

## EVALUACIÓN DE $\alpha$ -DIIMINAS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN: EFECTO DE LA RUTA DE SÍNTESIS

HERNÁNDEZ PERALES, L., HERNÁNDEZ CRUZ, L. E., VÁZQUEZ GARCÍA, R. A., VELOZ RODRÍGUEZ, M. A., COREÑO ALONSO, O., REYES CRUZ, V. E.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, CP 42184.

[hcruz@uaeh.edu.mx](mailto:hcruz@uaeh.edu.mx)

### RESUMEN

En este trabajo se reporta la evaluación electroquímica de una  $\alpha$ -diimina derivada del compuesto dicarbonílico biacetilo y la amina primaria cisteamina, obtenida a través de síntesis convencional y mecanosíntesis. El compuesto obtenido fue caracterizado químicamente a través de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, FT-IR, EM-IE y análisis elemental. Posteriormente, se determinó su desempeño como inhibidor 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 indican que este compuesto puede ser considerado como inhibidor de la corrosión y que la ruta de síntesis es determinante sobre los valores de resistencia a la polarización y por consiguiente sobre la eficiencia de inhibición.

### ABSTRACT

This paper reports the electrochemical evaluation of an  $\alpha$ - diimine derived from the dicarbonilic Biacetyl compound and amine primary cysteamine, obtained by conventional synthesis and mecanosynthesis. The compound obtained was chemically characterized by  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, EI-MS and elemental analysis. Subsequently its performance as corrosion inhibitor was determined on carbon steel SAE 1018, immersed on a corrosive solution type NACE TM 0177, using the technique of potentiodynamic polarization. The results indicate that this compound can be considered as a corrosion inhibitor and the route of synthesis is crucial for the values of polarization resistance and hence on the efficiency of inhibition .

### INTRODUCCIÓN

El problema de la corrosión es y ha sido estudiado por muchos investigadores debido a que provoca anualmente pérdidas económicas que llegan a cifras muy importantes y alarmantes, aún en países desarrollados;

entre las industrias afectadas por estos efectos, se encuentran la gasera y la petrolera. Por mencionar algunos ejemplos, tan sólo en Estados Unidos de 1999 a 2001, se tuvieron un total anual de costos directos de aproximadamente 276 mil millones de dólares, lo cual representa el 3.1% del PIB de ese país. De la misma manera, en Perú, de acuerdo con la empresa Teknoquímica, en el año 2000 las pérdidas por corrosión representaron 8% del PIB, es decir, aproximadamente 1,200 millones de dólares. Solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año, se pierden dos y media por corrosión (1).

Con la finalidad de prevenir o disminuir esta problemática, en la actualidad se están realizando diversos estudios sobre el empleo de inhibidores basados en compuestos orgánicos que contengan átomos de azufre, nitrógeno u oxígeno en su estructura (2). Este tipo de inhibidores son sustancias empleadas en pequeñas cantidades en el medio corrosivo, que disminuyen la agresividad del mismo y con ello, los daños provocados al metal expuesto. Siendo uno de los problemas a resolver, la protección de aceros al carbono usados habitualmente en el manejo de fluidos en la industria petrolera.

En trabajos previos, se realizó el estudio de compuestos de tipo  $\alpha$ -diiminas mediante química computacional, mostrando que los compuestos con un átomo de azufre en su estructura presentan mejores características de inhibición a la corrosión que aquellos con nitrógeno u oxígeno (3).

En este sentido, la síntesis de  $\alpha$ -diiminas se ha efectuado empleando diferentes metodologías, sin que se logre aplicar hasta el momento una metodología general, ya que se deben considerar varios factores que influyen tanto en el tiempo, como en el rendimiento y estabilidad de los productos a obtener.

Razón por la cual en el presente trabajo se sintetizan compuestos de tipo  $\alpha$ -diiminas, tomando en consideración las características, que de acuerdo con los reportes encontrados en la bibliografía, debe reunir un compuesto que sea inhibidor de la corrosión. De esta manera, se sintetizó un compuesto insaturado de tipo 1,4-diaza-1,3-dieno o también nombrado  $\alpha$ -diimina, obtenido mediante una reacción de condensación a través de dos diferentes rutas de síntesis: el método químico o convencional y el método mecánico o mecanosíntesis (4), con la finalidad de determinar la mejor técnica de obtención y la eficiencia de inhibición a la corrosión sobre un sistema de acero al carbono, SAE 1018 sumergido en una solución tipo NACE TM 0177 (5), mediante el uso de la técnica de polarización Potenciodinámica.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### a) Reactivos.

Los reactivos empleados para la síntesis fueron 2,3-butanodiona (97% de pureza) y la cisteamina (95 % de pureza), en la evaluación electroquímica se empleó cloruro de sodio (99% de pureza), ácido acético (97% de pureza), acetato de sodio (98% de pureza y dimetilsulfóxido (97% de pureza); Todos los reactivos fueron marca Sigma–Aldrich y se emplearon sin una purificación posterior.

### b) Mecanosíntesis del compuesto N, N'-bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC/MS).

En un vial de acero grado herramienta provisto de 5 balines con un peso de 8.3 gr cada uno se adicionaron 1.47 mL (17mmol) de 2,3-butanodiona y 2.85 gr (37mmol) de cisteamina. La mezcla se introdujo durante 1 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La mezcla de reacción fue extraída de los contenedores empleando metanol. El producto se purificó mediante cromatografía en columna empleando alúmina neutra ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como fase estacionaria y metanol/hexano en una relación 8:2 como fase móvil. El producto se secó, por evaporación al vacío. Rendimiento 87 %. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ):  $\delta=3.65\text{-}3.5$  (t,  $\text{CH}_2\text{-N=C}$ );  $3.1\text{-}2.9$  (t,  $\text{CH}_2\text{-SH}$ );  $2.85\text{-}2.75$  (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ):  $\delta= 162, 53.50, 40.0, 37.11$ ; FT– IR (película):  $1654\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=N}$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$  ( $204.36\text{ g mol}^{-1}$ ); I.E. ( $m/z$ ): 205 [ $\text{M}^+$ ].

### c) Síntesis convencional del compuesto N,N'-bis (etiltienil)-2,3-butanodiimina (DD-DC).

En un matraz de bola de 100 mL, se colocaron 50 mL de metanol absoluto, 1.47 mL (17mmol) de biacetilo, se adicionaron 3 gotas de ácido fórmico (98%) y 2.85 gr (37mmol) de cisteamina. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente bajo atmosfera de argón, la solución se tornó amarillenta y se siguió la evolución de la misma por cromatografía en capa fina (CPF) empleando placas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al término de la reacción el producto se secó, por evaporación al vacío. ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ):  $\delta=3.65\text{-}3.5$  (t,  $\text{CH}_2\text{-N=C}$ );  $3.1\text{-}2.9$  (t,  $\text{CH}_2\text{-SH}$ );  $2.85\text{-}2.75$  (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ):  $\delta= 162, 53.50, 40.0, 37.11$ ; FT– IR (película):  $1654\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=N}$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$  ( $204.36\text{ g mol}^{-1}$ ); I.E. ( $m/z$ ): 205 [ $\text{M}^+$ ]. Anal. Elem. Cal. % C= 47.05, % H= 7.89, % N= 13.71. Exp. % C= 45.91, % H= 7.8, % N= 13.31.

Los productos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700, y resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , en un espectrómetro Varian 300, empleando ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia ( $\delta = 0.0$  ppm).

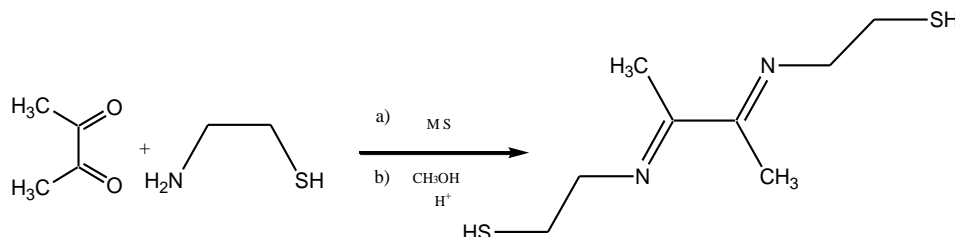
### d) Evaluación electroquímica.

El medio corrosivo utilizado, se preparó con agua desionizada y deaerada con nitrógeno; en la siguiente composición: 0.04M de Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y Acetato de sodio ( $\text{NaCOOCH}_3$ ), manteniendo un  $\text{pH} = 3.5$  y 30,172 ppm de  $\text{Cl}^-$  (0.52 M agregándolo como  $\text{NaCl}$ ). 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  $0.7126 \text{ cm}^2$ , el cual se desbastó empleando papel de SiC grado 280. Los electrodos se sumergieron durante 10 minutos en el ambiente corrosivo antes mencionado.

Las mediciones para obtener las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema, anódica y catódica, se realizaron en el intervalo de potenciales de  $\pm 300 \text{ mV}$  sobre el potencial de corrosión, utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30. Los compuestos sintetizados se disolvieron en dimetilsulfóxido (DMSO) y se agregaron al medio corrosivo en concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, previo a la inmersión del electrodo de trabajo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La reacción para la síntesis de los compuestos DD-DC/MS y DD-DC se llevo a cabo de acuerdo con el esquema 1.



Esquema 1. a) Síntesis de la  $\alpha$ -diimina DD-DC/MS por mecanosíntesis, b) Síntesis de la  $\alpha$ -diimina DD-DC por método convencional empleando  $\text{MeOH}$  y ácido fórmico.

En Figura 1, se muestran los espectros de absorción de infrarrojo FT-IR de los compuestos DD-DC/MS y DD-DC, observándose bandas a  $1654$  y  $1658 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de los enlaces ( $\text{C}=\text{N}$ ) respectivamente; también se observan bandas en  $2875$ ,  $2947$ ,  $2936$  y  $2968 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración ( $\text{C}-\text{H}$ ) de los grupos alifáticos. Para el compuesto obtenido por mecanosíntesis, se puede observar la vibración  $\text{C}=\text{N}$  a frecuencias mayores con respecto al obtenido por vía convencional, así mismo se puede observar que el producto de mecanosíntesis presenta una pureza mayor al no observarse señales de tipo  $\text{C}=\text{O}$ .

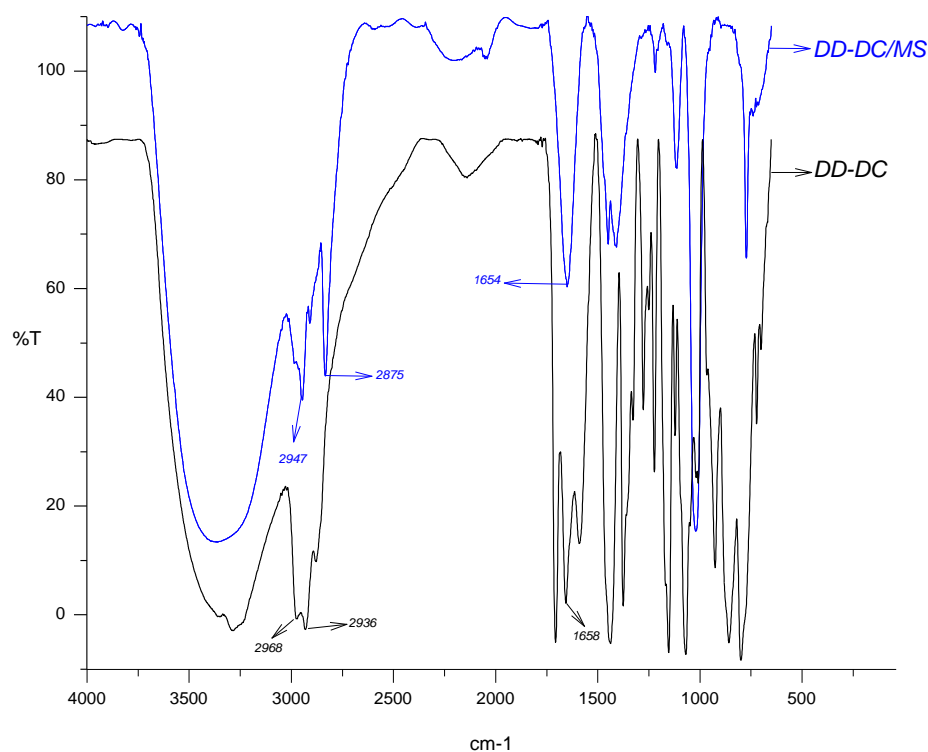


Figura 1. Espectros de absorción de infrarrojo FT-IR; en la parte de arriba se observa el espectro del compuesto DD-DC/MS y en el espectro de abajo el espectro del compuesto DD-DC .

Los compuestos fueron también caracterizados a través de los métodos espectroscópicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN, EM-IE y Análisis elemental. Los análisis mostraron que las estructuras propuestas son correctas (ver parte experimental).

En la Figura 2, se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DD-DC/MS. En esta, se observa que para una solución de 10 ppm se presenta una disminución en las corrientes de oxidación. Sin embargo, a partir de sobrepotenciales mayores a 0.08 y 0.15, aparece la activación de la reacción de oxidación para las concentraciones de 25, 50 y 100ppm.

Hacia la parte catódica se observa que todas las concentraciones presentan una disminución de las corrientes de reducción respecto al blanco, siendo esta tendencia más evidente al emplear la solución con una concentración de 10 ppm.

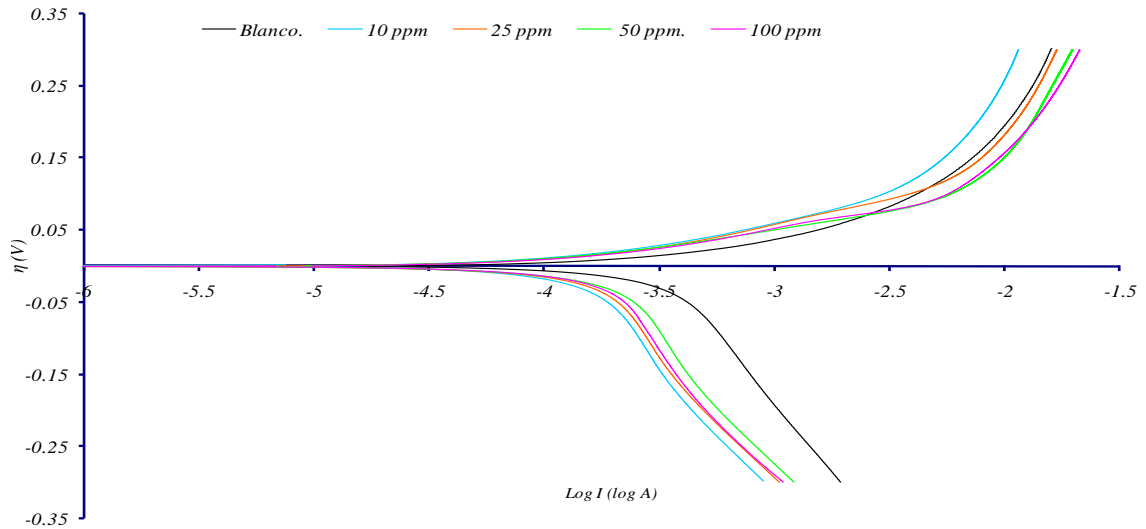


Figura 2. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-DC/MS con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de  $0.1\text{mVs}^{-1}$ .

La Figura 3 muestra las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm del compuesto DD-DC. En la cual, se observa que la concentración no causa ningún efecto; todas muestran un ligero aumento de las corrientes de oxidación respecto al blanco, este compuesto muestra un efecto de inhibición a partir de 100mV aproximadamente.

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

Cuando se calcula la corriente de corrosión tomando en cuenta la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), se tiene que el compuesto DD-DC/MS muestra mayor grado de inhibición, ya que las corrientes de corrosión disminuyen más que el compuesto DD-DC respecto al blanco.

Por último, se observa en la Tabla I que el compuesto DD-DC/MS, es el único que tiene arriba del 60 % de eficiencia a una concentración de 10 ppm.

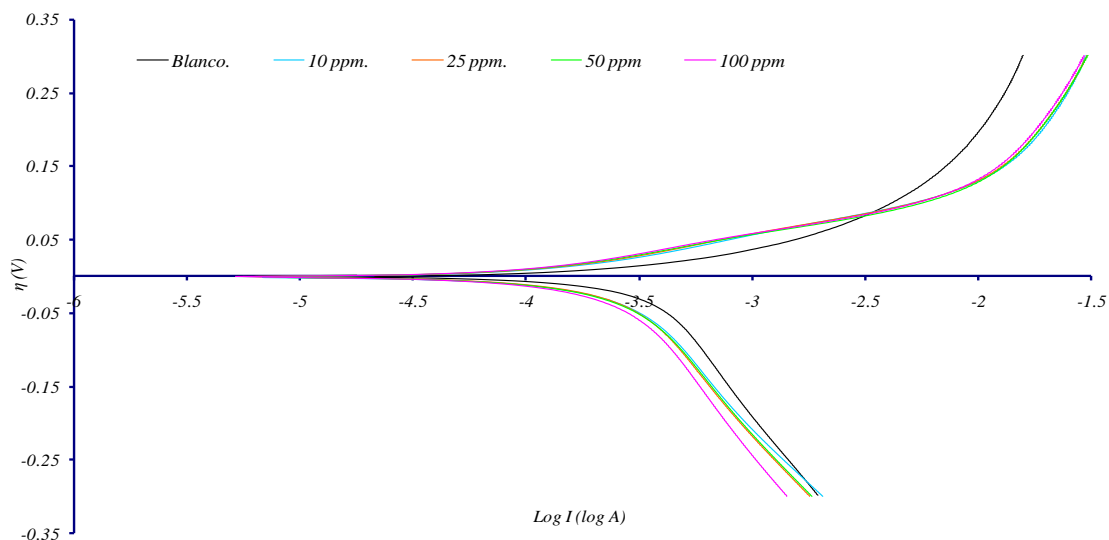


Figura 3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 10, 25, 50 y 100 ppm de DD-DC con agitación (1000 rpm). La velocidad de barrido es de  $0.1\text{mVs}^{-1}$ .

Tabla I. Comparación de los valores de los compuestos DD-DC y DD-DC/MS a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm de los siguientes parámetros:  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ ,  $i_{\text{corr}}$  y %E.

Compuesto	Concentración (ppm)	$E_{\text{corr}}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega / \text{cm}^2$ )	%E
Blanco	-	-0.5800	64.434	0
DD - DC	10	-0.5577	77.25	17
	25	-0.5629	<b>134.87</b>	<b>52</b>
	50	-0.5403	96.957	34
	100	-0.5415	128.48	50
DD - DC/MS	10	-0.5934	<b>178.31</b>	<b>64</b>
	25	-0.5798	157.17	59
	50	-0.5867	141.23	54
	100	-0.5939	147.58	56

## CONCLUSIONES

La estructura del compuesto orgánico obtenido corresponde con el producto esperado de la reacción, lo cual fue comprobado a través de los resultados de FT-IR y RMN. Ambos compuestos presentaron inhibición de la corrosión. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron en la de concentración de 10 ppm para el compuesto obtenido por mecanosíntesis, siendo este

compuesto el que mostró eficiencias de inhibición superiores al 50% en todas las concentraciones probadas. Lo anterior indica que la ruta de síntesis afecta las características inhibitorias de los compuestos y con ello influye en la selección de los mismos.

### 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.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. H. H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook 2da ed. ed. R. W. Revie John Wiley & Sons, Londres, 2000.
2. R. Gutierrez, M: A: Peláez, R: A: Vázquez, S: Bernes, Y. Reyes New Palladium Complexes derived from  $\alpha$ - (phenylethylimino) benzyl phenyl ketone. 6th FIGIPS Meeting in Inorganic Chemistry. Trabajo No. PC. 006 Barcelona-Spain, 2001.
3. R. L. Camacho Mendoza "Estudio teórico de  $\alpha$ - diiminas sustituidas y su interacción metal-ligante con superficies metálicas de hierro" Tesis de Maestría, UAEH, 2007.
4. C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Blbdyrev. The Science and Technology of Mechanical Alloying, Materials Science and Engineering, USA and Russia, 2001.
5. M. A. Veloz Rodríguez "Mecanismos de corrosión de acero al carbón en una solución amortiguadora de ácido acético, cloruros y H<sub>2</sub>S" Tesis Doctoral, UAMI, 2003.