

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CHIRAL IMINIC COMPOUNDS
WITH POSSIBLE APPLICATIONS TO CORROSION INHIBITION**

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

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

ABSTRACT

The 2001 report on corrosion costs in the United States has drawn worldwide interest in nearly every industry. Corrosion costs U.S. industry and government agencies an estimated \$276 billion/year, according to the study by CC Technologies for the Federal Highway Administration (FHWA). In Mexico these figures are very far from reality as there are fewer screening programs and prevention. Hence the importance of conducting studies that lead to the implementation of appropriate ways to combat corrosion as the use of corrosion inhibitors. As it is well known, the organic compounds with some elements like N, O or S in their structure are preferred to inhibit the corrosion. This work is trying to contribute to the development of new and environment friendly compounds that can be used in the oil industry, which is one of the most affected by the corrosion.

Here, the synthesis of two compounds in its chiral form is presented. They were obtained by two different synthesis routes and chemically characterized by IF-IR and ¹H-RMN and optic rotation. Also, they were electrochemically tested to determine the effect on a corrosion system on several concentrations. The electrochemical techniques used were potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results of the electrochemical tests show that at low concentrations the compounds showed inhibition of the corrosion process with and without stirring the system, which is very encouraging. Electrochemical Impedance Spectroscopy data obtained indicated that the corrosion mechanism is controlled by an adsorption stage that can be favouring the formation of a protective film.

Keywords: Corrosion, organic compounds, inhibitors corrosion, electrochemical techniques.

RESUMEN

El informe 2001 de costos en la corrosión en los Estados Unidos ha mostrado el interés mundial en la industria. La industria americana y agencia de gobierno estiman gastos en corrosión de \$276 billion/year, según el estudio de CC Technologies for the Federal Highway Administration (FHWA). En México existe muy poco desarrollo, donde se aplican pocos programas para combatir y prevenir la corrosión. La importancia de dirigir estudios que llevan a la aplicación de maneras apropiadas el combate de la corrosión mediante el uso de inhibidores de corrosión. Como es bien conocido, se prefieren los compuestos orgánicos con algunos elementos como N, O o S en su estructura son elegidos como inhibidores de la corrosión. Este trabajo está intentando contribuir al desarrollo de nuevos compuestos y amistosos al ambiente que pueden usarse en la industria petrolera que es uno del más afectado por la corrosión.

En este trabajo, se presenta la síntesis de dos compuestos en su forma del quiral. Obtenidos por dos síntesis diferente y caracterización químicamente por IF-IR y ¹H-RMN y rotación óptica. También, se evaluaron electroquímicamente para probar y determinar el efecto en un sistema de corrosión a varias concentraciones. Las técnicas electroquímicas usadas eran polarización del potensiodinamica y espectroscopia de impedancia electroquímicos. Los resultados de las pruebas electroquímicas mostraron que a las concentraciones bajas los compuestos inhiben el proceso de corrosión con y sin agitación en el sistema algo satisfactorio. Los resultados de la espectroscopio de impedancia electroquímica obtenidos indicado que el mecanismo de corrosión se controla por una fase de adsorción que puede ser los favorecida por la formación de una película protectora.

Palabras clave: Corrosión, compuestos orgánicos, inhibidores de corrosión, técnicas electroquímicas.

ANTECEDENTES

La industria petrolera genera alrededor del 35.4% del PIB para el año 2007. En el campo de la corrosión, específicamente donde se tienen pérdidas muy importantes debidas a este fenómeno, actualmente hay algunos trabajos 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. [1,2,3,4,5]

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. [3,4]

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

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.

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).

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, 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. [6]

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.

RESULTADOS

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.

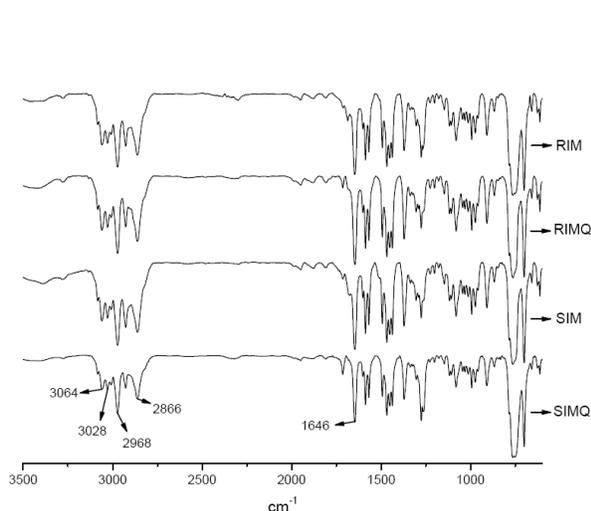


Figura 1a. Espectros de FT-IR de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ..

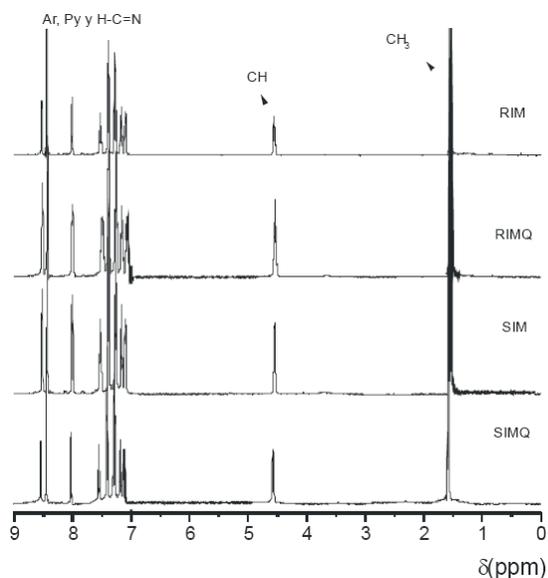


Figura 1b. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos RiminaM, SiminaM, RiminaMQ y SiminaMQ, obtenidos en CDCl_3 a 400MHz.

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.

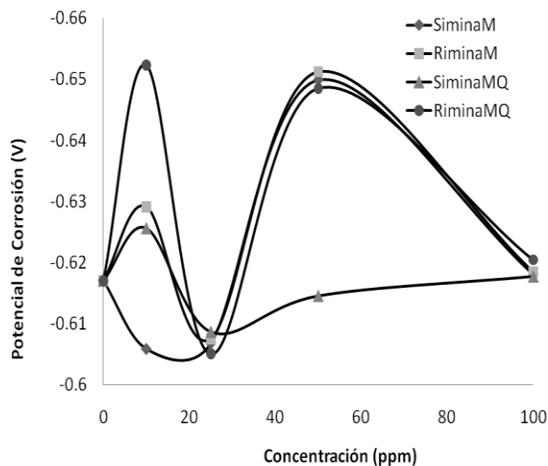


Figura 2. Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema sin agitación.

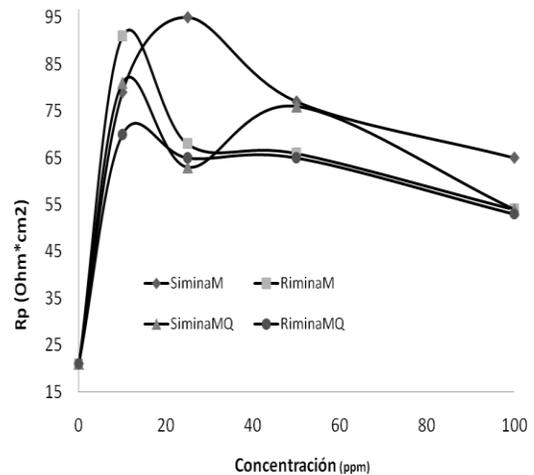


Figura 3. Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema sin agitación.

Polarización potenciodinámica:

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 2 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 Ecorr 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.

En la figura 3 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 4 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. Este comportamiento lo presentan a concentración de 25ppm solo el compuesto SiminaM y a concentración de 50 ppm el compuesto SiminaMQ. [7]

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 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.

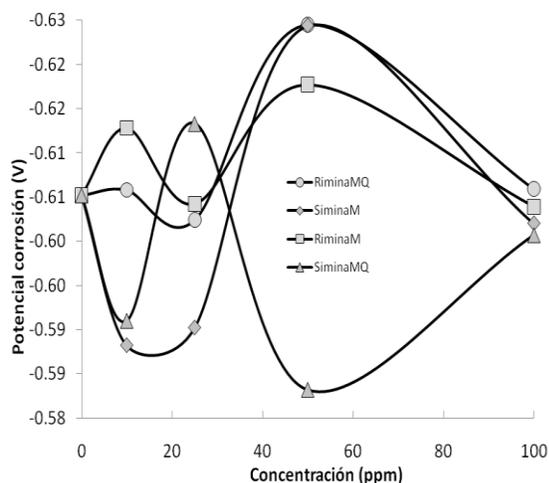


Figura 4. Tendencia que tiene el potencial de corrosión obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema con agitación.

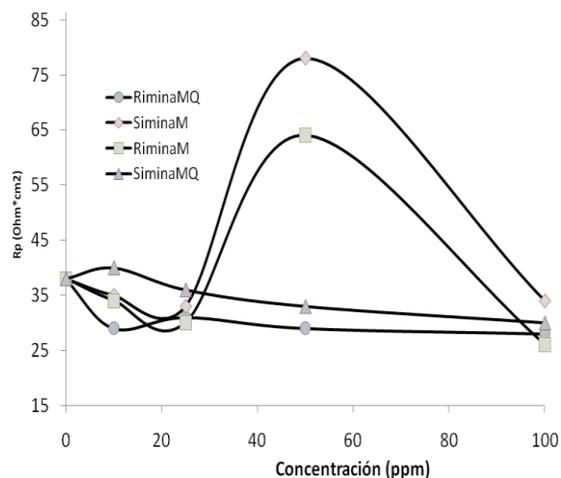


Figura 5. Tendencia que tiene la resistencia a la polarización obtenido para las diferentes curvas de polarización de los diferentes compuestos RiminaM (cuadrado), SiminaM (rombo), RiminaMQ (circular) y SiminaMQ (triángulo), en el sistema con agitación.

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 6 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.

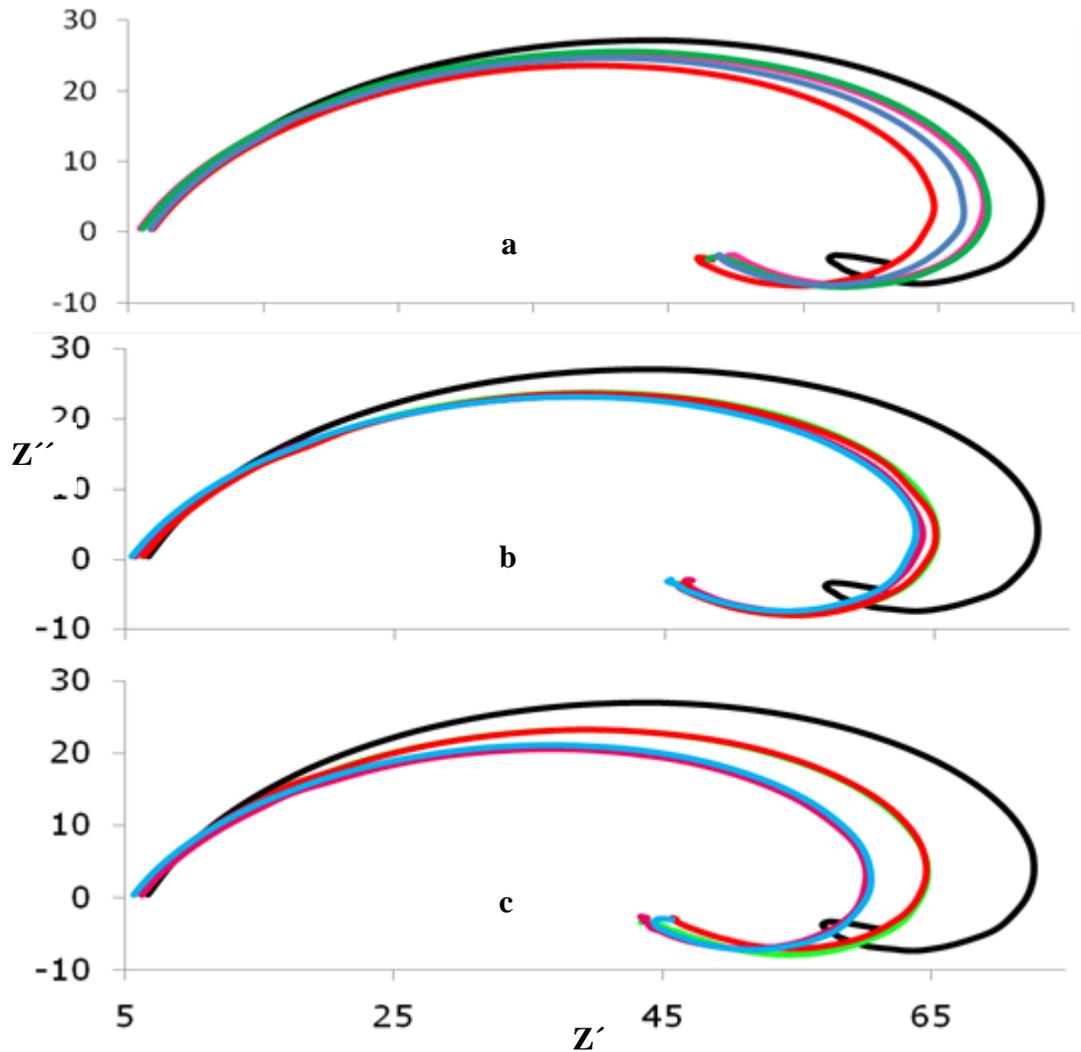


Figura 6. Diagramas de Nyquist obtenidos a a) 10, b) 25 y c) 100 ppm de los diferentes compuestos en el sistema de acero al carbono AISI 1018 y la solución tipo NACE TM177 con agitación. Las curvas corresponden a RiminaM (línea verde), SiminaM (línea roja), RiminaMQ (línea azul) y SiminaMQ (línea rosa).

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 ^1H -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.

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 H₂S". Electrochimica Acta. (2002). ACTM C-876-91: "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1991).