

Polímeros y compuestos de tipo α -Diiminas como inhibidores de corrosión

Hernández Perales, L.¹, Vázquez García, R. A.¹, Veloz Rodríguez, M. A.¹, Hernández Cruz, L. E.¹, Reyes Cruz, V. E.¹, Martínez García, M.²

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca. Hidalgo, México, CP 42184.
e-mail: rosavg@uaeh.reduaeh.mx ; maveloz70@yahoo.com.mx

² Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, México, DF. CP. 04510.

1. Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de una familia de iminas derivadas de los compuestos dicarbonílicos glioxal, biacetilo y de las aminas primarias etilendiamina, etanolamina y cisteamina. La reacción de biacetilo con etilendiamina da como producto un compuesto polimérico de tipo α -diimina, el cual fue caracterizado por ¹H-RMN y ¹³C-RMN, FT-IR y análisis elemental. Mientras que la reacción del biacetilo y glioxal con las aminas etanolamina y cisteamina dan como resultado las α -diiminas correspondientes, las cuales fueron caracterizadas por ¹H-RMN y ¹³C-RMN, FT-IR, EM-IE y análisis elemental. Los compuestos fueron evaluados para medir la eficiencia de los mismos como inhibidores de corrosión sobre un sistema de acero al carbono, SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, mediante el uso de la técnica electroquímica de Polarización Potenciodinámica. Los resultados obtenidos de las evaluaciones indican que los compuestos con mejores características inhibitorias son los derivados de la cisteamina.

2. Introducción

El desarrollo de inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos que contengan átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno en su estructura [1] representan una de las principales áreas de interés en el campo de la corrosión y la industria petroquímica por la utilidad que representan. En trabajos previos [2] efectuados por nuestro grupo de investigación se realizó el estudio de una serie de compuestos de tipo α -diiminas [3] mediante química computacional, mostrando que los compuestos con un átomo de azufre en su estructura podrían presentar mejores características de inhibición a la corrosión que aquellos con nitrógeno u oxígeno. En el presente trabajo se efectuó la síntesis de las α - diiminas **6 (DD-DE)**, **7 (DD-DEt)**, **8 (DD-DC)**, **9 (DD-GE)**, **10 (DD-GEt)** y **11 (DD-GC)** (Figura 1), derivadas de los compuestos dicarbonílicos, biacetilo **1**, glioxal **2** y de las aminas primarias etilendiamina **3**, etanolamina **4** y cisteamina **5** (Figura 1). Los compuestos fueron evaluados

para medir su eficiencia de inhibición a la corrosión sobre un sistema de acero al carbono SAE 1018, sumergido en una solución tipo NACE TM 0177 [4], mediante el uso de la técnica de polarización Potenciodinámica; los resultados obtenidos son concordantes con los esperados a partir de los cálculos teóricos [2].

3. Condiciones Experimentales

3.1 Síntesis Orgánica.

Los reactivos empleados en la síntesis fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se emplearon como se recibieron. Todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera de Ar.

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 empleando CH₃OH como disolvente. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C, fueron corridos en un espectrómetro Varian 300, empleando (CH₃OD) como disolvente y TMS como referencia ($\delta = 0.0$ ppm).

3.1.1. Metodología

3.1.1.1. Síntesis del polímero 6 (DD-DE).

En un matraz redondo de 100 mL se adicionaron 4 ml de biacetilo (11.627 mmol) y se agitaron durante 5 min, con 1 g de malla molecular 4 Å, posteriormente se adicionó 2 mL de etilendiamina (29.86 mmol), la cual reaccionó bruscamente al contacto con el biacetilo, la reacción se torna color anaranjado oscuro. Al término de la reacción el disolvente se elimina por evaporación y se seca a vacío. El producto se separa como un aceite viscoso de color café rojizo

3.1.1.2. Síntesis de las diiminas 7-11 (DD-DEt, DD-DC, DD-GE, DD-DEt, DD-GC).

En un matraz de bola de 100 mL conteniendo metanol absoluto, se colocan 1 equivalente de compuesto dicarbonílico, 3 gotas de ácido fórmico (98%) y 2 equivalentes de amina primaria. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Al término de la reacción el disolvente se elimina por evaporación y se seca a vacío. Los productos se separan como aceites viscosos de color café rojizo para los derivados del biacetilo y de color amarillo para los derivados del glioxal.

3.2 Evaluación electroquímica.

El medio corrosivo utilizado se preparó con agua desionizada y deaerada con nitrógeno; en la siguiente composición: 0.04M de Ácido acético (CH_3COOH), Acetato de sodio (NaCOOCH_3) manteniendo un $\text{pH} = 3.5$ y 30,172 ppm de Cl^- (0.52 M agregándolo como NaCl).

Se empleó una celda electroquímica típica de tres electrodos, con una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo una barra de acero al carbono SAE 1018 con un área transversal de 0.7126 cm^2 , el cual se desbastó empleando papel de SiC grado 280. Los electrodos se sumergieron durante 10 minutos en el ambiente corrosivo antes mencionado, el inhibidor fue agregado al sistema antes de la inmersión de los electrodos.

Las mediciones para obtener las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema, anódica y catódica se realizaron en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300 \text{ mV}$, utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30.

Se emplearon concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, en este trabajo se presentan únicamente los resultados para 100 ppm de cada uno de los compuestos.

4. Resultados y discusión.

La reacción para la síntesis de los compuestos de tipo α -diimina obtenidos se muestra en la figura 1.

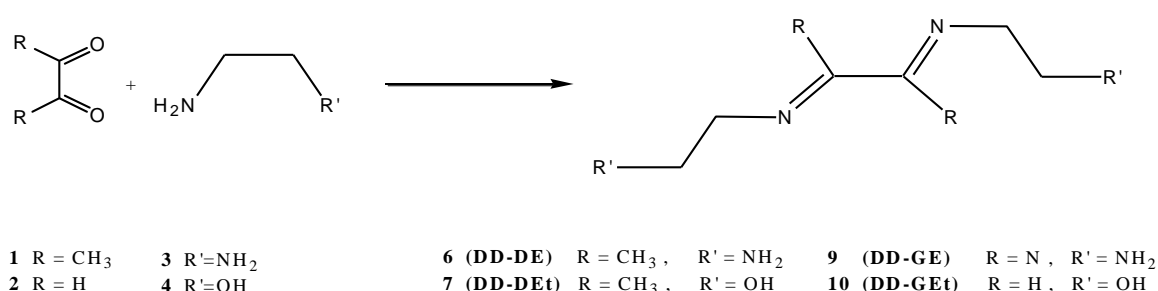


Figura 1. Síntesis de compuestos de tipo α -diimina.

La reacción de biacetilo con etilendiamina da como producto un compuesto polimérico de tipo α -diimina, el cual fue caracterizado por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, FT-IR, y análisis elemental. En la figura 2a se muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero 6 (DD-DE) en donde se observa la señal en 3.33 ppm que corresponde a los grupos metilo, y dos multipletes a 1.25 y 2.2 ppm que corresponden a los grupos metileno. En los espectros de infrarrojo

mostrados en la figura 2b se observa a 1655 cm^{-1} la banda de vibración del enlace C=N de los compuestos 7-11 (DD-DEt, DD-DC, DD-GE, DD-DEt, DD-GC).

Los resultados de la evaluación electroquímica, en la tabla 1, muestran de manera general que el potencial de corrosión, y con ello las condiciones energéticas superficiales, prácticamente no se ven afectadas excepto para el compuesto obtenido con la cisteamina. Por otro lado, los compuestos que presentan un mayor grado de inhibición, visto a partir del aumento en la resistencia de polarización, también son los obtenidos con la cisteamina, validando los resultados teóricos.

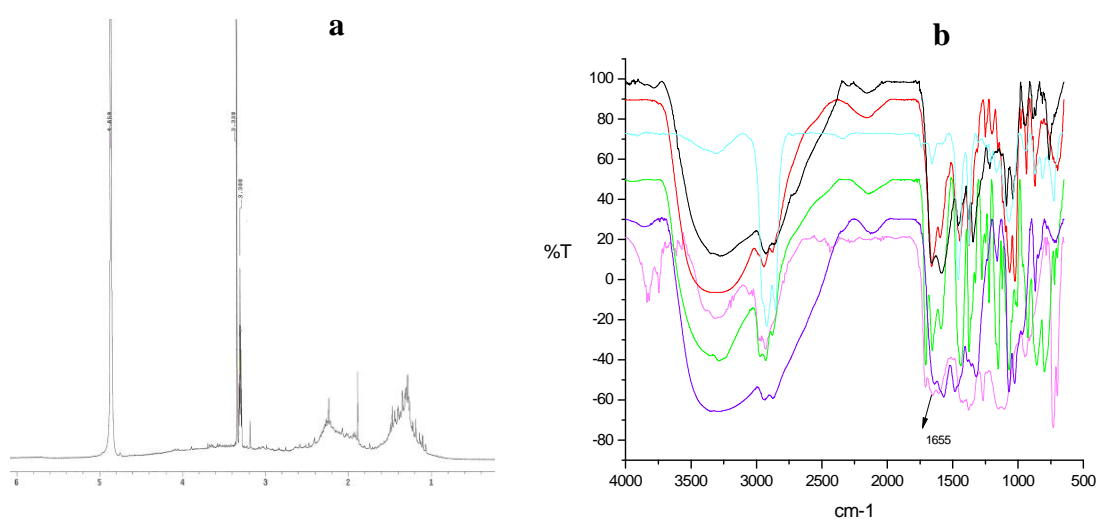


Figura 2. Espectro de ^1H RMN del polímero 6 (DD-DE) (a), espectros de FT-IR de las -diiminas 7-11 (DD-DEt, DD-DC, DD-GE, DD-DEt, DD-GC) (b).

Tabla 1 Parámetros de corrosión extraídos a partir de las curvas de polarización para los diferentes compuestos a 100 ppm de concentración.

Compuesto	Concentración (ppm)	E_{corr} (V) vs ESC	R_p ($\Omega\text{ cm}^{-2}$)
Blanco	-	-0.588	86
DD - GE	100	-0.579	81
DD - GEt	100	-0.594	68
DD - GC	100	-0.542	117
DD - DEt	100	-0.616	98
DD - DE	100	-0.580	118
DD - DC	100	-0.542	139

5. Conclusiones

Las estructuras de los compuestos orgánicos obtenidos corresponden con los productos

esperados de la reacción, lo cual es demostrado a través de los resultados de FT-IR y RMN.

El compuesto que presenta mejores resultados como posible inhibidor de la corrosión es el que se obtiene de la reacción entre el diacetilo y la cisteamina, por lo que en trabajos posteriores se explorará mejorar sus propiedades.

6. Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo proporcionado por PROMEP (proyecto UAEHGO-PTC-293) y Conacyt (proyecto CB-023889); así como al Dr. Julián Cruz del CIQ de la UAEH. Liliana Hernández agradece al Conacyt por la beca otorgada para su proyecto de tesis.

7. Referencias.

1. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Trainsnel, J.C. Hornez *Corros. Sci.*; **1999**, *41*, 789-803.
2. R. L. Camacho Mendoza “*Estudio teórico de α - diiminas sustituidas y su interacción metal-ligante con superficies metálicas de hierro*” Tesis de Maestría, UAEH, **2007**.
3. R. Gutiérrez, M: A: Peláez, R: A: Vázquez, S: Bernes, Y. Reyes *New Palladium Complexes derived from α - (phenylethylimino) benzyl phenyl ketone..* 6th FIGIPS Meeting in Inorganic Chemistry. Trabajo No. PC. 006 Barcelona-Spain, **2001**, 15-20.
4. M. A. Veloz Rodríguez “*Mecanismos de corrosión de acero al carbón en una solución amortiguadora de ácido acético, cloruros y H_2S* ” Tesis Doctoral, UAMI, **2003**.