaria y hexano/metanol en una relación 7:3 como fase móvil.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso muy viscoso de color café rojizo.

Fórmula molecular: $C_8H_{18}N_2$

P.M.: $142.10 \text{ g mol}^{-1}$

P. Evaporación: $320 \text{ }^\circ\text{C}$

Rendimiento: 83.3% (4.2 g)

A.E.: $C_6H_{10}N_2$; Calculado % C= 65.4, % H= 9.10, %. Experimental. % C= 64.08, % H= 9.35, %.

I.R (Película): ν (C=N) 1660, ν (C-H) 2939- 2868 cm^{-1} .

RMN¹ H (25° C, $CDCl_3$, 400 MHz); δ = [ppm]: 1.99 (s, 6H, CH_3); 2.58 (s, 4H, CH_2-NH_2); 3.21 (s, 4H, $CH_2-N=C$); 16.15(m, 4H, NH_2).

RMN³¹ C (25° C, $EDCl_3$, 100 MHz); δ = [ppm]: 159.31, 110.8, 162.50, 23.06.

IV.4.2.Síntesis de la N, N'-bis (etilamino)-1,2-etanodiimina (DD-GE).

En un vaso de precipitados de 100 mL se colocó 4 mL (34 mmol) de glioxal acuoso (40%) y se agitó vigorosamente con 2 g de Na_2SO_4 anhidro, después se adicionó 2.29 mL de etilendiamina (34 mmol), gota a gota ya que reacciona bruscamente y desprende calor. La mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente hasta que la solución se torna de color anaranjado oscuro. Al término de la reacción el

producto fue purificado por columna cromatográfica empleando alúmina como fase estacionaria y metanol/hexano en una relación 8:2 como fase móvil.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso muy viscoso de color anaranjado oscuro.

Fórmula molecular: $C_6H_{14}N_2$

P.M.: 114 g mol^{-1}

P. Evaporación: $340 \text{ }^\circ\text{C}$

Rendimiento: 75% (2.1 g)

A.E.: $C_8H_{14}N_4O$; Calculado % C= 48.00, % H= 6.00, % N= 28.00. Experimental. % C= 48.70, % H= 6.94, % N= 26.12.

I.R (Película): ν (C=O) 1747, ν (C=N) 1668, ν (C-H) 2921 – 2854 cm^{-1}

RMN ^1H (25° C, CH_3OD , 400 MHz), δ = [ppm]: 8.52 (s, 2H-C=N); 3.59 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$).

RMN ^{13}C (25° C, CH_3OD , 100 MHz); δ = [ppm]: 162.8,63.01,47.7.

IV.4.3. Síntesis de la *N, N'*-bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina (DD-DEt).

En un matraz de bola de 100 mL se colocaron 50 ml de metanol absoluto, 1.47 mL (17 mmol) de biacetilo, se adicionó 3 gotas de ácido fórmico (98%) y 2.26 mL (37 mmol) de etanolamina. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmosfera de argón, la solución se tornó amarillenta. Al término de la reacción el producto se secó, por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso color anaranjado claro.

Fórmula: $C_8H_{16}N_2O_2$

P.M.: $172.22 \text{ g mol}^{-1}$

P. Evaporación: $195 \text{ }^\circ\text{C}$

Rendimiento: 82.76%, (2.4 g)

I.E. (m/z): 173 (%) [M^{+0}].

A.E.: $C_8H_{16}N_2O_2$; Calculado % C= 55.79, % H= 9.37, % N= 16.27. Experimental. % C= 54.34, % H= 9.59, % N= 13.79.

I.R (Película): ν (C=N) 1656, ν (C-H) 2936- 2875 cm^{-1}

RMN- ^1H (25°C CH_3OD , 300 MHz), δ = [ppm]: 8.39 (s, 2 H, OH); 3.42 (t, 4 H, CH_2); 2.56 (t, 4 H, CH_2); 2.14 (s, CH_3).

RMN- ^{13}C (25°C CH_3OD , 75 MHz), δ = [ppm]: 170.44, 64.74, 61.25, 44.99.

IV.4.4. Síntesis de la *N, N'*-bis (etiltenil)-2,3-butanodiimina (DD-DC).

En un matraz de bola de 100 mL se colocaron 50 mL de metanol absoluto, 1.47 mL (17 mmol) de biacetilo, se adicionaron 3 gotas de ácido fórmico (98%) y 2.85 g (37 mmol) de cisteamina. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmosfera de argón, la solución se tornó color violeta. Al término de la reacción el producto se secó por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso color violeta.

Fórmula: $C_8H_{16}N_2S_2$

P.M.: $204.36 \text{ g mol}^{-1}$

P. Evaporación: $222 \text{ }^\circ\text{C}$

Rendimiento: 82.16%, (2.9 g)

I.E. (m/z): 205 (%) [$M^{+\circ}$].

A.E.: $C_8H_{16}N_2S_2$; Calculado % C= 47.05, % H= 7.89, % N= 13.71. Experimental. % C= 45.91, % H= 7.80, % N= 13.31.

I.R (Película): ν (C=N) 1650, ν (C-H) 2923 - 2875 cm^{-1}

RMN- ^1H (25°C CH_3OD , 300 MHz), δ = [ppm]: 3.02 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-N=C}$), 2.84 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 3.5(s, 6H, CH_3)

RMN- ^{13}C (25°C CH_3OD , 75 MHz), δ = [ppm]: 162.00, 39.83, 36.71, 29.77.

IV.4.5. Síntesis de la *N, N'*-bis (etilhidroxi)-1,2-etanodiimina (DD-GEt).

En un matraz redondo de 100 mL se colocaron 50 ml de metanol absoluto, 4 mL de glioxal acuoso (40%) (34 mmol) y 3 gotas de ácido fórmico (98%), posteriormente se adicionó 4.27 mL de etanolamina (70 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmosfera de argón, la solución se tornó de color anaranjado oscuro. Al término de la reacción el producto se secó, por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso color amarillo.

Fórmula: $C_6H_{12}N_2O_2$

P.M.: $144.17 \text{ g mol}^{-1}$

P. Evaporación: 170 °C

Rendimiento: 84.62%, (11 g)

I.R (Película): ν (C=N) 1643, ν (C-H) 2941-2864 cm^{-1}

I.E. (m/z): 143 (%) [M^{+0}].

A.E.: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$; Calculado % C= 49.98, % H= 8.39, % N= 19.43. Experimental. % C= 39.59, % H= 9.35, % N= 17.29.

RMN-¹H (25° C CH_3OD , 300 MHz), δ = [ppm]: 3.44 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.62 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

RMN-¹³C (25° C CH_3OD , 75 MHz), δ = [ppm]: 166.0, 63.13, 44.28.

IV.4.6. Síntesis de la *N, N'*-bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina (DD-GC).

En un matraz balón de 100 mL se colocaron 50 mL de metanol absoluto y 2 mL (17 mmol) de glioxal, se agitaron, después se adicionó 3 gotas de ácido fórmico (98%) y 2.85 g (37 mmol) de cisteamina. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmosfera de argón, la solución se tornó color amarillo-verdoso. Al término de la reacción el producto se secó, por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso color amarillo.

Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$

P.M.: 176.04 g mol^{-1}

P.Evaporación: 146 °C

Rendimiento: 82.67%, (6.2 g)

I.E. (m/z): 172 (%) [M^{+o}].

A.E.: $C_6H_{12}N_2S_2$; Calculado % C= 40.87, % H =6.86, % N= 15.89. Experimental. % C= 37.87, % H= 6.51, % N= 13.94.

I.R (Película): ν (C=N) 1663, ν (C-H) 2923-2861 cm^{-1}

RMN- 1H (25° C CH_3OD , 300 MHz), δ = [ppm] : 8.08 (s, 2H, H-C=N); 3.1 (t, 4H, CH_2-N); 2.9 (t, 4H, CH_2-SH).

RMN- ^{13}C (25° C CH_3OD , 75 MHz), δ = [ppm] : 164, 39.83,36.71.

IV.4.7. Mecanosíntesis de la *N, N'*-bis (etiltenil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS).

En un vial de acero grado herramienta provisto de 5 balines con un peso de 8.3 g cada uno, se adicionaron 1.47 mL (17 mmol) de biacetilo y 2.85 gr (37 mmol) de cis-teamina. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 hora en un molino SPEX 8000D de alta energía. Al término de la reacción, se dejó enfriar 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 se extrajo del contenedor empleando metanol (CH_3OH). La fase orgánica se concentró y se purificó mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra (Al_2O_3) como fase estacionaria y metanol/hexano en una relación 8:2 como fase móvil. El producto se secó, por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso color morado.

Fórmula: $C_8H_{16}N_2S_2$

P.M.: 204.36 $g\ mol^{-1}$

Rendimiento: 90.65%, (3.2 g)

I.E. (m/z): 205 (%) [M^{+0}].

A.E.: $C_8H_{16}N_2S_2$; Calculado % C= 47.05, % H= 7.84, % N= 13.72. Experimental. % C= 45.00, % H= 7.80, % N= 13.31.

P. Evaporación: 213 °C

I.R (Película): ν (C=N) 1650, ν (C-H) 2923-2875 cm^{-1}

RMN-¹H (25° C CH_3OD , 300 MHz), δ = [ppm] : 3.5 (s, 6H, CH_3); 3.02(t, 4H, $CH_2-N=C$); 2.83 (t, 4H, CH_2-SH).

RMN-¹³C (25° C CH_3OD , 75 MHz), δ = [ppm] : 162.00, 39.83, 36.71, 29.77.

IV.4.8. Mecanosíntesis de la *N, N'*-bis (etiltilenil)-1,2-etanodiimina (DD-GC/MS).

En un vial de acero grado herramienta provisto de 5 balines con un peso de 8.3 g cada uno, se adicionaron 2 mL (17 mmol) de glioxal y 2.85 g (37 mmol) de cisteamina. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 hora en un molino SPEX 8000D de alta energía. Al término de la reacción, se dejó enfriar 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 se extrajo del contenedor empleando metanol (CH_3OH). La fase orgánica se concentró y se purificó mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra (Al_2O_3) como fase estacionaria metanol/hexano en una relación 8:2 como fase móvil. El producto se secó, por evaporación al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Producto aceitoso de color amarillo verdoso.

Fórmula: $C_6H_{12}N_2S_2$

P.M.: 176.04 g mol⁻¹

P. Evaporación: 179 °C

Rendimiento: 89.34%, (6.7 g)

I.E. (*m/z*): 153 (%) [*M*⁺].

A.E.: C₆H₁₂N₂S₂; Calculado % C= 40.87, % H= 6.86, % N= 15.89. Experimental. % C= 38.99, % H= 6.52, % N= 14.74.

I.R (Película): ν (C=N) 1663, ν (C-H) 2923-2861 cm⁻¹

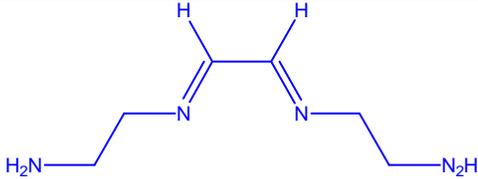
RMN-¹H (25° C CH₃OD, 300 MHz), δ = [ppm] : 8.08 (s, 2H, H-C=N); 3.1 (t, 4H, CH₂-N); 2.9 (t, 4H, CH₂-SH).

RMN-¹³C (25° C CH₃OD, 300 75), δ = [ppm] : 164, 39.83,36.71.

IV.5. Tabla de compuestos orgánicos empleados para la evaluación electroquímica.

La estructura de los compuestos sintetizados y posteriormente evaluados se muestra a continuación en la tabla IV.1, así como las denominaciones que se les dio para su posterior identificación en los resultados.

Tabla IV.1. Estructura, nombre y denominación de los compuestos sintetizados.

Estructura (fórmula)	Nombre	Denominación
	<p><i>N, N'</i>-bis (etilamino)-2,3-butanodiimina.</p>	<p>DD-DE</p>

	<i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina.	DD-DEt
	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina.	DD-DC
	<i>N, N'</i> -bis (etilamino)-1,2-etanodiimina.	DD-GE
	<i>N, N'</i> -bis (etilhidroxi)-1,2-etanodiimina.	DD-GEt
	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina.	DD-GC
	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina.	DD-DC/MS
	<i>N, N'</i> -bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina.	DD-GC/MS

IV.6. Evaluación electroquímica.

Para la evaluación electroquímica se empleó una celda electroquímica típica de tres electrodos fue instalada como se muestra en la figura IV.11.

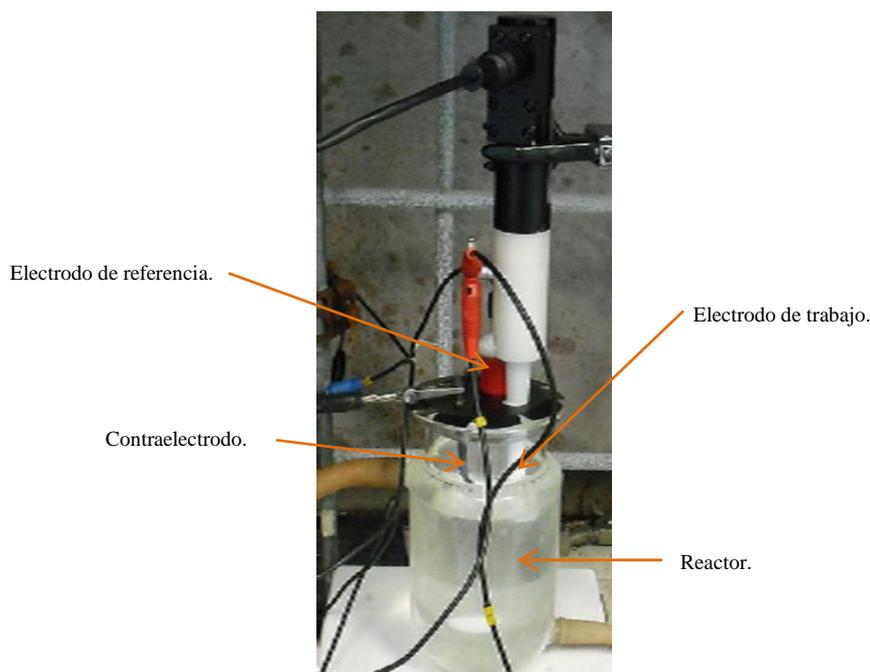


Figura IV.11. Celda típica de tres electrodos.

El sistema consta de una barra de grafito como contra electrodo, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, ambos acoplados en un compartimiento separado, o capilar de Luggin, y el electrodo de trabajo una barra de acero al carbono SAE 1018 el cual está acoplado a un cilindro de teflón de tal manera que en acero con un área transversal de 0.7126 cm^2 sea el único expuesto al ambiente corrosivo. Dicho electrodo se desbastó empleando papel de SiC grado 280 con el fin de obtener una superficie totalmente limpia y homogénea. Los electrodos se sumergieron durante 10 minutos en el ambiente corrosivo, el inhibidor fue agregado al sistema antes de la inmersión de los electrodos.

La disolución de los compuestos se hizo con dimetilsulfóxido (DMSO), dado que los compuestos imínicos empleados no son solubles en medio acuoso por si solos.

El ambiente corrosivo que se usó es del tipo que marca la norma NACE TM 0177 ^[34], que es uno de los métodos más empleados para la evaluación de metales y aleaciones sometidos a la corrosión bajo tensión y/o empollamiento; además de contener cloruros y ácido acético, que son dos de los principales contaminantes que se encuentran en las plantas primarias de destilación de petróleo.

La composición que indica la norma es: 0.04 M de Ácido acético (CH_3COOH), Acetato de sodio (NaCOOCH_3), esto para mantener un $\text{pH} = 3.5$ y 30, 172 ppm Cl^- (0.52 M agregándolo como NaCl). Se utilizó el ambiente amortiguador con el fin de evitar en el mayor grado posible, la variación del pH y el consecuente cambio de condiciones experimentales.

El medio corrosivo se preparó con agua desionizada, deaerada con nitrógeno gaseoso durante media hora y reactivo grado analítico.

Una vez montada la celda, se conectó al equipo de control de potencial llamado “Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB” donde se especifica el método electroquímico a utilizar. Para propósitos de este trabajo, se utilizó la polarización potenciodinámica y en el programa se ajustaron los datos bajo los cuales se desean obtener resultados y bajo qué condiciones (Ej. Curva anódica o catódica, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV y con una velocidad de barrido de 0.1 mV seg^{-1}); posteriormente se activó el equipo y el programa para iniciar la medición.

Si los resultados obtenidos muestran las mismas condiciones energéticas, es decir no existen variaciones del potencial de corrosión o del potencial a circuito abierto para las mismas condiciones experimentales, se grabarán los resultados para su análisis, en este trabajo se varió la concentración del compuesto empleando soluciones con concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, los resultados obtenidos se compararon para elegir los compuestos que presenten mayor disminución de las corrientes de corrosión y de esta forma hacer una selección de los que presenten mayores eficiencias de inhibición a la corrosión.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen los resultados de la síntesis, la caracterización química y electroquímica de los compuestos de tipo α -diiminas (**DD-DE**), (**DD-GE**), (**DD-DEt**), (**DD-DC**), (**DD-GEt**), (**DD-GC**), (**DD-DC/MS**) y (**DD-GC/MS**).

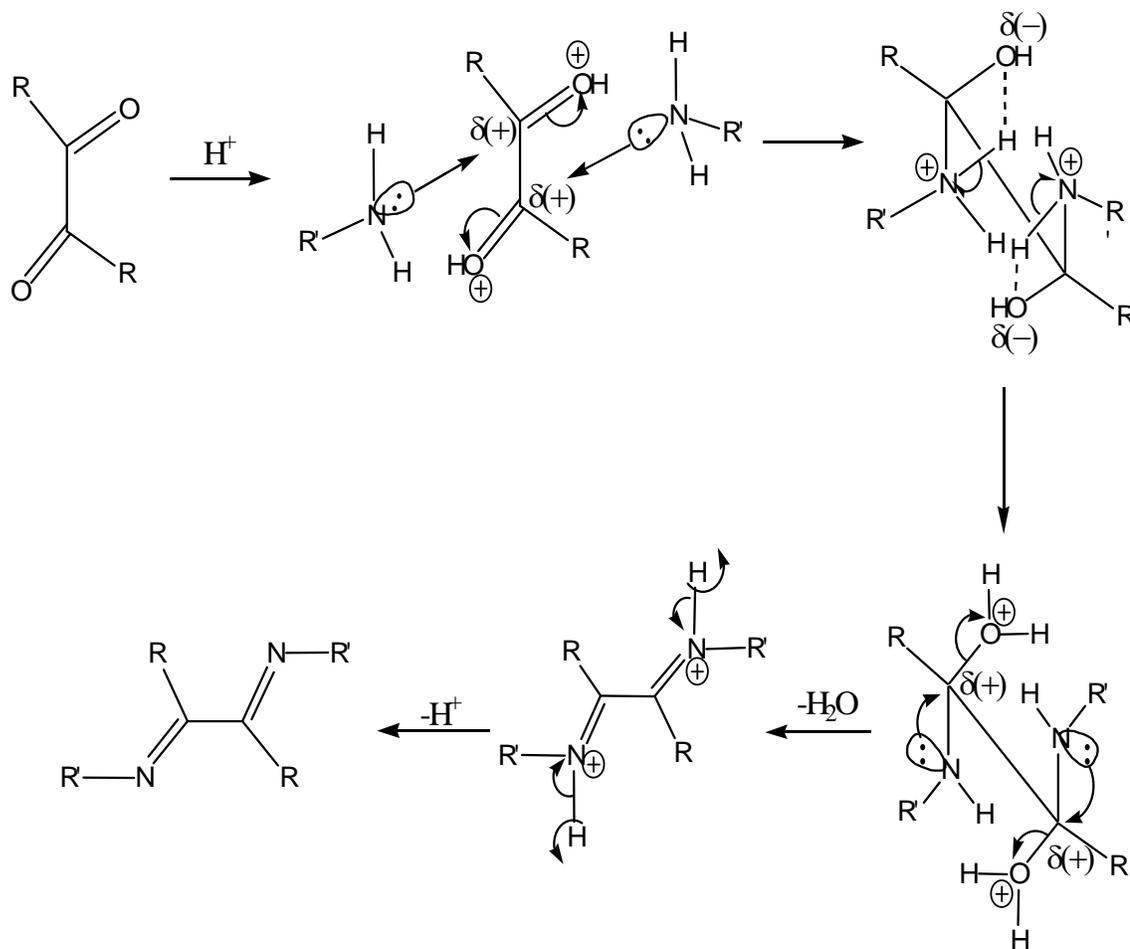
V.1. Síntesis de compuestos de tipo α -diiminas.

En primer lugar se explican los resultados obtenidos de la síntesis orgánica por el método convencional y mecano-síntesis, posteriormente se describen los resultados de la caracterización química y finalmente se explican las gráficas obtenidas de las evaluaciones electroquímicas efectuadas a cada compuesto.

V.1.1. Mecanismo de reacción para la formación de α -diiminas.

La reacción de condensación de compuestos dicarbonílicos y aminas primarias para la formación de α -diiminas procede de acuerdo con el mecanismo ^[24] propuesto en el esquema V.1.

En la formación de iminas, el grupo carbonilo es activado por catálisis ácida, generando la formación del alcohol y la adición de la amina, posteriormente la formación del doble enlace C=N involucra la pérdida de agua, y es en esta parte donde la presencia de un agente secante es de importancia para evitar la hidrólisis del compuesto o la formación de productos no deseados ^[24].



R y R' = alifático, Ar

Esquema V.1. Mecanismo de reacción para la formación de α -diiminas ^[24].

Cuando la reacción no se efectúa en medio ácido, la reacción se hace más lenta y la eliminación de agua se da por la protonación del oxígeno del carbonilo con los protones que son eliminados por el grupo amino en el momento de la estabilización de su carga. En otras ocasiones, el cambio de temperatura y del disolvente se hace necesario. El tiempo de reacción y rendimiento de los productos dependen de las condiciones de reacción y características de los reactivos ^[24].

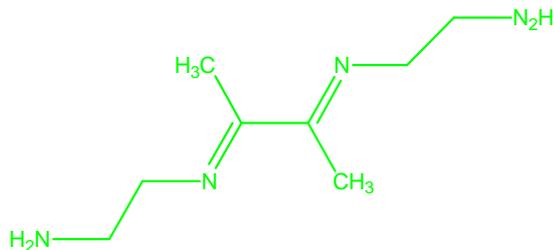


Figura V.1. Estructura propuesta para el compuesto **DD-DE**.

El compuesto **DD-GE** se aisló como un producto aceitoso de color anaranjado oscuro, con un rendimiento de 75 % (2.1 g), el compuesto es soluble en metanol, DMSO y H₂O e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-GE** mostrada en la figura V.2, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y Análisis elemental.

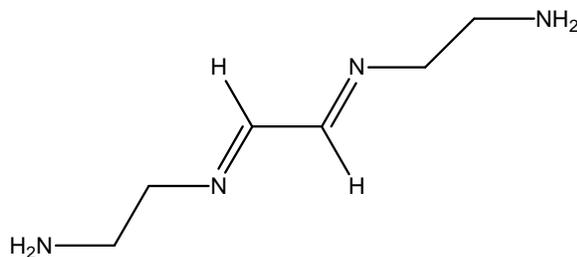


Figura V.2. Estructura propuesta para el compuesto **DD-GE**.

a) Caracterización por espectroscopia infrarroja de las α -diiminas DD-DE y DDGE.

En los espectros de absorción de infrarrojo FT-IR [Figura V.3.] de los compuestos **DD-DE** y **DD-GE**, se observan bandas a 1600 y 1668 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de los enlaces iminicos (C=N) respectivamente, las cuales se encuentran desplazadas a frecuencias mayores de las observadas en los compuestos carbonílicos de

partida; también se observan bandas en 2939, 2921, 2868 y 2854 cm^{-1} que corresponden a la vibración (C-H) de los grupos alifáticos que provienen de la amina.

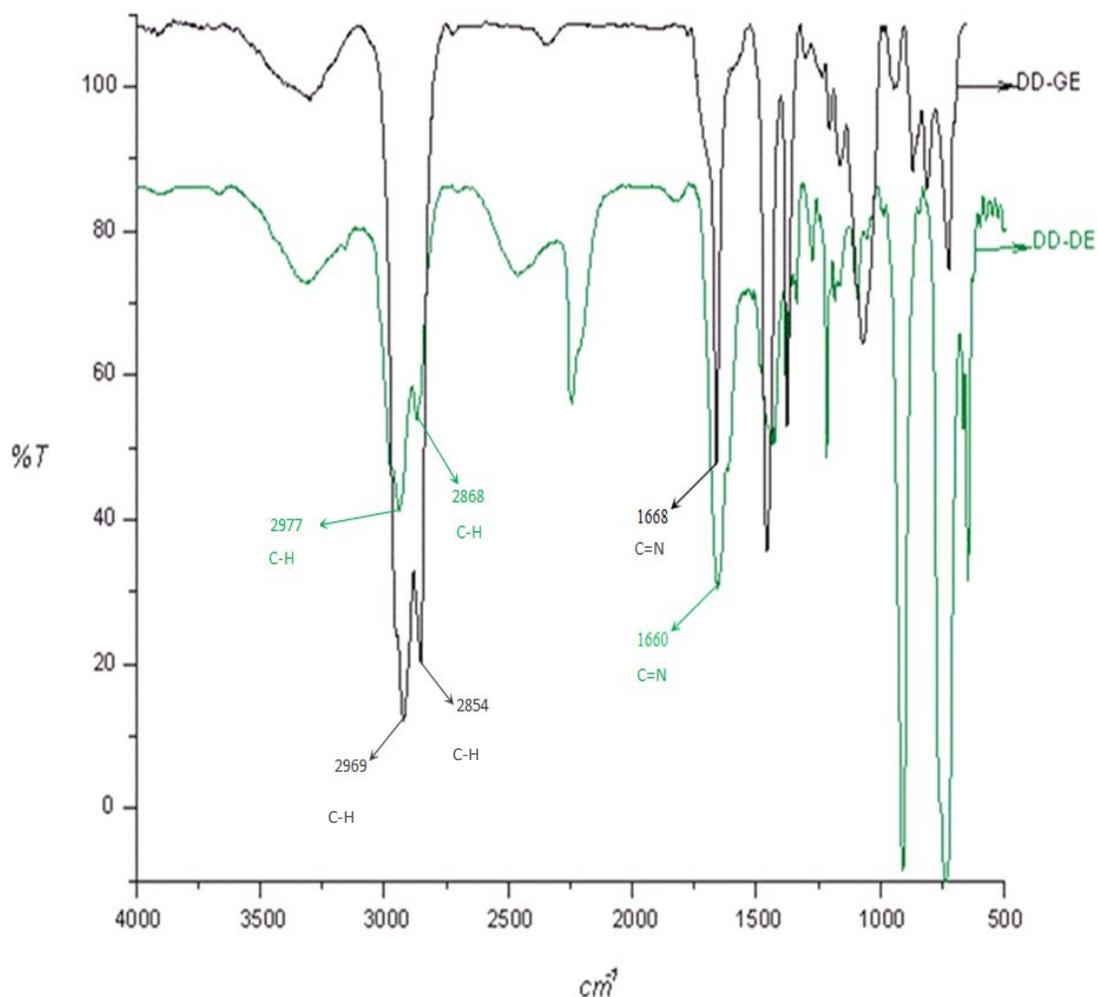


Figura V.3. Espectros de Infrarrojo FT-IR de DD-DE y DD-GE.

b) **Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H de las α - diiminas DD-DE y DD-GE.**

La figura V.4 muestra los espectros de ^1H -RMN obtenidos para los compuestos

DD-DE y **DD-GE**, en el que se observa una señal simple en 8.52 ppm que corresponde a los protones de tipo imino del fragmento H-C=N del compuesto **DD-GE**. En ambos espectros se observan señales a 3.21-2.58 y 3.59-3.34 ppm las cuales corresponden a los protones de los grupos metileno de los compuestos, respectivamente, la señal observada a 1.99 ppm corresponde a los protones metilos del compuesto **DD-DE**, por último la señal ancha ubicada a 16.15 ppm que corresponde a los protones de los grupos NH₂, en los que se deduce por el alto desplazamiento que existe posiblemente la formación de puentes de hidrógeno ocasionados.

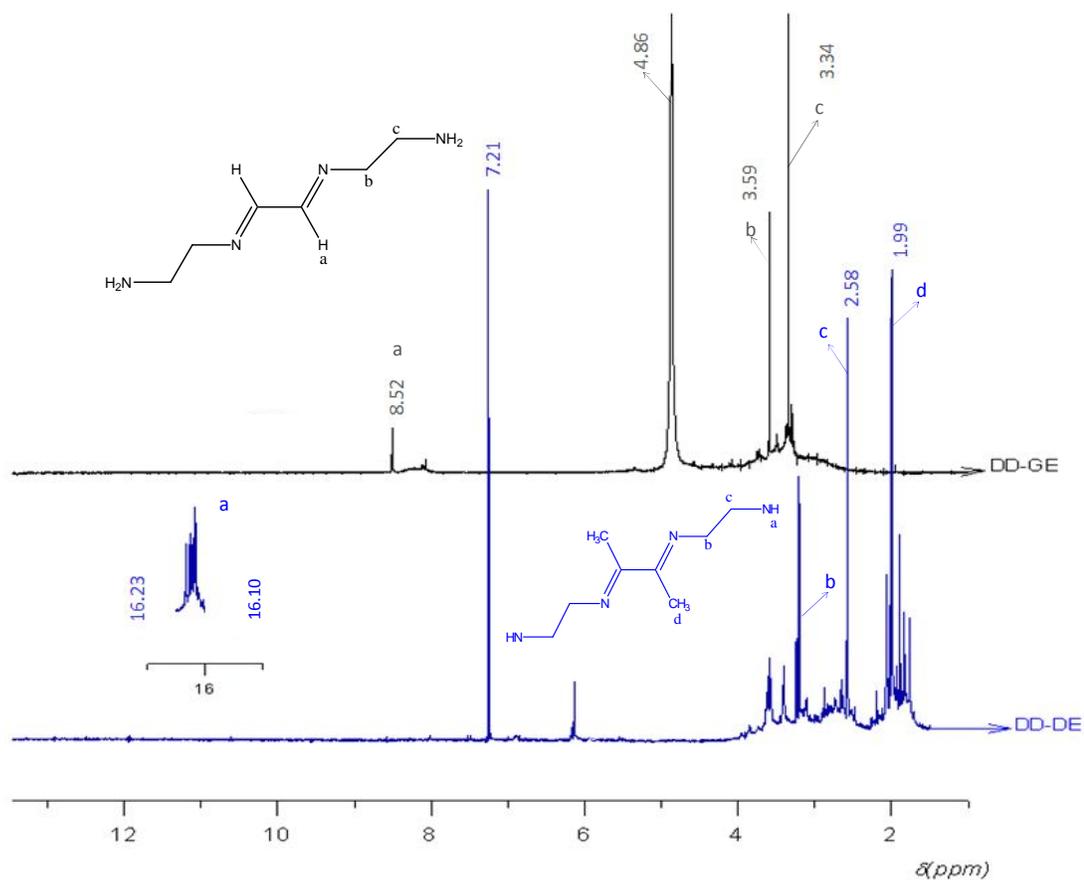


Figura V.4. ¹H-RMN 400 MHz de los compuestos **DD-DE** y **DD-GE** en CDCl₃ y CH₃OD, respectivamente.

c) **Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^{13}C de las α - diiminas DD-DE y DD-GE.**

En el espectro de ^{13}C -RMN de los compuestos **DD-DE** y **DD-GE** [Figura V.5.], se observan señales en 159.31 y 162.8 ppm que corresponden a los carbonos de los segmentos iminicos, (C=N) de los compuestos **DD-DE** y **DD-GE** respectivamente, las señales observadas en 110.08 y 62.50, 63.01 y 47.43 correspondientes a los carbonos de los grupos metileno de los compuestos respectivamente, finalmente se observa una señal de 23.06 ppm que corresponde a los carbonos metilo del compuesto **DD-DE**.

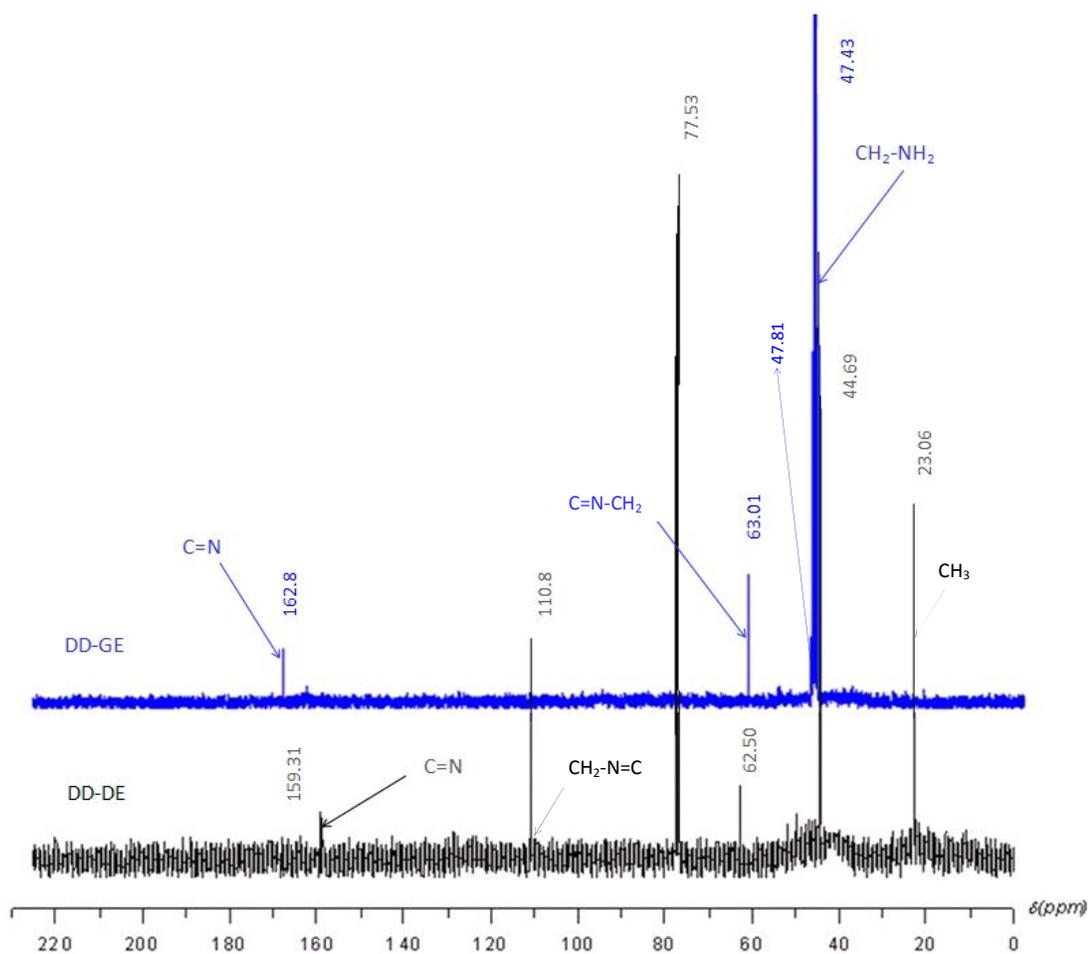
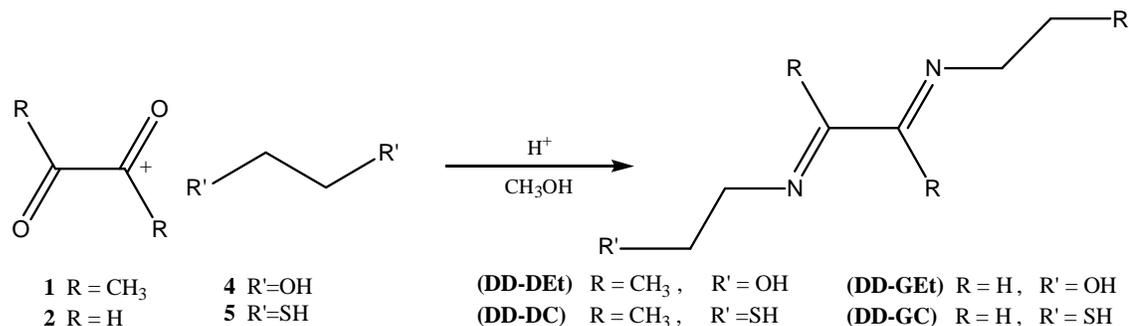


Figura V.5. ^{13}C -RMN 100 MHz de los compuestos **DD-DE** y **DD-GE** en CDCl_3 y CH_3OD , respectivamente.

V.3. Método reportado por Dieck y Dietrich empleado para la síntesis de α - diiminas.

La condensación de los compuestos dicarbonílicos alifáticos 2,3-butanodiona (biacetilo) (**1**) y etanodiona (glioxal) (**2**), con las aminas primarias, 2-amino-etanol (etanolamina) (**4**) y 2-amino-etanotiol (cisteamina) (**5**), para dar las correspondientes α - diiminas, (**DD-DEt**), (**DD-DC**), (**DD-GEt**) y (**DD-GC**), se efectuó a través del método reportado por Dieck y Dietrich ^[25], empleando metanol como disolvente y ácido fórmico como catalizador [Esquema V.3]



Esquema V.3. Síntesis de α -diiminas **DD-DEt**, **DD-DC**, **DD-GEt** y **DD-GC** derivadas de compuestos dicarbonílicos alifáticos y aminas primarias.

El compuesto **DD-DEt** se aisló como un producto aceitoso de color anaranjado claro, con un rendimiento de 82.76%, (2.4 g), El compuesto es soluble en metanol, DMSO y H₂O e insoluble en otros disolventes orgánicos.

La estructura propuesta para **DD-DEt** mostrada en la figura V.6, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, EM-IE y Análisis elemental.

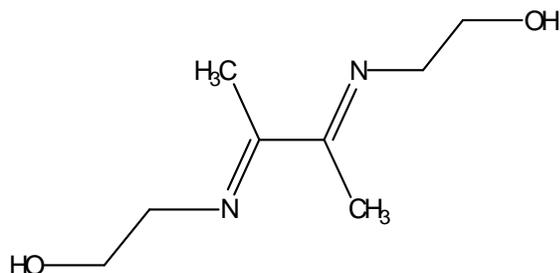


Figura V.6. Estructura propuesta para el compuesto **DD-DEt**.

El compuesto **DD-DC** se aisló como un producto aceitoso de color violeta, con un rendimiento del 82.16% (2.9 g), soluble en metanol, H₂O y DMSO e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-DC** mostrada en la figura V.7, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, EM-IE y Análisis elemental.

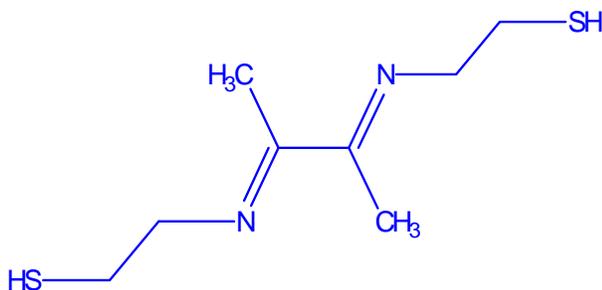


Figura V.7. Estructura propuesta para el compuesto **DD-DC**.

El compuesto **DD-GEt** se aisló como un producto aceitoso de color amarillo, con un rendimiento del 84.62% (11g), soluble en metanol, H₂O y DMSO e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-GEt** mostrada en la figura V.8, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, EM-IE y Análisis elemental.

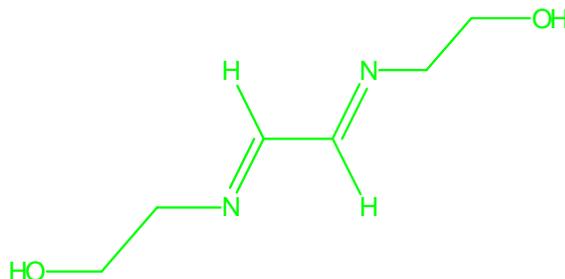


Figura V.8. Estructura propuesta para el compuesto **DD-GEt**.

El compuesto **DD-GC** se aisló como un compuesto aceitoso de color amarillo, con un rendimiento del 82.67% (6.2 g), soluble en metanol, H₂O y DMSO e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-GC** mostrada en la figura V.9, se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C, EM-IE y Análisis elemental.

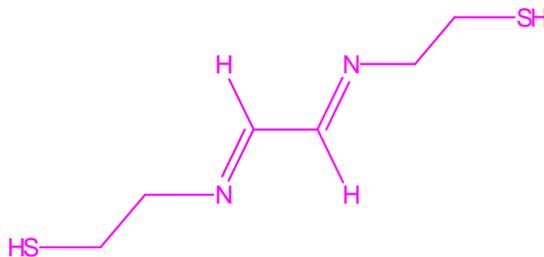


Figura V.9. Estructura propuesta para el compuesto **DD-GC**.

a) **Caracterización por espectroscopia infrarroja de DD-DEt, DD-DC, DD-GEt y DD-GC.**

En los espectros de absorción de infrarrojo FT-IR de **DD-DEt**, **DD-DC**, **DD-GEt** y **DD-GC** figura V.10, se observan bandas de vibración longitudinales en 1656, 1650, 1643 y 1663 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de los segmentos imínicos (C=N) de

los compuestos **DD-DEt**, **DD-DC**, **DD-GEt** y **DD-GC**, estas vibraciones se encuentran desplazadas a frecuencias mayores de las observadas para los compuestos dicarbonílicos de partida. También se observan las bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos provenientes del esqueleto de la amina de partida en 2936, 2875, 2923, 2875, 2923, 2875, 2941 y 2864 cm^{-1} por pares y respectivamente.

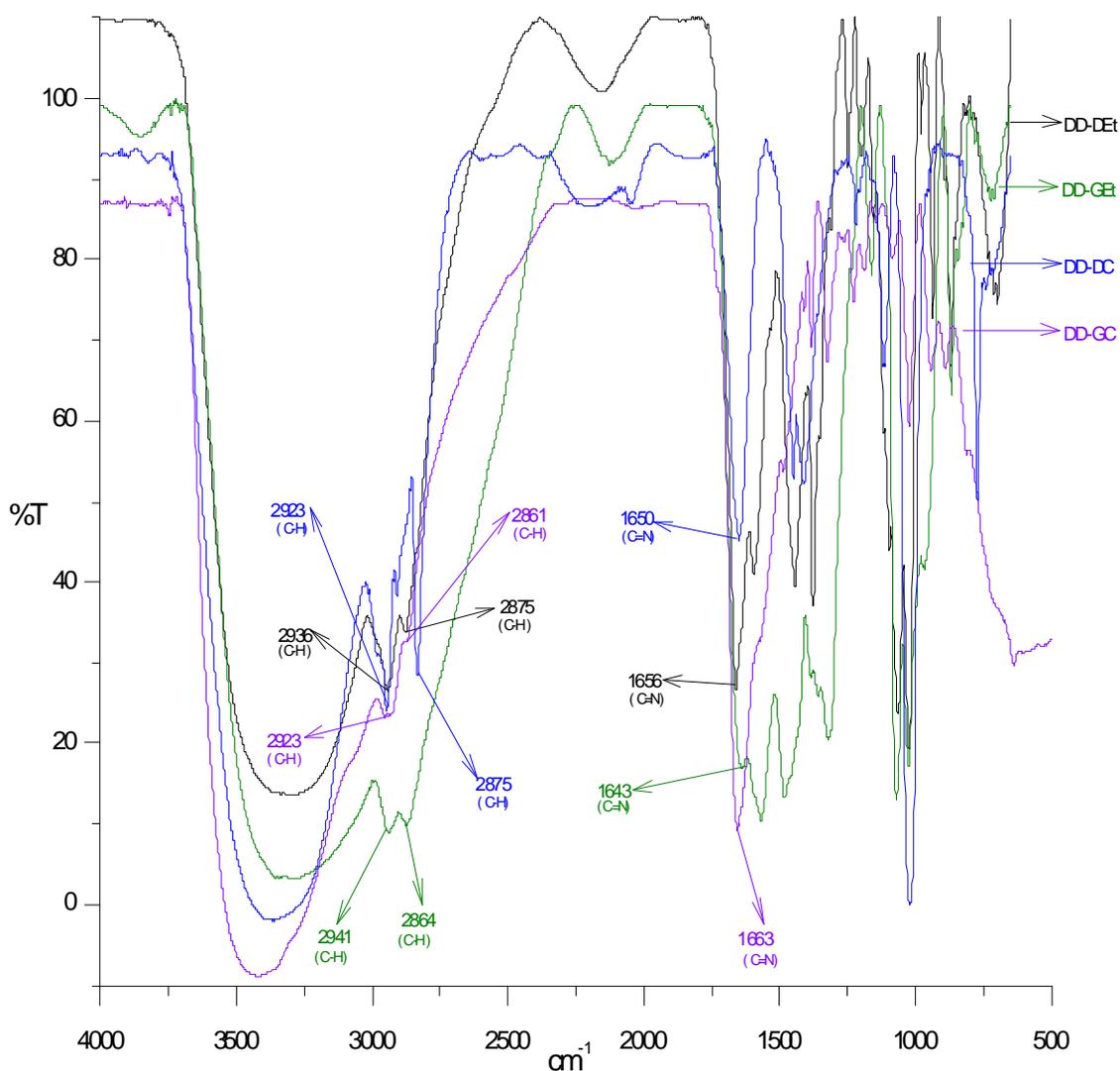


Figura V.10. Espectros de Infrarrojo FT-IR de **DD-DEt**, **DD-DC**, **DD-GEt** y **DD-GC**.

b) Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de las α -diiminas DD-DEt, DD-DC, DD-GEt y DD-GC.

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **DD-DEt** [figura V.11], se observa una señal a 44.99 ppm que corresponde al carbono de los grupos metilos y dos señales en 61.25 y 64.74 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos metilenos, a 170.44 ppm se observa la señal del carbono imínico que indica la formación del compuesto imínico propuesto.

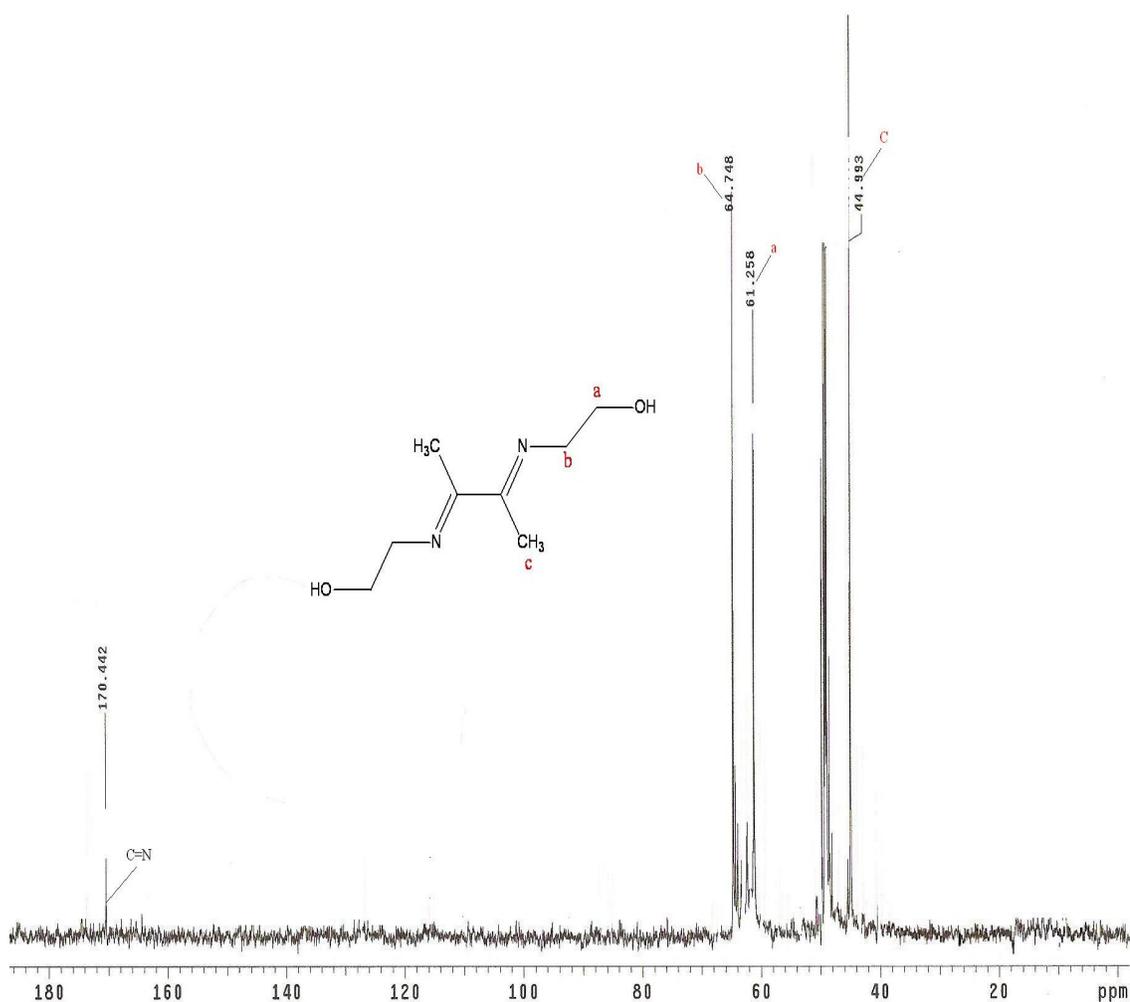


Figura V.11. ^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto **DD-DEt** en CH_3OD .

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **DD-DC** [figura V.12], se observa una señal a 29.77 ppm que corresponde al carbono de los grupos metilos y dos señales en 36.71 y 39.83 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos metilenos, a 162 ppm se observa la señal del carbono imínico que indica la formación del compuesto.

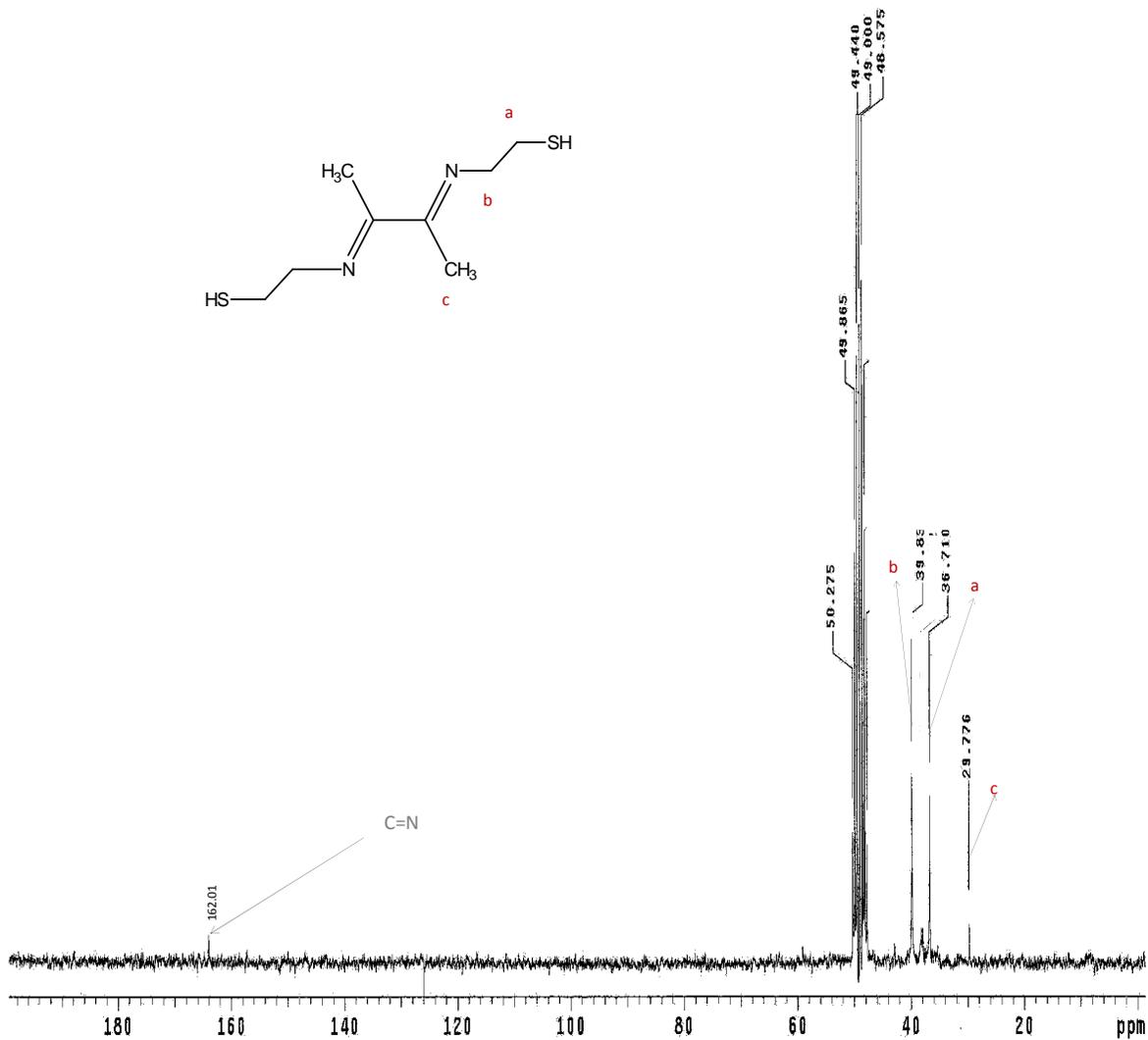


Figura V.12. ^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto **DD-DC** en CH_3OD .

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto DD-GEt [figura V.13], se observan dos señales en 44.28 y 653.13 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos metílenos, a 166 ppm se observa la señal del carbono imínico que indica la formación del compuesto.

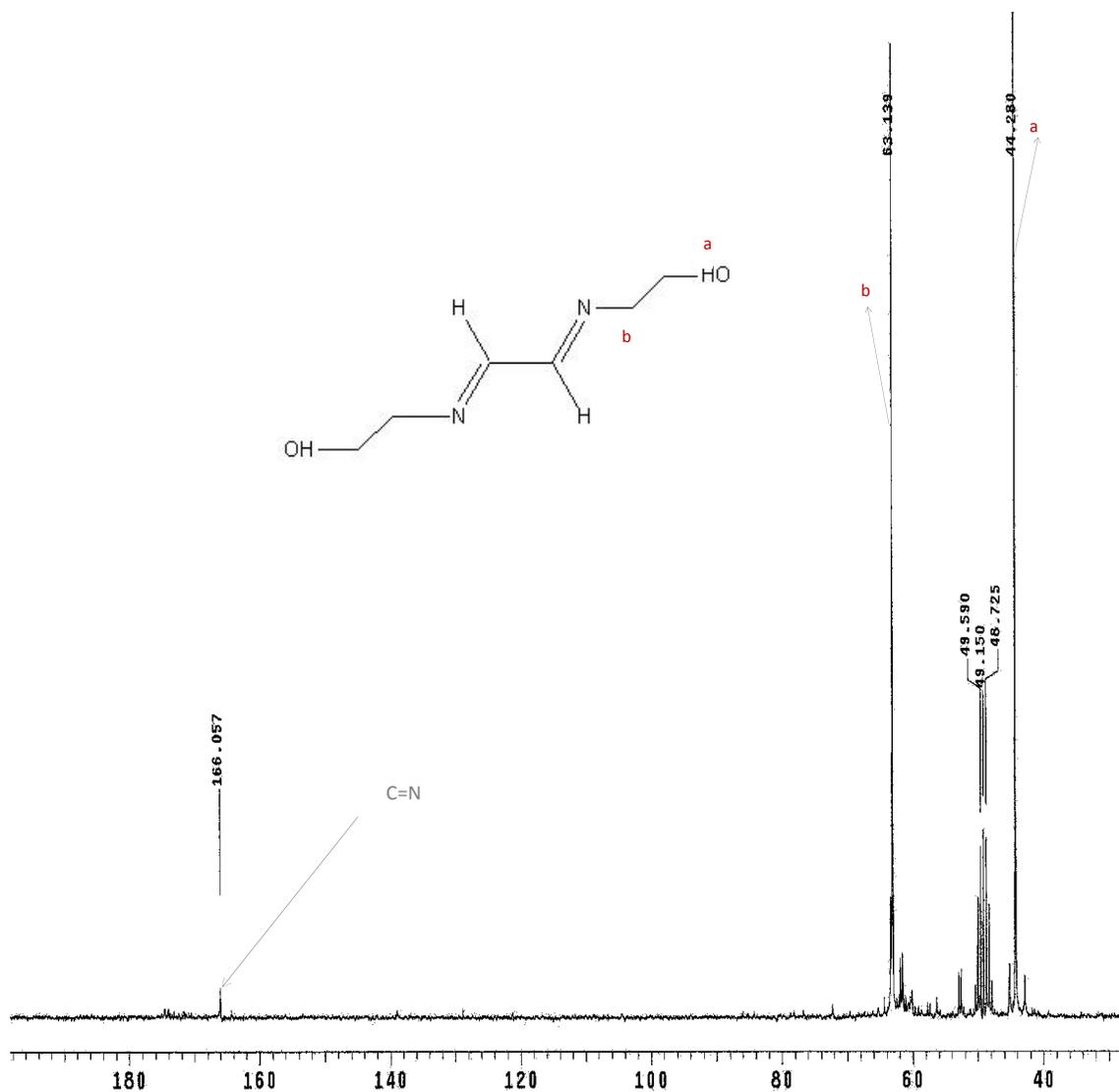


Figura V.13. ^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto DD-GEt en CH_3OD .

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **DD-GC** [figura V.14.], se observan dos señales en 40.743 y 48.575 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos metílenos, a 168.03 ppm se observa la señal del carbono correspondiente al segmento imínico que indica la formación del compuesto imínico propuesto.

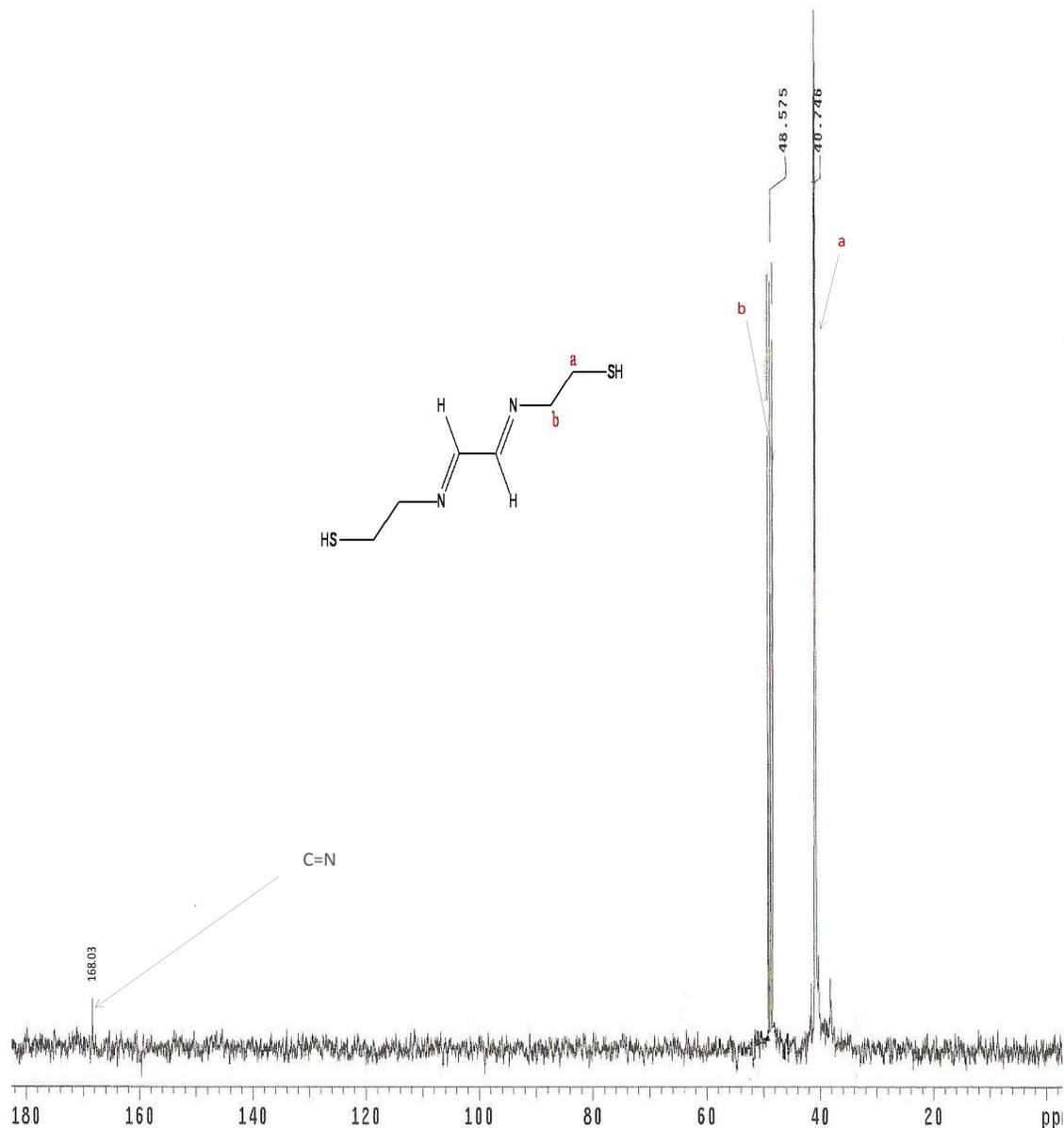
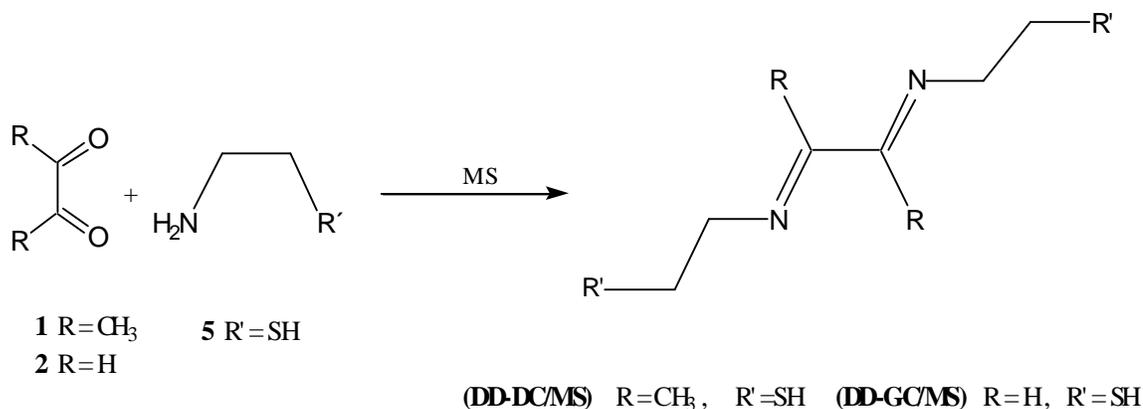


Figura V.14. ^{13}C -RMN 75 MHz. del compuesto **DD-GC** en CH_3OD .

Ahora se describirán los resultados obtenidos en la mecanosíntesis de las α -diiminas **DD-DC/MS** y **DD-GC/MS** dos compuestos sintetizados así como también los datos recabados en la evaluación electroquímica de toda la serie de compuestos sintetizados.

V.4. Obtención de α -diiminas por mecanosíntesis (MS).

Se realizó la síntesis de α -diiminas alifáticas en ausencia de disolvente, atmósfera inerte y catalizadores de los compuestos derivados de la 2,3-butanodiona (biacetilo) (**1**) y la 1,2-etanodiona (glioxal) (**2**), y la amina primaria 2-amino-etanotiol (cisteamina) (**5**) para dar los correspondientes compuestos de tipo α -diiminas (**DD-DC/MS**), (**DD-GC/MS**). Bajo estas condiciones la reacción ocurre debido a las altas presiones generadas durante la molienda, lo que disminuye el tiempo de reacción, además la ventaja de no usar disolventes y catalizadores es que los productos se obtienen con un mejor rendimiento y la purificación es más simple. En el esquema V.4, se muestra la síntesis general para este método.



Esquema V.4. Síntesis de α -diiminas derivadas de compuestos dicarbónicos alifáticos biacetilo y glioxal y la amina primaria cisteamína empleando la técnica de mecanosíntesis.

El compuesto **DD-DC/MS** se aisló como un compuesto aceitoso de color violáceo, con un rendimiento de 90.65% (3.2 g), soluble en metanol, H₂O y DMSO e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-DC/MS** mostrada en la figura V.15 se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C y análisis elemental.

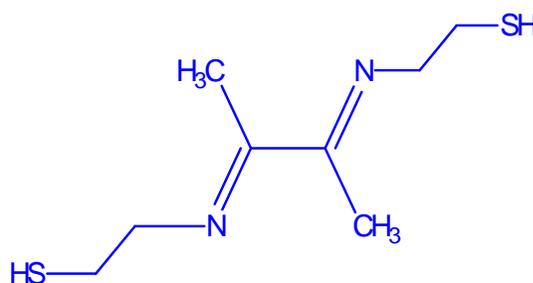


Figura V.15. Estructura propuesta para el compuesto **DD-DC/MS**.

El compuesto **DD-GC/MS** se aisló como un compuesto aceitoso de color amarillo verdoso con un rendimiento de 89.34% (6.9 g), soluble en metanol, H₂O y DMSO e insoluble en otros disolventes orgánicos. La estructura propuesta para **DD-GC/MS** mostrada en la figura V.16 se elucidó empleando los métodos espectroscópicos de FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C y análisis elemental.

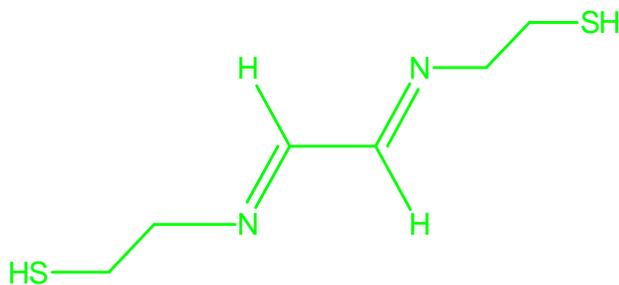
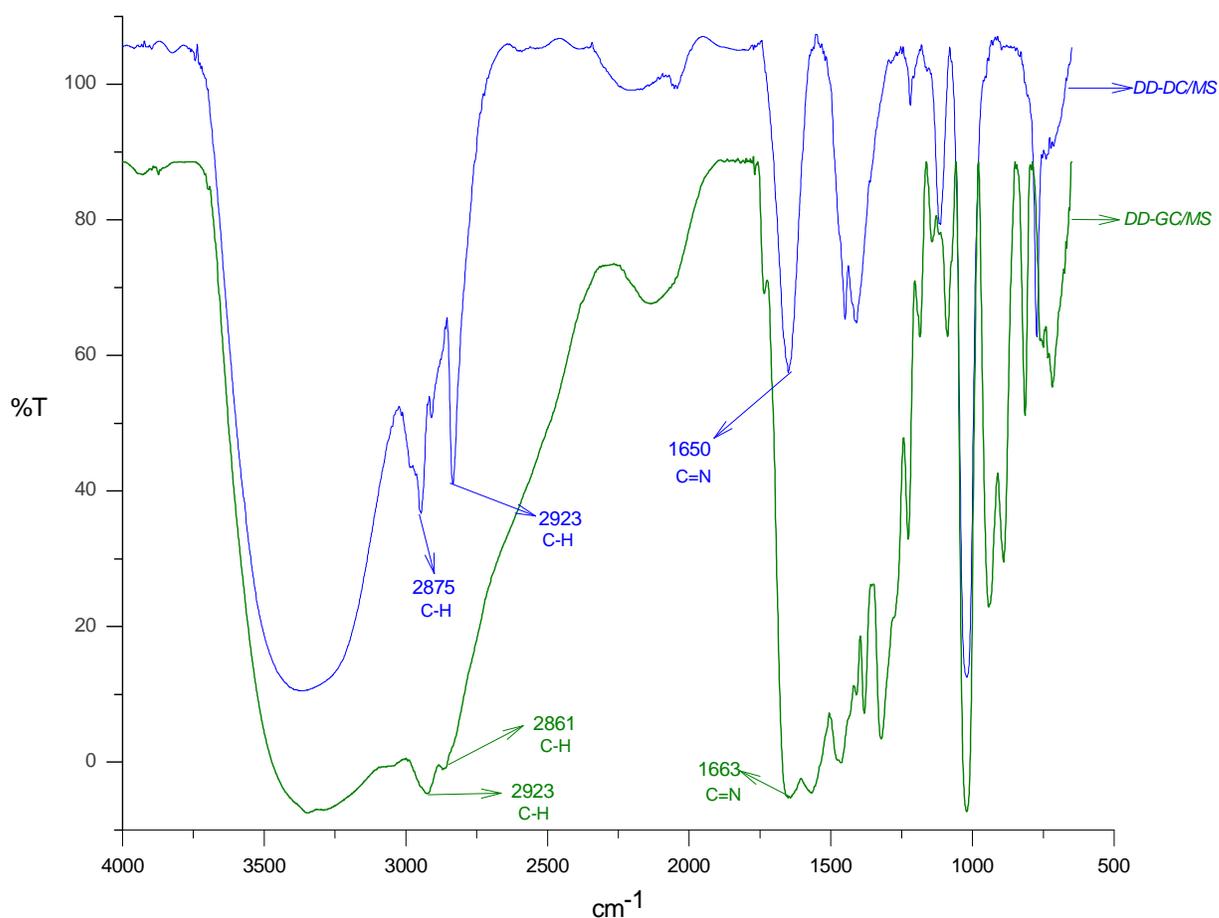


Figura V.16. Estructura propuesta para el compuesto **DD-GC/MS**.

c) Caracterización por espectroscopia infrarroja de DD-DC/MS y DD-GC/MS.

En la figura V.17 se muestran los espectros de absorción de infrarrojo FT-IR de los compuestos **DD-DC/MS** y **DD-GC/MS** en donde se observan las bandas de vibración longitudinales características de los principales grupos funcionales, por ejemplo en 1650 y 1663 cm^{-1} se observa una banda característica de la vibración correspondiente al segmento imínico (C=N) respectivamente; bandas de vibración (C-H) de los grupos alifáticos que provienen del esqueleto la amina, se observan en 2923-2875 cm^{-1} y 2925-2864 respectivamente. Los desplazamientos coinciden con los observados para los compuestos análogos obtenidos por síntesis convencional.

**Figura V.17.** Espectros de FT-IR de **DD-DC/MS** y **DD-GC/MS**.

a) **Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H de la N, N' -bis (etilienil)-2,3-etanodiimina (DD-GC/MS).**

En el espectro de ^1H -RMN [figura V.18.], del compuesto **DD-GC/MS**, se observa una señal en la región de 8.1 ppm que corresponde a los protones imínicos, también se observan 2 triplete en la región de 3.10 y 2.95 ppm que corresponden a los protones de los grupos metileno.

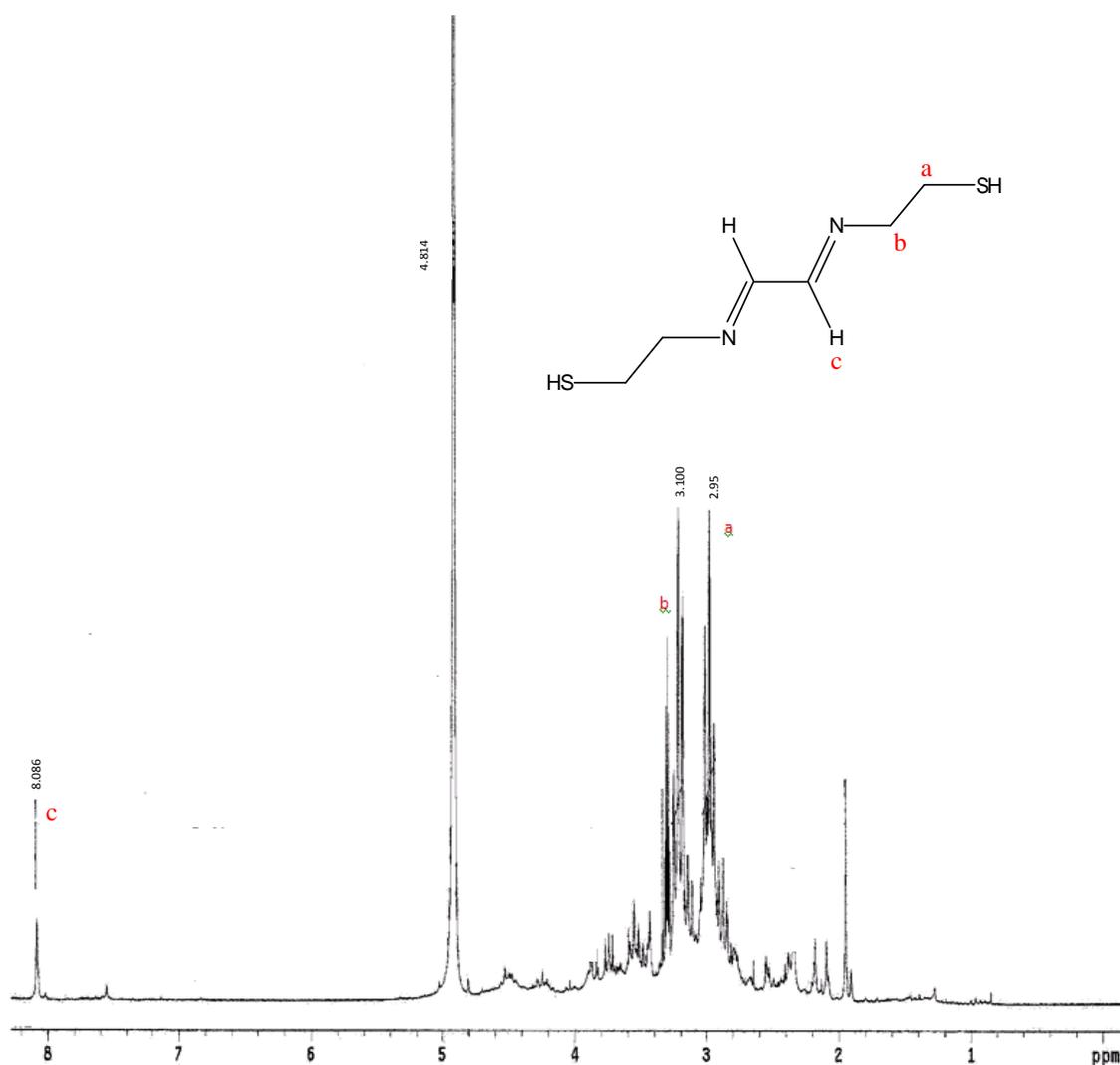


Figura V.18. ^1H -RMN 300MHz. del compuesto **DD-GC/MS** en CH_3OD .

a) **Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H de la N, N' -bis (etilienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS).**

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **DD-DC/MS** [figura V.19.], se observan tres multipletes en la región de 3.52, 3.00 y 2.82 ppm que corresponden a los protones de los grupos metileno y metilo respectivamente.

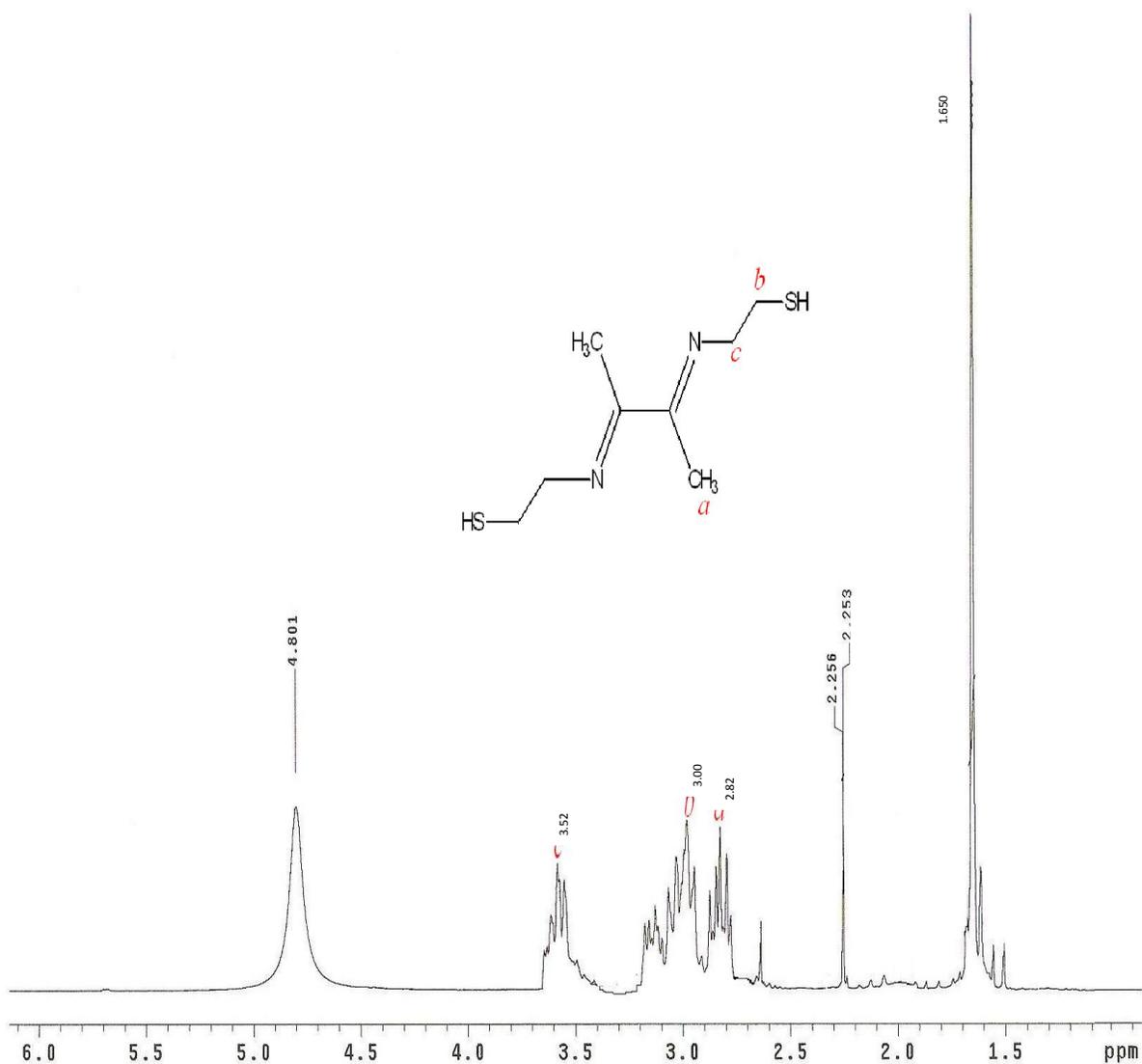


Figura V.19. ^1H -RMN 300MHz. del compuesto **DD-DC/MS** en CH_3OD .

Los espectros de RMN de ^{13}C son similares a los obtenidos para los compuestos sintetizados por el método convencional. Los valores correspondientes a los análisis de masas y análisis elemental, pueden ser consultados en la parte experimental de este trabajo.

En el siguiente apartado se muestran los resultados de la evaluación de la eficiencia de inhibición de los compuestos sintetizados, mediante el uso de técnicas electroquímicas.

Primero se discutirán los resultados obtenidos al evaluar los compuestos sintetizados por síntesis convencional, seguida de los resultados obtenidos al evaluar los compuestos sintetizados por mecano-síntesis.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas al disolvente empleado para observar la aportación que este podría tener en los datos recabados observándose que el diluyente empleado (DMSO), aporta una mínima respuesta en los resultados obtenidos.

V.5. Evaluación electroquímica el compuesto *N, N'*-bis (etilamino)-2,3-butanodiimina (DD-DE).

En la figura V.20 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-DE** con agitación. En la gráfica se observa que al agregar las diferentes concentraciones, estas provocan un aumento en las corrientes de oxidación, sobrepasando el blanco.

El lo que respecta a la concentración de 100 ppm se puede observar que se presenta una disminución notable en las corrientes de reducción siendo la que mayor efecto de inhibición tiene.

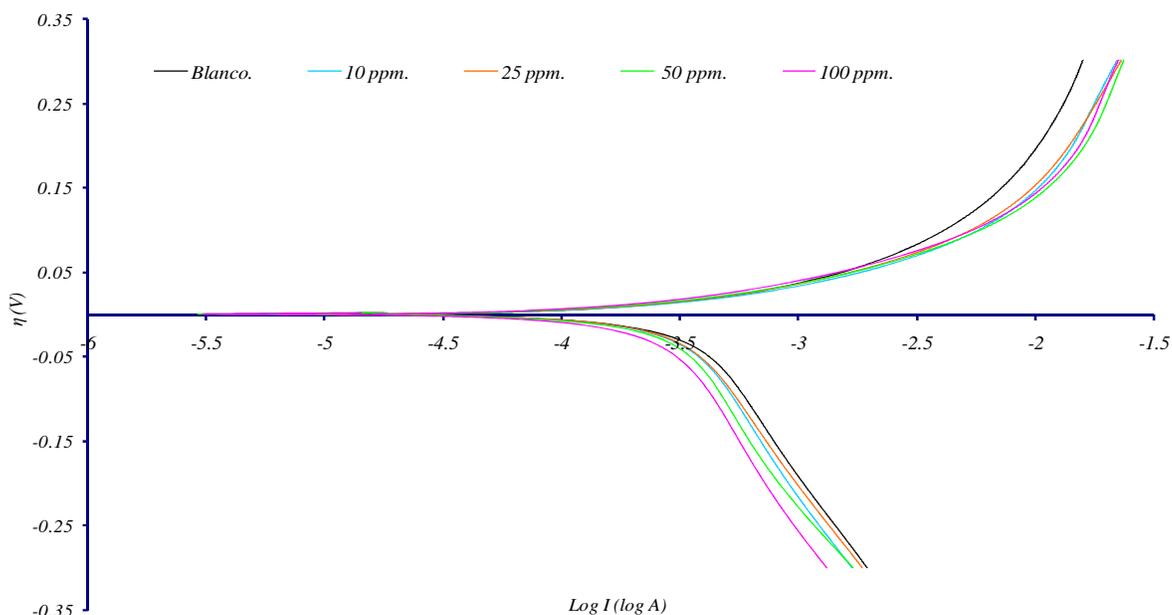


Figura V.20. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-DE** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs-1.

V.6. Evaluación electroquímica de la *N*, *N'*-bis (etilhidroxi)-2,3-butanodiimina (DD-DEt).

En la figura V.21 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-DEt**. En la gráfica se observa que la concentración de 10 ppm presenta una ligera disminución en las corrientes de oxidación respecto al blanco, en cuanto a las concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, estas muestran un aumento en las corrientes de oxidación. El efecto observado en la parte catódica indica una ligera disminución en las corrientes de reducción para todas las concentraciones, aunque estas aumentan y se vuelven similares al blanco, para sobrepotenciales mayores a -250 mV.

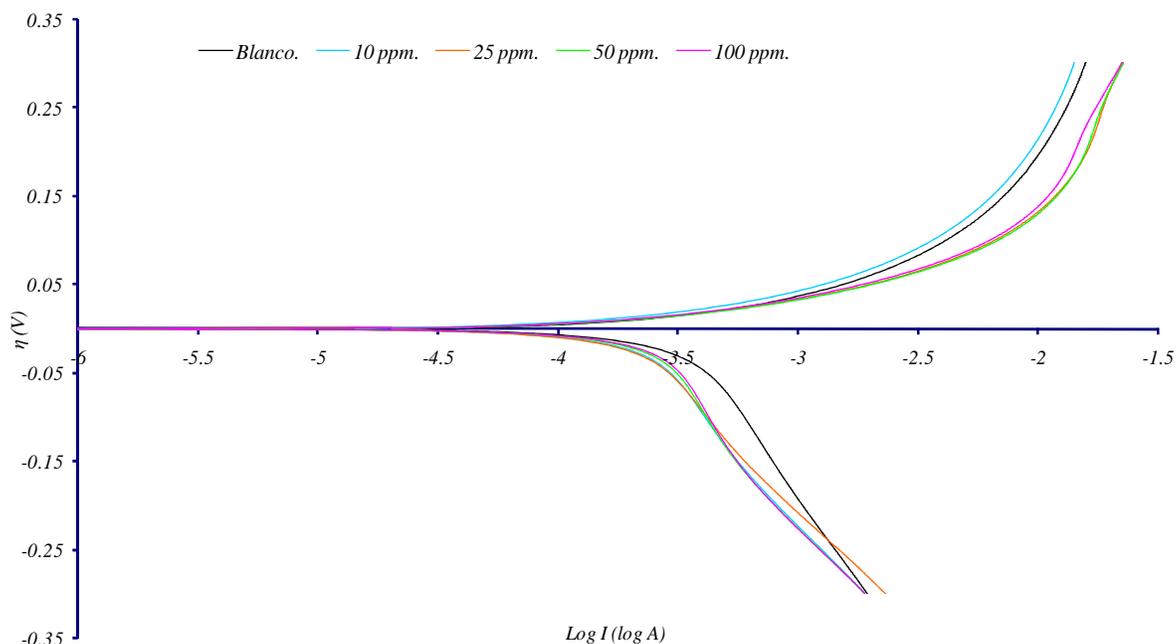


Figura V.21. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-DEt** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs-1.

V.7. Evaluación electroquímica de la *N, N'*-bis (etiltenil)-2,3-butanodiimina (**DD-DC**).

La figura V.22 muestra las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-DC**. En la cual se observa que la concentración no causa ningún efecto, todas muestran un ligero aumento de las corrientes de oxidación respecto al blanco a partir de 100 mV aproximadamente, aunque a sobrepotenciales menores a éste se presenta un efecto de inhibición.

Por otro lado se observa en la parte catódica que al ir incrementando la concentración se tiene una ligera disminución en las corrientes de reducción siendo la concentración de 100 ppm la que mayor eficiencia presenta.

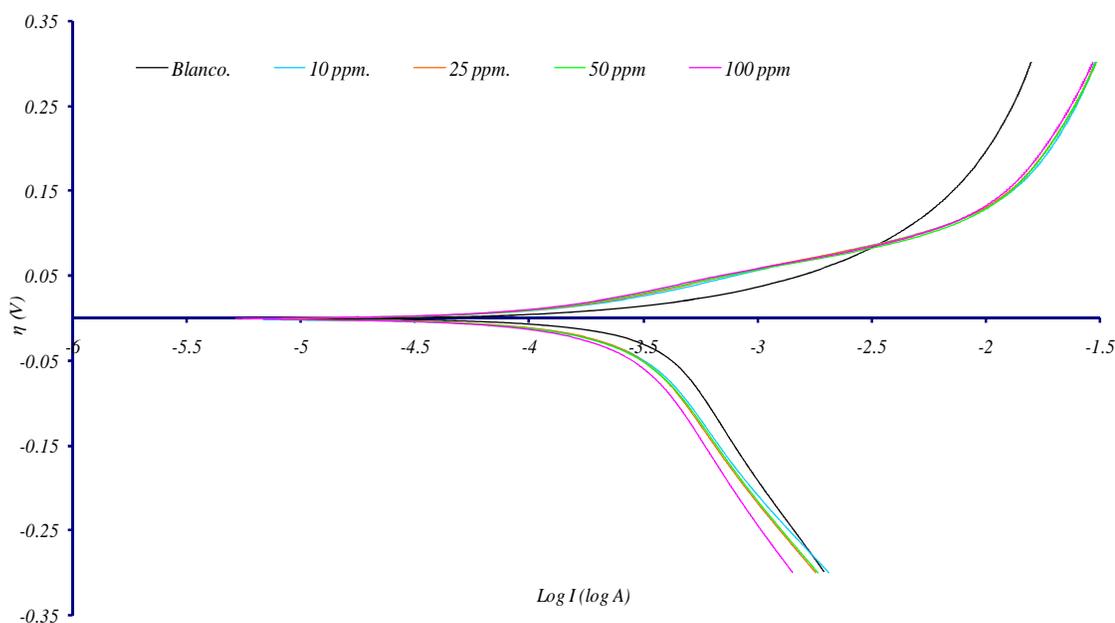


Figura V.22. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-DC** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs⁻¹.

V.8. Evaluación electroquímica del compuesto *N, N'*-bis (etilamino-1,2-etanodiimina (**DD-GE**)).

En la figura V.23, se muestran las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-GE**. En la cual se observa que al irse incrementando la concentración ésta no muestra ningún cambio, aumentando la corriente de oxidación, sin embargo a 100 ppm se observa una disminución notable en las corrientes de oxidación respecto al blanco y probablemente un cambio en el meca-

nismo de reacción ya que se presentan dos cambios de pendiente. Para la parte catódica, las corrientes de reducción son muy similares al blanco, por lo que se puede decir que no hay cambio en la cinética de esta reacción.

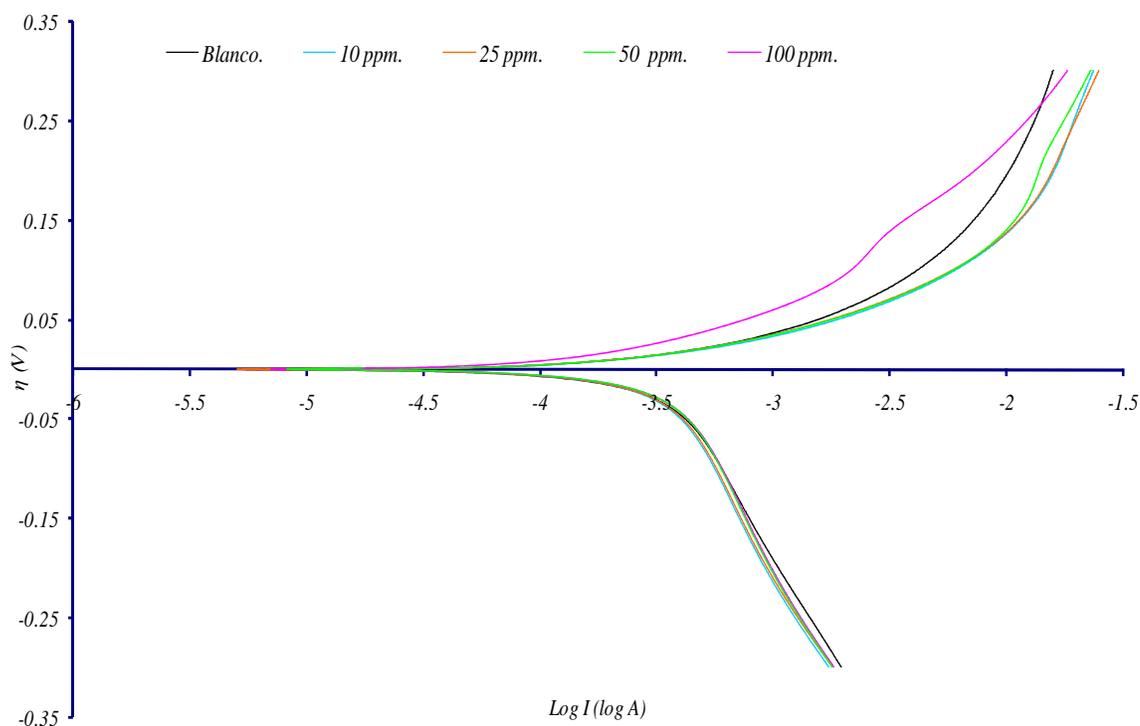


Figura V.23. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACETM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-GE** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs⁻¹.

V.9. Evaluación electroquímica de la *N, N'*-bis (etilhidroxi-1,2-etanodiimina) (**DD-GEt**).

En la figura V.24, se observan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-GEt**. En la gráfica se aprecia que todas muestran un ligero aumento de las corrientes de oxidación respecto al

blanco. Por otro lado, en la parte catódica, se observa que al ir incrementando la concentración no hay efecto en las corrientes, sin embargo todas las curvas presentan corrientes mayores que el blanco, indicando que la presencia del compuesto favorece la reacción de reducción.

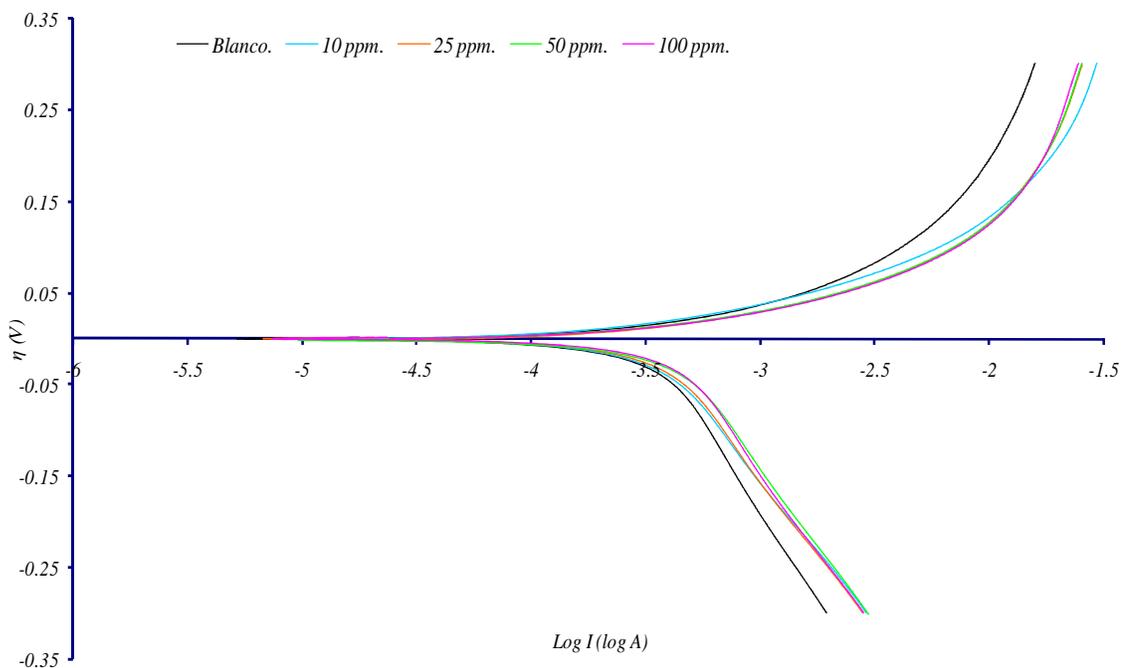


Figura V.24. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACETM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-GET** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .

V.10. Evaluación electroquímica de la *N, N'*-bis (etiltilenil)-1,2-etanodiimina (**DD-GC**).

La figura siguiente muestra las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-GC**. En la cual se observa que la concentración no causa ningún efecto, todas muestran un ligero aumento de las co-

rrientes de oxidación respecto al blanco, este compuesto muestra un efecto de inhibición abajo de 100 mV de sobrepotencial, aproximadamente. Por otro lado, en la parte catódica, se observa que al ir incrementando la concentración se tiene una ligera disminución en las corrientes de reducción a sobrepotenciales menores de -100 mV, pero posterior a ello son muy similares al blanco.

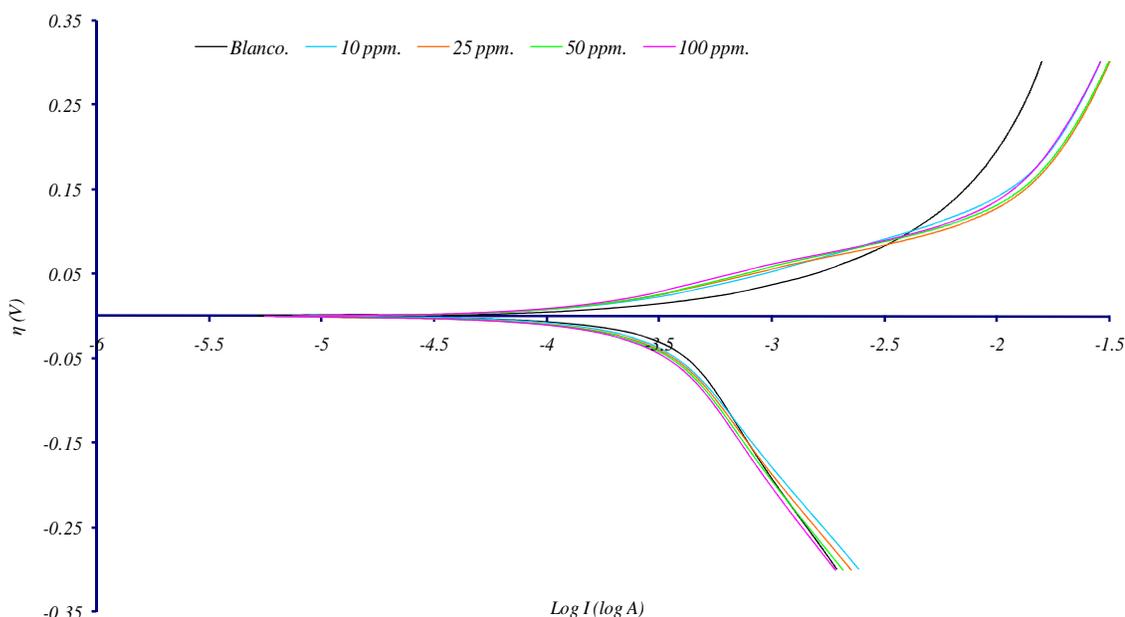


Figura V.25 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-GC** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .

V.11. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados sintetizados por síntesis convencional.

Con el fin de hacer el análisis más cuantitativo, se obtuvieron los parámetros de potencial de corrosión, resistencia a la polarización, pendientes de Tafel tanto anódica como catódica y el porcentaje de eficiencia (E_{CORR} , R_p , b_a , b_c , i_{CORR} y %E) para el sistema

en presencia de los diferentes compuestos. Dichos parámetros se obtuvieron a partir de las curvas de Tafel y de polarización lineal. Los cálculos realizados para la obtención de los datos pueden ser consultados en el apéndice A.

En la tabla V.1, se observan los valores obtenidos para el sistema en presencia de las distintas concentraciones (10, 25, 50 y 100 ppm), de los diferentes compuestos evaluados. Los valores del potencial de corrosión, muestran cambios significativos para los compuestos **DD-GC** y **DD-DC** comparados con los del blanco, siendo más anódicos que éste último; mientras que los compuestos **DD-GE**, **DD-GEt** y **DD-DE** no representan cambios significativos. Por otro lado el compuesto **DD-DEt**, presenta valores de E_{corr} más catódicos, aunque no muestran gran variación conforme se incrementa la concentración.

En el caso de la resistencia a la polarización para el sistema en presencia de los compuestos **DD-GE** y **DD-GEt**, no presentan un aumento, sino más bien una ligera disminución y más en el caso del compuesto **DD-GEt**, que parece activar el sistema conforme aumenta la concentración. Los demás compuestos muestran un aumento en las R_p indicando un cambio en las condiciones superficiales que permiten disminuir la velocidad de corrosión, siendo mayor para el compuesto **DD-DC**.

Si se hace la comparación de los valores de las pendientes anódicas, en la tabla V.1, con respecto al blanco, se observa que prácticamente todos los compuestos modifican la pendiente anódica del blanco para hacer la transferencia electrónica más rápida, excepto para el compuesto **DD-GE**, en el cual no se ve modificada la pendiente. Lo anterior indica, junto con el aumento de la R_p , que los procesos de adsorción probablemente tienen una influencia sobre el proceso de oxidación provocando una mayor transferencia de carga.

Por otro lado las pendientes catódicas, muestran en general una disminución respecto al blanco, siendo más marcada para el compuesto **DD-DC**, lo cual podría estar muy relacionado con los procesos de adsorción y el aumento en la transferencia de carga

para formar productos de corrosión menos activos en la superficie, que se corrobora con la disminución en las corrientes de corrosión.

Tomando en cuenta lo anterior, se evaluó la corriente de corrosión de dos maneras: considerando la Ley de Ohm (esto es utilizando únicamente la resistencia de polarización y un sobrepotencial de 0.02 V) y con las pendientes de Tafel. Lo anterior con el fin de observar el efecto que tiene la consideración de la cinética de los procesos anódicos y catódicos sobre la estimación de las corrientes de corrosión.

Cuando se hace el cálculo de la corriente de corrosión a través de la resistencia de polarización, se observa que el sistema presenta valores del mismo orden de magnitud en presencia de cualquiera de los compuestos. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que dado que no hay una gran variación en los potenciales de corrosión, el proceso de corrosión no se ve muy afectado en sus inicios, por lo que se hace necesario considerar la cinética de los procesos tanto de oxidación como de reducción.

En el caso del cálculo de la corriente de corrosión con las pendientes de Tafel, el compuesto **DD-DEt** presenta los valores menores; mientras que los compuestos **DD-GC** y **DD-GEt** el sistema presenta los valores mayores de corriente de corrosión.

Ahora si se observa el porcentaje de eficiencia de los diferentes compuestos, se tiene que los compuestos **DD-DE** y **DD-GC**, en presencia de 100 ppm presentan una eficiencia del 27%, al igual que el compuesto **DD-DEt** a una concentración de 25 ppm, mientras que los compuestos **DD-GE** y **DD-GEt** no actúan como inhibidores de corrosión, al menos en las primeras etapas del proceso de corrosión sino al contrario, favorecen el aumento en ambas partes anódica y catódica. Por último el compuesto **DD-DC** presenta eficiencias superiores a 29% en todas las concentraciones utilizadas aunque no sobrepasa el 40%.

Tabla V.1. Valores de los diferentes compuestos sintetizados por ambos metodos a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm de los siguientes parámetros: E_{corr} , R_p , ba , bc , i_{corr} y %E.

Compuesto.	Concentración. (ppm)	E_{corr} (V)	R_p ($\Omega *cm^2$)	ba V/Dec	bc V/Dec	$i_{corr}^{R_p}$ (A)	i_{corr} (A)	%E
Blanco	-	-0.5799	60	0.081	-0.326	3.34E-04	7.84E-04	
DD - DE	10	-0.5794	65	0.063	-0.357	3.10E-04	5.17E-04	7
	25	-0.5827	63	0.059	-0.263	3.16E-04	5.22E-04	5
	50	-0.5797	68	0.060	-0.325	2.94E-04	4.68E-04	12
	100	-0.5804	83	0.047	-0.160	2.42E-04	3.45E-04	27
DD - DEt	10	-0.6177	79	0.070	-0.354	2.54E-04	4.84E-04	24
	25	-0.6233	82	0.048	-0.271	2.44E-04	3.09E-04	27
	50	-0.6180	72	0.054	-0.375	2.79E-04	3.79E-04	16
	100	-0.6158	68	0.049	-0.229	2.93E-04	3.92E-04	12
DD - DC	10	-0.5577	85	0.063	-0.148	2.36E-04	5.63E-04	29
	25	-0.5629	86	0.059	-0.108	2.34E-04	6.63E-04	30
	50	-0.5403	88	0.055	-0.109	2.27E-04	5.55E-04	32
	100	-0.5415	98	0.057	-0.102	2.04E-04	5.80E-04	39
DD - GE	10	-0.5836	60	0.071	-0.348	3.34E-04	4.26E-04	--
	25	-0.5810	59	0.054	-0.156	3.41E-04	6.02E-04	--
	50	-0.5836	60	0.071	-0.348	3.34E-04	6.43E-04	--
	100	-0.5786	56	0.089	-0.167	3.56E-04	1.47E-03	--
DD - GEt	10	-0.6001	59	0.066	-0.282	3.42E-04	6.39E-04	--
	25	-0.5971	55	0.046	-0.142	3.66E-04	5.34E-04	--
	50	-0.5937	47	0.071	-0.307	4.30E-04	8.56E-04	--
	100	-0.5936	47	0.064	-0.320	4.25E-04	7.40E-04	--
DD - GC	10	-0.5655	73	0.085	-0.265	2.73E-04	7.37E-04	18
	25	-0.5544	74	0.051	-0.087	2.70E-04	7.27E-04	19
	50	-0.5492	77	0.067	-0.129	2.59E-04	7.96E-04	22
	100	-0.5420	82	0.064	-0.104	2.44E-04	8.92E-04	27
DD-DC/MS	10	-0.5745	127	0.079	-0.407	1.57E-04	3.34E-04	53
	25	-0.5798	112	0.075	-0.386	1.79E-04	3.62E-04	47
	50	-0.5867	101	0.067	-0.339	1.99E-04	3.62E-04	41
	100	-0.5939	105	0.068	-0.385	1.90E-04	3.40E-04	43

Una vez discutidos los resultados de la evaluación electroquímica de los compuestos sintetizados por química convencional y determinado que el compuesto **DD-DC** presenta los mejores valores de eficiencia de inhibición, se realizó la evaluación de este compuesto sintetizado por mecano-síntesis.

V.12. Evaluación electroquímica la *N, N'*-bis (etiltenil)-2,3-butanodiimina (**DD-DC/MS**).

En la figura V.26 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto **DD-DC/MS**.

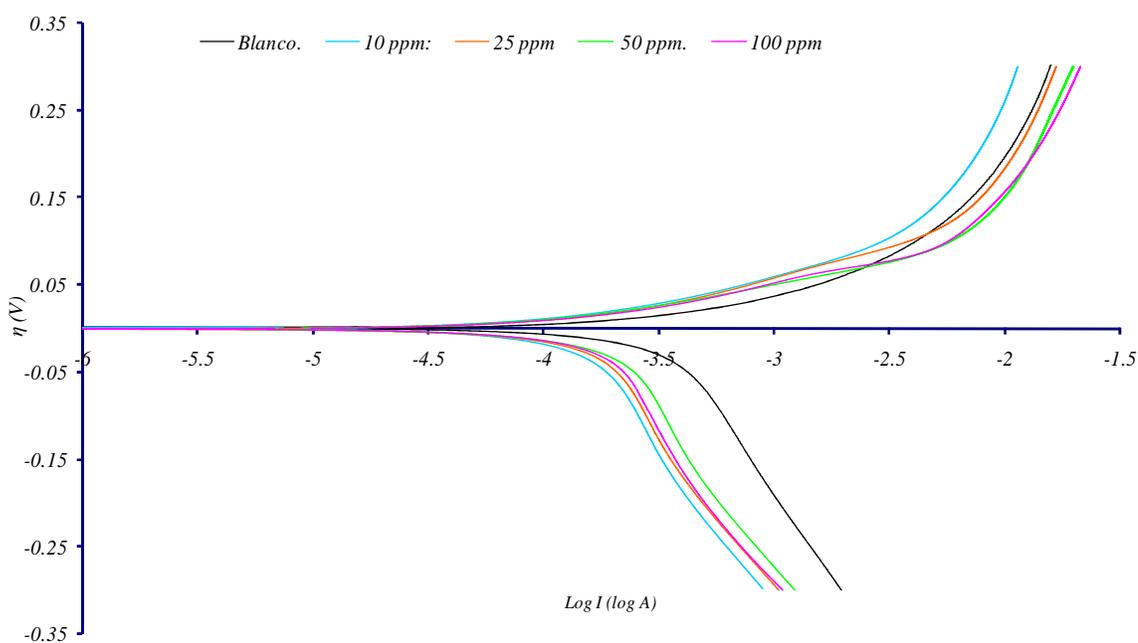


Figura V.26. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de **DD-DC/MS** con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .

En la cual se observa que para una concentración de 10 ppm presenta una disminución en las corrientes de oxidación, sin embargo, a partir de sobrepotenciales mayores a 0.08 y 0.15, aparece la activación de la reacción de oxidación para las concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, presentado valores de corrientes mayores que el blanco.

Hacia la parte catódica se observa que todas las concentraciones presentan una disminución de las corrientes de reducción respecto al blanco, sin embargo, para la concentración de 10 ppm se tiene la mayor disminución.

V.13. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados por mecanosíntesis.

En la tabla V.1, también se muestran los parámetros de corrosión obtenidos para el compuesto **DD-DC/MS** a las diferentes concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm.

Al realizar el análisis de los parámetros de corrosión, se observa que los valores de potencial de corrosión de los compuestos, comparados con los del blanco, no muestran gran diferencia, indicando que el proceso inicial podría ser el mismo; aunque, por otro lado, la resistencia a la polarización en presencia de las diferentes concentraciones del compuesto sufre un aumento significativo, lo cual está relacionado a la acción del mismo sobre la superficie metálica disminuyendo la actividad de la superficie.

Las pendientes de Tafel en la parte anódica, muestran mucha similitud entre ellas, aunque ligeramente más bajas que la del blanco, lo cual podría estar relacionado con una mayor transferencia de carga ocasionada por los procesos adsorptivos que se ven favorecidos con la presencia del compuesto. Por otro lado, las pendientes catódicas para el compuesto **DD-DC/MS**, son muy similares que para el blanco, indicando que el proceso principal de la reacción de reducción no se ve modificado por la presencia del compuesto y que podría estar ligado a los procesos difusivos ya que los valores presentados son relativamente altos.

Al analizar la corriente de corrosión y hacer la comparación respecto al compuesto sintetizado por química convencional, tomando en cuenta las pendientes de Tafel se tiene que el compuesto **DD-DC/MS**, muestra mayor grado de inhibición ya que las corrientes de corrosión disminuyen más que el compuesto **DD-DC** respecto al blanco.

Por último, el porcentaje de eficiencia en el cual se observa que el compuesto **DD-DC/MS**, es el único que tiene arriba del 50 %, a una concentración de 10 ppm y baja conforme aumenta la concentración.

De acuerdo con los resultados anteriores, se observó que el compuesto que presenta mejores características de inhibición a la corrosión es el obtenido por mecanosíntesis (**DD-DC/MS**) a bajas concentraciones.

CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de investigación se logró sintetizar una familia de compuestos de tipo α -diiminas con terminaciones polares NH_2 , OH y SH , empleando dos técnicas distintas de síntesis:

1. A través de una reacción de condensación utilizando una ruta convencional de síntesis orgánica en ausencia y presencia de disolvente se obtuvieron seis compuestos de tipo α -diiminas las cuales fueron derivadas de los compuestos dicarbonílicos glioxal, biacetilo y de las aminas primarias etilendiamina, etanolamina y cisteamina.
2. A través de una reacción de condensación empleando una ruta denominada mecano-síntesis se obtuvieron dos α -diiminas derivadas de los compuestos dicarbonílicos glioxal, biacetilo y de la amina primaria cisteamina.
 - a) En la síntesis de las α -diiminas obtenidas en ausencia de disolvente, se observó que la reacción es muy exotérmica y que el empleo de disolvente no favorece la reacción.
 - b) En la síntesis de las α -diiminas obtenidas en presencia de disolvente se observó que el empleo de un disolvente polar como el metanol es necesario, así como el catalizador ácido y el agente secante, el tiempo de reacción para estos compuestos fue de 24 horas y se obtuvieron rendimientos bajos.
 - c) Las α -diiminas obtenidas por mecano-síntesis presentaron mejores rendimientos, que sus análogas obtenidas por síntesis convencional, con un tiempo de reacción de una hora y en ausencia de atmosfera inerte

En lo que respecta a la respuesta electroquímica de las α -diiminas utilizando la técnica de polarización potenciodinámica se observó que:

- a) De los compuestos sintetizados convencionalmente los que tienen terminaciones SH fueron los que mejor respuesta presentaron seguidos del compuesto **DD-DEt** y el **DD-DC**.
- b) El compuesto obtenido por mecano-síntesis fue el único que presentó una eficiencia mayor al 50% a bajas concentraciones.

Por lo que se concluye que la mecano-síntesis es una alternativa viable dado que se obtienen mejores rendimientos en periodos cortos de tiempo y sin atmosfera inerte comparados con la síntesis convencional, en lo que respecta a las pruebas electroquímicas también mostraron mejores características de inhibición a la corrosión que los compuestos sintetizados por métodos tradicionales.

El método de síntesis de los compuestos que se utilizaron como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos, lo cual se supone se deba a un diferente acomodo molecular. Sin embargo en este trabajo con el afán de comparar los resultados obtenidos por ambas técnicas, no se realizaron técnicas química más específicas por lo que se contemplara en actividades futuras, así como también tomar en consideración realizar la síntesis de una familia de moléculas polares NH_2 , OH y SH con compuestos aromáticos y evaluarlas electroquímicamente.

APÉNDICE A

CÁLCULO DE LOS PARAMETROS DE CORROSIÓN

Una de las técnicas electroquímicas empleadas para medir la resistencia que opone el material a ser corroído es la polarización lineal, que determina la resistencia de polarización (R_p). De acuerdo con la Ley de Ohm, mostrada en la ecuación 1:

$$E = R_p * I \quad (1)$$

Donde:

E = Potencial en volts.

I = Corriente en Amper.

R_p = Resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Sin embargo, otra forma sería a través de la ecuación de Stern-Geary :

$$\frac{i_{\text{corr}}}{\Delta I} = \frac{b_a * b_c}{(2.3) * (b_a + b_c) * R_p} \quad (1)$$

Donde:

ΔI = Variación de la corriente.

i_{corr} = Corriente de corrosión.

b_a = Pendiente de Tafel anódica.

2.3 = Factor de Tafel el cual surge de la conversión del logaritmo natural a logaritmo base diez.

b_c = Pendiente de Tafel catódica.

R_p = Resistencia a la polarización.

El cálculo de la corriente de corrosión puede variar cuando se considera únicamente la resistencia de polarización o cuando se consideran las pendientes anódica y catódica ya que esta se verá afectada en mayor o menor grado por la cinética del proceso de corrosión.

Si se divide la i_{corr} por unidad de área que para el caso del presente trabajo es 0.71256 m, se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es igual a la velocidad de corrosión, mostrada en la ecuación 2.

$$I_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} / \text{área} \quad (2)$$

A partir de la gráfica de E contra el log I mostrado en la figura A.1, se puede realizar el cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal, lo que se conoce como pendientes de Tafel, obteniéndose el valor del potencial de corrosión original de la muestra.

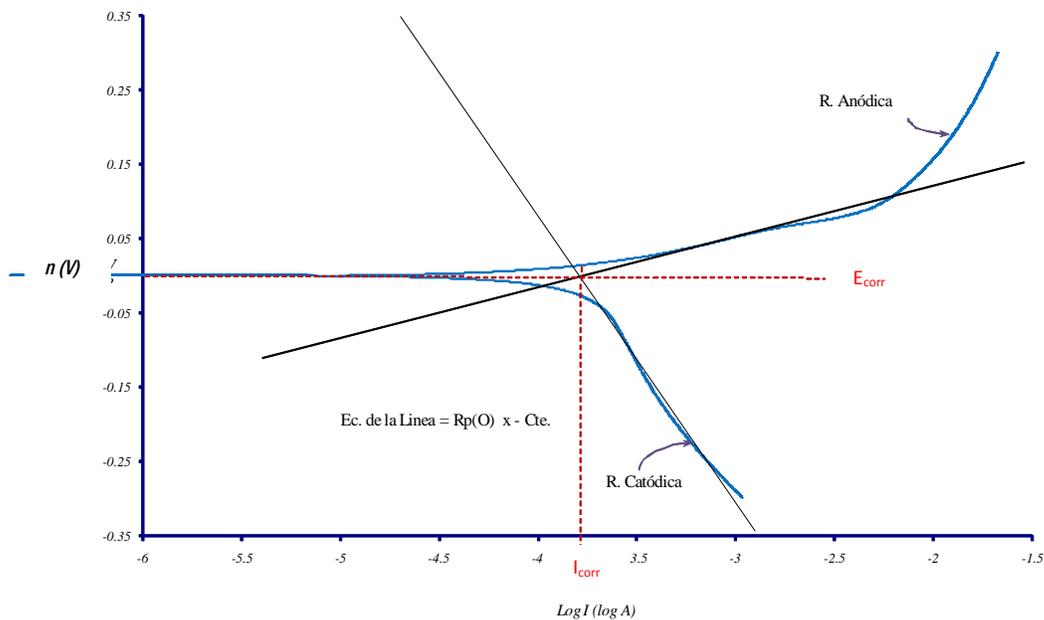


Figura A.1. Cálculo de la corriente de corrosión prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal.

El cálculo del porcentaje de eficiencia, ecuación 3, permite conocer si los compuestos orgánicos tienen o no un buen desempeño en la disminución de las velocidades de corrosión, para eso se necesita conocer las corrientes de corrosión del parámetro de comparación (Blanco) y de los compuestos evaluados.

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{I_{\text{corr(B)}} - I_{\text{corr(C)}}}{i_{\text{corr (B)}}} \quad (3)$$

Donde:

$I_{\text{corr(B)}}$ = Corriente de corrosión del blanco.

$I_{\text{corr(C)}}$ = Corriente de corrosión del compuesto.

APÉNDICE B

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS ORGÁNICA.

HEXANO (C₆H₁₄)	
MASA MOLECULAR	86.18g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido incoloro.
	Punto de ebullición: 69°C
PROPIEDADES	Punto de fusión: -95°C
FISICAS	Solubilidad en agua: Ninguna
	Densidad : 0.659 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	Tanto el líquido como el vapor son extremadamente inflamables. El hexano es fatal si es ingerido. Peligroso si se inhala. Causa irritación en la piel, en los ojos y en el tracto respiratorio. Afecta el sistema nervioso central y periférico. Los vapores pueden viajar a una fuente de ignición y regresar en llama. Puede generar mezclas explosivas con aire.
MARCA	Reproquifin.
DICLOROMETANO (CH₂Cl₂)	
MASA MOLECULAR	38.048 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido volátil, transparente e incoloro, con un olor suave parecido al éter
	Punto de ebullición:40°C
PROPIEDADES	Punto de fusión: -95.10°C
FISICAS	Solubilidad en agua: 1.3 g/100 ml a 20°C:
	Densidad : 1.312 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos y corrosivos. Reacciona violentamente con metales tales como aluminio, magnesio, sodio, potasio y litio, bases y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos.
MARCA	Reproquifin
METANOL (CH₃OH)	
MASA MOLECULAR	32.04 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Es un líquido ligero, incoloro, inflamable y tóxico.
	Punto de ebullición: 64.7 °C
PROPIEDADES	Punto de fusión: -96.17 °C
FISICAS	Solubilidad en agua: Totalmente miscible
	Densidad : 0.7918 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	A concentraciones elevadas el metanol puede causar dolor de cabeza, mareo, náusea, vómitos y muerte. Una exposición aguda puede causar ceguera o pérdida de la visión, ya que puede dañar seriamente el nervio óptico. Una exposición crónica puede ser causa de daños al hígado.
MARCA	Reproquifin

GLIOXAL (C₂H₂O₂)	
MASA MOLECULAR	58.0366 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido de incoloro a amarillo pálido.
	Punto de ebullición: 51°C
PROPIEDADES FISICAS	Punto de fusión: 15°C
	Solubilidad en agua: Soluble.
	Densidad: 1.27 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	El vapor es más denso que el aire. La sustancia puede incendiarse espontáneamente en contacto con el aire. La sustancia es un agente reductor fuerte y reacciona violentamente con oxidantes, agua, ácidos y bases fuerte, reacciona con aminas, amidas, aldehídos y materiales que contienen grupos hidroxilos.
MARCA	Aldrich.
BIA CETILO (CH₃COCOCH₃)	
MASA MOLECULAR	86.0902 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido entre verde y amarillo.
	Punto de ebullición: 88°C
PROPIEDADES FISICAS	Punto de fusión: -2.4°C
	Solubilidad en agua: miscible.
	Densidad: 0.985 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	El vapor es mas denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Por calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Condiciones que deben evitarse: Fuentes de calor e ignición.
MARCA	Aldrich.
ETILENDIAMINA (C₂H₅N₂)	
MASA MOLECULAR	60.098 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido higroscópico de incoloro a amarillo, de olor acre.
	Punto de ebullición: 117°C
PROPIEDADES FISICAS	Punto de fusión: 8.5°C
	Solubilidad en agua: miscible
	Densidad: 0.897 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	La sustancia se descompone al arder, produciendo humos tóxicos de óxidos de nitrógeno. La sustancia es moderadamente básica. Reacciona violentamente con compuestos orgánicos clorados, oxidantes fuertes y ácidos.
MARCA	Aldrich.
ETANOLAMINA (C₂H₇NO)	
MASA MOLECULAR	61.082 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Es un líquido ámbar transparente sin aroma
	Punto de ebullición: 170°C
PROPIEDADES FISICAS	Punto de fusión: 10°C
	Solubilidad en agua: Miscible.
	Densidad: 1.015 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. Provoca quemaduras.
MARCA	Aldrich.

CISTEAMINA (C₂H₇NS)	
MASA MOLECULAR	77.15 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Gránulos blancos con olor picante
	Punto de ebullición: No reportado
PROPIEDADES	Punto de fusión: 96°C
FISICAS	Solubilidad en agua: insoluble
	Densidad: 1.015 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	Nocivo por ingestión, por inhalación y en contacto con la piel, en caso de contacto con los ojos lavase con abundante agua.
MARCA	Aldrich.
PUREZA	95 %

APÉNDICE C

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REACTIVOS EMPLEADOS EN LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.

CLORURO DE SODIO (NaCl)	
MASA MOLECULAR	58.442 g mol ⁻¹
ESTADO FÍSICO	Incoloro; aunque parece blanco si son cristales finos o pulverizados.
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 1465°C
	Punto de fusión: 801 °C
	Solubilidad en agua: 35,9g por 100mL de agua.
	Densidad: 2.2 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUÍMICAS	Peligroso en grandes cantidades; su uso a largo plazo en cantidades normales puede traer problemas del sistema urinario.
MARCA	Reproquifin
ACIDO ACETICO (CH₃-COOH)	
MASA MOLECULAR	60.05 g mol ⁻¹
ESTADO FÍSICO	Líquido incoloro picante.
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 117°C
	Punto de fusión: 17°C
	Solubilidad en agua: miscible.
	Densidad: 1.05 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUÍMICAS	Vapores más densos que el aire. Pueden producirse mezclas explosivas con el aire. Mantener alejado de fuentes de ignición. En caso de incendio es posible la formación de gases de combustión o vapores peligrosos. En caso de incendio puede formarse: vapores de ácido acético.
MARCA	Reproquifin
ACETATO DE SODIO (CH₃COONa)	
MASA MOLECULAR	82.04 g mol ⁻¹
ESTADO FÍSICO	Polvo cristalino blanco.
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 337°C
	Punto de fusión: 10°C
	Solubilidad en agua: 47 g/ 100 ml.
	Densidad: No aplicable.
PROPIEDADES QUÍMICAS	Es posible la exposición de polvo si se encuentra mezclada con el aire en forma pulverulenta o granular. La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 120°C o en contacto con ácidos fuertes produciendo ácido acético. La solución en agua es moderadamente básica...
MARCA	Reproquifin

DIMETILSULFOXIDO (CH₃SOCH₃)	
MASA MOLECULAR	78.10 g mol ⁻¹
ESTADO FISICO	Líquido orgánico sin color
	Punto de ebullición: 189 °C
PROPIEDADES	Punto de fusión: 18.5 °C
FISICAS	Solubilidad en agua: miscible.
	Densidad: 1.1014 g cm ⁻³
PROPIEDADES QUIMICAS	El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. La sustancia se descompone al calentar intensamente por encima de 150°C o al arder, produciendo humos tóxicos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, tales como percloratos. .
MARCA	J.T. Baker

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Uhlig. Uhlig's. *Corrosion Handbook*. John Wiley & Sons, Londres, **2000**.
2. R. Orozco Cruz; E.A. Martínez Martínez; R. Galván Martínez; *La Ciencia y el hombre*. **2007**, Vol. 20, No 2.
3. Consulta en red: "Siniestro de Erika" Dirección: www.iopcfund.org/ds. **2001**.
4. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Trainsnel, J.C. Hornez. *Corros. Sci* 41 **1999**, 789-803.
5. P.R. Roberger. *Corrosion Engineering Principles and Practice*. Mc Graw-Hill. **2008**.
6. Consulta en red: NACE. Dirección: <http://www.nace.org/>.
7. A Leyensetter, G Wurtemberger, C. Sáenz de Magarola. *Tecnología para Oficios Metalúrgicos*. Editorial Reverte. Barcelona, España. **1990**, 185-186.
8. P. Molera Sola. *Metales resistentes a la corrosión*. Marcombo Boixareu Editores, Barcelona España, **1990**.
9. L. Bilurbina Alter, F. Liesa Mestres, J.I. Iribarren Laco. *Corrosión y protección*. Ediciones UPC. **2003**.
10. H. H. Uhlig. *Corrosión y control de corrosión*, Urmo, S.A. de Ediciones **1985**.
11. V. E. Reyes Cruz, I. Navarrete Ramirez. *Apuntes de Corrosión y Degradación*. Plataforma Virtual. **2006**.
12. V.S. Sastri. *Corrosión Inhibitors. Principles and Applications*. John Wiley and sons. **1998**.

13. M.G. Fontana, N.D. Green. *Corrosión Engineering*, Mc Graw-Hill. **1978**.
14. Consulta en red: “Inhibitors for the petroleum industry” Dirección: www.intercorr.com/inhibitors.html.
15. L. Bilurbina Alter, F. L. Mestres. J. I. Iribarren. *Corrosión y protección*, 1^a edición. UPC: Barcelona, **2003**.
16. P. Molera Solà, M. J. Anglada Gomila, W. D. Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté **1996**.
17. G. Van Koten, K. Vrieze, *Advances in Organometallic Chemistry*. Vol. 21. **1982**.
18. K. Martin. Beyer, H. Clausen-Schaumann. *Chemical Reviews*. **2005**, Vol. 105, No.8.
19. J. Cruz, E. García-Ochoa, y M. Castro. *Journal of the Electrochemical Society*. 150, **2003**, B26-B35.
20. M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi. *Acta, Electrochemical*. **2007**. 52, 3680-3685.
21. J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca y E. Garcia-Ochoa. *Journal of the Electrochemical Chemistry*. **2004**, 556, 111.
22. R. L. Camacho Mendoza. “*Estudio teórico de α - diiminas sustituidas y su interacción metal-ligante con superficies metálicas de hierro*”, Tesis de Maestría, UA-EH, **2007**.
23. R. A. Vazquez Garcia. “ *α -Diiminas quirales: reacciones de cicloadición y formación de complejos de paládio (II) con actividad anticancerígena*”, Tesis Doctoral, BUAP, **2002**.

24. H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* Volumen 117, Issue 2, Pag. 694-701. **1984.**
25. K. N. Mehrotra, G. Singh, *Synthesis.* 1001. **1980.**
26. .S. Roland, P. Mangeney, *Eur. Journal of. Organometallic Chemistry.* 611. **2000.**
27. C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Blbdyrev. *The Science and Technology of Mechanical Alloying, Meterials Science and Engineering, USA and Russia,* 151-158. **2001.**
28. Y. Muranata, K. Noriyuky, K. J. Koichi. *Organometallic Chemistry.* 66, 7235. **2001.**
29. V. P. Baleman J, Wiench, P. Market, K.P. Vitalij. *Mechanically Induced Solid-State Geneation of Phosphorus Elides and the Solvent-Free Witting Reaction, J. Am. Chem. Soc.,* 6244-6245. **2002.**
30. J. Huang, A. James, J. Moore, H. Acquaye, R.B. Kaner. *Mechanochemical Route to Conducting Polymer Polyaniline, Macromolecules.* **2004.**
31. Z. Zhang, Guan-Wu, Chun-Bao Miao, Ya-Wei Dong, Ye-bing Shen. *Solid-state Radical Reactions of 1,3-cyclohexanediones with in Situ Generated Imines Mediated by Manganesen (III) Acetate Under Mechanical Milling Conditions, Chem. Commun.* 1832-1833. **2004.**
32. M. A. Veloz Rodríguez. “*Mecanismos de corrosión de acero al carbón en una solución amortiguadora de ácido acético, cloruros y H₂S*”, Tesis Doctoral, UAMI, **2003.**