



Centro de Investigación
en Materiales Avanzados, S.C.



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN INHIBIDOR DE
CORROSIÓN PARA OLEODUCTOS OPERANDO HASTA 110°C”.**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. EN I. JORGE ÁLVAREZ MALPICA

ASESOR INTERNO:

DR. VICTOR MANUEL OROZCO CARMONA

ASESOR EXTERNO:

DRA. ARACELI VEGA PAZ (IMP)

CHIHUAHUA, CHIHUAHUA, FEBRERO 2025

Contenido

Resumen	10
1. Introducción	12
2. Justificación	15
3. Antecedentes.....	17
3.1. Situación de la infraestructura de transporte por ductos en México.....	17
3.2. Uso de inhibidores de corrosión como alternativa de protección de ductos.....	17
3.3. Inhibidores de corrosión para media y alta temperatura.	18
4. Hipótesis.....	22
5. Objetivos.....	23
5.1. Objetivo general	23
5.2. Objetivos específicos.....	23
6. Metodología.....	25
6.1. Rutas de síntesis de las moléculas.....	25
6.2. Síntesis de estructuras.	26
6.3. Caracterización química de las estructuras moleculares.....	26
6.3.1. Espectrometría infrarroja FTIR (ASTM E168-16).	26
6.3.2. Análisis Termogravimétrico.....	27
6.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (ASTM D3418).	27
6.3.4. Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrómetros de Masas HPLC (ASTM D3239 – 91).	28
6.4. Muestreo y caracterización del medio.....	28
6.4.1. Muestreo del medio	28
6.4.2. Caracterización fisicoquímica del medio.	29
6.4.3. Caracterización electroquímica del medio (electrolito).	29
6.5. Preparación de medios sintéticos.	30
6.6. Prueba de corrosión de las nuevas moléculas.....	32
6.7. Identificación de estructuras moleculares con mayor eficiencia de inhibición....	34
6.8. Prueba de corrosión por el método de la Norma ASTM D 2688 de las moléculas seleccionadas.	34
6.9. Prueba de corrosión por el método de la Norma ASTM D-1384.	38
6.10. Caracterización de las propiedades electroquímicas del inhibidor con mayor eficiencia sobre acero AISI 1018.....	43
6.10.1. Preparación de cilindros de acero como electrodos de trabajo.	43
6.10.2. Preparación del electrolito salino.....	44

6.10.3. Configuración de la celda electroquímica.....	44
6.10.4. Medición electroquímica	44
6.10.5. Caracterización de la superficie del acero después de ensayos electroquímicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	45
7. Resultados.....	45
7.1. Análisis de Disolventes.....	45
7.1.1. Solubilidad de las materias primas seleccionadas.....	45
7.1.2. Selección del disolvente.....	46
7.2. Caracterización de las materias primas por FTIR	47
7.2.1. Espectros IR y grupos funcionales de las reacciones de la primera familia....	47
7.3. Síntesis de inhibidores de corrosión.	55
7.3.1. Reacciones equimolares.....	55
7.4. Caracterización de las nuevas moléculas.....	65
7.4.1. Solubilidad de las nuevas moléculas (productos).....	65
7.4.2. Análisis de Infrarrojo (FTIR) de las nuevas moléculas (productos).....	66
7.4.3. Rendimiento.....	75
7.4.4. Cambio porcentual de masa en función de la temperatura.	79
7.4.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Derivada Termogravimétrica (DTG). ...	79
7.4.4.2. Pérdida de disolvente y/o humedad.	89
7.4.4.3. Estabilidad térmica a 110 °C (Pérdida de masa)	92
7.4.4.4. Temperatura de pérdida del 50% de la masa inicial	94
7.4.4.5. Transición vítreo.	95
7.4.4.6. Temperatura de cristalización	98
7.4.4.7. Temperatura de fusión de las moléculas.....	101
7.4.4.8. Peso Residual (R).....	104
7.4.4.9. Tipo de curva TGA.....	106
7.5. Pruebas de corrosión de las moléculas por familia.....	109
7.5.1. Caracterización del Agua de Formación	109
7.5.1.1. Características operativas de los ductos muestrados.....	109
7.5.1.2. Caracterización fisicoquímica del medio.	110
7.5.1.3. Evaluación Electroquímica mediante Resistencia a la Polarización Lineal. .111	
7.5.2. Formulación y caracterización del medio sintético.	114
7.5.3. Evaluación de la pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión.....	115
7.6. Caracterización detallada de inhibidores con mayor eficiencia.	123
7.6.1. Análisis elemental.	124

7.6.2. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	125
7.7. Prueba de eficiencia de la molécula seleccionada.....	128
7.7.1. Velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición de la corrosión	128
7.8. Propiedades electroquímicas del inhibidor bajo flujo laminar a 40 °C.	135
7.8.1. Propiedades electroquímicas del inhibidor.....	135
7.8.2. Caracterización superficial del acero después de ensayos electroquímicos..	141
8. Discusión.....	143
9. Conclusiones	147
10. Referencias Documentales.....	149

Índice de Tablas

Tabla 1. Sales para la preparación del agua sintética.....	31
Tabla 2. Composición teórica del acero al carbón SAE 1020.	36
Tabla 3. Resumen de las condiciones de la prueba bajos criterios de la Norma ASTM D 2688.	37
Tabla 4. Composición teórica del acero inoxidable AISI 1034.	39
Tabla 5. Composición teórica del cobre C11000.	40
Tabla 6. Composición teórica del aluminio A11000.....	40
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del líquido de enfriamiento.....	41
Tabla 8. Resumen de las condiciones de la prueba bajos criterios de la Norma ASTM D-1384....	42
Tabla 9. Pruebas de solubilidad con diferentes disolventes para la primera familia.	46
Tabla 10. Pruebas de solubilidad con diferentes disolventes para la segunda familia.	46
Tabla 11. Constantes dieléctricas y polaridades de los disolventes.	46
Tabla 12. Reacciones equimolares.....	56
Tabla 13. Valores de Rf de la reacción 1.....	56
Tabla 14. Valores de Rf de la reacción 2.....	57
Tabla 15. Valores de Rf de la reacción 3.....	58
Tabla 16. Valores de Rf de la reacción 4.....	58
Tabla 17. Valores de Rf de la reacción 5.....	59
Tabla 18. Valores de Rf de la reacción 6.....	59
Tabla 19. Valores de Rf de la reacción 7.....	60
Tabla 20. Valores de Rf de la reacción 8.....	61
Tabla 21. Valores de Rf de la reacción 9.....	62
Tabla 22. Valores de Rf de la reacción 10.....	63
Tabla 23. Valores de Rf de la reacción 11.....	63
Tabla 24. Valores de Rf de la reacción 12.....	63
Tabla 25. Clasificación de una reacción química en base a su rendimiento.....	64
Tabla 26. Pruebas de solubilidad de las nuevas moléculas.	65
Tabla 27. Hallazgos de los TGA de las moléculas agrupadas por largo de cadena de los alquilhaluros.	79
Tabla 28. Pesos iniciales de las muestras y cambios de masa respecto a la temperatura	91
Tabla 29. Peso molecular y Tc de las moléculas.	99
Tabla 30. Peso molecular y Tf de las moléculas.	101
Tabla 31. Tipo de curva para cada molécula sintetizada	107
Tabla 32. Energías de disociación de enlaces de grupos funcionales en kJ/mol.	109

Tabla 33. Características de operación de las corrientes muestradas.....	110
Tabla 34. Caracterización fisicoquímica del medio.	110
Tabla 35. Valores de V_{corr} , R_p y E_{corr} de los ensayos de RP de tres corrientes	112
Tabla 36. Resultados del análisis de los parámetros fisicoquímicos del agua sintética.	114
Tabla 37. Pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión de la familia 4(dimetilamino)piridina.	115
Tabla 38. Pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión de la familia 4(aminometil)piridina.	116
Tabla 39. Moléculas seleccionadas mediante el Método de Prueba de la Rueda.....	123
Tabla 40. Resultados del Análisis Elemental de las 4 moléculas.....	124
Tabla 41. Resumen del cromatograma de la 4 molécula	125
Tabla 42. Resumen del cromatograma de la molécula 5	126
Tabla 43. Resumen del cromatograma de la molécula 9	126
Tabla 44. Resumen del cromatograma de la molécula 10	127
Tabla 45. Resultados de Velocidad de corrosión y eficiencia (Norma ASTM D 2688) de las Moléculas 1 y 9.....	129
Tabla 46. Resultados de Velocidad de corrosión y eficiencia (Norma ASTM D-1384)	131
Tabla 47. Parámetros de polarización para muestras de acero sumergidas en el electrolito salino H ₂ S (303 K) vs concentración de inhibidor.....	137
Tabla 48. Parámetros de espectroscopia de impedancia electroquímica para muestras de acero sumergidas en el electrolito salino amargo (40 °C incorporando el inhibidor en diferentes concentraciones.	140

Índice de Figuras

Figura 1. Reacción de la anilina y un anhidrido	25
Figura 2. Reacción de la piridina y un halogenuro de alquilo	25
Figura 3. Secuencia del muestreo del medio en ducto de pozo petrolero.	28
Figura 4. Diagrama de proceso para la formulación del medio sintético.	31
Figura 5. Unidad giratoria utilizada para la prueba Wheel Test.	32
Figura 6. Arreglo de tuberías; y probeta de medición de flujo.	34
Figura 7. A. Arreglo de tuberías para el flujo de la molécula inhibidora y B. agua sintética.	35
Figura 8. Cupón corrosimétrico SAE 1020 sometido al flujo de agua sintética.	36
Figura 9. Imagen de los 8 cupones corrosimétricos SAE 1020 ensamblados en las probetas.	37
Figura 10. Dispositivo para método ASTM D1384.	39
Figura 11. Arreglo de cupones corrosimétricos en tuerca.	40
Figura 12. Arreglo de cupones corrosimétricos dentro de la celda experimental.	41

Figura 13. Celda experimental sumergida en el líquido refrigerante.	42
Figura 14. Diagrama de la configuración de la celda electroquímica	45
Figura 15. Espectros IR de las materias primas de la primera familia.....	48
Figura 16. Espectros IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocitano	49
Figura 17. Espectro IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocitano en etanol.	49
Figura 18. Espectro IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocitano en Tolueno.	50
Figura 19. Espectrograma IR de la anilina hidroclorada.	50
Figura 20. Espectrograma IR de la 4-nitroanilina.....	51
Figura 21. Espectrograma IR del anhidrido acético	51
Figura 22. Espectrograma IR de la reacción entre la anhilina hidroclorada + etanol	52
Figura 23. Espectrograma IR de la anhilina hidroclorada + tolueno	52
Figura 24. Espectrograma IR de la reacción entre la nitroanilina + tolueno	53
Figura 25. Tiempo de las reacciones A, B y C de la primera familia.	54
Figura 26. Tiempo de las reacciones D, E y F de la segunda familia.	55
Figura 27. Espectro infrarrojo de la Molécula 1 - Fase ligera	67
Figura 28. Espectro infrarrojo de la Molécula 1 - Fase pesada	67
Figura 29. Espectro infrarrojo de la Molécula 2.....	67
Figura 30. Espectro infrarrojo de la Molécula 3 - Fase Ligera.	68
Figura 31. Espectro infrarrojo de la Molécula 3 - Fase Pesada.	68
Figura 32. Espectro infrarrojo de la Molécula 4.....	69
Figura 33. Espectro infrarrojo de la Molécula 5.....	69
Figura 34. Espectro infrarrojo de la Molécula 6.....	70
Figura 35. Espectro infrarrojo de la Molécula 7 - Fase ligera.	70
Figura 36. Espectro infrarrojo de la Molécula 7 - Fase Pesada.	71
Figura 37. Espectro infrarrojo de la Molécula 8 - Fase Ligera.	71
Figura 38. Espectro infrarrojo de la Molécula 8 - Fase Pesada.	72
Figura 39. Espectro infrarrojo de la Molécula 9 - Fase pesada.	72
Figura 40. Espectro infrarrojo de la Molécula 9 - Fase ligera.	73
Figura 41. Espectro infrarrojo de la Molécula 10 - Fase ligera.	73
Figura 42. Espectro infrarrojo de la Molécula 10 - Fase pesada.	74
Figura 43. Espectro infrarrojo de la Molécula 11.....	74
Figura 44. Espectro infrarrojo de la Molécula 12.....	75
Figura 45. Rendimiento y tiempo de las reacciones 2 y 4	76

Figura 46. Rendimiento y tiempo de la reacciones 11 y 12	76
Figura 47. Rendimiento y tiempo de las reacciones 1 y 3	76
Figura 48. Rendimiento y tiempo de las reacciones 5 y 8	77
Figura 49. Rendimiento y tiempo de las reacciones 6 y 7	77
Figura 50. Rendimiento y tiempo de las reacciones 9 y 10	77
Figura 51. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 1	81
Figura 52. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 9	81
Figura 53. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 2	82
Figura 54. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 4	83
Figura 55. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 5	84
Figura 56. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 8	84
Figura 57. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 10	85
Figura 58. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 6	86
Figura 59. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 7	86
Figura 60. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 11	87
Figura 61. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 12	88
Figura 62. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 3	89
Figura 63. Pérdida de disolvente/humedad en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina	90
Figura 64. Pérdida de disolvente o humedad en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina	91
Figura 65. Estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina	93
Figura 66. Estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina	93
Figura 67. Pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina	94
Figura 68. Pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina	95
Figura 69. Curvas DSC de las moléculas del grupo de la 4(dimetilamino)piridina	96
Figura 70. Curvas DSC de las moléculas del grupo de la 4(aminometil)piridina	96
Figura 71. Temperatura de transición vítrea de moléculas con 4(dimetilamino)piridina. La correlación no incluye el valor de la Molécula 6	97
Figura 72. Temperatura de transición vítrea de moléculas con 4(aminometil)piridina	98
Figura 73. Temperatura de cristalización de moléculas derivadas de 4(dimetilamino)piridina	100
Figura 74. Temperatura de fusión de moléculas sintetizadas de la 4(dimetilamino)piridina. Nota: No se considera en el análisis de correlación la molécula 10	103
Figura 75. Temperatura de fusión de las moléculas sintetizadas a partir de la 4(aminometil)piridina. Nota: No se consideran en el análisis de correlación las moléculas 7 y 12	104

Figura 76. Residuos respecto al peso inicial de las moléculas a partir de la 4(dimetilamino)piridina.	105
Nota: No se considera en el análisis de correlación la molécula 5	105
Figura 77. Porcentaje de Residuos de las moléculas a partir de la 4(aminometil)piridina	105
Figura 78. Curvas TGA del grupo de la 4(dimetilamino)piridina	106
Figura 79. Curvas TGA del grupo de la 4(aminometil)piridina	107
Figura 80. Valores de V_{corr} de tres diferentes corrientes.....	113
Figura 81. Valores de R_p de tres diferentes corrientes.....	113
Figura 82. Valores de E_{corr} de tres diferentes corrientes.....	114
Figura 83. Testigos de corrosión usados en la prueba Wheel Test (Blanco, Moléculas 1, 2 y 9).	116
Figura 84. Testigos de corrosión usados en la prueba Wheel Test (Moléculas 4, 5, 6, 8 y 9).	117
Figura 85. Testigos de corrosión utilizados en la prueba Wheel Test (Molécula 10)	117
Figura 86. Pérdida de peso de ambas familias moleculares. a. Familia de la 4(dimetilamino)piridina y b. Familia de la 4(aminometil)piridina.....	118
Figura 87. Eficiencia promedio de ambas familias moleculares a. 4-Dimetilaminopiridina y b.4-Aminometilpiridina.....	119
Figura 88. Velocidades de corrosión de los inhibidores de las dos familias; a. 4(dimetilamino)piridina y b. 4(aminometil)piridina.....	121
Figura 89. Interacción de los inhibidores con el sustrato metálico y la solución.....	123
Figura 90. Cromatograma de la molécula 1	125
Figura 91. Cromatograma de la molécula 5	126
Figura 92. Cromatograma de la molécula 9	127
Figura 93. Cromatograma de la molécula 10	128
Figura 94. Velocidades de corrosión de las Moléculas 1 y 9 sobre el acero SAE 1020.....	130
Figura 95. Eficiencia de inhibición de las Molécula 1 y 9 sobre el acero SAE 1020.....	130
Figura 96. Velocidad de Corrosión de los tratamientos con las Moléculas 1 y 9.....	132
Figura 97. Eficiencia de las Moléculas 1 y 9 en los diferentes metales de prueba.....	133
Figura 98. a) Curva de polarización potenciodinámica. b) Curva de eficiencia del inhibidor (Molécula 9).	136
Figura 99. a) Diagrama de Nyquist. b) Diagrama de Bode (ángulo de fase - impedancia) de probetas de acero sumergidas en el electrolito salino H ₂ S a 313 K con y sin inhibidor.	137
Figura 100.(a) Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros EIS obtenidos sin y con el inhibidor. b) Curva de eficiencia del inhibidor vs concentración del inhibidor en electrolito salino amargo de acero dulce AISI 1018 a 313 K.	139
Figura 101. a) Espectro FTIR de superficies de acero con y sin inhibidor después de pruebas electroquímicas. b) Diagrama de la interacción entre el inhibidor con la superficie del acero y el electrolito.	142
Figura 102. Micrografías SEM de muestras a) no expuestas a electrolito salino agrio (blanco), b) expuestas a electrolito salino agrio no inhibido (0 ppm) y c) expuestas a electrolito salino agrio inhibido (100 ppm).	143

Resumen

La corrosión plantea un riesgo considerable para la seguridad y eficiencia en el transporte de hidrocarburos. Ante este problema, el desarrollo de inhibidores de corrosión ha sido importante como una solución alternativa; sin embargo, aún persisten desafíos en condiciones de altas temperaturas. En el contexto anterior, este trabajo se centró en la síntesis de nuevas moléculas a partir de derivados de aminas aromáticas como posibles inhibidores de corrosión para aplicaciones a una temperatura de hasta 110°C. Se sintetizaron 12 moléculas teniendo como base dos compuestos de piridina, 4(dimetilamino)piridina y 4(aminometil)piridina, combinados con diferentes hidrocarburos halogenados con diferentes longitudes de cadena. Dichas moléculas se caracterizaron utilizando espectrometría infrarroja (FTIR), colorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía líquida de alta presión (HPLC), así mismo se determinó el punto de fusión del producto obtenido y pruebas de solubilidad con disolventes de diferente polaridad. Por otra parte, para evaluar la capacidad de inhibición de la corrosión de las moléculas resultantes, se muestrearon corrientes de agua de formación de tres pozos petroleros y se realizaron análisis fisicoquímicos y electroquímicos para posteriormente simular un medio corrosivo sintético a alta temperatura. Se realizó la prueba de corrosión mediante técnicas de pérdida de peso (norma NACE 1D182), para temperaturas mayores de 60°C de las nuevas moléculas sintetizadas, considerando los siguientes parámetros de experimentación: electrolito sintético de acuerdo a lo establecido previamente; dosificación alta, media y baja (50, 25 y 10 ppm). Además, se evaluó la eficacia de las moléculas con mayor eficiencia de cada familia en la protección contra la corrosión del acero SAE 1020, acero inoxidable AISI 304, Cobre C11000 y Aluminio A11000, simulando condiciones de un ducto de transporte de hidrocarburos. Para lo anterior, se midieron la pérdida de peso, la eficiencia y la velocidad de corrosión de las moléculas como criterios de evaluación. Las moléculas 1, 5 y 10 sintetizadas a base de 4(dimetilamino)piridina (más 1-cloroctadecano, 1-clorotetradecano y 1-clorododecano respectivamente) y la 9 a base de 4(aminometil)piridina + 1-cloroctadecano resultaron ser las de mayor

eficiencia (90, 90, 86 y 90% respectivamente). En la fase de evaluación de la eficiencia contra la corrosión, solo las moléculas 1 y 9 (4(dimetilamino)piridina +1-cloroctadecano y 4(aminometil)piridina + 1-cloroctadecano) a una concentración de 25 ppm inhibieron la corrosión en un porcentaje que cumple satisfactoriamente los criterios de PEMEX ($96.5 \pm 0.6\%$ y $96.4 \pm 0.3\%$) en el acero SAE 1020. Por otro lado, el acero inoxidable AISI 304 presentó una corrosión poco significativa (0.09% de eficiencia para ambas moléculas), incluso en la muestra control (Blanco) la velocidad de corrosión fue muy baja, por lo que no pudo determinarse la eficiencia de las moléculas sobre este metal. Las moléculas 1 y 9 mostraron una eficiencia en el aluminio A11000 de $51.0 \pm 7.8\%$ y $52.6 \pm 2.6\%$. El cobre C11000 presentó resultados contrarios a lo esperado, debido a que velocidades de corrosión de las moléculas 1 y 9 a 25 ppm fueron de 3.4 ± 0.01 mpy y 2.8 ± 0.04 mpy respectivamente, contra 0.4 ± 0.01 mpy que presentó el Blanco; esto indica que las moléculas inhibidoras causaron un mayor efecto de corrosión en la aleación de cobre que el mismo Blanco. Los resultados anteriores, y particularmente los relacionados con el acero SAE 1020, demuestran la factibilidad técnica de las moléculas sintetizadas a partir de 4(dimetilamino)piridina y 4(aminometil)piridina como inhibidores de corrosión. En las pruebas electroquímicas, la molécula 9 redujo significativamente la corrosión del acero AISI 1018. A 100 ppm, la corriente de corrosión disminuyó de $352 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y la velocidad de 4.08 mm/año a $4.64 \times 10^{-4} \text{ mm/año}$. Se alcanzó una eficiencia del 99.98% al formar una capa protectora. La impedancia aumentó, mostrando una mejor resistencia a la corrosión, y la microscopía electrónica reveló una superficie de acero sin daños, mientras que el acero sin inhibidor presentó corrosión severa.

1. Introducción

Los sistemas de transporte de hidrocarburos son fundamentales para la distribución eficiente de este recurso energético en México y cualquier otro país (Lardé, 2020). El medio de transporte desempeña un papel crucial en toda la cadena de valor debido a que, sin una conexión fluida entre los distintos procesos, no es posible generar valor agregado. Se pueden identificar diversos mecanismos de transporte, como el uso de tanques o barriles montados sobre barcazas, ferrocarriles y otros. Sin embargo, el método más ampliamente utilizado es el transporte a través de ductos, el cual permite que la industria opere de manera continua y organizada, sin interrupciones (Meléndez-Pertus et al. 2016).

Los ductos son una forma sumamente conveniente de transporte para abastecer de combustibles a los puntos de almacenamiento y distribución. Además, si se utilizan y mantienen de manera eficiente, presentan ventajas significativas (Martínez et al. 2016), por un lado, no generan contaminación atmosférica, lo cual contribuye a preservar el equilibrio ecológico y, por otro lado, desempeñan un papel crucial en la reducción de la congestión del transporte terrestre al liberar capacidad en las carreteras y vías férreas (Martínez et al. 2016). Así mismo, garantizan un suministro constante de combustibles, evitando interrupciones en la distribución y brindando estabilidad en el abastecimiento energético del país (Bautista, 2010).

En México, el transporte de hidrocarburos y sus derivados a través de ductos continúa siendo la alternativa más rentable y segura para garantizar el suministro a los mercados. Por lo tanto, resulta fundamental que los propietarios de los ductos mantengan en perfectas condiciones la extensa red de líneas de transporte (Lobato-Castañeda et al. 2019). Esta responsabilidad no es ajena a la industria petrolera de nuestro país, ya que la integridad y el mantenimiento adecuado de los ductos son aspectos cruciales para asegurar un flujo constante de hidrocarburos y salvaguardar la seguridad en el transporte de estos recursos esenciales (Ramírez, 2019; Bautista, 2010). El sistema nacional de ductos es una intrincada red que en las últimas décadas ha tratado de actualizarse para mantener la distribución eficiente (Global Energy, 2023).

El sistema de ductos es la forma de transporte predominante, sin embargo, está expuesto a diversas circunstancias que pueden comprometer su funcionamiento. Entre estos desafíos se encuentran las fallas estructurales, fracturas, fugas y procesos de corrosión (Matos-Montillas, 2015). Estas amenazas requieren una atención constante por parte de los responsables de la infraestructura para garantizar la integridad de los ductos y prevenir posibles incidentes que puedan afectar la seguridad y la eficiencia del transporte de hidrocarburos (García, 2011); y que además pueden generar consecuencias negativas, tanto económicas, sociales y ambientales en los procesos.

La corrosión provoca la pérdida de material, lo que reduce la capacidad de los ductos para resistir esfuerzos externos, creando áreas de debilidad vulnerables en su estructura. Estos puntos o zonas más frágiles pueden comprometer la integridad del ducto y aumentar el riesgo de fallos o fugas, lo que resalta la importancia de controlar y prevenir la corrosión en los sistemas de transporte de hidrocarburos. (Meléndez-Pertuz *et al.*, 2017). Existen diferentes factores asociados a la corrosión; características del suelo, la naturaleza del fluido que se transporta, el material de la tubería y las condiciones mismas de operación (Cervantes-López, 2015).

Los inhibidores de corrosión son una opción como sistema de protección en la preservación y cuidado del sistema de ductos, ya que ayudan a prevenir o retardar la corrosión (Sandoval-Yáñez, 2017), ya que el empleo de un inhibidor de corrosión eficiente provee al sistema reducir la velocidad de corrosión en el acero, solubilidad, oxígeno disuelto, compatibilidad, detergencia, estabilidad térmica de almacenamiento u operación, costo y aplicación.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de las soluciones que se transportan en los ductos, a efectos de un mejor control de la corrosión.

Una problemática común de los inhibidores de corrosión es su limitación de eficacia conforme se va aumentando la temperatura de operación de los ductos (Luna-

Trujillo, 2018). En condiciones de alta temperatura, algunos inhibidores pueden perder su capacidad para formar y mantener una película protectora en la superficie del metal. Como resultado, el metal expuesto puede ser susceptible a la corrosión y daño, lo que puede comprometer la integridad estructural y funcionalidad del material. Esta limitación de temperatura restringe la aplicación de ciertos inhibidores de corrosión en entornos industriales o procesos que operan a altas temperaturas, lo cual representa un desafío para la protección efectiva contra la corrosión en estas condiciones específicas.

Las aminas actúan como agentes inhibidores de corrosión al generar una capa protectora en la superficie del metal que se está protegiendo (Godínez *et al.*, 2003). Esta capa se adhiere al metal y forma una barrera física que evita que los agentes corrosivos, como el oxígeno y los compuestos ácidos, tengan contacto directo con el metal (Asrar *et al.*, 2016). Además, las aminas pueden interactuar con la superficie del metal para formar compuestos químicos que son menos propensos a la corrosión. Las aminas más comúnmente utilizadas como inhibidores de corrosión son las aminas alifáticas y las aminas aromáticas (Godínez *et al.*, 2003). Las aminas alifáticas son compuestos orgánicos que contienen un grupo amino (-NH₂) unido a un grupo alifático, como el etileno, propileno o butileno. Las aminas aromáticas, por otro lado, contienen un grupo amino unido a un anillo aromático, como la anilina.

Por otra parte, las aminas enfrentan desafíos por la variación de las temperaturas de operación en los ductos. Estas son eficaces para proteger los metales de la corrosión en condiciones normales, pero pueden degradarse o volatilizarse a temperaturas elevadas, reduciendo su eficiencia (Labjar *et al.* 2011). Además, la descomposición térmica de las aminas puede generar subproductos corrosivos o tóxicos, lo cual plantea preocupaciones ambientales y de seguridad. Por otro lado, a altas temperaturas, las reacciones químicas entre las aminas y los componentes del ducto pueden acelerarse, lo que podría llevar a la formación de complejos que podrían precipitar y obstruir el flujo, o incluso dañar la estructura del ducto. Por estas razones, es crucial continuar investigando y desarrollando inhibidores de corrosión más estables y eficientes a altas temperaturas, con el fin de asegurar la integridad

y eficiencia de los ductos, y proteger tanto el medio ambiente como la seguridad de las operaciones.

En este contexto, en el presente estudio se realizará la síntesis y caracterización de un inhibidor de corrosión para oleoductos que operan hasta 110°C, en respuesta a la problemática relacionada con el uso de los inhibidores de corrosión que se encuentran disponibles comercialmente y que se emplean en la industria petrolera, que con frecuencia presentan estabilidad térmica y óptimo desempeño a temperatura ordinaria de 50°C (Cueli, 2013).

2. Justificación

Alrededor de un 70% del hidrocarburo producido a nivel internacional proviene de yacimientos con 30 años de explotación, de tal forma que en la plataforma continental del Golfo de México se localizan campos en edades avanzadas de su vida productiva; muchos otros lugares del mundo que aún se encuentran desarrollando sus recursos también cuentan con campos petroleros que están ingresando en la meseta tardía de la curva de producción, incluyendo a México, Tailandia, Nigeria y Egipto (Usman, A. 2003).

Los campos maduros exhiben de manera general incrementos sostenidos de cortes de agua, a razón de la intrusión del acuífero natural en las zonas productivas, de tal manera que actualmente la industria petrolera genera un volumen mucho mayor de agua que de petróleo. Estos volúmenes de agua generan grandes trastornos en toda la cadena productiva de la industria, porque entre otras cosas, puede reducir significativamente el valor de un activo petrolero (Medhat, 2011), encarece los costos de producción y una vez iniciada la fase en la que se manifiestan los altos cortes de agua, también se modifica el comportamiento del fluido transportado por medio de ductos respecto a composición original y variación de parámetros operativos como presión, flujo y temperatura (Usman, 2003).

Las altas temperaturas derivadas de la presencia de agua de formación, es una de las principales preocupaciones de los efectos adversos intrínsecos, esto porque los ductos son diseñados teniendo en consideración factores determinantes que se

abordan en la ecuación de Barlow (utilizada para estimar el espesor de pared), la temperatura y la velocidad de corrosión mínima especificada. Cuando estos factores son alterados, el rango de operación difiere significativamente del diseño original debido a que un ducto de alta temperatura presenta ciclos de expansión/contracción por las fluctuaciones térmicas que sufre el metal (Musito, 2016; Pullas, 2015).

La velocidad de corrosión de un metal se duplica por cada aumento de 10°C de temperatura, además, la presencia de compuestos altamente agresivos en el medio como el ácido sulfídrico, provoca que la velocidad de corrosión varíe de 1.5 a 2.0 por cada 10°C, así como factores adicionales de salinidad, dureza total, dureza cárquica, alcalinidad, pH, entre otros, limitando aún más la capacidad de los inhibidores de corrosión que actualmente se utilizan (Pullas, 2015).

Según datos de la Comisión Nacional de Hidrocarburos, se estima que el 42% del total de las emergencias ambientales en el país, fueron causadas por fugas de hidrocarburos de los ductos de transporte (Carvazos, 2014), asimismo, las fallas de ductos por corrosión en países industrializados ocupan el 33% (Cueli, 2013).

La corrosión interior de ductos, es atendida tradicionalmente por diferentes métodos, tales como los recubrimientos orgánicos aplicados en el interior de los ductos, el uso de aleaciones metálicas más resistentes y el suministro de inhibidores de corrosión; estos últimos, aunque son los más utilizados por su efectividad y costo accesible, tienen una limitación muy importante y se trata de la temperatura del fluido.

En atención a la problemática descrita anteriormente, en este proyecto de tesis doctoral se plantea obtener diversos compuestos mediante síntesis química, para posteriormente evaluarlos y caracterizarlos como inhibidores de corrosión de alta eficiencia, y seleccionar aquellos que puedan ser utilizados en los ductos de transporte de hidrocarburos con altos cortes de agua, que operen a temperaturas superiores a 100°C.

3. Antecedentes

3.1. Situación de la infraestructura de transporte por ductos en México.

Actualmente, la red de los principales ductos de PEMEX tiene una antigüedad promedio de 25 años y alcanza una longitud de hasta 38,500 km, sin contar con las líneas de descarga, líneas de bombeo, saloductos y salmueraductos que no se contabilizan (Cárdenas, 2007). A nivel nacional PEMEX cuenta con 8 activos integrales de producción terrestres, todos ellos administrando su propia red de ductos de diferentes servicios (831 oleogasoductos, 273 oleoductos y 9,395 líneas de descarga) equivalente a 10,499 km de ductos. De esta cantidad de líneas, 248 ductos (571.26 km) operan con una temperatura por encima de los 100°C (PEMEX, 2018).

De 2010-2017 se tienen registradas 1,623 fugas, de las cuales 1,063 equivalentes al 65% son originadas por corrosión interior. Se considera que la corrosión interior en la red de ductos de acero al carbón está asociada al tipo de servicio; los ductos de transporte de gas presentan menor porcentaje de fugas en relación a los oleoductos, oleogasoductos y líneas de descarga que han incrementado el volumen de agua incorporada (PEMEX, 2018).

3.2. Uso de inhibidores de corrosión como alternativa de protección de ductos.

El creciente uso de los inhibidores de corrosión se debe al bajo precio en comparación con otros métodos de protección y su fácil aplicación sin la interrupción del proceso. Las principales industrias que se benefician con el uso de los inhibidores de corrosión son las industrias de extracción y producción de gas, refinación del petróleo, química, tratamiento de aguas y aditivos industriales (Olivares, 2005).

La mayoría de los inhibidores estudiados y que son utilizados en la industria del transporte de hidrocarburos son del tipo formadores de película, su desempeño esta intrínsecamente relacionado a su habilidad para adherirse a la superficie a proteger, resistiendo en cierta medida las condiciones agresivas del medio. Esta

característica es lo que comúnmente se denomina “persistencia de película” (Olvera, 2013).

La selección de un producto para aplicación en campo usual, pero no exclusivamente, se basa en resultados de pruebas de laboratorio y campo. Idealmente las pruebas deben reproducir todos los parámetros relevantes de campo, pero en realidad, el tiempo, esfuerzo y costos requeridos para diseñar y efectuar una prueba que reproduzca todas las condiciones reales hace impráctico lo anterior, siendo una forma más práctica, el determinar los factores críticos que determinen el desempeño de un inhibidor (Kapusta, 1999).

Según el ASME B31.4 - 2002: Pipeline Transportation Systems for Liquid Hydrocarbons and Other Liquids, los ductos de transporte de hidrocarburos líquidos de acuerdo con su temperatura de operación se clasifican como de baja temperatura en el intervalo de -30 a 20°C, media temperatura de 21 a 70°C y alta temperatura de 71 a 120°C. Definiendo lo anterior, a continuación, se describen algunos estudios que se han realizado para media y alta temperatura.

3.3. Inhibidores de corrosión para media y alta temperatura.

Lucio-García y colaboradores (2009) realizaron un estudio de la inhibición de la corrosión por H₂S en tubería de acero utilizando hidroxietil imidazolina a través de técnicas electroquímicas, utilizando concentraciones de inhibidor de 5, 10, 25, 50 y 100 ppm en presencia de H₂S y en una solución que contiene NaCl al 3% a 50°C. Las técnicas mostraron que el inhibidor es más eficiente a las concentraciones entre 5 y 10 ppm, pero la eficiencia del inhibidor disminuyó después de 8 horas de prueba. Presentó alta susceptibilidad a la corrosión localizada a dosis de inhibidor inferiores a 10 ppm debido al establecimiento de una película inhibidora porosa. Entre 50 y 100 ppm de inhibidor, el acero era susceptible a una mezcla de corrosión uniforme y localizada.

Salinas y González (1996) utilizaron el electrodo de cilindro rotatorio y técnicas electroquímicas, estudiando la eficiencia de la protección contra la corrosión de un inhibidor comercial utilizado en soluciones de ácido clorhídrico con y sin adiciones

de tiourea y bifluoruro de amonio a 65°C. El fenómeno de la corrosión se investigó en condiciones hidrodinámicas controladas, seleccionadas para simular distintas velocidades de flujo.

Ronda y colaboradores (2009) obtuvieron una composición inhibidora de la corrosión utilizando probetas de acero de medio carbono y bajo manganeso, en un medio de 5% de HCl utilizado para las limpiezas químicas y las estimulaciones a los pozos petroleros. La formulación está compuesta mayoritariamente por una fracción de aceite de cera de caña y mosto alcohólico. La temperatura para los ensayos gravimétricos fue 50°C. A partir de esto, se obtuvo una familia de formulaciones con cuatro productos: fracción aceite, mosto y tenso activo, entre los que se manifiesta un efecto sinérgico inhibidor de la corrosión del acero en ácido clorhídrico. La composición inhibidora desarrollada mostró un comportamiento típico de los inhibidores de corrosión en medio ácido hasta un rango de temperatura de 50°C.

Vicente-Ferrari et al. (2015) evaluaron un inhibidor de corrosión base polifosfatos y el EDTA como inhibidor de incrustación, verificando los efectos de esta mezcla en sus funciones anticorrosivas y/o anti incrustantes en el acero al carbono AISI 1008, para sistemas de producción offshore de hidrocarburos, en ambientes ácidos y altas temperaturas. Los resultados obtenidos para los ensayos de corrosión e incrustación demostraron que la implementación conjunta de inhibidores de corrosión e incrustación son favorables para la protección del acero al carbono en sistemas de producción offshore de hidrocarburos.

Mason y colaboradores (2012) realizaron una investigación para estudiar los efectos de inhibición de EDTA en una solución de NaCl en un rango de temperatura de 70 a 200°C, simulando las condiciones de producción de petróleo y gas en alta temperatura y alta presión. En el experimento se determinó que el inhibidor presenta efectividad a temperatura moderada de hasta 70°C, y pierde total efectividad a temperaturas de 175 - 200°C.

Peña y colaboradores (2009) realizaron mediciones para la evaluación del comportamiento electroquímico del acero al carbono AISI-1020 en un sistema

multifásico, saturado con dióxido de carbono (CO_2), usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS); mediante la cual, se determinó la eficiencia de dos inhibidores: dodecilamina y ácido octadecanoico a temperaturas de 60°C. En el ensayo sin inhibidor, el carbonato de hierro se precipitó formando una capa superficial tipo cascarilla porosa y no homogénea sobre el metal base, lo cual, permite el acceso de la solución corrosiva hasta la superficie metálica. En el ensayo con el inhibidor, la dodecilamina dosificada a 25 ppm afecta la cinética de formación del FeCO_3 . También se observa que el inhibidor después de 8 horas no bloquea la misma cantidad de sitios activos en el metal, lo que ocasiona una producción mayor de FeCO_3 , lo cual se refleja en un aumento de la velocidad de corrosión.

Al-Sodani y colaboradores (2018) estudiaron el desempeño de cinco tipos diferentes de inhibidores para reducir la velocidad de corrosión del acero en condiciones simuladas de exposición a cloruros y diferentes temperaturas. Se utilizaron tres concentraciones de cloruros (1000, 1500 y 2000 mg/L) y tres temperaturas de exposición (25, 40 y 55 °C), y evaluaron el proceso empleando la técnica de polarización potenciodinámica (PDP). Los investigadores observaron corrosión uniforme en muestras expuestas a temperaturas de hasta 40 °C, mientras que a 55 °C se detectó corrosión por picaduras. Tanto el aumento de la temperatura como de la concentración de cloruro incrementaron la velocidad de corrosión, siendo el efecto de la temperatura más notable, especialmente al pasar de 40 a 55 °C, que el de la concentración de cloruro. Los inhibidores estudiados lograron cambiar la corrosión por picaduras a corrosión uniforme. Todos los inhibidores evaluados fueron efectivos para reducir la disminución de la densidad de corriente de corrosión, incluso en condiciones de alta temperatura y alta concentración de cloruro. Es notable para este estudio que se habla de altas temperaturas a una operación de 55°C máximo.

Obot y colaboradores (2020), señalan que la literatura sobre inhibidores de corrosión aplicados a temperaturas de fondo de pozo de por encima de los 100°C es relativamente escasa, y que esto plantea un serio desafío para controlar la

corrosión dulce, ya que las operaciones de perforación ahora derivan hacia pozos más profundos con mayor temperatura y presión. Estos investigadores realizaron una revisión de la literatura sobre inhibidores sintetizados a bases de aminas probados bajo condiciones de operación de 110°C a 232°C, con eficiencias de inhibición hasta de 98.27%. Igualmente presentan un resumen de inhibidores sintetizados a base de amidas con un rango de aplicación de 93°C a 204°C, con eficiencias de inhibición de hasta 96% y reducción de las velocidades de corrosión a niveles de hasta 0.2 mpy. Además, presentan un análisis de inhibidores a base de ácidos carboxílicos / aldehídos con eficiencias relativamente más bajas que las dos familias químicas anteriores (88.3% de eficiencia de inhibición). En el contexto anterior, los investigadores concluyeron que las sustancias químicas basadas en nitrógeno, como las imidazolinas, aminas y amidas, son los inhibidores más conocidos de la corrosión dulce del acero a alta temperatura. Estos pueden proporcionar eficiencias de inhibición promedio superiores al 80% a temperaturas entre 90 y 150°C. Sin embargo, generalmente se han reportado a temperaturas inferiores a 200 °C y presiones parciales de CO₂ inferiores a 10,000 psi. Sin embargo, todavía existen abundantes lagunas en el conocimiento sobre los inhibidores de la corrosión a altas temperaturas, lo que deja abiertas las perspectivas de investigación futuras para explorar en el desarrollo de inhibidores de corrosión para la corrosión dulce a alta temperatura.

En resumen, los inhibidores de corrosión a base de moléculas orgánicas han demostrado ser una solución efectiva para combatir la corrosión en una amplia variedad de industrias. Los estudios y la experiencia práctica respaldan su eficacia para proteger los metales de los procesos corrosivos, ofreciendo beneficios tanto económicos como de seguridad.

A medida que avanzamos en este estudio, es importante tener en cuenta que la investigación y el desarrollo en este campo continúan evolucionando. Los avances tecnológicos y los nuevos descubrimientos seguirán impulsando mejoras en la eficiencia y la efectividad de los inhibidores de corrosión, y entre estos los formulados a base de aminas. En futuras secciones, nos enfocaremos en examinar

los diferentes tipos de aminas utilizadas como inhibidores de corrosión. Lo anterior, debido a que estos como inhibidores de corrosión representan una herramienta valiosa en la lucha contra la corrosión en diversos entornos industriales. Su capacidad para prevenir el deterioro de los metales y extender la vida útil de los equipos y estructuras es esencial para garantizar la eficiencia operativa y la seguridad en múltiples sectores.

4. Hipótesis

Las moléculas sintetizadas a partir de derivados de aminas aromáticas pueden funcionar eficazmente como inhibidores de corrosión en ambientes con altos cortes de agua de formación y temperaturas de hasta 110°.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Sintetizar y evaluar moléculas novedosas basadas en derivados de las aminas aromáticas para su aplicación como inhibidores de corrosión en condiciones de alta temperatura y altos cortes de agua de formación (80/20) para su uso en ductos para el transporte de hidrocarburos, caracterizando fisicoquímica y electroquímicamente, y pruebas de efectividad en condiciones operativas simuladas.

5.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar moléculas novedosas a partir de derivados de las aminas aromáticas que funcionen potencialmente como principios activos de inhibidores de corrosión para altos cortes de agua (80/20) de formación y hasta 110°C.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las moléculas sintetizadas, mediante las técnicas espectrometría de infrarrojo (FTIR), análisis temogravimétrico (TGA), colorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de gases acoplada a espectrómetros de masas (HPLC).
3. Determinar las propiedades fisicoquímica de muestras de corrientes de agua de formación de tres diferentes ductos operando a temperaturas de hasta 110°C mediante la aplicación de la técnica de muestreo ASTM D4057-95 “Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products”, incluyendo análisis de agua, salinidad, azufre, nitrógeno, contenido básico, cenizas, acidez, composición (asfaltenos, polares, saturados, aromáticos), metales (Si, Al, Fe, Cu, V, Ni, Zn, Mo) y componentes gaseosos.

4. Realizar la caracterización electroquímica del medio a temperatura ambiente y a 60 °C, mediante las técnicas de corriente directa: curvas de polarización y de corriente alterna: espectroscopía de impedancia electroquímica. Formular medios sintéticos de acuerdo con la concentración de los iones presentes en las muestras recolectadas de agua de formación de tres diferentes ductos operando a temperaturas de hasta 110°C.
5. Formular medios sintéticos de acuerdo con la concentración de los iones presentes en las muestras recolectadas de agua de formación de tres diferentes ductos operando a temperaturas de hasta 110°C.
6. Realizar pruebas de corrosión de las moléculas sintetizadas a diferentes concentraciones y en el medio sintético a dosificación alta, media y baja (50, 25 y 10 ppm), para identificar las de mayor efectividad mediante técnicas de pérdida de peso (método de la rueda) a temperatura mayor de 60°C.
7. Determinar el fenómeno de corrosión del acero SAE 1020, acero inoxidable AISI 304, Cobre C11000 y Aluminio A11000 en el medio corrosivo típico de los ductos de transporte de hidrocarburos (agua de formación) por el método de pérdida de peso (método de la rueda) a temperatura de 60°C.
8. Evaluar la molécula que presentó el mayor desempeño a diferentes concentraciones y en el medio seleccionado sintético a dosificación alta, media y baja (100, 25, 10 y 5 ppm), a temperatura ambiente y a 60°C mediante técnicas electroquímicas de corriente directa: curvas de polarización; y corriente alterna: espectroscopía de impedancia electroquímica.

6. Metodología

6.1. Rutas de síntesis de las moléculas.

Se probaron una serie de moléculas; siendo la primera a partir de la anilina, a las cuales, se les incluyó grupos de diferente polaridad, para identificar la estructura química que mejor cumpla con las características requeridas, como son: solubilidad en agua, resistencia a altas temperaturas y buen efecto inhibidor. De manera general se propone la reacción mostrada en la Figura 1.

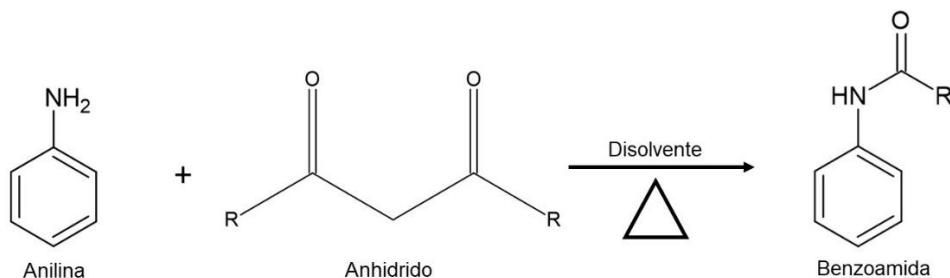


Figura 1. Reacción de la anilina y un anhidrido

Otra ruta de síntesis probada se basa en una sustitución electrofílica, considerando la facilidad de lograr dicha sustitución sobre el nitrógeno de la piridina (Brodney & Padwa, 1997), modificando el largo de cadena para generar una segunda familia, tal como aparece en la reacción de la Figura 2.

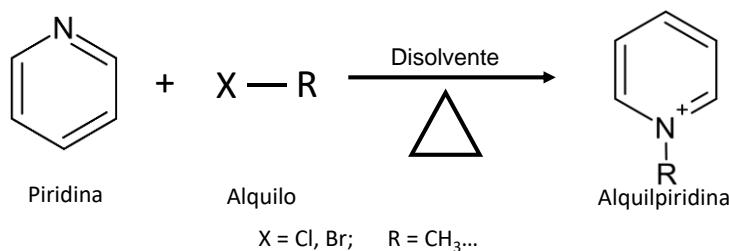


Figura 2. Reacción de la piridina y un halogenuro de alquilo

6.2. Síntesis de estructuras.

Para determinar el disolvente adecuado, se evaluó inicialmente la solubilidad de las materias primas. Posteriormente, se midió una cantidad equimolar de anilina y piridina, las cuales se disolvieron utilizando la cantidad mínima del disolvente seleccionado. De manera similar, se pesaron los moles necesarios del anhídrido y se procedió con su correspondiente disolución.

Se utilizó un reactor de bola en el que se agregaron las dos soluciones previamente generadas y se aplicó calentamiento de acuerdo al seguimiento de cromatografía en capa fina, hasta el consumo de las materias primas.

Cuando se generó la molécula se detuvo la reacción, posteriormente se evaporó el disolvente utilizando un rota vapor y se analizó por espectrometría de infrarroja (FTIR), colorimetría diferencial de barrido (DSC). Así mismo se determinó el punto de fusión del producto obtenido y pruebas de solubilidad con disolventes de diferente polaridad.

Las materias primas fueron: Anilinas y Piridinas disueltas en diferentes anhídridos y acetiles con grupos R, disolventes como alcohol, benceno, tolueno, hexano y dimetilsulfóxido (DMSO).

6.3. Caracterización química de las estructuras moleculares.

6.3.1. Espectrometría infrarroja FTIR (ASTM E168-16).

Esta técnica permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto, ya que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR) (Ozaki, 2021).

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1S estándar equipado con un cristal de reflexión total atenuada. La

caracterización se realizó mediante el escaneo del espectro infrarrojo medio y cercano ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

6.3.2. Análisis Termogravimétrico.

TGA por sus siglas en inglés (ASTM E1131). Este método usa calor para forzar reacciones y cambios físicos en los materiales, proporcionando una medición cuantitativa del cambio de masa en materiales asociados con la transición y la degradación térmica, registrando los cambios en la masa por deshidratación, descomposición y oxidación de una muestra con el tiempo y la temperatura. Se proporcionan curvas termogravimétricas características para materiales específicos y compuestos químicos debido a una secuencia única de reacciones fisicoquímicas que ocurren en rangos específicos de temperatura y velocidades de calentamiento. Se usó el equipo TA Instruments SDT Q600 bajo los siguientes parámetros de experimentación:

- Temperatura: desde 10 hasta 600°C .
- Velocidad de calentamiento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Velocidad de enfriamiento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Atmósfera: inerte

6.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (ASTM D3418).

La técnica tiene como objetivo monitorear el flujo de calor en función de la temperatura, independiente de la ocurrencia de variación o no de masa de un espécimen. Así, un análisis de DSC puede identificar cambios de fase en las cuales hay una variación muy pequeña en el valor de masa de la muestra, tales como cambios estructurales, reacciones y transiciones sólido-sólido, cristalización, fusión, polimerización y reacciones catalíticas. Se pesaron las muestras con una precisión de $\pm 1\%$, el calentamiento se programó desde 10 hasta 600°C . La velocidad de calentamiento fue $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El enfriamiento se realizó a la misma velocidad que se realizó el calentamiento. Se utilizó un analizador termogravimétrico Q5000, de TA Instruments equipado con una balanza para registrar la masa inicial de la muestra con precisión de $\pm 1\mu\text{g}$.

6.3.4. Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrómetros de Masas HPLC (ASTM D3239 – 91).

Técnica analítica para la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. La separación de dichas sustancias depende de la diferencia de distribución de las sustancias estudiadas entre las fases móvil y estacionaria que conforman el sistema. Una vez separadas las sustancias son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación.

El análisis por cromatografía de gases y espectroscopia de masas se realizó en un instrumento GCMS-QP2010 SE equipado con una columna capilar Inert Cap WAX-HT (30 m × 0,25 mm de diámetro interior, 0,25 µm). Se utilizó cloruro de metileno como disolvente para preparar la muestra de inhibidor.

6.4. Muestreo y caracterización del medio.

6.4.1. Muestreo del medio

Se usó la técnica de muestreo ASTM D4057-95 en las corrientes de agua de formación de tres diferentes ductos operando a temperaturas de hasta 110°C. Los recipientes fueron bidones de plástico (Figura 3). Se registraron temperatura y presión de cada muestra en la bitácora.



Figura 3. Secuencia del muestreo del medio en ducto de pozo petrolero.

6.4.2. Caracterización fisicoquímica del medio.

El agua de tres diferentes corrientes se caracterizó fisicoquímicamente a temperatura ambiente, por destilación (ASTM D 4006), contenido de sal (ASTM D 3230), azufre total (ASTM D 4294), nitrógeno total (ASTM D 4629), nitrógeno básico (UOP 313), cenizas totales (ASTM D 482), número ácido total - TAN (ASTM D 664), análisis composicional de asfáltenos, compuestos polares, compuestos saturados, compuestos aromáticos, metales Si, Al, Fe, Cu, V, Ni, Zn y Mo por emisión de plasma (ASTM D2007), componentes de oxígeno, nitrógeno, metano, bióxido de carbono, etanol, propano, isobutano, n butano, isopentano, n pentano, ácido sulfhídrico y hexano más pesados (ASTM D 1495).

6.4.3. Caracterización electroquímica del medio (electrolito).

La caracterización se realizó a temperatura de 40°C de corriente directa y corriente alterna:

De corriente directa: Mediante polarización lineal Rp (ASTM 59-91) se observó la respuesta en corriente que presenta un sistema en particular, cuando es perturbado buscando favorecer ya sea los procesos anódicos o catódicos; en el caso del fenómeno de corrosión dicha respuesta contiene información cuantitativa que puede ser utilizada para evaluar el efecto de la modificación de las condiciones de prueba o incluso de la adición de otros componentes al sistema.

Para llevar a cabo la evaluación experimental inicial, se utilizó la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización Línea (Rp), la cual, con una pequeña polarización del sistema y una respuesta en corriente, permite en un tiempo muy pequeño poder determinar la cinética de corrosión instantánea del sistema bajo estudio, en este caso en particular se utilizaron 3 corrientes de agua de formación de los pozos Tizón 232, Luna 18 y Escuintle 301, la técnica electroquímica se desarrolla bajo los requerimientos de la norma ASTM G 59-97 “Practica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”.

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando el montaje de celda inerte característica, a través de los tres electrodos convencionales, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y un contra-electrodo o auxiliar. El electrodo de trabajo corresponde a la muestra bajo estudio, en este caso se seleccionó un acero al carbono 1018, se utilizó un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2+0.241$ V) y un contra electrodo de platino (Pt).

Una vez preparado y acondicionado el electrodo de referencia, se monta la celda de experimentación utilizando tanto el electrodo de referencia como el auxiliar, en 250 ml de cada una de las soluciones de agua de formación, provenientes de tres diferentes pozos peroleros, a las cuales, se realizó un deaerado a través de un nitrogenado para la eliminación del oxígeno presente en la soluciones de prueba, en donde cada solución de la celda de experimentación se purgó durante 1 hora con nitrógeno gaseoso de alta pureza, y dicho burbujeo se mantiene hasta la finalización de cada prueba. Los parámetros de experimentación de la técnica fueron de una velocidad de barrido de 0.167 mV/s y un barrido de ± 30 mV, desarrolladas por triplicado para tener repetibilidad de los resultados. A través de los resultados obtenidos se obtiene los siguientes parámetros electroquímicos, la Velocidad de Corrosión, V_{corr} , Resistencia a la Polarización Lineal, R_p y el Potencial de Corrosión, E_{corr} . Los resultados obtenidos para las tres aguas de formación se muestran en la Tabla 14, el análisis de dichos resultados permitirá seleccionar el agua con la cual se realizarán las evaluaciones electroquímicas de las nuevas moléculas inhibidoras de corrosión.

6.5. Preparación de medios sintéticos.

Con la finalidad de conservar en todo momento las mismas condiciones de evaluación, se estableció como estrategia la preparación de un agua sintética en laboratorio, utilizando como referencia las características fisicoquímicas del agua de formación del pozo más representativo en cuanto a sus características corrosivas. De acuerdo con la concentración de los iones presentes en la muestra seleccionada operando a temperaturas de hasta 110°C, se formuló el medio sintético, realizando los cálculos de las sales que proporcionaron las especies químicas a la solución, se

disolvieron en agua destilada, se midió el pH y ajustó con ácido o base. En la Figura 4 se muestra un diagrama con el procedimiento que se siguió para la formulación del medio sintético.

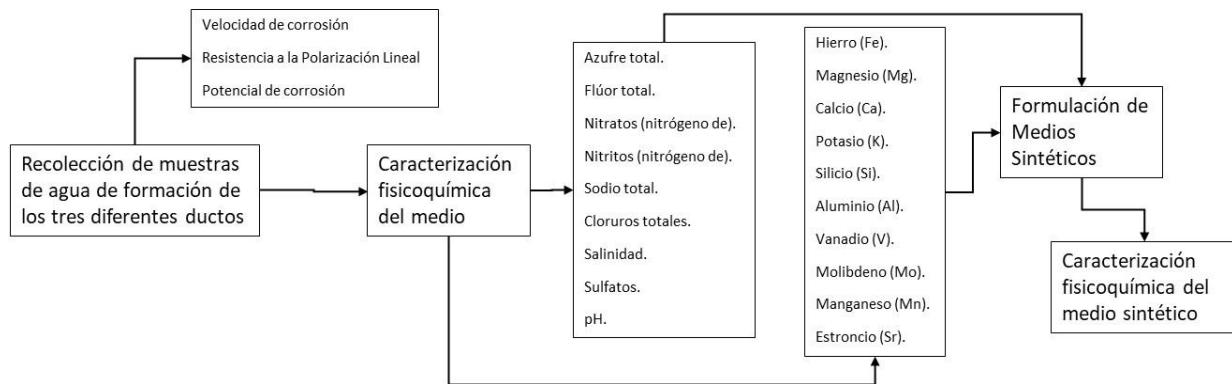


Figura 4. Diagrama de proceso para la formulación del medio sintético.

Los reactivos químicos de grado analítico que se utilizaron para la preparación en laboratorio del agua sintética se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Sales para la preparación del agua sintética

Sal	Requerimiento para un litro	Unidad
SrCl ₂	1901.64	mg
MnCl ₂	1.90	mg
FeCl ₃	0.18	mg
Al ₂ (SO ₄) ₃	2.09	mg
MgCl ₂	1.06	mL
Na ₂ MoO ₄	0.02	mg
KCl	8866.14	mg
CaCO ₃	1.64	mg
CaCl ₂	1.81	mg
NaF	11.37	mg
NaNO ₂	0.04	mg
NaNO ₃	0.05	mg
H ₂ SO ₄	0.02	mL
NaOH	31.84	mL
HCl	212.12	mL

Cada reactivo fue pesado en balanza analítica que cuenta con una resolución de 0.1 mg. Todos los reactivos se diluyeron en agua destilada y se aforaron en un litro; se burbujeó H₂S y se midió el pH para verificar si alcanzó el valor del pozo de

referencia en un equipo pH/Conductímetro marca Metrohm®. Posteriormente se burbujeó N₂ durante 30 minutos para desplazar el O₂ disuelto, se agregó sulfito de sodio (Na₂SO₃) para secuestrar las trazas de oxígeno. Finalmente se realizó la sulfidación introduciendo una corriente de H₂S hasta alcanzar una concentración de acuerdo con la norma **NRF-005-PEMEX-2009** de 500 a 600 mg/L.

6.6. Prueba de corrosión de las nuevas moléculas.

El método de prueba utilizado para la evaluación de la corrosión estuvo basado en la norma **NACE 1D182 “Método de prueba de la rueda utilizado para la evaluación de inhibidores de corrosión persistentes en película para aplicaciones en yacimientos petrolíferos”**; para lo cual, se empleó un dispositivo denominado “Wheel Test”, el cual consiste en una unidad giratoria ensamblada dentro de un armazón metálico, cuya velocidad de rotación es de 30 revoluciones por minuto (rpm) a una temperatura típica de 60°C; con capacidad de 52 botellas de vidrio de 180 ml cada una, la cual se puede apreciar en la Figura 5.



Figura 5. Unidad giratoria utilizada para la prueba Wheel Test.

El diseño experimental mediante el método de prueba Wheel Test consideró los siguientes parámetros:

- Electrolito: Agua sintética y keroseno (antes del keroseno se adiciona la molécula inhibidora), en una relación de volumen agua sintética – keroseno 80:20;

- Inhibidor de corrosión: Se dosificó la molécula con potencial inhibidor en tres diferentes concentraciones 10, 25 y 50 ppm (según lo recomendado en la **NRF-PEMEX-005-2009**) por triplicado,
- Testigos de Corrosión: Cupón de acero SAE 1010,
- Acondicionamiento: Previo al sellado de las botellas se burbujeó nitrógeno en cada una de las botellas con el objetivo de mantener una atmósfera inerte en el espacio vacío de las botellas. Adicionalmente se colocaron blancos siguiendo con la misma secuencia de adición, pero sin molécula inhibidora.
- Volumen de solución: El volumen que se empleó para cada una de las botellas fue 144 ml de agua sintética y 36 ml de keroseno,
- Tiempo: Cada prueba tuvo una duración de 24 horas
- Temperatura: 60°C.

Posterior a las pruebas de corrosión y siguiendo los criterios del **ASTM G1 Práctica estándar para preparación, limpieza y evaluación de la prueba de corrosión**, se realizó la limpieza química de los cupones introduciéndolos en una solución de ácido clorhídrico inhibido por un tiempo de uno a cinco minutos a temperatura ambiente, seguido por una solución de bicarbonato de sodio al 10% y un lavado mecánico, se realizó el secado con calor; finalmente se realizó el pesado de los cupones (W_f) por triplicado.

La experimentación se realizó durante 24 horas con un lote de 5 moléculas con potencial para la inhibir la corrosión, además de 5 blancos de referencia.

Se realizó una comparación gráfica de los resultados de velocidad de corrosión, pérdida de peso y porcentaje de eficiencia para la identificación de estructuras moleculares con mayor eficiencia como inhibidores de corrosión.

6.7. Identificación de estructuras moleculares con mayor eficiencia de inhibición de la corrosión.

Se realizó una comparación gráfica de los resultados de velocidad de corrosión, pérdida de peso y porcentaje de eficiencia para la identificación de estructuras moleculares con mayor eficiencia como inhibidores de corrosión.

6.8. Prueba de corrosión por el método de la Norma ASTM D 2688 de las moléculas seleccionadas.

Se realizó el arreglo experimental de la Norma **ASTM D 2688** "Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)", basado en los criterios de la norma **NRF-005-PEMEX-2009**, para evaluar las moléculas que presentaron mayor eficiencia de inhibición de la corrosión en la fase de la Prueba de la Rueda.

Esta prueba se realizó siguiendo los criterios establecidos en el numeral 13 Reactivos y Materiales, Figura 1 Instalación de cupones corrosimétricos de la Norma **ASTM D 2688** "Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)", tal como se muestra en las Figuras 6 y 7.

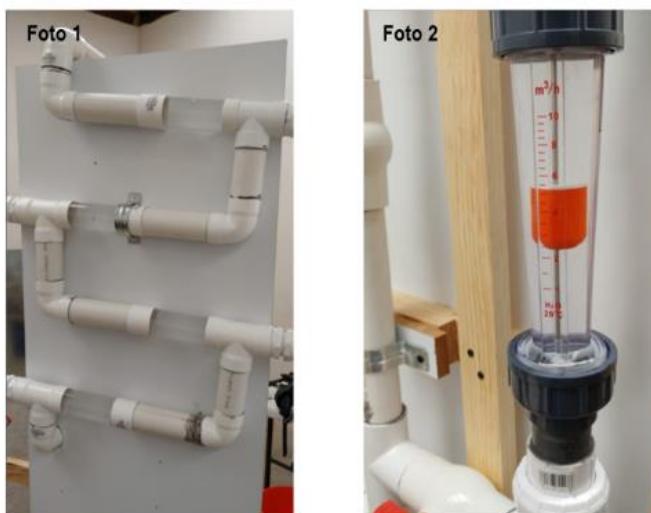


Figura 6. Foto 1, Arreglo de tuberías; en la foto 2 se aprecia probeta de medición de flujo.

Se utilizaron 8 testigos corrosimétricos rectangulares de acero al carbono SAE 1020 (norma SAE -Society of Automotive Engineers-) con especificaciones de 3" x 1/2" x 1/16" (21.55 cm² de área) cada uno, suministrados por la compañía Control 5, S. A. de C. V., realizando previamente una inspección visual para verificar que no presentaran ningún tipo de picadura identificada con la **ASTM G 46-94** y que estuvieran libre de grasa o humedad. Fueron pesados por triplicado en balanza analítica registrando su peso. Posteriormente se dispusieron en un desecador hasta el momento en que se desarrolló la prueba.

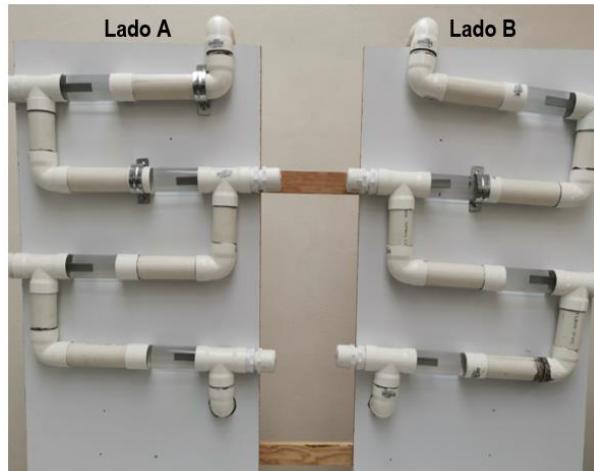


Figura 7. El lado A es el arreglo de tuberías para el flujo de la molécula inhibidora y el lado B para el flujo del agua sintética.

Según la composición teórica especificada en el **ASTM A1008/A1008M – 20** “Standard Specification for Steel, Sheet, Cold-Rolled, Carbon, Structural, High-Strength Low-Alloy, High-Strength Low-Alloy with Improved Formability, Required Hardness, Solution Hardened, and Bake Hardenable”, del acero al carbón SAE 1020 y que se muestra a continuación en la Tabla 2, se ajusta a la composición teórica de un acero de bajo carbono.

Tabla 2. Composición teórica del acero al carbón SAE 1020.

Acero	Composición elemental promedio (%)														
	C	Mn	P	S	Al	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Cb/Nb	Ti	N	B
Composición Teórica SAE 1020	0.02 – 0.15	0.60	0.02	0.03	-	-	0.20	0.20	0.15	0.06	0.008	0.008	0.02	-	-

Fuente: Tabla 1 del **ASTM A1008/A1008M – 20** “Standard Specification for Steel, Sheet, Cold-Rolled, Carbon, Structural, High-Strength Low-Alloy, High-Strength Low-Alloy with Improved Formability, Required Hardness, Solution Hardened, and Bake Hardenable”.

Los cupones fueron ensamblados dentro de probeta dispuesta en el arreglo de tuberías con la finalidad de proporcionar las mismas condiciones de superficie y flujo que en un sistema de transporte de hidrocarburos por tubería y que estén expuestos a condiciones de flujo aerodinámico (distorsión sin flujo), de tal manera que el ataque de la corrosión se aproxime al que ocurre en el sistema de tuberías de metal que se está probando. La disposición de los testigos de corrosión en las probetas se muestra en las Figuras 8 y 9.



Figura 8. Cupón corrosimétrico SAE 1020 sometido al flujo de agua sintética dentro del arreglo de tuberías.



Figura 9. Imagen de los 8 cupones corrosimétricos SAE 1020 ensamblados en las probetas.

En la Tabla 3 se muestran las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la prueba bajo los criterios establecidos en la Norma **ASTM D 2688** “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)”.

Tabla 3. Resumen de las condiciones de la prueba bajos criterios de la Norma ASTM D 2688.

Temperatura °C	Flujo	Tiempo (día)		Acero evaluado	Dimensión de los cupones	Área de los cupones	Concentración del inhibidor (ppm)		Electrolito	pH electrolito
		1 ^a Etapa	2 ^a Etapa				Electrolito	electrolito		
Ambiente	1 m/s	30	60	SAE 1020	3"x1/2"x1/16	21.55 cm ²	0	25	Agua sintética	6.28

Posterior a las pruebas de corrosión y siguiendo los criterios del numeral 14 Preparación de cupones del **ASTM D 2688** “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)”, se realizó la limpieza química de los cupones, se realizó el secado con calor y finalmente se realizó el pesado de los cupones (W_f) por triplicado.

El cálculo de la pérdida de masa se realizó siguiendo los criterios del numeral 14 del **ASTM D 2688 “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)”**, mediante la siguiente ecuación que se muestra a continuación:

$$\text{Tasa de corrosión (mpy)} = W/(d \cdot a \cdot t)$$

Donde:

W = Pérdida de peso (mg).

d = Densidad del metal (10.35 gr/cm^3 especificado en el punto 16.3 del **ASTM D 2688**).

a = Área del cupón expuesta (plg^2).

t = Tiempo en días.

6.9. Prueba de corrosión por el método de la Norma ASTM D-1384.

También se realizó el desarrollo experimental de la Norma **ASTM D-1384 “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”**, basado en los criterios de la norma **NRF-005-PEMEX-2009**, para evaluar las moléculas seleccionadas en el ensayo experimental de la Rueda con la misma concentración de interés de 25 ppm a una temperatura de prueba de 88°C .

Este se realizó siguiendo los criterios establecidos en las Figuras 1 y 2 de la Norma **ASTM D-1384 “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”**, tal como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Dispositivo para método ASTM D1384.

Se utilizaron 12 testigos corrosimétricos rectangulares de los cuales 3 son de acero al carbono SAE 1020, 3 de acero inoxidable AISI 304, 3 de cobre C11000 y 3 de aluminio A11000 con especificaciones de 2" x 1/2" x 1/16" (12.69 cm² de área) cada uno, suministrados por la compañía Control 5, S. A. de C. V., realizando previamente una inspección visual para verificar que no presentaran ningún tipo de picadura identificada con la **ASTM G 46-94** y que estuvieran libre de grasa o humedad. Fueron pesados por triplicado en balanza analítica registrando su peso. Posteriormente se dispusieron en un desecador hasta el momento en que se desarrolló la prueba.

Según la composición teórica especificada en el **ASTM A473-21** “Standard Specification for Stainless Steel forgings”, del acero inoxidable AISI 304 y que se muestra a continuación en la Tabla 4, se ajusta a la composición teórica de un acero de bajo carbono.

Tabla 4. Composición teórica del acero inoxidable AISI 1034.

Acero	Composición elemental promedio (%)									
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Otros elementos
Composición Teórica AISI 304	0.08	2.00	0.04	0.03	1.00	18.0 – 20.0	8.0 – 11.0	-	0.10	-

Fuente: Tabla 1 del **ASTM A473-21** “Standard Specification for Stainless Steel forgings”.

Por otra parte, la composición teórica especificada en el **ASTM B170-99 Standard Specification for Oxygen-Free Electrolytic Copper—Refinery Shapes**, del cupón de cobre C11000 y que se muestra a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición teórica del cobre C11000.

Acero	Composición elemental promedio																
	(ppm)																
	Cu	Sb	Ar	Bi	Cd	Fe	Pb	Mn	Ni	O	P	Se	Ag	S	Te	Sn	Zn
Composición Teórica	99.9	4.0	5.0	1.0	1.0	10.0	5.0	0.5	10.0	5.0	3.00	3.00	25.0	15.0	2.0	2.00	1.00
Cobre C11000	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.00	1.00

Fuente: Tabla 1 del **ASTM B170-99 “Standard Specification for Oxygen-Free Electrolytic Copper—Refinery Shapes”**.

Así mismo, la composición teórica especificada en el **ASTM B210/B210M – 19A “Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Drawn Seamless Tubes”**, del cupón de aluminio A11000 y que se muestra a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición teórica del aluminio A11000.

Acero	Composición elemental promedio										Otros elementos	Al
	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Bi	Sn	Pb			
Composición Teórica Cobre C11000	0.05 0.20	— —	0.05 —	- -	0.1 0	- -	5.00 0	0.5 0	10.0 0	0.05 0.05	99.00	99.00

Fuente: Tabla 1 del **ASTM B210/B210M – 19A “Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Drawn Seamless Tubes”**.

El arreglo de los cupones corrosimétricos se llevó a cabo insertándolos en el siguiente orden (A) aluminio, (B) acero al carbón, (C) acero inoxidable y (D) cobre en una tuerca que fue apretada fuertemente para asegurar un correcto contacto eléctrico entre cada cupón, tal como se muestra en la Figura 11.

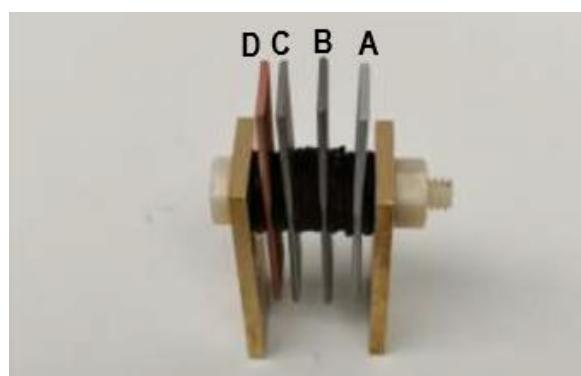


Figura 11. Arreglo de cupones corrosimétricos en tuerca.

El arreglo de los cupones corrosimétricos de colocó dentro de vaso de precipitado que funciona como una celda experimental, la cual cuenta con un el tubo del aireador y un orificio en la tapa para el sistema de enfriamiento, lo cual se muestra en la Figura 12. La celda conteniendo el agua sintética con las mismas características mencionadas en las Tablas 5 y 6 se mantuvo inmersa en un líquido refrigerante que cuenta con las características mencionadas en la Tabla 7, lo cual se aprecia en la Figura 13.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del líquido de enfriamiento.

Prueba	Método utilizado	Resultado
Apariencia	Visual	Líquido transparente
Glicol	Cromatografía de gases	30.6% peso 1, 2 propilenglicol
Olor	Olfativo	Olor a alcohol
pH	ASTM E 70	8.23
Cloruros	Argentométrico	0.19 ppm
Sulfatos	Turbidimétrico	38 ppm
Dureza	Complejométrico	240 ppm
Sólidos Disueltos Totales	Gravimetría	1 ppm



Figura 12. Arreglo de cupones corrosimétricos dentro de la celda experimental.



Figura 13. Celda experimental sumergida en el líquido refrigerante.

En la Tabla 8 se muestran las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la prueba siguiendo los criterios establecidos en la Norma **ASTM D-1384** “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”.

Tabla 8. Resumen de las condiciones de la prueba bajos criterios de la Norma ASTM D-1384.

Temperatura °C	Flujo de aire (mL/min)	Tiempo (hr)	Cupones evaluados	Dimensión de los cupones	Área de los cupones	Concentración del inhibidor (ppm)	Electrolito	pH electrolito
88 ± 2	100 ± 10	336	Acero al carbono SAE 1020 Acero inoxidable AISI 1034 Cobre C11000 Aluminio A11000	2"x1/2"x1/16"	12.69 cm ²	0 25	Agua sintética	6.28

Posterior a las pruebas de corrosión y siguiendo los criterios del numeral 10 Procedimientos del **ASTM D-1384** “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”, se realizó la limpieza química de los cupones, se

efectuó el secado con calor y finalmente se realizó el pesado de los cupones (W_f) por triplicado.

El cálculo de la pérdida de masa se realizó siguiendo los criterios del numeral 14 del **ASTM D 2688 “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)”**, mediante la siguiente ecuación que se muestra a continuación:

$$\text{Tasa de corrosión (mpy)} = W/(d \cdot a \cdot t)$$

Donde:

W = Pérdida de peso (mg).

d = Densidad del metal (aceros 10.35 gr/cm³, cobre 13.33 gr/cm³ y aluminio 2.7 gr/cm³, especificado en el punto 16.3 del **ASTM D 2688**).

a = Área del cupón expuesta (plg²).

t = Tiempo en días.

6.10. Caracterización de las propiedades electroquímicas del inhibidor con mayor eficiencia sobre acero AISI 1018.

6.10.1. Preparación de cilindros de acero como electrodos de trabajo.

El acero dulce de bajo carbono (AISI 1018), con composición de C (0,14 %), P (0,04 %), Mn (0,41 %), P (0,04 %), Si (0,15 %), S (0,05 %) y Fe (balance), se utilizó como electrodos de trabajo. Se fabricaron probetas cilíndricas de acero de 1,2 cm de largo y 0,8 cm de diámetro. La superficie de cada probeta de acero se limpió de acuerdo con el procedimiento estándar ASTM G1-03 (ASTM, 2017). En resumen, cada superficie del electrodo de trabajo se pulió con hojas de carburo de silicio con un rango de grado de 400 a 1200, seguido de un lavado minucioso con agua destilada. Posteriormente, las muestras se sonicaron en etanol y finalmente se secaron con aire caliente.

6.10.2. Preparación del electrolito salino.

El electrolito salino ácido fue una solución salina saturada con H₂S (en base a la norma NACE ID182), que se preparó con agua destilada y contenía 3.5 % en peso de NaCl, 0.305 % en peso de CaCl₂·2H₂O y 0.186 % en peso de MgCl₂·6H₂O (Davis, 1982). La solución salina se saturó con H₂S hasta alcanzar una concentración de 600 ± 50 ppm. La concentración de H₂S en el electrolito ácido se determinó mediante análisis químico volumétrico (titulación yodométrica).

6.10.3. Configuración de la celda electroquímica.

La celda electroquímica se llenó con 500 ml de electrolito salino y 100 ml de queroseno de bajo olor (Baker, P339-01) que se utilizó como una tapa (capa sobre el electrolito). Los electrodos del sistema se sumergieron en el electrolito salino y, posteriormente, se inyectó el inhibidor de corrosión en el electrolito agregando concentraciones de 5, 10, 50 y 100 ppm. Previamente, se colocó un sello de queroseno (Figura 14). Finalmente, el electrodo de trabajo se conectó a un sistema de anillo-disco compuesto por un cilindro rotatorio (PAR 636-A) controlado por un rotador de velocidad (Princeton Applied Research modelo 636).

6.10.4. Medición electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciómetro/galvanómetro Autolab PGSTAT 100 (Metrohm, Suiza). Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo utilizando una celda de vidrio abierta estándar de tres electrodos que consta de un contraelectrodo de platino (EC), un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl (KCl saturado) y cilindros de acero como electrodos de trabajo (ET). Las pruebas de polarización potenciodinámica (PDP) se realizaron entre ±1,0 V vs OCP utilizando una velocidad de barrido de 10 mV/s (ASTM, 2013). La espectroscopía de impedancia electroquímica se llevó a cabo en el rango de frecuencia de 100000 y 0,01 Hz, a 10 mV de amplitud de voltaje en base a ASTM D8370-22. Los experimentos se realizaron a 40 °C en la celda. Cada medición electroquímica se llevó a cabo en condiciones hidrodinámicas con una velocidad de rotación de 100 rpm para registrar el flujo laminar y la temperatura se mantuvo a 40 °C utilizando una placa de temperatura. Las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}), los

potenciales de corrosión (E_{corr}) y los circuitos equivalentes de impedancia se calcularon mediante el software NOVA 2.1.7 (Metrohm, Suiza).

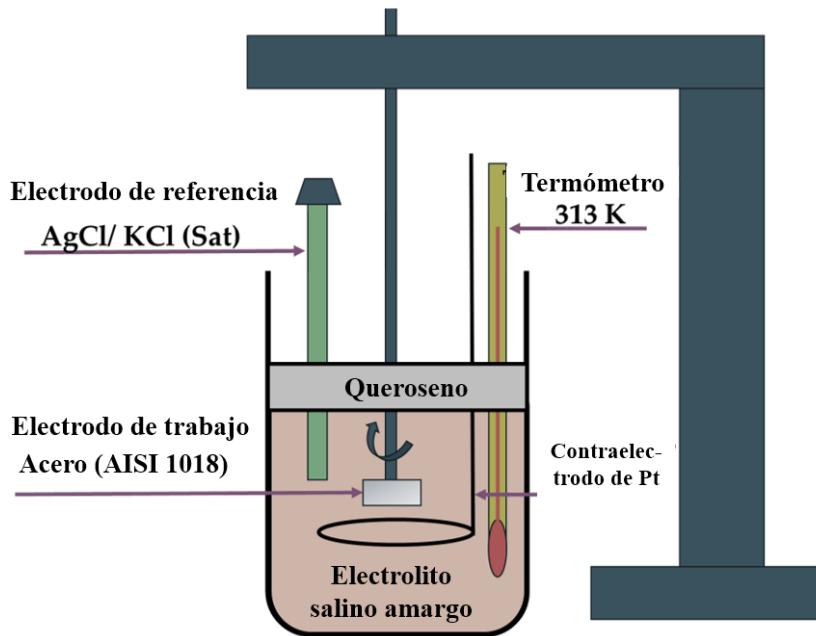


Figura 14. Diagrama de la configuración de la celda electroquímica

6.10.5. Caracterización de la superficie del acero después de ensayos electroquímicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se examinó la superficie de las muestras de acero dulce con bajo contenido de carbono con y sin inhibidor mediante microscopía electrónica de barrido (Hitachi SU3500 10 kV). El análisis se realizó bajo un voltaje de aceleración de 10–15 kV en modo de electrones secundarios.

7. Resultados.

7.1. Análisis de Disolventes

7.1.1. Solubilidad de las materias primas seleccionadas.

Los resultados del barrido con disolventes polares y no polares a las dos materias primas de la primera familia y a las tres materias primas de la segunda familia se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Pruebas de solubilidad con diferentes disolventes para la primera familia.

Materia prima	Disolvente (T° Ambiente)				
	Polar				No polar
	Isopropanol	Acetona	Aqua	Etanol	Tolueno
4-Dimetilaminopiridina	No soluble	--	--	Muy soluble	Lentamente soluble
1-Bromoocano	Muy soluble	Muy soluble	No soluble	Muy soluble	Muy soluble

Tabla 10. Pruebas de solubilidad con diferentes disolventes para la segunda familia.

Materia prima	Disolvente (T° Ambiente)				
	Polar				No polar
	Isopropanol	Aqua	Etanol	Metanol	Tolueno
Anhídrido acético	Poco soluble	No soluble	Soluble	Soluble	Lentamente soluble
4-Nitroanilina	Poco soluble	No soluble	Lentamente soluble	Lentamente soluble	Muy lentamente soluble
Anilina (hidroclorada)	Soluble	Muy soluble	Soluble	Muy soluble	Soluble

En las tablas 9 y 10 se pude observar que tanto el etanol como el tolueno son los disolventes en los que todas las materias primas son solubles.

7.1.2. Selección del disolvente.

El etanol y el tolueno fueron seleccionados para realizar las reacciones de síntesis tanto de la primera como en la segunda familia, debido a que todas las materias primas se disuelven en estos disolventes que poseen diferentes polaridades y constantes dieléctricas, tal como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Constantes dieléctricas y polaridades de los disolventes.

Disolvente	Constante Dieléctrica ϵ	Índice de Polaridad
Aqua	80.4	10.2
Metanol	32.6	5.1

Etanol	24.3	4.3
Isopropanol	18.3	3.9
Tolueno	2.4	2.4

Fuente: Admed, W., 1985.

7.2. Caracterización de las materias primas por FTIR

7.2.1. Espectros IR y grupos funcionales de las reacciones de la primera familia.

En la figura 15 se presentan los resultados de espectrofotometría infrarroja con transformadas de Fourier de las materias primas de la primera familia, identificando las bandas de mayor abundancia y su relación con los enlaces específicos.

Como se muestra en la Figura 15a, en el espectro de IR del 1-Bromoocitano aparecen vibraciones que sugieren los grupos funcionales C-H, C-C, C-Br y C-H (grupos metilos), para el caso de la 4-Dimetilaminopiridina (Figura 15b) se identifican vibraciones que se atribuyen a los grupos funcionales C-H, C=C, C-C, C-N y C-H (grupos metilos).

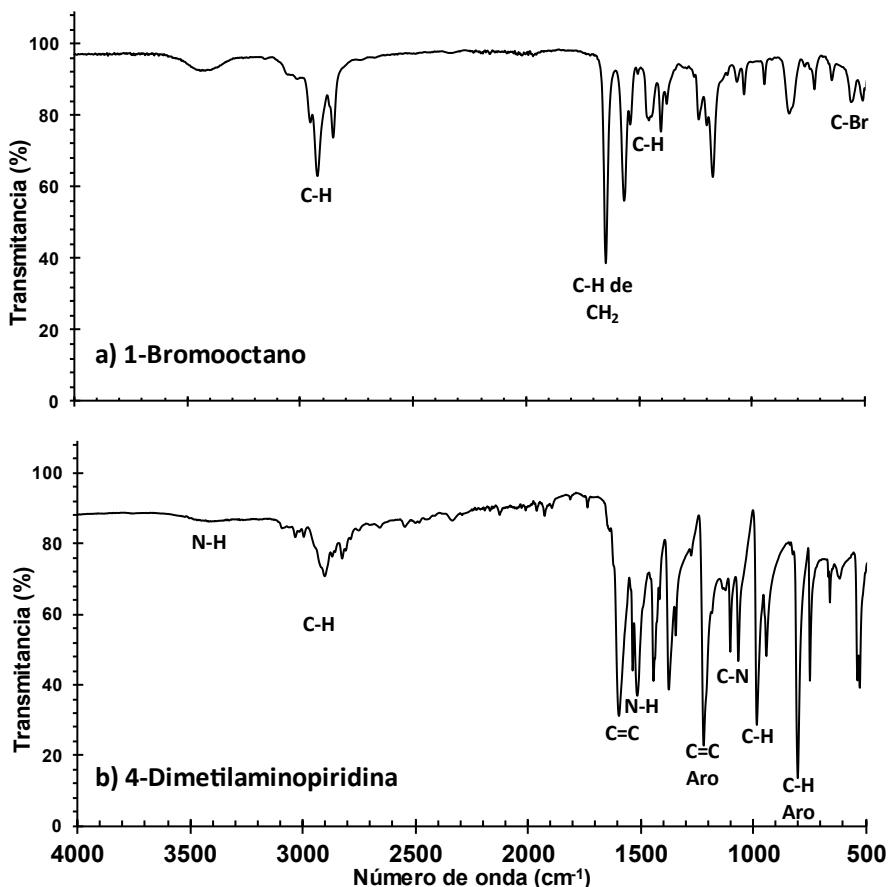


Figura 15. Espectrogramas infrarrojos de las materias primas de la primera familia, a) 1-Bromooctano y b) 4-Dimetilaminopiridina

Reacción 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromooctano. En el espectro IR del PBR8 (Figura 16), se aprecian vibraciones que pueden ser asignadas a los grupos funcionales N-H, C-H, C=C, C-C, C-N, C-Br y C-H (grupos metilos). La identificación de enlaces C-Br indica que el 1-Bromooctano no reaccionó y se considera un contaminante del producto sintetizado.

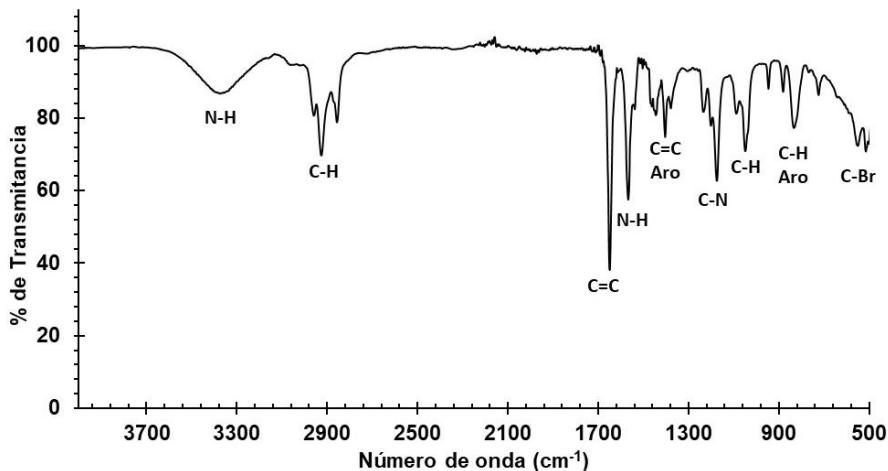


Figura 16. Espectrografo del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocano

En la Figura 17 se muestra el espectrografo IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocano en etanol. En este aparecen espectros que señalan grupos funcionales C-H, C=C, C-C, C-N y C-H (grupos metilos). En esta reacción ya no se identifican intensidades que indiquen los enlaces C-Br del 1-Bromoocano.

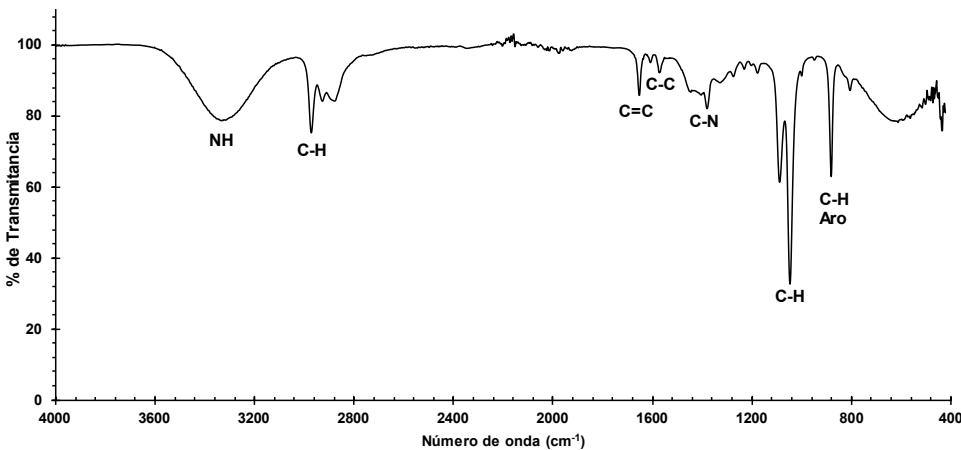


Figura 17. Espectrografo IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocano en etanol.

El espectro IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoocano en Tolueno (Figura 18) existen bandas que pueden ser asignadas a los grupos funcionales C-H, C=C, C-C, C-N, C-Br y C-H (grupos metilos). También

se identifican enlaces C-Br que manifiestan una reacción incompleta y se considera que el producto sintetizado no es el esperado.

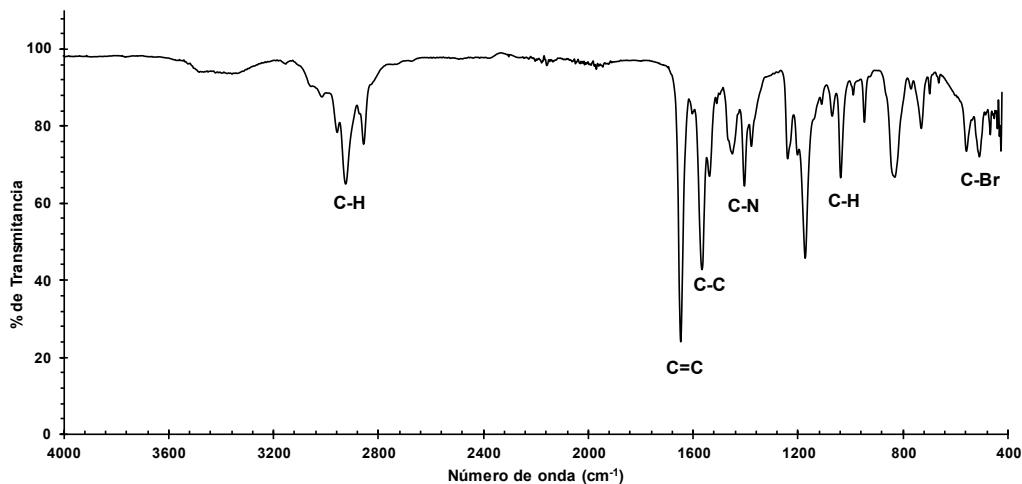


Figura 18. Espectrografo IR del producto de la reacción entre la 4-Dimetilaminopiridina + 1-Bromoheptano en Tolueno.

7.2.2. Espectros IR y grupos funcionales de las reacciones de la segunda familia.

En las figuras 19 a la 21 se muestran los espectrografos FTIR de la Anilina hidroclorada, la 4-Anilina y el Anhídrido Acético (materias primas de la segunda familia), identificando las bandas de mayor abundancia que representan a los enlaces más característicos de cada molécula.

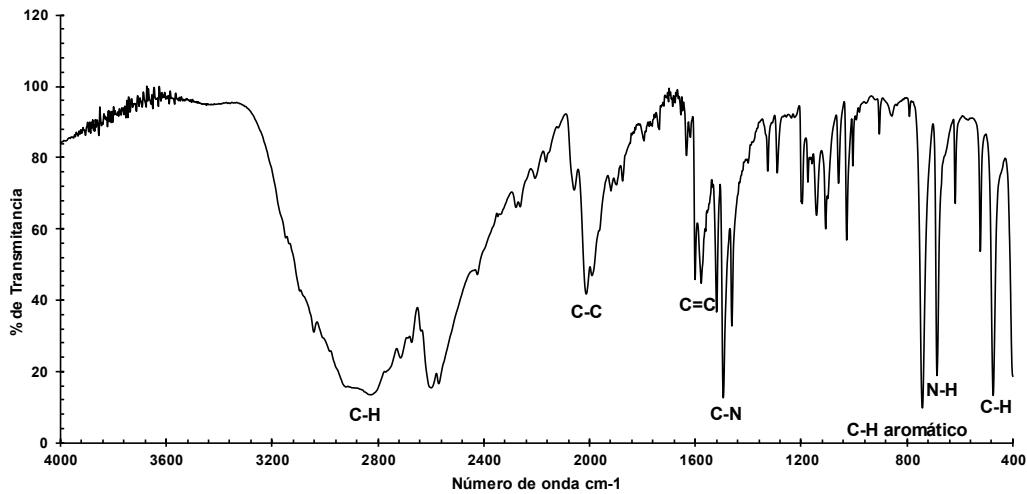


Figura 19. Espectrografo IR de la anilina hidroclorada.

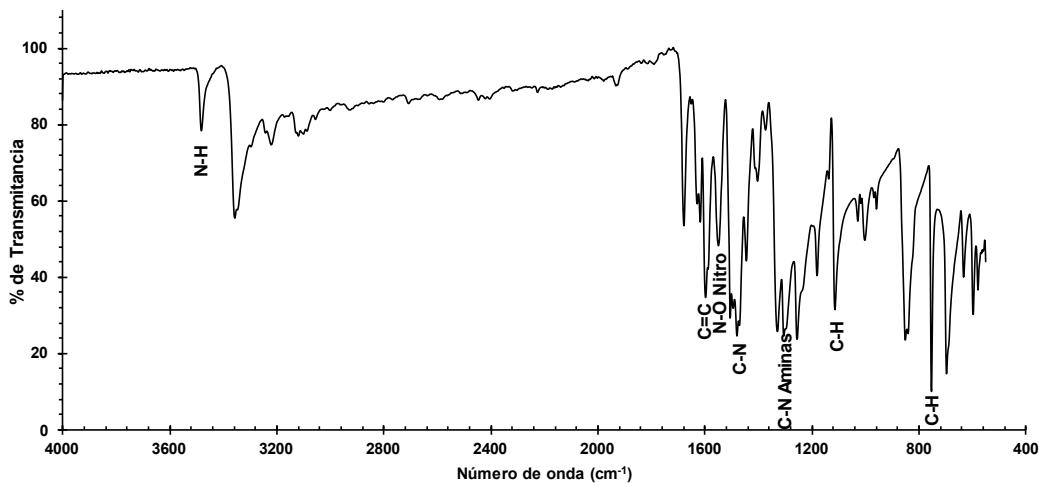


Figura 20. Espectrograma IR de la 4-nitroanilina

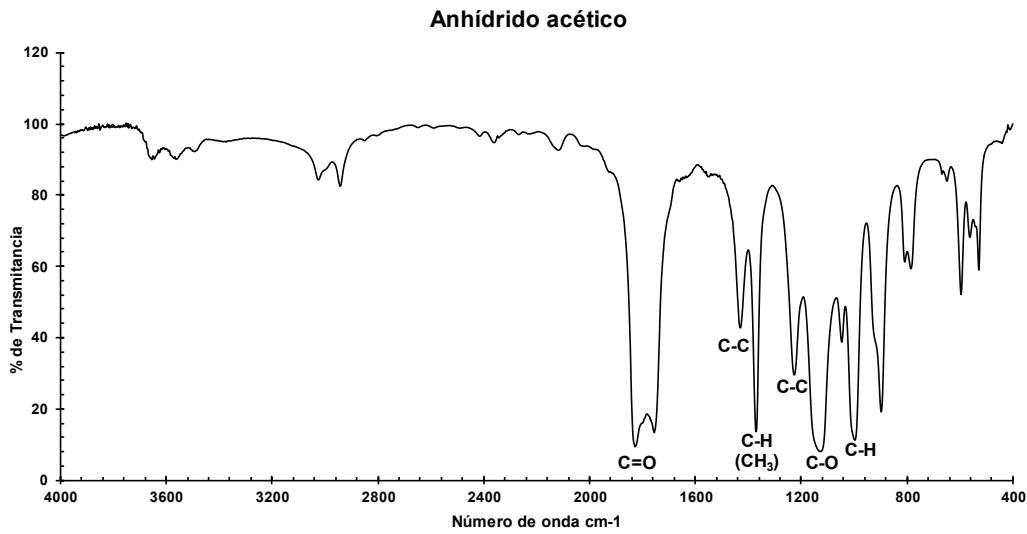


Figura 21. Espectrograma IR del anhidrido acético

En el espectrograma FTIR del producto resultante de la *Anilina hidroclorada + etanol* (Figura 22) aparecen bandas que pueden ser asignadas a los grupos funcionales O-H, C=O, C=C, C-N, C-H (del grupo CH₃), C-H y C-C.

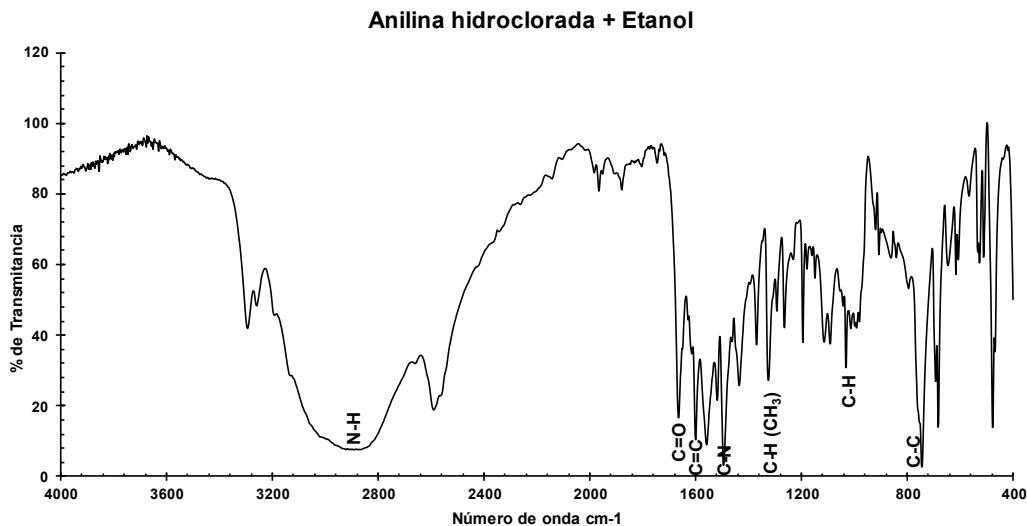


Figura 22. Espectrografo IR de la reacción entre la anhilina hidroclorada + etanol

Anilina hidroclorada + tolueno. Asimismo, para el espectro FTIR del HCICH₃CO+Tolueno (Figura 23) se asignan a grupos funcionales O-H, C=O, C=C, C-N, C-H (del grupo CH₃), C-H y C-C.

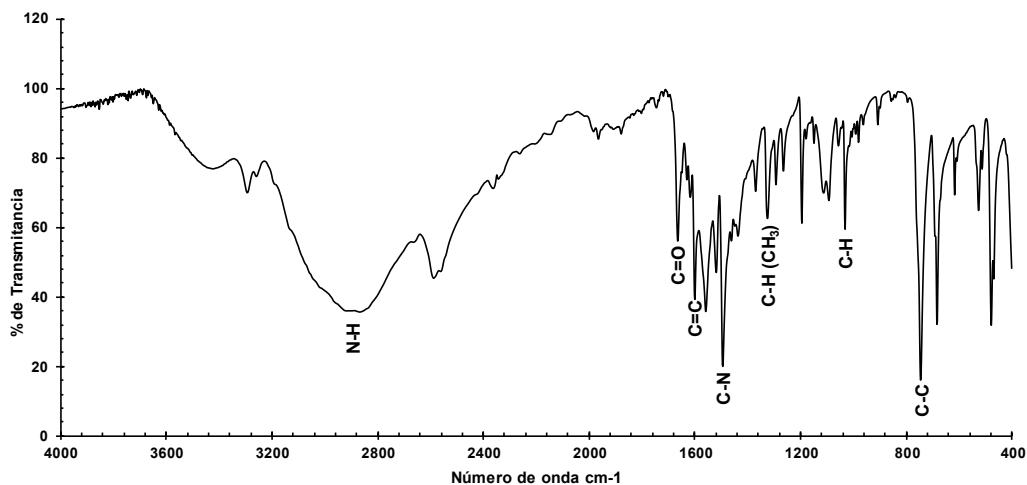


Figura 23. Espectrografo IR de la anhilina hidroclorada + tolueno

4-Nitroanilina + etanol. Para el caso del espectro de IR del 4NO₂CH₃CO+ etanol (Figura 24) se aprecian señales que se atribuyen a grupos funcionales O-H, C=O, N-O (grupos nitro), C-O, N-H, C=C, C-H (grupos CH₃) y C-C.

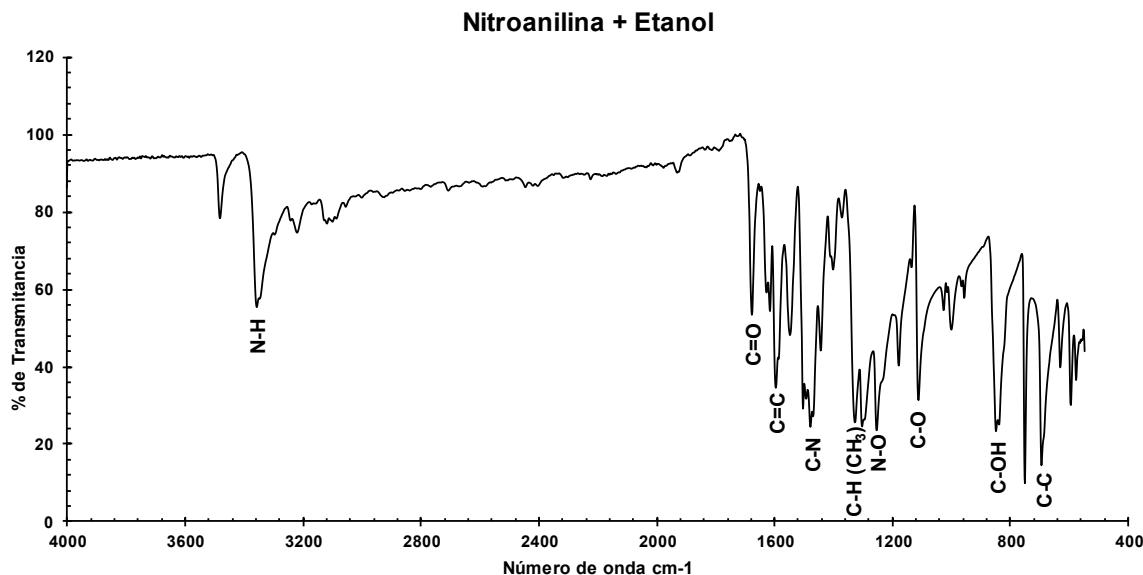
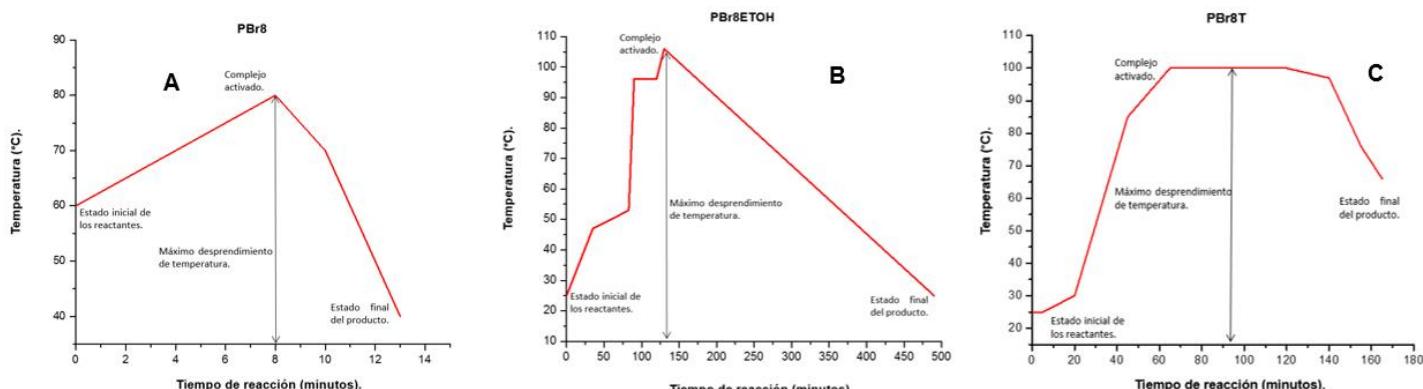


Figura 24. Espectrografo IR de la reacción entre la nitroanilina + tolueno

7.2.3. Tiempos de reacción de la primera familia (4(dimetilamino) piridina).

Para la familia de la 4(dimetilamino) piridina se prepararon tres soluciones para generar nuevas moléculas de alquilpiridinas a partir del 1-Bromooctano, utilizando etanol y tolueno como disolventes para dos de las reacciones y en una más no se utilizó disolventes. Los tiempos de reacción fueron sustancialmente menores para la reacción A sin disolvente (ver Figura 25A) en donde se obtuvo un producto denominado PBr8, el cual, según los datos del Rf y del espectro de infrarrojo que sugieren que después del tiempo de reacción de 13 minutos aún se tiene presencia de materia prima, es decir no se tuvo una reacción completa, debido a que las materias primas se consumieron rápidamente en el lapso de 13 minutos.

La reacción B utilizando etanol como disolvente en donde el producto final se denomina PBr₈ETOH, requiere de más tiempo para iniciar el consumo de las materias (ver Figura 25B). Según los datos del Rf y del espectro de infrarrojo, las materias primas reaccionaron totalmente, generando mayor cantidad de producto para obtener las moléculas deseadas.



Para el caso de la reacción C en donde el producto final se denomina PBr8T, utilizando tolueno como disolvente, el tiempo de reacción fue de 165 minutos (ver Figura 25C). Sin embargo, según los datos del Rf y del espectro de infrarrojo, en el producto de la reacción aún existe materia prima, por lo cual la reacción no fue completa.

7.2.4. Tiempo de reacción de la segunda familia (4(aminometil) piridina).

En la familia de la 4(aminometil) piridina se prepararon dos soluciones a base de la Anilina (hidroclorada) y una solución con 4-Nitroanilina para generar nuevas moléculas de acetanilina a partir del anhídrido acético, utilizando etanol y tolueno como disolventes. La reacción D en donde se obtuvo un producto denominado HCICH₃CO + Etanol (ver Figura 26D), se desarrolló en 2 h 10 min, que es un menor tiempo en relación con las demás reacciones de esta familia. Según los datos del Rf y del espectro infrarrojo, si hubo conversión completa de la materia prima.

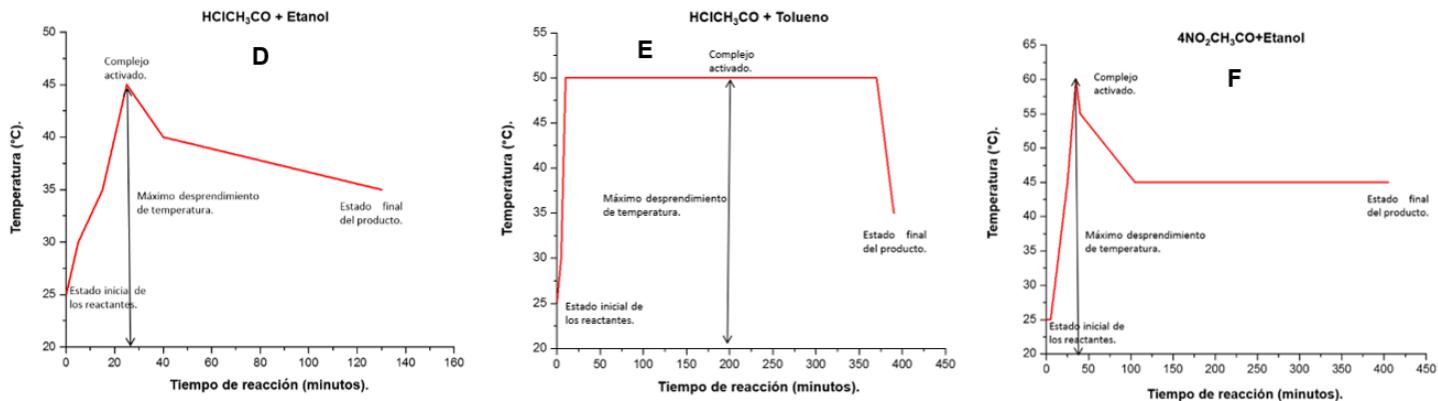


Figura 26. Tiempo de las reacciones D, E y F de la segunda familia.

El tiempo de la reacción E utilizando tolueno como disolvente es donde el producto final se denomina HCICH₃CO + Tolueno fue de 370 minutos (6 horas) (Figura 26E). Según los datos del Rf y del espectro infrarrojo, las reacciones D y E son similares en cuanto a consumo de la materia prima, por lo que se considera que en ambas reacciones se obtienen nuevas especies químicas.

Para el caso de la reacción F, en donde el producto final se denomina 4NO₂CH₃+Etanol, utilizando etanol como disolvente, se observa que la temperatura generada no se disipa completamente durante el seguimiento de la reacción (ver Figura 26F). Además de lo anterior, según los datos del Rf y del espectro de infrarrojo, aún se encuentra presente materia prima sin reaccionar, lo cual indica que la reacción fue incompleta.

7.3. Síntesis de inhibidores de corrosión.

7.3.1. Reacciones equimolares.

En la Tabla 12 se presentan los compuestos químicos de cada reacción todos en concentraciones equimolares y temperatura de 60°C.

Tabla 12. Reacciones equimolares

Reacción	Materias primas de cada reacción		Disolvente	Tiempo (horas)	Rendimiento %
	Reactivos 1	Reactivos 2			
1	4(dimetilamino)piridina	1-cloroctadecano	Etanol	23	29.93
2	4(dimetilamino)piridina	1-bromobutano	Etanol/Isopropanol	22	85.59
5	4(dimetilamino)piridina	1-clorotetradecano	Etanol/Isopropanol	18	27.95
6	4(dimetilamino)piridina	1-clorohexadecano	Etanol/Isopropanol	18	23.35
10	4(dimetilamino)piridina	1-clorododecano	Etanol/Tolueno	21	27.02
11	4(dimetilamino)piridina	1-bromoctano	Etanol	5	93.83
3	4(aminometil)piridina	1-cloroctano	Isopropanol	19	84.82
4	4(aminometil)piridina	1-bromobutano	Etanol	16	69.57
7	4(aminometil)piridina	1-clorohexadecano	Isopropanol	18	97.78
8	4(aminometil)piridina	1-clorotetradecano	Isopropanol	21	96.41
9	4(aminometil)piridina	1-cloroctadecano	Isopropanol	16	91.23
12	4(aminometil)piridina	1-bromoctano	Etanol	6	74.71

Nota: Rendimiento de solubilidad

7.3.2. Determinación del factor de retención (*Rf*) de las reacciones equimolares.

Algo característico en todas las mezclas de reacción fue el vire de color en la primera hora, lo que sugiere que las moléculas de las materias primas están formando enlaces entre si generando nuevos productos. La temperatura se mantiene constante (60°C) durante las 4 posteriores horas de reacción; posterior a la quinta hora disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente y se mantiene la agitación a condiciones ambientales durante 16 horas. El seguimiento de la reacción por cromatografía en placa fina se realizó desde el tiempo cero hasta las 4 horas, durante el tiempo de añejamiento solamente se plaqueó a las 16 horas. Los resultados de los valores de *Rf* obtenidos y que se pueden observar en las Tablas 13 a 24 indican que en prácticamente todos los casos en las primeras 4 horas de reacción se consume la materia prima y aparecen los productos.

Tabla 13. Valores de *Rf* de la reacción 1

Producto	No. de Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-cloroctadecano	1	0.62
Molécula producto de la Reacción 1	1	0.35
	2	0.32

Producto	No. de Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
	3	0.32
	4	0.34
	5	0.35
	6	0.30
	7	0.35 0.38
	8	0.35 0.38
	9	0.64 0.38 0.35
	10	0.33 0.35 0.38
	11	0.35 0.37 0.38 0.84
Pesado	1	0.17
Ligero	1	0.32

Tabla 14. Valores de Rf de la reacción 2

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-bromobutano	1	0.56
Molécula producto de la Reacción 2	1	0.41
	2	0.33
	3	0.33
	4	0.41
	5	0.43
	6	0.12 0.35 0.53
	7	0.41 0.51 0.64
	8	0.25 0.58
	9	0.30 0.64
	10	0.25 0.51 0.61
	11	0.25

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
	12	0.51
		0.61
		0.17
		0.20
		0.21
	13	0.19

Tabla 15. Valores de Rf de la reacción 3.

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-cloroctano	1	0.89
Molécula producto de la Reacción 3	1	0.20
		0.87
	2	0.28
		0.94
	3	0.51
		0.56
		0.94
	4	0.28
		0.51
		0.92
	5	0.25
		0.51
		0.87
	6	0.28
		0.56
		0.66
		0.92
		0.94
	7	0.25
		0.57
		0.71
		0.94

Tabla 16. Valores de Rf de la reacción 4

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-bromobutano	1	0.56
Molécula producto de la Reacción 4	1	0.29
		0.56
	2	0.29
		0.56

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
3	3	0.29
		0.56
	4	0.12
		0.35
		0.51
		0.64
	5	0.15
		0.46
		0.64
	6	0.15
		0.46
		0.64
	7	0.15
		0.46
		0.64
	8	0.20
		0.51
		0.69
		0.94

Tabla 17. Valores de Rf de la reacción 5

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-clorotetradecano	1	0.83
Molécula producto de la Reacción 5	1	0.37
	2	0.38
	3	0.37
	4	0.38
	5	0.38
	6	0.02
		0.20
		0.38
	7	0.28
		0.58
		0.94
	8	0.34
		0.71
		0.92

Tabla 18. Valores de Rf de la reacción 6.

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-clorohexadecano	1	0.82
	1	0.33

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
Molécula producto de la Reacción 6	2	0.35
	3	0.37
	4	0.34
	5	0.35
	6	0.02
		0.20
		0.42
	7	0.30
		0.66
		0.92
	8	0.28
		0.74
		0.89

Tabla 19. Valores de Rf de la reacción 7

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-clorohexadecano	1	0.82
Molécula producto de la Reacción 7	1	0.15
		0.34
	2	0.20
		0.32
	3	0.22
		0.32
		0.55
	4	0.13
		0.33
		0.50
	5	0.13
		0.35
		0.56
	6	0.18
		0.45
		0.59
		0.78
	7	0.23
		0.40
		0.46
		0.76
	8	0.11
		0.39
		0.47
		0.60
		0.73

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
	9	0.16
		0.37
		0.48
		0.67
		0.81
	10	0.23
		0.43
		0.48
		0.61
		0.77

Tabla 20. Valores de Rf de la reacción 8.

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-clorotetradecano	1	0.83
Molécula producto de la Reacción 8	1	0.35
		0.43
	2	0.17
		0.47
	3	0.22
		0.45
		0.55
	4	0.19
		0.41
		0.58
	5	0.23
		0.47
		0.58
	6	0.17
		0.47
		0.60
		0.78
	7	0.15
		0.36
		0.47
		0.60
	8	0.21
		0.53
		0.61
		0.76
	9	0.20
		0.43
		0.47
		0.78



Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
	10	0.19
		0.44
		0.51
		0.61
		0.80

Tabla 21. Valores de Rf de la reacción 9

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-Cloroctadecano	1	0.89
Molécula producto de la Reacción 9	1	0.21
		0.48
	2	0.17
		0.44
		0.52
	3	0.22
		0.39
		0.52
	4	0.13
		0.32
		0.72
	5	0.17
		0.39
		0.52
	6	0.16
		0.40
		0.52
		0.67
	7	0.15
		0.38
		0.51
		0.66
	8	0.37
		0.45
		0.77
		1.48
	9	0.05
		0.24
		0.40
		0.50
		0.51
		0.78
	10	0.02
		0.13

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
		0.23
		0.32
		0.60
		0.92

Tabla 22. Valores de Rf de la reacción 10.

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-clorododecano	1	0.67
	1	0.12
	2	0.29
	3	0.29
	4	0.24
	5	0.16
	6	0.25
		0.92
	7	0.24
		0.90
	8	0.27
		0.91
	9	0.28
		0.87

Tabla 23. Valores de Rf de la reacción 11

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-dimetilaminopiridina	1	0.21
1-bromoctano	1	0.62
	1	0.13
	2	0.13
	3	0.13
	4	0.10
	5	0.12
	6	0.13
	7	0.14
	8	0.14

Tabla 24. Valores de Rf de la reacción 12.

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
4-aminometilpiridina	1	0.29
1-bromoctano	1	0.62
	1	0.13

Producto	Placa	Rf (Isopropanol:tolueno, 3:2)
Molécula producto de la Reacción 12	2	0.32
		0.10
		0.29
	3	0.08
		0.40
	4	0.10
		0.31
	5	0.09
		0.26
		0.46
	6	0.05
		0.18
		0.54
	7	0.12
		0.35
		0.58
		0.72
	8	0.06
		0.21
		0.37
		0.59
	9	0.06
		0.21
		0.37
		0.59

Después de eliminar el disolvente y secar el producto se realizaron los cálculos de rendimientos de la reacción química y se compararon con los criterios expuestos por Calvo-Flores, 2009 que se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Clasificación de una reacción química en base a su rendimiento.

(ε) %	Eficiencia de una reacción química
100	Cuantitativa
81 - 99	Excelente
71 - 80	Muy buena
51 - 70	Buena
41 - 50	Aceptable
40 o inferior	Pobre

Fuente: Calvo-Flores, 2009.

En la tabla 24 se puede observar que al trabajar con los bromuros las reacciones son más eficientes; al trabajar con los cloruros se tiene menor rendimiento ya que parte del cloruro no reacciona, en el caso del 1-clorohexadecano con 4-metilamino piridina se logra identificar que se dio una mejor reacción que con el resto de los cloruros. Para el caso del 1-clorododecano con la 4-dimetilamino piridina fue nula la reacción.

7.4. Caracterización de las nuevas moléculas.

7.4.1. Solubilidad de las nuevas moléculas (productos).

Dentro de las propiedades físicas de los nuevos productos se realizaron pruebas de solubilidad, las cuales se muestra en la Tabla 26.

Tabla 26. Pruebas de solubilidad de las nuevas moléculas.

Amina aromática	Reacción	Disolvente (T° Ambiente)				
		Polar		No polar		
		Agua	Metanol	Etanol	Isopropanol	Tolueno
4(dimetilamino)piridina	2	Insoluble	Insoluble	Muy soluble	Lentamente soluble	Insoluble
	11	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble
	Fase pesada					
	10	Lentamente soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Lentamente soluble
	Fase ligera					
		Lentamente soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Lentamente soluble
	5	Muy soluble	Muy soluble	Lentamente soluble	Muy soluble	Lentamente soluble
	6	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Lentamente soluble
	Fase pesada					
	1	Lentamente soluble	Lentamente soluble	Lentamente soluble	Lentamente soluble	Insoluble
4-aminometilpiridina	Fase ligera					
		Insoluble	Muy soluble	Insoluble	Muy soluble	Insoluble
	4	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Insoluble
	Fase pesada					
	3	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble
	Fase ligera					

Amina aromática	Reacción	Disolvente (T° Ambiente)				
		Polar			No polar	
		Agua	Metanol	Etileno	Isopropanol	Tolueno
		Lentamente soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Lentamente soluble
12	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble
		Fase pesada				
8	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble
		Fase ligera				
	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble
		Fase pesada				
7	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Insoluble
		Fase ligera				
	Insoluble	Lentamente soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Insoluble
		Fase pesada				
9	Insoluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble
		Fase ligera				
	Insoluble	Lentamente soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble	Muy soluble

Los productos obtenidos muestran afinidad hacia disolventes de baja polaridad, como el isopropanol, el cual presenta constante dieléctrica y constante de polaridad de 18.3 y 3.9 respectivamente (Admed, W., 1985), por lo cual, se puede considerar que presentan un comportamiento no polar.

7.4.2. Análisis de Infrarrojo (FTIR) de las nuevas moléculas (productos).

En esta sección, en las Figuras 27 a la 44 se muestran los espectros de infrarrojo de las nuevas moléculas sintetizadas.

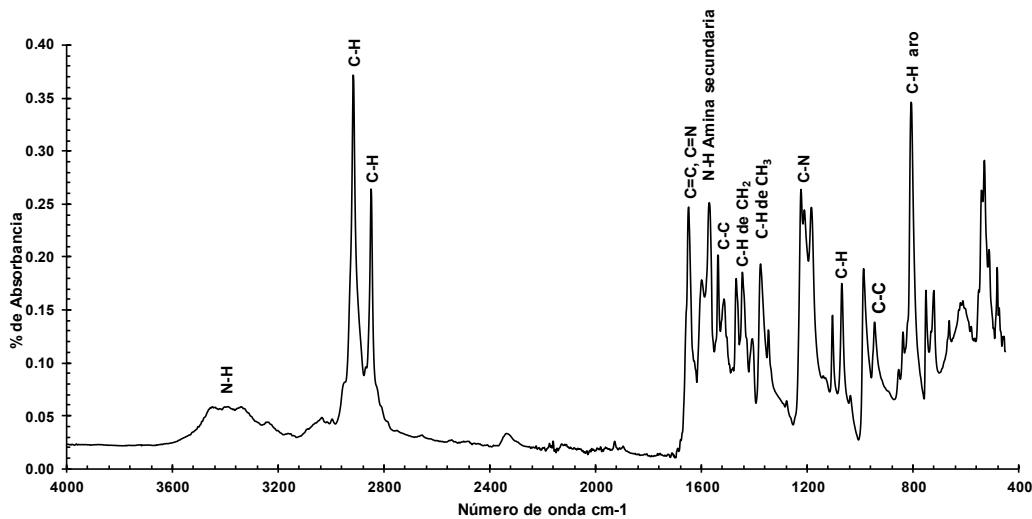


Figura 27. Espectro infrarrojo de la Molécula 1 - Fase ligera

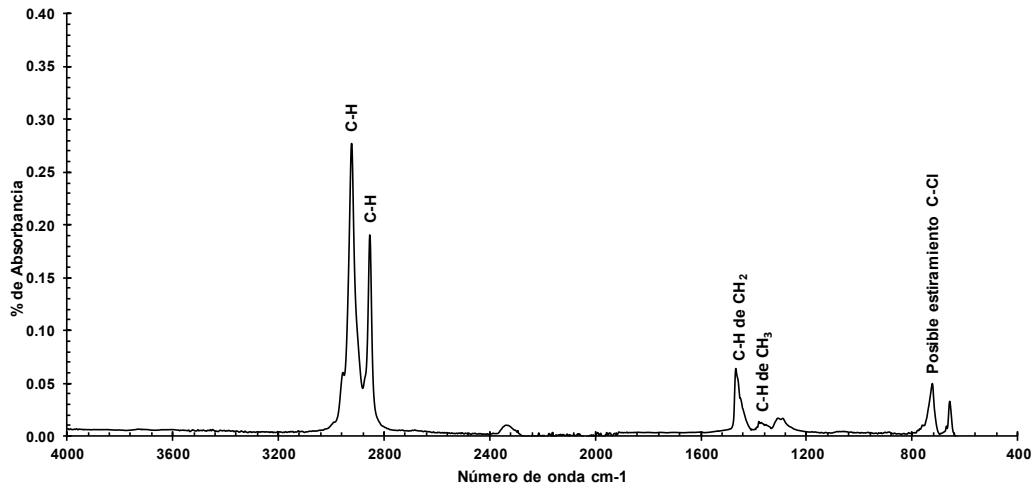


Figura 28. Espectro infrarrojo de la Molécula 1 - Fase pesada

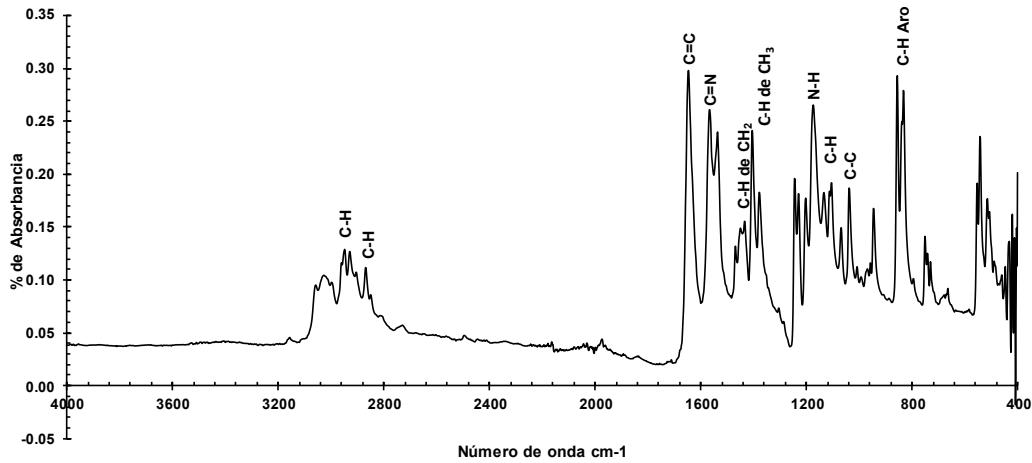


Figura 29. Espectro infrarrojo de la Molécula 2.

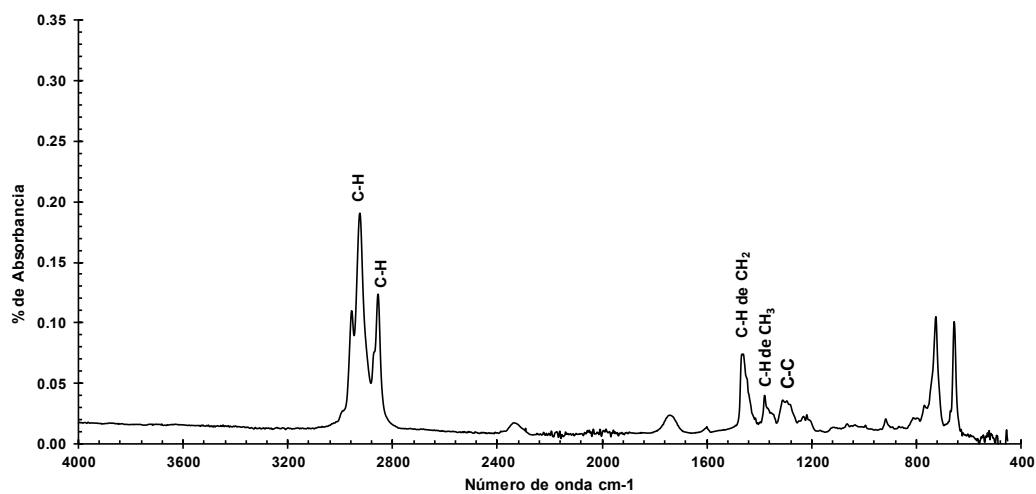


Figura 30. Espectro infrarrojo de la Molécula 3 - Fase Ligera.

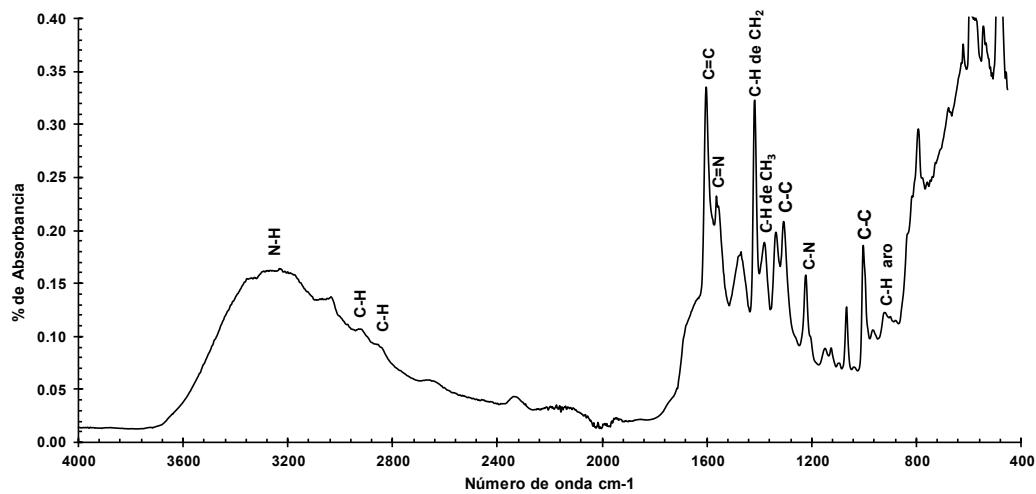


Figura 31. Espectro infrarrojo de la Molécula 3 - Fase Pesada.

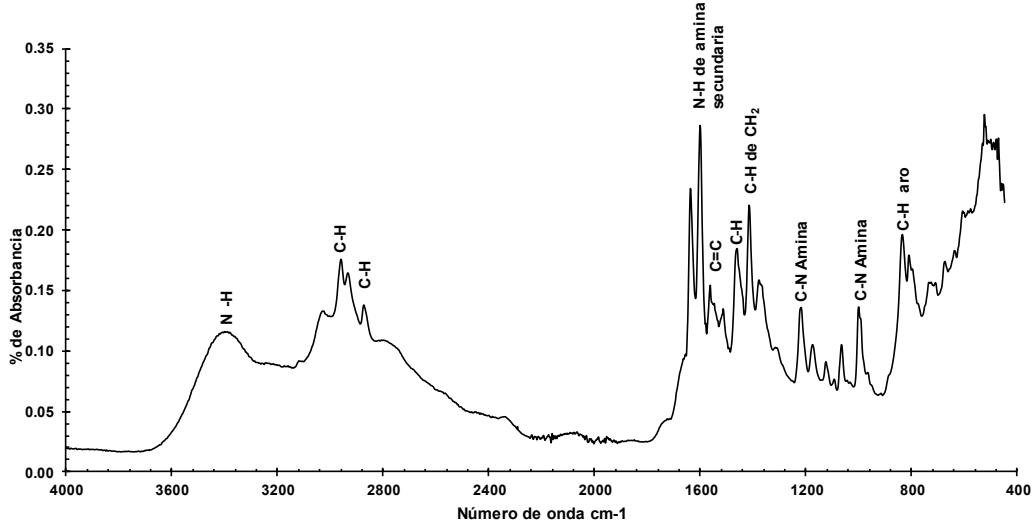


Figura 32. Espectro infrarrojo de la Molécula 4.

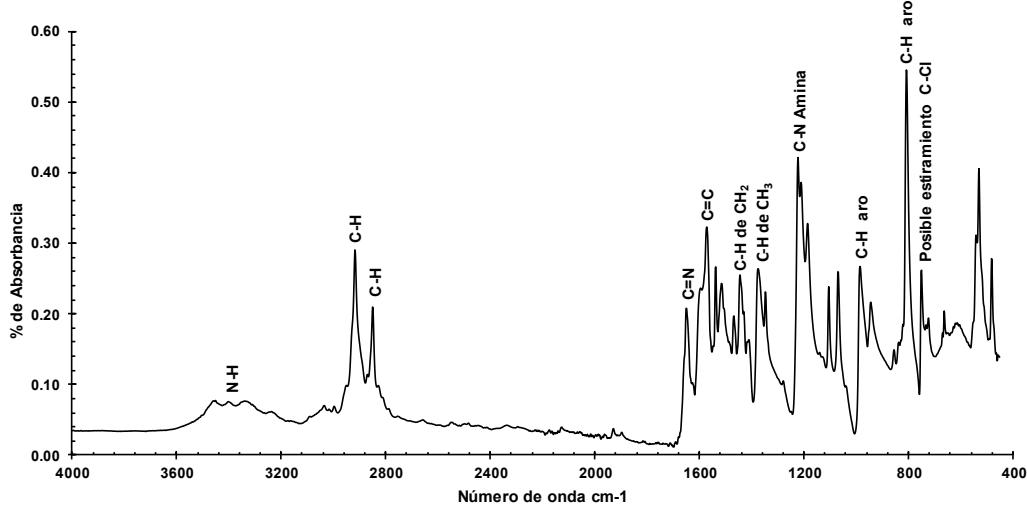


Figura 33. Espectro infrarrojo de la Molécula 5.

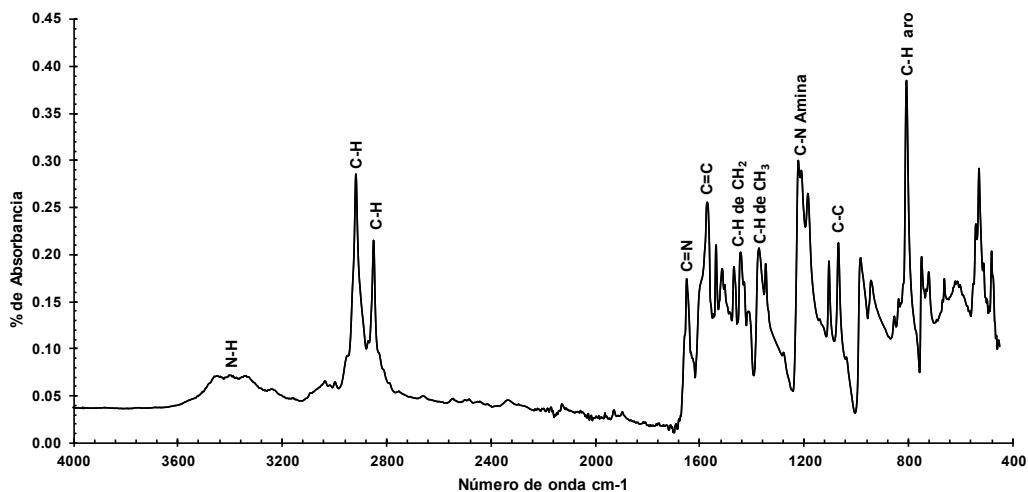


Figura 34. Espectro infrarrojo de la Molécula 6.

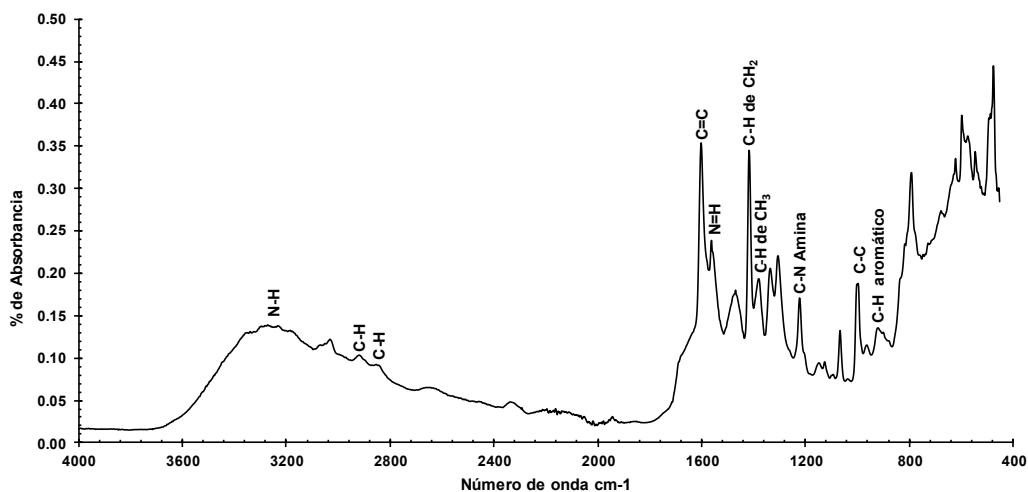


Figura 35. Espectro infrarrojo de la Molécula 7 - Fase ligera.

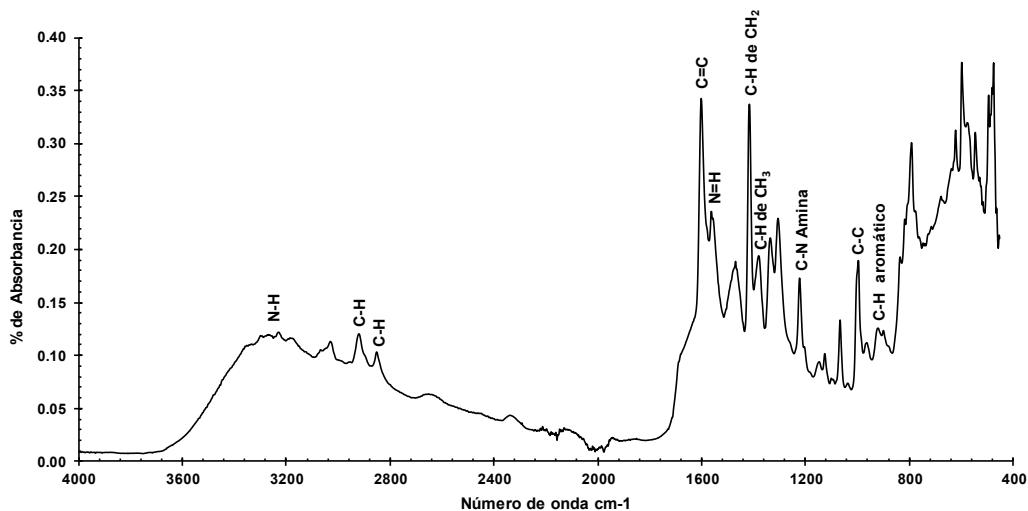


Figura 36. Espectro infrarrojo de la Molécula 7 - Fase Pesada.

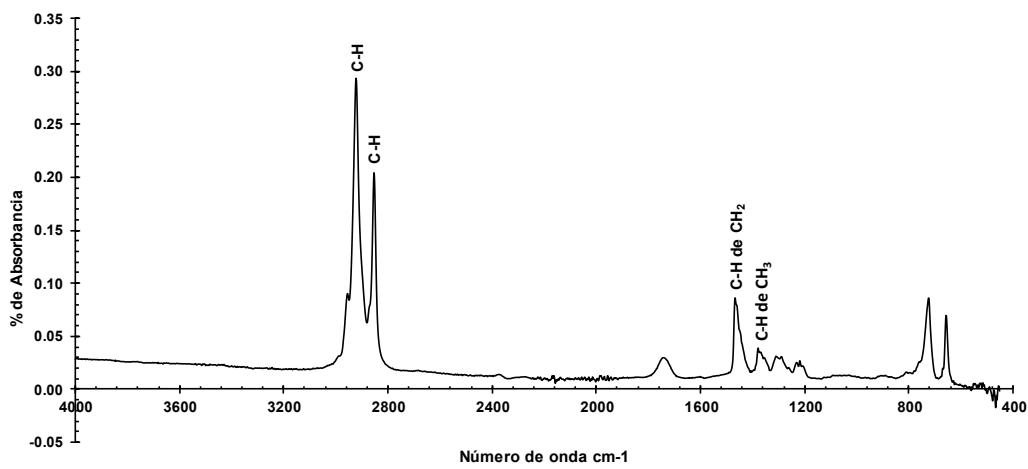


Figura 37. Espectro infrarrojo de la Molécula 8 - Fase Ligera.

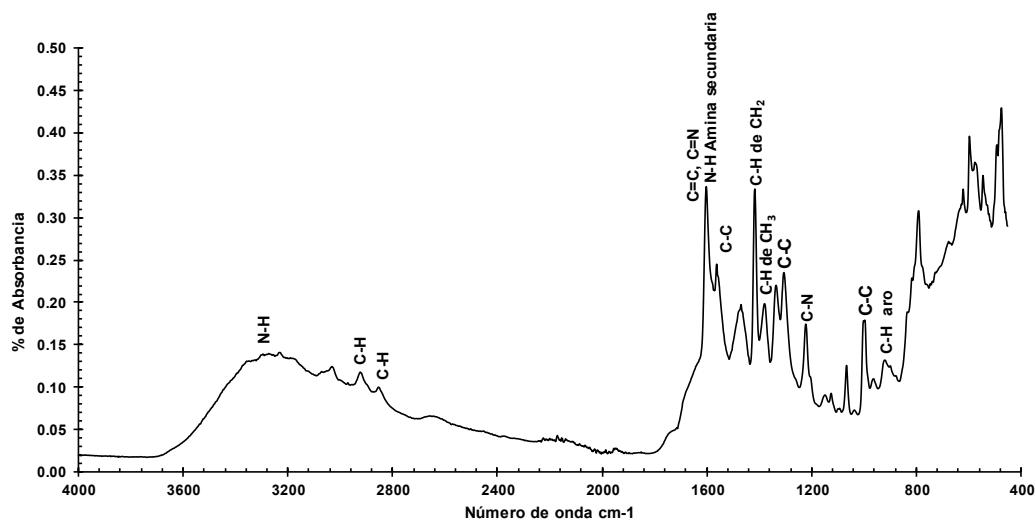


Figura 38. Espectro infrarrojo de la Molécula 8 - Fase Pesada.

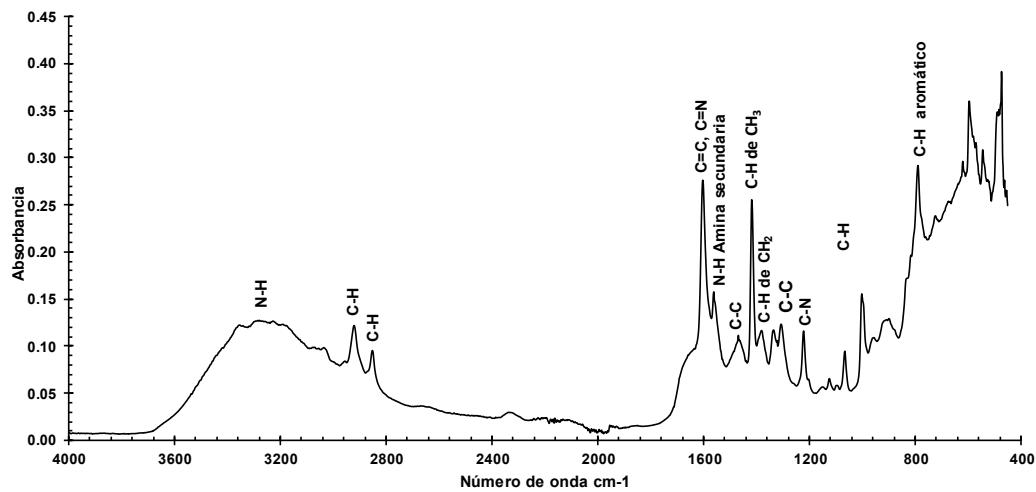


Figura 39. Espectro infrarrojo de la Molécula 9 - Fase pesada.

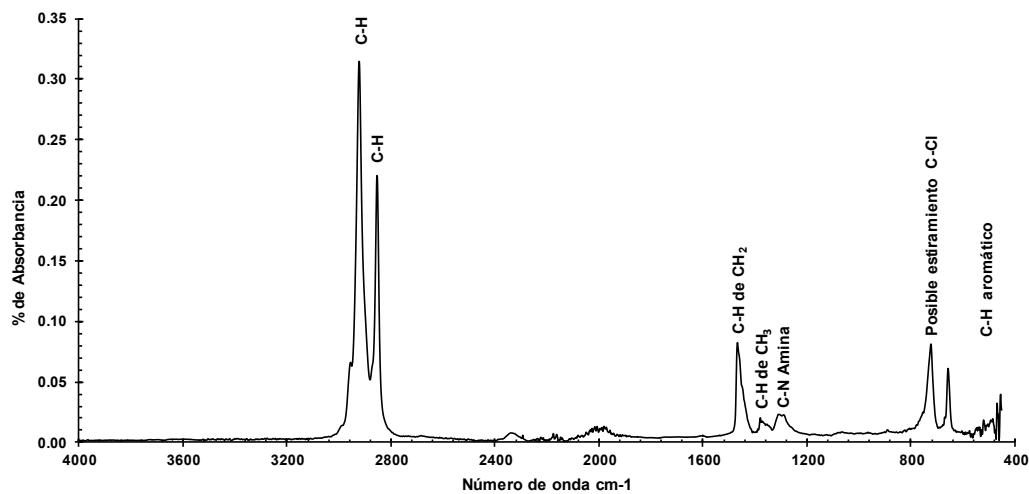


Figura 40. Espectro infrarrojo de la Molécula 9 - Fase ligera.

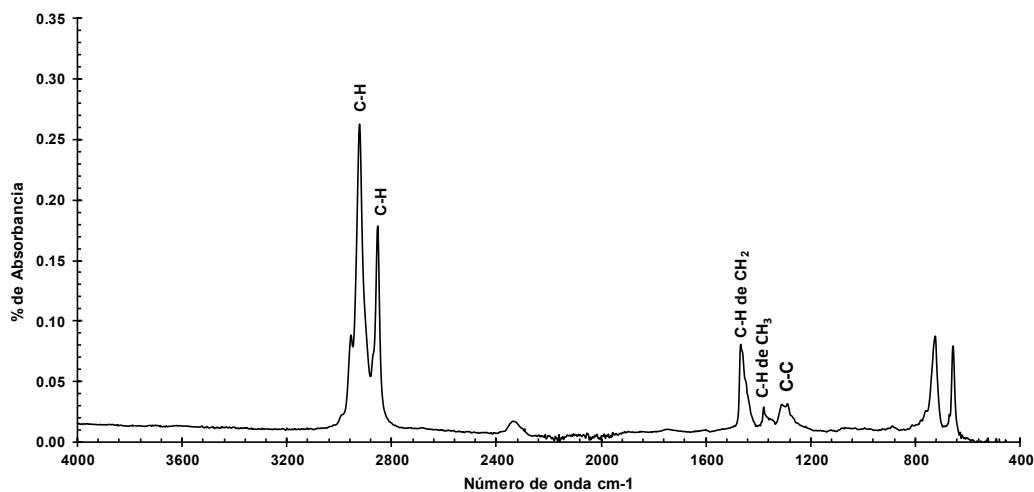


Figura 41. Espectro infrarrojo de la Molécula 10 - Fase ligera.

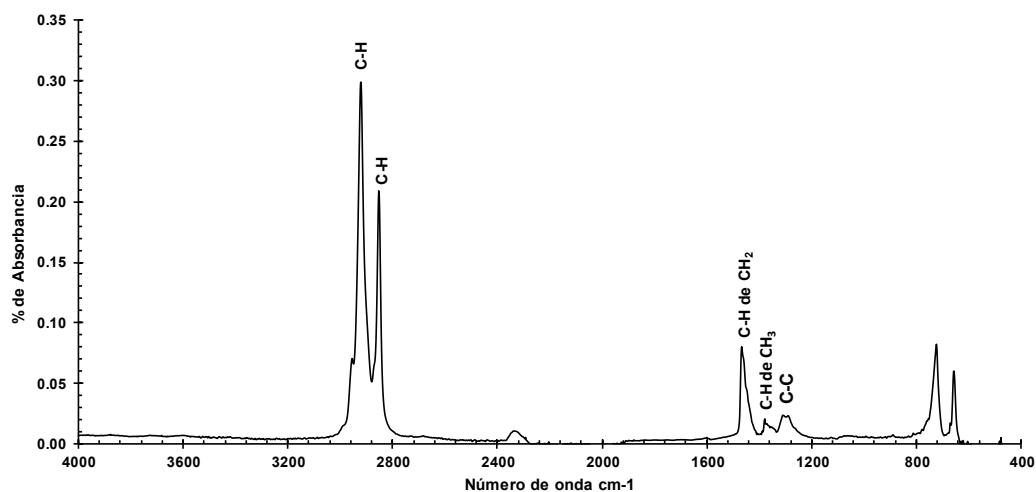


Figura 42. Espectro infrarrojo de la Molécula 10 - Fase pesada.

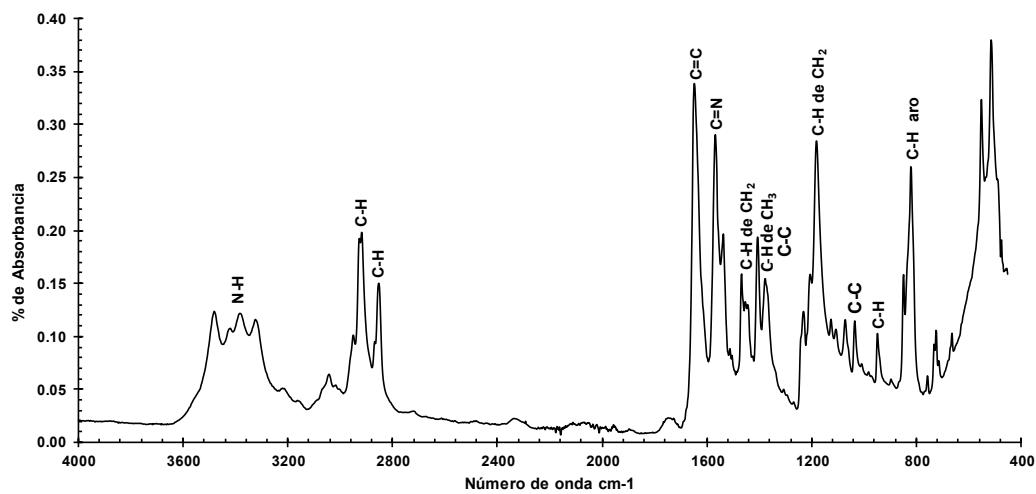


Figura 43. Espectro infrarrojo de la Molécula 11

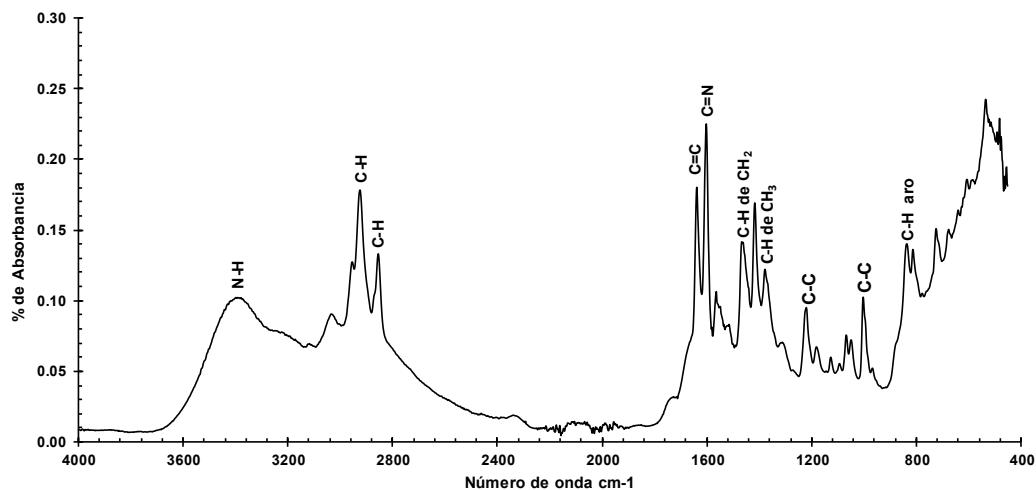


Figura 44. Espectro infrarrojo de la Molécula 12

En los espectros IR de la mayoría de las reacciones aparecen vibraciones que sugieren grupos funcionales -C-N de amina aromática secundaria, -C-H de alcanos, enlaces dobles, -C=C y -C=N de la piridina, -C-C, radicales -CH₂ y -CH₃, -C-N, -C-H, y alkanos de más de 4 carbonos (excepto para las reacciones con la cadena del butano), correspondientes a aminas primarias.

De igual forma, en todos los espectros de FTIR aparecen vibraciones que sugieren los grupos funcionales -C-H aromáticos, C-H de alcanos, enlaces dobles, -C=C y -C=N de la piridina, -C-C, radicales -CH₂ y -CH₃, -C-N, -C-H, -C-N de amina aromática terciaria y alkanos de más de 4 carbonos (excepto para las reacciones con la cadena del butano), correspondientes a aminas terciarias.

7.4.3. Rendimiento.

En las figuras 45 a 50 se observan las gráficas del porcentaje de rendimiento de cada una de las reacciones y en ellas se puede observar que los valores más altos son para las moléculas que se formaron a partir de las aminas aromáticas primarias y los halogenuros de alquilo de cadenas largas y para las aminas aromáticas terciarias con halogenuros de alquilo de cadena corta. A su vez, las reacciones de los bromuros presentan valores más altos que las de los cloruros. Para el caso de 1-clorododecano con la 4-dimetilamino piridina se registra uno de los valores más

bajos de rendimiento, con lo cual se estima que no hubo reacción completa de las materias primas.

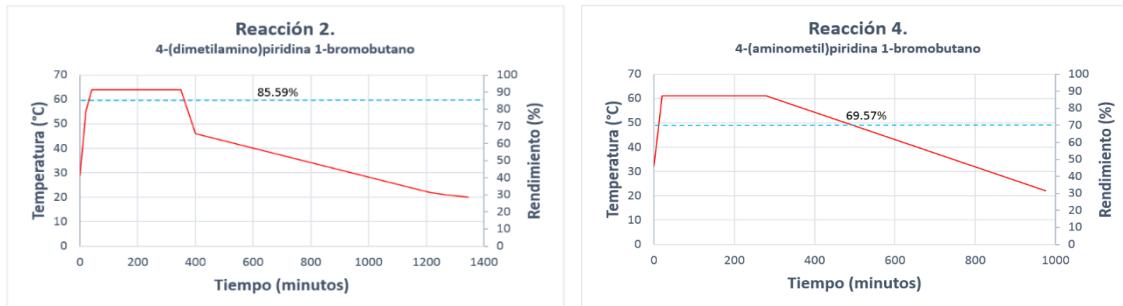


Figura 45. Rendimiento y tiempo de las reacciones 2 y 4

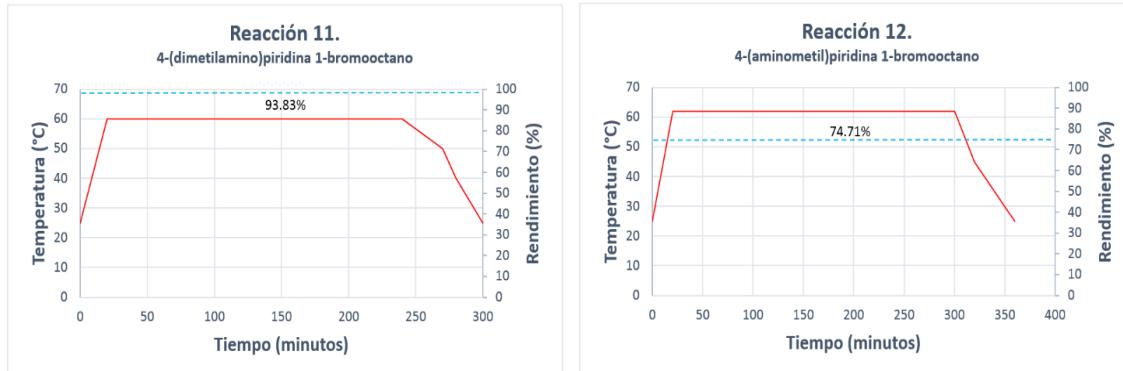


Figura 46. Rendimiento y tiempo de la reacciones 11 y 12.

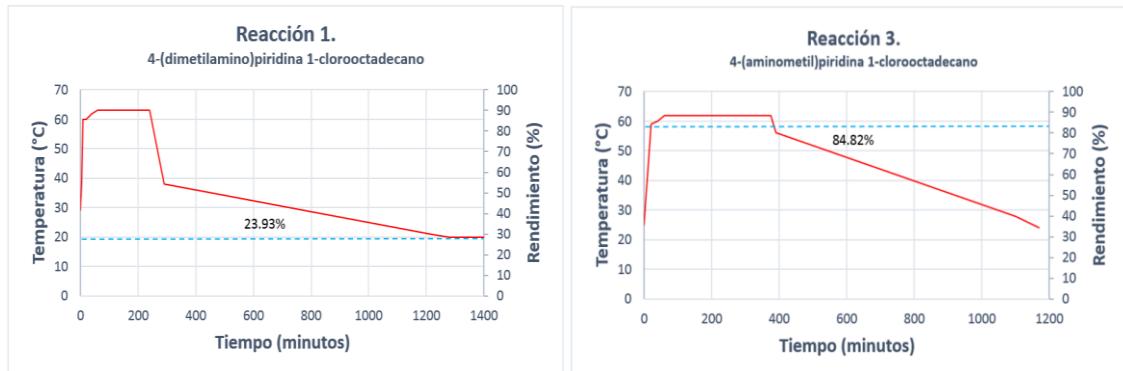


Figura 47. Rendimiento y tiempo de las reacciones 1 y 3.

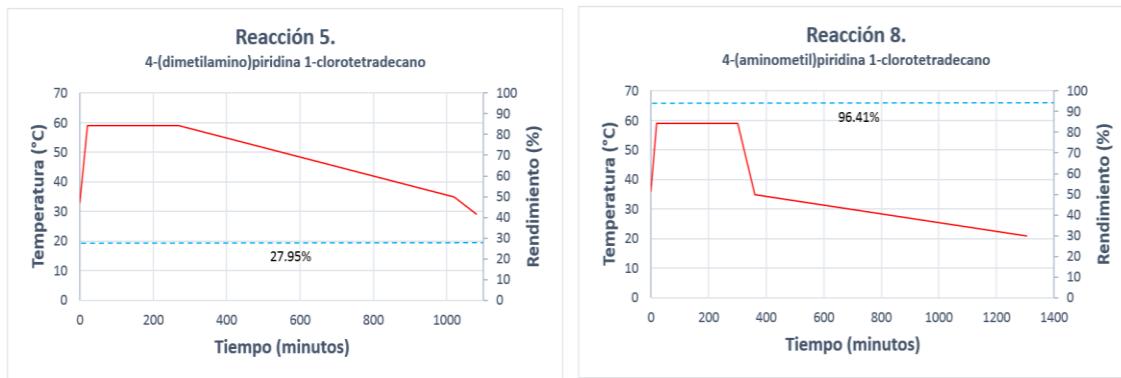


Figura 48. Rendimiento y tiempo de las reacciones 5 y 8.

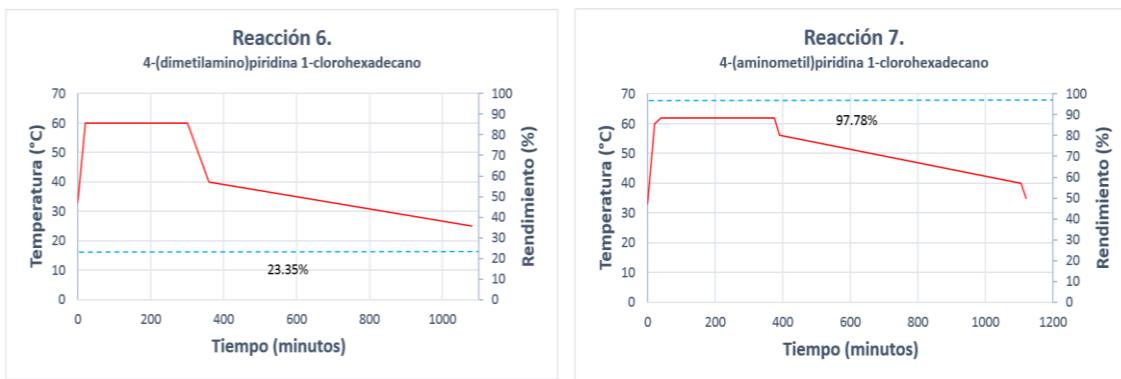


Figura 49. Rendimiento y tiempo de las reacciones 6 y 7.

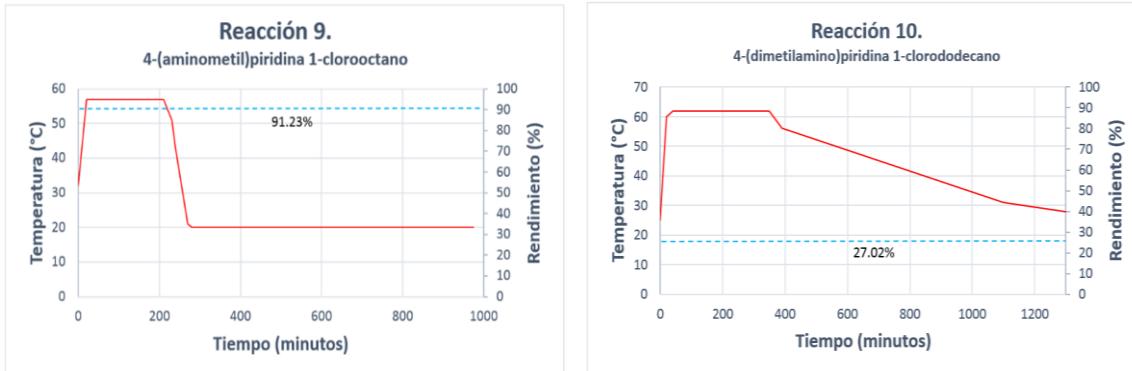


Figura 50. Rendimiento y tiempo de las reacciones 9 y 10.

Como se puede observar en las Figuras 45 a 50, en todos los casos las temperaturas de las reacciones alcanzaron los 60°C durante la primera hora y se mantuvieron estables hasta que se dejaron en añejamiento a temperatura ambiente.

Sin embargo, los rendimientos de las reacciones están condicionadas por diferentes factores tales como, el largo de cadena de los halogenuros de alquilo, la interacción entre ambas moléculas, la temperatura de la reacción, la presión, la velocidad de agitación, calidad y pureza de los reactivos, el disolvente utilizado, entre otros. Para el caso de la 4-(dimetilamino) piridina, esta presenta altos rendimientos con las cadenas cortas de 4 y 8 carbonos y la 4-(aminometil) piridina con las cadenas más largas de 12, 14, 16 y 18 carbonos, ambas independientemente del halógeno que se trate. En la molécula de la 4-(dimetilamino) piridina el efecto del impedimento estérico causado por la presencia de los dos grupos metilos enlazados al nitrógeno y la distribución de la densidad electrónica ejercida por la amina terciaria afecta al par de electrones solitarios del nitrógeno de la amina, favoreciendo el enlace en el nitrógeno de la piridina con cadenas de alkanos menos voluminosas.

La amina primaria de la 4-(aminometil) piridina posee un grupo metilo en su estructura, la cual ayuda el par de electrones del nitrógeno dando a la molécula el carácter de electrodonador. Aunque ambas materias primas son grupos electrodonadores, la amina primaria aromática es un electrodonador más fuerte que la amina aromática terciaria, en consecuencia, la amina primaria es más básica. En la amina terciaria aromática la sustitución electrofílica dará lugar en el nitrógeno de la piridina, el cual posee un par de electrones disponibles y que estéricamente está menos impedido que el nitrógeno de la amina terciaria, favoreciendo el enlace con las cadenas cortas que estéricamente también se encuentra menos impedidas. Por su parte, para la amina primaria la acidez y la estabilidad que el grupo electrodonador confiere a la molécula y al menor impedimento estérico para enlazar moléculas más voluminosas, el enlace de la cadena de carbonos se puede llevar a cabo en cualquiera de los nitrógenos (de la amina primaria y de la piridina) de la molécula.

7.4.4. Cambio porcentual de masa en función de la temperatura.

7.4.4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Derivada Termogravimétrica (DTG).

En la Tabla 27 se enlistan las moléculas sintetizadas a partir de 4(dimetilamino)piridina y 4(aminometil)piridina, agrupadas por largos de cadena similares para su comparación. Las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y su correspondiente derivada (DTG) para cada una de estas moléculas se presentan en las Figuras 43 a 54.

Tabla 27. Hallazgos de los TGA de las moléculas agrupadas por largo de cadena de los alquilhaluros.

Reacción	Materias primas de cada reacción		Largo de cadena	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de cristalización	Observación
	Reactivos 1	Reactivos 2				
1	4(dimetilamino)piridina	1-cloroctadecano	18	290	-	Dado que ambos compuestos presentan el mismo largo de cadena, pero con distintos anillos aromáticos, es posible que la sustitución en ambas haya sido en el nitrógeno de la piridina; de ahí que se observan comportamientos similares.
9	4(aminometil)piridina	1-cloroctadecano	18	300	-	
2	4(dimetilamino)piridina	1-bromobutano	4	475	225	Las deformaciones endotérmicas de la temperatura de cristalización y los picos de temperatura de fusión demuestran que, aunque se tratan de compuestos con los mismos largos de cadena de 4 carbonos, debido a los distintos anillos aromáticos se formaron compuestos sustancialmente distintos. En la reacción 2 se observa degradación de compuestos simples y para la reacción 4 la degradación es una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables.
4	4(aminometil)piridina	1-bromobutano	4	560	135	
5	4(dimetilamino)piridina	1-clorotetradecano	14	600	110	Las diferencias entre las deformaciones endotérmicas de la temperatura de cristalización de las reacciones 5 y 8 no son tan amplias, además los picos de temperatura de fusión que se observan en las gráficas DSC son similares.
8	4(aminometil)piridina	1-clorotetradecano	14	600	125	
6	4(dimetilamino)piridina	1-clorohexadecano	16	315	110	Presentan curvas DSC distintas, las deformaciones de las temperaturas de cristalización son similares, pero los picos de temperatura de fusión se alejan entre ellas. En
7	4(aminometil)piridina	1-clorohexadecano	16	525	125	

Reacción	Materias primas de cada reacción		Largo de cadena	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de cristalización	Observación
	Reactivos 1	Reactivos 2				
10	4(dimetilamino)piridina	1-clorododecano	12	600	115	la reacción 6 se muestra un comportamiento de degradación de compuestos multietapa con productos intermedios estables, mientras que la reacción 7 es multietapa, pero con productos intermedios inestables.
11	4(dimetilamino)piridina	1-bromoocitano	8	510	110	Presenta punto de cristalización cercano al de las reacciones 5 y 8 (las más cercanas a su largo de cadena), pero el pico de temperatura de fusión se presenta a los 600°C, con una degradación multietapa con productos intermedios no estables.
12	4(aminometil)piridina	1-bromoocitano	8	575	125	Deformación de las temperaturas de cristalización muy cercanas. Los picos de la temperatura de fusión también son relativamente cercanos. Es probable que la sustitución de las cadenas de igual longitud haya tenido lugar en el nitrógeno de la piridina en ambos casos. La única diferencia es que la reacción 11 se lleva a cabo bajo una reacción de descomposición simple, lo que denota un solo compuesto, mientras que para la reacción 12 es una reacción multietapa que presenta productos intermedios no estables.
3	4(aminometil)piridina	1-cloroocitano	8	110	-	La deformación de temperatura de cristalización es similar a las de las reacciones 11 y 12 (mismo largo de cadena), pero el pico de la temperatura de fusión se presenta hasta los 600 °C, también presenta un perfil de degradación multietapa con productos intermedios no estables.

En la Figura 51 y 52 se observa que ambas moléculas derivadas de las reacciones 1 y 9 muestran similitudes, con picos de temperatura de fusión muy cercanas que queda de manifiesto en las gráficas DSC entre los 290 y 300°C, asimismo, en las gráficas TGA ambas moléculas demuestran degradación de compuestos simples. Dado que ambos compuestos pesentan el mismo largo de cadena, de 18 carbonos con distintos anillos aromáticos, es posible que en ambas estructuras la sustitución

haya tenido lugar en el nitrógeno de la piridina; de ahí que se observan comportamientos similares.

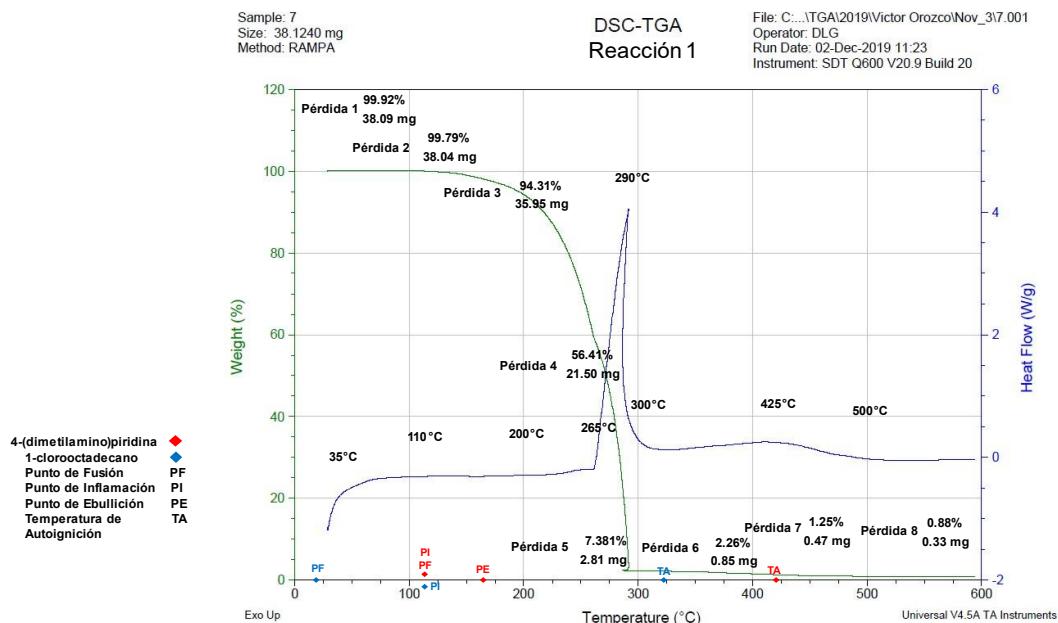


Figura 51. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 1

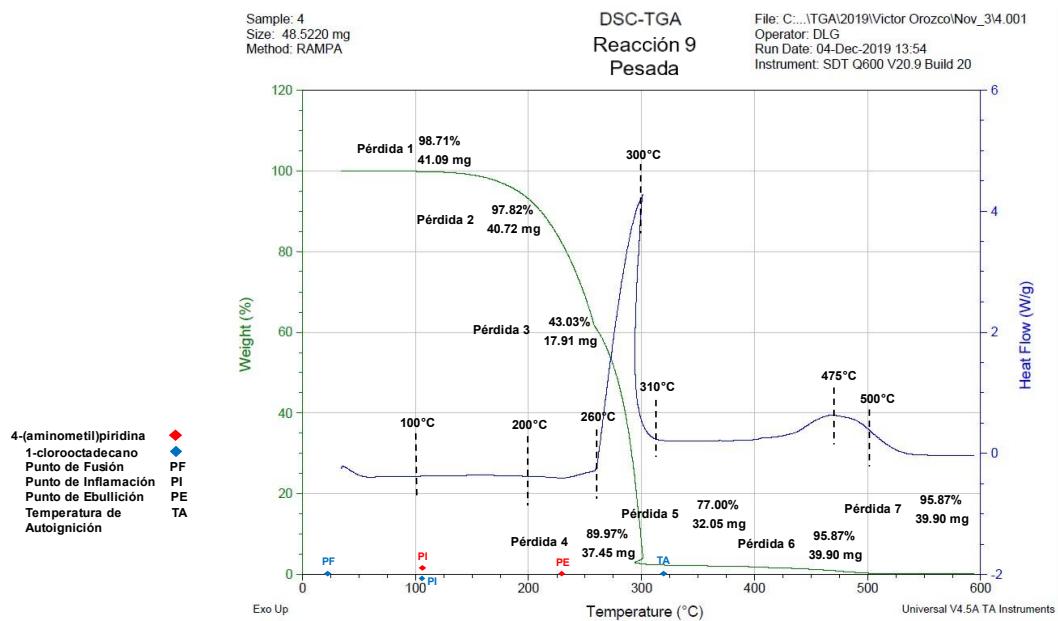


Figura 52. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 9

Para las moléculas derivadas de las reacciones 2 y 4 mostradas en las Figuras 53 y 54, aunque existen similitudes, las deformaciones endotérmicas de la temperatura de cristalización entre 225 y 135°C y los picos de temperatura de fusión que se observan en las gráficas DSC entre los 475 y 560°C, demuestran que, aunque se tratan de compuestos con los mismos largos de cadena de 4 carbonos, debido a los distintos anillos aromáticos se formaron compuestos sustancialmente distintos.

Además, en la Figura 53 se puede observar que, en el caso de la reacción 2 se trata de una sola estructura, pero para el caso de la reacción 4, es posible que exista la presencia de varios compuestos; lo anterior queda de manifiesto en las gráficas TGA de ambas moléculas, en donde para la reacción 2 se observa degradación de compuestos simples y para la reacción 4 la degradación es una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables.

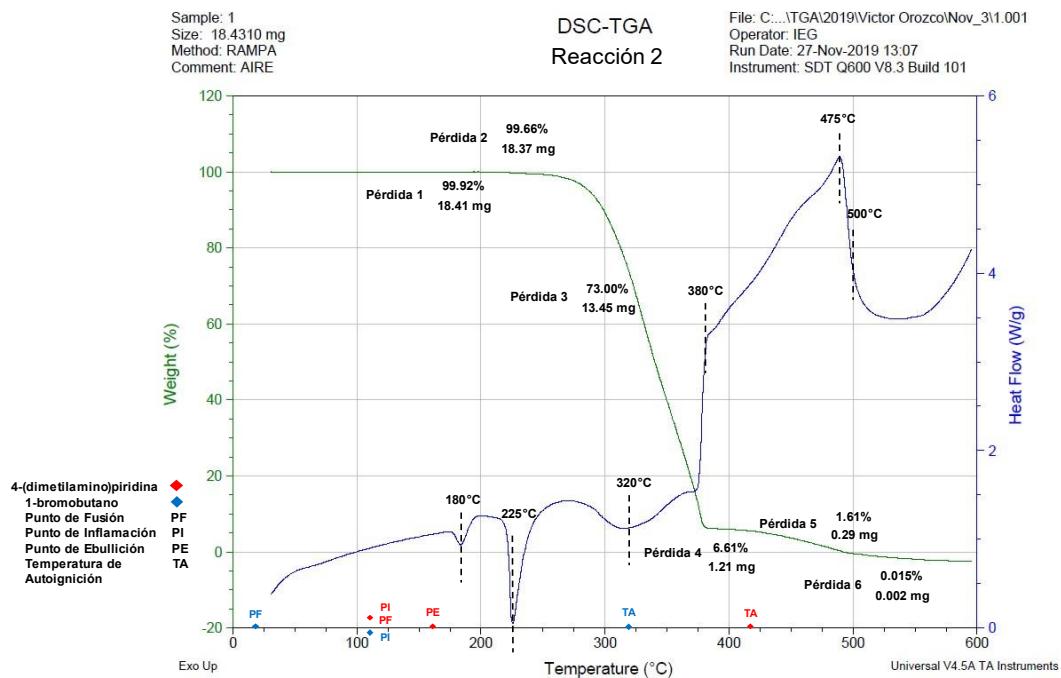


Figura 53. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 2

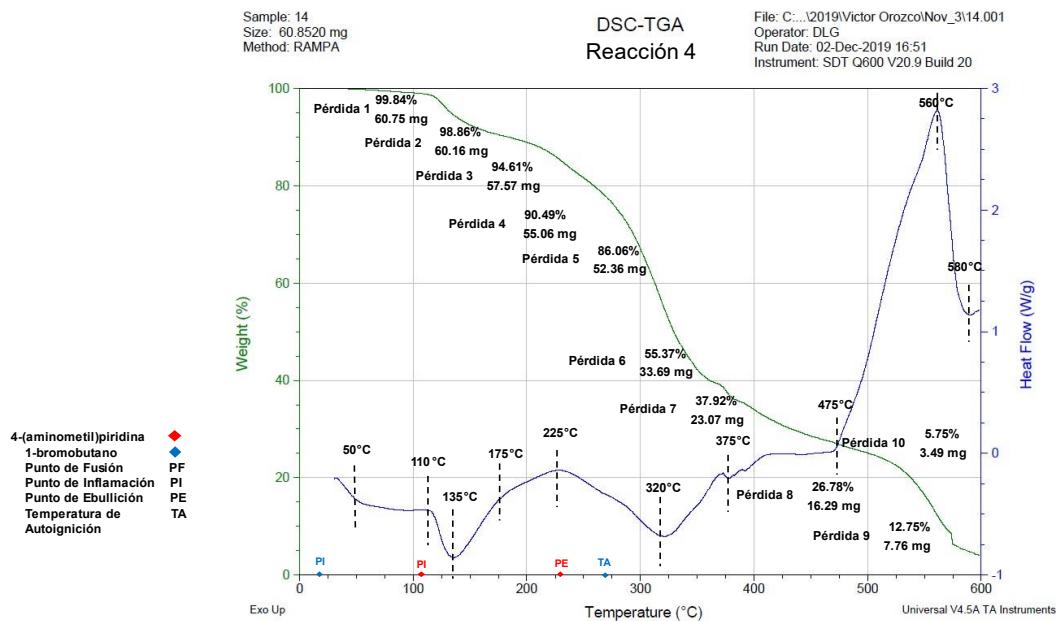


Figura 54. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 4

Para las moléculas de las Figuras 55 y 56 (reacción 5 y 8), las diferencias entre las deformaciones endotérmicas de la temperatura de cristalización de las reacciones 5 y 8 no son tan amplias debido a que se encuentra entre 110 y 125°C además de que los picos de temperatura de fusión que se observan en las gráficas DSC en ambos casos están en 600°C. Los compuestos aquí presentes contienen la misma longitud de cadena de 14 carbonos con distintos anillos aromáticos, sin embargo, en la curva TGA se aprecia que en la reacción 5 la descomposición es multietapa, pero con compuestos estables y para la reacción 8 también se presenta degradación multietapa, pero con compuestos intermedios no estables.

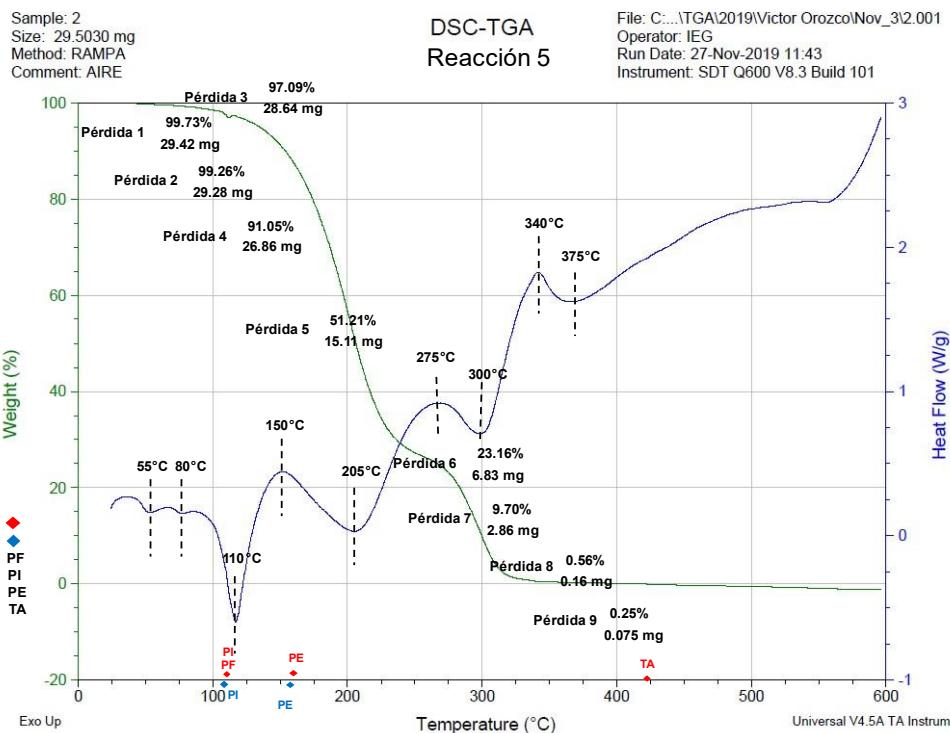


Figura 55. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 5

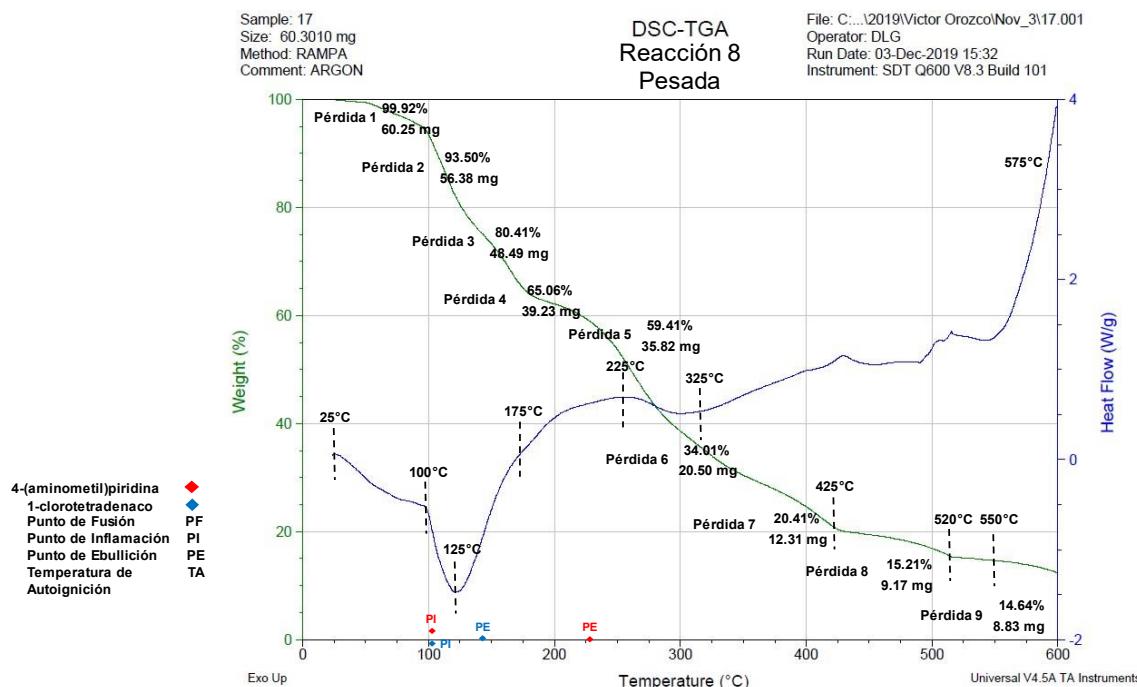


Figura 56. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de las reacciones de síntesis 8

NOTA: (mismo largo de cadena)

En la molécula de la Figura 57, las deformaciones de la temperatura de cristalización de la reacción 10 están próximas en 115 °C, pero el pico de temperatura de fusión se presenta a los 600°C, asimismo, en la gráfica TGA la curva demuestra que la degradación es multietapa con productos intermedios no estables.

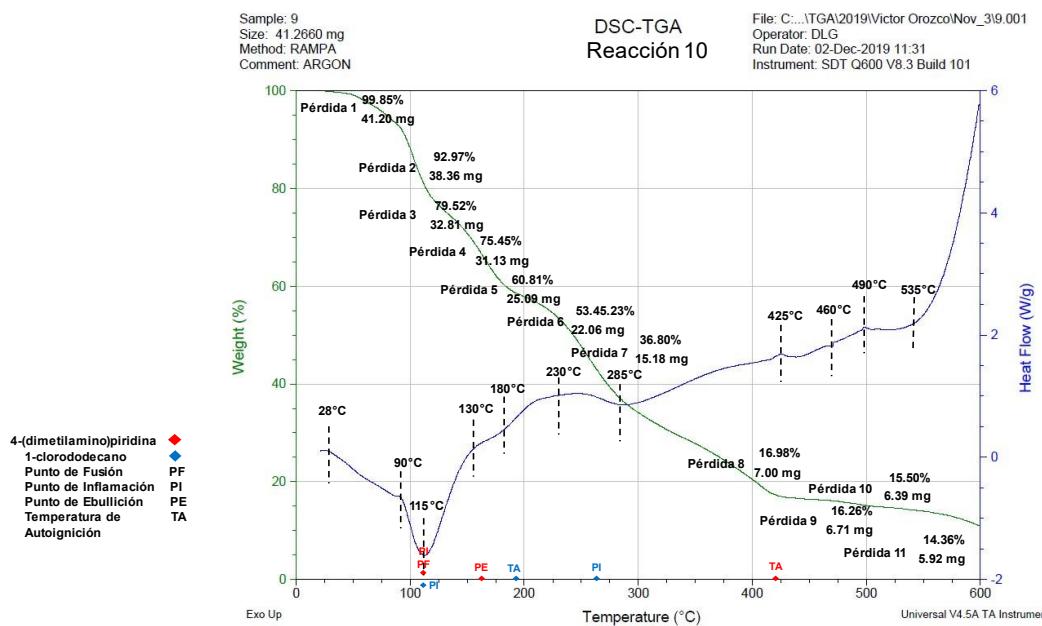


Figura 57. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 10

Las moléculas derivadas de las reacciones 6 y 7 (ver Figuras 58 y 59) presentan curvas DSC distintas, sin embargo, las deformaciones de las temperaturas de cristalización están próximas en 100 y 120°C, pero los picos de temperatura de fusión se alejan entre ellas en 315 y 600°C; asimismo, en las gráficas TGA la curva de la reacción 6 demuestra degradación de compuestos multietapa con productos intermedios relativamente estables y para la reacción 7 la degradación es multietapa con productos intermedios no estables. Ambos compuestos presentan el mismo largo de cadena de 16 carbonos con distintos anillos aromáticos, no obstante, la estructura de la reacción 6 la sustitución de la cadena tuvo lugar en el nitrógeno de la piridina y para la reacción 7 es probable que la sustitución haya sido en el nitrógeno de la amina aromática.

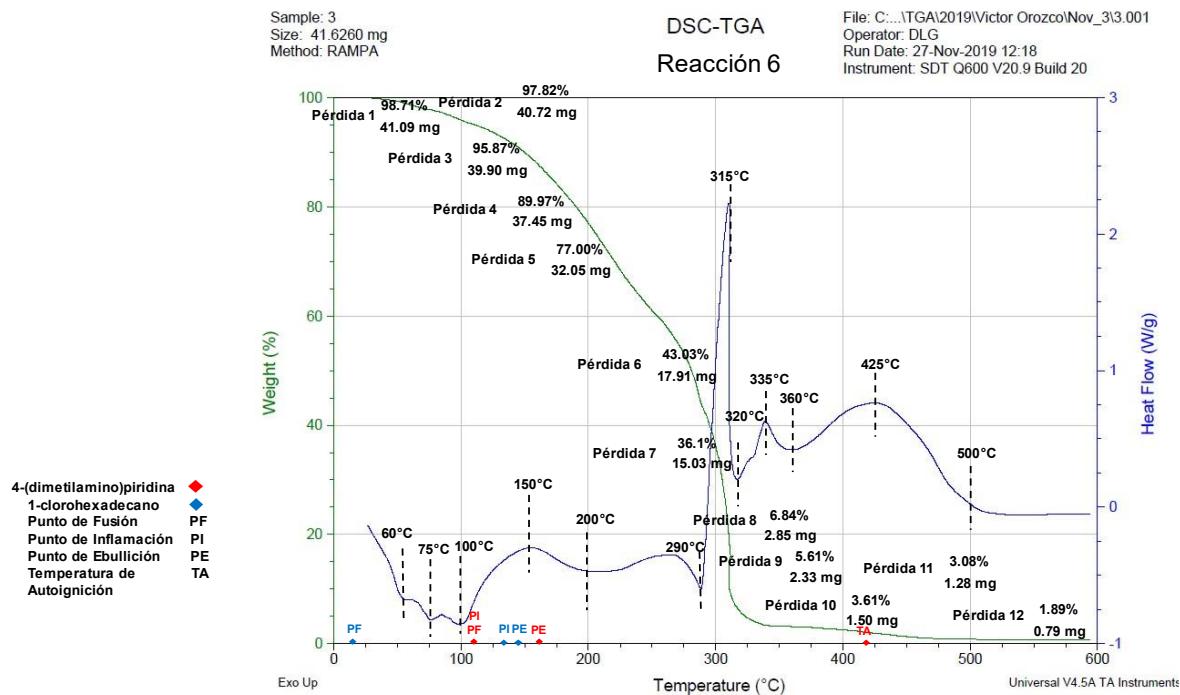


Figura 58. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 6

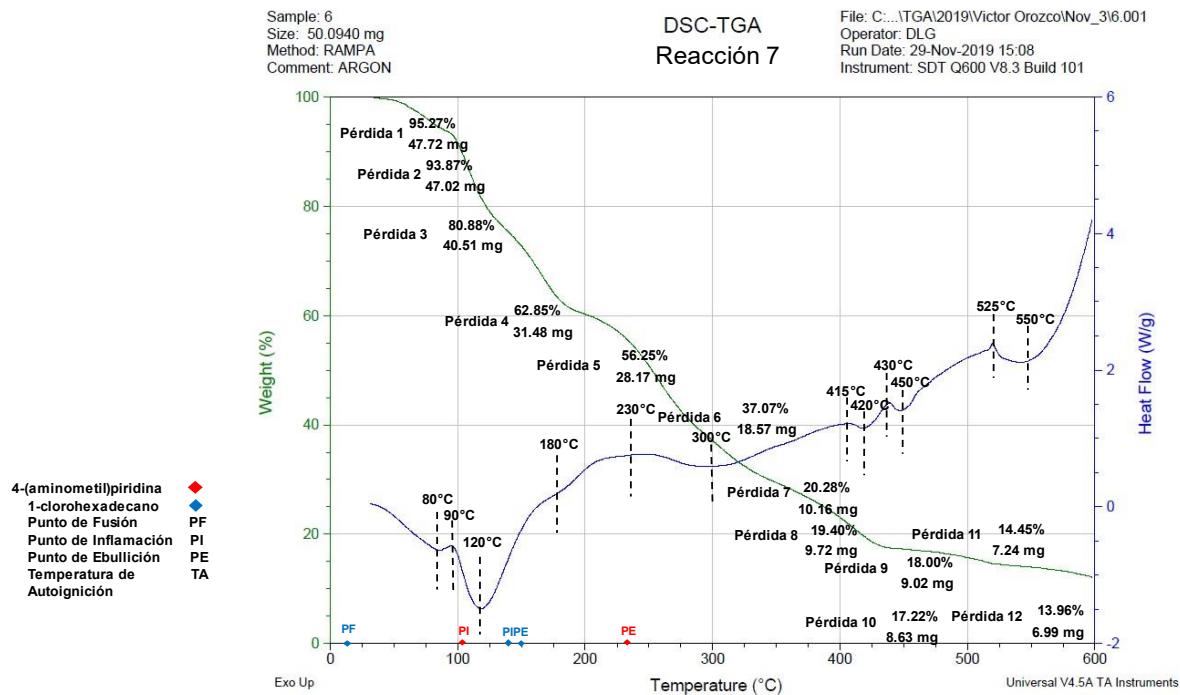


Figura 59. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 7

En las moléculas de las Figuras 60 y 61 (productos derivados de las reacciones 11 y 12) las deformaciones endotérmicas de la temperatura de cristalización son muy próximas encontrándose entre 110 y 125°C, los picos de temperatura de fusión que

se observan en las gráficas DSC son cercanas en 510 y 575°C. Los compuestos contienen la misma longitud de cadena de 14 carbonos con distintos anillos aromáticos, siendo probable que la sustitución de las cadenas haya tenido lugar en el nitrógeno de la piridina en ambos casos, sin embargo, en la curva TGA se aprecia que en la reacción 11 la descomposición se lleva a cabo en un proceso simple lo que denota un sólo compuesto y para la reacción 12 también se presenta degradación multietapa, pero con compuestos intermedios no estables.

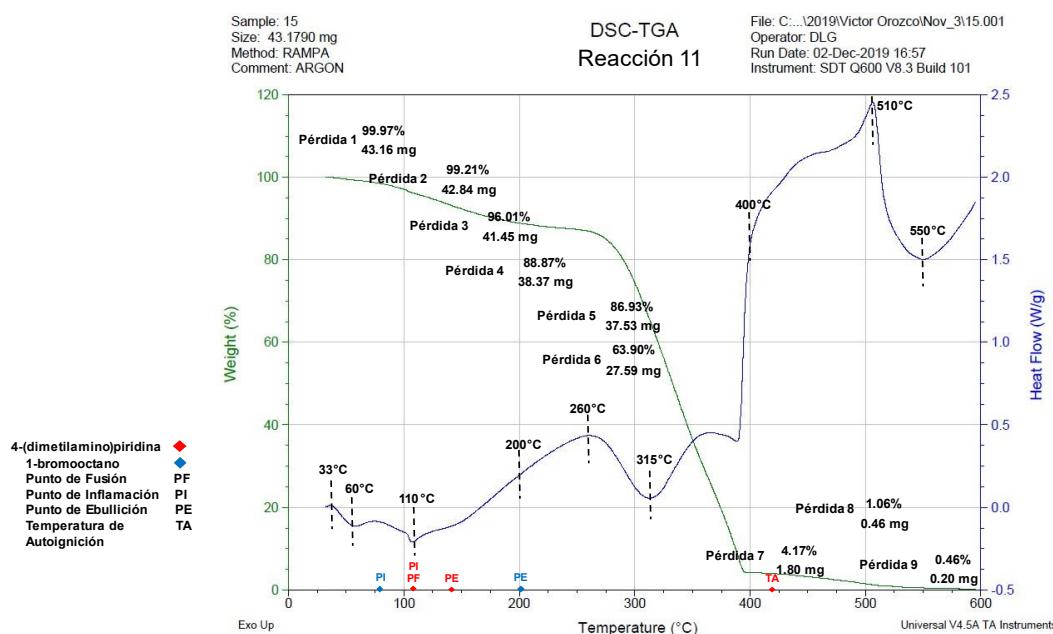


Figura 60. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 11

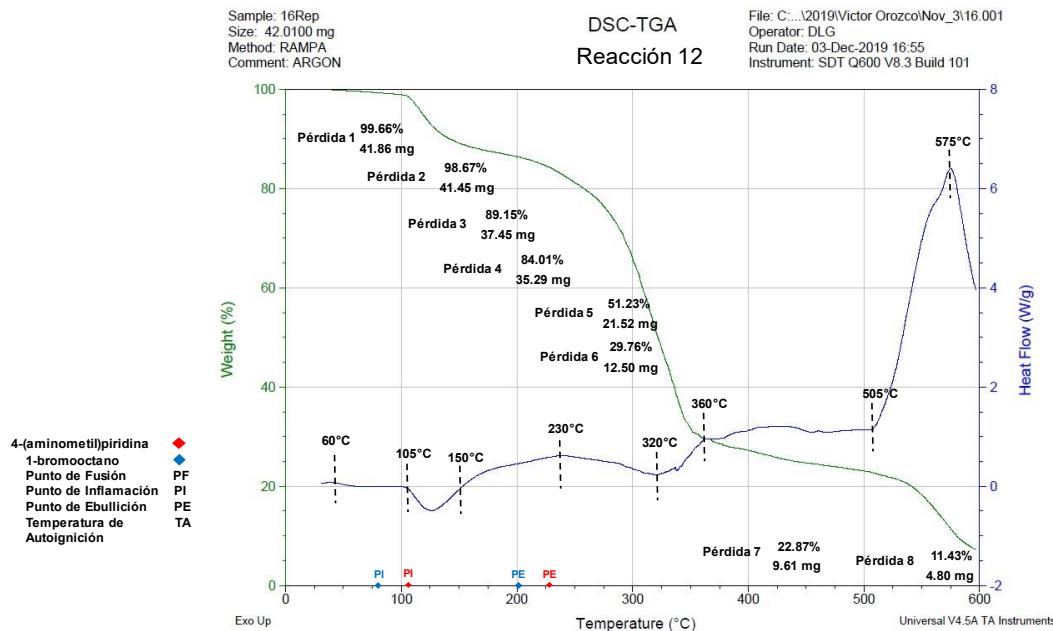


Figura 61. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción 12

En la molécula de la figura 62 (producto derivado de la reacción 9), las deformaciones de la temperatura de cristalización están próximas en 110 °C, pero el pico de temperatura de fusión se presenta a los 600°C; asimismo, en la gráfica TGA la curva demuestra que la degradación es multietapa con productos intermedios no estables.

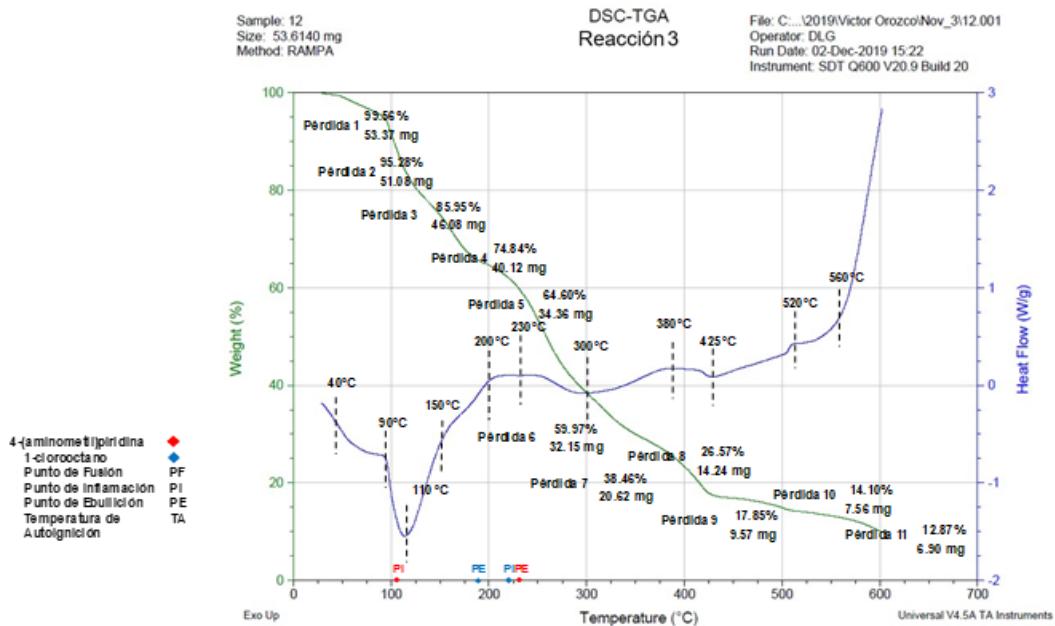


Figura 62. Pérdida de masa (TGA) y derivada (DTG) de la reacción de síntesis 3.

7.4.4.2. Pérdida de disolvente y/o humedad.

En los análisis termogravimétricos anteriores, se puede observar que la disminución inicial de masa en cada una de las muestras ocurrió entre los 90 y 110 °C, lo cual se debe a la pérdida de componentes volátiles en el material, principalmente de disolventes residuales y de humedad (Figuras 55 y 56).

En la pérdida de disolvente/humedad en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina (Figura 63), se puede observar que la molécula con menor pérdida de peso con 0.065% fue la 2, la cual corresponde a la 4(dimetilamino)piridina con 1-bromobutano; para esta reacción de síntesis se utilizó una mezcla de disolventes 4:1 isopropanol:tolueno en donde el isopropanol presenta menor punto de ebullición que el tolueno, por lo tanto, las trazas de alcohol se pierden con mayor facilidad. Asimismo, se registró mayor reducción de masa con 7.021% en la molécula 10, correspondiente a la 4(dimetilamino)piridina con 1-clorododecano en la cual también se utilizó la misma mezcla de disolvente, pero en una relación 3:1.

Esta diferencia de proporción propicia que el disolvente se pierda más fácilmente en la reacción 10 a 90°C a diferencia de la reacción 1 que se pierde a 110°C. Las restantes presentaron disminuciones en el orden del 0.200 al 4.127%.

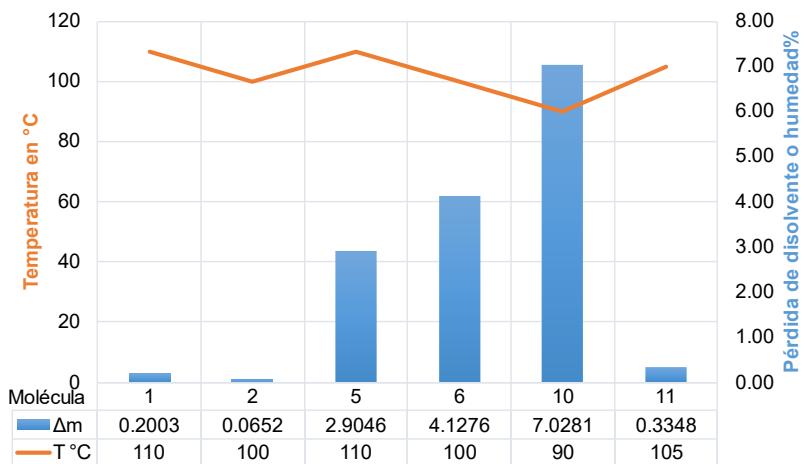


Figura 63. Pérdida de disolvente/humedad en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina

Con respecto a la pérdida de disolvente o humedad en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina (Figura 64), en este grupo de moléculas la de menor pérdida de porcentaje de peso con 1.13% fue la 4, la cual corresponde a la 4(aminometil) piridina con 1-bromobutano. Asimismo, la que registró mayor reducción de masa con 11.39% fue la 9, correspondiente a la 4(aminometil) piridina con 1-cloroctadecano. Aunque ambas reacciones de síntesis se llevaron a cabo con disolventes 4:1 isopropanol:tolueno, la cadena más corta conserva menor cantidad de disolvente que la cadena más larga, por tal motivo al ser sometida a temperaturas del orden de 100°C se registra mayor pérdida de peso. Las restantes presentaron disminuciones en el orden del 0.215 al 9.431%.

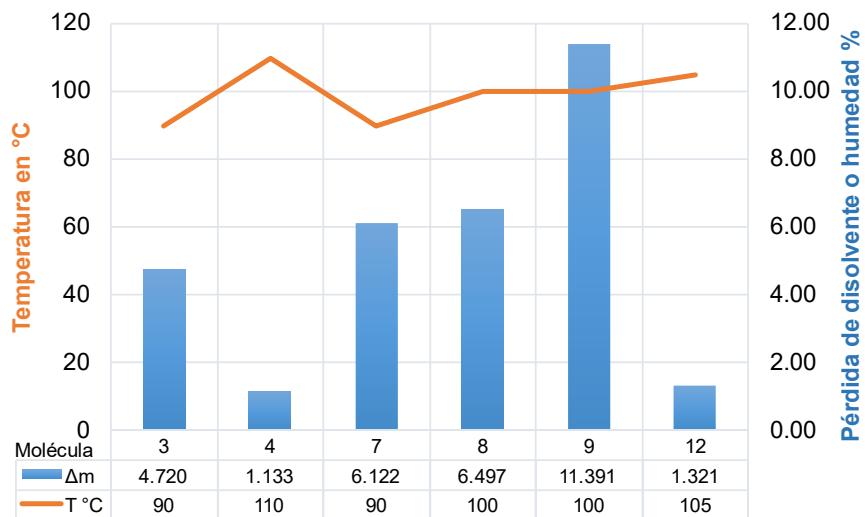


Figura 64. Pérdida de disolvente o humedad en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina

Es importante resaltar que la pérdida de dichos componentes no implica la degradación de ninguna de las muestras y, por lo tanto, estrictamente no se podría considerar como una reducción en la estabilidad térmica del material, puesto que se trata de disolvente atrapado en el compuesto que no pudo ser retirado por el método de secado a temperatura ambiente. En la Tabla 28, se muestran los pesos iniciales de cada una de las muestras y sus cambios con respecto a la temperatura.

Tabla 28. Pesos iniciales de las muestras y cambios de masa respecto a la temperatura

Molécula	Peso Inicial (mg)	Pérdida de humedad		Peso a 110°C (mg)	50% del peso inicial		Peso residual	
		mg	°C		mg	°C	mg	°C
Moléculas a partir de la 4-(dimetilamino)piridina								
1	38.124	38.047	110	38.047	19.062	271	0.874	593
2	18.431	18.419	100	18.418	9.216	340	4.061	597
5	29.503	28.646	110	28.646	14.752	206	0.004	411
6	41.626	39.907	100	39.578	20.813	281	0.711	594
10	84.507	38.365	90	33.819	20.633	243	10.989	598
11	43.179	41.456	110	41.456	21.590	240	0.178	595
Moléculas a partir de la 4-(aminometil)piridina								

Molécula	Peso Inicial (mg)	Pérdida de humedad		Peso a 110°C (mg)	50% del peso inicial		Peso residual	
		mg	°C		mg	°C	mg	°C
3	53.614	51.083	90	46.081	26.807	258	9.820	602
4	60.852	60.162	110	60.162	30.426	329	4.061	597
7	50.094	47.027	90	43.021	25.047	252	12.134	597
8	60.301	56.383	100	53.166	30.151	260	12.476	598
9	33.838	29.983	110	29.983	16.919	236	9.053	598
12	42.010	41.455	105	41.013	21.005	318	7.261	596

7.4.4.3. Estabilidad térmica a 110 °C (Pérdida de masa)

El análisis TGA permite identificar la pérdida de peso de acuerdo con el incremento de la temperatura, debido a lo anterior, es posible identificar las moléculas más estables bajo condiciones de experimentación a 110°C, lo que permite tener un primer indicio de la estabilidad térmica de las moléculas. El análisis de los gráficos permite identificar las especies químicas presentes, así como la degradación de las mismas. Cada una de las moléculas presenta estabilidades en diferente proporción tal como se muestra en las Figuras 65 y 66.

Con respecto a la estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina (Figura 65), la molécula 1 presentó la menor pérdida de peso a 110°C con 0.036%, correspondiente a la 4(dimetilamino) piridina con 1-cloroctadecano; por otra parte, la que registró mayor reducción de masa con 22.236% fue la número 10, correspondiente a la 4(dimetilamino) piridina con 1-clorotetradecano. Las restantes presentaron disminuciones en el orden del 0.066 al 20.609%.

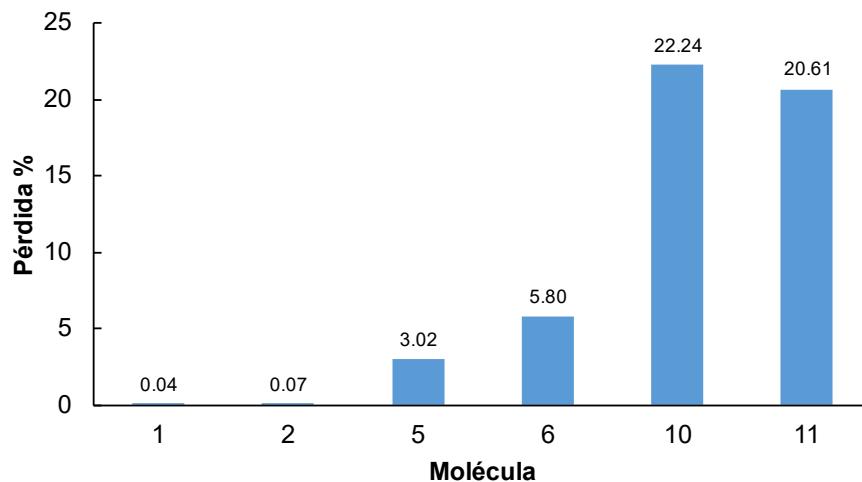


Figura 65. Estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(dimethylamino)piridina

En cuanto a la estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina (Figura 66), para este grupo la de menor pérdida de peso a 110°C fue la molécula 4 con 1.938%, que corresponde a la 4(aminometil) piridina con 1-bromobutano. Además, la molécula 7 registró la mayor reducción de masa con 19.113%, correspondiente a la 4(aminometil) piridina con 1-clorotetradecano. Las restantes presentaron disminuciones en el orden del 5.474 al 18.118%.

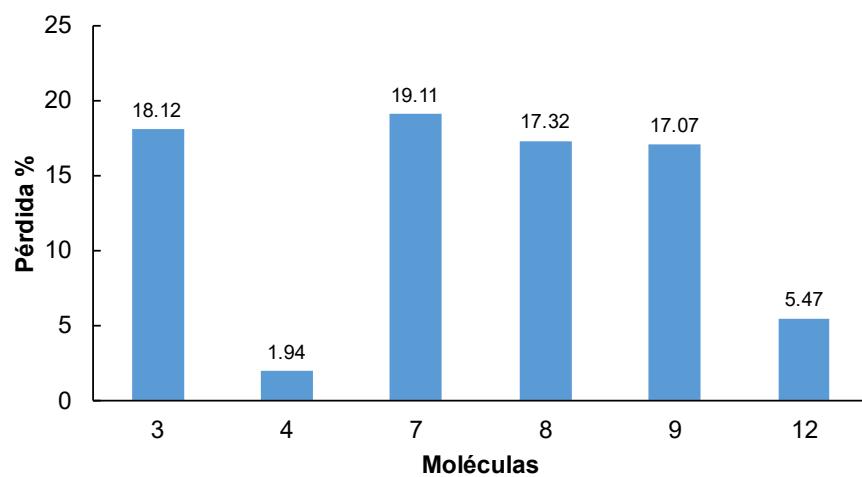


Figura 66. Estabilidad térmica a 110°C de moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina

7.4.4.4. Temperatura de pérdida del 50% de la masa inicial.

A partir de los 110°C se observa una rápida pérdida de masa de cada una de las moléculas de hasta el 50 % con respecto a la masa inicial, oscilando desde los 140 a los 340 °C, tal como se muestra en las Figuras 67 y 68. Esto es propiciado por la degradación de las moléculas sintetizadas, en específico las cadenas de hidrocarburos que cuentan con puntos de ebullición de evaporación y de ignición entre los 150 y 220°C. Por otra parte, las fracciones de los nuevos productos que han iniciado su descomposición se eliminan e inicia la ruptura de enlaces de grupos funcionales más estables.

En la Figura 67, correspondiente a la pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina, la molécula que alcanzó el 50% de pérdida de masa a la temperatura más elevada (340°C) es la 2, la cual corresponde a la 4(dimetilamino) piridina con 1-bromobutano. Asimismo, la que registró menor temperatura (206°C) fue la 5, correspondiente a la 4(dimetilamino) piridina con 1-clorotetradecano. Las restantes fluctuaron entre 240 y 281°C.

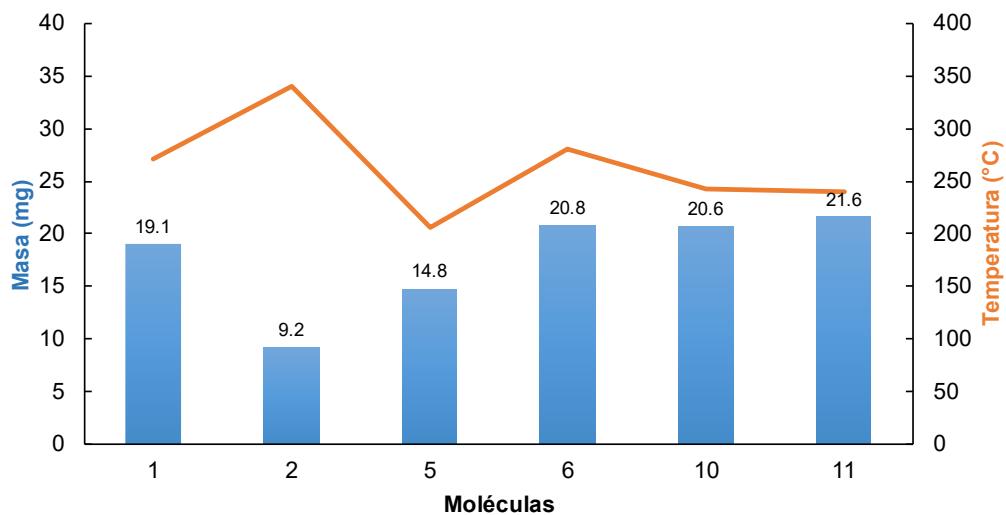


Figura 67. Pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(dimetilamino)piridina

Con respecto a la pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina (Figura 68), la molécula que

alcanzó la pérdida del 50% de su masa a mayor temperatura (329°C) fue 4, la cual corresponde a la 4(aminometil) piridina con 1-bromobutano. Asimismo, la que registró menor temperatura (236°C) fue la 9, correspondiente a la 4(aminometil) piridina con 1-cloroctadecano. Las restantes fluctuaron entre 252 y 318°C .

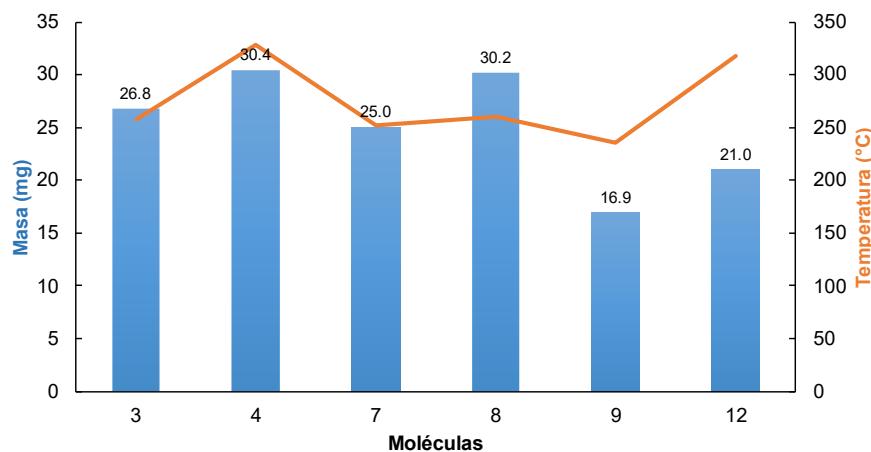


Figura 68. Pérdida del 50% de la masa a diferentes temperaturas en moléculas sintetizadas con 4(aminometil)piridina

7.4.4.5. Transición vítrea.

Es preciso mencionar que las moléculas consideradas como amorphas sólo exhiben en las correspondientes curvas DSC una T_g , por el contrario, las moléculas con características cristalinas presentan una T_f (temperatura de fusión) y típicamente una T_g , ya que generalmente también hay una porción amorfa (semi-cristalinas) de ellas; por tal motivo, todas las moléculas sintetizadas con excepción de la 1, 3 y 7 pueden ser identificadas como semi-cristalinas o amorphas, tal como se muestra en las Figuras 69 y 70.

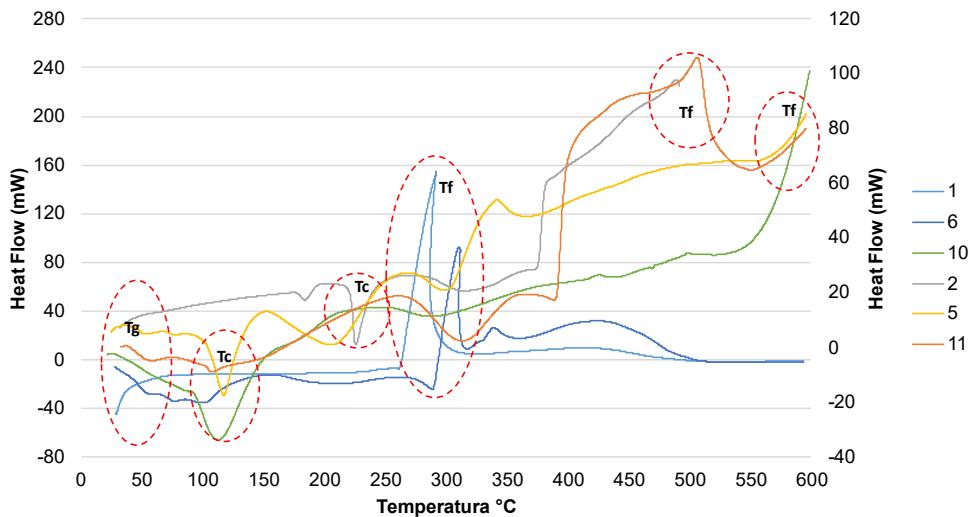


Figura 69. Curvas DSC de las moléculas del grupo de la 4(dimetilamino)piridina

En la Figura 69 se puede observar que las moléculas del grupo de la 4(dimetilamino)piridina, todas presentan temperaturas de transición vítreo cercanas a los 35°C; la temperatura de cristalización de las moléculas con mayores largos de cadena se encuentra en los 125 °C, para las moléculas de menor peso molecular la temperatura de cristalización es de 225 °C.

Para el caso de la temperatura de fusión las moléculas de mayor número de carbono se encuentran en la región de 300 y 575° y las de menor peso molecular en 450 °C.

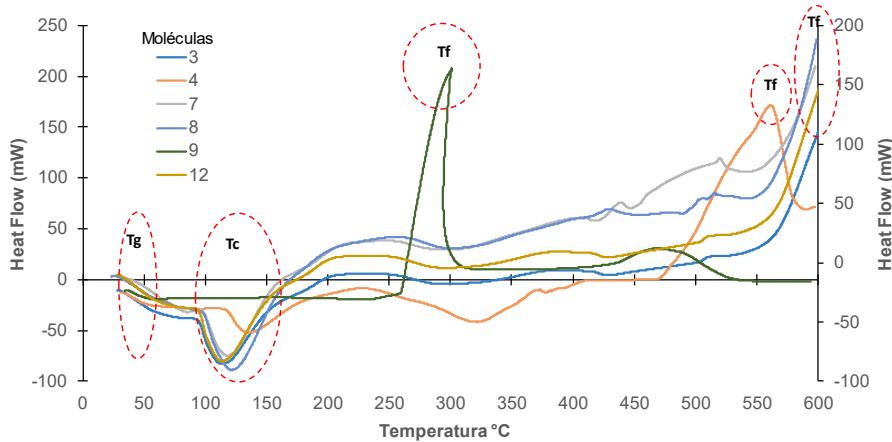


Figura 70. Curvas DSC de las moléculas del grupo de la 4(aminometil)piridina

En la Figura 70 se puede observar que las moléculas del grupo de la 4(aminometil)piridina presentan temperaturas de transición vítrea cercanas a los 35°C; alrededor de los 125 °C exhiben la temperatura de cristalización y en dos regiones, la primera en los 275°C y en 550°C temperaturas de fusión.

Los factores que determinan la Tg serán aquellos que afecten la facilidad de movimiento de los segmentos de las cadenas, siendo los más importantes la rigidez o flexibilidad de la cadena y la separación entre las cadenas entre otros. En las Figuras 71 y 72, se muestra el valor de Tg para cada una de las moléculas analizadas.

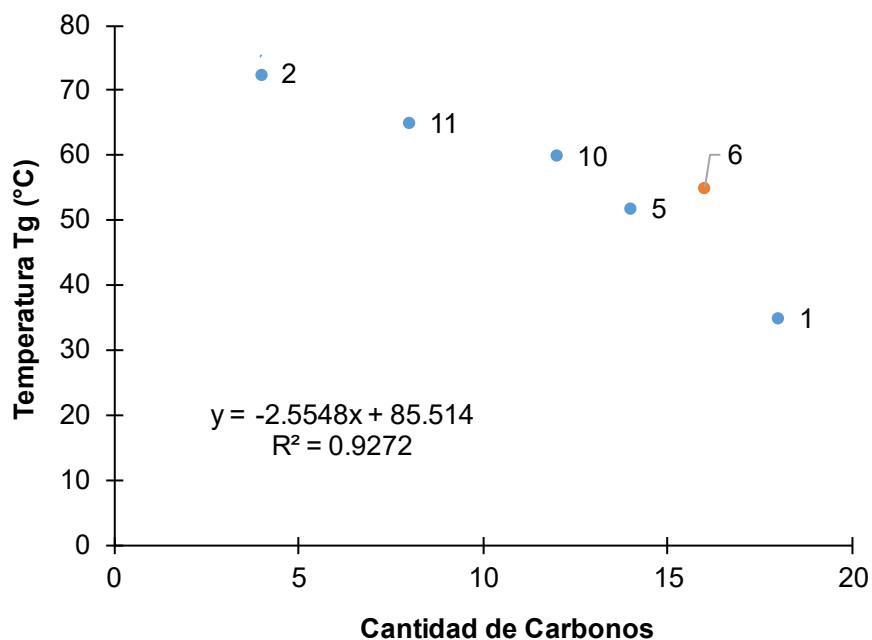


Figura 71. Temperatura de transición vítrea de moléculas con 4(dimetilamino)piridina. La correlación no incluye el valor de la Molécula 6.

En la Figura 71 se observa que la molécula con el mayor valor de Tg de 72.50°C es la 2, que corresponde a la 4(dimetilamino) piridina más 1-bromobutano, lo cual es esperado ya que se trata de la cadena más corta; el menor valor de Tg con 35°C está registrado para la molécula 1, lo cual es propio de una cadena larga de 18 carbonos.

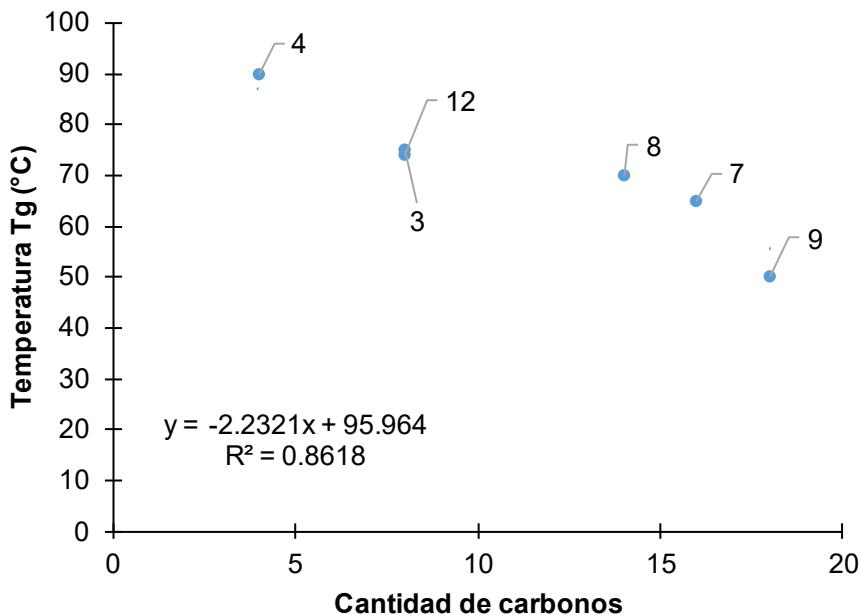


Figura 72. Temperatura de transición vítreo de moléculas con 4(aminometil)piridina

En la Figura 72, correspondiente a la temperatura de transición vítreo de moléculas con 4(aminometil)piridina, la que registró el valor de Tg más alto con 90 °C es la 4, que corresponde a la 4(aminometil) piridina más 1-bromobutano, siendo esta la de menor longitud de cadena. Asimismo, la de menor valor de Tg con 50 °C es la 9, la cual se trata de la 4(aminometil) piridina más 1-cloroctadecano, siendo esta una de las cadenas más largas con 18 carbonos.

Comparando los dos grupos de moléculas, las que mostraron los mayores valores de Tg son las moléculas que cuentan con cadenas de 4 carbonos y que por tanto son las de menores pesos moleculares.

7.4.4.6. Temperatura de cristalización

Una depresión en el punto más bajo de la curva se considera generalmente como la temperatura de cristalización o Tc. Esta depresión indica que la molécula evaluada es capaz de cristalizar. Las curvas DSC de las moléculas en las que no se observa depresión alguna, se trata de materiales que no cristalizan por diversos factores, tal es caso de las moléculas identificadas como 1, 9 y 7, que corresponden a la 4(dimetilamino) piridina con 1-cloroctadecano, 4(aminometil) piridina más

1-cloroctadecano y 4(aminometil) piridina más 1-clorohexadecano, que durante las reacciones de síntesis pudieron formar estructuras poco flexibles y al tratarse de largos de cadena de 16 y 18 carbonos no tienen la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización. Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y menos flexible es la molécula. En la Tabla 29 se muestran los pesos moleculares de cada una de las moléculas y sus correspondientes temperaturas de cristalización, obtenidas de las curvas térmicas experimentales.

Tabla 29. Peso molecular y Tc de las moléculas.

ID	Largo de cadena	Peso molecular (gr/mol)	Tc (°C)
4(dimetilamino)piridina			
2	4	179.28	225
11	8	235.38	110
10	12	291.48	115
5	14	319.54	110
6	16	347.59	110
1	18	375.64	100
4(aminometil)piridina			
4	4	165.25	135
3	8	221.35	110
12	8	221.35	150
8	14	305.51	125
7	16	333.56	120
9	18	361.61	125

Comparando ambos grupos, las cadenas de 4 carbonos de menor peso molecular requieren temperaturas altas para impartir energía cinética (movilidad) y que pueda producirse un cambio de fase. Las cadenas de 8 carbonos presentan similares Tc en ambos grupos, pero a partir de las cadenas de 14 carbonos, las de mayor peso

molecular requieren menor temperatura para el cambio de fase. En la Figura 73 se muestra el comportamiento de la temperatura de cristalización Tc respecto al largo de cadena de cada molécula.

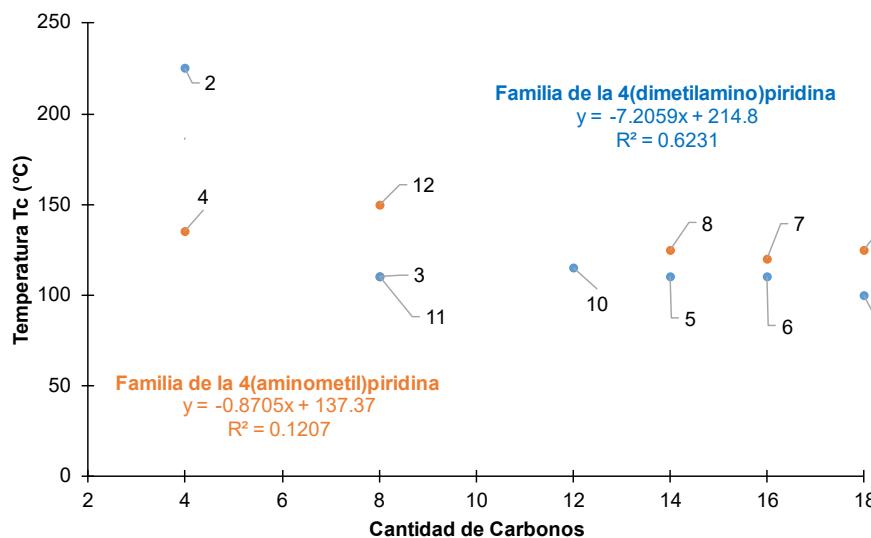


Figura 73. Temperatura de cristalización de moléculas derivadas de 4(dimetilamino)piridina

La molécula del grupo 4(dimetilamino)piridina que registra el mayor valor de Tc con 225°C es la 2, la cual cuenta con un largo de cadena de 4 carbonos; conforme crece el número de carbonos de las cadenas, la temperatura de cristalización muestra una disminución, de tal manera que la molécula 1 con 18 carbonos es la que menor Tc registra con 100°C (Figura 73).

Para el grupo de moléculas derivadas de la 4(aminometil)piridina, los valores de Tc de las cadenas más cortas de 4 y 8 carbono presentan mayor Tc con 135 y 150°C. La cadena con menor valor de Tc con 120°C es 16 carbonos (Figura 73).

7.4.4.7. Temperatura de fusión de las moléculas.

La temperatura de fusión (T_f) de una molécula es la temperatura a la cual las regiones cristalinas de una muestra se funden. En la T_f las fuerzas intermoleculares que mantienen el orden estructural de las cadenas son superadas. La relación entre el peso molecular de un compuesto y su punto de fusión tiene relación directa, conforme crecen los pesos moleculares los puntos de fusión también pero no en forma lineal, sino que es forma de una curva notablemente suave. Sin embargo, para el caso de las moléculas evaluadas, el incremento de los pesos moleculares no influye significativamente en el incremento de los puntos de fusión, de tal manera que presentan comportamientos inversos.

Lo anterior es suscitado por la configuración de la estructura cristalina de las moléculas en la cual se ordenan y empaquetan de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones, en donde el punto de fusión dependerá básicamente del equilibrio de fases sólido – líquido del compuesto, por tal motivo, las moléculas con cadenas más largas se ordenan con mayor facilidad, alcanzando este equilibrio de fases a temperaturas menores que las cadenas más cortas. En la Tabla 30 y en las Figuras 74 y 75 se muestra la temperatura de fusión y los pesos moleculares de cada una de las moléculas.

Tabla 30. Peso molecular y T_f de las moléculas.

ID	Largo de cadena	Peso molecular (gr/mol)	T_f (°C)
4(dimetilamino)piridina			
2	4	179.28	475
11	8	235.38	400
10	12	291.48	600
5	14	319.54	340
6	16	347.59	315
1	18	375.64	290
4(aminometil)piridina			

ID	Largo de cadena	Peso molecular (gr/mol)	Tf (°C)
4	4	165.25	560
9	18	361.61	575
12	8	221.35	575
8	14	305.51	575
7	16	333.56	525
3	8	221.35	560

Un valor de 600 °C en los resultados de la molécula 10 es inusualmente alto para una temperatura de fusión, especialmente para un compuesto basado en 4-dimetilaminopiridina y 1-dodecano, que típicamente tienen puntos de fusión mucho más bajos. Este resultado sugiere que lo que se está observando podría no ser la fusión del compuesto, sino otro fenómeno (descomposición térmica, interacción con el ambiente o productos de reacción). Otra explicación podría ser que los componentes formaron un complejo con una estructura cristalina muy estable, por lo que podría ser necesario aplicar una temperatura mucho más alta para descomponer esta estructura.

De manera general, el grupo de moléculas con menores pesos moleculares alcanzaron temperaturas de fusión entre los 475 y 575°C más altas en relación al grupo de moléculas con mayores pesos moleculares que oscila entre los 290 y 600°C; esta última se registró para una molécula de 12 carbonos siendo la de mayor Tf de ambos grupos.

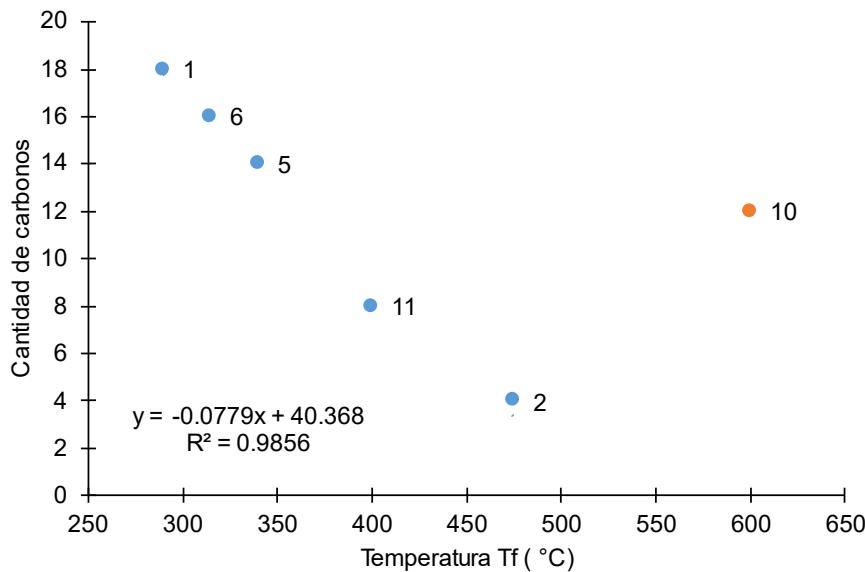


Figura 74. Temperatura de fusión de moléculas sintetizadas de la 4(dimetilamino)piridina. Nota: No se considera en el análisis de correlación la molécula 10

De la Figura 75, se determinó que el mayor valor de Tf con 600°C se registró para la molécula 10, la cual es una cadena de 12 carbonos, por lo tanto es la que presentó mayor estabilidad térmica. La molécula con menor Tf de 290°C es la 1 con 18 una cadena de 18 carbonos. Las demás moléculas conforme incrementan su peso molecular disminuye su Tf, es decir, presentan mayor facilidad para cristalizar.

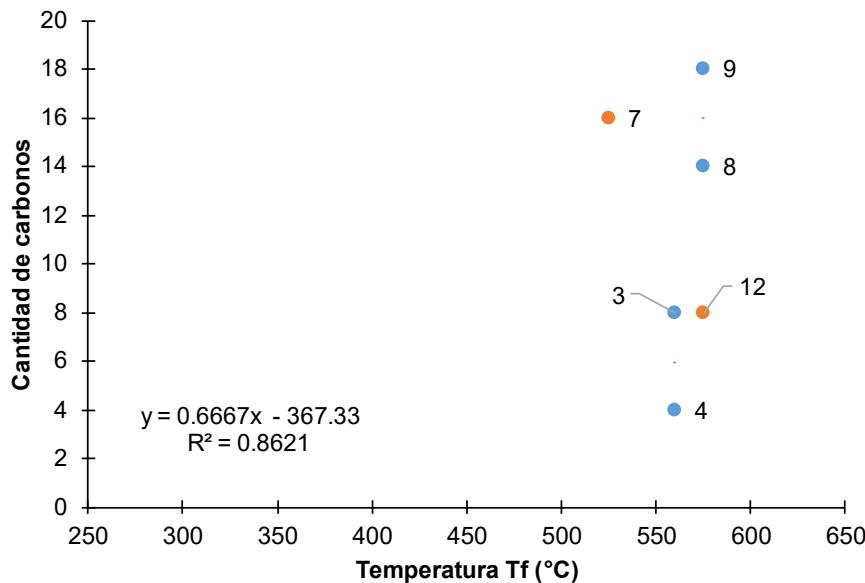


Figura 75. Temperatura de fusión de las moléculas sintetizadas a partir de la 4(aminometil)piridina.

Nota: No se consideran en el análisis de correlación las moléculas 7 y 12

Con respecto a las moléculas sintetizadas a partir de la 4(aminometil)piridina, en general todas las moléculas de este grupo aunque tienen menores pesos moleculares, presentan mayores valores de Tf, manteniéndose valores casi constantes que oscilan en 525 a 575°C.

Sin embargo, la molécula 7 se desvía notablemente de la tendencia general. Mientras otras moléculas siguen aproximadamente la relación lineal esperada, la molécula 7 tiene una temperatura de fusión más baja en comparación con la cantidad de carbonos que contiene.

7.4.4.8. Peso Residual (R).

En las Figuras 76 y 77 se muestran los valores porcentuales de masa residual de cada una de las moléculas en función de la temperatura.

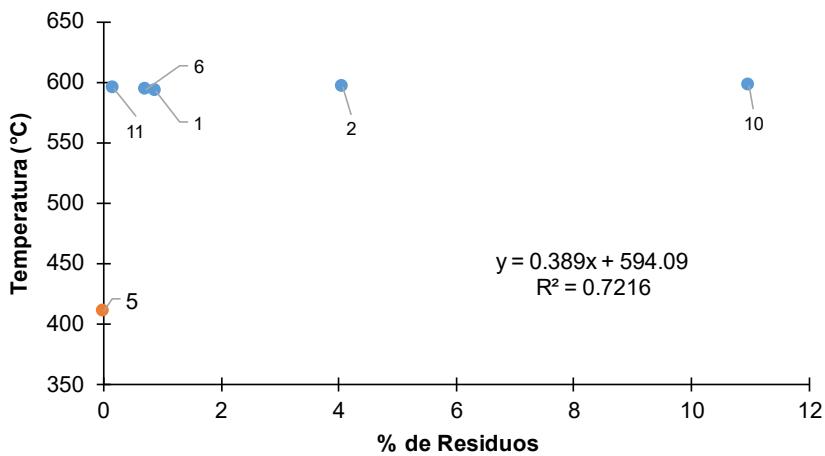


Figura 76. Residuos respecto al peso inicial de las moléculas a partir de la 4(dimetilamino)piridina.
 Nota: No se considera en el análisis de correlación la molécula 5

Para el grupo de moléculas a partir de la 4(dimetilamino)piridina, la molécula con mayor valor residual de masa es la 10 a 598°C, la cual corresponde a la 4(dimetilamino) piridina más 1-clorohexadecano, lo que es consistente con lo esperado al ser una de las cadenas más largas; asimismo, la molécula con menor porcentaje de masa residual a 411°C fue la 5, que corresponde a la 4(dimetilamino) piridina más 1-bromooctano.

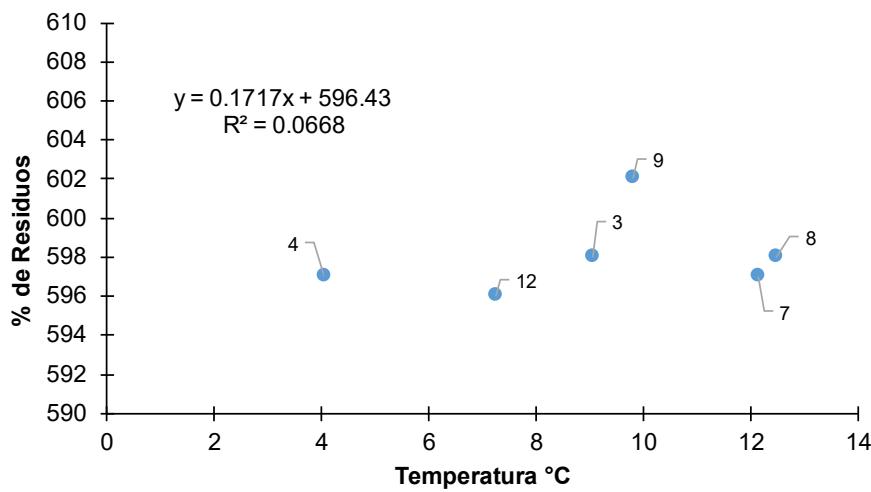


Figura 77. Residuos respecto al peso inicial de las moléculas a partir de la 4(aminometil)piridina
 Para el grupo de moléculas a partir de la 4(aminometil)piridina, las de mayor valor residual son la 7 y 8, que corresponden a la 4(aminometil) piridina más 1-

clorohexadecano y 4-(aminometil) piridina más 1-clorotetradecano, cadenas largas y con temperaturas de 597 y 598°C respectivamente. La molécula con menor porcentaje de masa residual es la 4, que corresponde a una cadena de 4 carbonos y que registra temperatura de 597°C.

7.4.4.9. Tipo de curva TGA.

Las curvas TGA que se muestran en las Figuras 78 y 79 que corresponden a cada una de las moléculas sintetizadas en la presente tesis; al analizar las curvas de TGA básicamente se muestran tres tipos de clasificaciones, tal como se muestra en la Tabla 31.

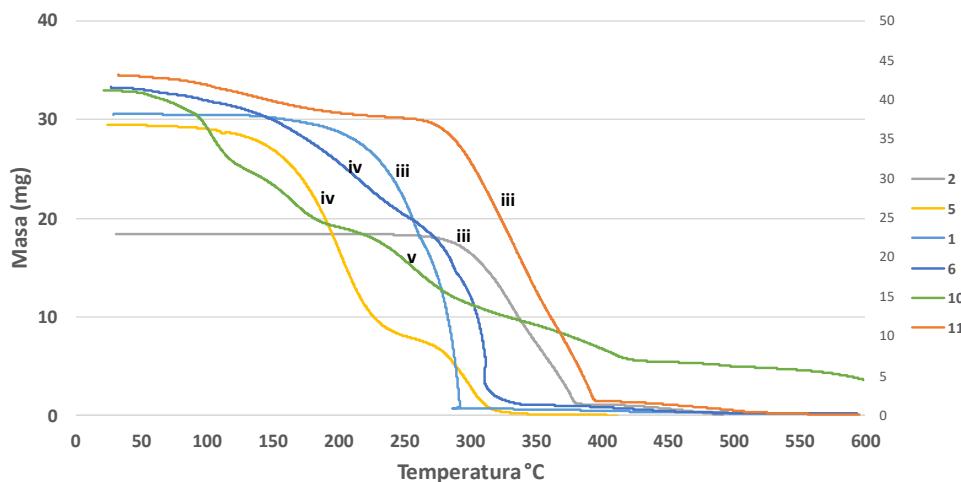


Figura 78. Curvas TGA del grupo de la 4(dimetilamino)piridina

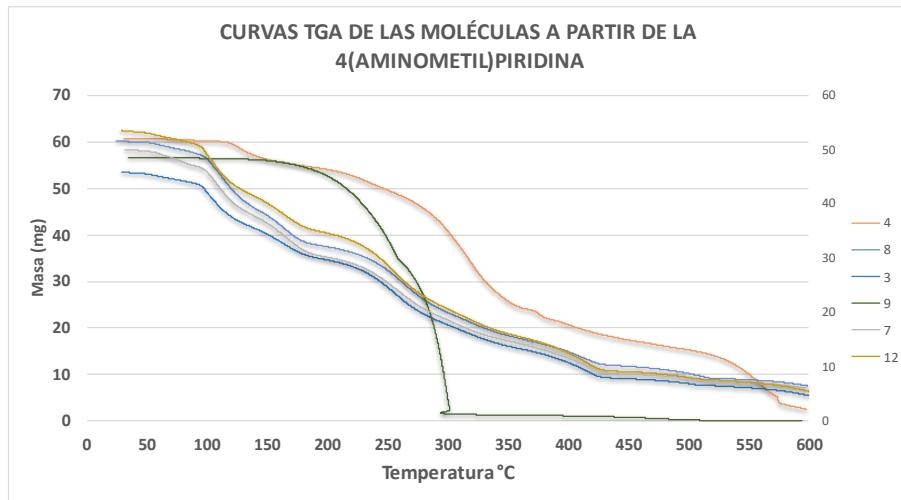


Figura 79. Curvas TGA del grupo de la 4(aminometil)piridina

Tabla 31. Tipo de curva para cada molécula sintetizada

Tipo de curva	Clasificación	Molécula
(iii)	Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple.	1, 2, 3, 11
(iv)	Se indica una descomposición multietapa, con productos intermedios relativamente estables.	4, 5, 6
(v)	Se muestra una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables (es más difícil obtener información cinética).	7, 8, 9, 10, 12

En función del tipo de curva, las moléculas descritas en la tabla 12 presentan las siguientes características:

- *Moléculas con un comportamiento tipo iii.* La curva resultante de estas moléculas corresponde al cambio de masa versus la temperatura, lo cual, indica una relativa estabilidad térmica hasta aproximadamente los 100°C que coincide en todos los casos en los puntos de inflamación y puntos de fusión

de las materias primas, por lo que se infiere que en la composición de la muestra inicial aún existe materia prima presente y a efectos de desecación y desorción de disolventes. El descenso de la curva sin escalones hasta llegar aproximadamente a porcentajes de masa cercanos o inferiores a cero indica la presencia de una molécula o compuesto homogéneo con estabilidades térmicas en intervalos de 100 a 300°C. La continuidad de la curva señala la presencia de residuos probables de hollín formado por pirolisis entre los 300 y 600°C.

- *Moléculas con un comportamiento tipo iv.* Todas las curvas se superponen entre sí hasta los 100°C en donde se registra el mismo efecto de deshidratación, desorción de solventes y la presencia de materia prima. Por encima de esta temperatura y hasta los 500°C, las moléculas se convierten en compuestos deshidratados que experimentan degradación continua con la pirolisis de los hidrocarburos de alto número de carbonos y de diferentes compuestos muy estables que han sido generados durante las reacciones de síntesis en concordancia con los diferentes valores de Rf registrados en los ensayos de cromatografía en capa fina. Por arriba de esta temperatura y hasta los 600°C se generan residuos con alto contenido de carbono.
- *Moléculas con un comportamiento tipo v.* Las curvas de estas moléculas también indican descomposición multietapas, pero los productos intermedios formados en la pirolisis y durante las reacciones de síntesis no son estables. Las curvas también son escalonadas por la disminución de peso que corresponde a la descomposición en moléculas más pequeñas.

En todos los casos el patrón de degradación comienza con los grupos funcionales de las moléculas menos estables, por lo que las curvas TGA permiten observar las etapas de forma más diferenciada. La energía necesaria para romper los enlaces, llamada energía de disociación, ayuda a predecir cómo se comportarán las moléculas a altas temperaturas. En la siguiente Tabla 32 se muestra en orden

decreciente la energía de disociación de los enlaces. La rotura de estos enlaces trae consigo la creación de compuestos de menor masa molecular.

Tabla 32. Energías de disociación de enlaces de grupos funcionales en kJ/mol.

Enlace	Energía
C ≡ N	890
C = O	727
C = C	610
O - H	464
C - H	414
N - H	389
C - O	359
C - C	347
C - N	305
O - O	146

Fuente: Hatakeyama, 1994.

El análisis de Infrarrojo de las moléculas mostró que se obtuvieron longitudes de onda atribuibles a grupos funcionales -C-H, -C=C, -C-C, -C-H, -C-N y aminas (primarias y terciarias). De lo anterior, se espera que los primeros enlaces en descomponerse sean los C - N de las aminas, seguido de los enlaces C – C de los diferentes largos de cadena, continuando con los enlaces N – H de las aminas, finalizando con los dobles enlaces C = C de los grupos aromáticos.

7.5. Pruebas de corrosión de las moléculas por familia.

7.5.1. Caracterización del Agua de Formación

7.5.1.1. Características operativas de los ductos muestreados.

Las características operativas de los ductos donde se recuperaron las muestras son las que se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33. Características de operación de las corrientes muestreadas.

Pozo	Ø línea	Aceite bruto bpd	Aceite neto bpd	Corte de agua	Temperatura °C
Tizón 232	8	1357	760	56/44	122
Luna 18	8	397	189	47/53	118
Escuintle 301	8	3995	2242	56/44	119

Fuente: PEMEX Activo Integral de Producción Bloque S02 (2019)

Como se puede observar en la Tabla 33, cada una de las corrientes seleccionadas se encuentran dentro del intervalo de alta temperatura de operación (ASME B31.4 - 2002: Pipeline Transportation Systems for Liquid Hydrocarbons and Other Liquids), lo cual se debe al alto corte de agua que se presenta en los 3 casos de aproximadamente 50/50.

7.5.1.2. Caracterización fisicoquímica del medio.

La agresividad del agua de formación depende de las especies iónicas disueltas, así como de su concentración. Considerando solamente las especies iónicas, puede esperarse que un agua poco conductora pueda ocasionar que la actividad corrosiva sea menos intensa.

Las tres corrientes de agua cuyos resultados analíticos se exhiben en la Tabla 34, presentan altos contenidos de sales, por lo que se consideran sumamente agresivas (Cloruros Totales > 1000 (mg/L), presentan un índice de -4 que corresponde a un nivel sumamente agresivo de acuerdo con Davidson (2007)), expresados en cloruros totales, sodio y salinidad, además de presencia de especies iónicas (S, F, Fe, Mg, Ca, K, Si, Al, V, Mo, Mn y Sr, Nitritos, Nitratos y Sulfatos), que favorecen un estado corrosivo, debido a la capacidad de ceder o aceptar electrones en los tres medios.

Tabla 34. Caracterización fisicoquímica del medio.

Parámetro (Unidades)	Unidades	Método	Identificación		
			Tizón 232	Escuintle 301	Luna 18
Azufre total.	mg/L	US EPA 6010C 2014	25.68	26.40	32.62
Flúor total.	mg/L	US EPA 9214-1996	5.14	10.91	8.83

Parámetro (Unidades)	Unidades	Método	Identificación		
			Tizón 232	Escuintle 301	Luna 18
Nitratos (nitrógeno de).	mg/L	US EPA 353.2-1993	0.03	0.07	0.41
Nitritos (nitrógeno de).	mg/L		0.02	0.05	0.03
Sodio total.	mg/L	US EPA 6010C-2007	39010	36360	40050
Cloruros totales.	mg/L	NMX-AA-073-SCFI-2001	237970	213687	254968
Salinidad.	ppt	APHA 2520,2012	171	152	179
Sulfatos.	mg/L	NMX-AA-074-SCFI-2014	55	148	183
pH.	U pH	NMX-AA-008-SCFI-2016	6.2	6.7	6.0
Hierro (Fe).	mg/L		0.061	0.089	<0.01
Magnesio (Mg).	mg/L		631.6	562.8	792.8
Calcio (Ca).	mg/L		1.31	8004	1.41
Potasio (K).	mg/L	US EPA 6010C 2007	4650	4073	4047
Silicio (Si).	mg/L	Especrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente	26.58	23.08	28.70
Aluminio (Al).	mg/L	(ICP-AES).	0.33	<0.01	<0.01
Vanadio (V).	mg/L		<0.01	<0.01	<0.01
Molibdeno (Mo).	mg/L		<0.01	<0.01	<0.01
Manganoso (Mn).	mg/L		0.83	0.73	2.16
Estroncio (Sr).	mg/L		1051	793	981

Por otra parte, los valores de pH definen la cantidad de iones de H⁺ libres en el agua de formación y debido a que en las 3 corrientes existen valores menores a 7 (pH<7) se dice que los medios son ligeramente ácidos. Esto significa que existe una suma de factores entre la concentración de especies iónicas y el pH del medio que favorecen la actividad corrosiva.

7.5.1.3. Evaluación Electroquímica mediante Resistencia a la Polarización Lineal (Rp).

Los resultados obtenidos para las tres aguas de formación se muestran en la Tabla 35, el análisis de dichos resultados permitirá seleccionar el agua con la cual se realizarán las evaluaciones electroquímicas de las nuevas moléculas inhibidoras de corrosión.

Tabla 35. Valores de V_{corr} , R_p y E_{corr} de los ensayos de RP de tres corrientes.

Pozo	Velocidad de corrosión (mm/año)		R_p (Ohms*cm ²)		E_{corr} (mV)	
	Promedio	Des. Est.	Promedio	Des. Est.	Promedio	Des. Est.
Tizón 232	0.86	0.0100	350.49	3.19	-630	0.0008
Luna 18	0.06	0.0004	5282.77	25.52	-710	0.0004
Escuintle 301	0.09	0.0010	3524.30	65.97	-720	0.0004

¡Error! Vínculo no válido. De acuerdo con el comportamiento mostrado en la Figura 80, se pudo determinar bajo las condiciones de experimentación la velocidad de corrosión para cada uno de los tres medios utilizados, observándose que el agua más corrosiva corresponde a la del pozo Tizón 232, presentando una velocidad de corrosión de $0.86 \text{ mm/año} \pm 0.010$. Según Cueli-Corugedo (2013), el valor que se estima como límite considerado para corrosión baja para agua de formación en ductos de transporte de hidrocarburos es de 0.025 mm/año por arriba de las velocidades registradas para Escuinctle 301 y Luna 18 con velocidades de corrosión de $0.09 \text{ mm/año} \pm 0.001$ y 0.06 ± 0.004 respectivamente; dicho comportamiento se puede corroborar al observar el comportamiento mostrado en la Figura 81, donde la resistencia a la polarización es más alta en la solución Luna 18 con $5287.77 \text{ ohms*cm}^2 \pm 25.52$, correspondiente a la velocidad de corrosión más baja, precedida de las soluciones Escuinctle 301 y Tizón 232 con $3524.30 \text{ ohms*cm}^2 \pm 65.97$ y $350.49 \text{ ohms*cm}^2 \pm 3.19$.

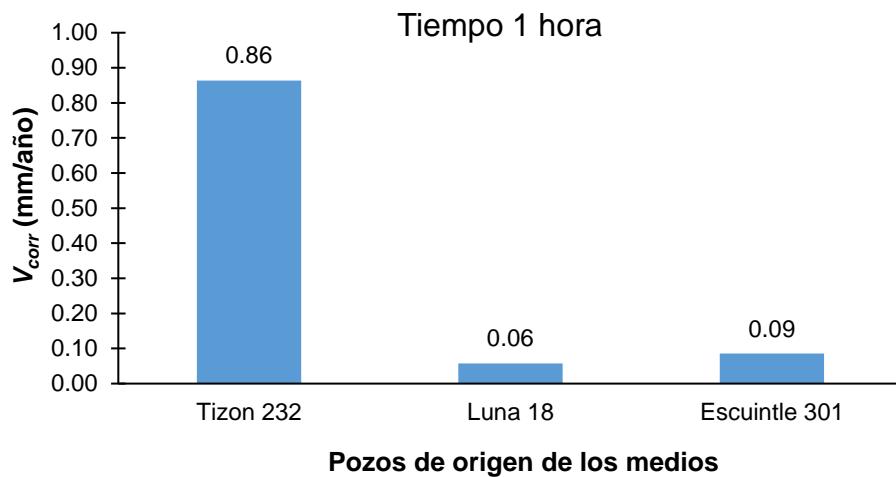


Figura 80. Valores de V_{corr} de tres diferentes corrientes.



Figura 81. Valores de R_p de tres diferentes corrientes

El potencial de corrosión es una medida probabilística de la tendencia de un metal a un mayor o menor grado deterioro, valores más negativos indican mayor probabilidad de corrosión, el comportamiento mostrado en la Figura 82, indica que los 3 sistemas presentan una probabilidad de corrosión elevada; Tizón 232 con un E_{corr} de $-630 \text{ mV} \pm 0.0008$, mientras que las soluciones de Luna 18 y Escuintle 301 con un E_{corr} de $-710 \text{ mV} \pm 0.0004$ y $-720 \text{ mV} \pm 0.0004$ respectivamente.

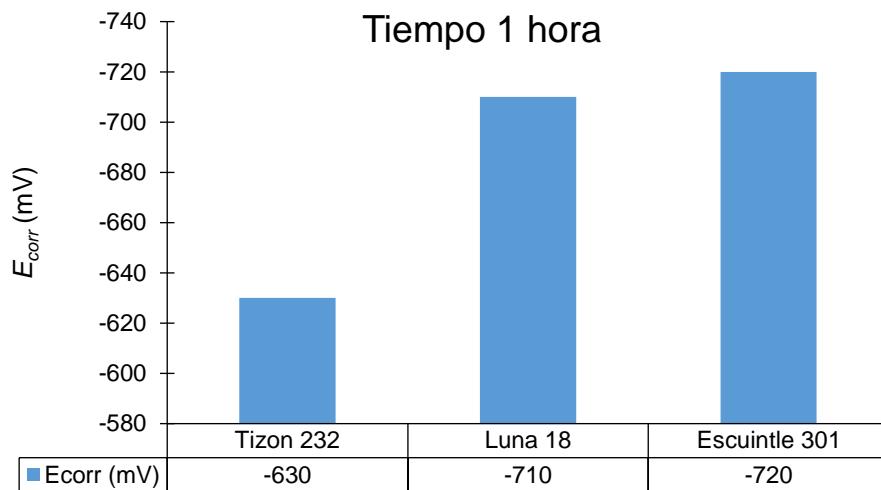


Figura 82. Valores de E_{corr} de tres diferentes corrientes

7.5.2. Formulación y caracterización del medio sintético.

Para la formulación del agua sintética se tomaron de referencia los resultados analíticos del agua de formación del Pozo Tizón 232. Los resultados del agua preparada en el laboratorio se muestran en la Tabla 36.

Tabla 36. Resultados del análisis de los parámetros fisicoquímicos del agua sintética.

Parámetro (Unidades)	Unidades	Método	Resultado
Azufre Total	mg/L	US EPA 6010C 2007	25.68
Flúor	mg/L	US EPA 9214-1996	5.14404
Nitratos (Nitrógeno de)	mg/L	US EPA 353.2-1993	0.034099
Nitritos (Nitrógeno de)	mg/L	US EPA 353.2-1993	0.02428
Sodio Total	mg/L	US EPA 6010C-2007	39010
Cloruros Totales	mg/L	NMX-AA-073-SCFI-2001	237970
Salinidad	ppt	APHA 2520,2012	171
Sulfatos	mg/L	NMX-AA-074-SCFI-2014	55
pH	U pH	NMX-AA-008-SCFI-2016	6.2
Fe	mg/L	US EPA 6010C 2007	0.061
Mg	mg/L	US EPA 6010C 2007	631.6
Ca	mg/L	US EPA 6010C 2007	1.31
K	mg/L	US EPA 6010C 2007	4650

Parámetro (Unidades)	Unidades	Método	Resultado
Si	mg/L	US EPA 6010C 2007	26.58
Al	mg/L	US EPA 6010C 2007	0.33
V	mg/L	US EPA 6010C 2007	0.01
Mo	mg/L	US EPA 6010C 2007	0.01
Mn	mg/L	US EPA 6010C 2007	0.83
Sr	mg/L	US EPA 6010C 2007	1051

7.5.3. Evaluación de la pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión.

Para poder realizar una comparativa de los resultados obtenidos, se agruparon los datos de pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión de las moléculas por familia de las aminas aromáticas, tal como se aprecia en las Tablas 37 y 38.

Tabla 37. Pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión de la familia 4(dimetilamino)piridina.

Inhibidor	Concentración	Pérdida de Peso (gr)		Eficiencia (%)		Velocidad de corrosión (mpy)	
		Promedio	Desv Stand	Promedio	Desv Stand	Promedio	Desv Stand
0	0	0.025	0.005	N/A	N/A	4.728	0.892
	10	0.016	0.002	34.819	8.689	3.081	0.410
1	25	0.002	0.001	90.802	0.466	0.434	0.022
	50	0.004	0.001	75.325	2.251	0.777	0.106
2	10	0.013	0.001	49.235	3.179	2.400	0.150
	25	0.014	0.002	45.697	9.315	2.567	0.440
5	50	0.013	0.002	46.316	8.429	2.538	0.398
	10	0.011	0.001	56.752	1.495	2.044	0.070
5	25	0.002	0.001	90.581	1.061	0.445	0.050
	50	0.007	0.001	72.981	0.731	1.277	0.034
6	50	0.018	0.006	34.850	22.889	3.374	1.082
	10	0.007	0.002	72.937	8.630	1.279	0.408
10	25	0.003	0.001	86.867	3.431	0.620	0.162
	50	0.011	0.004	56.354	13.982	2.063	0.661

NOTA: Se remarcán en gris los tratamientos con mejor eficiencia.

Tabla 38. Pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión de la familia 4(aminometil)piridina.

Inhibidor	Concentración	Pérdida de Peso (gr)		Eficiencia (%)		Velocidad de corrosión (mpy)	
		Promedio	Desv Stand	Promedio	Desv Stand	Promedio	Desv Stand
3	10	0.009	0.001	62.324	0.230	1.781	0.010
	25	0.007	0.001	70.505	0.536	1.394	0.025
	50	0.007	0.001	71.522	4.029	1.346	0.190
4	10	0.017	0.005	30.353	20.111	3.292	0.950
	25	0.010	0.001	61.926	0.828	1.800	0.039
	50	0.010	0.001	61.484	4.372	1.820	0.206
7	50	0.023	0.001	6.607	3.314	4.415	0.156
9	25	0.0024	0.003	90.805	5.050	0.602	0.479
	50	0.003	0.011	84.545	0.094	0.487	0.004

NOTA: Se remarcán en gris los tratamientos con mejor eficiencia.

Para ilustrar los resultados de las Tablas 37 y 38, se muestran las fotos de los testigos de corrosión utilizados en la prueba Wheel Test, los cuales se pueden ver las Figuras 83, 84 y 85.



Figura 83. Testigos de corrosión usados en la prueba Wheel Test (Blanco, Moléculas 1, 2 y 9).



Figura 84. Testigos de corrosión usados en la prueba Wheel Test (Moléculas 4, 5, 6, 8 y 9).

NOTA: Testigos: 35, 38, 41 (molécula 4), 44, 47, 50 (molécula 5), 64 (molécula 6), 73 (molécula 8), 88, 91 (molécula 9).



Figura 85. Testigos de corrosión utilizados en la prueba Wheel Test (Molécula 10)

Dentro de cada familia molecular los resultados de pérdida de peso, eficiencia y velocidad de corrosión varían con las dosificaciones a 10, 25 y 50 ppm. Para el caso de la pérdida de peso a las tres concentraciones de estudio en la familia de la 4(dimetilamino)piridina y tomando en cuenta las pérdidas de peso (en gramos), los inhibidores de corrosión tienen un efecto de protección al metal, cabe mencionar que las moléculas 1 y 5 tiene la menor pérdida de peso a 25 ppm 0.002 ± 0.0001 gr y 0.002 ± 0.0003 gr respectivamente.

En el caso de la familia de la 4(aminometil)piridina la molécula que presentó la menor pérdida de peso como inhibidor de corrosión a 25 y 50 ppm es la 9 que corresponde a la 4(aminometil)piridina más 1-cloroctadecano con 0.0024 ± 0.003 g y 0.003 ± 0.011 g respectivamente. El análisis anterior se describe a mayor detalle en la Figura 86.

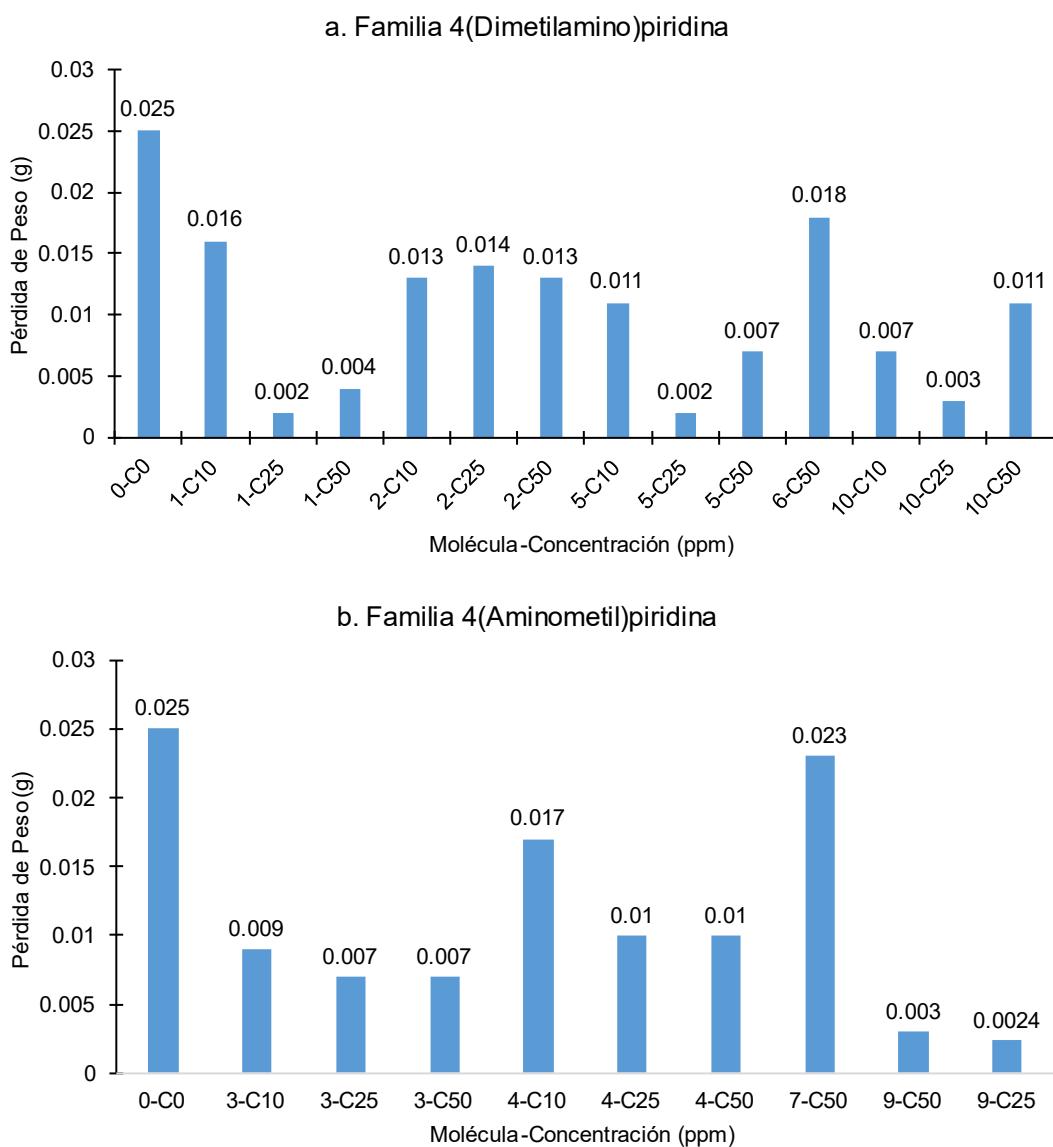


Figura 86. Pérdida de peso de ambas familias moleculares. a. Familia de la 4(dimethylamino)piridina y b. Familia de la 4(aminometil)piridina.

Con respecto a la eficiencia, en el grupo de la 4(dimetilamino)piridina al menos 2 moléculas cumplen con los criterios del 90% de eficiencia indicada en la norma **NRF-005-PEMEX-2009**, mientras que para la familia de 4(aminometil)piridina solo una molécula cumple con el criterio especificado (la molécula 9 a 25 ppm con una eficiencia de inhibición de la corrosión de 90.805%); lo anterior se puede observar en la Figura 87.

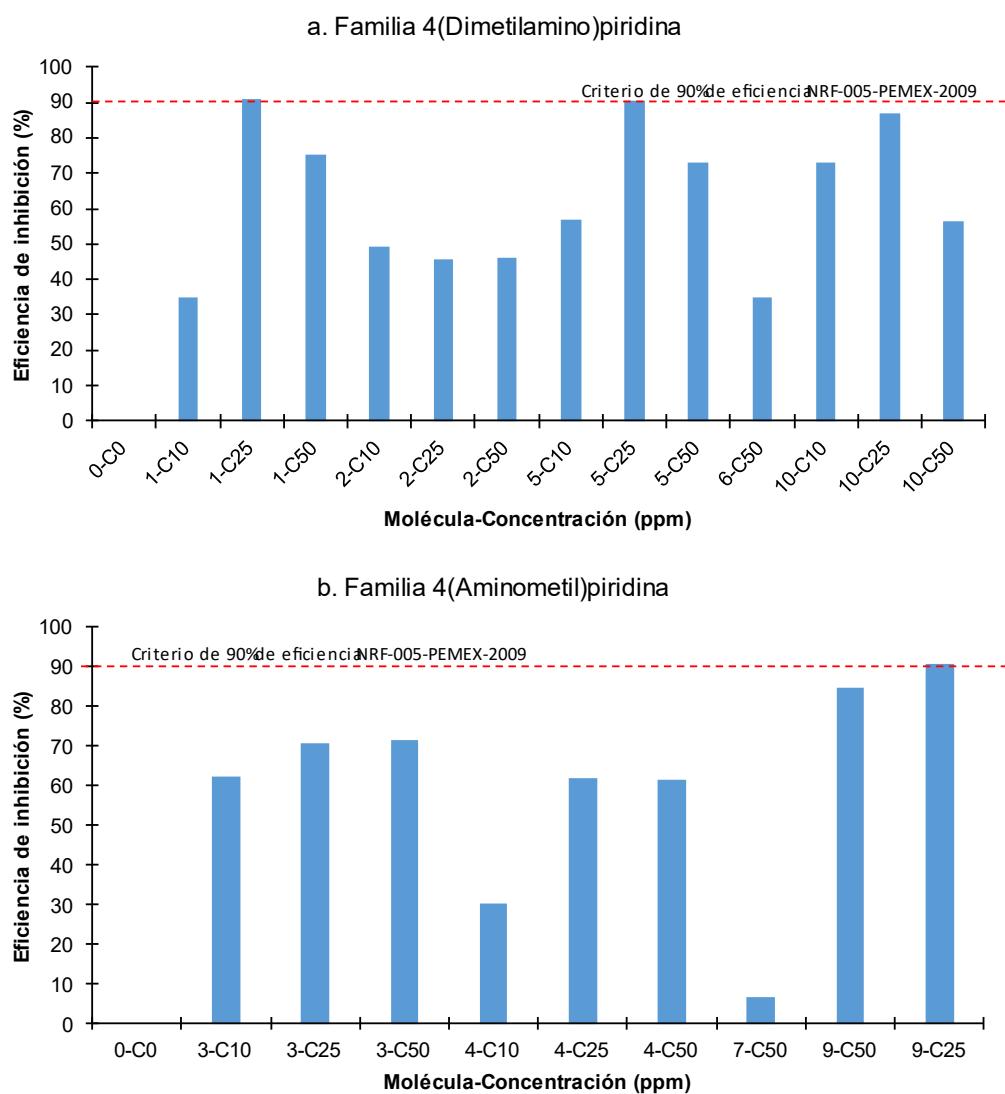


Figura 87. Eficiencia promedio de ambas familias moleculares a. 4-Dimetilaminopiridina y b. 4-Aminometilpiridina.

El porcentaje de eficiencia representado en la Figura 87 es una relación inversa a la pérdida de peso (Figura 86), de tal manera que los mejores valores en las tres concentraciones de evaluación son para la familia de la 4(dimetilamino)piridina, específicamente las moléculas 1 y 5 que corresponden a la 4(dimetilamino)piridina más 1-cloroctadecano y 4(dimetilamino)piridina más 1-clorotetradecano que presentan en mejor efecto inhibidor del metal a 25 y 50 ppm; para la otra familia fue la 4 (aminometil)piridina más 1-cloroctadecano la que resultó con un porcentaje de eficiencia superior al 90%. En los tres casos se alcanza la eficiencia del 90 % establecido por la **NRF-005-PEMEX-2009** como criterio de aceptación.

La velocidad de corrosión es una relación directa con la pérdida de peso, de tal manera que las consideraciones siguen siendo las mismas, ya que los menores valores de velocidad de corrosión a 25 ppm son para las moléculas 1 y 5 que corresponde al largo de cadena de 18 carbonos 0.434 ± 0.022 mpy y largo de cadena de 14 carbonos con 0.445 ± 0.050 mpy (Figura 88).

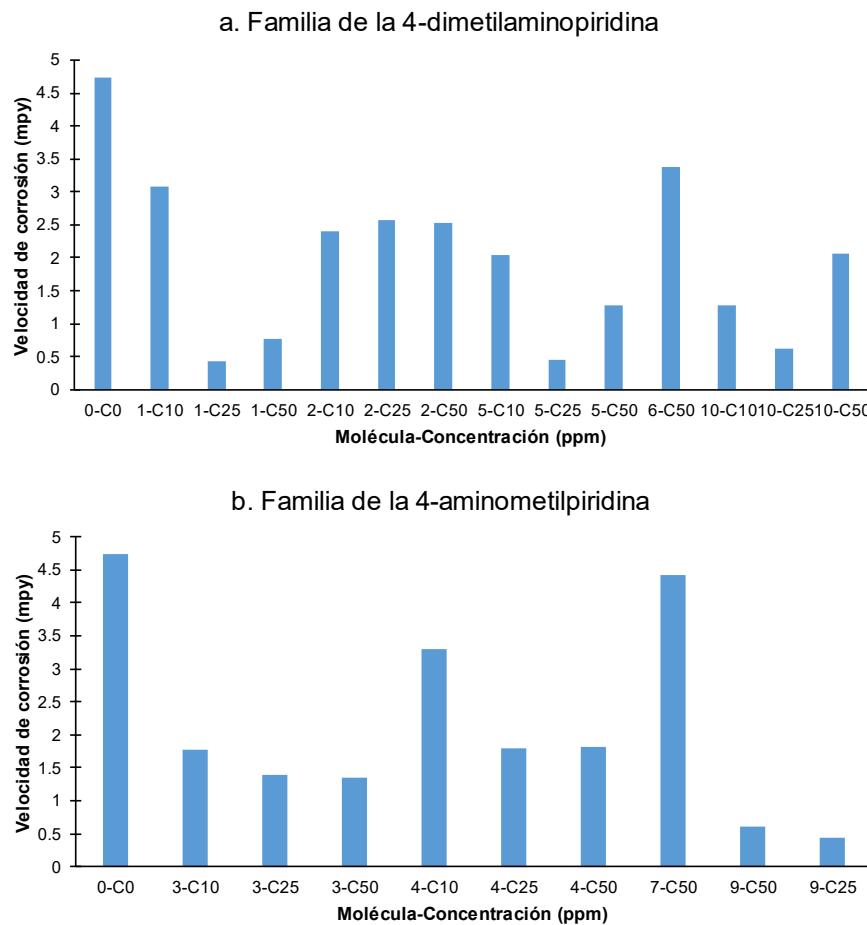


Figura 88. Velocidades de corrosión de los inhibidores de las dos familias; a. 4(dimetilamino)piridina y b. 4(aminometil)piridina.

También se observa en la Figura 88 que el mejor efecto de protección a la corrosión en la familia de la 4(aminometil)piridina es cuando se tiene una cadena de 18 carbonos con 0.432 ± 0.479 mpy.

Con base en los fundamentos químicos, las estructuras de 4-dimetilamino piridina (I) el sustituyente $-N(CH_3)_2$ es un grupo electrodonador fuerte que desestabiliza el anillo aromático y en el caso de la 4-aminometil piridina (II) el sustituyente $-CH_2-NH_2$ es un electrodonador moderado generando estabilidad baja al anillo piridínico; al generar los inhibidores de corrosión con las cadenas hidrocarbonadas en la posición 1 del anillo, toda la molécula está dentro del plano estructural pero la cadena apolar no forma parte del sistema pi. Por esta razón se espera que las estructuras químicas

con 4-dimetilamino piridina sean más eficientes que las formadas con 4-aminometil piridina.

El efecto inhibidor de ambas familias de aminas aromáticas evaluadas se puede llevar a cabo por varios mecanismos; entre los cuales sobresale la formación de películas del inhibidor en la superficie metálica, generado por la transferencia de carga parcial con el material metálico, impidiendo las reacciones de disolución electroquímica del metal, modificando las características de la superficie metálica, reduciendo así su factibilidad al ataque de la corrosión tal y como menciona Schweitzer (2010) en el mecanismo de pasivación del inhibidor.

La diferencia de eficiencias entre ambas familias de aminas aromáticas tiene que ver con los parámetros estructurales y electrónicos, tales como el tipo del grupo funcional, estérico (efecto de orientación), y los efectos electrónicos, los cuales son generalmente responsables de la eficiencia de inhibición de cualquier inhibidor. Ambas familias orientan las aminas aromáticas sobre la superficie de metal; en general el anillo de la piridina tiene el par electrónico solitario en un orbital con más carácter S en donde los electrones están más retenidos; sin embargo, la 4(dimetilamino)piridina y la 4(aminometil)piridina cuentan con sustituyentes amínicos en la posición 4, cambiando la estabilidad del anillo aromático, entonces se espera que la interacción con el metal ocurra con el nitrógeno del sustituyente.

Se espera que las colas hidrocarbonadas de la molécula se orientan lejos de la interfaz metálica hacia la solución proporcionando una protección adicional mediante la formación de un arreglo de colas hidrocarbonadas hidrófobas situadas en forma adyacente al grupo amino, para el presente caso de estudio los largos de cadenas con mayores eficiencias son las de mayor longitud de 18, 14 y 12 carbonos. Esta red hidrófoba sirve para mantener lejos de la superficie del metal a las moléculas de agua y especies iónicas agresivas, lo cual se puede explicar gráficamente como se muestra en la Figura 89.

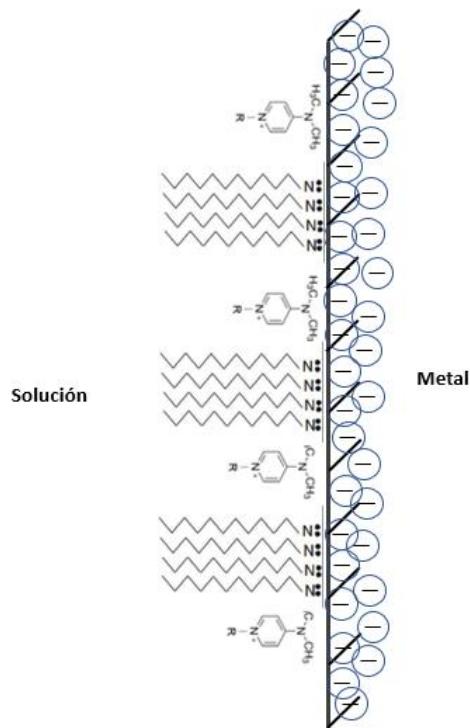


Figura 89. Interacción de las moléculas inhibidoras con el sustrato metálico y la solución.

7.6. Caracterización detallada de inhibidores con mayor eficiencia.

Se seleccionaron las moléculas que presentaron mejor desempeño con la aplicación del Método de Prueba de la Rueda (**Wheel Test**) bajo los criterios de la Norma **NACE 1D182**, lo anterior para realizarle las pruebas de análisis químico cualitativo y cuantitativo elemental, cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas y la evaluación electroquímica. Las moléculas seleccionadas por su mayor eficiencia se muestran en la Tabla 39.

Tabla 39. Moléculas seleccionadas mediante el Método de Prueba de la Rueda.

No.	Anillo aromático	Largo de cadena	%Eficiencia	Concentración
1		18	90.80	25 ppm
5	4(dimetilamino) piridina	14	90.58	25 ppm
10		12	86.86	25 ppm
9	4(aminometil) piridina	18	87.26	50 ppm

7.6.1. Análisis elemental.

En la Tabla 40 se muestran los resultados analíticos obtenidos del analizador elemental de las 4 muestras rotuladas como 1, 5, 9 y 10, correspondientes a las moléculas con características inhibidoras de corrosión. Con esta prueba se cuantificó el contenido porcentual (en peso) de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno.

Tabla 40. Resultados del Análisis Elemental de las 4 moléculas.

Elemento	Molécula 1		Molécula 5		Molécula 9		Molécula 10	
	Cantidad	PM (gr/mol)	Cantidad	PM (gr/mol)	Cantidad	PM (gr/mol)	Cantidad	PM (gr/mol)
Carbono	25	300	21	252	19	228	13	156
Hidrógeno	43	43	35	35	31	31	19	19
Nitrógeno	2	28	2	28	2	28	2	28
	371		315		287		203	
AE	%	Relación %	%	Relación %	%	Relación %	%	Relación %
C	69.71	80.86	68.43	80.00	65.64	79.44	63.40	76.85
H	10.04	11.59	9.19	11.11	5.82	10.80	5.84	9.36
N	13.27	7.55	17.93	8.89	20.00	9.76	19.32	13.79
	94.56	100.00	96.88	100.00	98.12	100.00	95.526	100.00

El elemento con mayor cantidad en cada una de las muestras corresponde al carbono, con 69.71, 68.43, 65.64 y 63.40 % para las moléculas 1, 5, 9 y 10 respectivamente, lo cual es esperado, ya que este elemento ocupa los mayores pesos moleculares por las cadenas de hidrocaburos presentes; sin embargo, todas las relaciones de porcentaje están por debajo de lo esperado con 80.86, 80.00, 79.44 y 63.40 % respectivamente, lo cual indica que existen pérdidas por la pirólisis de las muestras. Mientras que el contenido de hidrógeno fue 10.04, 9.19, 5.82 y 5.84 % para cada una de las moléculas, de las cuales las estructuras orgánicas 1 y 5 tienen un contenido muy cercano a la relación esperada con 11.59 y 11.11 %; sin embargo, la 9 y 10 presentan mayores pérdidas ya que se alejan de la relación esperada con 10.80 y 9.36 %, siendo estos últimos los más volatilizados. Por su parte el nitrógeno con contenidos de 13.27, 17.93, 20.00 y 19.32 %, es el elemento que mayores pérdidas de peso presenta con aproximadamente el 50% de diferencia

en cada uno los casos con relaciones de 7.55, 8.89, 9.76 y 13.79 % respectivamente.

7.6.2. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Para la molécula 1 se obtuvieron 2 señales (Figura 90), la primera de ellas en un tiempo de retención de 9.60 minutos, la cual corresponde a la 4(dimetilamino)piridina; la segunda señal, se registró con un tiempo de retención de 16.84 minutos y muestra que se trata de Cloroctadecano, tal como se muestra en la Tabla 41, en donde ambas son materias primas utilizadas en las reacciones de síntesis orgánica. Dado que la temperatura de inyección es de 180°C, es probable que la molécula esperada haya sido evaporada, por lo cual no se aprecia en el chromatograma.

Tabla 41. Resumen del chromatograma de la 4 molécula

Número de pico	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Relación A/H	Concentración (%)	Identificación del compuesto
1	9.60	9944112	3875772	2.57	42.15	4-Pyridinamine, N, N-dimethyl-
2	16.84	13650574	9243127	1.48	57.85	Octadecane, 1-chloro-

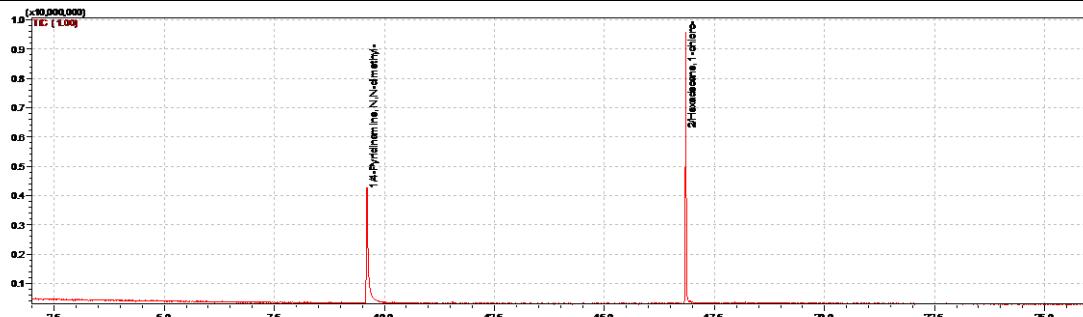


Figura 90. Cromatograma de la molécula 1

Para la molécula 5, presentada en la Figura 91, de igual manera se obtuvieron 2 señales, la primera de ellas en un tiempo de retención de 9.60 minutos, la cual se trata nuevamente de la 4(dimetilamino)piridina, lo que es esperado al tratarse de la misma familia aromática de las moléculas 1, 5 y 10; la segunda señal se registró con un tiempo de retención de 13.79 minutos identificado para el Clorotetradecano, tal como se muestra en la Tabla 42; es de resaltar que tratándose de moléculas de

la misma familia molecular pero con un peso molecular ligeramente menor, también guardan similitudes en cuanto al efecto evaporativo a la temperatura de inyección, por lo cual no se aprecia en el cromatograma.

Tabla 42. Resumen del cromatograma de la molécula 5

Número de pico	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Relación A/H	Concentración (%)	Identificación del compuesto
1	9.60	8638619	3340648	2.59	77.5	4-Pyridinamine, N, N-dimethyl-
2	13.79	2508044	1771370	1.42	22.5	Tetradecane, 1-chloro-

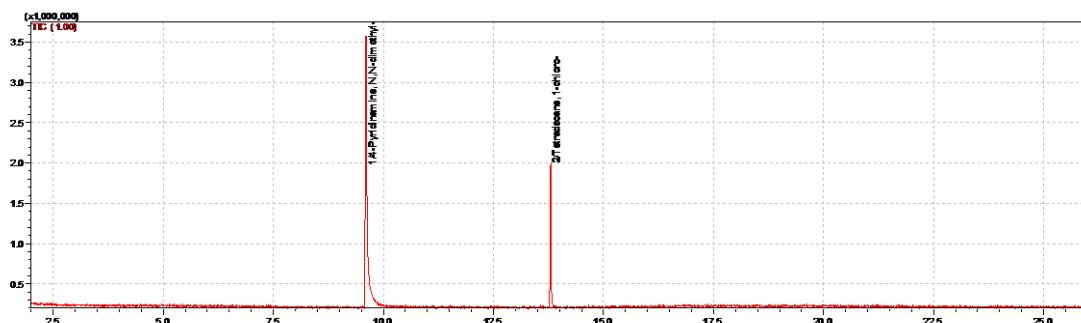


Figura 91.Cromatograma de la molécula 5

Por su parte la molécula 9 que aparece en la Figura 92 muestra una sola señal bien definida en el tiempo de retención 15.88, apreciándose un compuesto que ha sido identificado como 3-Pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone, tal como se muestra en la Tabla 43; sin embargo, se trata de una nueva molécula derivada de la 4aminometilpiridina que no se volatilizó a la temperatura de inyección de la prueba, por lo tanto, se trata la molécula esperada en la síntesis orgánica. No se observan picos propios de las materias primas, debido a que estas reaccionaron correctamente dando paso a una nueva estructura orgánica.

Tabla 43. Resumen del cromatograma de la molécula 9

Número de pico	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Relación A/H	Concentración (%)	Identificación del compuesto
1	15.88	1584654	574976	2.76	100	3-Pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone

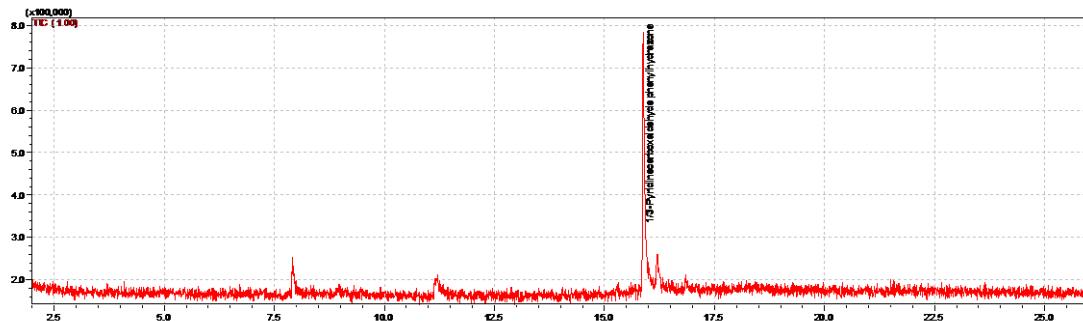


Figura 92. Cromatograma de la molécula 9

La molécula 10 mostrada en la Figura 93 que forma parte de la misma familia de aminas aromáticas de las moléculas 1 y 5, muestra comportamientos similares con dos señales, la primera en el tiempo de retención 7.88 el cual corresponde a residuos de la materia prima 4-Pyridinamine, N, N-dimethyl- y en el tiempo 15.87 aparece una señal de un compuesto identificado como 3-Pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone, mostrado en la Tabla 44, pero esta pertenece a una nueva molécula que no se volatilizó a la temperatura de inyección de la prueba y se considera que es la estructura esperada generada en las reacciones de síntesis orgánica. No se aparecen picos o señales indicativas de la presencia de la materia prima cloroctano.

Tabla 44. Resumen del cromatograma de la molécula 10

Número de pico	Tiempo de retención (min)	Área	Altura	Relación A/H	Concentración (%)	Identificación del compuesto
1	7.88	1071993	486375	2.20	20.85	4-Pyridinamine, N, N-dimethyl-
2	15.87	4069592	1542911	2.64	79.15	3-Pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone

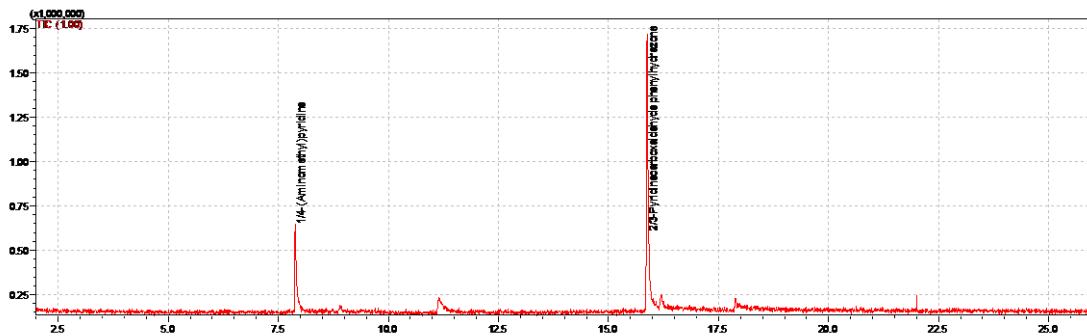


Figura 93. Cromatograma de la molécula 10

7.7. Prueba de eficiencia de la molécula seleccionada.

Adicionalmente, se seleccionaron las moléculas con mayor eficiencia de cada familia, identificadas como Molécula 1 y Molécula 9 que corresponden a la 4-dimetil aminopiridina con un largo de cadena de 18 carbonos, y la 4-aminometilpiridina con un largo de cadena de 18 carbonos respectivamente, para ser evaluadas con base en la Norma **ASTM D 2688** “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)” y la Norma **ASTM D-1384** “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”, con la finalidad de evaluar dicha molécula en diferentes condiciones de operación.

7.7.1. Velocidad de corrosión y porcentajes de eficiencia de inhibición de la corrosión.

En la Tabla 45 se muestran los resultados de velocidad de corrosión (mpy) y porcentaje de eficiencia obtenidos en los montajes de los diseños experimentales bajo Norma **ASTM D 2688** “Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)” basada en los criterios de la norma **NRF-005-PEMEX-2009**, aplicado a las Molécula 1 y 9 con características inhibidoras.

Tabla 45. Resultados de Velocidad de corrosión y eficiencia (Norma ASTM D 2688) de las Moléculas 1 y 9.

Electrolito	pH electrolito	Flujo	T (°C)	Acero	Tiempo de exposición (días)	Molécula inhibidora	Dosificación (ppm)	Vel. Corr. (mpy)	% Eficiencia
Agua sintética Tizón 232	6.28	1 m/s	Ambiente	SAE 1020	30	Blanco	0	23.18	
								20.62	N/A
								21.86	
						Molécula 1	25	0.12	99.42
								0.13	99.41
								0.13	99.41
					60	Molécula 9	25	0.13	99.41
								0.11	99.43
								0.11	99.43
						Blanco	0	20.55	
								21.21	N/A
								21.11	
						Molécula 1	25	0.04	99.63
								0.03	99.67
								0.03	99.67
						Molécula 9	25	0.04	99.63
								0.05	99.59
								0.03	99.67

Los resultados de velocidad de corrosión en los Blancos a 30 días de evaluación fueron de 21.89 ± 1.28 mpy y a 60 días de evaluación fueron de 20.96 ± 0.36 mpy, presentando comportamientos muy similares (Figura 94), de tal manera que prácticamente no existen cambios a pesar de los tiempos de exposición; para el caso en donde se dosificó a 25 ppm la Molécula 1, la velocidad de corrosión a 30 días de evaluación fue 0.13 ± 0.01 mpy y a 60 días de 0.03 ± 0.01 mpy. Por otra parte, para la Molécula 9 la velocidad de corrosión fue de 0.11 ± 0.02 mpy y 0.03 ± 0.01 mpy para los 30 y 60 días de exposición respectivamente.

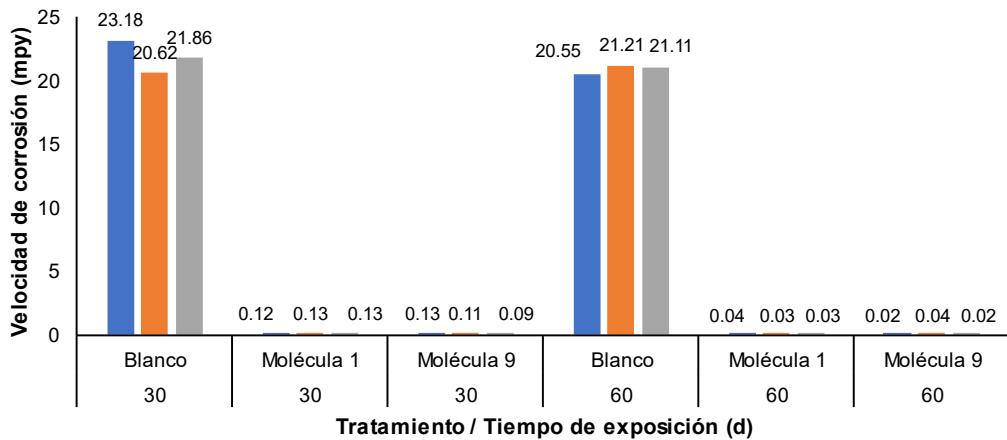


Figura 94. Velocidad de corrosión de la Molécula 1 y 9 sobre el acero SAE 1020.

Los porcentajes de eficiencia de la Molécula 1 fueron de 99.41 ± 0.01 a los 30 días y de 99.66 ± 0.02 a los 60 días (Figura 95), y para la Molécula 9 de 99.42 ± 0.01 y 99.63 ± 0.04 para 30 y 60 días respectivamente; lo anterior indica, para ambas moléculas, que a un tiempo más prolongado estas presentan ligeramente un mejor desempeño debido a la formación de películas que protegen la superficie metálica del acero SAE 1020 de bajo carbono, aunado a que la temperatura de experimentación es ambiental, la estructura molecular del inhibidor no sufre degradación. En ambos casos se alcanza la eficiencia del 90 % establecido por la **NRF-005-PEMEX-2009** como criterio de aceptación.

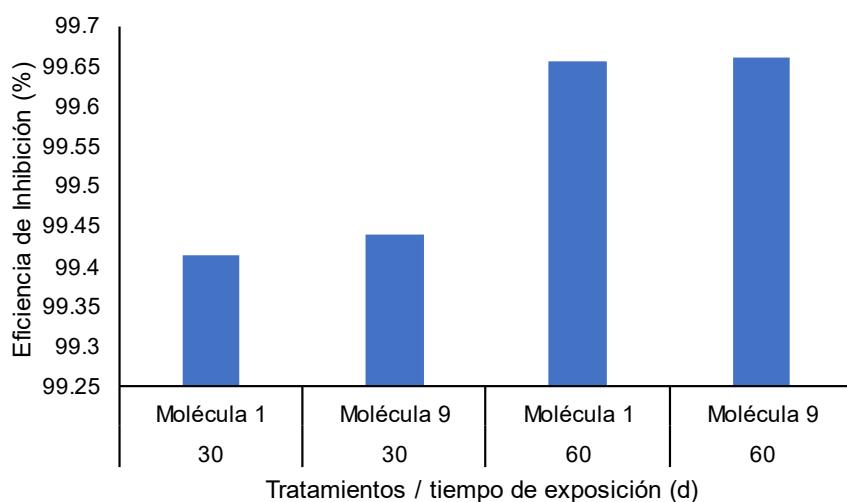


Figura 95. Eficiencia de inhibición de la Molécula 1 y 9 sobre el acero SAE 1020.

En la Tabla 46 se presentan las condiciones de evaluación y los resultados de las velocidades de corrosión para diversos metales sin tratamiento inhibidor (blancos) en comparación con el desempeño de las Moléculas 1 y 9 como inhibidores de corrosión a 25 ppm. También se incluye la eficiencia de inhibición, siguiendo el procedimiento especificado en la norma **ASTM D-1384** “Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware”, ambos. Los metales evaluados son acero AISI 304, acero SAE 1020, cobre C11000 y aluminio A11000.

Tabla 46. Resultados de Velocidad de corrosión y eficiencia (Norma ASTM D-1384)

Electrolito	pH electrolito	Flujo ml/min	Tiempo de exposición (h)	T (°C)	Acero	Molécula inhibidora	Dosificación (ppm)	Vel. Corr. (mpy)	% Eficiencia
Agua sintética Tizón 232	6.28	100 ± 10	366	88 ± 2	AISI 304	Blanco	0	0.09	
								0.09	N/A
								0.08	
						Molécula 1	25	0.09	0.00
								0.09	0.00
					SAE 1020	Blanco	0	0.08	-0.03
								0.09	0.00
						Molécula 9	25	0.09	0.00
								0.09	0.00
						Blanco	0	6.01	
								7.52	N/A
Cobre C11000	100 ± 10	366	88 ± 2	88 ± 2	A11000	Blanco	0	7.50	
								0.87	96.20
						Molécula 1	25	0.80	97.34
								0.86	96.18
						Molécula 9	25	0.83	96.80
								0.86	96.27
						Blanco	0	0.86	96.27
								0.47	
					C11000	Blanco	0	0.46	N/A
								0.45	
						Molécula 1	25	3.41	-535.39
								3.40	-533.71
								3.40	-533.71
Aluminio A11000	100 ± 10	366	88 ± 2	88 ± 2	A11000	Blanco	0	2.90	-449.71
								2.83	-437.95
						Molécula 9	25	2.92	-453.07
								161.42	
						Molécula 1	25	143.70	N/A
								160.56	
								54.47	59.95

Electrolito	pH electrolito	Flujo ml/min	Tiempo de exposición (h)	T (°C)	Acero	Molécula inhibidora	Dosificación (ppm)	Vel. Corr. (mpy)	% Eficiencia
								74.88	44.95
								69.90	48.34
								65.49	51.77
					Molécula 9		25	67.11	50.57
								60.35	55.56

En los resultados se observa que en el acero inoxidable AISI 304 tanto el blanco como las dos moléculas mostraron una velocidad de corrosión baja e idéntica de 0.09 mpy, por lo que el porcentaje de reducción es prácticamente nulo. Por lo anterior, se considera que las moléculas inhibidoras no causan efectos protectores, pero el medio no presenta el efecto corrosivo esperado; lo anterior se puede apreciar en la Figura 96.

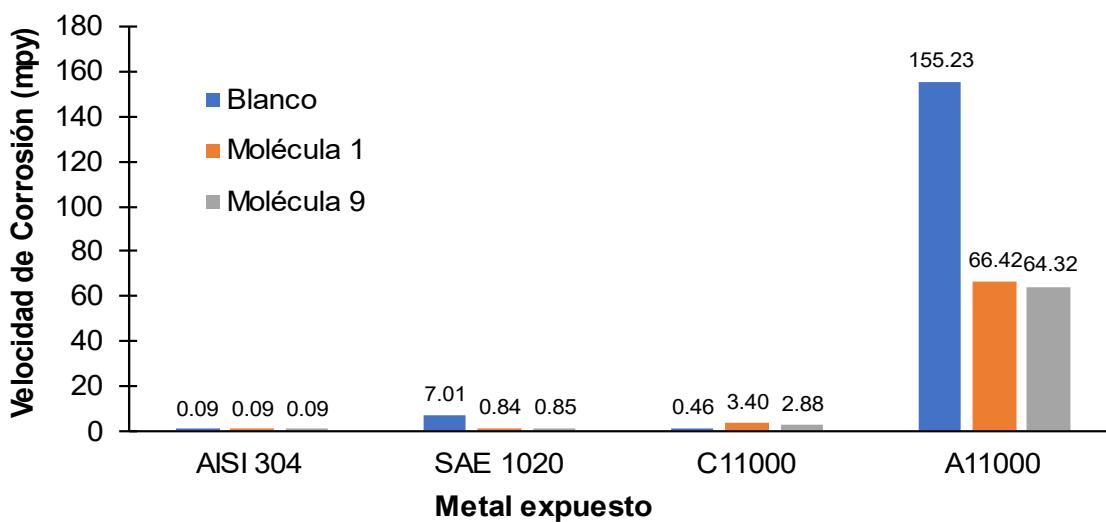


Figura 96. Velocidad de Corrosión de los Blancos y los tratamientos con la Molécula 1 y 9.

Por su parte, el cobre C11000 muestra diferencias significativas entre la evaluación del Blanco y la molécula No. 1 y 9 a 25 ppm, ya que presentan velocidades de corrosión de 0.46 ± 0.01 mpy, 3.40 ± 0.01 mpy y 2.88 ± 0.04 mpy respectivamente, lo cual, indica que las moléculas inhibidoras causaron mayor efecto de corrosión en la aleación de Cobre que el mismo Blanco; esto se puede observar en la Figura 96.

En el acero al carbono SAE 1020 el blanco presentó una corrosión considerablemente más alta (7.01 mpy) en comparación con la Molécula 1 (0.84 mpy) y la Molécula 9 (0.85 mpy), lo que indica una protección significativa al usar cualquiera de las moléculas, alcanzado el criterio de aceptación de más del 90 % de eficiencia establecido por la **NRF-005-PEMEX-2009**; tal como se muestra en la Figuras 97.

Con el cobre C1100, el blanco presentó una corrosión baja (0.46 mpy), mientras que la Molécula 1 y la Molécula 9 mostraron valores más altos, 3.40 mpy y 2.88 mpy respectivamente, lo que sugiere que estos compuestos aumentaron la velocidad de corrosión en este metal.

Con respecto al aluminio A11000, el blanco presentó la mayor velocidad de corrosión (155.23 mpy), mientras que las moléculas redujeron significativamente la corrosión: Molécula 1 a 66.42 mpy y Molécula 9 a 64.32 mpy.

En general, las moléculas 1 y 9 parecen ofrecer una protección eficaz en algunos metales como el SAE 1020 y el aluminio, pero aumentan la corrosión en el cobre (C11000).

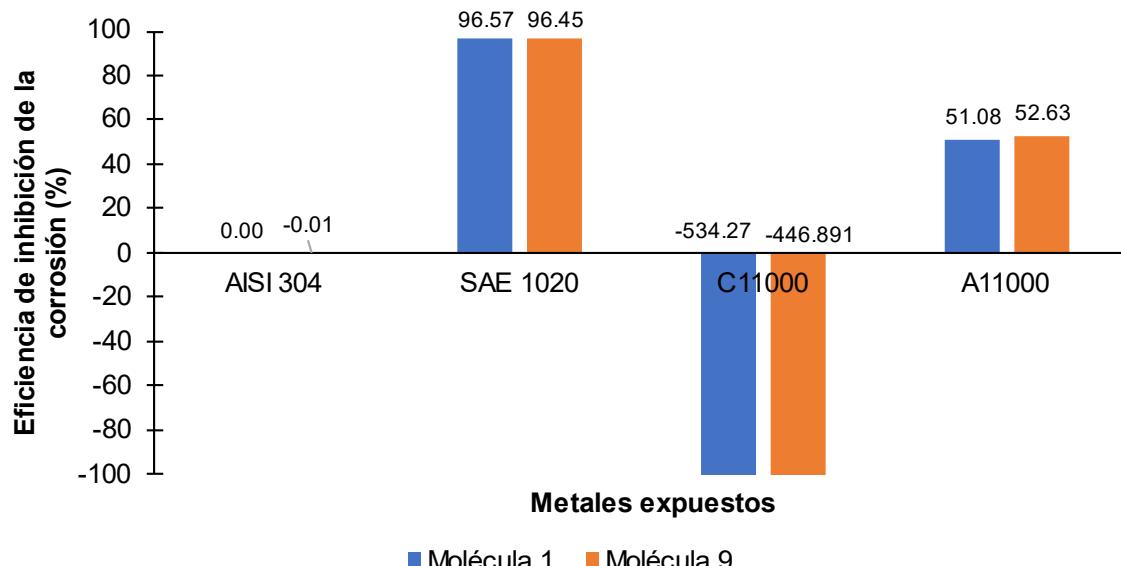


Figura 97. Porcentajes de eficiencia de la Molécula 1 y 9 en los diferentes metales de prueba.

NOTA: Se recortó la barra del cobre C11000, por cuestiones de apreciación gráfica.

La disminución en la eficiencia de inhibición de la corrosión que ocurre cuando se supera cierta concentración, como se mostró particularmente en las moléculas de la Tabla 32, puede explicarse debido a que, al añadir un inhibidor a una solución corrosiva, este puede formar una capa protectora sobre la superficie del metal; esta capa actúa como una barrera, reduciendo significativamente la tasa de corrosión y, por ende, incrementando la eficiencia en el proceso anticorrosivo como pasó con el acero SAE 1020 y Aluminio A11000. A concentraciones más bajas de inhibidor, esta capa puede ser adecuada para proteger el metal de manera efectiva, lo que resulta en un aumento de la eficiencia de inhibición de la corrosión como sucedió con los inhibidores a 25 ppm. Sin embargo, a concentraciones más altas del inhibidor, es posible que se formen capas excesivamente gruesas o que se produzca una adsorción excesiva del inhibidor sobre la superficie del metal, situación que se pudo presentar a una concentración de 50 ppm. Esto podría obstaculizar la transferencia de electrones asociada con la corrosión, lo que podría conducir a una disminución en la densidad de corriente de corrosión tal y como resultó en el estudio de Zomorodian, Regea-ne & Al-Tabbaa (2021). En este punto, la capa protectora puede ser demasiado densa o no permitir la transferencia adecuada de especies corrosivas, lo que resulta en una menor eficiencia de inhibición de la corrosión.

La explicación de por qué la eficiencia de inhibición no solo disminuye, sino que también la velocidad de corrosión aumenta en presencia del inhibidor en el cobre, se puede atribuir a las siguientes razones: los compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos amino (-NH₂, -NHR, -NR₂) son bases débiles y pueden actuar como nucleófilos, reaccionando con diferentes metales (Montalvo et al. 2013). El cobre en sí, no presenta altas tasas de corrosión debido a que forma una capa lentamente, conocida como pátina de óxido (cuprita) o carbonato de cobre, que lo protege de los agentes corrosivos (Cano et al. 2004).

En este contexto, las aminas pueden reaccionar con iones de cobre (Cu²⁺) en la superficie del metal, formando complejos de amina-cobre solubles en agua, o no permitir que se forme uniformemente la capa de pátina, lo que puede dejar expuesto al metal a los procesos corrosivos. Este proceso puede aumentar la solubilidad del

cobre, facilitando su lixiviación de la pared de la tubería. Además, en presencia de oxígeno y agua, el cobre puede oxidarse a Cu^{2+} , y las aminas pueden estabilizar estos iones de Cu^{2+} , promoviendo su disolución.

En el diseño experimental del aluminio A11000, la evaluación del Blanco muestra velocidades de corrosión de 155.23 ± 9.99 mpy, no obstante, la evaluación de la molécula No. 1 a 25 ppm mostró una mejoría sustancial de las velocidades de corrosión al registrar 66.42 ± 10.64 mpy y eficiencias de 51.08 ± 7.87 %, sin embargo, no se alcanzó el criterio de aceptación del 90 % de eficiencia establecido por la **NRF-005-PEMEX-2009**, es importante considerar que este criterio aplica para aleaciones de acero al carbono. Para la Molécula 9, el aluminio A 11000 presentó una velocidad de corrosión de 64.32 ± 3.53 mpy con una eficiencia de 52.63 ± 2.60 %, mostrando un comportamiento similar a la Molécula 1.

7.8. Propiedades electroquímicas del inhibidor de corrosión bajo flujo laminar a 40 °C.

7.8.1. Propiedades electroquímicas del inhibidor

Para esta fase de la evaluación solo se consideró el estudio de la Molécula 9, (mayor eficiencia (temperatura de fusión mayor la 9 que la 1). En la Figura 90a, los cambios en la corriente de corrosión de la región anódica debido a la presencia del inhibidor, indican que la formación de la capa de pasivación se vio afectada (hasta 5 ppm). Para concentraciones >10 ppm de inhibidor en el electrolito no se detectó la capa de pasivación.

Los gráficos de polarización potenciodinámica de la Figura 98a se utilizaron para determinar los parámetros de corrosión del acero dulce expuesto a una solución salina saturada de H_2S con y sin inhibidor. Los datos de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidad de corrosión se resumieron en la Tabla 47. Hay una disminución en E_{corr} , I_{corr} y velocidad de corrosión con el aumento de la concentración de inhibidor. Para una concentración de 100 ppm, la I_{corr} disminuyó de $352 \pm 0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (sin inhibidor) a $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y la velocidad de corrosión disminuyó de 4,08 a 4.64×10^{-4} mm/año. Además, la

eficiencia del inhibidor se calculó mediante la Ecuación 1 (Al-Moubaraki y Obot, 2021).

$$\eta = \frac{I_{corr} - I_{corr}^0}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde I_{corr} es la corriente de corrosión sin el inhibidor e I_{corr}^0 es la corriente de corrosión con el inhibidor.

La Figura 98b muestra el efecto de la concentración sobre las curvas de polarización anódica y catódica para el acero AISI 1018. En las curvas de polarización de la muestra sin inhibidor (0 ppm), se puede observar que la región anódica está controlada por el proceso de activación mientras que la región catódica está gobernada por la difusión.

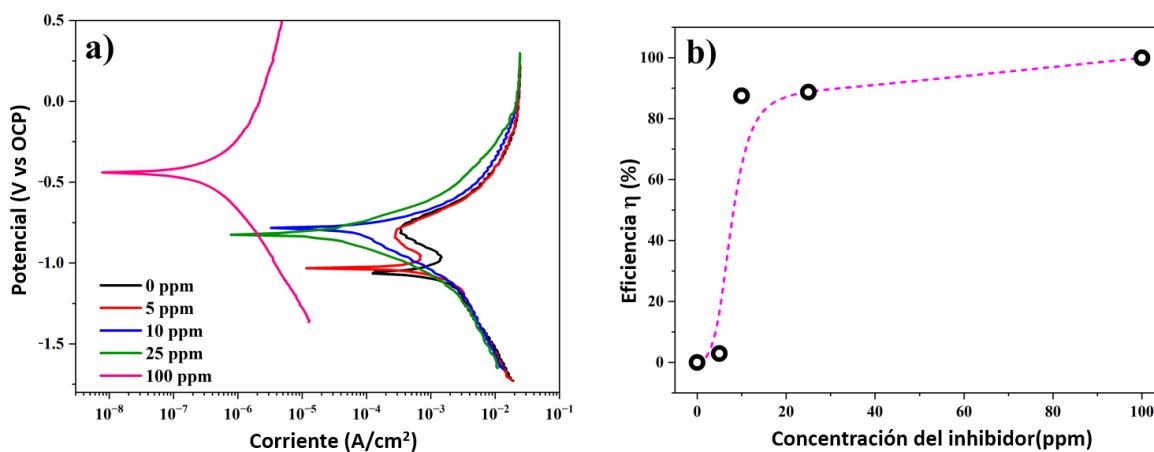


Figura 98. a) Curva de polarización potenciodinámica. **b)** Curva de eficiencia del inhibidor (Molécula 9).

Además, el aumento y la disminución de la corriente de corrosión en la región anódica revelan la formación de una capa de pasivación. Se ha reportado que la capa de pasivación en el electrodo de trabajo causa la formación de una capa de sulfuro de hierro (FeS), debido a la interacción de las superficies de acero con el H₂S de soluciones amargas y se describe mediante la siguiente ecuación (Ecuación 2) (Umoren et al., 2020; Azghandi et al., 2012):



De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 47, 100 ppm de inhibidor en el electrolito logra una eficiencia del 99.98% como inhibidor de corrosión por H₂S. Por otro lado, la Figura 99b revela que el inhibidor muestra un comportamiento exponencial con esto se puede argumentar que después de una concentración de 10 ppm de inhibidor, el aumento en la eficiencia no fue significativo.

Tabla 47. Parámetros de polarización para muestras de acero sumergidas en el electrolito salino H₂S (303 K) vs concentración de inhibidor.

Concentración del inhibidor ppm	Potencial de Corrosión (E _{corr}) V	Corriente de corrosión (I _{corr}) μA/cm ²	Velocidad de corrosión mm/year	Eficiencia η %
0	-1.0593	352.0	4.08	0
5	-1.0280	341.8	3.96	2.94
10	-0.8166	43.8	0.51	87.50
25	-0.8008	39.8	0.46	88.72
100	-0.4528	0.04	4.64 x 10 ⁻⁴	99.98

Los espectros de impedancia del acero dulce de bajo carbono con y sin inhibidor se muestran en la Figura 99. Los diagramas de Nyquist y Bode (Figura 99a y 99b) muestran la influencia del contenido de inhibidor en la corrosión de la superficie del acero.

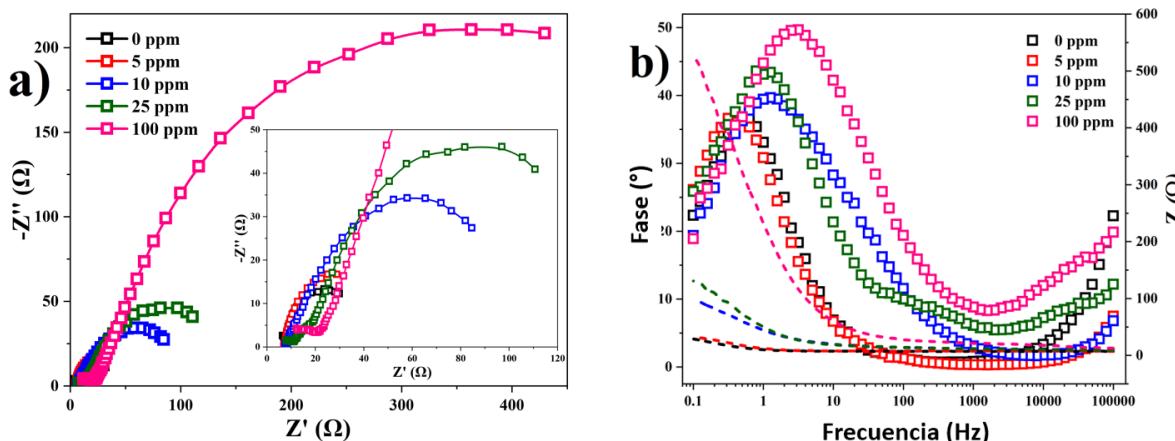


Figura 99. a) Diagrama de Nyquist. b) Diagrama de Bode (ángulo de fase - impedancia) de probetas de acero sumergidas en el electrolito salino H₂S a 313 K con y sin inhibidor.

La forma de los espectros en los diagramas de Nyquist es muy similar en los experimentos con y sin inhibidor, sin embargo, a medida que aumenta el contenido de inhibidor, aumenta el ancho del semicírculo (Figura 99a). Además, en el caso del diagrama de Bode en formato de ángulo de fase (cuadrado), se observó un ángulo de fase más alto con el aumento de la cantidad de inhibidor en el electrolito (Figura 99b). Los estudios mostraron que el ángulo de fase más alto está asociado con la reducción en la interacción entre los procesos de difusión de Fe e hidrógeno, debido a la formación de una película de inhibidor más protectora (Rivera-Grau, et al., 2012). Sin embargo, en el gráfico de Bode donde la impedancia es una función de la frecuencia (líneas punteadas) se puede observar que, a mayor contenido de inhibidor, mayor es la frecuencia requerida, esto se puede interpretar como una mayor resistencia a la transferencia de carga.

Los circuitos equivalentes propuestos para ajustar los diagramas de impedancia experimentales bajo condiciones dinámicas se muestran en la Figura 100a. Para los diagramas de impedancia sin inhibidor, se propone un circuito equivalente que consiste en una resistencia R_s conectada en serie a un elemento de fase constante (Q_{dl}) paralelo a una resistencia (R_{ct}) que está conectada en serie a un elemento de impedancia tipo Warburg (W). Donde R_s corresponde a la resistencia del electrolito a la corriente, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz entre el electrolito y la superficie del acero, los elementos de fase constante Q_{dl} que están asociados con la doble capa formada entre la interfaz del electrolito y la superficie del acero y finalmente un elemento de impedancia tipo Warburg (W) relacionado con la difusión de hidrógeno en la superficie del acero.

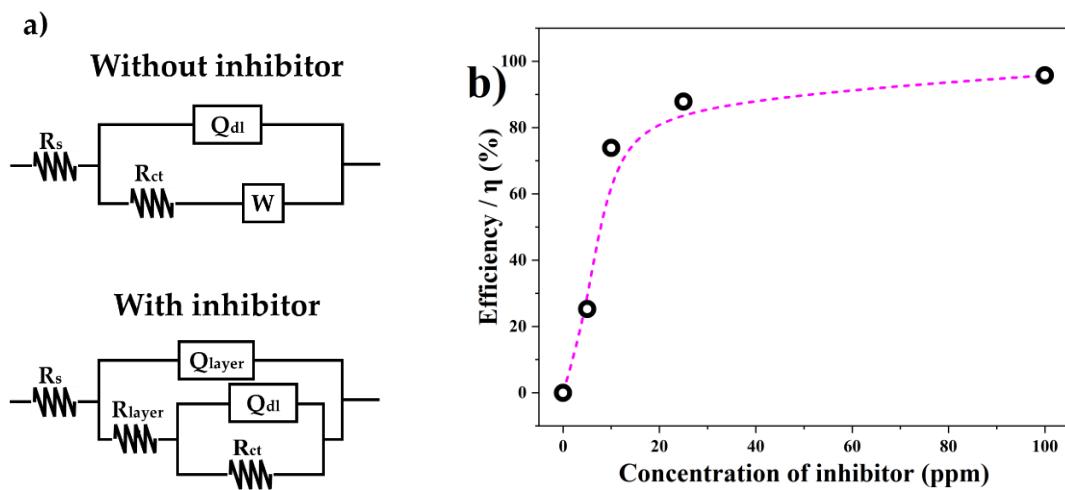


Figura 100.(a) Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros EIS obtenidos sin y con el inhibidor. **b)** Curva de eficiencia del inhibidor vs concentración del inhibidor en electrolito salino amargo de acero dulce AISI 1018 a 313 K.

Esta disposición de circuito equivalente es típica de los procesos de corrosión del acero en soluciones de NaCl (30 g/L) y H₂S (100-2250 ppm), que involucran procesos de difusión y formación de sulfuro de hierro (Ayagou et al. 2018). Para los gráficos de impedancia con inhibidor, se propone un circuito equivalente que consiste en una resistencia R_s conectada en serie a un elemento de fase constante (Q_{layer}) paralelo a una resistencia (R_{layer}) conectada en serie a un elemento de fase constante (Q_{dl}) que es paralelo a una resistencia (R_{ct}). Donde R_s corresponde a la resistencia del electrolito a la corriente, R_{layer} es la resistencia de la capa de inhibidor a la corriente, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga entre el inhibidor y la superficie del acero, los elementos de fase constante Q_{layer} y Q_{dl} están asociados con la capa formada por el inhibidor sobre la superficie del acero y la doble capa formada entre la interfaz del inhibidor y la superficie del acero, respectivamente (Azghandi et al. 2012). Este circuito ha sido propuesto para ajustarse al mecanismo de corrosión en el ambiente agrio alcalino (Sosa et al. 2002, Galicia y González, 2005). Por lo tanto, se podría asumir que la adición del inhibidor en el electrolito promueve un ambiente alcalino. Los valores de resistencia del electrolito (R_s), la resistencia de la capa de inhibidor en la superficie del acero (R_{layer}) y la resistencia de transferencia de carga en la doble capa (R_{ct}) se resumen en la Tabla 48. Se

puede observar que la R_s del electrolito fue de 6,7 - 7,8 Ω, la resistencia de la doble capa entre el electrolito y la superficie del acero fue de 31,2 Ω. Sin embargo, en las muestras con inhibidor, la capa de inhibidor mostró una R_{layer} que aumenta de 0,98 a 14,6 Ω con el aumento de la concentración de 5 a 100 ppm de inhibidor. Algunos autores han observado que el aumento en el valor de R_{layer} está asociado con el espesor de la capa de inhibidor (Galicia y González, 2005). Por otro lado, la R_{ct} en la doble capa aumenta de 31,2 Ω sin inhibidor a 724 Ω en las muestras con 100 ppm de inhibidor. Esto demuestra que el inhibidor reduce la transferencia de electrones entre el electrolito y la superficie del acero, lo que reduce la tasa de corrosión del acero. Los valores de R_{layer} y R_{ct} se sumaron para obtener la resistencia total (R) del inhibidor y la eficiencia de corrosión del inhibidor de corrosión salina ácida se calculó utilizando la ecuación 4 (Azghandi et al. 2012, Noor, 2009).

$$\eta = \frac{R - R^0}{R} \times 100$$

Donde η es la eficiencia, R y R^0 son la resistencia total con y sin el inhibidor, respectivamente. Los valores de eficiencia se resumieron en la Tabla 48 y se graficaron en la Figura 100b. Se puede observar que la eficiencia de corrosión del inhibidor obtenida por la I_{corr} (Figura 98b) y por R_{ct} (Figura 100b) muestran el mismo comportamiento (curva exponencial), sin embargo, con los resultados de impedancia se obtuvo un mejor ajuste a la curva exponencial. El punto de inflexión de la curva de eficiencia de corrosión se observó cerca de 20 ppm de inhibidor, después de esta concentración no hubo cambios significativos en la eficiencia del inhibidor. La eficiencia máxima (95,77 %) se alcanzó a una concentración de 100 ppm de inhibidor.

Tabla 48. Parámetros de espectroscopia de impedancia electroquímica para muestras de acero sumergidas en el electrolito salino amargo (40 °C incorporando el inhibidor en diferentes concentraciones.

Muestra Unidades	R_s Ω	R_{layer} Ω	R_{ct} Ω	Eficiencia / η %
Blanco	7.6	---	31.2	0
5 ppm	7.2	0.98	39.8	25.26
10 ppm	7.8	1.95	118.4	73.86

25 ppm	6.7	3.67	253.3	87.85
100 ppm	7.8	14.6	724.0	95.77

7.8.2. Caracterización de la superficie cilíndrica de acero dulce después de ensayos electroquímicos.

La superficie de la muestra cilíndrica de acero, con y sin inhibidor, se caracterizó por FTIR como se muestra en la Figura 101a. En la superficie de la muestra de acero sin inhibidor, no se detectó la presencia de ningún compuesto, sin embargo, en la muestra de acero con 100 ppm de inhibidor, se observaron bandas C-H, C-N y OH en el espectro FTIR. Aunque el espectro FTIR fue diferente del espectro del inhibidor (antes y después del ensayo electroquímico), se pueden identificar algunos grupos funcionales con ligeros cambios, como C-H (2984 y 2904 cm^{-1}), OH (3663 cm^{-1}) y C-N (1072 cm^{-1}) (Fereshteh et al. 2012, Lan, Bai y Wang, 2018). Estos cambios han sido estudiados por otros investigadores en la literatura y sugieren que podrían ser causados por la formación de una capa de inhibidor que cubre la superficie del metal (Lan, Bai y Wang, 2018).

Algunos autores reportan que el par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno puede ser donado a los orbitales d vacantes en los átomos de hierro (Fe) para formar enlaces covalentes coordinados entre los inhibidores y la superficie del metal (Wen et al. 2018). Por lo tanto, con esta información, se construyó un diagrama de cómo el inhibidor interactúa con el acero y el electrolito, donde el grupo amino de la molécula está conectado a la superficie del metal y la cadena alifática está expuesta al electrolito (Figura 101b).

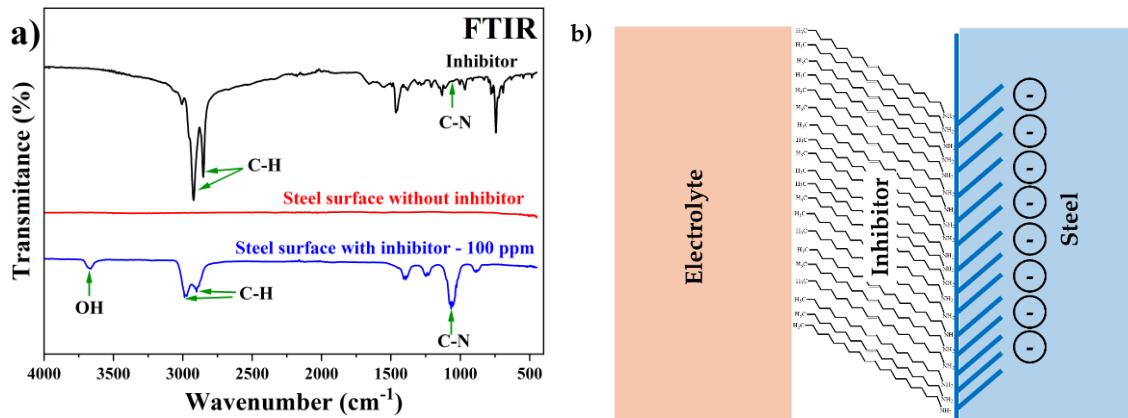


Figura 101. a) Espectro FTIR de superficies de acero con y sin inhibidor después de pruebas electroquímicas. b) Diagrama de la interacción entre el inhibidor con la superficie del acero y el electrolito.

Además, se examinó mediante microscopía electrónica de barrido la morfología superficial de las muestras de acero dulce de bajo carbono (AISI 1018) expuestas y no expuestas (blanco) a soluciones de electrolito salino agrio inhibido (100 ppm) y no inhibido (0 ppm) a 313 K (Figura 102). La superficie del acero dulce no expuesto al electrolito salino amargo presentó marcas del proceso de maquinado (rayaduras) debido al lijado del tratamiento de pulido y no mostró áreas corroídas (Figura 102a). Sin embargo, la muestra expuesta al electrolito salino amargo sin inhibidor mostró áreas de corrosión severa y picaduras de corrosión en condiciones hidrodinámicas, además, no se observan las rayaduras causadas por el pulido, esto podría interpretarse como desgaste superficial debido a los procesos de electropulido (Figura 102b). Mientras que, en el caso de la superficie de acero dulce expuesta al electrolito inhibidor, no se observaron ataques de corrosión ni picaduras, la superficie de la muestra no cambió y mostró la misma morfología que el blanco (Figura 102c). La superficie del acero observada en las micrografías (Figura 102) y los resultados de las pruebas FTIR y electroquímicas (Figuras 98, 99 y 100), muestran los mismos resultados.

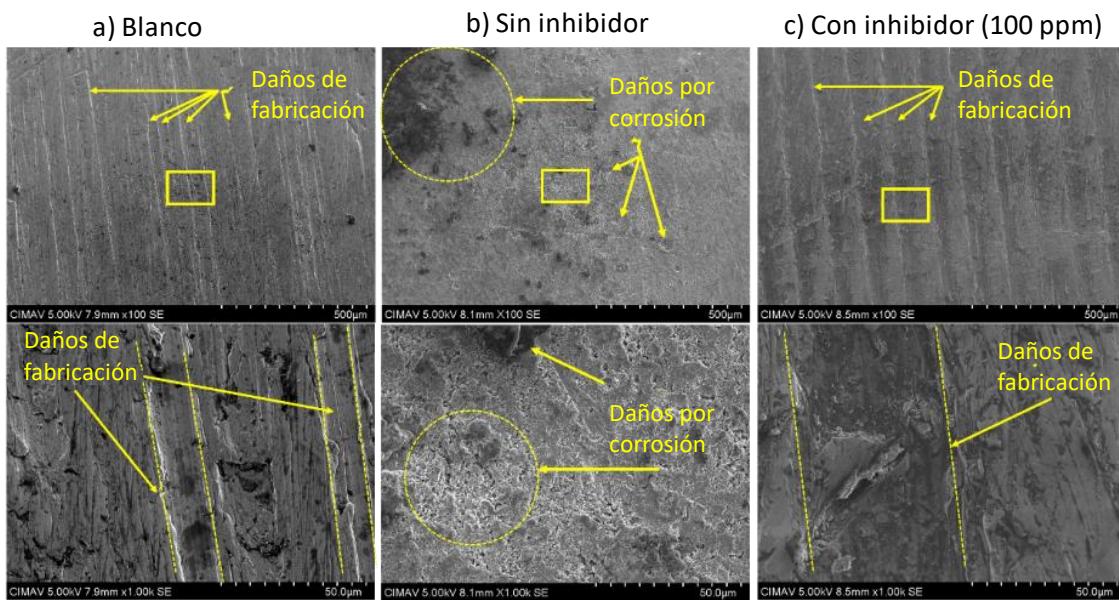


Figura 102. Micrografías SEM de muestras a) no expuestas a electrolito salino agrio (blanco), b) expuestas a electrolito salino agrio no inhibido (0 ppm) y c) expuestas a electrolito salino agrio inhibido (100 ppm).

8. Discusión

El estudio se enfocó en la síntesis y caracterización de nuevas moléculas derivadas de aminas aromáticas como inhibidores de corrosión para oleoductos operando a temperaturas de hasta 110 °C. Este enfoque responde a la problemática persistente de la corrosión en sistemas de transporte de hidrocarburos, especialmente bajo condiciones de alta temperatura, donde muchos inhibidores comerciales pierden eficacia.

Con respecto a la estabilidad de las moléculas sintetizadas, los resultados del análisis termogravimétrico indicaron que la pérdida inicial de peso en cada una de las muestras ocurrió entre los 90 y 110 °C, lo cual se debe a la pérdida de componentes volátiles en el material, principalmente de disolventes residuales y de humedad. Una manera de eliminar esta pérdida es dar mayor tiempo de secado o bien cambiar la metodología de secado a las muestras después de realizar las reacciones de síntesis, con la finalidad de evitar interferencias con otros ensayos. El compuesto con mejor estabilidad de ambos grupos a 110°C es la molécula de 18 carbonos, sintetizado a partir de la 4(dimetilamino) piridina; siendo esta la estructura

de mayor peso molecular, tal y como menciona (Tazouti et al. 2021). Aunque presenta la temperatura de fusión más baja (290 °C), el arreglo cristalino que presenta contribuye a la estabilidad de los enlaces y de los grupos funcionales ante el incremento de temperatura por debajo de su punto de fusión.

Por encima de los 110°C, la molécula 2 es la que alcanza el 50% de pérdida de masa a la temperatura más elevada (340°C) de ambos grupos, que corresponde a la 4(dimetilamino) piridina con 1-bromobutano.

Durante las reacciones de síntesis orgánicas se obtuvieron como resultado productos cristalinos con deformaciones muy marcadas correspondientes a la temperatura de transición vítrea T_g, temperatura de cristalización T_c y temperatura de fusión T_f; lo cual es consistente con las curvas DSC típicas de moléculas semicristalinas que presentan cada una de ellas, con excepción de las identificadas como 1 y 3, que corresponden a la 4(dimetilamino) piridina con 1-cloroctadecano y 4(aminometil) piridina más 1-cloroctadecano. Al hablar de cristalinidad de las moléculas se enfatiza en que presentan un ordenamiento de la estructura molecular en regiones compactamente acomodadas y por otra parte regiones amorfas donde las cadenas se encuentran en un arreglo molecular aleatorio es decir en un completo desorden. Por consecuencia las propiedades físicas y mecánicas de las moléculas se verán afectadas considerablemente por las condiciones de proceso durante su aplicación como inhibidor de corrosión, derivado de esto, es importante someterlas a ensayos en diferentes perfiles de temperaturas en tiempos prolongados para evaluar su comportamiento.

Los valores de temperatura de fusión para cada una de las muestras son elevados y fluctúan entre los 275 y 600°C; sin embargo, los valores de masa a esas temperaturas son únicamente del 0.56 al 14.45%, con lo cual es prácticamente nula la presencia de ellas. Lo anterior es importante, debido a que dichas temperaturas de fusión no tienen similitud con las temperaturas de las propiedades fisicoquímicas térmicas de las materias primas (aminas aromáticas y halogenuros de alquilo de diferentes largos de cadena) como son el Punto de Ebullición, Punto de Fusión,

Punto de Inflamación y Punto de Autoignición, siendo las Tf de cada muestra evaluada superiores, permitiendo señalar que se trata de moléculas nuevas.

Se aprecian tres tipos de curvas TGA, con las cuales se evidencia la descomposición de las muestras en un proceso simple para aquellas donde aparentemente se cuenta con una molécula con características térmicas propias, distintas a las materias primas, descomposición multietapa con productos intermedios estables e inestables, en donde se aprecia que existe la presencia de diferentes productos que sufren descomposición térmica que coinciden con los puntos de ebullición e inflamación de las materias primas.

En cuanto a la eficiencia de las 12 moléculas sintetizadas, como resultado de combinaciones de 4(dimetilamino)piridina y 4(aminometil)piridina con diferentes hidrocarburos halogenados, reveló variaciones significativas en su eficacia como inhibidores de corrosión. Es particularmente destacable que las moléculas 1, 5, 9 y 10 mostraron las mayores eficiencias, con la molécula 1 alcanzando un 96.6% de inhibición en acero SAE 1020, lo que es satisfactorio según los criterios de PEMEX. Este resultado es significativo debido a que demuestra la capacidad de estas nuevas moléculas para actuar eficazmente en ambientes corrosivos a altas temperaturas, superando una de las limitaciones críticas de los inhibidores de corrosión existentes (Tazouti et al. 2021, Tejeda-Benítez et al. 2014).

Se observó además un desempeño variable según el material debido a que los resultados mostraron que la eficiencia del inhibidor varía según el tipo de metal. Este resultado coincide con lo que menciona Tejeda-Benítez et al. (2014), quienes señalan que la cantidad, tipo y eficiencia del inhibidor depende de entre otras cosas del tipo de metal a proteger. Por ejemplo, la eficacia en el aluminio fue moderada para las dos moléculas probadas en esta fase (Molécula 1 y 9), mientras que, en el cobre, las moléculas inhibidoras causaron un aumento en la tasa de corrosión, lo que sugiere una reacción adversa con este metal. Esto destaca la necesidad de una evaluación cuidadosa y específica del inhibidor en función del material de interés, ya que un inhibidor que es eficaz en un tipo de metal podría ser contraproducente en otro.

La eficacia de las moléculas sintetizadas en condiciones que simulan ambientes de alta temperatura en oleoductos subraya su potencial para ser aplicadas en la industria petrolera, especialmente en situaciones donde la temperatura del fluido transportado puede superar los 100 °C. Esto representa un avance significativo, dado que muchos de los inhibidores actuales pierden su efectividad en tales condiciones (Tejeda-Benítez et al. 2014).

Con respecto a los resultados de las pruebas potenciométricas, los estudios de inhibidores de corrosión realizados en condiciones estáticas e hidrodinámicas han mostrado excelentes resultados (Azghandi et al, 2012). Azghandi et al. 2012 utilizaron un terpolímero acrílico de metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido acrílico en una proporción de 49:49:2 % en peso y que contenía 50 % en peso de agua como inhibidor de corrosión en una solución de petróleo amargo simulada y reportaron buenos resultados en condiciones estáticas, pero en condiciones hidrodinámicas, la superficie del acero mostró áreas corroídas y picaduras. Por lo tanto, el uso de compuestos de amina como inhibidores muestra un mejor desempeño en condiciones hidrodinámicas que lo reportado en la literatura.

Aunque los resultados son prometedores, se observaron algunas limitaciones. La reacción de la molécula con el cobre C11000 es un punto crítico que debe ser abordado, posiblemente ajustando la estructura molecular o desarrollando inhibidores específicos para este tipo de metal. Además, sería beneficioso realizar estudios a largo plazo para evaluar la estabilidad y la persistencia de la película inhibidora en condiciones operativas extendidas.

9. Conclusiones

Este estudio ha demostrado que las nuevas moléculas derivadas de 4(dimetilamino)piridina y 4(aminometil)piridina poseen un alto potencial como inhibidores de corrosión, especialmente en aplicaciones de alta temperatura en oleoductos.

La caracterización detallada de las moléculas reveló que las variaciones en la estructura química y las sustituciones ejercen un papel crucial en las propiedades térmicas de estos inhibidores, subrayando la importancia de considerar estos aspectos en el diseño de nuevas moléculas. En particular, se observó que la pérdida inicial de peso en cada una de las muestras ocurrió entre los 90 y 110 °C, debido a la eliminación de componentes volátiles como disolventes residuales y humedad. Este hallazgo resalta la necesidad de aumentar el tiempo de secado de las muestras tras las reacciones de síntesis para evitar interferencias en otros ensayos.

El análisis de las propiedades térmicas mostró que el largo de cadena con mejor estabilidad a 110 °C en ambos grupos fue de 18 carbonos, correspondiente a la 4(dimetilamino)piridina. Por encima de los 110 °C, la molécula 2 (4(dimetilamino)piridina con 1-bromobutano) fue la que alcanzó la temperatura más elevada de pérdida de masa (50% a 340 °C).

Durante las reacciones de síntesis orgánicas, los productos cristalinos obtenidos mostraron deformaciones marcadas, correspondientes a la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_f). Estos comportamientos térmicos son indicadores clave de la estabilidad de las moléculas sintetizadas.

Las moléculas 1, 5 y 9, mostraron un excelente desempeño tanto en términos de estabilidad térmica como en eficiencia de inhibición, cumpliendo con los estándares de la industria. La molécula 10, aunque ligeramente menos eficiente en la inhibición, también demostró ser prometedora, especialmente en aplicaciones que requieren alta estabilidad térmica. Estos resultados resaltan la importancia de la estructura

molecular y la longitud de la cadena hidrocarbonada en el diseño de inhibidores de corrosión eficaces

El análisis de las corrientes de ductos de pozos petroleros confirmó la presencia de elementos corrosivos relevantes, lo que respalda la relevancia y aplicabilidad del medio artificial reproducido en las pruebas de corrosión.

En cuanto a la eficiencia de inhibición de la corrosión, cuatro de las moléculas sintetizadas mostraron rendimientos destacables, con las Moléculas 1 y 9 demostrando resultados prometedores en la inhibición de la corrosión en acero SAE 1020 y aluminio A11000. No obstante, la eficiencia de inhibición de la corrosión en los diferentes metales no pudo ser evaluada adecuadamente en las moléculas 1 y 5 (4(dimetilamino)piridina con 1-clorotetradecano y 1-clorododecano).

Por otro lado, las pruebas electroquímicas revelan que la Molécula 9 posee propiedades anticorrosivas como inhibidor en superficies de acero dulce con bajo contenido de carbono (AISI 1018) expuestas a electrolitos salinos ácidos. De acuerdo con los parámetros I_{corr} y R_{ct} para la concentración de inhibidor en el electrolito, la eficiencia de la alquilpiridina como inhibidor de corrosión tiene un comportamiento exponencial. (3) La aplicación de 20 ppm de inhibidor en el electrolito alcanzó más del 85 % de eficiencia de inhibición y se alcanzó una eficiencia máxima superior al 95 % a 100 ppm.

Para ampliar los escenarios de aplicación de la Molécula 9 (utilizando 4-(metilamino)piridina con 1-cloro-octadecano como inhibidor de corrosión es necesario realizar investigaciones más profundas mediante pruebas tecnológicas, aplicando el inhibidor en conductos que transportan fluidos con soluciones reales, temperatura, presión, etc.

10. Referencias Documentales.

11. Al-Moubaraki, A. H., & Obot, I. B. (2021). Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(12), 101370.
12. Al-Sodani, K. A. A., Al-Amoudi, O. S. B., Maslehuddin, M., & Shameem, M. (2018). Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration. *Construction and Building Materials*, 163, 97-112.
13. American Society for Testing and Materials. (2013). Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements: Designation: G5-13e1. ASTM.
14. Asrar, N., MacKay, B., Birketveit, Ø., Stipanicev, M., Jackson, J., Jenkins, A., and Vittonato, J. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review*, 28(2), 36-51.
15. ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals. (2017). Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM international.
16. Ayagou, M. D. D., Tran, T. T. M., Tribollet, B., Kittel, J., Sutter, E., Ferrando, Duret-Thual, C. (2018). Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions. *Electrochimica acta*, 282, 775-783.
17. Azghandi, M. V., Davoodi, A., Farzi, G. A., & Kosari, A. (2012). Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions. *Corrosion science*, 64, 44-54.
18. Bautista, M. C. I. (2010). Diseño, construcción y mantenimiento del poliducto Tula-Querétaro-San Miguel-Guanajuato. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional.
19. Brodney, M. A., & Padwa, A. (1997). Electrophilic aromatic substitution on pyridine rings. Intramolecular cyclization using N-acyliminium ions. *Tetrahedron letters*, 38(35), 6153-6156.
20. Cano, E., Polo, J. L., Kong, D. Y., Mora, E. M., López-Caballero, J. A., & Bastidas, J. M. (2004). Corrosión del cobre por ácidos orgánicos volátiles. *Revista de metalurgia*, 40(6), 426-430.

21. Cárdenas Ruiz, M. (2007). Análisis comparativo de la evaluación de defectos en ductos entre estudios realizados con equipos instrumentados inteligentes de segunda y tercera generación. Maestría. Instituto Politécnico Nacional.
22. Carvazos, J., Pérez, B. & Gutiérrez, M. (2014, enero). Afectaciones y consecuencias de los derrames de hidrocarburos en suelos agrícolas de Acatzingo, Agricultura, sociedad y desarrollo, octubre - diciembre 2014, 11, pp. 539 - 550.
23. Cervantes-López, E. (2015). Estudio el efecto del campo magnético en el proceso de corrosión en una tubería API 5L X60 mediante pruebas electroquímicas. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional.
24. Cueli-Corugedo, A., Adames-Montero, Y., Rivera-Beltrán, Y., & Davis-Harriett, J. (2013). Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo, contaminada con H₂S, sobre el acero (API 5L X_52). Revista Cubana de Química, 25(2), 154-164.
25. Davidson, G. Real Sociedad de Química, 31 oct. 2007 - página 412.
26. Davis Jr, B. F. (1982). Wheel Test Method Used for Evaluation of Film Persistent Inhibitors for
27. Davis Jr, B. F. (1982). Wheel Test Method Used for Evaluation of Film Persistent Inhibitors for Oilfield Applications. Materials performance, 21(12), 45-47.
28. Fereshteh, Z., Salavati-Niasari, M., Saberyan, K., Hosseinpour-Mashkani, S. M., & Tavakoli, F. (2012). Synthesis of nickel oxide nanoparticles from thermal decomposition of a new precursor. *Journal of Cluster Science*, 23, 577-583.
29. Galicia, P., & González, I. (2005). Modification of 1018 carbon steel corrosion process in alkaline sour medium with a formulation of chemical corrosion inhibitors. *Electrochimica acta*, 50(22), 4451-4460.
30. García N. S. J. (2011). Análisis de fallas en ductos con corrosión interna. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional.
31. Global Energy. (2023). El impulso al gas natural para la transición energética (9^a parte para un plan sexenal). Consultado 15 de marzo de 2023.
<https://globalenergy.mx/noticias-especiales/columnas/el-impulso-al-gas-natural-para-la-transicion-energetica-9a-parte-para-un-plan-sexenal/>

32. Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión. *Revista de metalurgia*, 39(2), 140-158.
33. Kapusta, SD. Corrosion Inhibitor Testing and Selection for E&P: A user's perspective. *Corrosion*. NACE International. 1999; 16.
34. Labjar, N., Bentiss, F., Lebrini, M., & Jama, C. (2011). Study of temperature effect on the corrosion inhibition of C38 carbon steel using amino-tris (methylenephosphonic) acid in hydrochloric acid solution. *International Journal of Corrosion*, 2011.
35. Lan, F., Bai, J., & Wang, H. (2018). The preparation of oleylamine modified micro-size sphere silver particles and its application in crystalline silicon solar cells. *RSC advances*, 8(30), 16866-16872.
36. Lardé, J. (2020). "Multiplicadores de los servicios de transporte y almacenamiento en América Latina: un análisis comparativo", serie Comercio Internacional, N° 161 (LC/TS.2020/189), Santiago, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).
37. Lobato-Castañeda, M., Campos, D. S., Ramos-López, C., Valderrama, M. I. R., Saenz, E. C., & Lugo, V. R. (2019). Evaluación de la Corrosión en un Sistema Híbrido de Protección catódica. *Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 7(Especial-2), 30-38.
38. Lucio-García, M. A., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Martinez-Villafañe, A., Dominguez-Patiño, G., Neri-Flores, M. A., & Chacon-Nava, J. G. (2010). A study of hydroxyethyl imidazoline as H₂S corrosion inhibitor using electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of applied electrochemistry*, 40, 393-399.
39. Luna-Trujillo, M. (2018). Caracterización y evaluación de inhibidores de corrosión en la industria petrolera. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional.
40. Martínez-Martín, E., Acosta-Martínez, L., & Ramírez-Apodaca, F. D. (2016). Emulsificación de petróleo crudo para su transporte por oleoductos. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 17(3), 395-403.

41. Mason, B., Yu, J., Work, S., Haiping, L., Zhan, P., Amy, T., & Chunfang, F. (2012, junio). Scale Prediction and Inhibition for Oil and Gas Production at High Temperature/High Pressure. *SPE Journal*, 24, pp. 379-391.
42. Matos Montilla, E. D. C. (2015). Comportamiento de las tuberías para transportar petróleo crudo afectadas por defectos y grietas (Doctoral dissertation, Tesis presentada para optar al título de Máster en Electromecánica).
43. Medhat, A., Carnegie, A., Mathwes, S., O'Keefe, M., Raghuraman, B., Wei, W., & Gang, Ch. (2011). Valor del Agua de Formación. *Oilfield Review*, 23 No. 1, 27 - 39. 2018, octubre 11, De Schlumberger Data Base.
44. Meléndez Pertuz, F. A., González Coneo, J. E., Comas González, Z. V., Núñez Pérez, B. E., & Viloria Molinares, P. (2017). Integridad estructural de tuberías de transporte de hidrocarburos: Panorama actual. *Revista espacios*. Vol. 38 (17).
45. Montalvo, G. R., Salinas M. M., M. Becerra V. E. M. & Barrón J. A. 2013. Química Orgánica: Introducción a la química heterocíclica. Universidad Autónoma de Nayarit. HTML:
<http://dspace.uan.mx:8080/bitstream/123456789/1868/3/QUÍMICA%20ORGÁNICA%20Introducción%20a%20la%20Química%20Heterocíclica.pdf>
46. Musito, E. (2011, julio). Confiabilidad estructural de los escenarios de iniciación del pandeo lateral de ductos marinos operando con HPHT. *Ingenieria petrolera*, 56 No.7, pp. 368-374.
47. Noor, E. A. (2009). Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), 533-541.
Oilfield Applications. Materials performance, 21(12), 45-47.
48. Olivares Xometl, C. (2005). Desarrollo de inhibidores de corrosión derivados de α -aminoácidos y β -aminoalcoholes usando simulación molecular y técnicas electroquímicas. Doctorado. Instituto Politécnico Nacional.
49. Olvera-Martínez ME, Mendoza-Flores J, Genesca J. Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO₂ y la determinación de la eficiencia de inhibidores

- corrosión. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 103-129.
50. Ozaki, Y. (2021). Infrared spectroscopy—Mid-infrared, near-infrared, and far-infrared/terahertz spectroscopy. *Analytical Sciences*, 37(9), 1193-1212.
51. Peña, C., Peña, D., Martinez, C., & González, Y. (2009). Mediciones EIS para evaluación de inhibidores de corrosión por CO₂ bajo condiciones de flujo multifásico. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, 1 Número 13, pp. 19-25.
52. Pullas Rivera, D. (2015). Formulación y evaluación en laboratorio de un nuevo inhibidor de corrosión para ductos en campos petroleros. Tesis de Licenciatura. Universidad Central Del Ecuador.
53. Quiroga, H., Serna, A., & Peña, Y. (2009, octubre 23). Evaluación del efecto corrosivo de los crudos. *Revista ION*, Bucaramanga (Colombia), 22, pp. 99 - 110.
54. Ramírez Reyes, O. (2019). La confiabilidad e integridad mecánica en sistemas de tuberías enterradas, de acero al carbono, aplicando la norma NACE SP502.
55. Rivera-Grau, L. M., Casales, M., Regla, I., Ortega-Toledo, D. M., Ascencio-Gutierrez, J. A., Gonzalez-Rodriguez, J. G., & Martinez-Gomez, L. (2012). H₂S corrosion inhibition of carbon steel by a coconut-modified imidazoline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 12391-12403.
56. Ronda, M., Vega, B., & Uruchurtu, J. (2009). Composición inhibidora de la corrosión del acero en medio ácido. *Tecnología química*, XXIX No. 2, pp. 10–21.
57. Salinas, V., & González, J. (1996, marzo 25). Evaluación de un inhibidor utilizado en condiciones hidrodinámicas controladas. *Metal Madrid*, 33, pp. 182–186.
58. Sandoval-Yáñez, H. H. (2017). Estudio del inhibidor de corrosión para protección de líneas de procesamiento de hidrocarburos. Tesis de ingeniería. Instituto Politécnico Nacional.
59. Sosa, E., Cabrera-Sierra, R., García, I., Oropeza, M. T., & González, I. (2002). The role of different surface damages in corrosion process in alkaline sour media. *Corrosion science*, 44(7), 1515-1528.

60. Tazouti, A., Errahmany, N., Rbaa, M., Galai, M., Rouifi, Z., Touir, R., Zarrouk, A., Kaya, S., Touhami M. B. & Erkan, S. (2021). Effect of hydrocarbon chain length for acid corrosion inhibition of mild steel by three 8-(n-bromo-R-alkoxy) quinoline derivatives: experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130976.
61. Tejeda-Benítez, L. P., Meza-Castellar, P. J., Altamiranda-Percy, E. D., & Berrocal-Bravo, M. J. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. *Informador técnico*, 78(2), 155-164.
62. Umoren, S. A., Solomon, M. M., & Saji, V. S. (2020). Corrosion inhibitors for sour oilfield environment (H_2S corrosion). *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*, 229-254.
63. Usman, A. (2003). Máximo Aprovechamiento de los Campos Maduros Petroleros. Statoil, 12, 1. 2018, octubre 8, De Schlumberger Data Base.
64. Vicente-Ferrari, J., Díaz-Rangel C. A., & Arismendi, J.(2015, diciembre). Efecto de la mezcla de inhibidores de corrosión e incrustación para la protección contra la corrosión del acero al carbono. *Fuente: El reventón energético*, 13(2), pp. 119–129.
65. Wen, X., Bai, P., Luo, B., Zheng, S., & Chen, C. (2018). Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment. *Corrosion Science*, 139, 124-140.
66. Zomorodian, A., Bagonyi, R., & Al-Tabbaa, A. (2021). The efficiency of eco-friendly corrosion inhibitors in protecting steel reinforcement. *Journal of Building Engineering*, 38, 102171. doi:10.1016/j.jobe.2021.102171