



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADEMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

“Mecanosíntesis y caracterización de α -diiminas y α -cetoiminas quirales como inhibidores de corrosión”

TESIS

Que para obtener el título de
Licenciado en Ingeniería en Ciencia de los Materiales

Presenta:

Fernando Zamora Soto

Directores

Dr. Oscar Coreño Alonso
Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

Pachuca Hidalgo, 2009.

DEDICATORIAS

A Dios por la vida misma y por permitirme concluir una etapa más en mi vida.

A tí, mi princesa Fer, por llegar en el momento preciso, por alegrar e iluminar mi vida y por ser un impulso para seguir adelante en cada momento que recuerdo tu hermosa sonrisa.

A Alejandra por ser mi compañera y cómplice de vida. Gracias por tú apoyo

A mi madre Ofelia, gracias por estar siempre conmigo y brindarme tu apoyo constante e incondicional, eres uno de los pilares de mi vida.

A mi padre y hermanos, gracias por su apoyo, sin ustedes el camino hubiera sido aún más difícil.

A todas las personas Oscar, Rosa, etc; que estuvieron apoyándome en cada momento para concluir esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Doctor Oscar Coreño Alonso y doctora Rosa Ángeles Vázquez García, les agradezco por ser mis amigos y guías en la elaboración de esta tesis.

A la doctora Isabel Reyes Valderrama, a la doctora Aurora Veloz Rodríguez, al doctor Juan Coreño Alonso, en ustedes siempre encontré la respuesta que buscaba, nunca me defraudaron, se los agradezco.

A los doctores Ana María Herrera, Juan Coreño, Oscar Coreño, Víctor Reyes, Isabel Reyes, Aurora Veloz, Rosa A. Vázquez, por la revisión de este trabajo.

A todos mis profesores, gracias por compartir conmigo gran parte de su experiencia.

A mis compañeros, con los cuales pase muchos momentos para recordar.

Al PROMEP (proyecto UAEHGO-PTC-293) y CONACYT-22889, por la beca otorgada para este proyecto de tesis

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

RESUMEN.....	i
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO I.	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES.....	6
I. 1 CORROSIÓN.....	6
I.1.1. Clasificación de la corrosión.....	7
I.1.1.2. Corrosión localizada.....	8
a) Corrosión localizada macroscópica.....	8
1) <i>Corrosión galvánica o bimetálica.....</i>	<i>8</i>
2) <i>Corrosión por erosión.....</i>	<i>9</i>
3) <i>Corrosión por socavado.....</i>	<i>9</i>
4) <i>Corrosión por picadura.....</i>	<i>9</i>
5) <i>Corrosión por exfoliación y lixiviación selectiva.....</i>	<i>10</i>
b) Corrosión localizada microscópica.....	10
1) <i>Corrosión intergranular o intercrystalina.....</i>	<i>10</i>
2) <i>Corrosión de fractura por esfuerzos.....</i>	<i>10</i>
3) <i>Corrosión por fatiga.....</i>	<i>11</i>
4) <i>Corrosión por fragilización de hidrógeno.....</i>	<i>11</i>
5) <i>Corrosión microbiológica.....</i>	<i>12</i>
I.1.2. Métodos comunes para la prevención de la corrosión.....	12
I.1.3. Agentes corrosivos en los fluidos transportados en ductos.....	13
I. 2. INHIBIDORES.....	13
I.2.1. Clasificación de Inhibidores.....	15
I.2.1.1. <i>Inhibidores Orgánicos.....</i>	<i>16</i>
I.2.1.2. <i>Inhibidores inorgánicos.....</i>	<i>19</i>
I.2.2. Características de los inhibidores de corrosión.....	19
I.2.3. Selección de inhibidores de corrosión.....	19

I. 3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	20
Ley de Tafel.....	20
Ecuación de Butler-Volmer.....	22
I.3.1. Estudios de inhibición de la corrosión.....	23
I. 1. α-DIIMINAS.....	25
I.4.1. Síntesis de sistemas 1,4-diaza-1,3-butadieno (R-DAB).....	25
I.4.2. Sustitución en la esfera de coordinación de un metal.....	26
I.4.3. Reacciones de condensación térmica de los compuestos dicarbonílicos aromáticos 1,2-difeniletanodiona, 2,2'-bipiridilo y 2,2'-bifurilo, con la amina quiral (S)-(-)- α -metibencilamina.....	28
I.4.5. Catálisis ácida en presencia de un agente secante.....	30
I.4.6. Reacción en ausencia de disolvente.....	31
I. 5. MECANOQUÍMICA.....	32
I.5.1. Síntesis de productos imínicos a través de la técnica de Mecanosíntesis.....	34
CAPÍTULO II	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	36
II.1. REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIALES.....	36
II.1.1. Reactivos empleados en la mecanosíntesis	36
II.1.2. Reactivos empleados en la evaluación electroquímica.....	37
II.2. EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.....	37
a) Equipo utilizado en la Mecanosíntesis.....	37
b) Equipo utilizado en la caracterización química	38
c) Equipos utilizados en la evaluación electroquímica.....	38
II. 3. METODOLOGÍA.....	39
II.3.1. Mecanosíntesis de α -diiminas y α -cetoiminas aromáticas quirales.....	40
<i>Procedimiento general:</i>	40
<i>Caracterización:</i>	41
Datos espectroscópicos y analíticos del producto CIB.....	41

Datos espectroscópicos y analíticos del producto DDF.....	41
Datos espectroscópicos y analíticos del producto CIP.....	42
Datos espectroscópicos y analíticos del producto DDP.....	43
II.3.2. Evaluación Electroquímica.....	44
<i>Procedimiento de evaluación</i>	45
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
III.1. MECANOSÍNTESIS DE α-DIIMINAS	47
III.1.2. Mecanosíntesis de la NI, N2-bis[(S)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-piridil) etanodiimina y la 2-[(S)-(-)-(1-feniletilimino)-1,2-di(2-piridil)]-1-etanona.....	50
III.1.3. Mecanosíntesis de la NI, N2-bis[(S)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-furil) etanodiimina.....	53
III. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS	56
III. 2 .1. Evaluación electroquímica del compuesto CIB.....	56
III.2. 2. Evaluación electroquímica del compuesto DDF.....	57
III. 2. 3. Evaluación electroquímica del compuesto CIP.....	58
III. 2. 4. Evaluación electroquímica del compuesto DDP.....	59
III. 2. 5. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados.....	60
CONCLUSIONES	63
TRABAJOS FUTUROS	64
BIBLIOGRAFIA	65

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figuras

Figura 1.1 Esquema de una celda típica de tres electrodos.....	6
Figura 1.2. Diagrama de clasificación de la corrosión de acuerdo a su forma o al medio.....	8
Figura I. 3. Representación esquemática del proceso de ampollamiento por hidrógeno.....	11
Figura I.4. Mecanismo general de inhibición a la corrosión por una molécula de imidazolina amídica sobre una superficie metálica.....	18
Figura I. 5. Gráfica de la recta de Tafel.....	21
Figura I. 6: Curva de Tafel.....	21
Figura I. 7. Estructura molecular de las 1-(2-hidroxietil)-2-alkil-imidazolinas 1a-7a y sus correspondientes precursores amídicos 1b-7b	23
Figura 1. 8. Esquema de reacción de metilgloxal con aminas primarias voluminosas.....	25
Figura I. 9. Síntesis de <i>N, N'</i> -bisaril-2,3-butanodiiminas <i>in situ</i> con hexacarbonilmolibdeno.....	26
Figura I. 10. Síntesis de complejos metálicos derivados de la fenantrenquinona.....	27
Figura I.11. Productos de la reacción térmica a 75 °C de la 1,2-difeniletanodiona con la amina primaria quiral (<i>S</i>)-(-)- α -metibencilamina.....	28
Figura 1. 12. Productos de la reacción térmica a 75 °C del 2,2'-bipiridilo con la amina primaria quiral (<i>S</i>)-(-)- α -metibencilamina.....	29
Figura 1. 13. Productos de la reacción térmica a 75 °C del 2,2'-bifurilo con la amina primaria quiral (<i>S</i>)-(-)- α -metibencilamina.....	29
Figura I. 14. Aminas primarias ópticamente puras.....	30
Figura I.15. Síntesis de <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis[(<i>R</i>)-(+)-1-feniletil]-1,2-etanodiimina 6 y de la <i>N</i> 1, <i>N</i> 2-bis[(<i>R</i>)-(+)-1-feniletil]-2,3-butanodiimina 7	30
Figura I. 16. Reacción de adición competitiva en ausencia de un agente secante.....	31
Figura I. 17. Síntesis de α -diiminas aromáticas en ausencia de disolvente.....	31
Figura I. 18. Mecanosíntesis de oligoiminas a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas.....	35

Figura I. 19. Estructuras propuesta para las moléculas (DD-DC/MS), y (DD-GC/MS).....	35
Figura II.1. SPEX 800D con doble mezcladora.....	38
Figura II.2. Contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado.....	38
Figura II. 3. Diagrama de flujo de la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica.....	39
Figura II. 4. Esquema general de las reacciones de condensación para la síntesis de α -diiminas y α -cetoiminas.....	40
Figura II. 5. Arreglo experimental.....	42
Figura III. 1. Espectro de ^1H -RMN del compuesto CIB.....	49
Figura III. 2. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto CIB.....	50
Figura III. 3. Espectro de ^1H -RMN del compuesto CIP Y DDP.....	52
Figura III. 4. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto DDP Y CIP.....	53
Figura III. 5. Espectro de ^1H -RMN del compuesto DDF.....	55
Figura III. 6. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto DDF.....	55
Figura III. 7. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIB a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mVs^{-1}	57
Figura III. 8. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDF a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s	58
Figura III. 9. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIP a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s	59
Figura III. 10. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDP a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s	60

Tablas

Tabla I.1. Inhibidores de la corrosión utilizados en las diferentes etapas de refinación de petróleo.....	14
Tabla I. 2. Nombre y fórmula general de los inhibidores más empleados en la industria del petróleo.....	17
Tabla II.1. Claves, nombres y formulas de los compuestos evaluados en este trabajo.....	44
Tabla.III. 1. Valores de los diferentes compuestos 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.....	61

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta la síntesis por vía mecánica de una familia de moléculas quirales aromáticas denominadas α -cetoiminas y α -diiminas, la reacción se llevó a cabo en un molino Spex 8000D de alta energía, en periodos de tiempo de 5 minutos. Las materias primas utilizadas fueron la amina primaria quiral (S)-(-)- α -metilbencilamina que se hizo reaccionar con los compuestos dicarbonílicos aromáticos 2,2'-bifurilo, 1,2-difeniletanodiona (bencilo) y 2,2'-bipiridilo. Para el caso del 2,2'-bifurilo se obtuvo como producto de reacción la α -diimina **N, N'-bis[(S)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-furil)-1,2-etanodiimina**. En cuanto al 2,2'-bipiridilo los resultados muestran que se generó tanto el producto de la mono como el de la doble condensación, obteniendo de esta forma la α -cetoimina **2-[(S)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-di(2-piridil)-1-etanona** y la α -diimina **N, N'-bis[(S)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-piridil)-1,2-etanodiimina**. Finalmente, para el bencilo solo se obtuvo el producto monocondensado, la α -cetoimina **2-(S)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-difenil-1-etanona**. Los compuestos aislados fueron caracterizados por técnicas químicas de FT-IR, $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ y análisis elemental. Posteriormente se determinó el desempeño de los compuestos obtenidos, 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.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas que afectan el desempeño, seguridad e integridad de los metales, por ello entendemos todos los recursos destinados al estudio y prevención de la misma.¹ Éste fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes; la degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos y mantenimientos costosos.² Este problema genera un movimiento anual de miles de millones de dólares, se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados; solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año, se pierden dos y media por corrosión.² A nivel mundial esta problemática se ha controlado a través del sobrediseño de materiales, desarrollo de nuevos materiales para determinados ambientes agresivos, nuevos recubrimientos y pinturas, se mejoran los diseños de las estructuras y se sintetizan nuevos productos químicos que actúen como mejores inhibidores de corrosión en ambientes específicos. Así mismo, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.^{1, 2, 8}

En México, la industria petrolera presenta las problemáticas más graves de corrosión, en cada una de las etapas que la conforman, tal como la refinación y el transporte del petróleo; esto debido a la presencia de altas concentraciones de contaminantes ácidos y básicos y a las severas condiciones de procesamiento a las que se someten los crudos. En la industria petrolera los problemas de corrosión generados por ácido sulfhídrico y/o dióxido de carbono han sido controlados durante décadas empleando inhibidores de corrosión base imidazolinas.¹ Sin embargo, a partir de la década de los ochenta, cuando se comenzó a utilizar la resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C) para caracterizar los productos terminados, se encontró que lo que

realmente se utilizaba como inhibidor era una mezcla de las imidazolinas con sus correspondientes precursores amídicos en diferentes proporciones.^{1, 3, 4}

Por otro lado, respecto al diseño molecular propuesto en el presente documento de investigación, la condensación de compuestos dicarbonílicos en posición α con aminas primarias constituye un método eficaz en la síntesis de compuestos denominados α -diiminas, los cuales son heterodienos de gran interés en la síntesis orgánica o que pueden ser empleados como ligantes en la química organometálica y de coordinación.⁵

En el presente trabajo se sintetiza vía mecánica y se caracteriza una familia de moléculas aromáticas α -diiminas y α -cetoiminas quirales que pretenden ser usadas con fines de inhibición a la corrosión en la superficie de un acero al carbono, afectada por medios ácidos.

Este documento consta de cuatro apartados: en la primer parte se describen los antecedentes y conceptos teóricos referentes a temas relacionados a esta investigación. En la segunda parte se presentan los procedimientos efectuados en la síntesis y evaluación electroquímica de los compuestos. Posteriormente, en el tercer apartado se presenta la descripción de los resultados obtenidos tanto en la caracterización química como en la evaluación electroquímica de los compuestos. Y finalmente, se presentan las conclusiones que se generan a través de los resultados experimentales obtenidos.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo de investigación es sintetizar una familia de compuestos orgánicos quirales de tipo α -diimina por medio de un método novedoso de síntesis denominado mecanoquímica. Así como realizar la evaluación electroquímica de estos compuestos para conocer su alcance como inhibidores de corrosión.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Mecanosíntesis de α -cetoiminas quirales derivadas de los compuestos dicarbonílicos 1, 2-difeniletanodiona, 2,2'bifuril, y 2,2'bipiridil con la α -(S)-(-)-metilbencilamina.
2. Purificación química de los compuestos sintetizados.
3. Caracterización química de las moléculas sintetizadas.
4. Evaluación electroquímica mediante la obtención de curvas de polarización de Tafel.

JUSTIFICACIÓN

La corrosión de los equipos involucrados en los procesos de producción del petróleo, tales como las plantas de destilación atmosférica, las torres de vacío o las plantas de procesos catalíticos de hidrosulfuración, han sido durante mucho tiempo un tema de estudio en el ámbito experimental y teórico. Actualmente los avances en estos estudios permiten identificar algunas etapas involucradas en el proceso de corrosión, que se desarrollan de manera simultánea y que se deben principalmente a la presencia de H_2S en el medio, el cual en presencia de un electrolito, activa los procesos de corrosión y de adsorción de hidrógeno en el acero.^{29, 30, 31}

En este sentido, la industria química de la protección contra la corrosión ha tenido grandes avances (todos ellos realizados fuera del país), lo cual se ha logrado mediante el estudio sistemático y metodologías bien establecidas que han permitido una fuerte interacción de las diversas áreas del conocimiento.

Ya que el desarrollo de inhibidores de corrosión es un tema por demás interesante en este campo, se hace necesario contar con una metodología nacional que permita obtener compuestos potenciales de inhibición a la corrosión y con características amigables al medio ambiente, con el fin de que en un futuro no muy lejano los mayores avances se den dentro del país.

Cabe mencionar que en la industria petrolera se utilizan compuestos orgánicos que aportan un buen grado de inhibición de la corrosión al acero en medios amargos, de los cuales los más utilizados son los compuestos heterocíclicos que contienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre en su estructura.

Los compuestos que contienen nitrógeno están considerados como una clase importante dentro de los compuestos con características de inhibición a la corrosión, debido a que estos forman fácilmente compuestos o quelatos con metales de transición, estos complejos se adsorben fuertemente formando una delgada capa

sobre la superficie metálica, previniendo de esta manera la corrosión. Debido a que este tipo de inhibidores tienen implicaciones importantes en la industria petroquímica, resulta interesante implementar una metodología de diseño de nuevos compuestos inhibidores de la corrosión, que cumplan con los requerimientos estructurales ideales para su buen funcionamiento y que además presenten altos niveles de biodegradabilidad, de manera que sean acordes con las requisiciones de la industria y las normas ambientales.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES

I. 1. CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Una forma común de describir la corrosión es como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras.² Otra manera de definirla es como el deterioro de un material debido a su exposición al ambiente y es uno de los mayores problemas que afectan el desempeño, seguridad y apariencia de los mismos.⁴

La corrosión es un fenómeno de naturaleza química o electroquímica que cumple con las características fundamentales de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta y de un medio conductor de iones. El material que pierde electrones, reacción de oxidación, se conoce como ánodo y es el lugar donde el metal se disuelve y pasa a la solución en forma de óxido o hidróxido. El material que acepta los electrones, reacción de reducción, se llama cátodo y es la porción de superficie metálica que no se disuelve. Finalmente, el medio del que deben estar cubiertos el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como electrolito. La oxidación, a pesar de la etimología de la palabra, no necesariamente involucra al oxígeno; la definición química es una pérdida de electrones. Así, la corrosión es un proceso natural, en que se produce una transformación del elemento metálico a un compuesto más estable, que es un óxido o algún otro compuesto.^{2, 6}

El electrolito conduce la corriente del cátodo al ánodo y luego vuelve al cátodo a través del metal, completando el circuito (figura. I.1)⁷

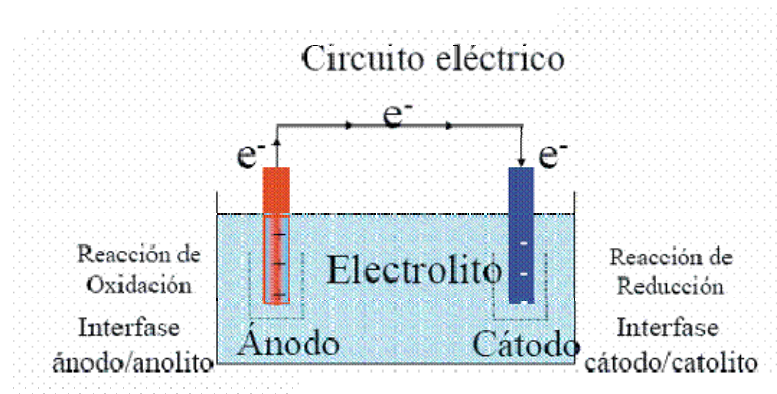


Figura 1.1 Esquema de una celda típica de tres electrodos.

I.1.1. Clasificación de la corrosión

Los procesos involucrados en la corrosión se describen en la figura I.2.^{1,7}

La clasificación más usada para identificar los diferentes tipos de corrosión que se presentan en la vida industrial y cotidiana, es según su forma o apariencia. Éstos se dividen en corrosión uniforme y localizada, como puede observarse en la figura I. 2, y serán descritas a continuación.⁷

I.1.1.1. Corrosión uniforme

Se define como el ataque uniforme sobre grandes áreas de una superficie metálica, es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, electroquímica o química. La corrosión uniforme es la forma más fácil de medir, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular.⁷

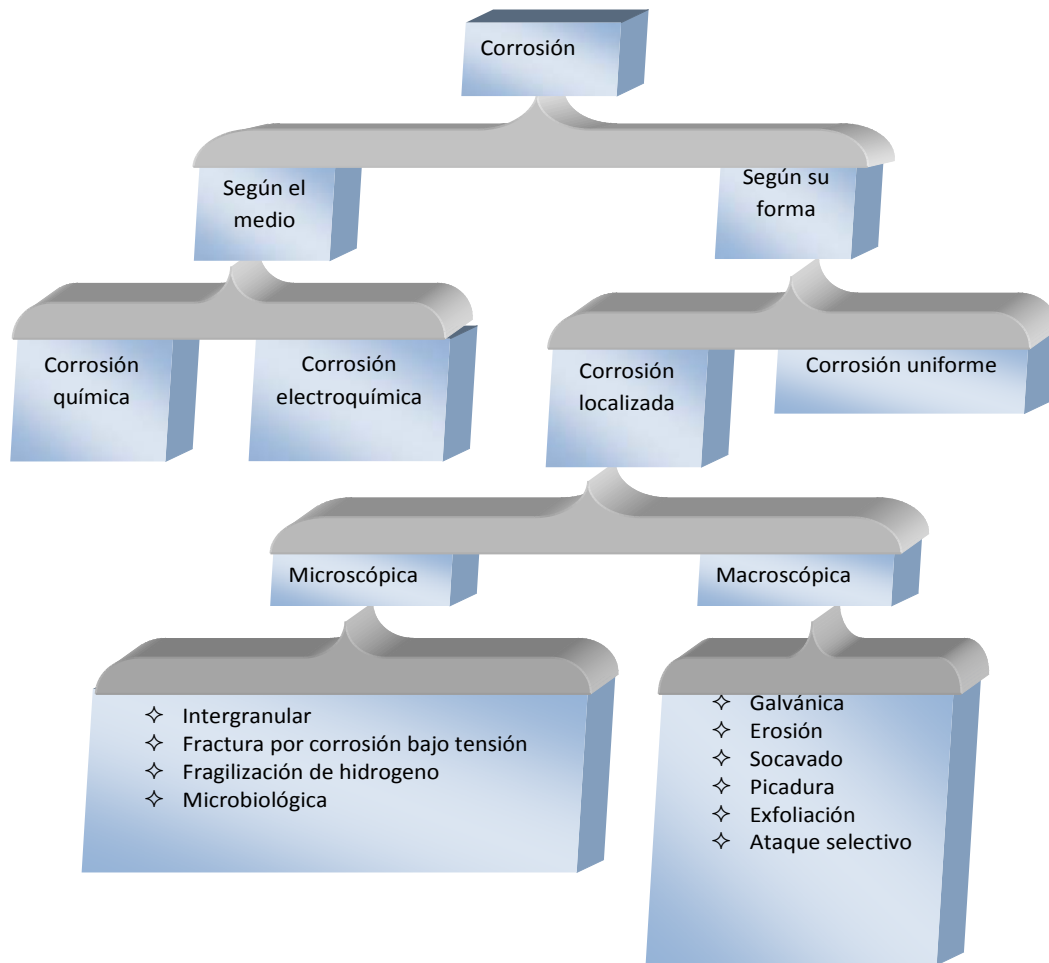


Figura 1.2. Diagrama de clasificación de la corrosión de acuerdo a su forma o al medio.⁷

I.1.1.2. Corrosión localizada

Se divide en:

a) Corrosión localizada macroscópica

Este tipo de corrosión se clasifica a su vez en:

1) Corrosión galvánica o bimetálica

Se puede producir cuando dos o más metales distintos se acoplan eléctricamente. Esta corrosión resulta por la existencia de una diferencia de potencial entre los

metales en contacto que causa un flujo de corriente entre ellos. El metal más activo padece una corrosión más acelerada, mientras que la corrosión en los miembros menos activos se retarda o se elimina.¹

2) Corrosión por erosión

Cuando un medio corrosivo actúa sobre una superficie metálica aumenta su velocidad de corrosión y por tanto el desgaste mecánico. El resultado se conoce con el nombre de corrosión por erosión. El papel de la erosión se atribuye usualmente a la remoción de las películas superficiales protectoras. Este tipo de corrosión se evita con cambios de diseño o por selección de un material más resistente.⁷

3) Corrosión por socavado

La corrosión por socavado se atribuye generalmente a una o algunas de las siguientes causas: cambios de acidez, ausencia de oxígeno, crecimiento de iones perjudiciales o disminución de un inhibidor. Los socavados se forman en juntas, empaques, remaches, ribetes, cuerdas de los tornillos y alrededor de los barrenos de la pieza metálica, etc, también, son originados por depósitos de mugre, productos de la corrosión, rasguños sobre la pintura, etc. Los aceros inoxidable y el titanio pueden suplirse con aleaciones para mejorar su resistencia. Esta solución, conjuntamente con un diseño para minimizar los socavados y los trabajos de mantener limpias las superficies, será lo indicado para combatir el problema.⁷

4) Corrosión por picadura

Se produce por la formación de pequeñas cavidades u orificios, cuya profundidad varía y eventualmente termina por penetrar el perfil metálico en forma vertical. La corrosión por picadura se puede iniciar en las impurezas del metal, defectos superficiales y características del medio. Este tipo de corrosión es particularmente favorecida por la presencia de cloruros en el medio. En este tipo de corrosión el material sufre poca pérdida de peso, además de que los productos de corrosión cubren las picaduras que se están formando, el efecto corrosivo se reduce con una superficie limpia y homogénea, por ejemplo, un metal homogéneo y puro con una

superficie muy pulida deberá ser generalmente, mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos o rugosidades.¹

5) *Corrosión por exfoliación y lixiviación selectiva*

La exfoliación es una corrosión que ocurre bajo una superficie, se inicia en una superficie limpia pero se propaga hacia abajo de ella. Se diferencia de las picaduras en que el ataque tiene una apariencia laminar y se va comiendo capas completas del material. La lixiviación selectiva o separación es la remoción de un elemento de aleación. El ejemplo más común es la lixiviación del zinc de una aleación cobre-zinc. Esta corrosión es perjudicial principalmente porque da un metal poroso con propiedades mecánicas pobres. El remedio consiste en usar aleaciones no susceptibles a este fenómeno.⁷

b) **Corrosión localizada microscópica**

Este tipo de corrosión se clasifica a su vez en:

1) *Corrosión intergranular o intercrystalina*

Es el completo deterioro de los límites de grano de un material metálico. Esto causa, en casos severos de corrosión, el desprendimiento de granos enteros de la superficie metálica, la cual adquirirá una apariencia rugosa al ojo desnudo y se sentirá rasposa debido a la pérdida de granos. Los límites de grano son sensibles al calor, por lo que la corrosión de este tipo, es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura o el relevado de esfuerzos y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada.⁷

2) *Corrosión de fractura por esfuerzos*

La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque pero afortunadamente el número de combinaciones aleación-corrosivo que causan este problema, son relativamente

pocos. Sin embargo, hasta la fecha, éste es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Para combatir este tipo de corrosión es necesario realizar el relevado de esfuerzo o seleccionar un material más resistente.⁷

3) Corrosión por fatiga

La fatiga se origina por un efecto conjunto de las tensiones cíclicas y la agresividad del medio corrosivo, este efecto conduce normalmente a la ruptura de las capas pasivas, lo cual favorece la formación y el desarrollo de grietas y como resultado el metal se fractura repentinamente después de un cierto tiempo de vida en servicio.¹

4) Corrosión por fragilización de hidrógeno

El hidrógeno atómico (H°), es la única especie capaz de difundir a través del acero y otros metales el daño por hidrógeno es producido sólo por la forma atómica. Existen diferentes fuentes de nacimiento de hidrógeno atómico como altas temperaturas en ambientes húmedos de procesos de corrosión y electrólisis. La reducción de los iones hidrógeno involucra la producción de hidrógeno atómico y la subsiguiente formación de hidrógeno molecular. Ciertas sustancias tales como iones sulfuro, fosfato y compuestos de arsénico reducen la velocidad de reducción. En presencia de tales sustancias existe una mayor concentración de hidrógeno atómico sobre la superficie del metal, lo cual permite una mayor difusión y por ende una mayor densidad de ampollamiento.^{1,7}

La figura I.3 muestra los procesos superficiales de reducción, difusión y recombinación de hidrógeno atómico para la formación de hidrógeno molecular.

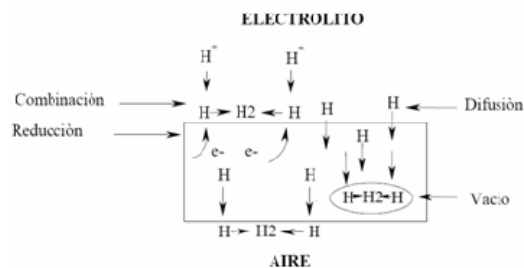


Figura I. 3. Representación esquemática del proceso de ampollamiento por hidrógeno.

El daño por hidrógeno en diferentes grupos de aleación se manifiesta de varias maneras, tales como fractura, ampollamiento, formación de hidruros y pérdida en la ductilidad. Estudios revelan que las ampollas pueden contener un 99.5% de hidrógeno, y menos del 0.5% de una combinación de vapor de agua, dióxido de carbono, aire y monóxido de carbono. La presión interna generada por el hidrógeno puede ser superior a las 2700 psi y teóricamente pueden ser desarrolladas presiones mayores. Un pequeño agrietamiento o picadura puede formar un camino para que la solución reaccione con la interfase óxido/metal.¹

5) Corrosión microbiológica

Este tipo de corrosión puede definirse como un proceso metabólico bacteriano que origina o acelera la destrucción de los metales. 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, etc, favorecen el medio ambiente de bacterias sulfurreductoras. Los cultivos microbianos son casi siempre sistemas fuertemente reductores. La actividad metabólica de las bacterias, resultante de su crecimiento y de su nutrición, sólo es posible gracias a la energía suministrada por la oxidación de los elementos nutritivos que ocasionan condiciones de reducción en el medio.⁷

I.1.2. Métodos comunes para la prevención de la corrosión

Existen muchas opciones tecnológicas para prevenir la corrosión de manera satisfactoria. Como las siguientes:

- ✧ Protección catódica
- ✧ Utilización de materiales resistentes a medios ambientes particulares
- ✧ Intercambio de partes desgastadas
- ✧ El uso de resinas epóxicas

✧ Otros métodos para combatir la corrosión externa

Dentro de estos últimos, es conocido el uso de inhibidores de corrosión para detener o mitigar la corrosión interna es, al parecer, uno de los métodos más exitosos de prevención de este tipo de corrosión. Puesto que cada una de estas técnicas presentan ventajas y desventajas, su costo de aplicación, efectividad y facilidad de acceso deben ser analizadas para reducir el riesgo que su utilización implica.¹

I.1.3. Agentes corrosivos en los fluidos transportados en ductos

El fenómeno de corrosión se encuentra prácticamente en todas las etapas de procesamiento y refinación del petróleo. Entre los agentes residuales agresivos o contaminantes más frecuentes que es posible detectar en los flujos de transporte por ducto, resaltan: bióxido de carbono (CO_2), oxígeno (O_2), ácido sulfhídrico (H_2S) y microorganismos, principalmente, los cuales en presencia de humedad, temperatura, presión, y condiciones operativas particulares pueden provocar efectos sinérgicos o individuales, con los consecuentes daños por corrosión en el interior de los ductos.⁸

I. 2. INHIBIDORES

A pesar de los continuos avances en materiales resistentes a la corrosión el uso de inhibidores químicos resulta una de las formas más prácticas y económicas para controlarla.^{9, 10}

Se puede definir un inhibidor como cualquier sustancia química que, al agregarse en pequeñas cantidades a un medio agresivo, reduce significativamente la velocidad de corrosión de un material expuesto a tal medio. Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han sido utilizados para controlar la corrosión en diferentes medios agresivos. De esta forma, para medios acuosos, se emplean paquetes orgánicos base fosfonatos, mientras que para ambientes en los que predomina la

presencia de hidrocarburos, el uso de inhibidores filmicos base aminas o imidazolinas está bien establecido.^{1, 11}

Los inhibidores de corrosión filmicos normalmente están constituidos por dos partes esenciales, una parte polar rica en electrones que les permite 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.^{1, 4}

A continuación se muestran algunos inhibidores de corrosión utilizados en las diferentes etapas de refinación del petróleo y los contaminantes principales en cada proceso (Tabla I.1).

Tabla I.1.¹ Inhibidores de la corrosión utilizados en las diferentes etapas de refinación de petróleo

Etapas de refinación del petróleo	Contaminantes principales	Tipo de inhibidor de corrosión utilizado
Destilación primaria o atmosférica	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico [‡]	Filmicos y neutralizantes
Destilación secundaria o al vacío	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico ^{‡‡}	Filmicos y neutralizantes
Destilación catalítica	Ácido sulfhídrico, bisulfuro de amonio y cianuro de amonio	Filmicos y secuestrantes de iones cianuro
Reducción de la viscosidad	Ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico	Filmicos y neutralizantes
Hidrodesulfuración	Cloruro de amonio, ácido sulfhídrico y bisulfuro de amonio	Filmicos

[‡]Proviene de la hidrólisis de cloruro de magnesio. ^{‡‡}Proviene de la hidrólisis de cloruro de magnesio y de cloruro de calcio.

I.2.1. Clasificación de Inhibidores

Existen varias formas de clasificar a los inhibidores de corrosión, de las cuales la más aceptada es debido a su mecanismo de acción. Esta clasificación comprende a los siguientes inhibidores.⁸

- ✧ Pasivadores
- ✧ Convertidores de película
- ✧ Inhibidores de adsorción ó filmicos
- ✧ Neutralizantes
- ✧ Secuestrantes
- ✧ Misceláneos

Los primeros tres grupos son los más numerosos y corresponden a compuestos que pueden formar barreras entre el metal y el medio agresivo, mientras que los secuestradores y neutralizadores actúan sobre el medio, eliminando agentes agresivos, tales como el ion hidrógeno o el oxígeno disuelto, entre otros.

La familia de inhibidores más utilizada en la protección interior de ductos es la de los inhibidores que actúan por adsorción o filmicos. Este tipo de compuestos se adsorben sobre la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal. Su nivel de protección depende tanto de su concentración, que conduzca a una cobertura de la superficie, como de la fuerza de atracción entre el metal y el compuesto. De acuerdo a otras formas de clasificación, estos inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, de acuerdo a la reacción que inhibe preferencialmente, o bien, de acuerdo a su composición química, estos compuestos son de tipo orgánico. Por otro lado, dentro de los inhibidores misceláneos se encuentran los biocidas, los cuales son compuestos químicos que se utilizan para disminuir y controlar la población de bacterias. Se pueden considerar inhibidores de la corrosión porque disminuyen la población bacteriana y la corrosión ocasionada por estos microorganismos.⁸

Para fines de este trabajo se describirá la clasificación de los inhibidores de tipo orgánico y se mencionará brevemente sobre los inhibidores inorgánicos.

I.2.1.1. Inhibidores Orgánicos

Son compuestos orgánicos conocidos en la industria del petróleo como inhibidores filmicos. Esto se debe a que se forma una película protectora sobre la superficie metálica que controla la difusión de los iones corrosivos o moléculas hacia el metal que se desea proteger. Esta clase de inhibidores consiste básicamente de una cabeza o parte polar y una cola o cadena hidrofóbica. Como ejemplo se pueden mencionar a las aminas, aminoamidas, imidazolinas, sales cuaternarias de aminas, piridinas y tioles.¹²

Una de las formas más comunes para el control de la corrosión en medios amargos, en la industria petrolera, es la adición de polisulfuros, esto reduce la velocidad de corrosión al convertir los cianuros en tiocianatos; debido a que el tiocianato no reacciona con la película protectora de sulfuro de hierro, la presencia del hidrógeno es reducida. El efecto de los polisulfuros en el ampollamiento por hidrógeno cambia el potencial de corrosión y lo desplaza fuera de la región generadora de hidrógeno. La permeabilidad del acero por el hidrógeno se produce al potencial de la reducción de polisulfuros, siendo ésta una de las mayores desventajas de los polisulfuros.¹⁰





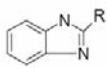
La concentración de inhibidores de la corrosión manejadas en la producción de hidrógeno de PEMEX es normalmente de 5 a 25 ppm para oleogasoductos y oleoductos; de 150 a 250 ppm para gasoductos y para pozos de producción de hasta 100 ppm, a fin de lograr una adecuada protección anticorrosiva de los ductos. Para que un inhibidor sea efectivo, éste debe de adherirse a la superficie metálica mediante fuerzas electrostáticas, en donde el enlace de adsorción varía con el tipo de heteroátomo presente en el compuesto.¹³

A continuación se muestra el nombre de los inhibidores más empleados por la industria del petróleo:¹

- ✧ Alquiltriazoles
- ✧ Bencimidazoles
- ✧ Aminoamidas
- ✧ Imidazolininas
- ✧ Anilinas
- ✧ Polisulfuros (como inhibidores de ampollamiento)
- ✧ Amidas (cíclicas o lineales)

A continuación se muestra la fórmula de algunos compuestos formadores de películas utilizados como inhibidores de corrosión en diferentes procesos y medios de la industria petrolera (Tabla I. 2).¹

Tabla I. 2. Nombre y fórmula general de los inhibidores más empleados en la industria del petróleo.

<i>Nombre General</i>	<i>Fórmula General</i>
Imidazolina	
Isoxazolidina	
Alquilaminas	
Orto-Anilinas	
Bencimidazoles	

El uso de los inhibidores se ha venido dando a pesar del escaso conocimiento de los mecanismos de inhibición a la corrosión, en la figura I. 4, se presenta la propuesta de interacción entre un inhibidor tipo imidazolina y la superficie metálica.¹

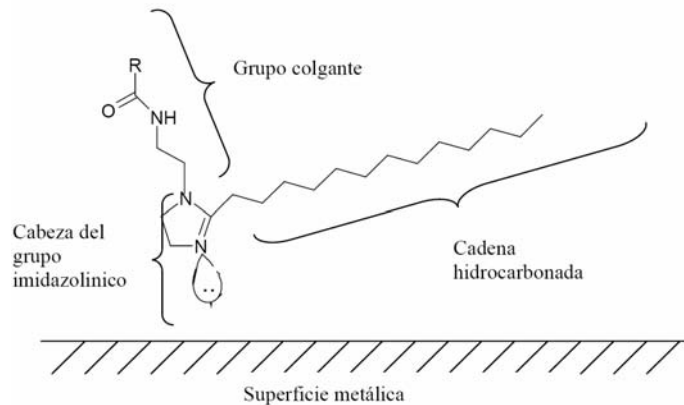


Figura I.4. Mecanismo general de inhibición a la corrosión por una molécula de imidazolina amídica sobre una superficie metálica.

Los inhibidores base imidazolinas son de los compuestos más utilizados en el combate contra la corrosión. Las imidazolinas son bases nitrogenadas estables térmicamente. Éstas, cuando no han sido neutralizadas son lipofílicas, solubles en disolventes no polares o aceites minerales, pero son dispersables en sistemas acuosos. Pueden formar cationes fuertemente unidos sobre la superficie negativa de metales, fibras, plásticos, cristales y minerales. Así, la superficie hidrofílica se convierte en hidrofóbica. Estos compuestos presentan una gran variedad de aplicaciones industriales y biológicas. Entre ellas se han identificado como potentes inhibidores de ACAT (Acyl-CoA: Cholesterol Acyltransferase) e inhibidores de la biosíntesis del colesterol, además de presentar aplicación para tratamiento de arteriosclerosis e hipocolesteremia, han sido comúnmente utilizados como fungicidas, en la recuperación de minerales, como aditivos para motores, y muy ampliamente utilizadas como inhibidores de corrosión, entre muchas aplicaciones más.¹

1.2.1.2. Inhibidores inorgánicos

Estos son compuestos inorgánicos subclasificados en la industria del petróleo como inhibidores de pasivación y de precipitación. Dentro de los inhibidores de pasivación se encuentran los cromatos y fosfatos, los cuales inhiben las reacciones anódicas.¹

1.2.2. Características de los inhibidores de corrosión

Los inhibidores que se seleccionan para el control de la corrosión interior en ductos que transportan hidrocarburos dulces o amargos pueden ser:⁸

- ✧ Formadores de película
- ✧ Solubles en aceite y dispersables en agua
- ✧ Solubles en agua y dispersables en aceite
- ✧ Parcialmente solubles en agua y en aceite
- ✧ Parcialmente dispersables en agua y aceite

1.2.3. Selección de inhibidores de corrosión

Algunas de las consideraciones preliminares que deben tomarse en cuenta para la selección de un inhibidor de la corrosión son:⁸

- ✧ Conocer la composición del fluido.
- ✧ La relación de flujo/volumen.
- ✧ Cuando se eleva la relación agua/aceite, el tiempo de contacto de un punto dado del sistema con el agua se incrementa, al igual que la velocidad de corrosión, por lo que si el contenido de agua o la fase acuosa predomina, el criterio de selección debe ser orientado a un producto soluble en agua.
- ✧ La temperatura es un factor de importancia en la selección de un inhibidor. Se deben realizar pruebas para determinar si el inhibidor cambia sus propiedades cuando se ve sometido a la temperatura máxima de operación.

- ✧ Se deben realizar evaluaciones de compatibilidad del inhibidor con el fluido mismo, así como con otros productos que se adicionen al ducto.
- ✧ Considerar las características particulares del fluido y del yacimiento de procedencia, volumen del producto manejado, especificaciones del ducto, servicio para el que fue diseñado, antecedentes de fugas por corrosión interior, así como el costo-beneficio.

I. 3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en los estudios involucrados en las reacciones de corrosión, tales como las curvas de polarización tafel.^{6, 14}

Ley de Tafel: la relación existente entre la corriente y el potencial fue establecida por Tafel en 1905, cuando deduce de manera teórica, para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

Para una reacción anódica ($i > 0$)

$$\eta_a = a + b \log i \quad (b > 0)$$

Para una reacción catódica ($i < 0$)

$$\eta_c = a' + b' \log |i| \quad (b' > 0)$$

En donde η_a y η_c es el sobrepotencial anódico y catódico respectivamente, i es la corriente, a y b son las pendientes de Tafel anódica y catódicas respectivamente. En coordenadas semilogarítmicas, estas reacciones se representan por las rectas de la figura I. 5.

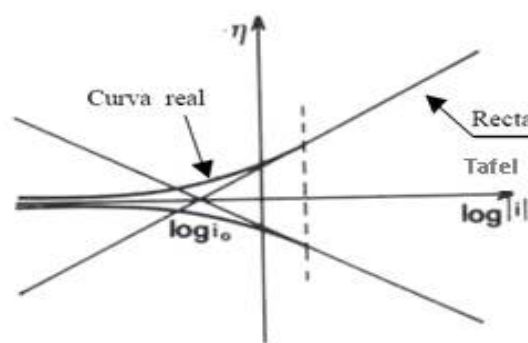


Figura I. 5. Gráfica de la recta de Tafel.

Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 . se tiene entonces:

$$-a / b = -a' / b' = \log i_0$$

Con las mismas coordenadas semilogarítmicas, la curva de polarización real está constituida de dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asíntótica de la recta de Tafel correspondiente.

En coordenadas ordinarias, las curvas de Tafel anódicas y catódicas para un mismo sistema tienen la forma representada en la figura I.7.

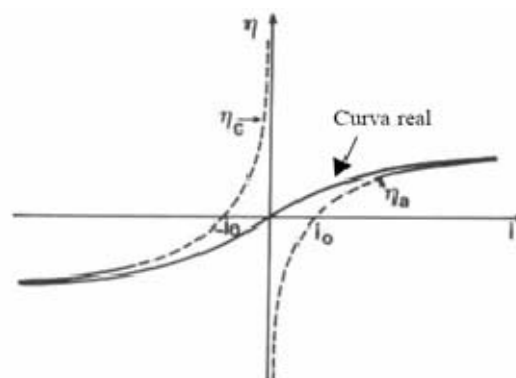


Figura I. 6: Curva de Tafel.

Esta ley tiene un papel importante en electroquímica y es en la búsqueda de su justificación teórica que se han podido encontrar las hipótesis correctas para el mecanismo de una reacción electroquímica.

Ecuación de Butler-Volmer: esta teoría propuesta en 1930 por Erdey-Cruz y Volver,¹⁴ permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico, es decir, la relación $i=f(e)$ en el caso donde la transferencia de los electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad del proceso global. Este régimen cinético se llama régimen puro de transferencia electrónica o régimen de activación.

$$I = i_0 [\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp(-\alpha n F \eta / RT)]$$

En donde i es la densidad de corriente, R es la resistencia medida, T temperatura, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, η es el sobrepotencial, F es la constante de Faraday y αn son coeficientes de transferencia. Esta fórmula es conocida como la ecuación de Butler-Volmer y expresa la ley fundamental de sobre-potencial en régimen puro de transferencia electrónica.^{6, 14}

I.3.1. Estudios de inhibición de la corrosión.

Zamudio y colaboradores⁴ en 2002 realizaron un estudio con mediciones de pérdida de peso, para comprender la influencia que tienen siete compuestos del tipo 1-(2-hidroxietil)-2-alkil-imidazolinas (**1a-7a**), y sus correspondientes precursores amídicos (**1b-7b**) (figura I.7), sobre la velocidad de corrosión de un acero SAE 1010 en ambientes de ácido sulfhídrico característicos de la industria petrolera. Con el fin de dar una posible explicación a los resultados experimentales, realizaron cálculos semiempíricos (PM3) de la interacción de los compuestos **1a** y **1b** con el compuesto de coordinación $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})$. Zamudio sintetizó las moléculas y las caracterizaron por RMN de ^1H y ^{13}C , cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y análisis elemental. Finalmente, para determinar la eficiencia de inhibición a la

corrosión utilizaron una técnica gravimétrica conocida como prueba dinámica de rueda. El medio utilizado es una emulsión agresiva que contiene el 20% de querosina y 80% de salmuera y que simula las condiciones de la industria petrolera y que actualmente se utiliza de manera estandarizada en la industria petrolera.

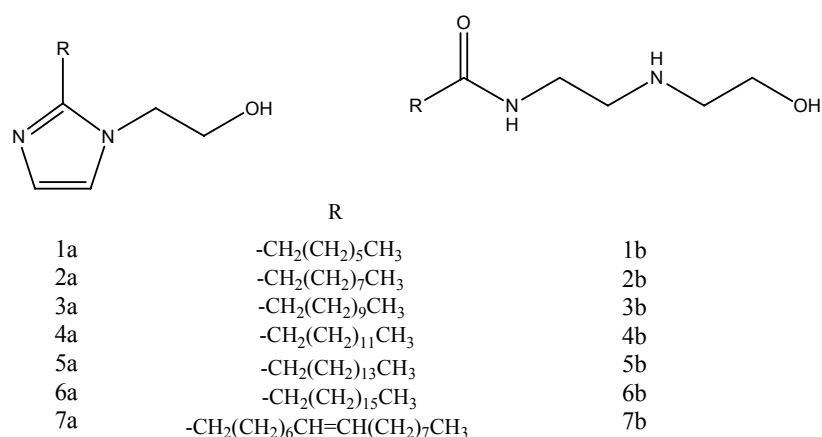


Figura I. 7. Estructura molecular de las 1-(2-hidroxietyl)-2-alkil-imidazolininas **1a-7a** y sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b**.

En sus resultados, Zamudio y colaboradores concluyen que la eficiencia de inhibición a la corrosión en las 1-(2-hidroxietyl)-2-alkil-imidazolininas y sus correspondientes precursores amídicos en ambientes de ácido sulfhídrico dependen de la longitud del grupo alquilo. Por su parte, las 1-(2-hidroxietyl)-2-alkil-imidazolininas resultaron ser mejores inhibidores de corrosión que sus correspondientes precursores amídicos, por lo cual la eficiencia de inhibición a la corrosión depende de factores electrónicos o de la estructura del inhibidor. Finalmente, los cálculos semiempíricos PM3 sugieren que en las 1-(2-hidroxietyl)-2-alkil-imidazolininas el nitrógeno imínico (N3) es el que interactúa (coordina) con la superficie de sulfuro de hierro, mientras que en los precursores amídicos, el nitrógeno amínico (N2) es el que realiza esta función. La película protectora que forman las 1-(2-hidroxietyl)-2-heptil-imidazolininas sobre la superficie de sulfuro de hierro es más resistente que la que forman sus precursores amídicos.⁴

En otro trabajo reportado por López y colaboradores¹⁵ realizaron un estudio de la cinética de formación de productos de corrosión, en medios con alta concentración de cloruros saturados con CO₂ en ausencia de oxígeno. Esto, con el propósito de establecer la influencia de la microestructura de aceros al carbono en las características de estas películas y su relación con la eficiencia de los inhibidores orgánicos. En su trabajo emplearon un acero de uso habitual en la producción de petróleo para tuberías de bombeo con dos tratamientos térmicos diferentes, para tener una microestructura ferrítico-perlítica (F-P) y una microestructura martensítica revenida a alta temperatura (MR). Emplearon una solución de NaCl 5% p/p, a pH = 6 saturada con CO₂ a 40 °C y presión atmosférica. La concentración de oxígeno fue mantenida debajo de 40 ppb para simular las condiciones reales en la producción de petróleo. Utilizaron N(3-aminopropil)imidazol (API) y dos productos comerciales de base imidazolina (CI y C2) como inhibidores. Para la caracterización del comportamiento de las muestras, con y sin inhibidor agregado, utilizaron técnicas *in-situ* (impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y *ex-situ* (SEM, XPS). Entre los aspectos más relevantes de su trabajo, el autor concluye que el comportamiento del acero al carbono empleado en solución salina de NaCl al 5% saturada con dióxido de carbono desoxigenado, es dependiente de la microestructura del material. Las muestras templadas y revenidas presentan una resistencia a la corrosión mayor que las muestras recocidas antes de agregar el inhibidor. También menciona que la microestructura del acero influye en el desempeño de los compuestos empleados como inhibidores de corrosión, ya que al emplear los inhibidores API y CI, las muestras recocidas presentan una mejor eficiencia frente a las muestras templadas y revenidas, de tal manera que cuando emplean el inhibidor C2 se forma una película protectora aislante que disminuye radicalmente el proceso de corrosión, y el desempeño para ambas condiciones microestructurales es notablemente superior respecto de las condiciones en la que dicha película no se genera. Este efecto protector es aproximadamente un cincuenta por ciento más significativo para las muestras templadas y revenidas respecto de las recocidas.

I. 4 α -DIIMINAS

Respecto al diseño molecular propuesto en este trabajo, la condensación de compuestos dicarbonílicos con posición α en aminas primarias es un método eficaz en la síntesis de compuestos denominados α -diiminas, los cuales son heterodienos de gran interés en la síntesis orgánica o que pueden ser empleados como ligantes en la química organometálica y de coordinación.⁵ Las moléculas con esqueleto 1,4-diaza-1,3-butadieno, con fórmula general $RN=CR'CR''=NR$, con forma abreviada R-DAB, han atraído el interés de varios investigadores al poseer un versátil comportamiento de coordinación en sus enlaces y por las propiedades de sus complejos metálicos. Estos compuestos son particularmente interesantes por poseer un esqueleto flexible y tener inusuales propiedades de donador y aceptor de electrones.^{16, 17}

I.4.1. Síntesis de sistemas 1,4-diaza-1,3-butadieno (R-DAB)

Estos compuestos pueden ser preparados por reacciones de condensación empleando glioxales, α -cetoaldehídos o α,β -dicetonas con aminas primarias $R-NH_2$.¹⁸ En el caso del metilglioxal se ha establecido que la reacción sucede en dos pasos. En el primer paso la α -iminocetona formada sólo es estable lo suficiente para ser aislada cuando R de la amina es un grupo voluminoso como *t*-Bu. Esta reacción ocurre con gran quimioselectividad y esto se debe probablemente a la mayor reactividad del grupo aldehído hacia las aminas que el grupo ceto (Figura I.8).

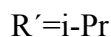
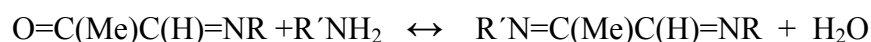
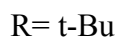
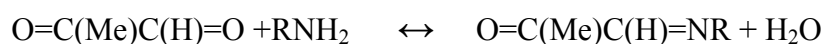


Figura 1. 8. Esquema de reacción de metilglioxal con aminas primarias voluminosas.

La reacción de la α -aminocetona ocurre sólo con aminas menos voluminosas resultando en la formación de un ligando asimétrico R,R'DAB.

La molécula R-DAB existe en solución en la configuración *E* (anti) de ambos dobles enlaces C=N, mientras que la configuración del enlace central C-C es predominantemente *S*(trans).

I.4.2. Sustitución en la esfera de coordinación de un metal

Algunos ligandos R-DAB tienen una estabilidad muy limitada o no son conocidas como moléculas libres. Para estos ligandos se propone la síntesis a través de sus complejos metálicos, mediante una preparación *in situ*, o lo que se conoce como *reacción hormada*.

El primero en estudiar este tipo de reacción fue Dieck,²³ que empleó 2,3-butanodiona, aminas primarias aromáticas y hexacarbonilmolibdeno para obtener el complejo mostrado en el figura I.9.

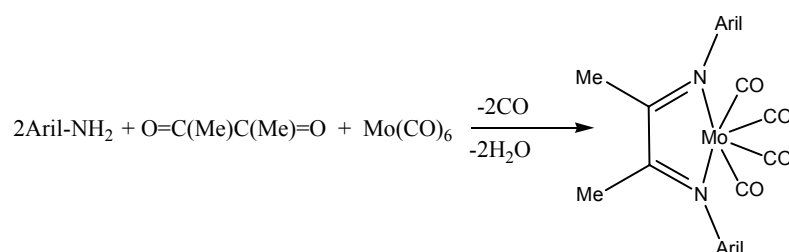


Figura I. 9. Síntesis de *N, N'*-bisaril-2,3-butanodiiminas *in situ* con hexacarbonilmolibdeno.

Las α -diiminas derivadas de la 2,3-butanodiona son muy reactivas y su estabilidad es limitada, esto hace que se descompongan fácilmente o que no se logren aislar completamente puras; la metalación de la α -diimina constituye un método apropiado para la síntesis de nuevos complejos.

En otros estudios, Matei²⁵ efectuó la reacción entre la fenantrenquinona, anilinas *p*-sustituidas y diferentes cloruros metálicos logrando aislar el complejo mostrado en el Figura I. 10 con alta pureza.

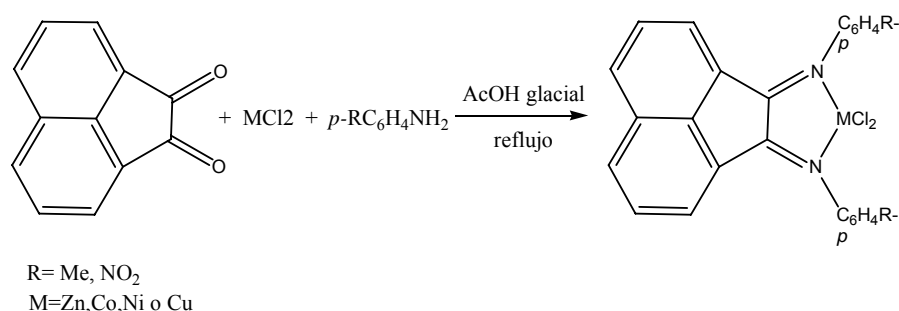


Figura I. 10. Síntesis de complejos metálicos derivados de la fenantrenquinona.

La reacción de condensación con aminas primarias depende de las características del compuesto dicarbonílico, generalmente moléculas con gran impedimento estérico logran condensarse dando lugar a la α -cetoimina correspondiente, mientras que las α -diiminas sólo pueden ser aisladas coordinadas a metales que logran dar estabilidad a estas moléculas, las cuales son muy reactivas.

I.4.3. Reacciones de condensación térmica de los compuestos dicarbonílicos aromáticos 1,2-difeniletanodiona, 2,2'-bipiridilo y 2,2'-bifurilo, con la amina quiral (*S*)-(-)- α -metibencilamina

R. A. Vázquez G, y colaboradores⁵ realizaron reacciones de condensación térmica empleando temperaturas de 25, 50, 75, 100 y 150 °C con agitación por 30 minutos, en presencia de atmósfera inerte, la variación de la temperatura condujo a la formación de diferentes productos.

Para la reacción de la 1,2-difeniletanodiona con la (*S*)-(-)- α -metibencilamina reportan la formación del producto de doble condensación esperado *N*1, *N*2-bis[(*S*)-(-)

)-1-feniletil]-1,2-difeniletanodiimina a 75 °C con un rendimiento del 35%, en esta misma reacción obtiene el producto de monocondensación 2-[(*S*)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-difenil-1-etanona con un 54% de rendimiento (figura I.11). Así mismo, a menores temperaturas 25 y 50 °C obtiene el producto de monocondensación con rendimientos del 80%. De estas reacciones obtienen 3 productos más con características estructurales diferentes a los reportados en el presente documento.

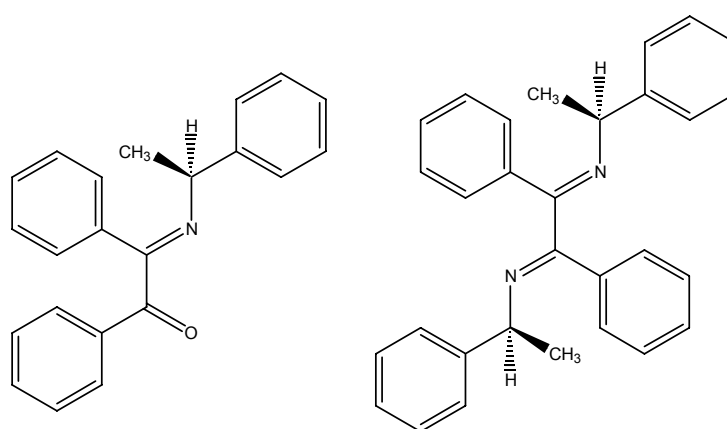


Figura I.11. Productos de la reacción térmica a 75 °C de la 1,2-difeniletanodiona con la amina primaria quiral (*S*)-(-)- α -metibencilamina.

En cuanto a la reacción del 2,2'-bipiridilo con (*S*)-(-)- α -metibencilamina, a 75 °C obtiene el producto esperado de doble condensación *N1, N2*-bis[(*S*)-(-)-1-feniletil]-1,2-(2-piridil) etanodiimina con 50% de rendimiento, además del producto de la monocondensación 2-[(*S*)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-(2-piridil)-1-etanona con 40% de rendimiento (figura I.12). Así mismo, con temperaturas menores 25 y 50 °C obtiene solo el producto de monocondensación aún aumentando el tiempo de reacción.

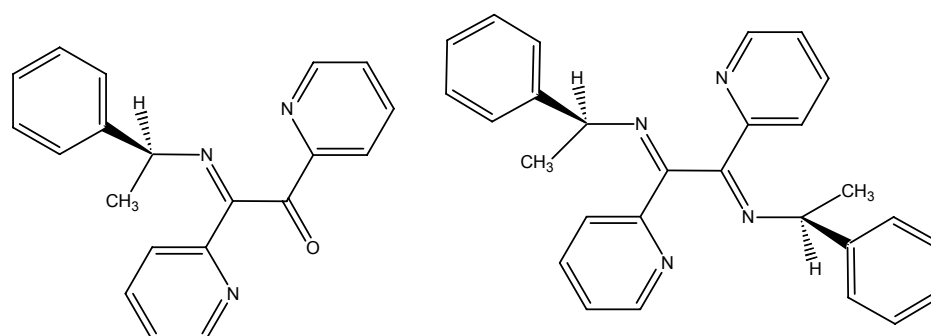


Figura 1. 12. Productos de la reacción térmica a 75 °C del 2,2'-bipiridilo con la amina primaria quiral (*S*)-(-)- α -metibencilamina.

De la reacción del 2,2' bifurilo con la (*S*)-(-)- α -metibencilamina, al igual que en las reacciones anteriores, a una temperatura de 75 °C obtiene el producto de doble condensación *NI*, *N2*-bis[*(S)*-(-)-1-feniletíl]-1,2-(2-furil)-1,2-etanodiimina, con un rendimiento del 40%, además de obtener el producto monocondensado 2-[*(S)*-(-)-(1-feniletílimino)]-1,2-(2-furil)-1-etanona con 35% de rendimiento (figura 1.13). También, a temperaturas menores 25 y 50 °C obtiene el producto de monocondensado.

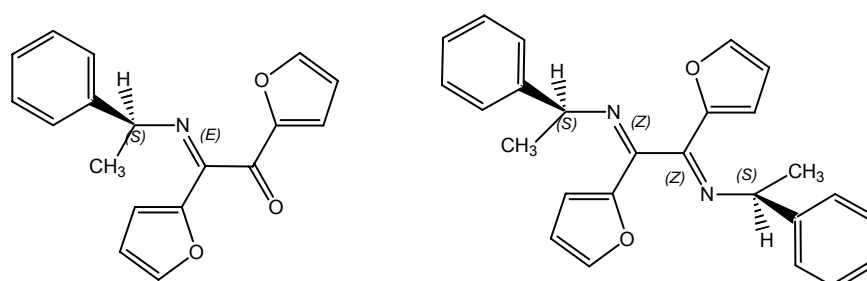


Figura 1. 13. Productos de la reacción térmica a 75 °C del 2,2'-bifurilo con la amina primaria quiral (*S*)-(-)- α -metibencilamina.

I.4.5. Catálisis ácida en presencia de un agente secante

Dieck y Dietrich,^{5, 19} sintetizaron las primeras α -diiminas quirales a partir de glicoxal, biacetilo y las aminas primarias ópticamente puras (*R*)-(+)- α -metilbencilamina (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-3-(aminometil)pinano y el (*S*)-2-amino-1-butanol (figura I.14). Este

método es uno de los más empleados debido a la alta pureza con que se aíslan los productos.

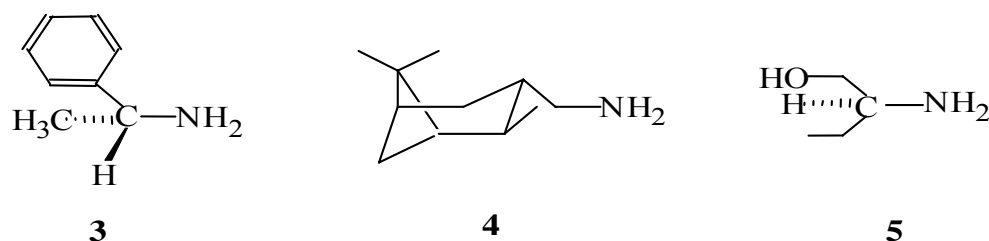


Figura I. 14. Aminas primarias ópticamente puras.

La reacción de (*R*)-(+)- α -metilbencilamina **3** con glioxal **1** y biacetilo **2**, en disolventes tales como metanol, cloroformo, diclorometano y periodos largos de reacción da como resultado las α -diiminas **6** y **7** los cuales son productos líquidos viscosos (Figura I.15).²⁴

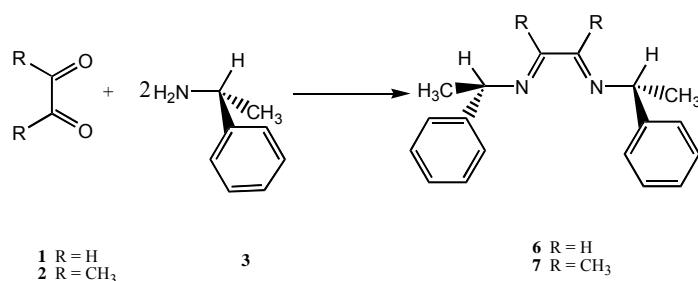


Figura I.15. Síntesis de *N*1, *N*2-bis[(*R*)-(+)-1-feniletíl]-1,2-etanodiimina **6** y de la *N*1, *N*2-bis[(*R*)-(+)-1-feniletíl]-2,3-butanodiimina **7**.

Se emplea generalmente ácido fórmico para incrementar la velocidad de reacción por catálisis ácida. También se emplean agentes secantes en exceso tales como malla molecular o sulfato de sodio (Figura I. 16).²⁴

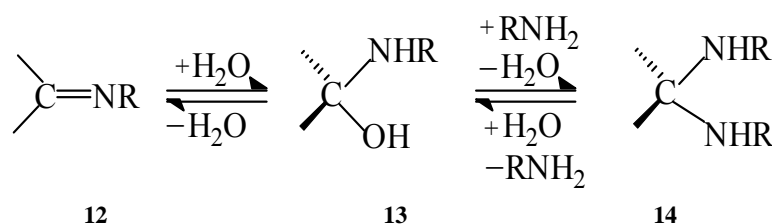


Figura I. 16. Reacción de adición competitiva en ausencia de un agente secante.

En otro estudio realizado por Ronald²⁰ se mejoran el rendimiento y el tiempo de reacción con la variación de la temperatura (0°C) y empleando MgSO₄ como agente secante.

I.4.6. Reacción en ausencia de disolvente

Mehrotra²¹ efectuó la reacción del bencilo **8** con bencilamina **3a** en ausencia de disolvente y se requirió del empleo de atmósfera inerte y calentamiento a 150 °C. El rendimiento fue de 76% obteniendo además, del producto **9**, la pirazina **10** y el imidazol **11** (Figura I. 17).

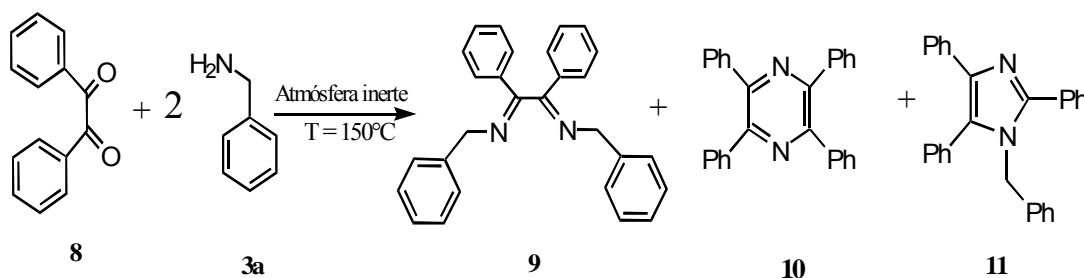


Figura I. 17. Síntesis de α -diiminas aromáticas en ausencia de disolvente.

I. 5. MECANOQUÍMICA

La mecano-síntesis (MS) es una técnica de proceso de polvos que implica reacciones químicas y transformaciones de fase debido a la aplicación de energía mecánica. Emplea un medio mecánico para inducir una reacción química entre dos o más elementos en estado sólido o bien, entre un sólido y un gas, líquido-gas o líquido-sólido y se deriva de la técnica de aleado mecánico (AM) ya que experimentalmente se genera en condiciones similares.²²

La mecano-síntesis dirigida a la síntesis orgánica ha sido poco estudiada, sin embargo, constituye una propuesta muy atractiva de síntesis debido a la posibilidad de realizar reacciones en ausencia de disolventes, además, el proceso no sólo es simple sino ecológicamente viable ya que no hay contaminación de los alrededores por compuestos químicos no deseados.²³

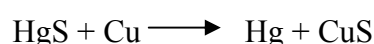
Los molinos utilizados en aleado mecánico son también usados en mecano-síntesis, ya que esta técnica tiene el mismo principio de molienda. Todos los molinos difieren en su capacidad, eficiencia en la molienda y dispositivos adicionales para enfriamiento, calentamiento etc. El más común para su uso en laboratorio es el "SPEX", molino de agitación / mezclado, sin embargo, existen otros molinos menos comunes y que generalmente son utilizado para aleado mecánico, como son molino planetario, molino de atrición y molinos comerciales.²⁴

Algunas de las desventajas de la MS y el AM son la contaminación de los productos y el conocimiento limitado de los principios de este proceso.

Entre algunos usos de la MS encontramos que se producen metales puros, aleaciones y compuestos de aleaciones dentales, pigmentos inorgánicos, fertilizantes y compuestos orgánicos. Lo que limita principalmente esta técnica es la contaminación y la cantidad de muestra que puede ser producida, además de ser un proceso de producción por lotes.²⁴

Existen cuatro formas de activación química dependiendo del tipo de energía suministrada, según W. Nernst, esta son: termoquímica, electroquímica, fotoquímica

y la menos conocida, mecanoquímica. En un libro escrito por Theophrastus de Ephesus (371-286 A.C.), un estudiante de Aristóteles, se encontró el primer documento escrito acerca de las reacciones mecanoquímicas, el que describe que si se muele el cinabrio nativo en un mortero de bronce, con la ayuda de un pistilo, también de bronce, en presencia de vinagre, se obtiene mercurio metálico, esto se observa en la siguiente reacción.²⁵



Con frecuencia, la introducción del término “Mecanoquímica” es atribuido a Ostwald. Este autor propone el desplazamiento unidireccional interno de las partículas de la materia, causados por el fenómeno de fricción interna y deformación elástica. Sin embargo, no pudo discutir la explicación de la posibilidad de las fuerzas mecánicas capaces de inducir directamente las reacciones químicas. De este modo, el origen del término mecanoquímica permanece oscuro.

Hoy en día, la mecanoquímica es un campo establecido en ciencias de los materiales y química del estado sólido, diversas instituciones en todo el mundo lo corroboran. El término mecanoquímica se introdujo en simulaciones de cuántica molecular, estirando un alambre de tamaño nanométrico con fuerzas atómicas microscópicas (AFM).²⁵

Por la técnica de la mecanoquímica se producen una gran variedad de reacciones químicas:²⁴

- ✧ Reducción del tamaño de partículas
- ✧ Generación de superficies grandes
- ✧ Formación de dislocaciones y defectos en la estructura cristalina.
- ✧ Transformaciones de fase en materiales polimórficos.
- ✧ Reacciones químicas: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos, etc.

A. R. Gutiérrez M, y colaboradores,²⁶ reportaron por primera vez la preparación por mecanosíntesis de moléculas conjugadas del tipo fenilenvinilidenquinolinas, por

reacción de Knoevenagel entre el tereftaldehído o el bis(octiloxi)tereftaldehído y la quinaldina. También sintetizaron por vía convencional las mismas moléculas con fines de comparación, obteniendo con ambas rutas de síntesis moléculas en configuración *trans*. De esta manera, concluyen que para estas reacciones no hay un efecto en la estructura química de las moléculas de condensación causado por la ruta de síntesis. Sin embargo, las moléculas obtenidas por vía mecánica, presentaron mejores rendimientos en menores tiempos de reacción y no fue necesario utilizar atmósfera inerte. Las propiedades ópticas de todos los compuestos fueron estudiadas observándose que en solución estas propiedades son iguales, sin embargo, las propiedades ópticas en película difieren, presentándose un incremento en la fotoluminiscencia de casi el doble en las moléculas obtenidas por vía mecánica.

En cuanto a los polímeros tratados por mecanoquímica, Staudinger interpreta la reducción del peso molecular de estos bajo trituración como una ruptura mecánica de las macromoléculas. Kauzmann y Eyring afirman esta idea, sugiriendo que el acortamiento de los polímeros es causado por el rompimiento homolítico de los enlaces C-C en la cadena principal bajo fuerzas mecánicas. Frenkel en 1944 asume que, por encima de un gradiente de velocidad crítica, los polímeros serán parcialmente desenrollados en el centro y romperán en esta posición central. En este modelo, cada unidad monomérica experimenta alimentación de fricción. En el centro de la molécula la fuerza alcanzada está en su máximo, porque todas las pequeñas contribuciones de los dos medio de las unidades monoméricas trabajan juntas. El enlace central experimentará la tensión mecánica más alta y la probabilidad de romperse es mayor, esto debido a que el flujo es viscoso. Experimentalmente, estas rupturas en media cadena han sido frecuentemente comprobadas, ambas como ruptura de cadena por un flujo inducido e inducido por cavitación ultrasónica.²⁵

I.5.1. Síntesis de productos imínicos a través de la técnica de mecanosíntesis

V. H. Flores y colaboradores²⁴ sintetizaron vía mecánica una familia de compuestos condensados que involucran la formación del grupo imino (doble enlace C=N). En su

experimentación hicieron reaccionar el tereftaldehído con la diamina correspondiente (etilendiamina, diaminopropano, diaminooctano y diaminononano) (Figura I. 18).

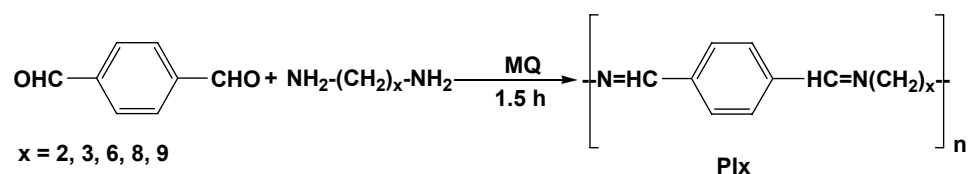


Figura I. 18. Mecanosíntesis de oligoiminas a partir de tereftaldehído y diaminas alifáticas.

L. Hernández y colaboradores²⁷ sintetizaron vía mecánica dos productos diimínicos con grupos sustituyentes alifáticos la *N, N'*-bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS), a partir de las moléculas biacetilo y cisteamina. Así como la obtención de la *N, N'*-bis (etiltienil)-1,2-etanodiimina (DD-GC/MS), a partir de las moléculas glioxal y cisteamina, ambos productos con terminación (SH). Las dos reacciones se efectuaron durante una hora en un molino SPEX 8000D de alta energía y en ausencia de disolvente (Figura I. 19).

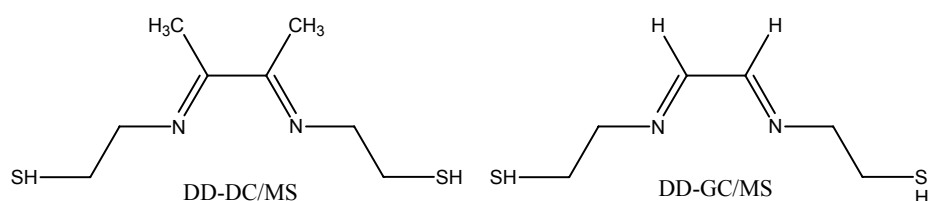


Figura I. 19. Estructuras propuesta para las moléculas (DD-DC/MS), y (DD-GC/MS).

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos, las técnicas de caracterización, el equipo y la secuencia de etapas empleadas en la mecosíntesis y purificación de los productos, así como la preparación del medio en el cual se llevó a cabo la evaluación electroquímica para obtener la eficiencia de inhibición a la corrosión.

Los estudios reportados en el presente trabajo de tesis se realizaron en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

II.1. REACTIVOS, DISOLVENTES Y MATERIALES

II.1.1. Reactivos empleados en la mecosíntesis

Los reactivos empleados para la mecosíntesis fueron: La **(S)-(-)-(α)-metilbencilamina**, que se utilizó para la formación de compuestos quirales de tipo α -cetoimina y α -diimina, al hacerse reaccionar con: **2,2'-bipiridilo**, **2,2'-bifurilo** y **1,2-difeniletanodiona** (bencilo) en ausencia de disolvente.

Se utilizó **cloruro de metileno** como disolvente de los productos de reacción **3b** (DDF), (CIP) y (DDP). En el caso del producto (CIB) se utilizó **etanol** para recristalizar. Los disolventes fueron recuperados en un rotavapor R-210 marca BÜCHI.

Los avances de las reacciones se monitorearon por cromatografía en placa fina (CPF), empleando placas analíticas de Aluminio Fluka- Indicador Fluorescente 245

nm, de 0.2 mm de espesor. Las placas se revelaron en una lámpara ultravioleta Spectroline modelo ENF-240C.

Para los análisis de Infrarrojo en película se utilizó **cloruro de metileno**, los análisis en pastilla se realizaron con KBr. Para los análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protón se utilizó **cloroformo deuterado**.

Alúmina y **sulfato de sodio anhidro** se emplearon para preparar columnas cromatográficas utilizadas en la purificación de los productos de reacción **DDF**, **CIP**, y **DDP**.

II.1.2. Reactivos empleados en la evaluación electroquímica

Los reactivos empleados para la evaluación electroquímica fueron: **cloruro de sodio**, **ácido acético glacial**, **acetato de sodio** y **dimetilsulfóxido**, los cuales se emplearon tal y como se recibieron.

II.2. EQUIPOS UTILIZADOS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN

Los equipos utilizados para la síntesis, caracterización y evaluación de las moléculas quirales de tipo imina son los siguientes:

a) Equipo utilizado en la mecano-síntesis

Se utilizó un Molino **SPEX 8000D** con doble mezcladora (Figura II.1). El molino consta de dos contenedores grado herramienta D2 con seis balines de acero al carbón cementado, con diámetros cada uno de 1.3 cm y un peso de 8.3 g (Figura II.2).



Figura II.1. SPEX 800D con doble mezcladora.



Figura II.2. Contenedores de acero grado herramienta D2 con balines de acero al carbón cementado.

b) Equipo utilizado en la caracterización química

- **Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).** Equipo Perkin Elmer modelo Spectrum GX.
- **Resonancia Magnética Nuclear (RMN).** Espectrómetro Jeol Eclipse 400, tomando de referencia al tetrametilsilano ($\delta=0.0$).
- **Espectrometría de masas por Impacto Electrónico (EM-IE).** Espectrómetro de Masas Jeol JMS AX505HA (IE^+).
- **Análisis Elemental (AE).** Equipo Perkin Elmer modelo 2400.

c) Equipos utilizados en la evaluación electroquímica

- **Equipo utilizado en la evaluación electroquímica.** Potenciostato-Galvanostato AUTO-LAB modelo (PGSTAT30), acoplado a una PC la cual tiene un software denominado General Purpose Electrochemical System (GPES).

II. 3. METODOLOGÍA

El desarrollo de esta tesis se dividió en dos partes que constan de:

En la primera etapa, se sintetizaron los compuestos CIB, CIP, DDP Y DDF empleando un método novedoso en síntesis orgánica llamado mecanosíntesis. También en esta primera etapa se realizó la caracterización química. En la segunda parte se realizó la evaluación electroquímica de los compuestos sintetizados para determinar sus características de inhibición a la corrosión.

A continuación se muestra un diagrama de flujo de la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica. Esto, con el fin de simplificar y hacer más comprensible el procedimiento experimental (Figura II. 3).

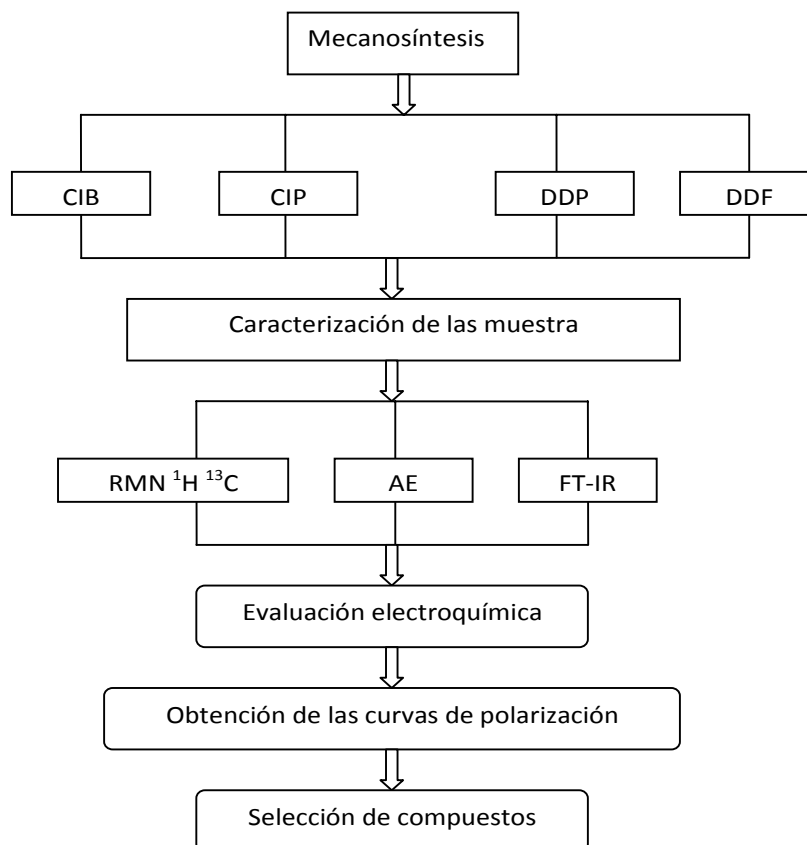


Figura II. 3. Diagrama de flujo de la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica.

II.3.1. Mecanosíntesis de α -diiminas y α -cetoiminas aromáticas quirales

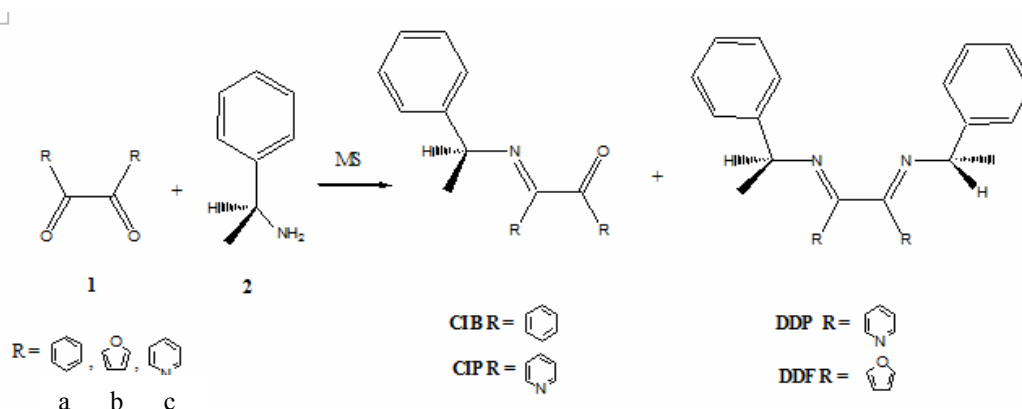


Figura II. 4. Esquema general de las reacciones de condensación para la síntesis de α -diiminas y α -cetoiminas.

Procedimiento general:

En un vial de acero grado herramienta se depositaron 1 equivalente de compuesto dicarbónico 1,2-difeniletanodiona (bencilo) **1a**, 2,2'-bifurilo **1b**, 2,2'-bipiridilo **1c**, con 2 equivalentes de la amina quiral (*S*)-(-)-(α)-metilbencilamina **2** y seis balines de acero con un peso de 8.3 g por balín y se realizaron moliendas de 5min, en un molino SPEX 8000D. 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 cloruro de metileno (CH_2Cl_2). El producto se lavó 3 veces con agua destilada, la fase orgánica se concentró. Para el caso del producto derivado del bencilo, el producto se recristalizó con etanol, para el caso de los productos derivados del 2,2'-bifurilo y 2,2'-bipiridilo, se purificaron mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra (Al_2O_3) como fase estacionaria y hexano/cloruro de metileno en una relación 8:2 como fase móvil.

Caracterización:

Datos espectroscópicos y analíticos del producto CIB.

Producto cristalino, color blanco translúcido

Fórmula molecular: $C_{22}H_{19}NO$

P.M.: $313.39 \text{ g mol}^{-1}$

EM-IE (m/z) = $313 M^+$

Punto fusión: $102-104^\circ\text{C}$

A.E.: Calculado % C = 84.31, % H = 6.11, % N = 4.47. Experimental % C = 84.20, % H = 6.11, % N = 4.22.

FT-IR (pastilla KBr) (cm^{-1}): $1661 \nu(\text{C=O})$, $1628 \nu(\text{C=N})$, 2982 , $2870 \nu(\text{C-H})$.

RMN¹H (400MHz, CDCl_3); δ = [ppm]: 7.9-7.2 (m, 15H, Ar-H), 4.6 (q, 1H, CH), 1.57 (d, 3H, CH_3).

RMN¹³C (100MHz, CDCl_3); δ = [ppm]: 198.92, 164.31, 144.45, 134.61, 135.27, 126.50, 62.12, 24.65.

Datos espectroscópicos y analíticos del producto DDF

Producto aceitoso, color café oscuro

Fórmula molecular: $C_{26}H_{24}N_2O_2$

P.M.: $396.48 \text{ g mol}^{-1}$

EM-IE (m/z) = $395 M^+$

A.E.: Calculado % C = 78.76, %H = 6.10, %N = 7.07. Experimental % C = 71.65, % H = 6.38, % N = 5.33.

FT-IR (película) (cm^{-1}): 1647 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2922, 2850 $\nu(\text{C}-\text{H})$.

RMN¹H (400MHz, CDCl₃); δ = [ppm]: 7.8 (d, 2H, Fur-H), 7.6 (s, 2H, Fur-H), 7.4-7.2 (m, 10H, Ar-H), 6.6 (d, 2H, Fur-H), 5.12 (q, 2H, CH), 1.55 (d, 3H, CH₃).

RMN¹³C (100MHz, CDCl₃); δ = [ppm]: 174, 134.0, 130.0, 129.0, 127.0, 124.74, 51.2, 27.0.

Datos espectroscópicos y analíticos del producto CIP

Producto cristalino, color amarillo translúcido

Fórmula molecular: C₂₀H₁₇N₃O

P.M.: 315.37 gmol⁻¹

EM-IE (m/z) = 315 M⁺

Punto fusión: 108-110°C

A.E.: Calculado % C = 76.17, % H = 5.43, % N = 13.32.

FT-IR (pastilla KBr) (cm^{-1}): 1692 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1643 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2981, 2870.9 $\nu(\text{C}-\text{H})$.

RMN¹H (25°C, CDCl₃, 400MHz); δ = [ppm]: 8.5-7.0 (m, 13H, Ar-H y Py-H), 4.36 (q, 1H, CH), 1.57 (d, 3H, CH₃).

RMN¹³C (100MHz, CDCl₃); δ = [ppm]: 200, 168.0, 156, 153.0, 150.0, 149.55, 148.47, 137.07, 136.47, 132.0, 131.0, 128.0, 127.0, 126.0, 124.0, 121.0, 120.0, 62.0, 24.0.

Datos espectroscópicos y analíticos del producto DDP

Producto aceitoso, color amarillo claro

Fórmula molecular: $C_{28}H_{26}N_4$

P.M.: $418.53 \text{ g mol}^{-1}$

EM-IE (m/z) = $418 M^+$

A.E.: calculado % C 80.35, % H = 6.26, % N = 13.39.

FT-IR (película) (cm^{-1}): 1673 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 2973, 2927, 2868 $\nu(\text{C}-\text{H})$.

RMN¹H (25°C, CDCl_3 400MHz); δ = [ppm]: 7.9-7.2 (m, 15H, Ar-H), 4.6 (q, 1H, CH), 1.55 (d, 3H, CH_3).

RMN¹³C (100MHz, CDCl_3); δ = [ppm]: 165.0, 150.0, 148.0, 143.0, 137.0, 128.0, 127.0, 126.0, 121.0, 49.0, 24.0.

II.3.2. Evaluación Electroquímica

Se realizaron evaluaciones electroquímicas a los compuestos sintetizados, empleando un medio de corrosión similar al propuesto en la norma NACE TM 0177-96²⁸ en ausencia de sulfuro de hidrogeno (H₂S), se evaluaron diferentes concentraciones de los compuestos con agitación. Se utilizaron curvas de polarización potenciodinámica como técnica de evaluación. Los compuestos evaluados se presentan en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Claves, nombres y formulas de los compuestos evaluados en este trabajo.

Clave	Nombre	Formula condensada	Formula desarrollada
CIB	2-(S)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-difenil-1-etanona	C ₂₂ H ₁₉ NO	
DDF	N, N'-bis[(S)-(-)-1-feniletíl]-1,2-di(2-furil)-1,2-etanodiimina	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₂	
DDP	N, N'-bis[(S)-(-)-1-feniletíl]-1,2di(2-piridil)-1,2-etanodiimina	C ₂₈ H ₂₆ N ₄	
CIP (3c)	2-[(S)-(-)-1-feniletilimino)-1,2-di(2-piridil)-1-etanona	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O	

Procedimiento de evaluación

El procedimiento de evaluación es el siguiente:

A) Se disolvió 0.3g del compuesto en DMSO, en un matraz aforado de 10ml, el matraz se afora y se agita para disolver perfectamente el compuesto.

B) Se preparó el medio corrosivo en el que se evaluó el compuesto, de la siguiente manera: para una solución de 300ml, se miden 283.1ml (94.37%peso) de agua desionizada y deaerada con nitrógeno durante 20min, se agregaron los reactivos grado analítico en el siguiente orden: 0.6ml (0.23%peso) de Ácido acético glacial (CH_3COOH), Acetato de sodio (NaCOOCH_3) hasta alcanzar un $\text{pH}=3.5$ (0.4%peso) y finalmente 15g (5.0%peso) de cristales de cloruro de sodio NaCl , se agita la solución para disolver los reactivos. Este procedimiento se llevó a cabo en el reactor que debe estar conectado a un recirculador de agua a 25°C .

C) Se instaló la celda electroquímica típica de tres electrodos (Figura II. 4), que consta de un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia y una barra de grafito como contra-electrodo. Estos dos electrodos, se sumergen en el ambiente corrosivo previamente preparado en el inciso B. El electrodo de referencia y el contra-electrodo se colocaron simétricamente alrededor del electrodo de trabajo.

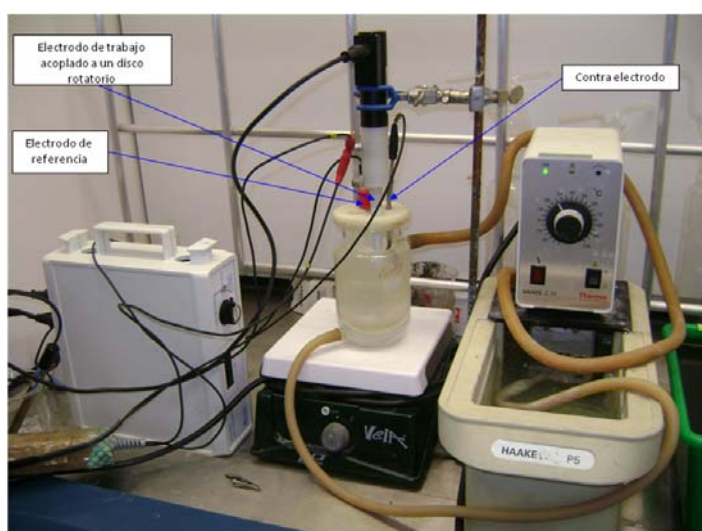


Figura II. 5. Arreglo experimental.

D) Se preparó el electrodo de trabajo desbastando la superficie mecánicamente, con una lija de carburo de silicio grado 280, éste estará listo cuando la superficie sea limpia y homogénea. Listo el electrodo, éste se acopla al disco giratorio que a su vez está conectado a un controlador de velocidad. Se sumerge el electrodo de trabajo en el medio corrosivo y se pone en agitación de 1000 rpm. El electrodo de trabajo es un cilindro de acero SAE 1018 con un área transversal de 0.7126cm^2 .

E) En seguida se conecta la celda a un equipo de medición o control de potencial llamado Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB (modelo PGSTAT 30) acoplado a una PC para la obtención de datos experimentales, la cual tiene un software denominado General Purpose Electrochemical System (GPES) donde se especifica el método electroquímico a utilizar. El método electroquímico utilizado es la polarización potenciodinámica y en el programa se ajustan los datos bajo los cuales se desean obtener resultados y bajo que condiciones (ej. Curva anódica o catódica, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300\text{ mV}$ y con una velocidad de barrido de 1mV/seg).

F) Finalmente, al introducir el electrodo de trabajo se encendió la celda electroquímica y se le dan 10 minutos para la estabilización del potencial de corrosión. Transcurridos estos 10 minutos, se graficaron las curvas con el método electroquímico previamente especificado.

CAPÍTULO III

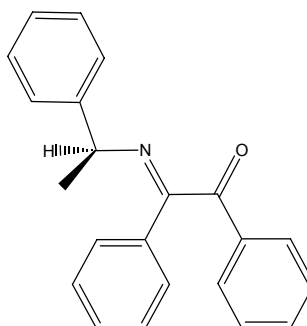
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se describen los resultados de la caracterización química y evaluación electroquímica de las α -diiminas aromáticas quirales **DDF** y **DDP**, así como de las α -cetoiminas aromáticas quirales **CIB** y **CIP** (de acuerdo con la nomenclatura mencionada en la tabla II.1).

III.1. MECANOSÍNTESIS DE α -DIIMINAS

La síntesis de compuestos de tipo imina ha sido ampliamente estudiada, de esta forma se conocen diversos métodos o técnicas de síntesis, algunos de ellos han sido mencionados en los antecedentes. Sin embargo, la necesidad de establecer una metodología general que implique una disminución en los costos, tiempos de reacción y purificación, así como un incremento en los rendimientos es un problema aún para los investigadores. Técnicas como microondas y ultrasonido, han sido métodos de gran importancia en los últimos años, sin embargo, su uso aún conlleva al empleo de catalizadores o condiciones especiales para evitar reacciones indeseadas. La mecano-síntesis recientemente ha encontrado aplicación en el campo de la síntesis orgánica siendo un método simple, en el caso específico de síntesis de iminas, las reacciones se llevaron a cabo en tiempos que van desde 5 minutos hasta los 90 minutos de reacción, esto depende de la naturaleza de los reactivos. Las reacciones se llevan a cabo en ausencia de disolvente, catalizadores y agentes secantes.

III.1.1. Mecanosíntesis de la 2-[(S)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-difenil-1-etanona



CIB

La reacción de condensación vía mecánica del compuesto dicarbonílico 1,2-difeniletanodiona (bencilo) y la amina primaria ópticamente activa (S)-(-)- α -metilbencilamina (ver parte experimental), se llevó a cabo en un molino Spex 8000D. Se realizaron moliendas iniciales de 60, 30, 15 y 5 minutos, observando que en todos los casos se obtuvo sólo el producto de monocondensación **CIB**, siendo a los 5 minutos cuando se tiene ya formado el compuesto con un 94% de rendimiento, a tiempos mayores de reacción los rendimientos disminuyen, pero no se logra la formación del producto de la doble condensación, sino más bien la descomposición del bencilo.

El compuesto fue caracterizado inicialmente por espectroscopía de FT-IR en donde se observan bandas en 1660 y 1628 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) e imino (C=N) respectivamente, (Anexo 1).

El compuesto también fue caracterizado por espectroscopía de ^1H -RMN: en el espectro se observan señales múltiples que van de la región de 7.9 a 7.2 ppm, estas señales integran para 15 protones que corresponden a los protones de los grupos aromáticos, en 4.6 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 1 protón que corresponde al protón del grupo metino y finalmente en 1.57 ppm se observa una señal doble que integra para 3 protones y corresponde a los protones del grupo metilo(Figura III. 1).

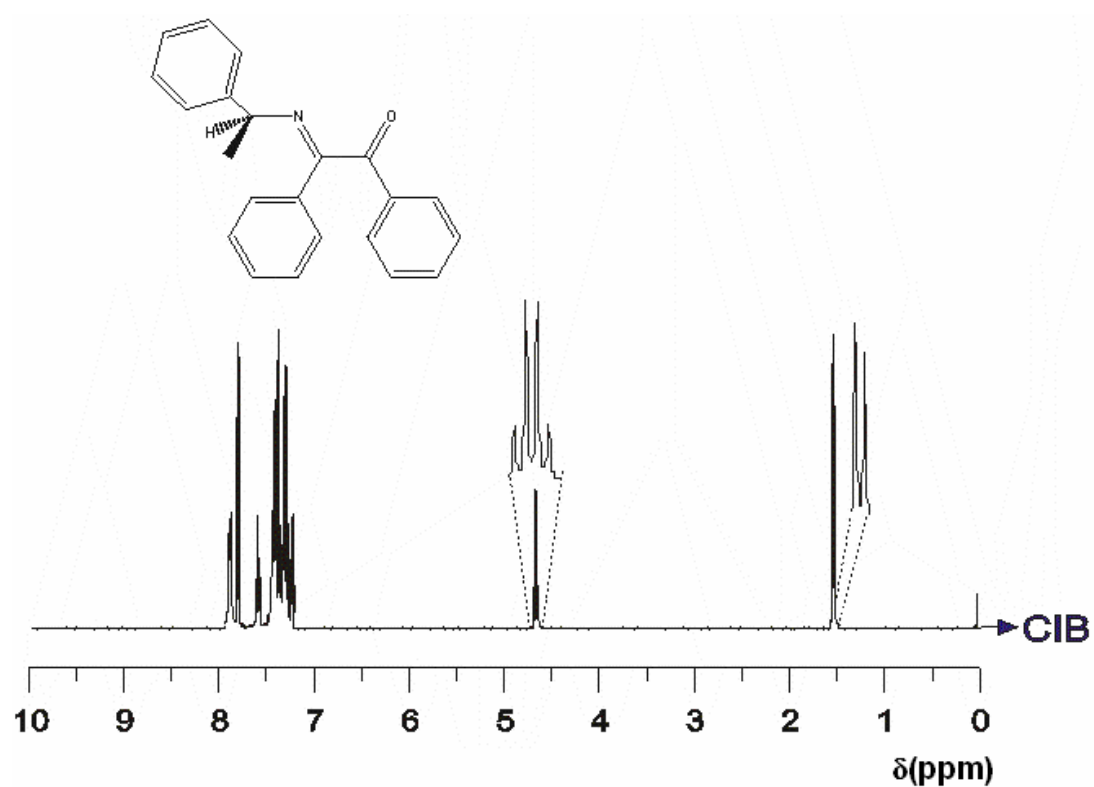


Figura III. 1. Espectro de ¹H-RMN del compuesto CIB

En el espectro de ¹³C-RMN se observa una señal en 198.92 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo y en 164.31 ppm se observa la señal que corresponde al carbono del grupo imino (Figura III. 2).

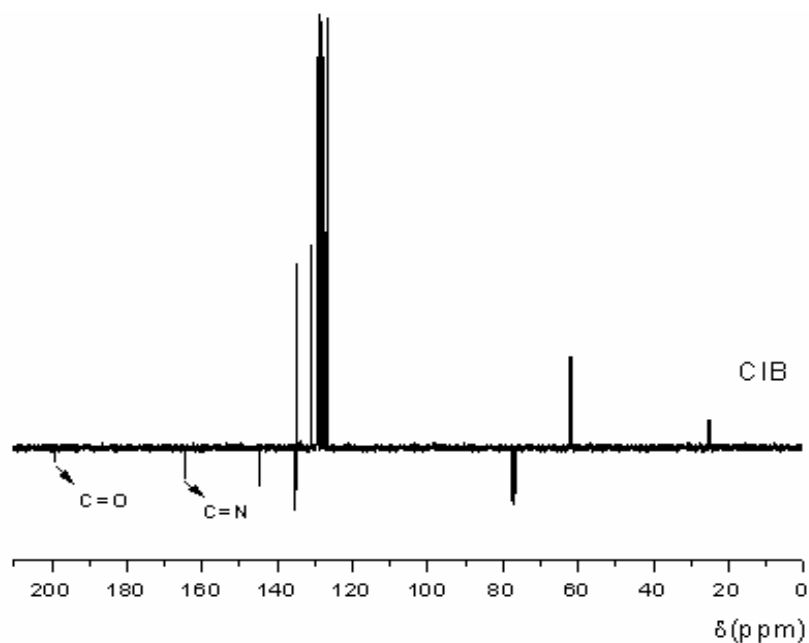
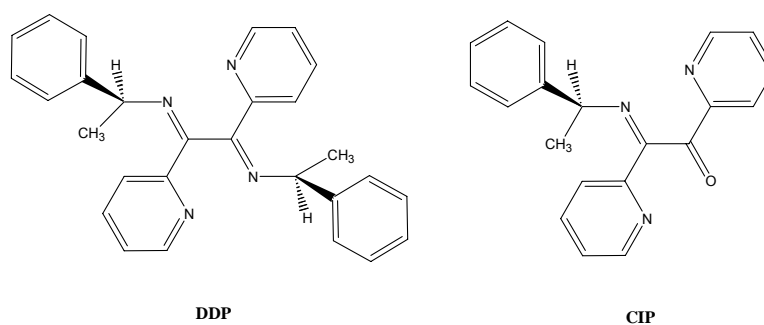


Figura III. 2. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto CIB

Finalmente, el compuesto fue analizado por espectrometría de masas EM-IE, observándose en el espectro el pico ión molecular (m/z) = 313 M^+ que corresponde al peso molecular del compuesto.

III.1.2. Mecanosíntesis de la *N1, N2*-bis[(*S*)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-piridil) etanodiimina y la 2-[(*S*)-(-)-(1-feniletilimino)-1,2-di(2-piridil)]-1-etanona



La reacción de condensación vía mecánica del compuesto dicarbonílico 2,2'-bipiridilo de la amina primaria ópticamente activa (*S*)-(-)- α -metilbencilamina (ver parte experimental) se llevó a cabo en un molino Spex 8000D. Se realizaron moliendas iniciales de 60, 30, 15 y 5 minutos, observando que para tiempos mayores de 15 minutos se obtuvieron varios productos que no pudieron ser aislados, sin embargo, de la reacción a 5 minutos de molienda se obtuvieron 2 productos, el de la monocondensación **CIP** y el de la doble condensación **DDP**, los productos fueron aislados y purificados por cromatografía en columna (ver parte experimental) con rendimientos del 45% y 55% respectivamente. En trabajos posteriores será necesario estudiar la reacción en periodos de moliendas de 2 a 5 minutos y de 6 a 15 minutos para saber si el rendimiento de alguno de los 2 productos se incrementa. Sin embargo, es importante resaltar que la formación de una α -diimina impedida es difícil y se requieren condiciones especiales para su formación como la reportada en los antecedentes, por lo que la obtención del producto **DDP** es una contribución importante en este trabajo.

Los productos fueron caracterizados inicialmente por espectroscopía de FT-IR en donde se observan bandas en 1692 y 1628 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) e imino (C=N) para el caso del producto **CIP**. Para el caso del producto **DDP**, el espectro muestra una banda en 1673 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de los grupos imino (C=N), (Anexos 2 y 3).

Los compuestos también fueron caracterizados por espectroscopía de ^1H -RMN: en el espectro que corresponde al compuesto **CIP** se observan señales múltiples que van de la región de 8.5 a 7.0 ppm, estas señales integran para 13 protones que corresponden a los protones de los grupos aromáticos y piridínicos, en 4.36 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 1 protón que corresponde al protón del grupo metino y finalmente en 1.57 ppm se observa una señal doble que integra para 3 protones y corresponde a los protones del grupo metilo. En el espectro que corresponde al compuesto **DDP** se observan señales múltiples que van de la región de 7.9 a 7.2 ppm, estas señales integran para 18 protones que corresponden a los protones de los grupos aromáticos y piridínicos, en 4.6 ppm se observa una señal

cuádruple que integra para 2 protones que corresponden a los protones de los grupos metino y finalmente en 1.55 ppm se observa una señal doble que integra para 6 protones que corresponden a los protones de los grupos metilo, (Figuras III. 3).

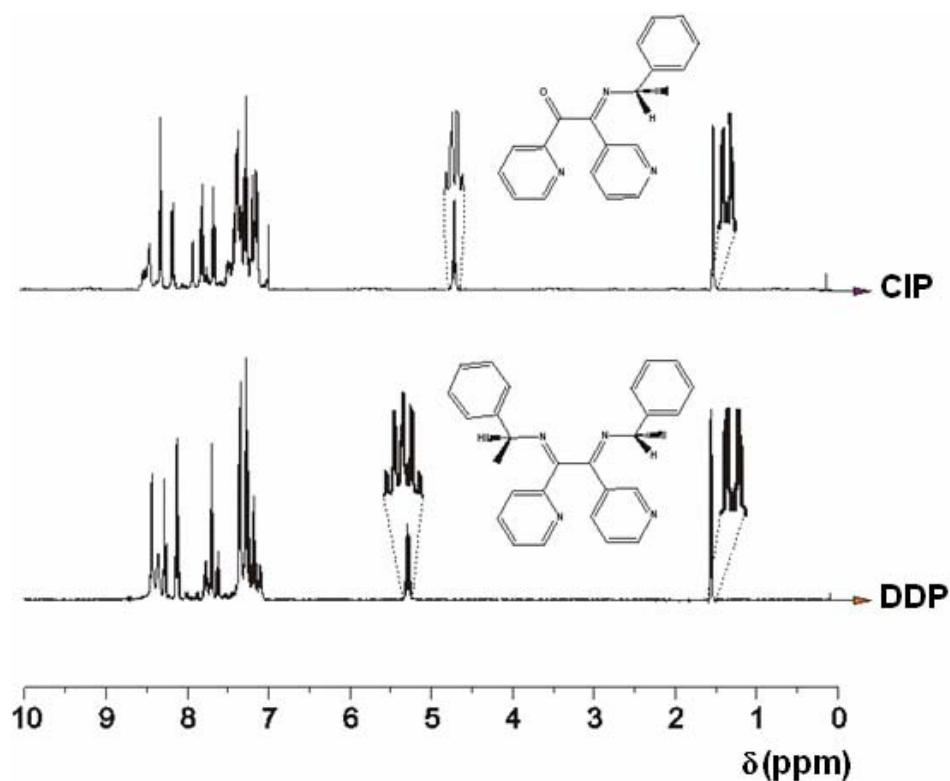


Figura III. 3. Espectro de ¹H-RMN del compuesto CIP Y DDP.

En el espectro de ¹³C-RMN del compuesto **CIP** se observa una señal en 200 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo y en 168.0 ppm se observa la señal que corresponde al carbono del grupo imino. Para el caso del compuesto **DDP** se observa una señal en 165 ppm que corresponde a los carbonos de los grupos imino, (Figuras III. 4).

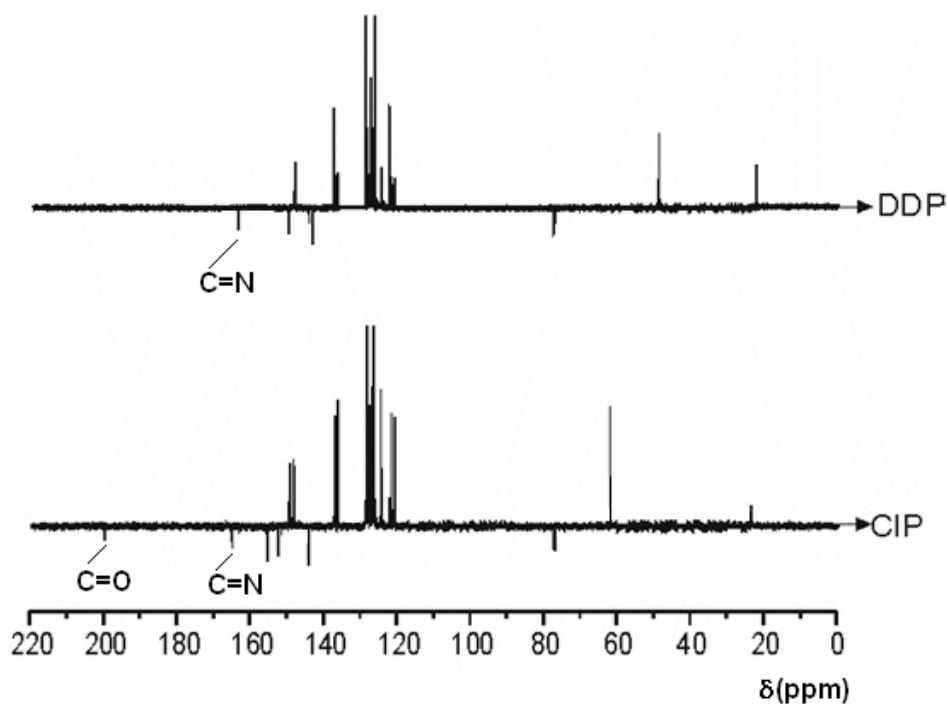
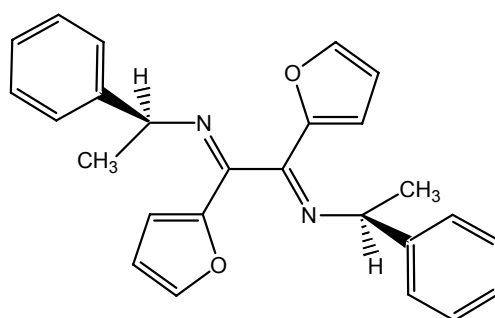


Figura III. 4. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto DDP Y CIP.

Finalmente, los compuestos **CIP** y **DDP** fueron analizados por espectrometría de masas EM-IE, observándose en los espectros los pico ión molecular (m/z) = 313 M^+ y 418 M^+ que corresponden al peso molecular de los compuestos antes mencionados.

III.1.3. Mecanosíntesis de la *N1*, *N2*-bis[(*S*)-(-)-1-feniletil]-1,2-di(2-furil)etanodiimina



DDF

La reacción de condensación vía mecánica del compuesto dicarbonílico 2,2'-bifurilo y la amina primaria ópticamente activa (*S*)-(-)- α -metilbencilamina (ver parte experimental) se llevó a cabo en un molino Spex 8000D. Se realizaron moliendas iniciales de 60, 30, 15 y 5 minutos, observando que para moliendas mayores de 15 minutos se obtuvieron varios productos que no pudieron ser aislados, sin embargo, la reacción a 5 minutos de molienda dio sólo el producto de la doble condensación **DDF**, el compuesto fue aislado con un rendimiento del 60% y purificado por cromatografía en columna (ver parte experimental).

El compuesto fue caracterizado inicialmente por espectroscopía de FT-IR en donde se observa una banda en 1647 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo imino (C=N), (Anexo 4).

El compuesto también fue caracterizado por espectroscopía de ^1H -RMN: en el espectro se observa una señal doble en 7.8 ppm que integra para dos protones que corresponden a los protones de los grupos furano alfa a los átomos de oxígeno, en 7.6 ppm se observa una señal que integra para dos protones que corresponden a los protones de los grupos furano unidos a los carbonos alfa a los átomos de oxígeno, en la región de 7.4 a 7.2 ppm se observan señales múltiples que integran para 10 protones que corresponden a los protones de los grupos aromáticos, en 6.6 ppm se observa una señal doble que integra para dos protones que corresponden a los protones de los grupos furano alfa a los átomos de oxígeno, en 5.12 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 2 protones que corresponden a los protones de los grupos metino y finalmente en 1.55 ppm se observa una señal doble que integra para 6 protones que corresponden a los protones de los grupos metilo, (Figura III. 5).

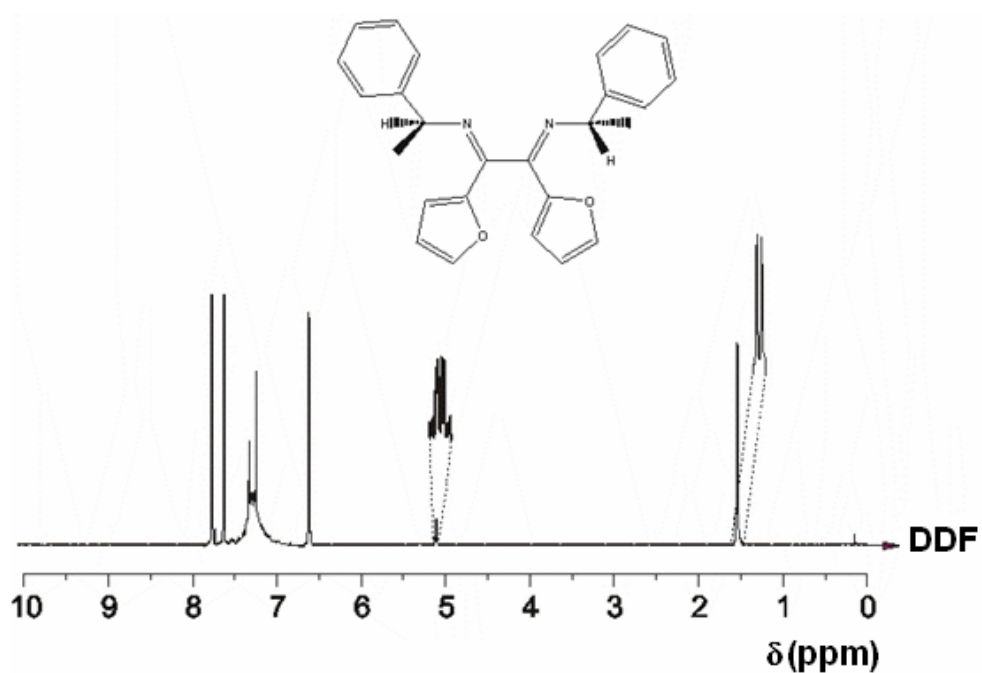


Figura III. 5. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto DDF.

En el espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ se observa una señal en 174.0 ppm que corresponde a los carbonos de los grupos imino, (Figura III. 6).

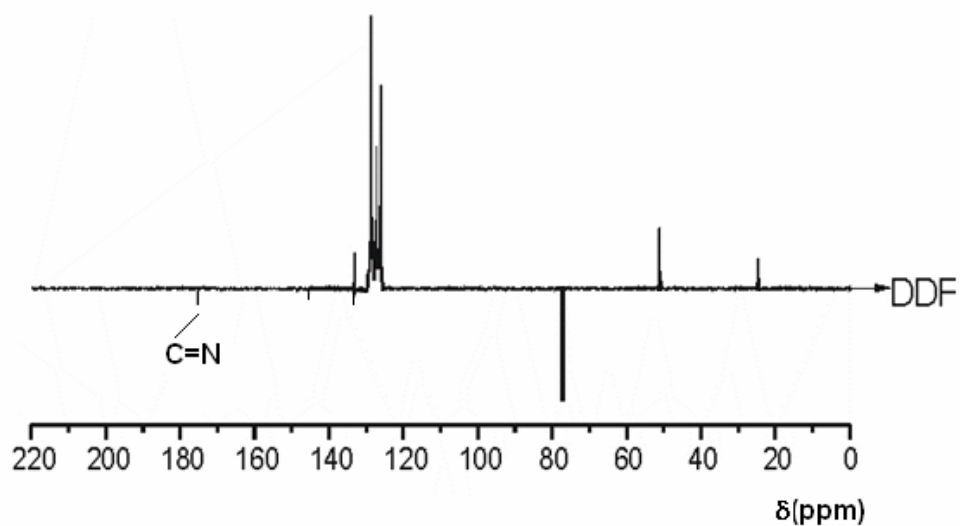


Figura III. 6. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del compuesto DDF.

Finalmente, el compuesto fue analizado por espectrometría de masas EM-IE, observándose en el espectro el pico ión molecular (m/z) = 395 M^+ que corresponde al peso molecular del compuesto.

III. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS COMPUESTOS

En este apartado se muestran los resultados de la evaluación de la eficiencia de inhibición para el sistema en ausencia y presencia de los diferentes compuestos orgánicos mediante el uso de técnicas electroquímicas y con agitación.

III. 2 .1. Evaluación electroquímica del compuesto CIB

En la figura III. 7 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIB con agitación de 1000rpm. En la gráfica se observa que la presencia de este compuesto a 10 y 25ppm provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco; mientras que a 50 y 100 ppm no se observan cambios significativos.

También se observa que a una concentración de 25 ppm se produce una disminución en la corriente de reducción respecto al blanco mucho mayor que para las demás concentraciones, además, se observa que hasta -0.15 V de sobrepotencial, la presencia del compuesto no es muy significativa en las corrientes de reducción, pero después de -0.15 V se presenta una ligera disminución en éstas, lo cual indica que la acción del compuesto se ve favorecida por la polarización.

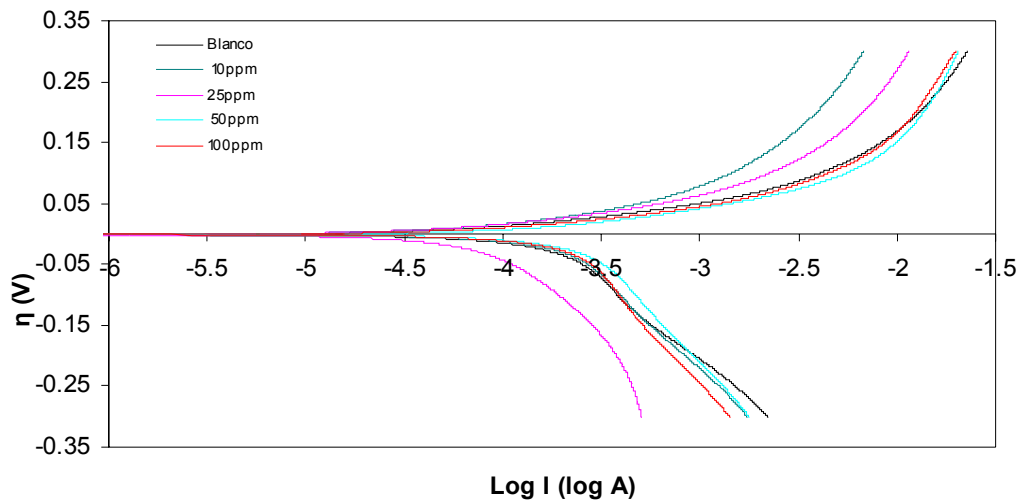


Figura III. 7. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIB a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mVs^{-1} .

III.2. 2. Evaluación electroquímica del compuesto DDF

En la figura III. 8 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDF con agitación de 1000 rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico, a 10 y 25 ppm, provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco, con un mayor efecto a 10 ppm. También se observa que a 50 y 100 ppm existe un ligero aumento en la corriente de oxidación hasta un sobrepotencial de 0.25 V, a partir del cual se iguala con el blanco.

Hacia la parte catódica se observa que el aumento en la concentración provoca una disminución en las corrientes de reducción siendo menor a 100 ppm en casi un orden de magnitud respecto al blanco. Por otro lado, a 10 y 25 ppm se observa que el efecto de inhibición es prácticamente el mismo.

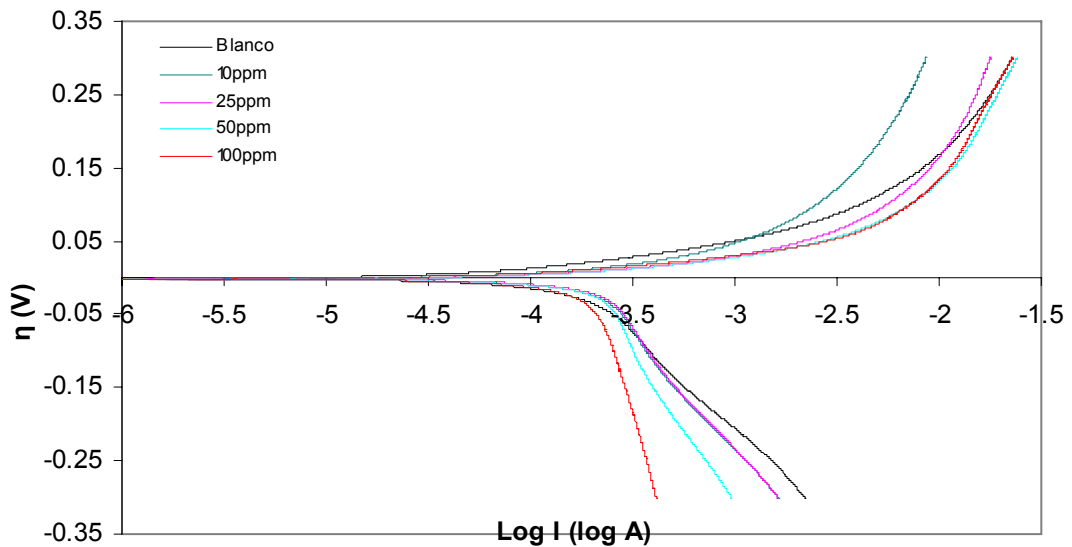


Figura III. 8. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDF a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

III. 2. 3. Evaluación electroquímica del compuesto CIP

En la figura III. 9 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIP con agitación de 1000 rpm. En la gráfica se observa que la presencia de este compuesto provoca un ligero aumento en las corrientes de oxidación, respecto al blanco, excepto a 25 ppm que muestra una disminución de la corriente de oxidación a partir de 0.10 V.

También se observa una disminución de la corriente de reducción respecto al blanco en todas las concentraciones. Este efecto es favorecido a concentraciones de 50 y 100 ppm, sin embargo se observa que a 100 ppm la reacción de reducción se incrementa con la polarización a partir de 0.15 V de sobrepotencial.

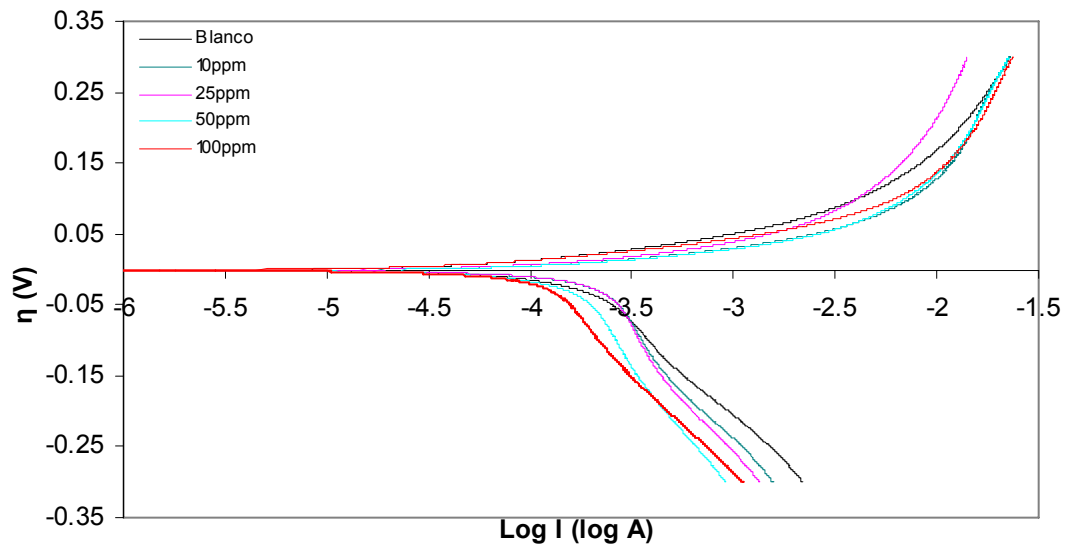


Figura III. 9. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto CIP a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s.

III. 2. 4. Evaluación electroquímica del compuesto DDP

En la figura III. 10 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDP con agitación de 1000 rpm. En la gráfica se observa que la presencia de este compuesto a 10 y 25 ppm provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco, favoreciéndose este efecto a 10 ppm. Además se observa que a 50 y 100 ppm se produce un ligero aumento en la corriente de oxidación, hasta 0.25 V de sobrepotencial en donde la corriente se vuelve muy similar a la del blanco.

Para todas las concentraciones se observa una disminución de la corriente de reducción respecto al blanco, a partir de -0.15 V, teniendo un mayor efecto a 25 y 100 ppm.

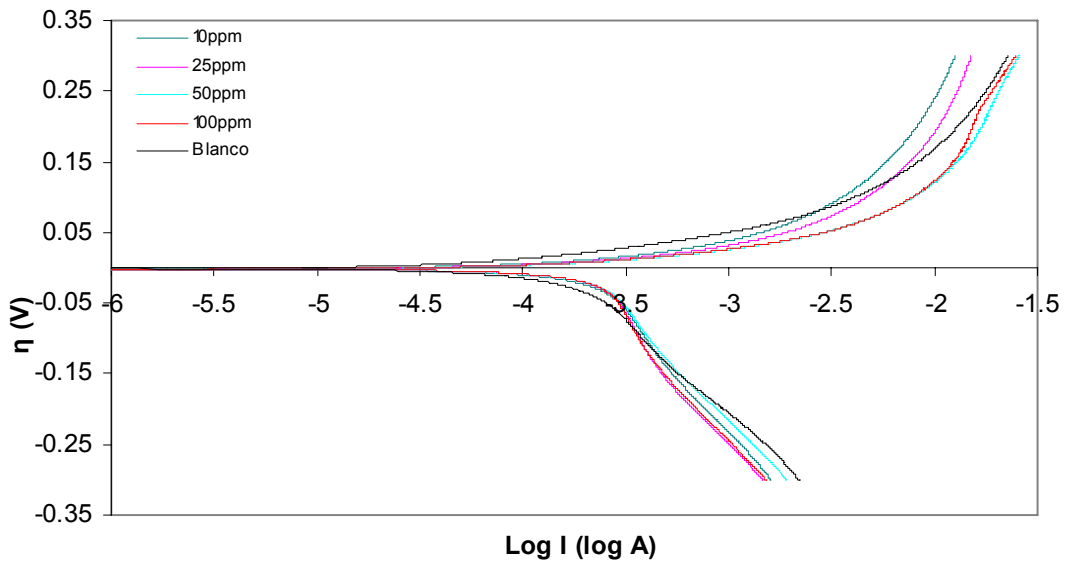


Figura III. 10. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DDP a 1000 rpm. La velocidad de barrido es de 1mV/s.

III. 2. 5. Determinación de los parámetros de corrosión de los diferentes compuestos evaluados

Con el fin de hacer un análisis más cuantitativo se obtuvieron los parámetros de potencial de corrosión, resistencia a la polarización, pendientes de Tafel tanto anódicas como catódicas, el porcentaje de eficiencia y corriente de corrosión (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. Los cálculos realizados para la obtención de los datos pueden ser consultados en el anexo A.

En la tabla III. 1 se observan los valores obtenidos para el sistema en distintas concentraciones (10, 25, 50, y 100 ppm), de los diferentes compuestos evaluados. Los valores del potencial de corrosión para los compuestos CIB en todas sus concentraciones DDF a 10 y 25 ppm, muestran un potencial más anódico que el blanco que van desde 31 hasta 39 mV. Para las diferentes concentraciones de CIP y DDP se muestra un potencial más anódico respecto al blanco que va desde 12 a 17

mV. Finalmente, para el DDF a 50 y 100 ppm se muestra una mínima variación de 18 y 22 mV hacia potenciales más anódicos, respectivamente.

Tabla.III. 1. Valores de los diferentes compuestos 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.

Compuesto	Conc. (ppm)	E_{corr} (V)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	b_a V / Dec	b_c V / Dec	i_{corr} (A)	% E
Blanco	-	-0.6386	101.511	0.0663	-0.2559	3.83E-04	0
CIB	10	-0.6027	87.88	0.106	-0.296	8.16E-04	
	25	-0.6073	234.995	0.0639	-0.335	1.46E-04	61.9
	50	-0.6052	73.7713	0.0622	-0.332	4.51E-04	
	100	-0.5995	80.5478	0.066	-0.3609	4.35E-04	
DDF	10	-0.6017	70.0311	0.0649	-0.3088	5.09E-04	
	25	-0.6004	67.059	0.042	-0.3094	3.15E-04	17.8
	50	-0.62	69.119	0.0399	-0.4241	2.77E-04	27.7
	100	-0.6158	91.6922	0.0447	-0.8943	2.23E-04	41.8
CIP	10	-0.625	75.738	0.0376	-0.3025	2.46E-04	35.7
	25	-0.6226	74.1846	0.0501	-0.335	3.45E-04	9.92
	50	-0.6218	113.518	0.0324	-0.369	1.36E-04	64.5
	100	-0.6227	127.27	0.0424	-0.28	1.70E-04	55.5
DDP	10	-0.6253	72.0897	0.0565	-0.3122	4.16E-04	
	25	-0.6215	64.4724	0.0446	-0.3309	3.47E-04	9.3
	50	-0.6265	64.2914	0.0379	-0.2962	2.94E-04	23.3
	100	-0.6248	63.4364	0.0337	-0.3154	2.58E-04	32.5

En el caso de la resistencia a la polarización para el sistema en presencia de DDF y DDP en todas las concentraciones, no se presenta un aumento, sino una drástica disminución que parece activar el sistema. Este mismo efecto se presenta para los sistemas en presencia de los compuestos CIB a 10, 50 y 100 ppm y CIP a 10 y 25 ppm. Estos últimos compuestos, CIB a 25 ppm y CIP a 50 y 100 ppm, presentan un aumento en la R_p indicando un cambio en las condiciones superficiales que permiten disminuir la velocidad de corrosión, siendo mayor el aumento para el CIB a 25 ppm.

Si se comparan los valores de las pendientes anódicas respecto al blanco, se observa que para el CIB a 25, 50 y 100 ppm son muy similares pero a 10 ppm se muestra un

ligero aumento, lo cual podría estar relacionado a una mayor resistencia a la transferencia de carga a esta concentración. Para los otros compuestos la pendiente es mucho menor que para el blanco, indicando que la reacción de oxidación se ve favorecida con la presencia de los compuestos orgánicos, al menos en las primeras etapas del proceso de corrosión. Por otro lado, para las pendientes catódicas, se observa que para todos los compuestos existe un aumento significativo, lo que podría estar ligado a procesos de bloqueo de sitios activos o a procesos de difusión dados los altos valores de las pendientes; indicando que el proceso de reducción no se ve favorecido con la presencia de estos compuestos. Este efecto es mucho mayor para el caso del compuesto DDF a 100 ppm y muy ligero para el caso del CIB a 10 ppm, para el CIP a 100 ppm y para el DDP a 50 ppm.

Por otro lado, es importante resaltar que los valores de las pendientes anódicas indican un proceso de oxidación controlado por transferencia de carga, lo cual es muy importante debido a que se observa que la presencia de los compuestos disminuye realmente la velocidad de corrosión del sistema dificultando las reacciones que se llevan a cabo en él.

La comparación de los valores de la densidad de corriente de corrosión obtenidos muestra un aumento respecto al blanco en el caso del compuesto CIB a 10, 50 y 100 ppm y para el DDP a 10 ppm, mientras que para los demás compuestos y concentraciones utilizadas se observa una disminución de la densidad de corriente de corrosión, indicando una disminución neta de la velocidad de corrosión.

Finalmente, el porcentaje de eficiencia de inhibición de los diferentes compuestos muestra valores muy conservadores, excepto para los compuestos CIB a 25 ppm y CIP a 50 y 100 ppm que presentan valores superiores al 50% de eficiencia, lo cual puede ser muy prometedor considerando que se están evaluando únicamente las primeras etapas del proceso de corrosión en el sistema. Por otro lado, se puede establecer que la máxima eficiencia alcanzada se logra con el compuesto CIP a 50 ppm con un 65 % de eficiencia, aunque el CIB resulta muy competitivo ya que la concentración utilizada para lograr un porcentaje similar es mucho menor.

CONCLUSIONES

1.- Se efectuó la síntesis de cuatro compuestos orgánicos quirales: dos α -cetoiminas y dos α -díminas aromáticas derivadas de los compuestos dicarbonílicos aromáticos 1,2-difeniletanodiona, 2,2'-piridilo y 2,2'-furilo y de la amina primaria ópticamente activa α -(S)-(-)-metilbencilamina, por medio de la técnica de mecanosíntesis. Los productos se obtienen en tiempos de 5 minutos, las reacciones proceden en ausencia de disolventes y catalizadores. Los rendimientos obtenidos son mejores que los reportados para los mismos compuestos sintetizados por otras rutas de síntesis, tales como: microondas, ultrasonido y síntesis convencional. Además, la purificación de los productos es más sencilla que la reportada por los otros métodos, debido a que no hay formación de otros subproductos, lo que hace que el método de Mecanosíntesis sea más selectivo.

2. El porcentaje de eficiencia de inhibición de los diferentes compuestos muestra valores muy conservadores, excepto para los compuestos CIB a 25 ppm y CIP a 50 y 100 ppm que presentan valores superiores al 50% de eficiencia, lo cual puede ser muy prometedor considerando que se están evaluando únicamente las primeras etapas del proceso de corrosión en el sistema. Por otro lado, se puede establecer que la máxima eficiencia alcanzada se logra con el compuesto CIP a 50 ppm con un 65 % de eficiencia, aunque el CIB resulta muy competitivo ya que la concentración utilizada para lograr un porcentaje similar es mucho menor.

TRABAJOS FUTUROS

1. Sabiendo que la formación de α -diiminas es factible por el método de mecanosíntesis para la obtención de los productos DDF Y DDP, se propone un estudio cinético de reacción para estos dos productos, con el fin de conocer los tiempos que generen mayores rendimientos.
2. Realizar pruebas de biodegradabilidad, toxicidad y de bioacumulación de los compuestos sintetizados, así como, aumentar los tiempos de evaluación electroquímica para conocer mejor los efectos de los compuestos como inhibidores de corrosión.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Tesis de maestría de J. F. Godínez. *Desarrollo y análisis de inhibidores de corrosión para medios básicos amargos*, IPN-2005.
- ² Apuntes científicos de M. T. Cortés M y P. Ortiz H, *Corrosión*.2004.
- ³ J. A. Martin, F. W. Vallone, *Corrosión*, 1985.
- ⁴ L. S. Zamudio R, A. Estrada, A. Benavides, A. Estrada y J. L. Benitez, *Control de corrosión de acero al carbono en ambientes de ácido sulfídrico por 1-(2-Hidroxietil)-2-Alquil-Imidasilina y sus correspondientes precursores*, Journal of the Mexican Chemical Society, 2002.
- ⁵ Tesis doctoral de R. A. Vázquez. G. *α -Diiminas Quirales: Reacciones de cicloadición y Formación de Complejos de Paladio (II) con Actividad Anticancerígena*, BUAP-2002.
- ⁶ Tesis de licenciatura de J. O. Alvarado, *Selección de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido*, UAEH-2006.
- ⁷ V. E. Reyes C, I. Navarrete R, *Corrosión y Degradación*, plataforma universitaria, UAEH-2004.
- ⁸ M. Nieto G, M. Ramírez S, *Protección interior de ductos con inhibidores*, NRF-005-PEMEX Rev. 0, 2000.
- ⁹ W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. J. Kinsella, *Electrochem Soc.*, 1999.
- ¹⁰ F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, *Corrosion*, 2000.
- ¹¹ I. Drela, P. Falewicz, S. Kuczkowska, *Wat. Res.*, 1998.
- ¹² E. Johansson, L. Nyborg, *Surf. Interface Anal*, 2003.
- ¹³ D. Chebabe, Z. A. Chikh, N. Hajjaji, A. Srhiri, F. Zucchi, *Corrosion Science*, 1998.
- ¹⁴ Y. Meas, *Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión*.
<http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Teoriacorrosion.PDF>
- ¹⁵ D. A. López, S. R. Sánchez y S. N. Simion, *Eficiencia de Corrosion por CO2 en Funcion de la Microestructura del acero*, Jornadas Sam/ Conamet/ Simposio Materia 2003.
- ¹⁶ L. F. and S. E. Livingstone, *Cood. Chem. Rev.* 2, 1967.

- ¹⁷ G. Van K, K. Vrieze, *1,4-Diaza-1,3-butadieno (α -diiminas) Ligands: Their Coordination modes and the Reactivity of Their Metal Complexes*, 2002
- ¹⁸ G. Van K, K. Vrieze, *Ligandos 1, 4-Diaza-1,3-butadieno (α -diimina): sus modods de coordinación*, 2002
- ¹⁹ H. T. Dieter Becker, J. Dietrich, *Chem Ber. Vol. 117*, 1984.
- ²⁰ S. Roland, P. Mangeney, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000.
- ²¹ K. N Mehrotra, G. Singh, *Snithesis*, 1980.
- ²² C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Blbdyrev, *The Science and technology of mechanical alloying, Materials Science and enginnering*, 2001.
- ²³ J. F. Fernández, Beltran, *Mechanochemistry an overview*, 1999.
- ²⁴ Tesis de licenciatura, V. H. Flores S, *Oligo y poliimididas con espaciadores alifaticos de diferente longitud entre anillos aromáticos*, UAEH-2006.
- ²⁵ M. K. Beber and H. C. Schaumann, *Mecanoquímica: Activación mecánica de enlaces covalentes*, 2004.
- ²⁶ Tesis de licenciatura de A. R. Gutiérrez M. *Nuevas moléculas conjugadas de tipo fenilenvinilideno*, UAEH-2007.
- ²⁷ Tesis de licenciatura de L. Hernández P. *Síntesis y evaluación electroquímica de compuestos orgánicos del α -diiminas empleadas como inhibidores de corrosión*, 2009.
- ²⁸ NACE Standard Test Method TM0177-96.
- ²⁹ Z. A. Foroulis, *Corrosion Prevention and Control*, 1993.
- ³⁰ L. Scopio, M. Berteri, C. Leali, *Proceedings Corrosión' 98* 1998.
- ³¹ P. Chatterjee, D. D. N. Singh *Anti-Corrosión*, 1991.

APÉNDICE 1

CALCULO DE LOS PARÁMETROS DE CORROSIÓN

Una de las técnicas electroquímicas empleadas para medir la resistencia que opone inmaterial 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:

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

En donde E es el potencial en Volts, I es la corriente en ampers y R_p el la resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), sin embargo, otra forma seria a través de la ecuación Stern-Geary:

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

En donde ΔI es igual a la variación de la corriente, b_a es igual a la pendiente de Tafel anódica, b_c es igual a la pendiente de Tafel catódica, R_p resistencia a la polarización, i_{corr} es la corriente de corrosión, 2.3 es el factor de Tafel, el cual surge de la conversión del logaritmo natura a logaritmo base diez.

El calculo 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 0.71256cm^2 se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es igual a la velocidad de corrosión, mostrad en la ecuación 2.

$$I_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot \text{area}^{-1} \quad 2$$

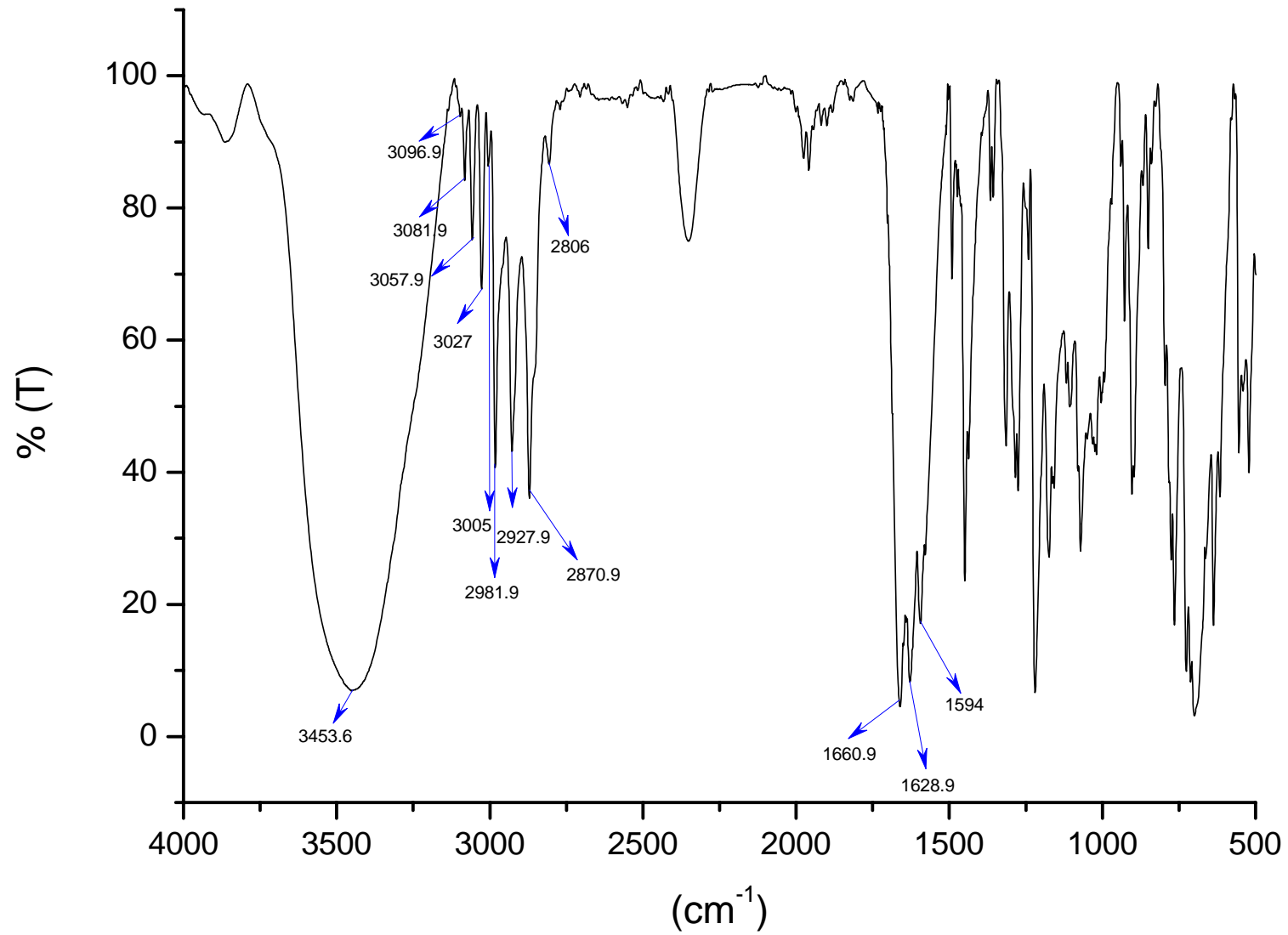
A partir de la gráfica de E contra el log I mostrado en la figura 1.1 se puede realizar el cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal lo que se conoce como pendiente de Tafel obteniéndose el valor del potencial de corrosión original de la muestra.

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

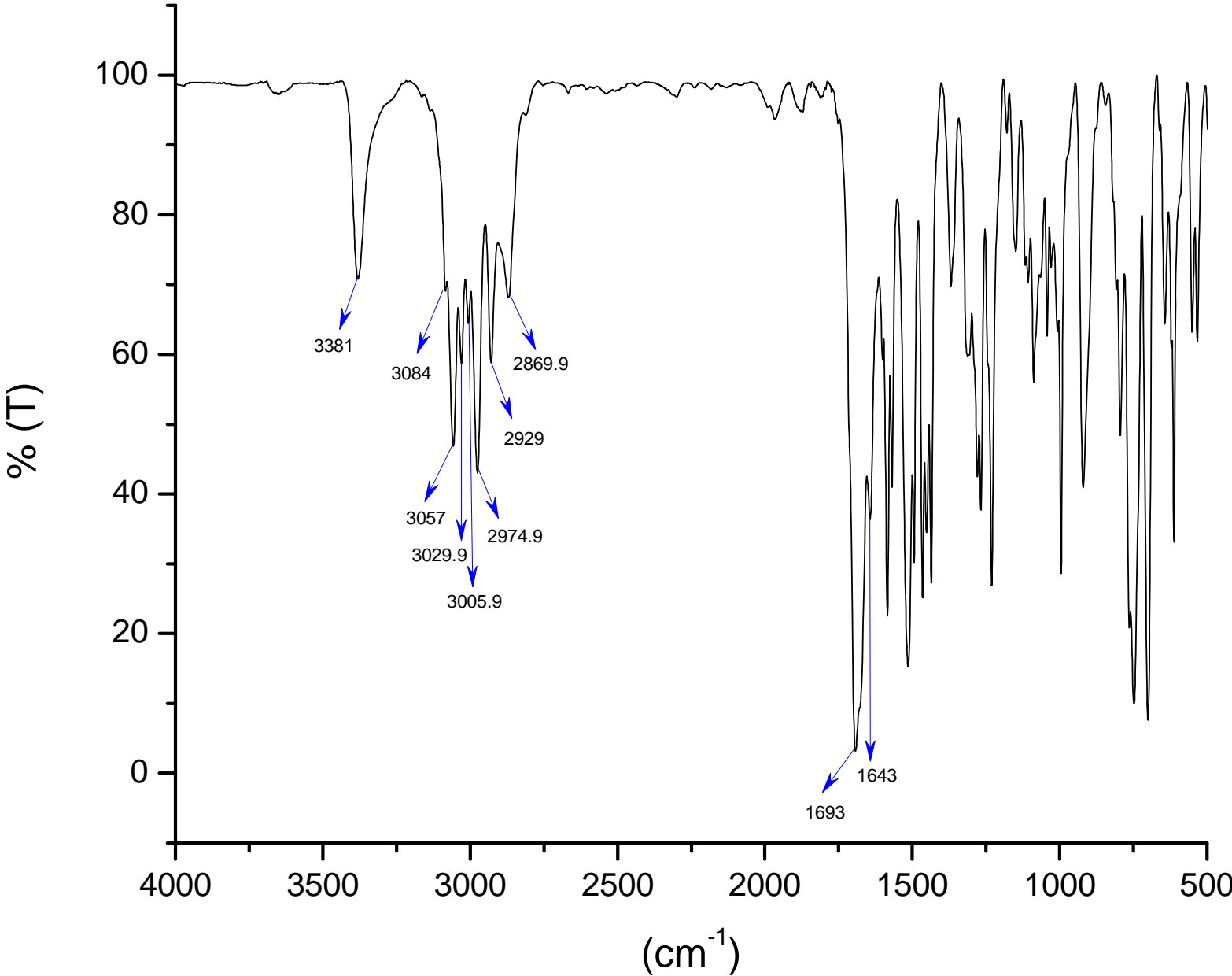
$$\% \text{Eficiencia} = \frac{I_{\text{corr(B)}} - I_{\text{corr(C)}}}{I_{\text{corr(B)}}} \quad (3)$$

Donde $I_{\text{corr(B)}}$ es la corriente de corrosión del blanco y $I_{\text{corr(C)}}$ es la corriente de corrosión del compuesto.

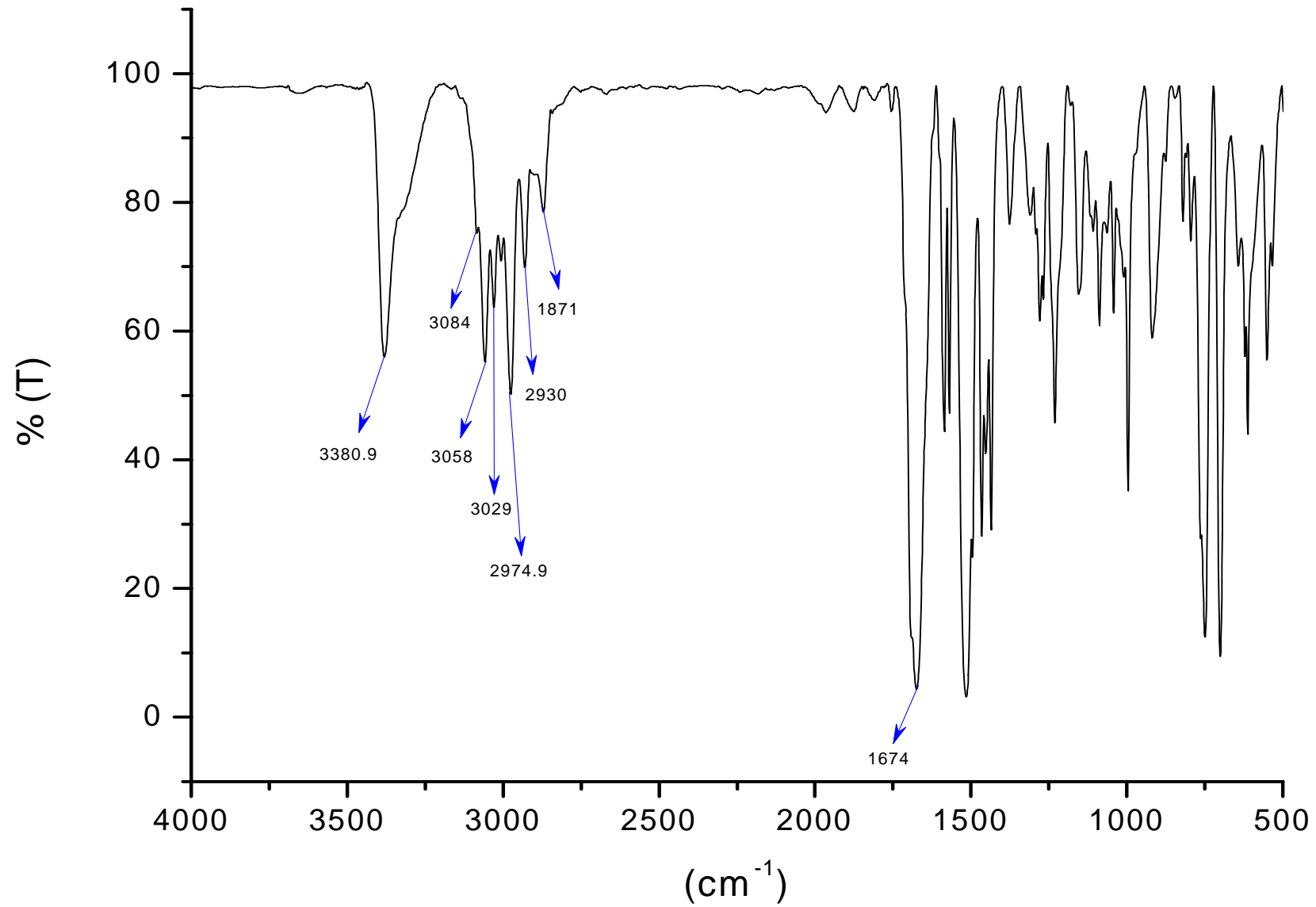
Anexo 1. Espectro de FT-IR para el compuesto sintetizado CIB



Anexo 2. Espectro de FT-IR para el compuesto sintetizadi CIP



Anexo 3. Espectro de FT-IR para el compuesto sintetizado DDP



Anexo 4. Espectro de FT-IR para el compuesto sintetizadi DDF

