

Comparación electroquímica de compuestos quirales tipo imina

Cadena Franco J. H.^{1*}, Veloz Rodríguez M. A.¹, Reyes Cruz V.E., Vázquez García R.A., Coreño A. O.

¹ 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.

*e-mail: javhcf@hotmail.com

Debido a la imposibilidad de eliminar la corrosión, el continuo desarrollo y mejoramiento de procesos demandados en la actualidad, ha permitido el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión, los cuáles serán utilizados para controlar los efectos de la corrosión. Hoy en día, la adición de elementos como N, O y S a los grupos funcionales de los inhibidores orgánicos, ha demostrado ser una herramienta muy útil para disminuir la corrosión. En especial, los compuestos tipo imínico han sido probados y los resultados obtenidos han sido satisfactorios; sin embargo, no se ha determinado el efecto que tiene el método de síntesis en dichos compuestos. En este trabajo se realizó la comparación de la respuesta electroquímica que ofrecen los compuestos de tipo imínico que fueron sintetizados por dos métodos diferentes, así como el efecto que tiene el ordenamiento espacial de dichos compuestos. Los resultados mostraron que existe una diferencia en el desempeño de los compuestos relacionada con el método de síntesis, siendo los obtenidos por mecanosíntesis lo que presentan una mayor divergencia respecto a la quiralidad.

Palabras claves: Corrosión, inhibidores de corrosión, iminas, quiralidad, polarización.

1. INTRODUCCIÓN

Los efectos de la corrosión en metales provocan daños en diversos factores tanto ambientales, como económicos, de producción y eficiencia, por mencionar algunos. En especial para el sector industrial, debido a que la corrosión es un fenómeno natural. La industria petrolera no está excluida de estos efectos, los cuales se han tratado de disminuir desde hace mucho tiempo.

Al paso del tiempo se ha desarrollado una gran variedad de técnicas para disminuir la corrosión, como el uso de inhibidores de corrosión o la protección catódica; sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos y la gran número de inhibidores disponibles, la selección de un inhibidor de corrosión es un arduo trabajo, en donde la elección de los compuestos dependerá del material a proteger, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos [1].

Un inhibidor de corrosión es cualquier sustancia que, añadida en cantidades muy pequeñas a un sistema en corrosión, disminuye los efectos dañinos al metal. De esta forma no se altera necesariamente la naturaleza ni la concentración del medio, debido a que los inhibidores actúan preferentemente sobre la superficie del metal [1].

Hoy en día se plantea el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión, caracterizados por contener átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre en su estructura [2], debido a la necesidad de disminuir los efectos de la corrosión, así como el cuidado al medio ambiente, la oferta-demanda, eficiencia y calidad, requeridas en la actualidad. Lo anterior demanda la elaboración de nuevos inhibidores de la corrosión, los cuales puedan ser aplicados en diferentes condiciones de operación y que además sean amigables con el medio ambiente. Además, el método de obtención también es un factor importante que influye en las características proporcionadas a los compuestos sintetizados [3] de tal forma que actualmente se están probando nuevos métodos de síntesis que lleven a obtener mayores ventajas a nivel industrial. Tal es el caso de la síntesis por microondas [4] y la mecanosíntesis [5].

En este trabajo, se presenta el estudio preliminar realizado a compuestos tipo imina como inhibidores de corrosión, aprovechando las características de dichos compuestos para formar complejos o quelatos con metales de transición [6] y en donde los enlaces permiten la formación de una capa sobre la superficie del metal.

El estudio realizado se llevó a cabo sobre un sistema de acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (tipo NACE TM 0177 [7]), en ausencia y presencia de cuatro compuestos imínicos quirales con características de inhibición a la corrosión.

Los compuestos utilizados en este trabajo se sintetizaron por los métodos de Química convencional (MQ) y Mecanosíntesis (M), de acuerdo con las condiciones de operación y características que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Comparación de las características de los métodos de síntesis utilizados en este trabajo.

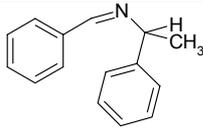
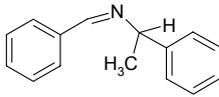
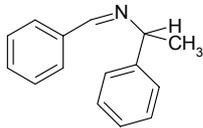
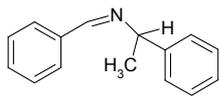
Química Convencional (MQ)	Mecanosíntesis (M)
Usa disolvente y catalizador.	No usa disolvente ni catalizador.
Tiempo más largos de reacción.	Tiempos más cortos de reacción.
Puede controlarse la atmosfera.	No se puede controlar la atmosfera.
Velocidad de agitación lenta.	Velocidad de agitación muy rápida.

2. Condiciones experimentales

2.1 Reactivos y métodos.

En la tabla 2 se muestra el método de síntesis utilizado, los reactivos, así como los compuestos obtenidos y la denominación que se le dio en el presente trabajo. Los reactivos utilizados son todos de la marca Sigma – Aldrich y los compuestos obtenidos fueron caracterizados químicamente para corroborar composición y estructura. Los resultados de esta caracterización no se muestran en el presente trabajo.

Tabla 2 Compuestos utilizados para la síntesis de las iminas quirales evaluadas como inhibidores de corrosión.

Método de síntesis	Reactivo I	Reactivo II	Figura	Denominación
mecanosíntesis	2-piridina-carboxaldehido	(S)-(-)- α -metilbencilamina		SiminaM
		(R)-(-)- α -metilbencilamina		RiminaM
Química convencional	2-piridina-carboxaldehido	(S)-(-)- α -metilbencilamina		SiminaMQ
		(R)-(-)- α -metilbencilamina		RiminaMQ

2.2 Arreglo electroquímico

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos, con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), un contra electrodo de grafito y de trabajo una barra de acero SAE 1018 con área transversal de 0.7126 cm², 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 [5], amortiguado a un pH de 3.5 y una

composición de 5% NaCl, 0.23% C₂H₄O₂ y 0.4% NaC₂H₃O₂. Para el sistema con agitación se utilizó un electrodo de disco rotatorio a 1000 rpm.

Los compuestos propuestos como inhibidores de corrosión se adicionaron en una concentración de 50 ppm, sin y con agitación. Para las mediciones se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab mod. PGSTAT 30, aplicando la técnica de polarización en el intervalo de potenciales de ± 300 mV sobre el potencial de corrosión y a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} (para poder obtener resultados comparativos con otros estudios realizados dentro del proyecto en el que se enmarca este estudio); la temperatura de trabajo fue de 25 °C. Antes de realizar cada experimento el electrodo de trabajo se sumergió durante 10 minutos para permitir la estabilización del potencial de corrosión.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las curvas de polarización típicas obtenidas para el sistema en ausencia de compuestos orgánicos (blanco); así como en presencia de 50 ppm de Simina o Rimina sintetizadas por química convencional (MQ) o por mecosíntesis (M), tanto en ausencia de agitación (figura 1a) como con agitación a 1000 rpm (1b). En ella se observa que el tipo de síntesis ofrece una clara diferencia en el desempeño electroquímico de los compuestos sintetizados.

En el caso de los compuestos sintetizados vía química convencional (terminación MQ de la figura 1) se observa que el comportamiento es muy similar para ambos compuestos tanto sin agitación (en figura 1a) como con agitación (en figura 1b), mostrándose un aumento más marcado en las corrientes de reducción para el sistema sin agitación. Lo cual podría estar relacionado con la formación de complejos solubles que se dispersan con el efecto de la agitación o con la gran actividad de los compuestos sobre la superficie metálica, ya que a sobrepotenciales mayores de 150 mV se tiene prácticamente el mismo comportamiento que para el blanco.

Por otro lado, los compuestos sintetizados por mecosíntesis (terminaciones M) presentan una diferencia en el comportamiento tanto del efecto de la agitación, como por la quiralidad de los compuestos; siendo el compuesto Simina el que presenta mayor efecto de inhibición hacia la rama anódica cuando hay agitación en el sistema indicando la formación de una capa de productos de corrosión estables sobre la superficie del metal, ya

que a sobrepotenciales mayores a 50 mV las corrientes son menores que para el blanco en medio orden de magnitud.

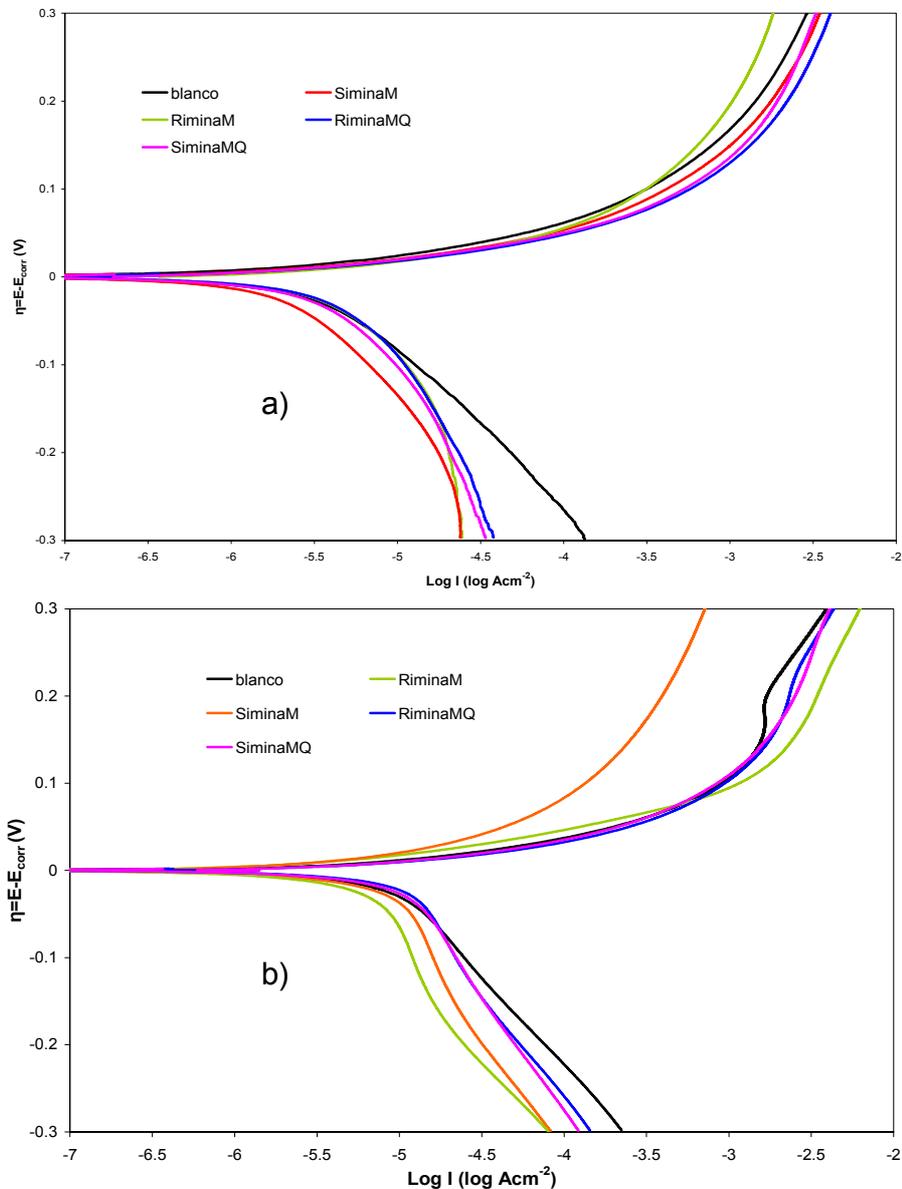


Figura 1 Curvas de polarización típicas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución tipo NACE TM 0177 en presencia de 50ppm de los compuestos sintetizados por a) sin agitación (b) Con agitación.

Con el objetivo de hacer un análisis mas cuantitativo se determinaron los parámetros de corrosión (E_{corr} , R_p y %Eficiencia), a partir de la curvas de polarización, los cuales se muestran en la tabla 3. En ella se observa que los potenciales de corrosión no sufren una modificación muy importante, principalmente en el sistema con agitación, mostrando

valores cercanos al del blanco con una máxima desviación de 40mV, presentada por el compuesto Rimina obtenido por mecano-síntesis.

Tabla 3 Parámetros de corrosión determinados a partir de las curvas de polarización para los diferentes compuestos y métodos de síntesis (a) Sin agitación, (b) Con agitación.

Inhibidor	E_{corr} (V vs ESC)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	% Eficiencia [©]
Sin agitación			
Blanco	-0.6398	60	
SiminaMQ	-0.6171	71	16
RiminaMQ	-0.6485	61	2
SiminaM	-0.6403	49	—
RiminaM	-0.6569	67	11
Con agitación			
Blanco	-0.6056	33	
SiminaMQ	-0.5937	41	21
RiminaMQ	-0.6282	44	26
SiminaM	-0.6244	60	45
RiminaM	-0.6174	53	39

$$\text{©} \quad \% \text{Eficiencia} = \frac{\left(\frac{1}{R_{p\text{blanco}}}\right) - \left(\frac{1}{R_{p\text{inhibido}}}\right)}{\left(\frac{1}{R_{p\text{blanco}}}\right)} * 100$$

En el caso de las resistencias de polarización (determinadas en el intervalo de $E_{\text{corr}} \pm 20$ mV), se observa que en ausencia de agitación en el sistema las R_p obtenidas son mayores que la del blanco excepto para el compuesto SiminaM, mientras que cuando se tiene agitación, las R_p son mayores que el blanco indicando que los sitios activos de la superficie disminuyen por la presencia de los compuestos orgánicos, siendo el compuesto SiminaM el que presenta el mayor valor de R_p . Por otra parte, los valores de eficiencia obtenidos, a partir de la R_p , con la concentración utilizada en presencia de agitación son mayores para los compuestos sintetizados por vía mecánica (mecano-síntesis). Este hecho

fortalece la propuesta de que dichos compuestos pueden ser utilizados como inhibidores de corrosión con una importante ventaja para su producción a nivel industrial.

4. Conclusiones

Los resultados de esta investigación mostraron que el método de síntesis de los compuestos que se utilizan como inhibidores de corrosión es fundamental en el desempeño de los mismos. Además, la quiralidad presentada en los compuestos también tiene efectos en los valores de resistencia a la polarización afectando con ello la eficiencia de inhibición determinada para los mismos. No obstante será necesario revisar el comportamiento que presentan los compuestos a diferentes concentraciones o tiempos de inmersión, ya que es muy posible que en las primeras etapas (que son las que se están mostrando) los compuestos presenten una gran actividad afectando los valores de eficiencia de inhibición, los cuales podrían cambiar con el cambio en estos parámetros.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto de SEP-CONACyT (proyecto CB 023889)

6. Bibliografía

- [1] M. A. Veloz, “*Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S. Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión*”. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2003.
- [2] R. Gutierrez, R. A. Vázquez, S. Bernes. *Rev. Iationamer. Quim*, 28-43 (2000).
- [3] N. V. Likhanova, M. A. Veloz, H. Höpfl, D. J. Matias, V. E. Reyes-Cruz, O. Olivares, R. Martínez-Palou; *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 44, pp. 145-153 (2007)
- [4] R. Martínez-Palou, *Química en Microondas*, CEM. Publishing, Matthews, NC (2006).
- [5] C. Suryanayana, E. Ivanov, V.V. Blbdyrev; *The Science and technology of mechanical alloying, Materials Science and engineering*, USA and Russia, 151-158 (2001).
- [6] H-W. Frühauf, P. P. M. de Lange, M. J. A. Kraakman, M. van Wijnkoop, M. Kranenburg, A. J. Groot, K. Vrieze, *Organometallics*. 12, 417 (1993).
- [7] Método estándar NACE TM 0177, NACE (1996).