



COMPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS IMÍNICOS QUIRALES SINTETIZADOS POR DOS DIFERENTES VÍAS

J. H. Cadena Franco, M. A. Veloz Rodríguez*, V. E. Reyes Cruz, R. A. Vázquez García,
O. Coreño Alonso

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo

*mveloz@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos de la evaluación de dos compuestos con características de inhibición a la corrosión que fueron sintetizados por dos vías de síntesis diferentes. Los resultados indican que los compuestos imínicos o bases de Schiff pueden ser sintetizadas mediante mecanoquímica con rendimientos mayores a los obtenidos por técnicas convencionales de síntesis, en menor tiempo y en ausencia de catalizadores y agentes secantes. La caracterización química mostró que la estructura de los compuestos es la esperada y no es afectada por la ruta de síntesis, ya que los espectros de FT-IR y ¹H-RMN son idénticos para todos los compuestos. Sin embargo, los resultados de la evaluación electroquímica mostraron que el método de síntesis de los compuestos que se utilizan como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos. Las diferentes conformaciones cis o trans podrían tener efectos en los valores de resistencia a la polarización afectando con ello la eficiencia de inhibición determinada para los mismos.

Palabras Clave: Palabras claves: Inhibidores de Corrosión, Mecanosíntesis, Polarización, Impedancia Electroquímica.



1. INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es muy importante a nivel nacional ya que genera una gran cantidad del PIB del país, alrededor del 35.4% del PIB para el año 2007 [1], es por ello que la investigación nacional tiene que dirigir gran parte de sus esfuerzos a encontrar alternativas que permitan a esta industria ahorrar recursos que puedan ser utilizados en el país. En el campo de la corrosión, específicamente donde se tienen pérdidas muy importantes debidas a este fenómeno, actualmente hay algunos trabajos [2,3,4,5] que enfocan su potencial hacia la búsqueda de nuevos y mejores compuestos con características de inhibición de la corrosión que permitan el ahorro de recursos antes mencionado. No obstante, dichos estudios se encuentran aún en la etapa de desarrollo de compuestos con características de inhibición a la corrosión, siendo el método de síntesis algo irrelevante.

Cabe mencionar que en algunos trabajos [3,4] se ha mostrado que el método de síntesis tiene amplias repercusiones en las características de ciertos compuestos, sin mencionar aquellas que tienen que ver con el costo económico de producción de los mismos. Lo anterior es importante ya que de ello derivará, entre otras cosas, la probabilidad de aplicar o no un compuesto como inhibidor de corrosión. Es por ello que en este trabajo se presenta una comparación, a partir del método de síntesis, de dos compuestos con posibilidades de inhibición a la corrosión, mediante el uso de las técnicas electroquímicas de polarización Potenciodinámica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de Compuestos

2.1.1. *Mecanosíntesis de las Iminas S y R*

En un contenedor de acero grado herramienta, provisto de 5 balines, se adicionaron 2.57 ml de 2-piridincarboxaldehído y 2 ml de (S)-(-) o (R)-(+)- α -metilbencilamina. La mezcla se hizo reaccionar durante 1/2 hora en un molino SPEX 8000D. Al término de la reacción, se enfrió el contenedor y se siguió la evolución de la misma por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de Al_2O_3 . La mezcla de reacción fue extraída de los contenedores empleando cloruro de

metileno y se realizaron lavados con agua destilada. La fase orgánica se separó y el producto se secó por evaporación al vacío.

2.1.2. *Síntesis Convencional de las Iminas S y R.*

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

Posteriormente a la síntesis de los compuestos, éstos fueron caracterizados químicamente utilizando FT-IR (con un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum GX) y RMN (en un espectrómetro Jeol 400).

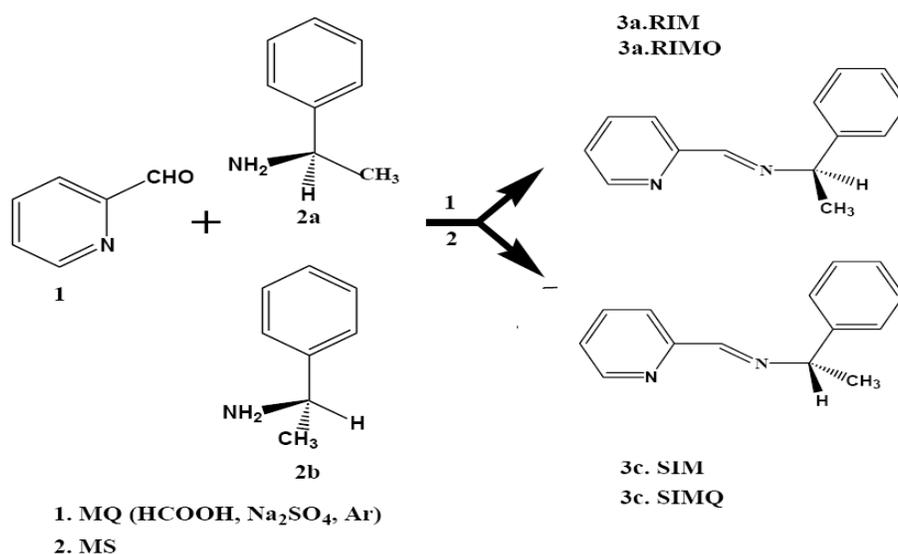
2.2. Arreglo Electroquímico

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos, con un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), un contra electrodo de grafito y de trabajo una barra de acero AISI 1018 con área transversal de 0.7126 cm^2 , la cual fue empotrada en un soporte de teflón, desbastándose entre cada experimento con lija de SiC grado 280. El ambiente corrosivo es tipo NACE TM 0177 [6], amortiguado a un pH de 3.5 y una composición de 5% NaCl, 0.23% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ y 0.4% $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Para el sistema con agitación se utilizó un electrodo de disco rotatorio a 1000 rpm. Para las mediciones se utilizó un potencióstato-galvanostato Autolab mod. PGSTAT 30, aplicando la técnica de polarización en el intervalo de potenciales de $\pm 300 \text{ mV}$ sobre el potencial de corrosión y a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} , la temperatura de trabajo fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, controlada mediante un recirculador. Antes de realizar cada experimento el electrodo de trabajo se sumergió durante 10 minutos para permitir la estabilización del potencial de corrosión. Para la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se manejó un barrido de Frecuencia de 10 kHz a 10 mHz y una amplitud de 0.010 V.

Los compuestos propuestos como inhibidores de corrosión se adicionaron en concentraciones de 10, 25 y 100 ppm a partir de una solución concentrada del compuesto. Dicha solución se preparó utilizando como disolvente dimetilsulfóxido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de las iminas quirales se llevó a cabo de acuerdo con el Esquema I. Los compuestos obtenidos por la ruta mecanoquímica presentaron mayores rendimientos (superiores al 98%) lo cual puede estar ligado a que no se emplean más que los reactivos que dan lugar a la formación de los compuestos y con ello, también su purificación fue más simple.



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

Mecanosíntesis

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

Síntesis convencional

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

Caracterización química

En la Figura 1 se muestran los espectros de RMN de ^1H y FT-IR obtenidos de la caracterización química de los diferentes compuestos. En la Figura 1a los espectros de FT-IR de los productos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ son idénticos para los 4 compuestos y muestran una banda de vibración a 1646 cm^{-1} que corresponde al estiramiento C=N del grupo imino.

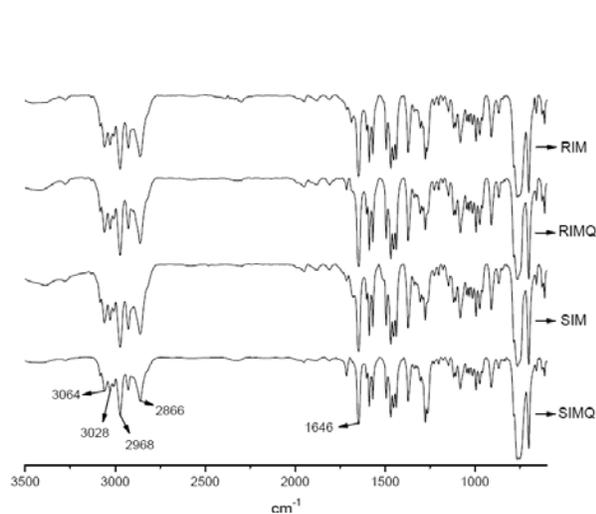


Figura 1a. Espectros de FT-IR de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ..

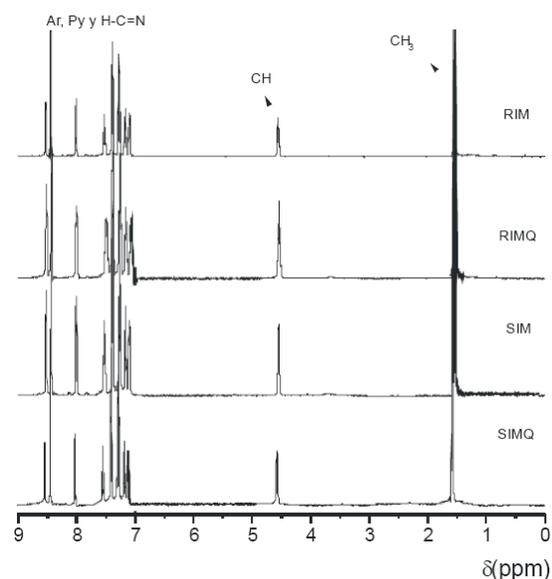


Figura 1b. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, obtenidos en CDCl_3 a 400MHz.

Los espectros de RMN de ^1H Figura 1b, para RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ muestran las mismas señales para los 4 compuestos, independientemente del método de síntesis, en la región de 8.6 a 7 ppm se encuentran los protones correspondientes a los grupos aromáticos, arilos y piridínicos, además en esta región se encuentran traslapados los protones

imino, dando una integración total de 10 protones, en la región de 4.6 ppm se observa una señal cuádruple que integra para 1 protón que corresponde al protón del carbono quiral y en 1.6 ppm se observa una señal doble que integra para 3 protones y corresponde a los protones del grupo metilo.

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

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

Técnicas electroquímicas

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación potenciodinámica para las diferentes concentraciones de 10, 25 y 100 ppm, sin agitación. En donde se observa una disminución de la corriente de oxidación en la parte anódica de las curvas de Tafel del compuesto SiminaM a 25ppm. Los demás compuestos tienen un comportamiento muy similar al blanco o incluso en algunas ocasiones incrementando la corriente de oxidación favoreciendo en fenómeno de la corrosión. Con respecto de la parte catódica los compuestos disminuyen la corriente de reducción a partir de -0.4 -0.5 y -0.6 de sobrepotencial, mostrando incluso la presencia de procesos difusivos incrementando las pendientes de Tafel, con lo que favorece que se disminuya el fenómeno de la corrosión.

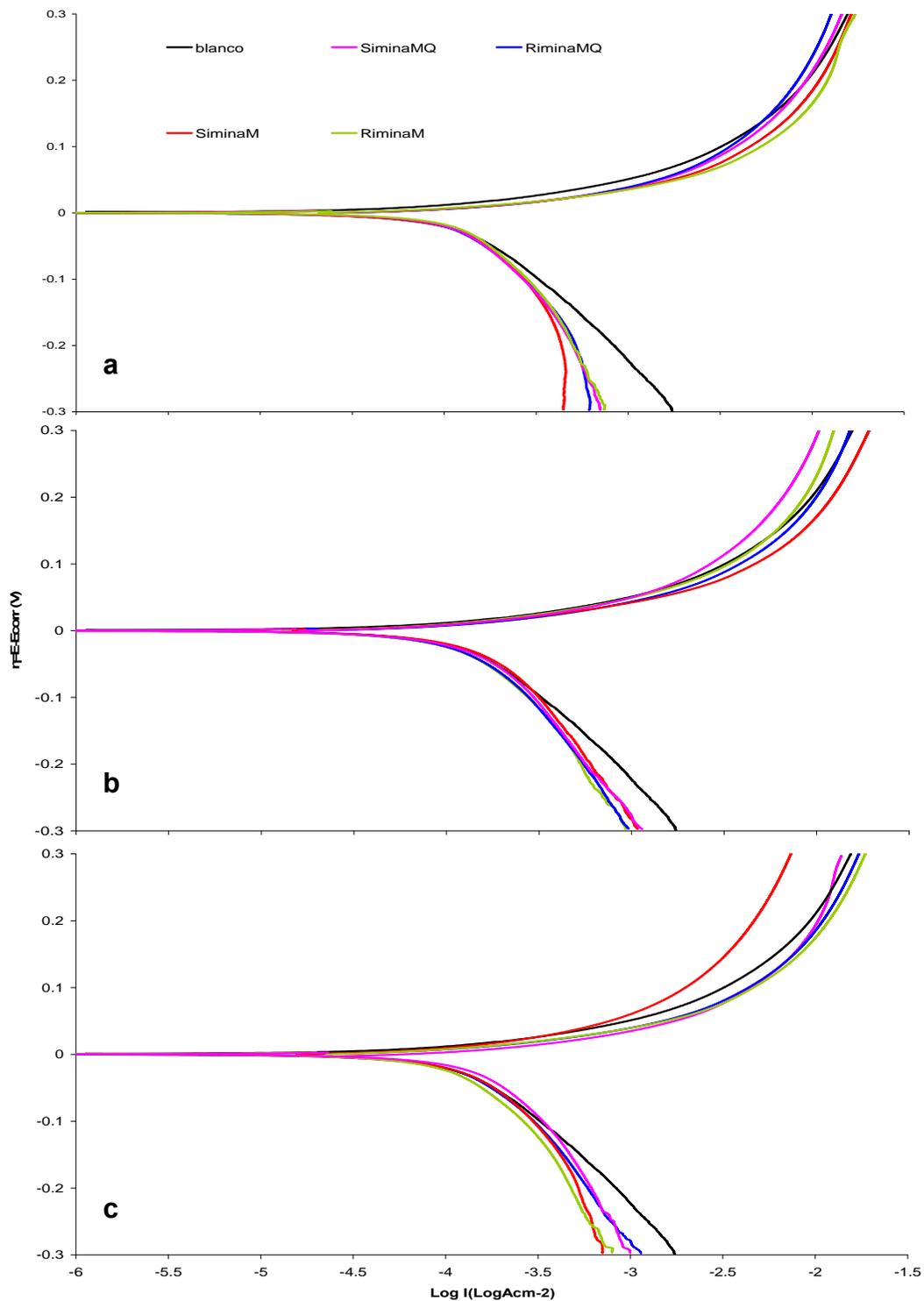


Figura 2. Curvas de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 10(a), 25(b) y 100(c)ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), sin agitación.

En la Figura 3 se presentan las diferentes curvas de Tafel obtenidas de la polarización potenciodinámica a las concentraciones de 10, 25 y 100 ppm con el sistema en agitación. A la concentración de 25ppm la disminución en la corriente de oxidación se observa para el compuesto SiminaMQ, en la parte anódica. Los demás compuestos se comportan igual que el blanco o incluso aumentando la corriente. Con respecto a la zona catódica todas las señales muestran un comportamiento muy similar disminuyendo la corriente de reducción con respecto al blanco pero sin modificar en gran manera la pendiente catódica, lo que indica la inhibición de la corrosión, sin cambio del mecanismo.

Posteriormente a partir de los resultados obtenidos de la técnica de polarización potenciodinámica, se realizó un análisis cuantitativo de los parámetros de corrosión E_{corr} y R_p , con el fin de identificar en cuál de ellos se presenta un efecto mayor con la presencia de los compuestos imínicos.

En la Figura 4 se presenta la tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema sin agitación. En ella se observa que, en general, los valores tienden a hacerse más catódicos respecto al blanco (0 ppm) indicando que existe un efecto de protección hacia la corrosión por parte de los compuestos. También se observa que a 50 ppm los valores de E_{corr} son muy similares para todos los compuestos excepto el SiminaMQ que presenta un valor muy cercano al del blanco e incluso ligeramente más anódico. Por otro lado, a 100 ppm se observa que todos los compuestos mantienen potenciales de corrosión muy similares al blanco indicando que el mecanismo de corrosión no se está alterando. La mayor dispersión en los E_{corr} se muestra a 10 ppm mientras que a 25 ppm los valores son más anódicos que el blanco indicando una mayor actividad de la superficie metálica.

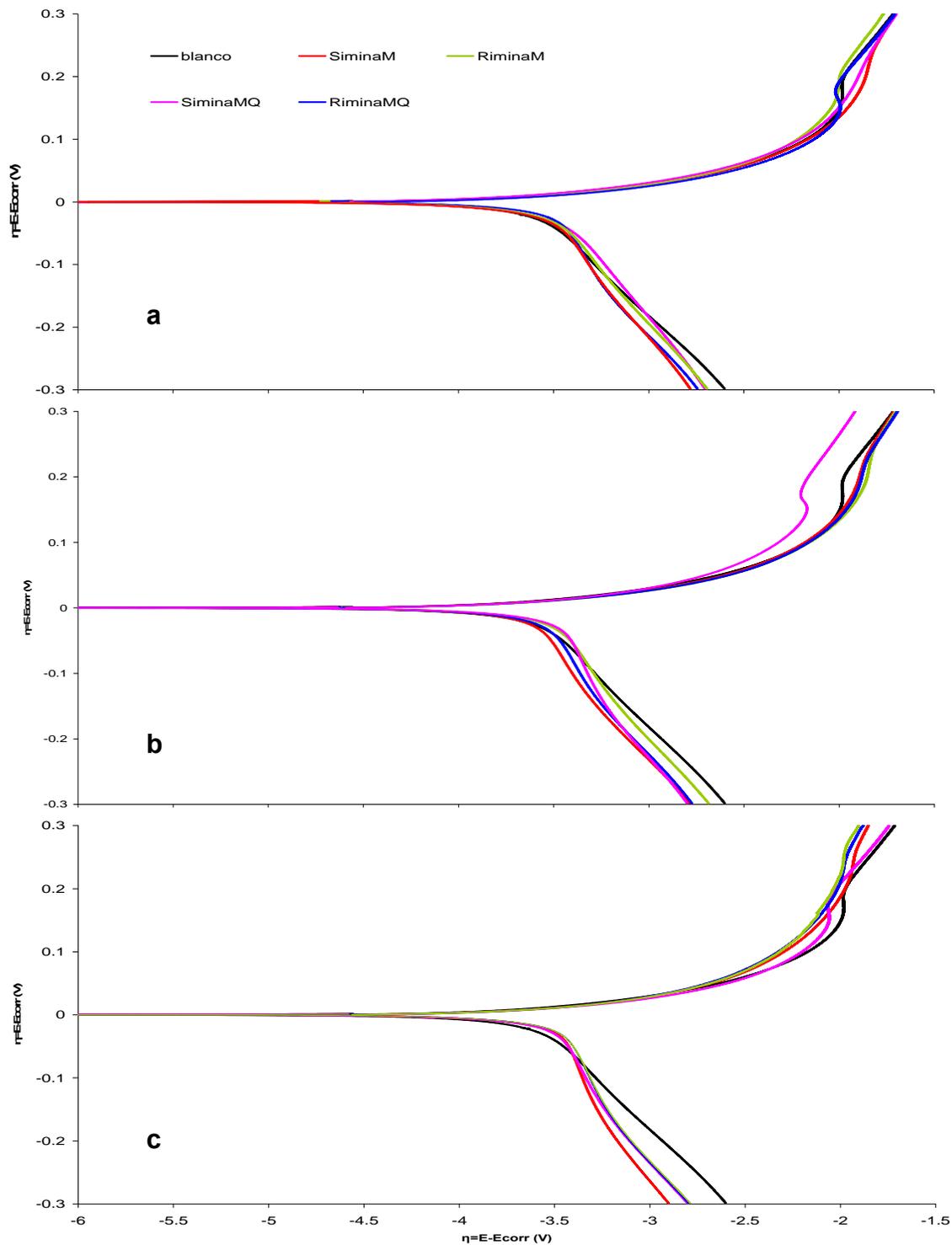


Figura 3. Curvas de polarización obtenida para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en presencia de 10(a), 25(b) y 100(c)ppm de RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa), con agitación.

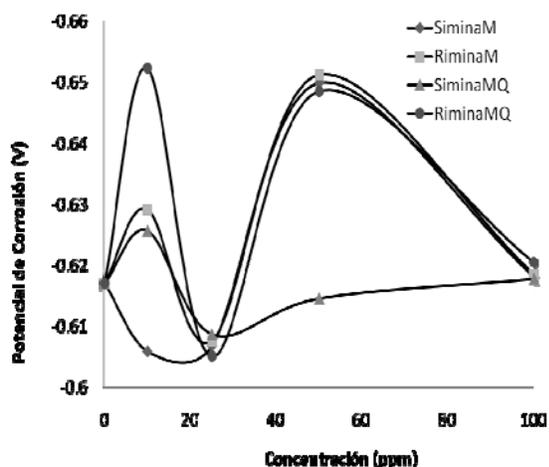


Figura 4. Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema sin agitación.

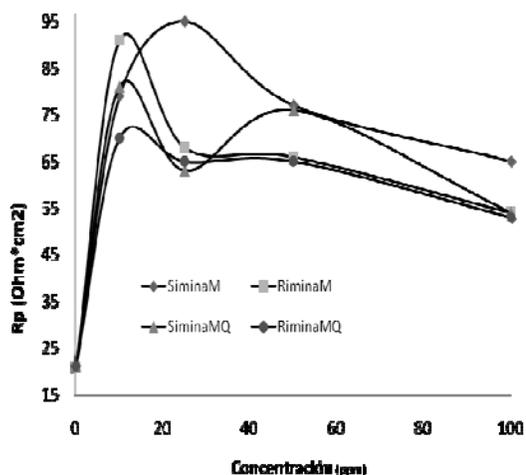


Figura 5. Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema sin agitación.

En la Figura 5 se presenta la tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema sin agitación. En ella se observa que, en general, los valores tienden a hacerse mayores respecto al blanco (0ppm) indicando que existe un efecto de protección hacia la corrosión por parte de los compuestos. Aunque, conforme aumenta la concentración de los compuestos se observa que la Rp disminuye. También se observa que a partir de la concentración de 25 ppm los compuestos orgánicos RiminaM y RiminaMQ presentan un comportamiento muy similar, sin importar el método de obtención de cada compuesto. Las Rp varían mucho en las concentraciones de 10 ppm y 25 ppm, mientras que el valor más alto de resistencia a la polarización lo presenta el compuesto SiminaM, indicando que éste tiene mejores características como inhibidor de corrosión.

En la Figura 6 se presenta la tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema con agitación. En ella se observa nuevamente que, en general, los valores tienden a dispersarse con excepción de la concentración de 100 ppm en donde todos los compuestos presentan un potencial muy similar al blanco. Este mismo comportamiento lo presentan la RiminaMQ a 10 y 25 ppm, y la RiminaM a 25 ppm. Los compuestos RiminaM y SiminaMQ a concentración de 10ppm tienden a hacerse más anódicos respecto al blanco indicando que existe un efecto de activación de la superficie por

parte de los compuestos, lo cual puede ser el resultado de los procesos adsorptivos característicos del sistema [7]. Este comportamiento lo presentan a concentración de 25ppm solo el compuesto SiminaM y a concentración de 50 ppm el compuesto SiminaMQ.

En la Figura 7 se presenta la tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos en el sistema con agitación. Esta figura muestra que el comportamiento de los compuestos es muy similar, incluso disminuyendo la resistencia a la polarización con respecto al blanco. Con excepción de los compuestos SiminaM y RiminaM a la concentración de 50ppm en donde se observa que la Rp se incrementa de manera considerable favoreciendo la disminución de la corrosión. Cabe mencionar que dichos compuestos se obtuvieron por métodos mecanoquímicos, lo cual podría estar indicando la estabilidad de los mismos aún en presencia de agitación en el sistema.

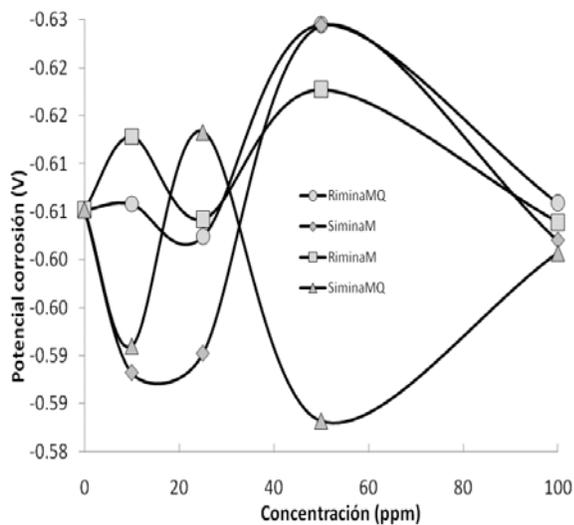


Figura 6. Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema con agitación.

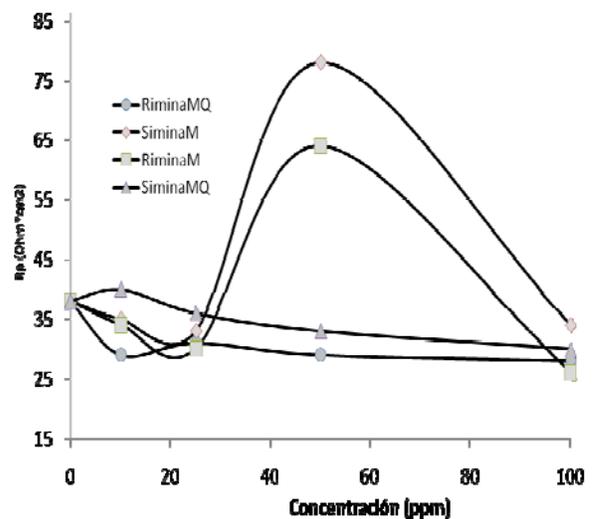


Figura 7. Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenida para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema con agitación.

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

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

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la Figura 8 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para el sistema en ausencia y presencia de 10, 25 y 100 ppm. Los resultados indican que la presencia de los compuestos disminuye la resistencia a la polarización en general, pero sin afectar el mecanismo ya que todos los espectros muestran la presencia de los mismos bucles tanto capacitivo como inductivo. Aunque la presencia de los compuestos hace más definido este último.

Es importante mencionar que los resultados de impedancia parecen no concordar con aquellos obtenidos mediante las curvas de polarización dado que en estos últimos se muestra la inhibición del proceso de corrosión, sin embargo también es importante enfatizar que los procesos adsorptivos son muy importantes y ellos pueden definir el grado de inhibición que presente el sistema o incluso acelerar la corrosión si dichos compuestos tienden a formar productos de corrosión solubles, lo cual se mostraría precisamente hacia las bajas frecuencias.

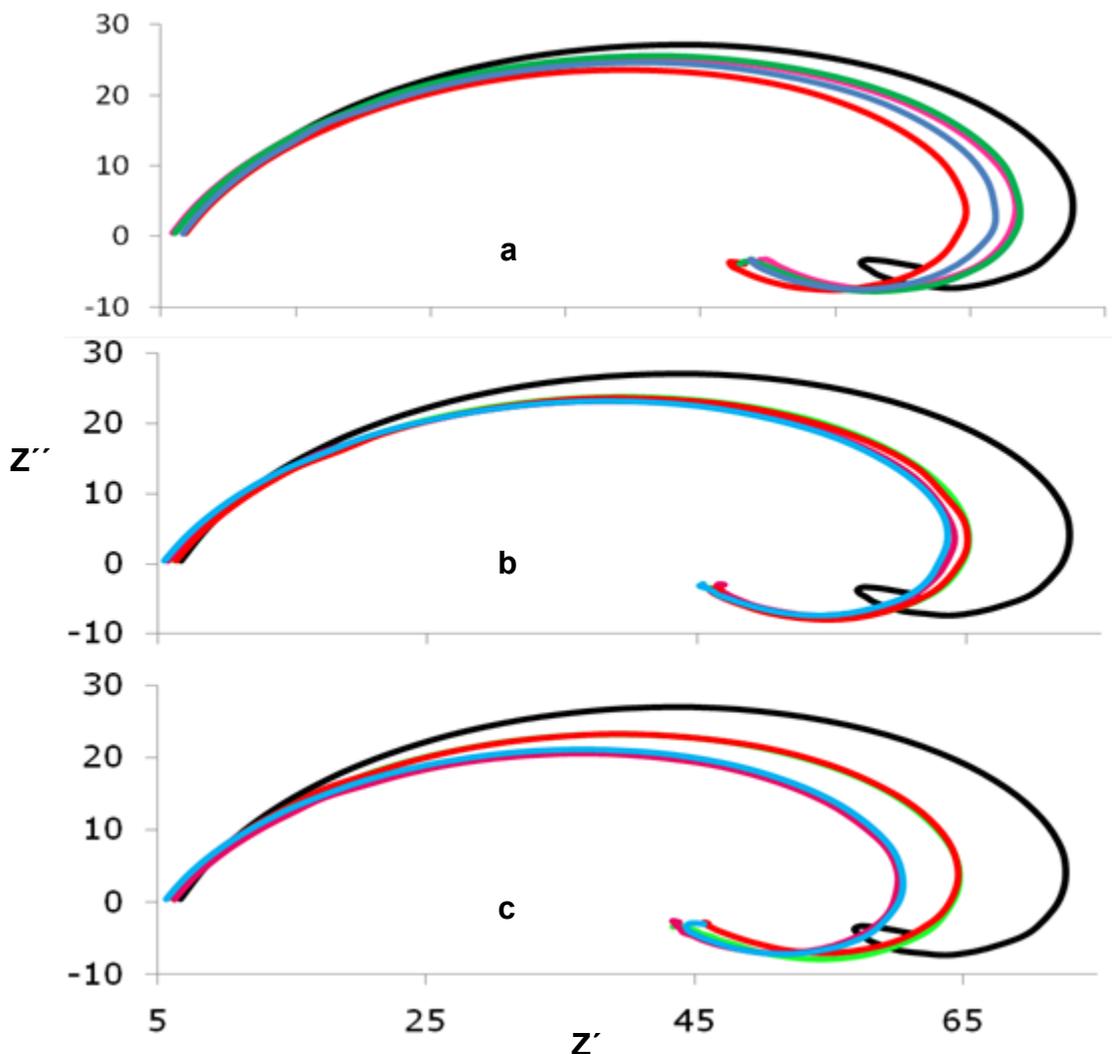


Figura 10. Diagramas de Nyquist obtenidos a a) 10, b) 25 y c) 100 ppm de los diferentes compuestos en el sistema de acero al carbono AISI 1018 y la solución tipo NACE TM177 con agitación. Las curvas corresponden a RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa).

4. CONCLUSIONES

Las iminas pueden ser sintetizadas mediante el método de Mecanosíntesis con mayores rendimientos, en menor tiempo y en ausencia de catalizadores y algunos reactivos en comparación con el método tradicional de síntesis. La caracterización química mostró que la estructura de los compuestos es la esperada y no es afectada por los métodos de síntesis, ya que los espectros de FT-IR y $^1\text{H-RMN}$ son idénticos para los 4 compuestos. Sin embargo, los

resultados de la evaluación electroquímica mostraron que el método de síntesis de los compuestos que se utilizan como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto de SEP-CONACyT (proyecto CB 023889) y al proyecto FOMIX-HGO 97597. Javier H. Cadena Agradece al Conacyt por la beca otorgada para la realización de su trabajo de titulación de licenciatura.

6. REFERENCIAS

- [1] Consulta en red: Pemex. **2008**. Ingresos petroleros. <http://pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=136&catID=11893>
- [2] D. J. Matías, M. A. Veloz, “*Evaluación de derivados piridínicos como inhibidores de corrosión en medio ácido*”. Tesis Licenciatura, UAEH, México (**2006**).
- [3] N. V. Likhanova, M. A. Veloz, H. Höpfl, D. J. Matías, V. E. Reyes-Cruz, O. Olivares, R. Martínez-Palou; J. Heterocyclic Chem., Vol. 44, pp. 145-153 (**2007**)
- [4] R A. Vázquez, O. Coreño, Ma. A. Veloz, V. E. reyes, M. Martínez, F. Zamora, L. A. Sánchez, G. Avilés J. H. Cadena, Ma. I. Reyes. “*Mecanosíntesis: síntesis en estado sólido de compuestos orgánicos nitrogenados de tipo imina*”. V encuentro participación de la mujer en la ciencia. México (**2008**).
- [5] L. Hernández, R A. Vázquez, Ma. A. Veloz, V. E. reyes, M. Martínez, L. Hernández. “*Polímeros y compuestos de tipo α -Diiminas como inhibidores de corrosión*”. XXI congreso de la SPA. ISBN 978970764613-1. México (**2008**).
- [6] Método estándar NACE TM 0177, NACE. (**1996**).
- [7] M. A. Veloz. I. González. “*Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H_2S* ”. Electrochimica Acta. Sometido (**2002**).