

Universidad de Costa Rica
Facultad de Ciencias Básicas
Escuela de Química

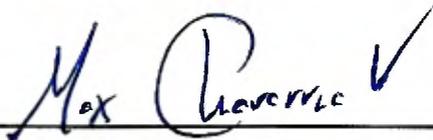
**Síntesis de cinco chalconas derivadas del
4-dimetilaminobenzaldehído y evaluación de su capacidad inhibidora
de la corrosión de acero al carbono en medio ácido.**

Tesis sometida a la consideración de la comisión de trabajos finales de graduación
para optar por el grado de Licenciatura en Química

Fanny Loretta Salazar Cambroneró

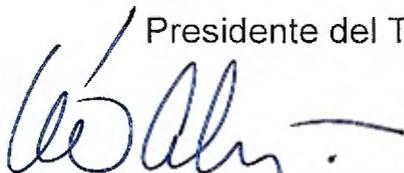
Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro de Montes de Oca,
2021

Esta tesis fue aceptada por la comisión de trabajos finales de graduación de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito para optar por el grado de **Licenciatura en Química**.



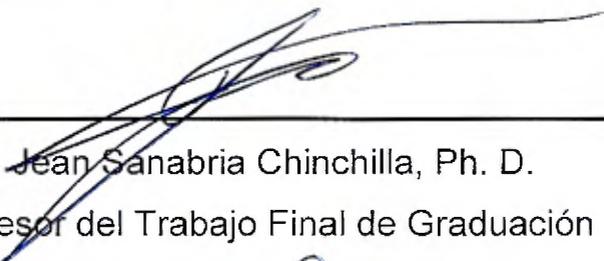
Max Chavarría Vargas, Ph. D.

Presidente del Tribunal



Leonardo Álvarez Galán, Ph. D.

Director del Trabajo final de Graduación



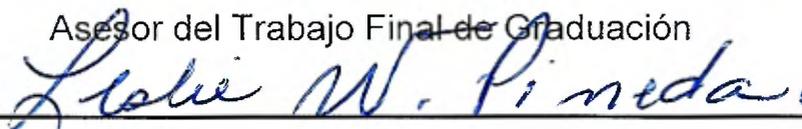
Jean Sanabria Chinchilla, Ph. D.

Asesor del Trabajo Final de Graduación



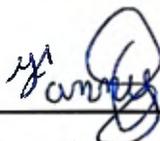
Bryan Fernandez Solano, M. Sc.

Asesor del Trabajo Final de Graduación



Leslie Pineda Cedeño, Ph. D.

Miembro del Tribunal



Fanny Salazar Cambronero, B.Q.

Postulante

Dedicatoria

A mi madre por apoyarme en todo lo que me he propuesto realizar, por nunca detenerme y por siempre impulsarme a continuar en los momentos más difíciles de mi carrera.

A mi padre en el cielo que me cuidó y trató siempre de darme lo mejor y sobretodo mucho amor, espero que esté orgulloso.

A mis hermanos y Sebastián, por estar siempre presentes apoyándome y todo el amor que siempre me entregan.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a cada persona que ha sido parte de mi vida en este proyecto de graduación, me han apoyado y dado aliento para continuar:

- A Ph. D. Leonardo Álvarez Galán por el apoyo, la confianza y las risas que han sido parte de este trabajo. Gracias por su dedicación a enseñarme de la mejor manera durante este tiempo.
- A M. Sc. Caio Machado por su amistad, dedicar su tiempo para enseñarme y por siempre mostrar la mejor disposición para cualquier duda.
- A Sr. Eduardo Valerio por su colaboración y tiempo en el proyecto.
- A Sr. Luis Castillo por su amistad durante este tiempo, por alentarme y por su excelente trabajo en vidrio que nos ayudó mucho en el proyecto.
- A M. Sc. Jessica Morera por su colaboración en el préstamo de equipo para el desarrollo del proyecto.
- A Bach. Tatiana Ballesteros, Lic. Adrián Cordero, M. Sc. Adrián González y compañeros del Laboratorio de Servicios Analíticos (LASA) por sus consejos, apoyo, colaboración y risas durante este proyecto.
- A mi mamá y hermanos por siempre darme palabras de aliento y su amor durante este tiempo.
- A Sebastián por todo el apoyo y atención durante este tiempo del proyecto.
- A todos mis amigos que estuvieron para escucharme y apoyarme.

“Estoy entre aquellos que piensan que la ciencia tiene una gran belleza”. -Marie Curie

Índice

Capítulo 1. Introducción	10
1.1 CORROSIÓN	11
1.2 FORMAS DE PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CORROSIÓN.....	16
1.3 CHALCONAS.....	18
1.4 OBJETIVOS.....	21
Capítulo 2. Síntesis de chalconas	22
2.1 GENERALIDADES PARA LA SÍNTESIS DE CHALCONAS.....	23
2.2 MECANISMO DE REACCIÓN.....	25
2.3 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE LAS CHALCONAS.	26
2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
Capítulo 3. Estudio de la inhibición a la corrosión	32
3.1 METODOLOGÍA DEL ESTUDIO DE INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN	33
3.1.1 DISOLUCIONES	33
3.1.2 TRATAMIENTO PREVIO DE LAS PLACAS DE ACERO AL CARBONO.....	33
3.1.3 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN.....	34
3.1.4 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS	34
3.1.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN, PARÁMETROS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS.	35
3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
Capítulo 4. Conclusiones	46
Capítulo 5. Sección Experimental	48
5.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN	49
Capítulo 6. Bibliografía	53
Capítulo 7. Anexos	60
ANEXO 1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS INHIBIDORES A 25°C EN ACERO SAE 1020.	61
ANEXO 2. ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	66
ANEXO 3. ESPECTROS ¹ H-RMN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.	69

Índice de Figuras

Figura 1. Significado físico de la corrosión y la energía asociada en este proceso	11
Figura 2. Vista amplificada de la corrosión en medio ácido.	13
Figura 3. Corrosión Atmosférica para acero de baja aleación según Modelado de la ISO 9223:2012($\mu\text{m}^*\text{año}^{-1}$)	16
Figura 4. Estructura general de una chalcona.	18
Figura 5. Moléculas sintetizadas en el presente trabajo y asignación de la letra que representa a cada compuesto.	28
Figura 6. Moléculas sintetizadas.	30
Figura 7. Indicación de las mediciones de las caras de las placas de acero.	33
Figura 8. Variación de la tasa de corrosión con respecto a la concentración de DMSO utilizada en los blancos.	39
Figura 9. Isotermas de Langmuir a 298 K de los compuestos sintetizados.	40
Figura 10. Tendencia de la tasa de corrosión cuando existe un cambio en la temperatura.	42
Figura 11. Cambio del logaritmo de la tasa de corrosión (T_c) con el inverso de la temperatura absoluta para el inhibidor E y el blanco.	43
Figura 12. Cambio del logaritmo de la tasa de corrosión entre la temperatura (T_c/T) con el inverso de la temperatura absoluta (T) para E.	44

Índice de Esquemas

Esquema 1. Reacción de Claisen-Schmidt para las cinco chalconas derivadas del 4-dimetilaminobenzaldehído propuestas.	20
Esquema 2. Distintas reacciones para la obtención de las chalconas	23
Esquema 3. Posibles catalizadores en la síntesis de chalconas en la reacción de Claisen-Schmidt.	24
Esquema 4. Mecanismo general para la formación de los compuestos.	25

Índice de cuadros

Cuadro I. Rendimientos y recuperación de los compuestos sintetizados en la investigación.	29
Cuadro II. Resultados de las tasas de corrosión (T_c), eficiencias y superficie de cobertura (θ) de los inhibidores sintetizados a 298 K.	38
Cuadro III. Valores obtenidos de la constante de equilibrio de adsorción por Langmuir (K_{ads}) y la energía libre de Gibbs ($-\Delta G^\circ_{ads}$).	41
Cuadro IV. Parámetros termodinámicos del compuesto E.	44

Resumen

La corrosión es un problema que se presenta a nivel mundial y afecta económicamente a muchas industrias y hogares es por ello que se hace necesario el estudio de productos que disminuyan o inhiban este fenómeno. Cuando un material se encuentra en medio ácido potencia el efecto y una de las alternativas que surgen son los inhibidores de corrosión. Estos son sustancias que al incorporarlas al medio agresivo tienen la función de proteger al metal o aleación presente. De acuerdo con lo anterior, se realizó la síntesis de los siguientes compuestos que se muestran (rendimientos en paréntesis) (*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona [33,8%], (*E*)-3-(4-aminofenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona [48,4%], (*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona [29,3%], (*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(*p*-tolil)prop-2-en-1-ona [71,7%], (*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(4-etoxifenil)prop-2-en-1-ona [27,4%], utilizando principios de química verde y se caracterizaron por IR, ¹³C-RMN y ¹H-RMN. Se les evaluó la inhibición a la corrosión por medio de Ensayo de Pérdida de Masa Gravimétrica para la determinación de la eficiencia de inhibición de la corrosión en medio ácido (HCl 1 molL⁻¹) para el acero al carbono SAE 1020. Según la norma ASTM G1-03 (2017), se obtuvieron las eficiencias máximas de 52,5% (25 mg/L), 64,6% (50 mg/L), 69,1% (25 mg/L), 79,4% (50 mg/L) y 79,4% (25 mg/L) respectivamente. Se les determinó la energía de Gibbs de adsorción a 25 °C las cuales indican que sucede un proceso de mixto y espontáneo que obedece a la isoterma de Langmuir. Para el compuesto con mejor eficiencia (*E*)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(4-etoxifenil)prop-2-en-1-ona se le realizó el estudio de temperatura y se le determinaron parámetros termodinámicos de la adsorción y cinético los cuales muestran que su adsorción es un proceso exotérmico y la energía de activación indica que dificulta las reacciones de corrosión.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Corrosión

La mayor parte de los metales, en la naturaleza, se encuentran en forma de minerales (de cloruros, sulfuros, óxidos, sulfatos...), lo cual se explica por la termodinámica, pues para convertir estos minerales en sus formas metálicas se requiere de energía. Debido a lo anterior, los metales tienen mayor energía que sus formas minerales, entonces van a tender a disminuir su energía al oxidarse, y regresar a un estado energético menor, Figura 1.^{1,2} Por lo tanto, los metales o aleaciones son propensos a tener procesos de corrosión, porque son químicamente inestables al aire y la humedad.

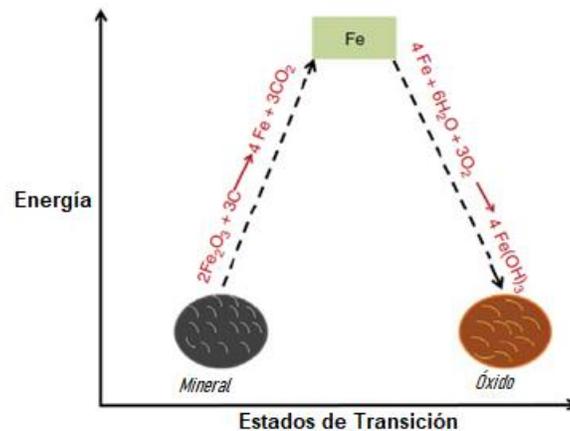


Figura 1. Significado físico de la corrosión y la energía asociada en este proceso.²

La corrosión es un proceso de deterioro de los metales al reaccionar química o electroquímicamente con su ambiente.³ Es un proceso espontáneo, favorecido por la liberación de energía, el cual se puede representar por medio de la ecuación de energía libre de Gibbs, tal y como se muestra en la ecuación [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (negativo)} \quad [1]$$

Donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs esta es negativa para procesos espontáneos, la cual contempla los factores del cambio de entalpía, ΔH ; temperatura, T , y el cambio en la entropía, ΔS , del proceso.

Este fenómeno se puede dividir en dos formas básicas: la corrosión seca o ataque químico y la corrosión húmeda o electroquímica.³ El primer mecanismo mencionado se da por una oxidación (pérdida de electrones) de la superficie por igual, y ocurre principalmente cuando el objeto metálico está sometido a altas temperaturas.⁴

La corrosión a altas temperaturas, superiores a 200 °C,³ se debe a que el metal reacciona directamente con su ambiente, el cual puede ser la atmósfera o gas que rodee al metal o aleación.² Por ejemplo: si un metal se somete a una temperatura superior a los 600 °C en exposición a la atmósfera, este va a reaccionar con el oxígeno atmosférico formando óxidos en los cuales el cambio en la energía libre de formación es muy negativa. Esta puede ser clasificada como oxidación, sulfidación, corrosión caliente, carburización y cloridación.⁵

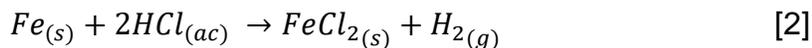
Por otra parte, la corrosión húmeda se da más frecuentemente y se debe a un mecanismo electroquímico, en el cual hay zonas del metal que se disuelven (anódicas) y otras zonas sin alterar (catódicas) que forman una pila, funciona debido a la diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo, por tanto el circuito se cierra con la circulación de iones.⁶ Se dan dos o más reacciones simultáneas en las superficies del metal o de la aleación y en la cual una de ellas transforma el metal en un ion logrando disolverlo.

Este tipo de corrosión se puede dividir en ocho formas: uniforme o general, corrosión galvánica o bimetálica, corrosión por grietas, corrosión por picadura, corrosión intergranular, lixiviación selectiva, corrosión por impacto y corrosión por tensión agrietamiento.³

Adicionalmente, existen diversos factores que facilitan el proceso de corrosión de un metal que tienen que ver con la composición del metal o aleación y el ambiente que los rodea. Entre los factores que más influyen son los siguientes:⁷

- La acidez de la disolución: Si el pH de una disolución que rodea a un metal es ácido, ésta aumenta más la corrosión que si la disolución fuera neutra o alcalina. Debido a que el medio ácido reacciona en mayor proporción con la zona anódica.

Un ejemplo de ello es en el acero, la corrosión en ácido ocurre debido a la oxidación de hierro metálico a Fe^{2+} y la reducción del H^+ , si este ácido es ácido clorhídrico se forma $FeCl_2$ y H_2 en la disolución, como se observa en la ecuación [2]:



Esta reacción ocurre en la superficie metálica y el ácido donde se da el intercambio de electrones, lo cual produce la oxidación del hierro. (H^+ y Cl^-)

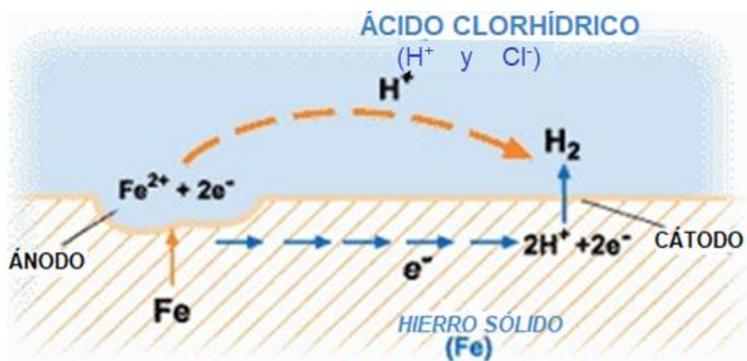


Figura 2. Vista ampliada de la corrosión en medio ácido. (Modificado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/nj/c8nj04028a#!divAbstract>)

- **Sales disueltas:** Las sales disueltas pueden influir de dos formas: cuando se aumenta la corrosión o disminuye su proceso. Si se disuelve una sal ácida, ésta al disminuir el pH, genera que se aumente la oxidación del metal, pero si se disuelve una sal básica, se puede generar inhibición a la corrosión.
- **Capas protectoras:** La corrosión de un metal se puede disminuir al agregarle capas con productos que protejan su superficie. Estas pueden ser colocadas artificialmente o por óxidos, producto del fenómeno de pasividad en el metal.
- **Concentración de oxígeno:** Este factor puede tener un efecto variable, pues si se trata de un material ferroso esto puede acelerar la corrosión, mientras que, si es

un material pasivable, más bien genera que disminuya su corrosión al formar la capa protectora.

- Temperatura: Este factor es el más significativo en el proceso de corrosión, al aumentar la temperatura, la oxidación del metal aumenta, debido a que incrementa la difusión del oxígeno, incluso a través de capas de pasivación, debido a que las especies reactantes pueden introducirse en el óxido y continuar la reacción.¹
- Velocidad de flujo: Este factor es trascendente cuando se tiene un sistema con transporte de fluidos, porque al aumentar el flujo aumenta la tasa de corrosión. A altas velocidades, la acción es erosiva y corrosiva, puesto que el efecto abrasivo del fluido es mayor.⁸

Debido a lo anteriormente expuesto, la corrosión es un fenómeno que afecta día a día, tanto en nuestros hogares como a nivel industrial, por ende, se da por interacción del metal o la aleación con la atmósfera, como por la interacción con líquidos o gases más agresivos, presentes en los procesos industriales.

Los costos generados por la corrosión a nivel mundial anualmente son muy onerosos, países como Estados Unidos, Reino Unido, Japón, Australia, Kuwait, Alemania, Finlandia, Suecia, India y China gastan por año alrededor del 1 al 5 % del Producto Nacional Bruto (PNB) en costos relacionados con la corrosión. Asimismo, de este porcentaje cerca del 10 al 40% se deben a costos evitables relacionados con prácticas para controlar la corrosión. Los autores del estudio mencionado utilizaron los costos directos y se concluyó que los costos indirectos son significativamente mayores y más difíciles de estimar.^{8,9}

Por lo anterior, este fenómeno se estudia cada vez más, para comprenderlo y buscar soluciones de cómo prevenir y atacar. Es por ello, que se han creado nuevos materiales y productos para mejorar las condiciones de los equipos y artefactos metálicos. Cuando la corrosión ataca, de una forma agresiva, a un equipo o instrumento, dejándolo con problemas significativos, éstos se deben reemplazar, lo cual implica un costo alto para la industria. El reemplazo de los equipos se puede retrasar mediante

buenas medidas de prevención. Entre los criterios que se meditan para considerar el reemplazo de un equipo, se encuentran los siguientes:¹

1. La pérdida de fuerza de un equipo.
2. El producto de corrosión está contaminando material importante de la producción.
3. Perforación por corrosión por picaduras produciendo fugas en tanques y tubería.
4. Fractura por agrietamiento ambientalmente sensible.
5. Interferencia con la transferencia térmica por productos de corrosión.
6. Pérdida de atractivo estético.

Con respecto a la situación en Costa Rica, existen estudios de corrosión atmosférica de acero de baja aleación del Instituto Costarricense de Electricidad (ICE). El estudio lo realizaron en función de datos climáticos y de contaminantes ambientales, determinaron que los niveles de corrosión atmosférica en el país rondan los 25 y 80 $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$, donde las estimaciones más altas se presentaron en las regiones montañosas y más bajos en Guanacaste influenciado principalmente por factores como humedad, tiempo de humectación y precipitaciones. Con respecto a áreas costeras y volcánicas consideraron que estas deben ser tratadas distinto, porque pueden contener mayor cantidad de contaminantes.¹⁰

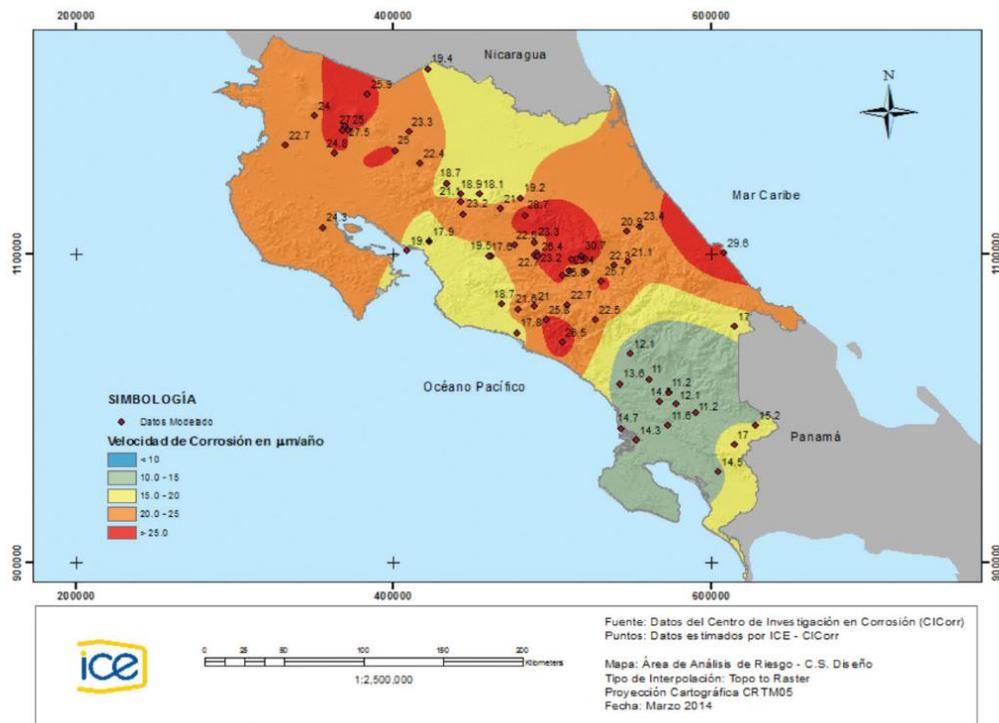


Figura 3. Corrosión Atmosférica para acero de baja aleación según Modelado de la ISO 9223:2012($\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$).¹⁰

1.2 Formas de prevención y control de la corrosión

En la industria generalmente a la hora de implementar un proceso en el que se puedan tener problemas de corrosión debe tomar en consideración el diseño de la planta, instalación y ubicación de los equipos, la prevención de condiciones de estancamiento, grietas, interrupciones en el patrón de flujo, selección del material, combinaciones indeseables de metales diferentes y el efecto de las técnicas de unión. Lo anterior, con la consulta de expertos en el diseño, constructores y los expertos en materiales que trabajen en la industria.³

En contraste, este diseño enfocado en prevenir la corrosión, es escasamente practicado, porque generalmente se piensa en la corrosión, cuando ya la planta está diseñada. Por lo tanto, se deben implementar controles de la corrosión como parte básica del proceso de diseño.

Entre los métodos de control de la corrosión están recubrimientos protectores, metales y aleaciones resistentes a la corrosión, polímeros, protección anódica o catódica y cambios en el ambiente, uso de inhibidores de la corrosión, galvanización y eliminar factores que incidan en la corrosión (acabado superficial, ausencia de huecos, exposición a la humedad, gradientes térmicos, tensiones mecánicas, entre otros).^{1,8,11}

El presente trabajo está enfocado en el uso de los inhibidores de la corrosión, los cuales son sustancias que disminuyen o previenen la corrosión cuando se añade una cierta concentración mínima a un ambiente corrosivo.¹² Su eficacia depende del metal y del ambiente corrosivo.^{9,13} Los inhibidores pueden ser clasificados de acuerdo a su naturaleza química como orgánicos o inorgánicos, mecanismo o de acuerdo a su aplicación.¹⁴

Se enfocará en el uso de inhibidores orgánicos, estos compuestos tienen menor toxicidad que sus contrapartes inorgánicas y son ampliamente utilizados.^{15,16} Su forma de actuar es establecer capas, las cuales disminuyen la velocidad de corrosión en el metal debido a que disminuye la velocidad de despolarización en su superficie. Estos actúan por mecanismo diferentes dependiendo del pH en la cual estén presentes. En medio ácido los inhibidores retardan la despolarización catódica o anódica, mientras que, en medio neutro obstaculizan la despolarización de oxígeno en los sitios catódicos para ello mejora las propiedades de las películas pasivas formadas en la superficie del metal. Finalmente, en medio básico su rol es el de detener la corrosión por picaduras y grietas.¹⁴

De manera general, las moléculas empleadas como inhibidores de la corrosión contienen heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre, además de electrones π , así como pares de electrones libres; las cuales por darle un carácter polar a la molécula facilitan la adsorción en la superficie del metal.¹⁷ Según lo reportado en la literatura, la eficiencia de inhibición de estos heteroátomos sigue generalmente la secuencia $P>S>N>O$.¹⁵

Los compuestos más consumidos como inhibidores orgánicos para soluciones ácidas son; azoles, bencilaminopurinas, bases de Schiff, derivados de pirimidina, de la piridina, del pirazol, del bipirazol, del bencimidazol y de la 2,3-difenilbenzoquinolina.¹⁴ Estos compuestos, poseen un buen rendimiento de inhibición de la corrosión, pero su uso implica efectos secundarios indeseables, pues han resultado ser tóxicos para el

medio ambiente, además precisan ser preparados con el uso de rutas sintéticas que no van de la mano con los principios de la química verde.¹⁷ Como contraparte, se han realizado investigaciones con el uso de extractos naturales que puedan fungir como inhibidores de la corrosión, pero el problema es que son fácilmente degradables, esto dificulta su almacenaje y complica su uso a largo plazo.¹⁸ Debido a lo anterior se sigue en la búsqueda de compuestos orgánicos que sean más amigables con el ambiente y cuyas síntesis sean escalables como las chalconas. Un tipo de compuestos que podría cumplir estos requisitos son las chalconas, las cuales son el objeto de este trabajo.

1.3 Chalconas

Las chalconas son cetonas aromáticas α - β insaturadas, las cuales pertenecen a la familia de los flavonoides, poseen dos anillos bencénicos, que pueden contener distintos grupos funcionales y unidos por tres átomos de carbono, en los cuales están conjugados un carbonilo y un doble enlace (Figura 4).¹⁹ El nombre común chalcona viene del griego *chalcos* que significa bronce²⁰, otorgado por Kostanecki y Tambor en 1899 basados en su descubrimiento de la mono-oxichalcona^{21,22}. Por otro lado, su nombre de acuerdo con la IUPAC es 1,3-difenil-2-propen-1-ona, la cual se considera fenil-estiril-cetona.²³ Además, es conocida como benzalacetofenona y benciliden acetofenona.²¹

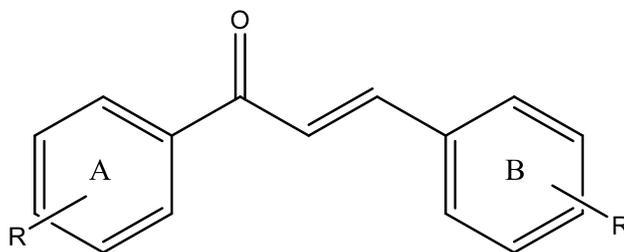


Figura 4. Estructura general de una chalcona.

Las benzalacetofenonas son compuestos que se encuentran en la naturaleza, pues son precursores biogénicos de los flavonoides e isoflavonoides y se encuentran en pétalos dándoles su color, duramen, hojas, frutos y raíces de todas las plantas. Son naturalmente sólidos cristalinos de colores como amarillo, naranja y café, los cuales

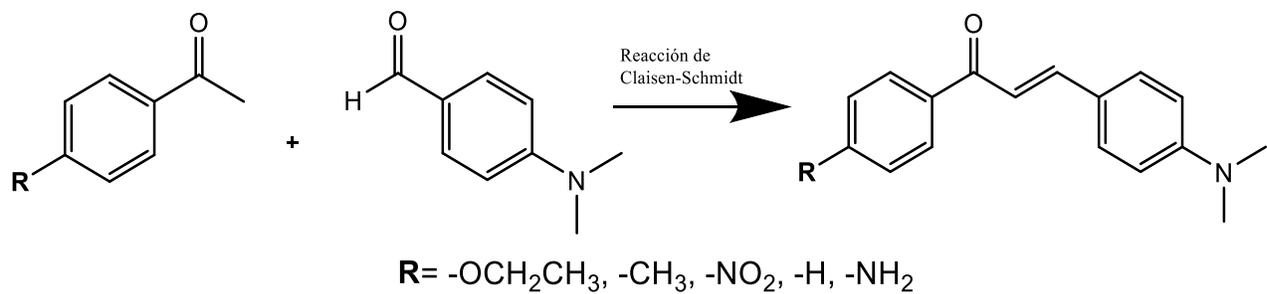
generalmente poseen los siguientes grupos funcionales hidroxilos, metoxilos, fenilos y glucósidos.^{20,23}

Esta clase de moléculas ha sido de gran utilidad en el desarrollo de la química como precursores de compuestos más complejos en distintas industrias. De hecho, la primera síntesis que involucraron estos compuestos se llevó a cabo a finales del siglo XIX.²⁰ Se han manipulado como precursores para producir un nuevo grupo de compuestos orgánicos como las azachalconas, isoxazoles y pirazoles.²³

La solubilidad de estas moléculas es diversa, pues son solubles en alcoholes, disoluciones ácidas en medio acuoso y alcalinas, igualmente de disolventes orgánicos como acetona, cloroformo y diclorometano.²³

Estos compuestos poseen una gran reactividad, debido a la presencia de dos centros electrofílicos, pueden actuar como una sola unidad o de manera independiente lo que permite para estos sistemas, el ataque de nucleófilos y la posibilidad de experimentar una adición al sistema carbonílico α,β -insaturado.²⁴ Además, la resonancia electrónica presente en la molécula, puede ser responsable del bajo potencial redox, debido a los enlaces dobles y los anillos aromáticos que poseen, su estabilidad y sus actividades biológicas.^{21,23}

En este sentido, para el desarrollo de este trabajo, se decidió trabajar con chalconas derivadas del 4-dimetilaminobenzaldehído, pues además de cumplir con los argumentos de estructura molecular (presencia de heteroátomos, pares de electrones libres, sistemas aromáticos) son de fácil preparación, purificación y se obtienen con buenos rendimientos.^{16,17} Aunado a esto, diversos estudios que incluyeron el uso de chalconas como inhibidoras de la corrosión, han reportado eficiencias que oscilan entre el 67 y el 95%.^{17,25-27} Por lo anterior, en este trabajo se pretende preparar cinco chalconas por medio de una condensación de Claisen-Schmidt entre el 4-dimetilbenzaldehído y varias acetofenonas (Esquema 1). Las enonas obtenidas serán evaluadas como inhibidoras de la corrosión del acero al carbono en medio ácido mediante el método gravimétrico sugerido por la ASTM.



Esquema 1. Reacción de Claisen-Schmidt para las cinco chalconas derivadas del 4-dimetilaminobenzaldehído propuestas.

1.4 Objetivos

Por lo anteriormente expuesto los objetivos de la investigación serán los siguientes:

Objetivo General

Producir cinco chalconas derivadas del 4-dimetilaminobenzaldehído para evaluar su efecto en la inhibición de la corrosión del acero al carbono en medio ácido.

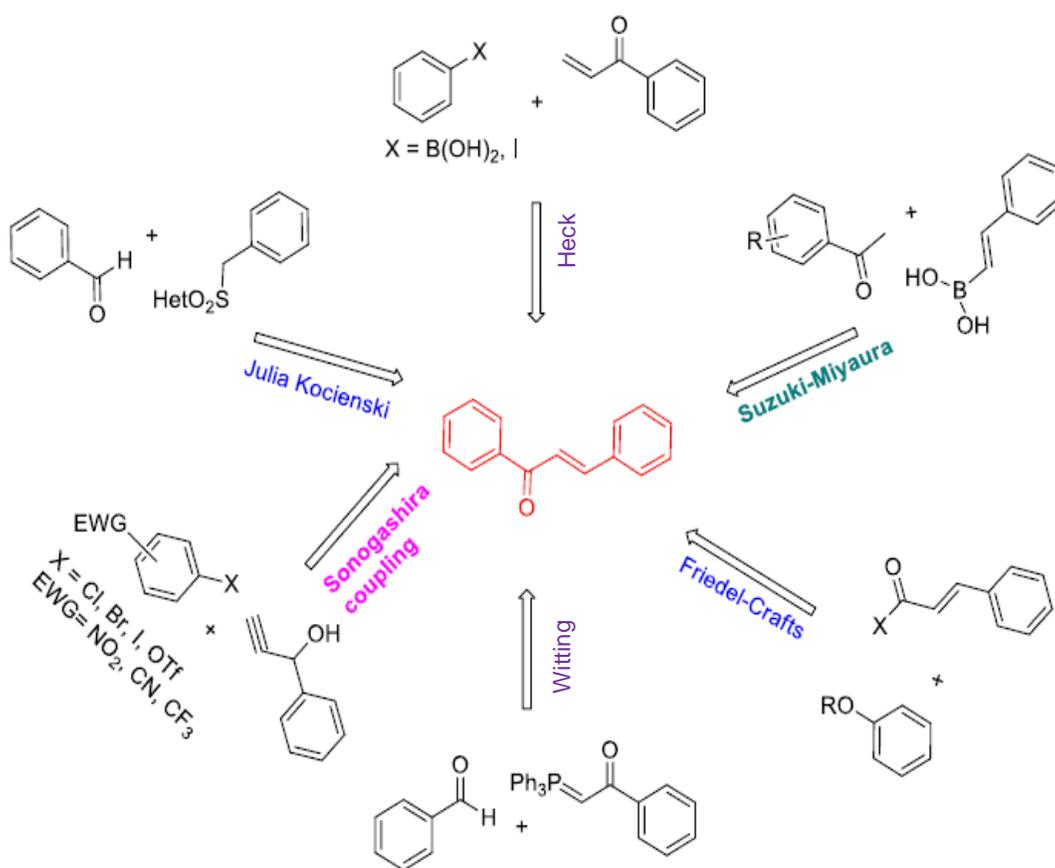
Objetivos Específicos

1. Sintetizar cinco chalconas al variar la identidad química de uno de sus grupos laterales por medio de una reacción de Claisen-Schmidt.
2. Caracterizar y corroborar la estructura de los compuestos sintetizados por técnicas espectroscópicas.
3. Determinar la inhibición a la corrosión que presenta el acero al carbono al exponerlo a las chalconas sintetizados mediante la aplicación del método ASTM G1.

Capítulo 2. Síntesis de chalconas

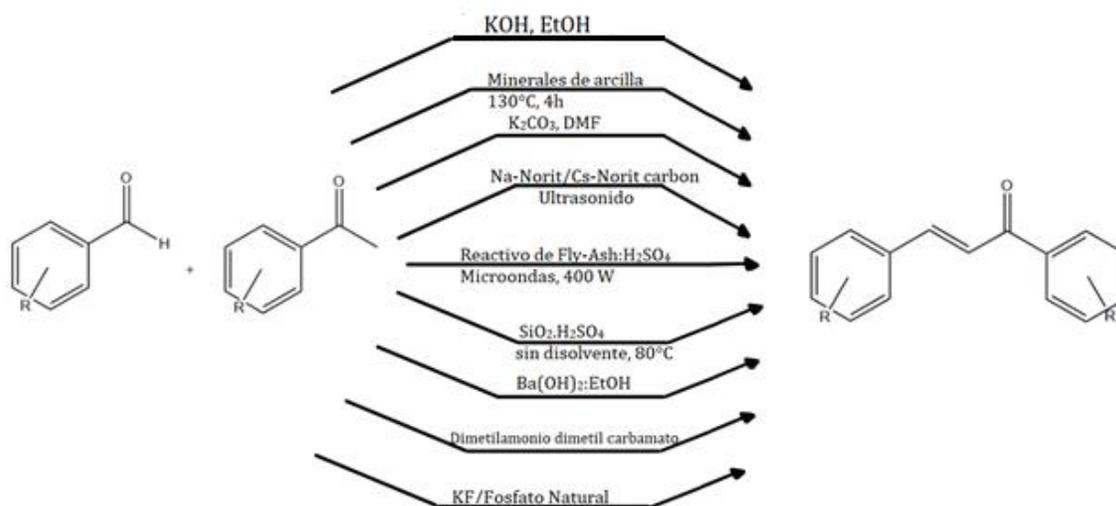
2.1 Generalidades para la síntesis de chalconas

Existen diversos métodos para la preparación de las chalconas como lo son: la condensación con álcali o con ácido clorhídrico entre una vinilcetona y un aldehído aromático,²⁸ reacción de Suzuki entre un ácido vinilborónico y una metilcetona,²⁹ reacción de Heck entre un halogenuro de arilo y una vinilcetona,³⁰ por radiación de ultrasonido,³¹ acoplamiento de isomerización de Sonogashira entre un alcohol propargílico y un halogenuro de arilo,³² olefinación de Julia-Kocienski entre un cloruro de sulfonilo bencílico y un aldehído aromático,³³ reacción de Wittig entre un iluro de fósforo y un aldehído aromático,³⁴ acilación de Friedel-Crafts entre un halogenuro de acilo y un éter aromático³⁵ (Esquema 2).



Esquema 2. Distintas reacciones para la obtención de las chalconas.²³

A pesar de que existen muchos métodos para la preparación de chalconas (Esquema 3), la reacción más aplicada es la de Claisen-Schmidt. Esta reacción se da por la condensación de un aldehído y una cetona, en presencia de un catalizador ácido o básico en un medio polar, pero poseen mejores rendimientos con catalizadores básicos. ^{21,36,37} Este método es muy versátil, porque permite insertar distintos grupos funcionales a las chalconas. ²⁴

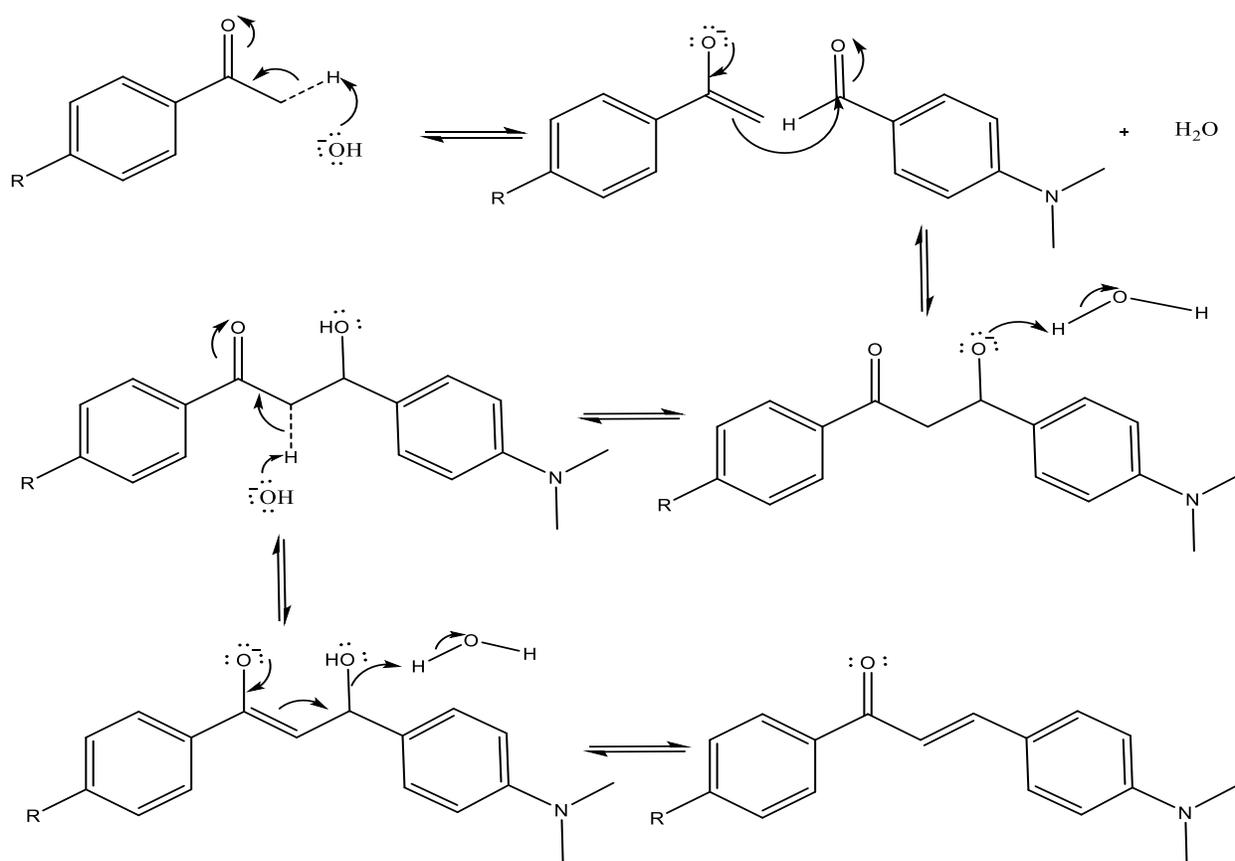


Esquema 3. Posibles catalizadores en la síntesis de chalconas en la reacción de Claisen-Schmidt. ³⁷

Los catalizadores más utilizados para esta reacción son NaOH, KOH y NaH. Los principales inconvenientes de estos métodos son la velocidad de reacción lenta y la probabilidad de subproductos. Por lo general, necesita más tiempo de reacción y, a veces, hay materiales de partida no consumidos. ²³

2.2 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4 evidencia como la base (OH^-) ataca a un protón del carbono en posición alfa al carbonilo de la acetofenona, lo cual forma un ion enolato estabilizado por resonancia. Luego se da el ataque nucleofílico del enolato sobre el carbono del carbonilo del 4-dimetilaminobenzaldehído, lo anterior produce un nuevo enlace carbono-carbono. Posteriormente, el alcóxido formado se protona para dar lugar a un aldol. Se produce un segundo enolato por la extracción de un protón del carbono alfa de la cetona llevada a cabo por la base (OH^-). Finalmente, por la resonancia presente se produce la salida del ión hidróxido como agua al medio generando la cetona α,β -insaturada.³⁸



Esquema 4. Mecanismo general para la formación de los compuestos.

2.3 Metodología para la preparación de las chalconas.

La preparación se llevó a cabo mediante una condensación de Claisen-Schmidt entre el 4-dimetilaminobenzaldehído y cinco acetofenonas (4-nitroacetofenona, 4-aminoacetofenona, acetofenona, 4-etoxiacetofenona y 4-metilacetofenona) en presencia de una base fuerte y en un medio etanólico acuoso. La mezcla de los reactivos de partida se realizó a temperatura ambiente y las reacciones fueron detenidas luego de 24 horas de reacción. Los productos de cada reacción se purificaron utilizando recristalización en etanol o tolueno. La verificación de la identidad de los compuestos preparados se realizó por medio de la determinación de constantes físicas (punto de fusión) y la obtención de los espectros de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Los equipos utilizados para las caracterizaciones fueron:

- Punto de Fusión: Se llevaron a cabo en un Melt-Temp.
- La determinación de los espectros infrarrojos se empleó un Perkin-Elmer Spectrum 1000 FT-IR en el ámbito de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.
- Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C fueron tomados en un espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz.

2.4 Resultados y Discusión

Las síntesis llevadas a cabo siguieron varios principios de la química verde como usar y generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad y preservar la eficacia funcional, mientras se baja la toxicidad porque se realizaron las reacciones con el catalizador KOH y en medio etanol:agua 1:1. Es importante considerar que se utilizó un medio de reacción amigable con el ambiente como lo fue etanol/agua 1:1, los cuales provienen de la biomasa. Primeramente, cabe resaltar el hecho de que el etanol es un disolvente con características no tóxicas en contraparte de otros alcoholes como el metanol o isopropanol, los cuales poseen propiedades disolventes similares como lo son las constantes dieléctricas, puntos críticos y sus habilidades de donación de hidrógeno.³⁹ Asimismo, la mezcla de etanol con agua es ambientalmente más amigable que utilizar el alcohol puro y así no se utiliza agua pura como disolvente.⁴⁰ Las chalconas además son productos que están presentes en la naturaleza.

Igualmente, en tres de los compuestos se logró maximizar la incorporación de la mayor parte de los reactivos, pues se obtuvieron buenos rendimientos y solo se tenía el catalizador como componente adicional del proceso en el producto. Se minimizó el uso de energía eléctrica pues fueron procesos llevados a temperatura y presión ambiental. En cuatro de las seis síntesis realizadas se logró minimizar el uso de sustancias auxiliares para la separación de los compuestos pues su obtención requirió únicamente de una filtración. Así como se evitaron derivaciones innecesarias para la síntesis.⁴¹

Las moléculas sintetizadas a partir del 4-dimetilaminobenzaldehído mediante la reacción de Claisen-Schmidt tuvieron buenos rendimientos en su mayoría, las cuales se muestran en la Figura 5. En el cuadro I, se muestran los porcentajes de rendimiento de los compuestos donde, se obtuvo que las moléculas B, C y D tienen rendimientos por encima del 80%, pero su porcentaje de recuperación fue bajo y se pudo deber a la solubilidad en el etanol para su recrystalización. No se optimizaron los rendimientos porque las cantidades generadas eran suficientes para cumplir con los requisitos de este trabajo.

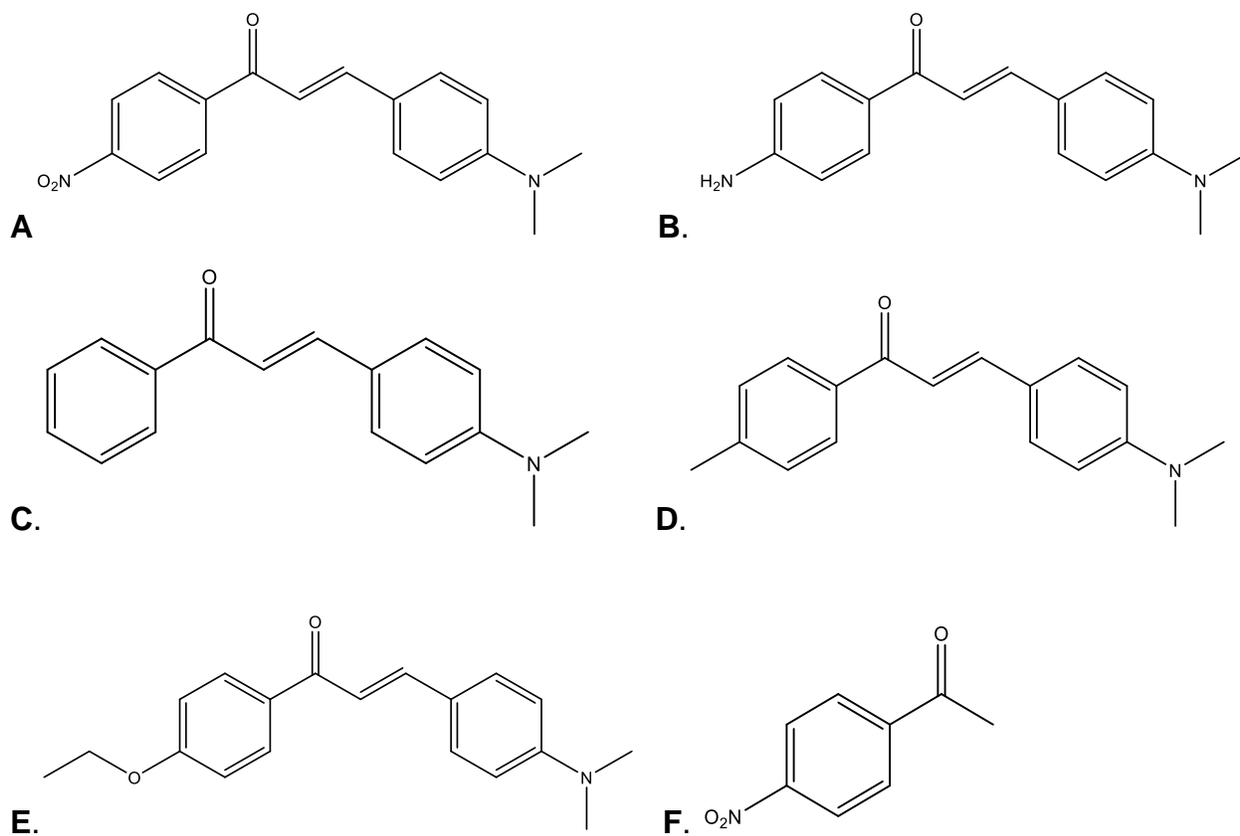


Figura 5. Moléculas sintetizadas en el presente trabajo y asignación de la letra que representa a cada compuesto.

Cuadro I. Rendimientos y recuperación de los compuestos sintetizados en la investigación.

Compuesto		R. 1 (%)	Rec. (%)	R. 2 (%)
(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona	A	40,2	84,1	33,8
(E)-1-(4-aminofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona	B	80,2	60,4	48,4
(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona	C	91,3	32,1	29,3
(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(p-tolil)prop-2-en-1-ona	D	94,6	75,2	71,1
(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoxifenil)prop-2-en-1-ona	E	45,3	60,6	27,4
4-nitroacetofenona	F	42,2		

Nota: R. 1 es el rendimiento obtenido antes de la purificación, Rec. es la recuperación del compuesto luego de la purificación y R. 2 es el rendimiento total después de la purificación.

Los compuestos sintetizados poseen colores muy llamativos pasan por los amarillos, naranjas y rojizos (Figura 6) originados por el sistema conjugado que poseen estos compuestos y los grupos funcionales presentes. Igualmente, estos compuestos podrían tener fluorescencia debido a sus estructuras moleculares las cuales son planas, la presencia del grupo dimetilamino en el anillo B de la chalcona y los grupos donadores débiles de electrones en el anillo A los cuales deben estar presentes para que existan buenos rendimientos cuánticos (Figura 4, pág 18).²³ De lo anterior se infiere que el compuesto A poseedor de un grupo funcional nitro (extractor) tendría el menor rendimiento cuántico de las demás moléculas. La evaluación de la fluorescencia y la absorción de radiación en el espectro UV y visible de estas moléculas es un trabajo que a futuro se puede realizar para extender su caracterización.



Figura 6. Productos sintetizados.

Las caracterizaciones por espectros infrarrojos de los compuestos muestran la presencia de señales propias de estas moléculas, se encontraron señales intensas en $1600-1560\text{ cm}^{-1}$ provenientes de los carbonilos, estos están a baja longitudes de onda debido a la pérdida del carácter de doble enlace $\text{C}=\text{O}$ por la deslocalización electrónica con el doble enlace en posición α . La señal de $\text{C}-\text{N}$ se observa alrededor de 1340 cm^{-1} la cual se encuentra en mayor frecuencia que una $\text{C}-\text{N}$ alifático debido a que el enlace tiene mayor fuerza por la resonancia existente en el anillo aromático. El doble enlace aparece alrededor de $1648-1640\text{ cm}^{-1}$ en los espectros con una señal media el cual se encuentra conjugado.⁴²

También por resonancia magnética nuclear protónica se encontraron señales características para esta familia de compuestos. Primeramente, se encontraron los protones correspondientes a la unión de los productos de partida en un doble enlace, las cuales aparecen entre $7,78 - 7,83\text{ ppm}$ para el protón cercano al anillo aromático y el otro cercano al carbonilo en $7,33 - 7,35\text{ ppm}$ quienes tienen un acoplamiento de $J = 15,6\text{ Hz}$ típicos de enlaces en posición *trans*.⁴² Asimismo, las señales correspondientes al anillo con el grupo funcional dimetilamino fueron entre $3,03 - 3,09\text{ ppm}$ para los protones

unidos al nitrógeno, los cuales aparecen juntos como un singulete que integra para 6 protones, en 6,69 – 6,71 ppm hay dobletes con una $J = 9$ Hz que corresponden a los protones en el anillo aromático en posición orto a la amina terciaria y los protones en posición para se encuentran en 7,54 ppm como un doblete y $J = 9$ Hz. La señal encontrada en 1,66 ppm indican que las muestras estaban húmedas pues esta señal está vinculada al agua en cloroformo deuterado,⁴²ver Anexo 3.

Por otra parte, los espectros de resonancia magnética de carbono 13 muestran una señal en 40 ppm de los carbonos pertenecientes a la amina terciaria, en 111,9 ppm se encuentran los carbonos del anillo en posición orto a la amina, 128 - 130 ppm la señal de los 2 carbonos del anillo aromático en meta a la amina, 122 - 123 ppm el carbono del anillo que colinda con el doble enlace, 145 ppm y 116 ppm los carbonos del doble enlace y 190 ppm el carbono del carbonilo, ver Anexo 4.

Capítulo 3. Estudio de la inhibición a la corrosión

3.1 Metodología del estudio de inhibición a la corrosión

Se evaluó la eficiencia de las chalconas sintetizadas en la inhibición de la corrosión del acero al carbono 1020 en medio ácido según lo descrito en la norma ASTM G1-03 (2017), de American Society for Testing and Materials.

3.1.1 Disoluciones

- ✓ Ácido Clorhídrico 1 mol/L
- ✓ Disolución de Clarke: Se disolvió 2 g de óxido de antimonio (III) y 5 g de cloruro de estaño (II) en 100 mL de HCl concentrado. Se dejó agitando por medio día hasta que la disolución fuera transparente.
- ✓ Inhibidores: Se pesó la masa correspondiente para realizar disoluciones de 5, 10, 25 y 50 ppm en balones de 100,00 mL, se disolvió con DMSO (utilizando un máximo de 15 mL) y cuando se disolvían completamente se aforó con HCl 1 mol/L.

3.1.2 Tratamiento previo de las placas de acero al carbono.

Los cuerpos de acero al carbono SAE 1020 con una densidad de $7,86 \text{ gcm}^{-3}$ de $12 \times 4 \times 5 \text{ mm}$ fueron pulidos con lijas para metal número 200, 400 y 600 con el fin de dejarlas lisas. Después, se les midió la longitud de las caras para poder calcular el área superficial de las placas con un vernier digital y se fueron acomodando conforme se iban midiendo para no perderles el rastro, como se muestra en la Figura 7:

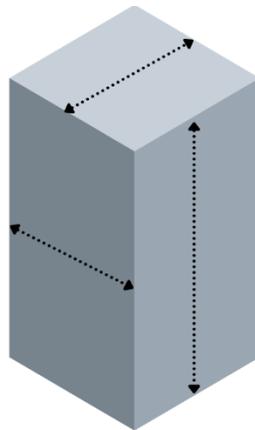


Figura 7. Indicación de las mediciones de las caras de las placas de acero.

Posteriormente, se limpiaron con los siguientes disolventes: agua con jabón, dos veces con agua, etanol y acetona en el orden que se indican. Luego, se secaron con aire caliente, se dejaron enfriar y se les midió la masa en balanza analítica de 4 decimales.

3.1.3 Evaluación de la corrosión

Cuando las placas estaban listas por orden se les fue amarrando con un nylon y agregándolas a un tubo Falcon con la disolución del inhibidor o el blanco (DMSO y ácido clorhídrico 1 mol/L) y se cerró el tubo, esto con cada plaquita a la que se le iba a realizar la evaluación. Este ensayo se realizó por duplicado para cada inhibidor y blanco. Se dejó por 24 h temperatura ambiente, a continuación, fueron extraídos del medio y se les limpió con: agua con jabón, agua dos veces, disolución de Clarke, etanol, acetona y secados para luego ser pesados con el fin de determinar la pérdida de masa experimentada al haber sido expuestos a las condiciones corrosivas. Con el valor de la pérdida de masa, el porcentaje de eficiencia de la inhibición de la corrosión (%E) se calculó empleando la siguiente fórmula:⁴³

$$\%E = \left(1 - \frac{P_{con\ inhibidor}}{P_{sin\ inhibidor}}\right) \times 100 \quad [3]$$

Donde $P_{con\ inhibidor}$ se refiere a la masa del cuerpo de acero carbono luego de someterlo al medio ácido con inhibidor y $P_{sin\ inhibidor}$ representa la masa del cuerpo de acero carbono antes del tratamiento.

Igualmente, se determinó la tasa de corrosión (T_c) con la ecuación [4]:⁴³

$$T_c = \frac{8,76 \times 10^3 \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho} \quad [4]$$

La T_c es la tasa de corrosión en mm/año, Δm la diferencia de masa de los aceros antes y después del tratamiento, A es el área superficial de los aceros en cm^2 , ρ es la densidad del acero ($7,85 \text{ g cm}^{-3}$) y t es el tiempo de inmersión en horas.

3.1.4 Evaluación de la corrosión a distintas temperaturas

Se realizó la evaluación de la corrosión del inhibidor E por ser el que mejores eficiencias mostró, para ello se hizo el mismo tratamiento previo descrito para las placas

de acero, la limpieza de estas y el uso de tubos Falcon, pero en este caso los tubos Falcon fueron introducidos en un baño de circulación con controlador de temperatura modelo MX07R-20 a 40, 50 y 60 °C por 24 h, previo a iniciar con el conteo del tiempo del ensayo se dejó estabilizar la temperatura de las disoluciones con los inhibidores dentro del baño de circulación.

3.1.5 Isotermas de Adsorción, parámetros termodinámicos y cinéticos.

Con los datos recolectados de las cinco chalconas se procedió a realizar varios ajustes de las isotermas de adsorción de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, El-Awady y Flory-Huggins expresadas en su forma lineal⁴⁴, para determinar el mejor ajuste y su comportamiento cuando se varían sus concentraciones y la energía de Gibbs correspondiente a la adsorción del inhibidor en la superficie metálica.

Isoterma de Langmuir:^{44,45}

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad [5]$$

Donde C es concentración, θ cobertura de la superficie y K_{ads} es la constante de equilibrio de la adsorción.

Isoterma de Frumkin:

$$\text{Log} \left[C \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = 2\alpha\theta + 2,303\log K_{ads} \quad [6]$$

El parámetro α es el parámetro de interacción lateral que describe la interacción en la capa adsorbida.

Isoterma de El-Awady:⁴⁵

$$\text{Log} \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = y\log C + \log K \quad (K^{\frac{1}{y}} = K_{ads}) \quad [7]$$

Siendo y el número de inhibidor moléculas que ocupan un sitio activo.

Isoterma de Temkin:

$$\theta = \ln C + K_{ads} \quad [8]$$

Isoterma de Freundlich:

$$\log \theta = \log K_{ads} + n\log C \quad [9]$$

El valor n utilizado para describir la facilidad de adsorción.

Isoterma de Flory-Huggins:⁴⁵

$$\log \left(\frac{\theta}{C} \right) = b \log(1 - \theta) + \log K_{ads} \quad [10]$$

El b es una constante asociada con el número de moléculas de agua desplazadas y en consecuencia el número de moléculas del inhibidor adsorbido.

Por otra parte, se calculó el parámetro termodinámico de energía de Gibbs, ΔG_{ads} , para las adsorciones de los compuestos con la ecuación [11]

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad [11]$$

La T corresponde a la temperatura absoluta de trabajo en Kelvin y R es la constante de los gases $8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Finalmente, con el inhibidor que presentó la mayor eficiencia se efectuó un estudio de la corrosión a distintas temperaturas (25, 40, 50, 60 °C) y con ello se estimó la energía de activación (E_a) obtenida de la ecuación de Arrhenius⁴⁴ (ecuación [12]), entalpía y entropía, (ecuación [13]) como se muestra a continuación.

$$\text{Log}T_c = \frac{-E_a}{2,303RT} + \text{log}\gamma \quad [12]$$

El valor de γ es un factor exponencial.

$$\text{log}\left(\frac{T_c}{T}\right) = \frac{-\Delta H}{2,303T} * \left(\frac{1}{T}\right) + \left[\text{log}\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S}{2,303R}\right] \quad [13]$$

Donde h es la constante de Planck, N es el número de Avogadro, ΔS es el cambio de entropía y ΔH el cambio de entalpía.

3.2 Resultados y discusión

La técnica gravimétrica es la más simple, conveniente y utilizada para monitorear la corrosión del metal con o sin inhibidor. Así como proporciona directamente el grado de cobertura de la superficie metálica a partir de la tasa de corrosión o de la eficiencia de la inhibición.⁴⁵ Sin embargo, también existen técnicas electroquímicas por la polarización y estudios de impedancia electroquímica.⁴⁶ Al aplicar la técnica gravimétrica se obtiene directamente la eficiencia de cada compuesto en concentraciones de 5 a 50 mg/L a 298 K como se observa en el Cuadro II del cual se extrae que los compuestos A, C y E poseen mejor eficiencia de inhibición a 25 mg/L, esto porque puede que se estén dando fenómenos de saturación de la superficie metálica con moléculas del inhibidor. Mientras que el compuesto B y D si tiene su máxima eficiencia a 50 mg/L, la máxima concentración utilizada.

Por otra parte, el orden de eficiencia a la corrosión a 25 mg/L es el siguiente E>D>C>B>A (Cuadro II), lo cual refleja el efecto que poseen los distintos sustituyentes en la molécula, en este caso el que posee mayor eficiencia contiene un grupo etoxi el cual es donador de densidad electrónica por resonancia a través de un enlace π en una de las estructuras de resonancia por lo cual donan mayor densidad de electrones a los orbitales d vacantes del hierro.⁴⁷ Le sigue el compuesto D con un metilo como sustituyente igualmente donador por un efecto inductivo este efecto es menos considerable que el efecto por resonancia. Posteriormente, el compuesto C no contiene un sustituyente por lo que no se ve alterada la densidad electrónica. El caso interesante es el compuesto B el cual contiene amina primaria como sustituyente, este grupo es un donador por resonancia más fuerte que el alcóxido, pero este estudio se realiza en medio ácido por lo que la amina está protonada y al formar el amonio la carga positiva del nitrógeno drena densidad electrónica del anillo aromático por lo que se convierte en un extractor.⁴⁸ Finalmente, el compuesto A posee un grupo nitro y este es un extractor electrónico por lo que la falta de densidad electrónica en la molécula hace que esta molécula no sea tan buen inhibidor.

Cuadro II. Resultados de las tasas de corrosión (T_c), eficiencias y superficie de cobertura (θ) de los inhibidores sintetizados a 298 K.

INHIBIDOR	C (mg/l)	T_c (mm/año)	EFICIENCIA (%)	θ
A	5	0,591	51,5	0,515
	10	0,806	30,9	0,309
	25	0,452	52,5	0,525
	50	0,631	48,3	0,483
B	5	0,731	20,9	0,209
	10	0,525	56,6	0,566
	25	0,362	60,8	0,608
	50	0,332	64,6	0,646
C	5	0,384	68,3	0,683
	10	0,412	66,0	0,660
	25	0,284	69,1	0,691
	50	0,408	66,6	0,666
D	5	0,309	74,7	0,747
	10	0,365	68,7	0,687
	25	0,281	72,0	0,720
	50	0,324	74,4	0,744
E	5	0,317	73,8	0,738
	10	0,285	76,5	0,765
	25	0,199	79,4	0,794
	50	0,365	71,2	0,712

Los ensayos anteriores se llevaron a cabo con un blanco que tenía la cantidad de DMSO utilizada para la disolución de los compuestos, por lo anterior se procedió a estudiar el efecto que tenía el disolvente en el ensayo gravimétrico y se compararon las tasas de corrosión de distintos porcentajes de DMSO, ver Figura 8. El DMSO es una

molécula muy polar debido a la separación de cargas entre el oxígeno y el azufre por lo que puede interactuar con el acero.⁴⁹ Se observó que ante la ausencia de DMSO la tasa de corrosión es mayor, pero a distintas cantidades el DMSO la tasa de corrosión disminuye, se mantiene constante y su efecto junto con los inhibidores es sinérgico pues las tasas de corrosión disminuyen aún más con los inhibidores. Existen estudios de la inhibición de la corrosión que experimenta el acero en presencia de DMSO en medio ácido llevados a cabo con curvas de polarización donde se observa la disminución de las corrientes catódicas, es decir, disminuye la energía que necesita el sistema para las reacciones de reducción.^{50,51}

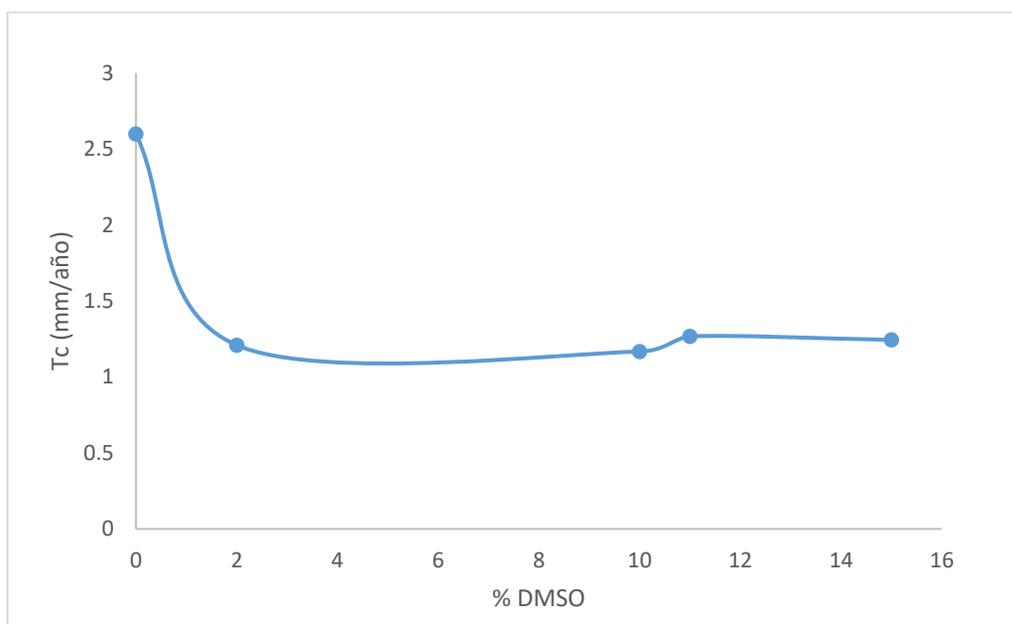


Figura 8. Variación de la tasa de corrosión con respecto a la concentración de DMSO utilizada en los blancos.

La isoterma de adsorción de Langmuir, ecuación [5], fue la de mejor ajuste identificado por el coeficiente de correlación lineal para los inhibidores sintetizados, (Figura 9), luego de haber ajustado las isotermas de Frumkin, El-Awady, Temkin, Freundlich y Flory-Huggins mostradas en las ecuaciones [6] - [10] (Ver anexo 1). Langmuir representa la superficie cubierta al equilibrar las tasas relativas de adsorción y

desorción, para ello asume que se da la adsorción de una monocapa por parte del adsorbato en un número finito y con definidos sitios de adsorción, aunado a que las moléculas son idénticas y equivalentes sin interacción lateral o impedimento estérico entre ellas, todos los sitios tienen la misma afinidad por el adsorbato y poseen tanto la entalpía como la energía de activación de sorción constante.^{45,52}

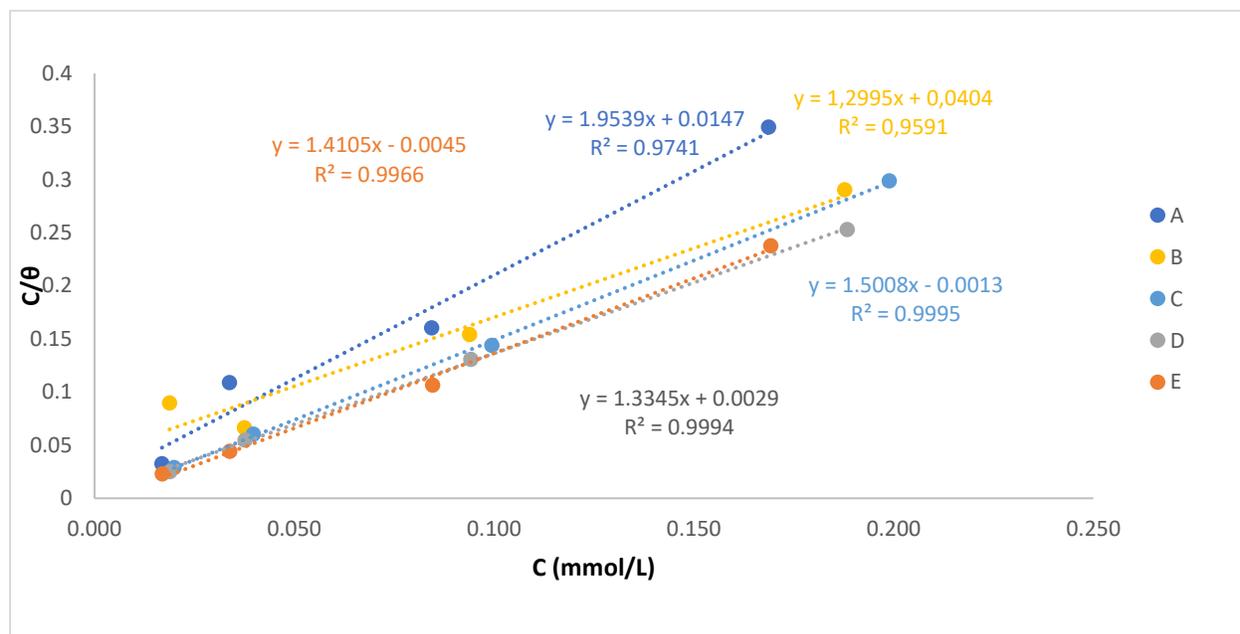


Figura 9. Isotermas de Langmuir a 298 K de los compuestos sintetizados.

Los inhibidores de la corrosión se adsorben en la superficie del acero, lo cual genera un cambio en la energía de la superficie metálica y la interfase.⁵³ Los valores calculados de la energía de Gibbs (ecuación [11]), ΔG°_{ads} , se observan en el cuadro III, donde se observa que posee valores negativos lo cual indica que el proceso de adsorción es espontáneo. De acuerdo a lo reportado por la literatura los valores mayores a -20 kJ mol^{-1} indican un proceso de adsorción física, mientras si los valores son más negativos que -40 kJ mol^{-1} caracterizan un proceso de adsorción química. En este caso se tienen valores de los compuestos A, C, D y E entre -20 y -40 kJ mol^{-1} , lo cual sugiere que las moléculas interactúan por interacción mixta entre fisiosorción y quimiosorción con la

superficie metálica. Por otra parte, para el compuesto B se daría un proceso de fisiosorción porque su cambio de energía libre de Gibbs es mayor a -20 kJ mol^{-1} .^{54,55}

Cuadro III. Valores obtenidos de la constante de equilibrio de adsorción por Langmuir (K_{ads}) y la energía libre de Gibbs ($-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$).

Compuesto	K_{ads}	$-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
A	68,2	-20,4
B	24,7	-17,9
C	778	-26,5
D	349	-24,5
E	220	-23,3

A partir de los resultados obtenidos para la eficiencia de los inhibidores se determinó que el mejor compuesto es el E. Es por esto que se escogió esta molécula para realizar el estudio de la temperatura a 25 mg/L, la concentración con mejor eficiencia. Este experimento demostró que al aumentar la temperatura la tasa de corrosión aumenta significativamente como se muestra en la Figura 10. Lo anterior se debe a que por el aumento en la temperatura las moléculas adsorbidas tienen mayor movilidad sobre la superficie del sólido por lo que la interacción de los inhibidores con la superficie metálica es menor, además ocurre otros efectos en la superficie del metal ataque rápido, rotura, desorción del inhibidor, descomposición o reordenamiento del inhibidor.^{44,56,57}

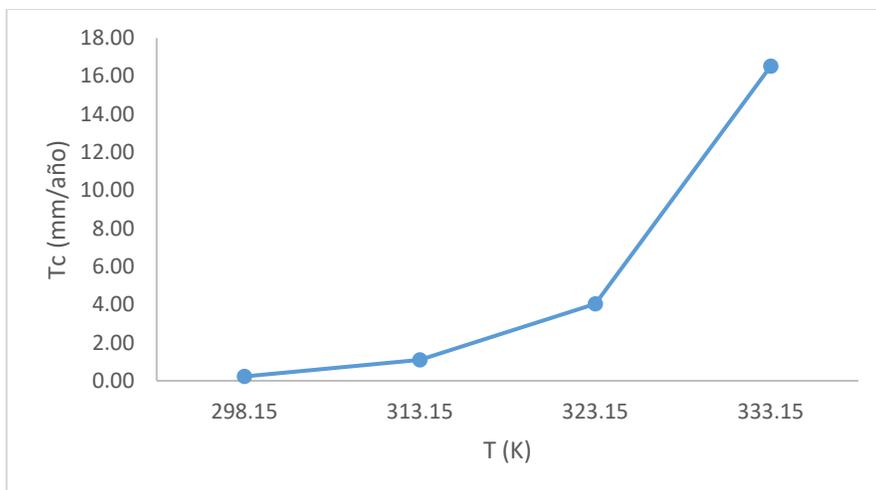


Figura 10. Tendencia de la tasa de corrosión cuando existe un cambio en la temperatura.

De acuerdo con los datos obtenidos para el compuesto E se graficó la ecuación [12] (Figura 11). De lo anterior se extrae la energía de activación del inhibidor, la cual está directamente ligada con la pendiente de la gráfica y al compararlo con la calculada para los blancos se observa que es mayor. Lo anterior apunta a la formación de una barrera protectora de las moléculas orgánicas sobre la superficie del acero carbono, protegiéndolo del proceso corrosivo, aumentando así la energía de activación para la reacción de transferencia de carga.⁵⁵

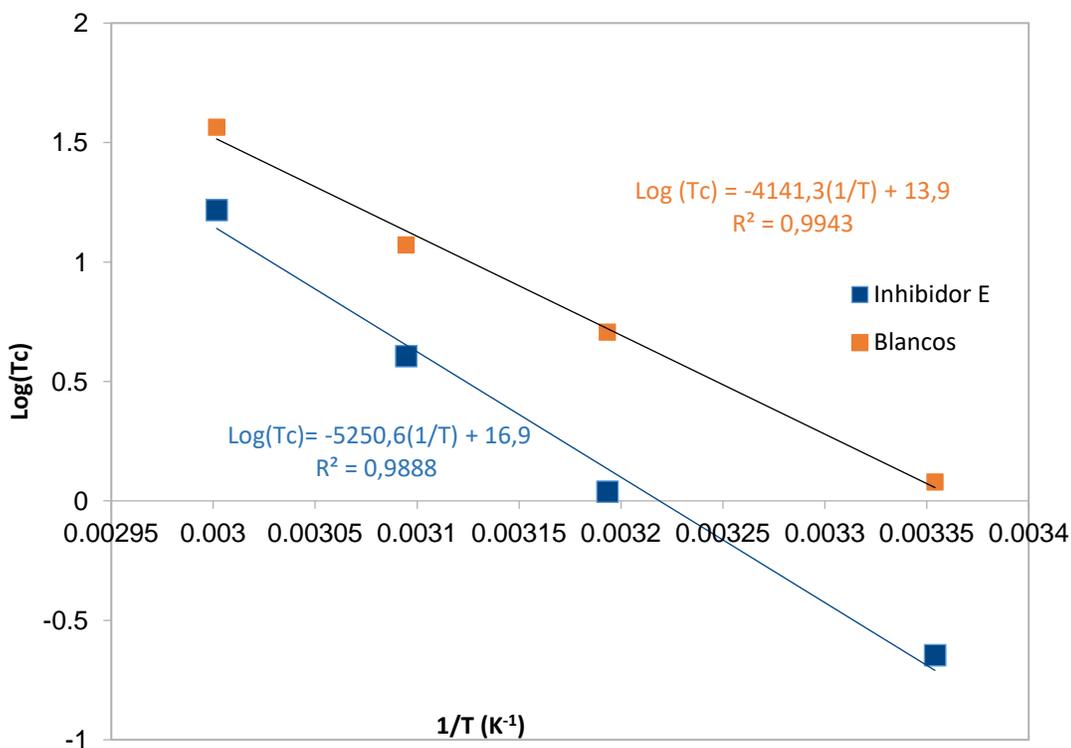


Figura 11. Cambio del logaritmo de la tasa de corrosión (Tc) con el inverso de la temperatura absoluta para el inhibidor E y el blanco.

Por otra parte, se utilizó la ecuación [13] para extraer la entalpía y la entropía por medio de la gráfica (Figura 12). La entalpía muestra un valor negativo que indica que el proceso exotérmico es por ello que al aumentar la temperatura se disminuyen las eficiencias y la entropía un valor positivo (Cuadro IV). Adicionalmente, según lo reportado por Noor,⁵⁸ señalan la relación de $E_a - \Delta H^\circ = RT$ indica que en el proceso debe estar involucrado una reacción gaseosa y es un reacción unimolecular. Al comparar con los datos obtenidos la diferencia entre la energía de activación y el cambio de entalpía es de $2,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $2,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ el valor exacto del producto de la constante del gas ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y la temperatura promedio del experimento ($T = 317 \text{ K}$). Por lo anterior, se puede observar que los valores son muy similares con un porcentaje de error del 3%, por ende, dicho proceso de corrosión es una reacción unimolecular con la evolución de gas de hidrógeno.

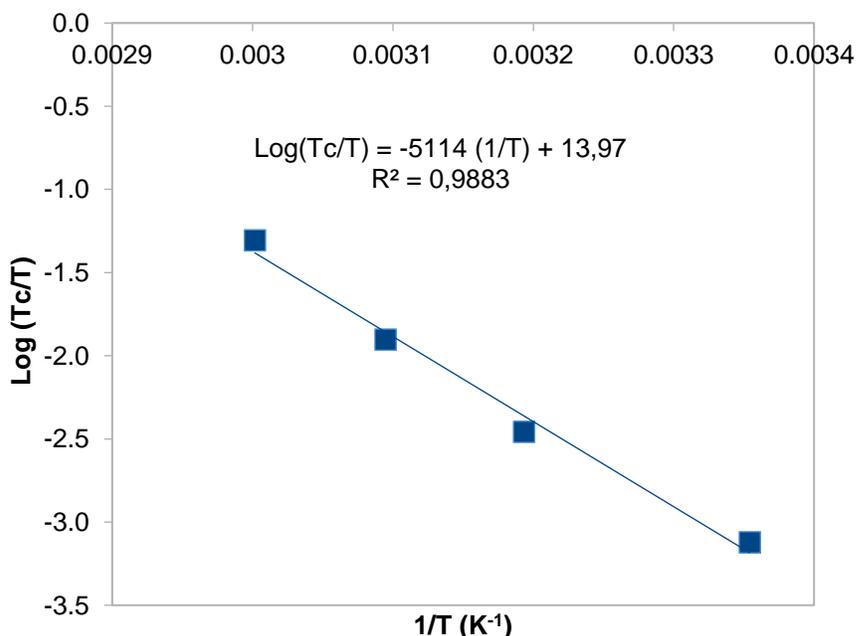


Figura 12. Cambio del logaritmo de la tasa de corrosión entre la temperatura (T_c/T) con el inverso de la temperatura absoluta (T) para E.

Cuadro IV. Parámetros termodinámicos del compuesto E.

Parámetros termodinámicos y cinéticos		Valor
Energía de activación	(kJmol ⁻¹)	100,5
Entalpía	(kJmol ⁻¹)	-97,9
Entropía	(Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	69,8

Finalmente, es relevante mencionar que existen diversos estudios electroquímicos importantes para continuar el estudio de estos inhibidores como la espectroscopia de impedancia electroquímica por la que se puede determinar el proceso de protección del inhibidor de la corrosión, verificar su comportamiento resistivo y capacitivo de la interfaz del metal/electrolito para las disoluciones con o sin inhibidor. La siguiente es la resistencia de polarización lineal que permite conocer la eficiencia anticorrosiva de los inhibidores, la cual puede ser comparada con los valores obtenidos

por el ensayo gravimétrico. Por último, la polarización potenciodinámica que por medio de la extrapolación de curvas de Tafel es posible encontrar los parámetros de potencial de corrosión, densidad de corriente y eficiencia anticorrosiva.^{46,55}

Por medio de estas técnicas es fundamental determinar el mecanismo de inhibición a la corrosión por el cual actúan las moléculas estudiadas ya sea mixto, catódico o anódico. Según estudios realizados por otros autores, las chalconas han demostrado ser inhibidores de tipo mixto,^{17,25,26,47} los cuales frenan simultáneamente las semirreacciones anódica y catódica.⁵⁹ Ante tal comportamiento se esperaría que el resultado sea similar.

Capítulo 4. Conclusiones

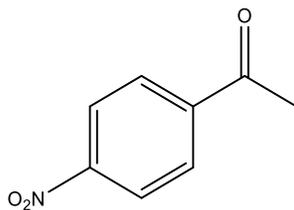
Conclusiones

Se lograron sintetizar cinco chalconas por medio de la reacción de Claisen-Schmidt considerando los principios de la química a través de un disolvente ambientalmente más amigable, los rendimientos obtenidos fueron para el A 33,8%, B 48,4%, C 29,3%, D 71,1% y E 27,4%. Si bien los rendimientos no son altos, esta reacción se puede optimizar para obtener mejores eficiencias. Además, la caracterización de los compuestos llevados a cabo por infrarrojo, $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$ mostraron señales características de cada uno evidenciando que se obtuvieron las moléculas deseadas.

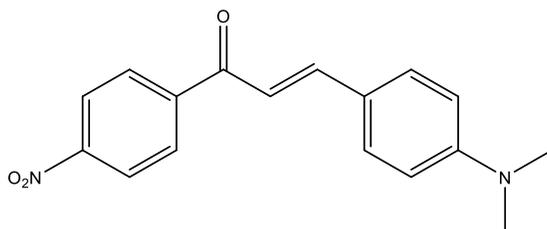
Los inhibidores sintetizados fueron evaluados por el método gravimétrico del cual se extrajo que las eficiencias de los compuestos B y D fueron a 50 mg L^{-1} correspondientes a 64,6% y 74,4% respectivamente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para el caso de los demás compuestos se obtuvieron las eficiencias más altas a 25 mg L^{-1} las cuales fueron A 52,5%, C 69,1% y E 79,4%. Todos los compuestos siguen el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir. Las energías de Gibbs de adsorción de los compuestos A, C, D y E estuvieron entre -20 y -40 kJ mol^{-1} por lo que su adsorción es un proceso mixto entre fisiosorción y quimiosorción en la superficie metálica, mientras que para el B la adsorción se da por fisiosorción. El mejor compuesto para la inhibición de la corrosión fue el E por ello se le realizó un estudio de la temperatura el cual arrojó que la energía de activación del proceso de inhibición es mayor al proceso sin inhibición lo que indica que dificulta el proceso de corrosión. Además, el resultado de ΔH° con un valor negativo muestra que el proceso es exotérmico por lo que al aumentar la temperatura la inhibición disminuye.

Capítulo 5. Sección Experimental

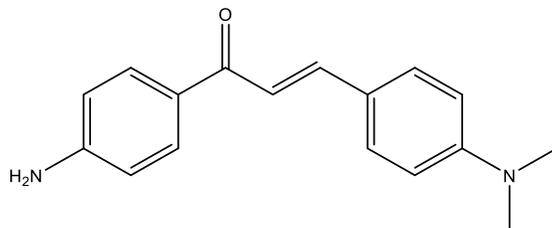
5.1 Sección experimental y caracterización



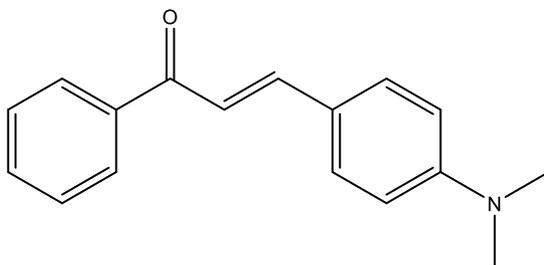
Preparación de la 4-nitroacetofenona: Se midió 1,3516 g (10 mmol) de 4-aminoacetofenona y se mezcló con 0,9911 g (10 mmol) de carbonato de potasio en 30 mL de acetonitrilo. Se agitó y se agregó lentamente 40 mL de peróxido de hidrógeno al 30% y se dejó agitando por 3 horas. Luego, se observó la formación de un sólido amarillo en el matraz de reacción y se extrajo con diclorometano. Finalmente, se incorporó a un rotavapor para la evaporación del disolvente utilizado y se utilizó directamente para la siguiente reacción.



Preparación de la (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona: Se disolvió 1,1222 g (20 mmol) de KOH en 40 mL de una mezcla 1:1 de H₂O:EtOH y se agregó 1,4919 g (10 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldehído. Posteriormente, se midió 1,6515 g (10 mmol) de la 4-nitroacetofenona y se adicionó a la mezcla de reacción. Se mantuvo agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Al terminar la reacción se obtuvo un sólido rojo, el cual se filtra. La recristalización se realizó en tolueno hirviendo y se dejó reposando por 1 día y posteriormente se filtró al vacío. **Punto de fusión:** 210,0 – 212,0 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 8,32 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 8,11 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 7,81 (d, *J* = 15,6 Hz, 1 H), 7,55 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 7,26 (d, *J* = 15,6 Hz, 1 H), 6,70 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 3,07 (s, 6 H) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 189,07, 152,65, 149,81, 148,02, 131,06, 129,30, 123,84, 122,16, 116,05, 111,95, 40,24 ppm. **IR (Pastilla KBr)** 1648, 1339, 1561, 1518, 1322, 805 cm⁻¹.

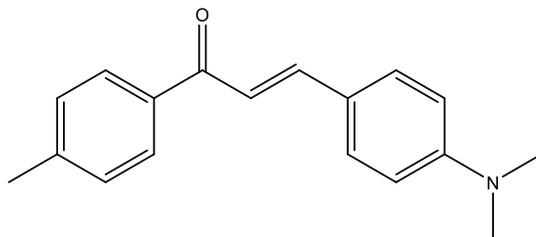


Preparación de la (E)-1-(4-aminofenil)-3-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona: Se disolvió 1,1222 g (20 mmol) de KOH en 40 mL de una mezcla 1:1 de H₂O:EtOH y se agregó 1,4919 g (10 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldehído. Posteriormente, se midió 10 mmol de la 4-nitroacetofenona y se adicionó a la mezcla de reacción. Se mantuvo agitando por 3 días a temperatura ambiente. Se filtró y se recristalizó con etanol hirviendo y se filtró al vacío. **Punto de fusión:** descomposición a partir de 208 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 7,92 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H), 7,79 (d, *J* = 15,6 Hz, 1 H), 7,55 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 7,34 (d, *J* = 15,6 Hz, 1 H), 7,28 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H), 6,69 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 3,04 (s, 6 H), 2,43 (s, 3 H) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 190,34, 152,10, 145,53, 142,98, 136,56, 130,46, 129,28, 128,58, 122,90, 117,08, 111,96, 77,48, 40,25, 21,75 ppm. **IR (Pastilla KBr)** 1640, 1342, 1560, 815 cm⁻¹.

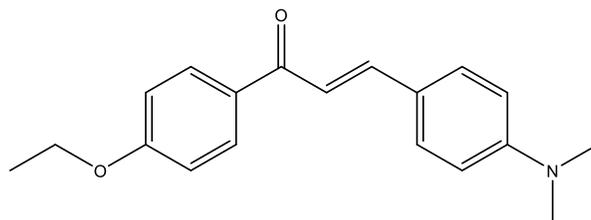


Preparación de la (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona: Se disolvió 1,1222 g (20 mmol) de KOH en 40 mL de una mezcla 1:1 de H₂O:EtOH y se agregó 1,4919 g (10 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldehído. Posteriormente, se midió 10 mmol de la 4-nitroacetofenona y se adicionó a la mezcla de reacción. Se mantuvo agitando por 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con 20 mL diclorometano por tres veces y se incorporó a un rotavapor para la evaporación del disolvente utilizado. Los cristales naranjas obtenidos se recristalaron en etanol al 95% hirviendo y se dejaron reposar por 24 h. Finalmente, se filtró al vacío. **Punto de fusión:** 110,9-113,0 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 8,00 (d, *J* = 6,8 Hz, 2 H), 7,80 (d, *J* = 15,6 Hz, 1 H), 7,55 (d, *J* = 8,8 Hz, 3 H), 7,49 (t, *J* = 14,8 Hz, 2 H), 7,34 (d, *J* = 16,4 Hz, 1 H),

6,69 (d, $J = 8,8$ Hz, 2 H), 3,04 (s, 6 H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 190,85, 152,18, 139,22, 132,26, 130,55, 128,58, 128,44, 122,78, 117,08, 111,96, 40,25 ppm. IR (Pastilla KBr) 1648, 1343, 1560, 815 cm^{-1} .



Preparación de la (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(p-tolil)prop-2-en-1-ona: Se disolvió 1,1222 g (20 mmol) de KOH en 40 mL de una mezcla 1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y se agregó 1,4919 g (10 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldehído. Posteriormente, se midió 1,3418 g (10 mmol) de la 4-metilacetofenona y se adicionó a la mezcla de reacción. Se mantuvo agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido amarillo, el cual se filtró al vacío. Posteriormente, se recristalizó en etanol al 95% hirviendo y se dejó reposar por 1 día. Finalmente, se filtró al vacío. **Punto de fusión:** 122,5 - 123,8 $^\circ\text{C}$ $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,92 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H), 7,79 (d, $J = 15,6$ Hz, 1 H), 7,55 (d, $J = 8,8$ Hz, 2 H), 7,34 (d, $J = 15,6$ Hz, 1 H), 7,28 (d, $J = 8,0$ Hz, 2 H), 6,69 (d, $J = 9,2$ Hz, 2 H), 3,04 (s, 6 H), 2,43 (s, 3 H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 190,33, 152,10, 145,52, 142,98, 136,57, 130,46, 129,28, 128,58, 122,91, 117,09, 111,96, 77,48, 77,16, 76,84, 40,26, 21,76 ppm. IR (Pastilla KBr) 1646, 1553, 1341, 814 cm^{-1} .



Preparación de la (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-etoxifenil)prop-2-en-1-ona: Se disolvió 1,1222 g (20 mmol) de KOH en 40 mL de una mezcla 1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y se agregó 1,4919 g (10 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldehído. Posteriormente, se midió 1,642g (10 mmol) de la 4-etoxiacetofenona y se adicionó a la mezcla de reacción. Se mantuvo agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido amarillo, el cual se filtró al vacío. Posteriormente, se recristalizó en etanol al 95% hirviendo y se dejó

reposar por 1 día. Finalmente, se filtró al vacío. **Punto de fusión:** 108,0 – 110,0 °C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)** δ 8,02 (d, *J* = 9,2 Hz, 2 H), 7,78 (d, *J* = 15,2 Hz, 1H), 7,54 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H), 7,36 (d, *J* = 15,6 Hz, 1H), 6,95 (d, *J* = 9,2 Hz, 2 H), 6,69 (d, *J* = 9,2 Hz, 2 H), 4,11 (q, *J* = 6,8 Hz, 2 H), 3,03 (s, 6 H), 1,45 (d, *J* = 7,2 Hz, 3 H) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 189,04, 162,53, 152,02, 144,99, 131,82, 130,67, 130,37, 123,03, 116,86, 114,24, 111,97, 63,82, 40,27, 14,85 ppm. **IR (Pastilla KBr)** 1639, 1599, 1341, 1228, 1027, 806 cm⁻¹.

Capítulo 6. Bibliografía

Bibliografía

- (1) Talbot, D.; Talbot, J. *Corrosion Science and Technology*, 3rd ed.; Taylor and Francis Group: United States of America, 2018; Vol. 53.
- (2) Elayaperumal, K.; Raja, V. S. *Corrosion Failures: Theory, Case Studies, and Solutions*; Winston, R., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: United States of America, 2015; Vol. 1.
- (3) Durning, E. *Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories*, 3rd ed.; Elsevier BV.: United States of America, 2018.
- (4) Andrade, M.; Feliu, S. *Corrosión y Protección Metálicas*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 1991.
- (5) Khanna, A. S. High-Temperature Oxidation. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials*; Elsevier, 2018; pp 117–132.
- (6) Criado, M.; Fajardo, S.; Valdez, B.; Bastidas, J. M. Aspectos Cinéticos de La Corrosión y Fenómenos de Pasividad. In *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*; OmniaScience: Barcelona, España, 2013; pp 11–32.
- (7) Salazar-Jiménez, J. A. Introducción Al Fenómeno de Corrosión: Tipos, Factores Que Influyen y Control Para La Protección de Materiales (Nota Técnica). *Rev. Tecnol. en Marcha* **2015**, 28 (3), 127.
- (8) Sastri, V. S. *Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control*; Winston, R., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 2015; Vol. 4.
- (9) Adler, T. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*; Cramer, S., Covino, B., Eds.; ASM International: India, 2003.
- (10) Yáñez, J. E. R.; Garita, L.; Saborío, E. Mapas Estimativos de La Corrosión Atmosférica de Baja Aleación En Costa Rica. *Cuad. Investig. UNED* **2015**, 7 (2), 181–191.
- (11) Gómez, F. *Manual Básico de Corrosión Para Ingenieros*; Universidad de Murcia: Murcia, España, 2004.
- (12) Bahadori, A. *Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries*; John Wiley & Sons Ltd: Chennai, India, 2014.
- (13) National Association of Corrosion Engineers. Chemical Inhibitor Industry

<https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/chemical-inhibitors>
(accessed May 4, 2020).

- (14) Popov, B. N. Corrosion Inhibitors. In *Corrosion Engineering*; Elsevier, 2015; Vol. 18, pp 581–597.
- (15) Brycki, B. E.; Kowalczyk, I. H.; Szulc, A.; Kaczerewska, O.; Pakiet, M. Organic Corrosion Inhibitors. In *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*; InTechOpen, 2018.
- (16) Chaouiki, A.; Lgaz, H.; Salghi, R.; Chafiq, M.; Oudda, H.; Shubhalaxmi; Bhat, K. S.; Cretescu, I.; Ali, I. H.; Marzouki, R.; et al. Assessing the Impact of Electron-Donating-Substituted Chalcones on Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Solution: Experimental Results and Molecular-Level Insights. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *588*, 1–16.
- (17) Lgaz, H.; Subrahmanya Bhat, K.; Salghi, R.; Shubhalaxmi; Jodeh, S.; Algarra, M.; Hammouti, B.; Ali, I. H.; Essamri, A. Insights into Corrosion Inhibition Behavior of Three Chalcone Derivatives for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *J. Mol. Liq.* **2017**, *238*, 71–83.
- (18) Sangeetha, M.; Rajendran, S.; Muthumegala, S. J.; Krishnaveni, A. Green Corrosion Inhibitors-An Overview. *Zaštita Mater.* **2004**, *52* (1), 3–19.
- (19) Hormaza, A.; Montes, N.; Arbelaez, O. Synthesis and Spectroscopic Characterization of a Series of Chalcones. *Sci. Tech.* **2009**, *43* (43), 316–320.
- (20) Salehi, B.; Quispe, C.; Chamkhi, I.; El Omari, N.; Balahbib, A.; Sharifi-Rad, J.; Bouyahya, A.; Akram, M.; Iqbal, M.; Docea, A. O.; et al. Pharmacological Properties of Chalcones: A Review of Preclinical Including Molecular Mechanisms and Clinical Evidence. *Front. Pharmacol.* **2021**, *11*.
- (21) Gaonkar, S. L.; Vignesh, U. N. Synthesis and Pharmacological Properties of Chalcones: A Review. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43* (11), 6043–6077.
- (22) Mah, S. H. Chalcones in Diets. In *Handbook of Dietary Phytochemicals*; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 1–52.
- (23) Rammohan, A.; Reddy, J. S.; Sravya, G.; Rao, C. N.; Zyryanov, G. V. Chalcone Synthesis, Properties and Medicinal Applications: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18* (2), 433–458.

- (24) Insuasty-Obando, B. Las Chalconas y Su Uso Como Precursores En La Síntesis de Compuestos Heterocíclicos Nitrogenados. *Rev. la Acad. Colomb. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* **2016**, 40 (155), 234.
- (25) Fouda, A. .; Elmorsi, M. A.; Elmekawy, A. Eco-Friendly Chalcones Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *African J. Pure Appl. Chem.* **2013**, 7 (10), 337–349.
- (26) Fouda, A. S.; Shalabi, K.; Elewady, G. Y.; Merayyed, H. F. Chalcone Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, 9 (12), 7038–7058.
- (27) Ayyannan, G.; Karthikeyan, K.; Vivekananthan, S. S.; Gopiraman, M.; Rathinavelu, A. Chemical and Electrochemical Investigations of High Carbon Steel Corrosion Inhibition in 10 % HCl Medium by Quinoline Chalcones. *Ionics (Kiel)*. **2013**, 19 (6), 919–932.
- (28) Lyle, R. E.; Paradis, L. P. Acid-Catalyzed Condensations. II. 1 The Condensation of Benzaldehyde with Substituted Acetophenones. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (24), 6667–6668.
- (29) Eddarir, S.; Cotelle, N.; Bakkour, Y.; Rolando, C. An Efficient Synthesis of Chalcones Based on the Suzuki Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44 (28), 5359–5363.
- (30) Guo, T.; Jiang, Q.; Yu, L.; Yu, Z. Synthesis of Chalcones via Domino Dehydrochlorination/Pd(OAc)₂-Catalyzed Heck Reaction. *Chinese J. Catal.* **2015**, 36 (1), 78–85.
- (31) Chtourou, M.; Abdelhédi, R.; Frikha, M. H.; Trabelsi, M. Solvent Free Synthesis of 1,3-Diaryl-2-Propenones Catalyzed by Commercial Acid-Clays under Ultrasound Irradiation. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17 (1), 246–249.
- (32) Müller, T. J. J.; Ansorge, M.; Aktah, D. An Unexpected Coupling – Isomerization Sequence as an Entry to Novel Three-Component-Pyrazoline Syntheses. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, 39 (7), 1253–1256.
- (33) Kumar, A.; Sharma, S.; Tripathi, V. D.; Srivastava, S. Synthesis of Chalcones and Flavanones Using Julia–Kocienski Olefination. *Tetrahedron* **2010**, 66 (48), 9445–9449.

- (34) Xu, C.; Chen, G.; Huang, X. Chalcones by the Wittig Reaction of a Stable Ylide with Aldehydes under Microwave Irradiation. *Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27* (5), 559–561.
- (35) Shotter, R. G.; Johnston, K. M.; Jones, J. F. Reactions of Unsaturated Acid Halides—IV. *Tetrahedron* **1978**, *34* (6), 741–746.
- (36) Ramírez Escobedo, M. E.; Barajas Bermúdez, L.; Pérez Berumen, C.; Sáenz Galindo, A.; Silva Belmares, S. Y. Synthesis and Biological Activity of Chalcones. *Rev. Mex. Ciencias Farm.* **2012**, *43* (4), 7–14.
- (37) Evranos Aksöz, B.; Ertan, R. Chemical and Structural Properties of Chalcones I. *Fabad J. Pharm. Sci.* **2011**, *36* (4), 223–242.
- (38) Cadena-Cruz, J. E. Preparación y Caracterización de Compuestos Con Estructura de Chalconas, Instituto Politécnico de Bragança y Universidad de Salamanca, 2018.
- (39) Tekin, K.; Hao, N.; Karagoz, S.; Ragauskas, A. J. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose. *ChemSusChem* **2018**, *11* (20).
- (40) Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. What Is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents. *Green Chem.* **2007**, *9* (9), 927.
- (41) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312.
- (42) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.
- (43) ASTM International. ASTM G1 - 03(2017): Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 2017.
- (44) Akinbulumo, O. A.; Odejobi, O. J.; Odekanle, E. L. Thermodynamics and Adsorption Study of the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Euphorbia Heterophylla L. Extract in 1.5 M HCl. *Results Mater.* **2020**, *5* (October 2019), 100074.
- (45) Ituen, E.; Akaranta, O.; James, A. Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chem. Sci. Int. J.* **2017**, *18* (1), 1–34.

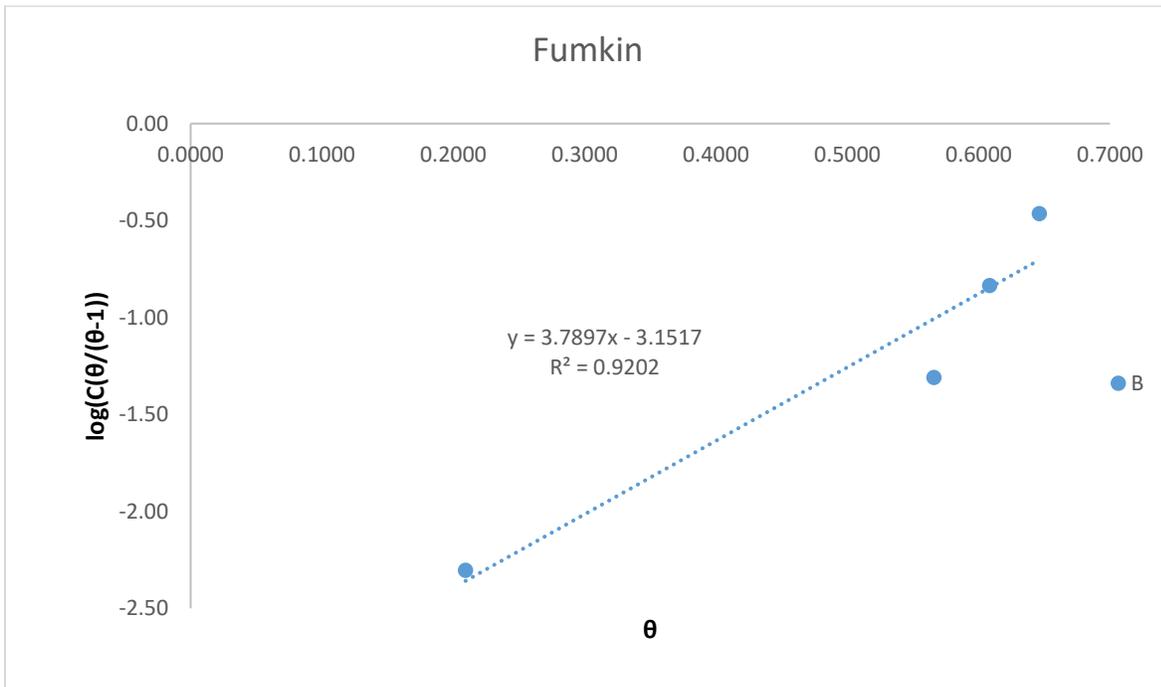
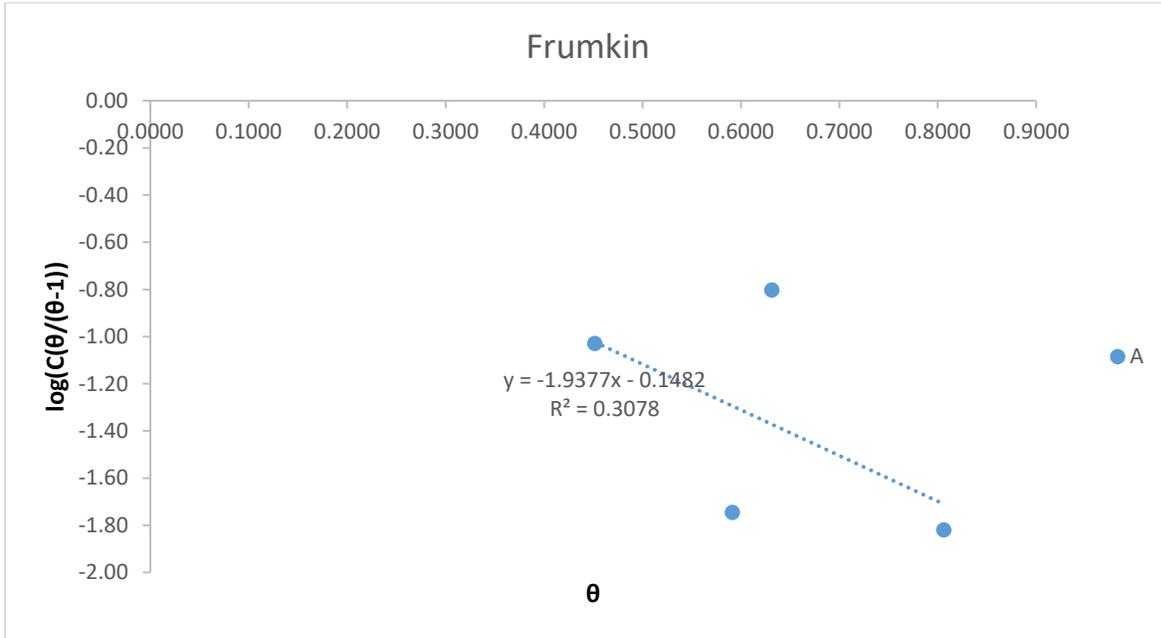
- (46) Sangeetha, Y.; Meenakshi, S.; Sundaram, C. S. Interactions at the Mild Steel Acid Solution Interface in the Presence of O-Fumaryl-Chitosan: Electrochemical and Surface Studies. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 38–45.
- (47) Kumar, B.; Vashisht, H.; Goyal, M.; Kumar, A.; Benhiba, F.; Prasad, A. K.; Kumar, S.; Bahadur, I.; Zarrouk, A. Study of Adsorption Mechanism of Chalcone Derivatives on Mild Steel-Sulfuric Acid Interface. *J. Mol. Liq.* **2020**, *318*, 113890.
- (48) Wade, L. *Química Orgánica*, 7ma ed.; Pearson Educación: México, 2011.
- (49) García, J. Efecto Del Dimetilsulfóxido En La Respuesta Quimioluminiscente y El Consumo de Oxígeno de Neutrófilos Humanos Activados. *Rev. Costarric. Cienc. Med.* **2001**, *22* (1–2).
- (50) Alvarado, J. Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos Como Inhibidores de Corrosión En Medio Ácido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.
- (51) Rastogi, R. B.; Singh, M. M.; Singh, K.; Maurya, J. L. Electrochemical Behavior of Mild Steel in Dimethyl Sulfoxide Containing Hydrochloric Acid. *Port. Electrochim. Acta* **2010**, *28* (6), 359–371.
- (52) Ayawei, N.; Ebelegi, A. N.; Wankasi, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *J. Chem.* **2017**, *2017*, 1–11.
- (53) Dwivedi, D.; Lepková, K.; Becker, T. Carbon Steel Corrosion: A Review of Key Surface Properties and Characterization Methods. *RSC Adv.* **2017**, *7* (8), 4580–4610.
- (54) Espinoza-Vázquez, A.; Rodríguez-Gómez, F. J.; Martínez-Cruz, I. K.; Ángeles-Beltrán, D.; Negrón-Silva, G. E.; Palomar-Pardavé, M.; Romero, L. L.; Pérez-Martínez, D.; Navarrete-López, A. M. Adsorption and Corrosion Inhibition Behaviour of New Theophylline–Triazole-Based Derivatives for Steel in Acidic Medium. *R. Soc. Open Sci.* **2019**, *6* (3), 181738.
- (55) Machado, C. Avaliação de Moléculas Orgânicas Derivadas Da Vanilina Como Inibidores Verdes de Corrosão, Universidade Federal Fluminense, 2019.
- (56) Levine, I. *Principios de Fisicoquímica*, 6ta ed.; McGraw Hill: México, 2014.
- (57) Rupprechter, G. 3.8.6 Adsorbate Properties of Linear Hydrocarbons. In *Adsorbed Layers on Surfaces. Part 5: Adsorption of molecules on metal, semiconductor and*

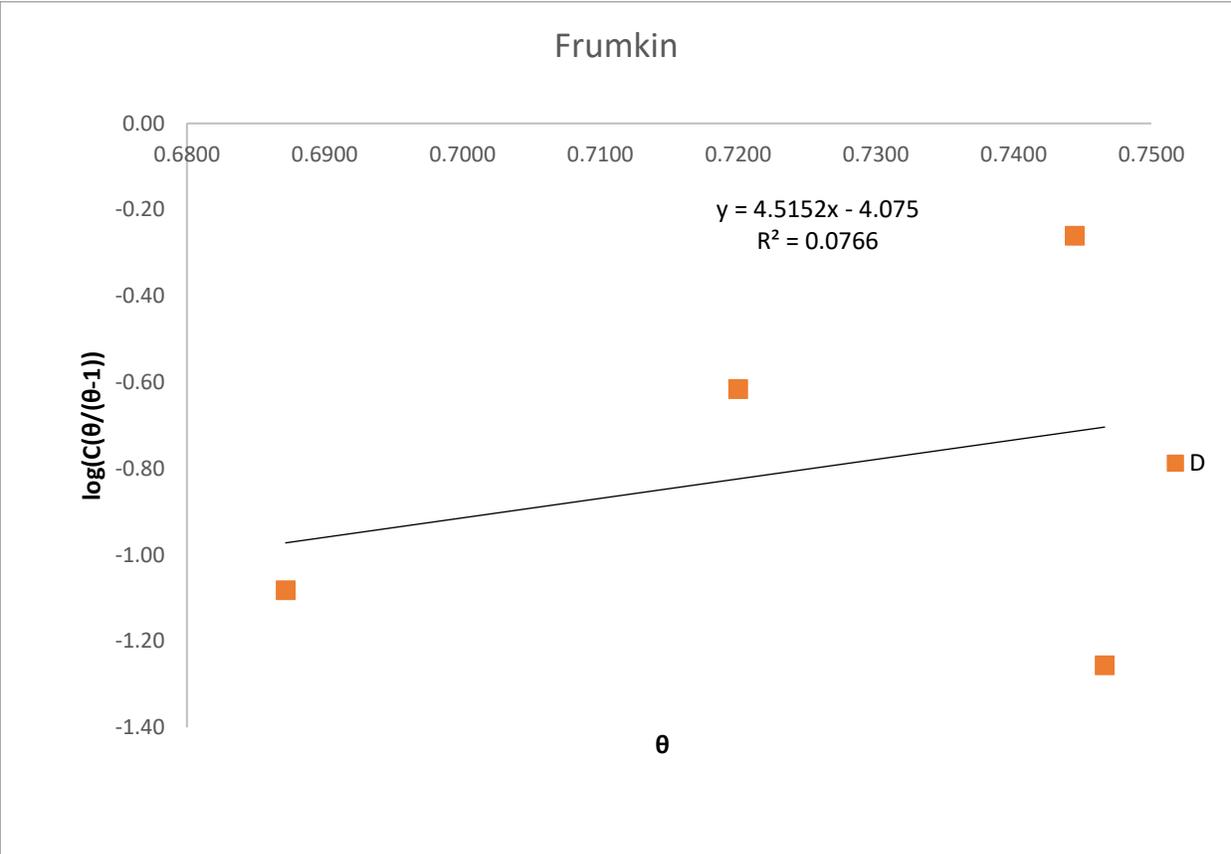
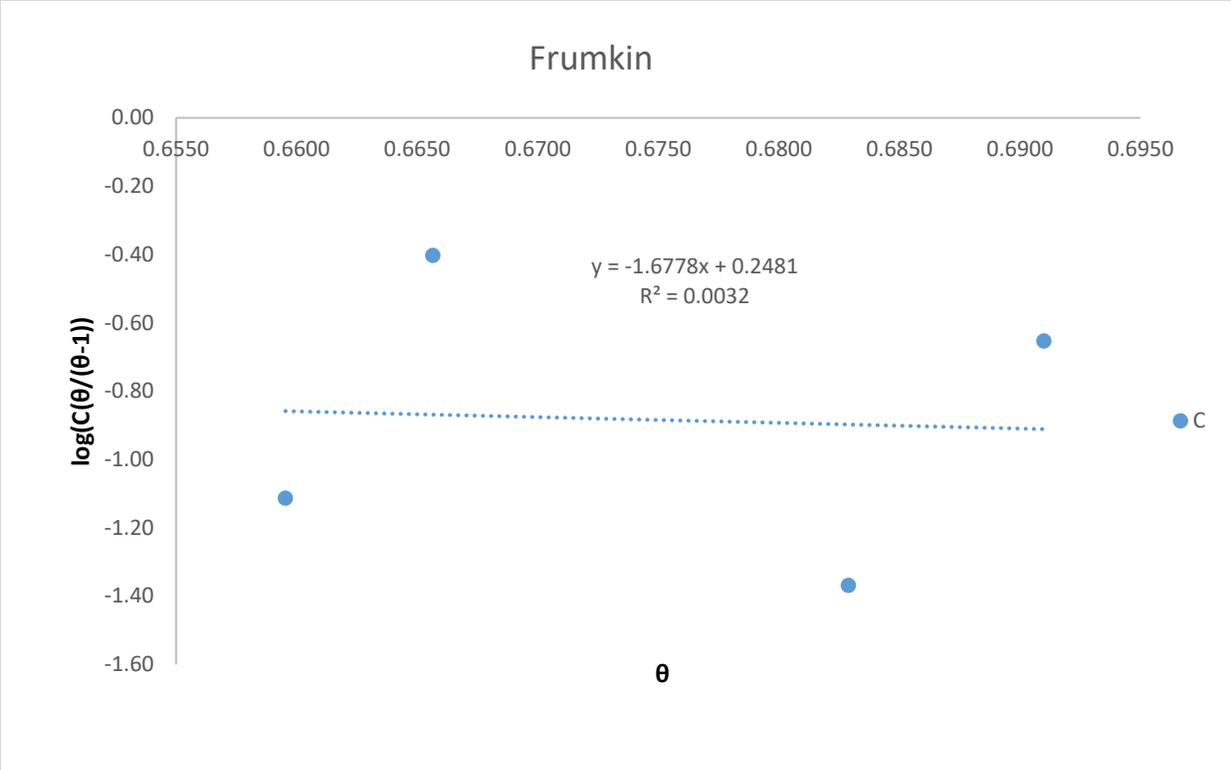
oxide surfaces; Bonzel, H. P., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: New York, 2006; pp 1–130.

- (58) Noor, E. A. Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, 2 (12), 996–1017.
- (59) Buralla, E. Estudio Del Efecto de Los Inhibidores de La Corrosión En Armaduras de Hormigón, Universidad Politénica de Valencia, 2012.

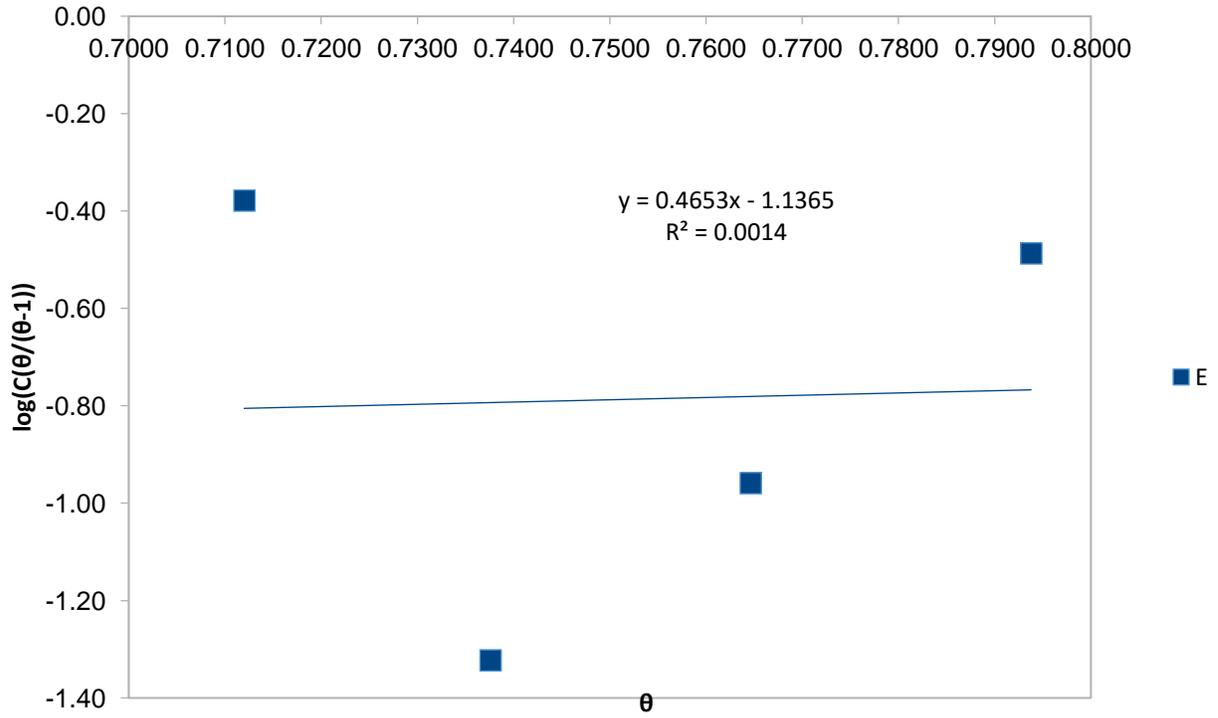
Capítulo 7. Anexos

Anexo 1. Isotermas de adsorción de los inhibidores a 25°C en acero SAE 1020.

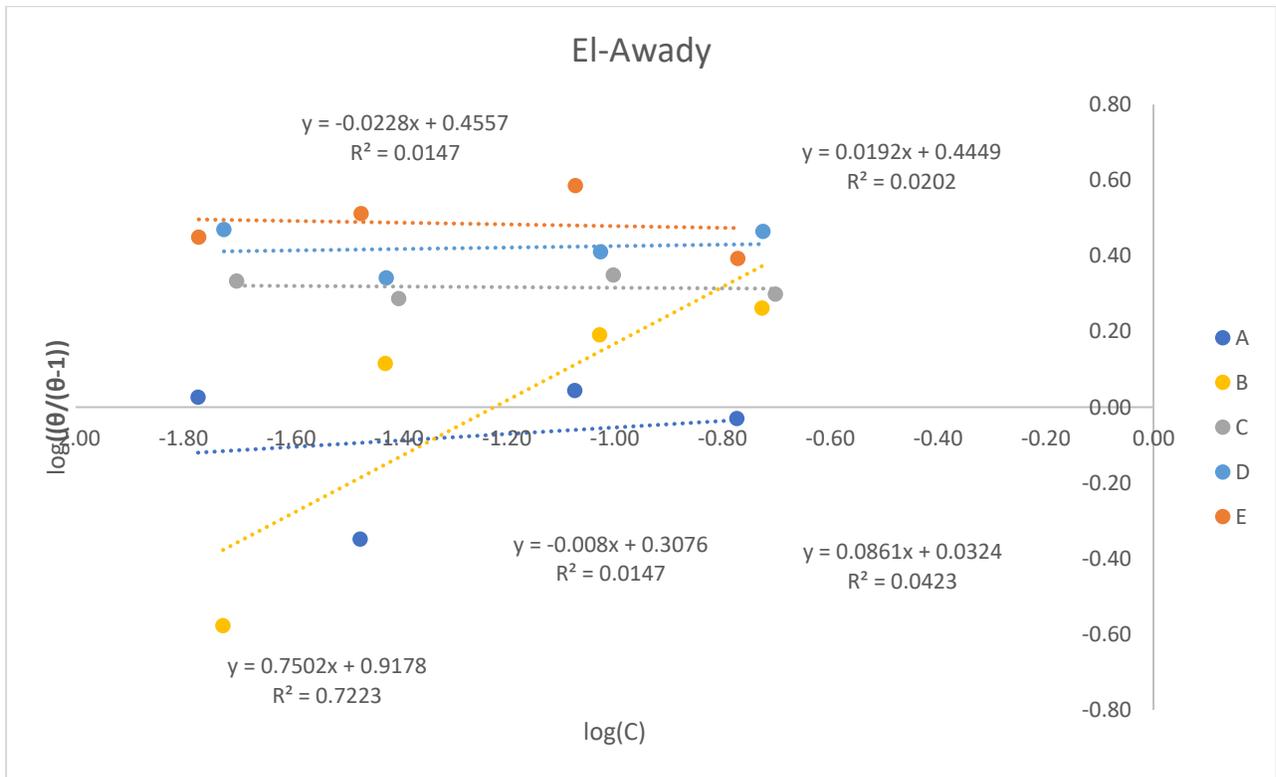


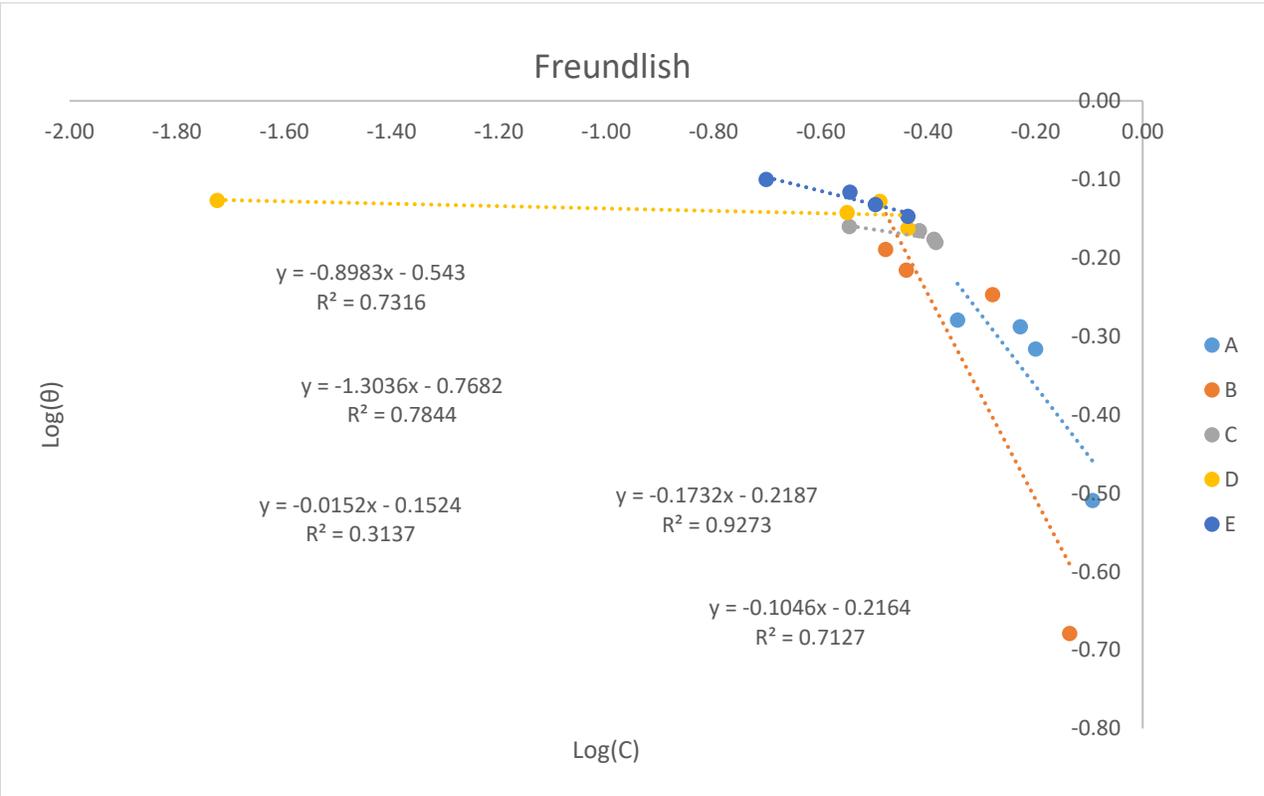
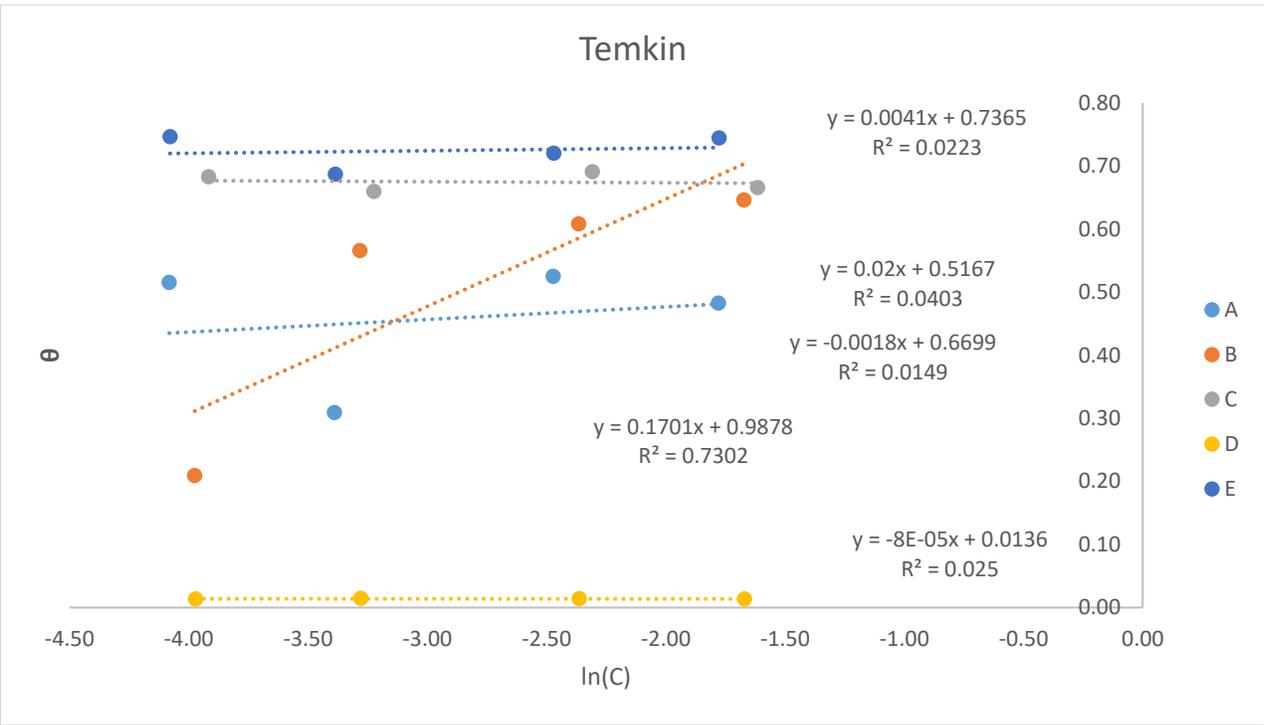


Frumkin

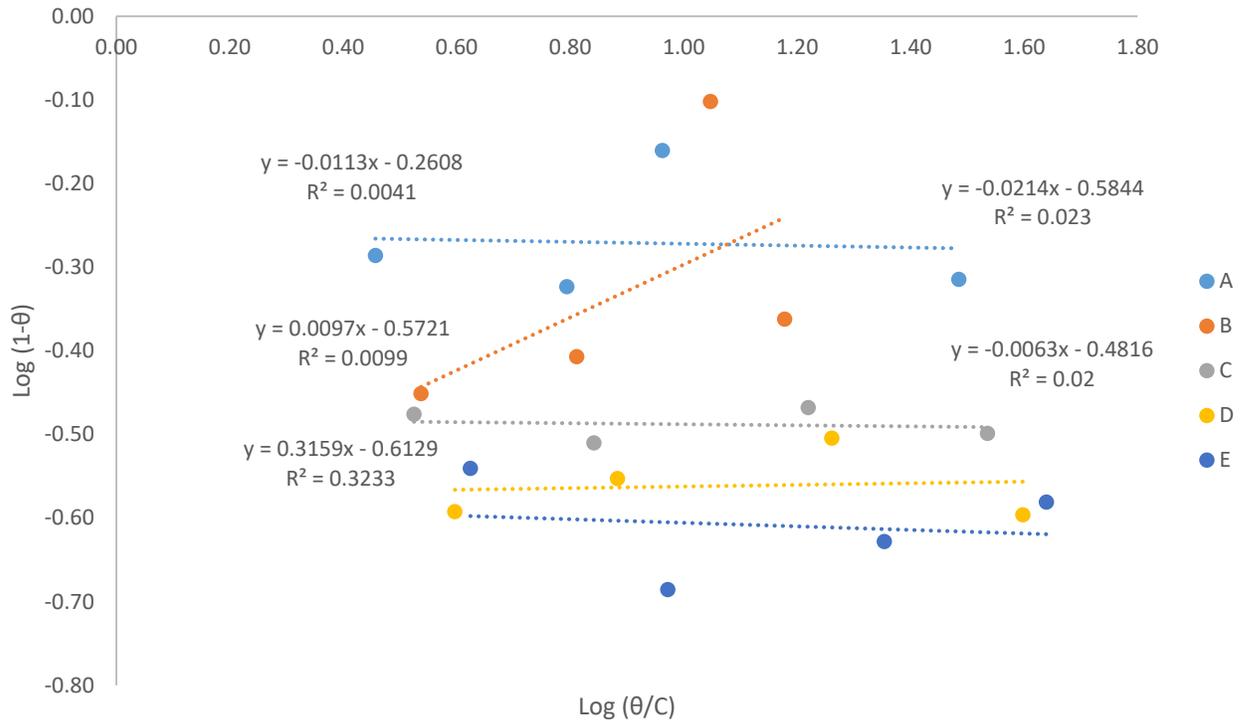


El-Awady



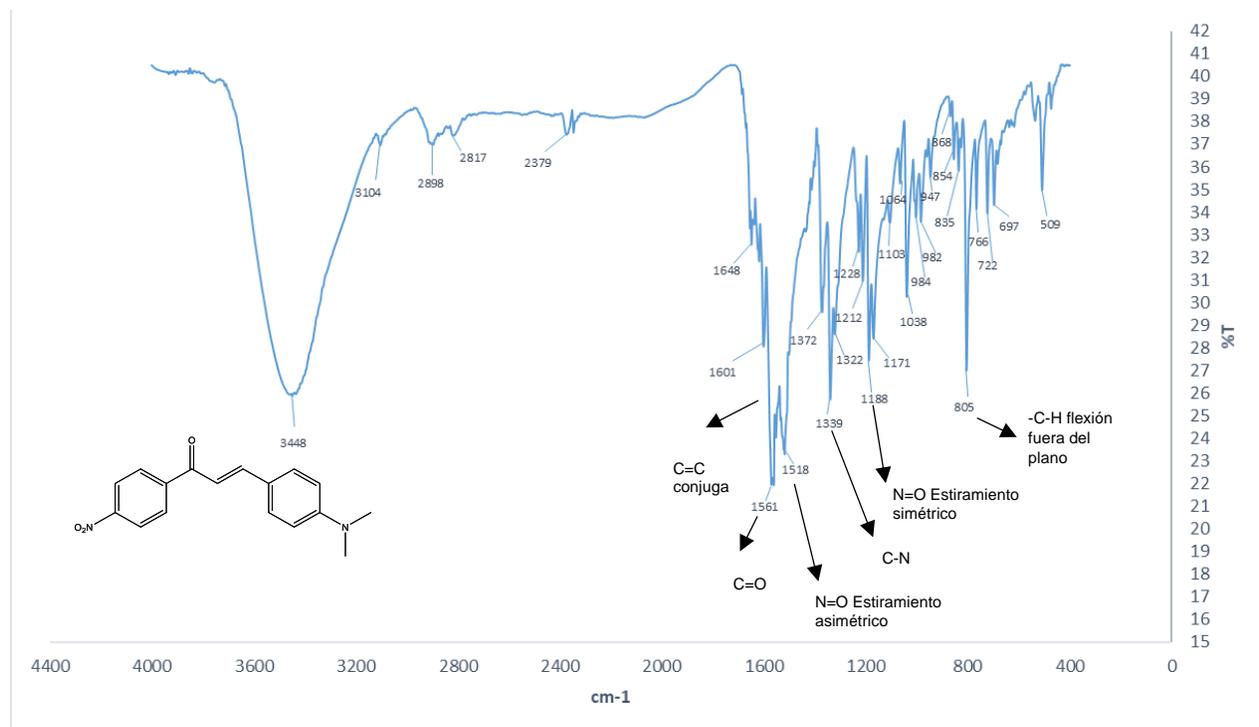


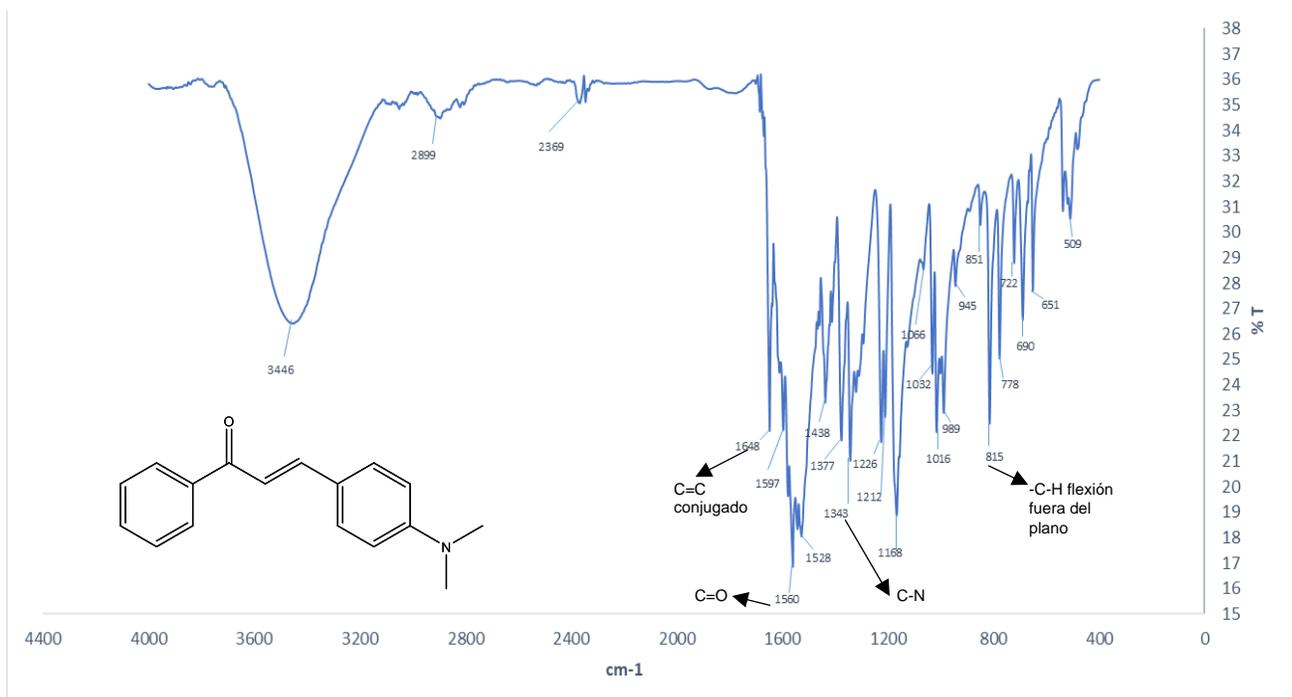
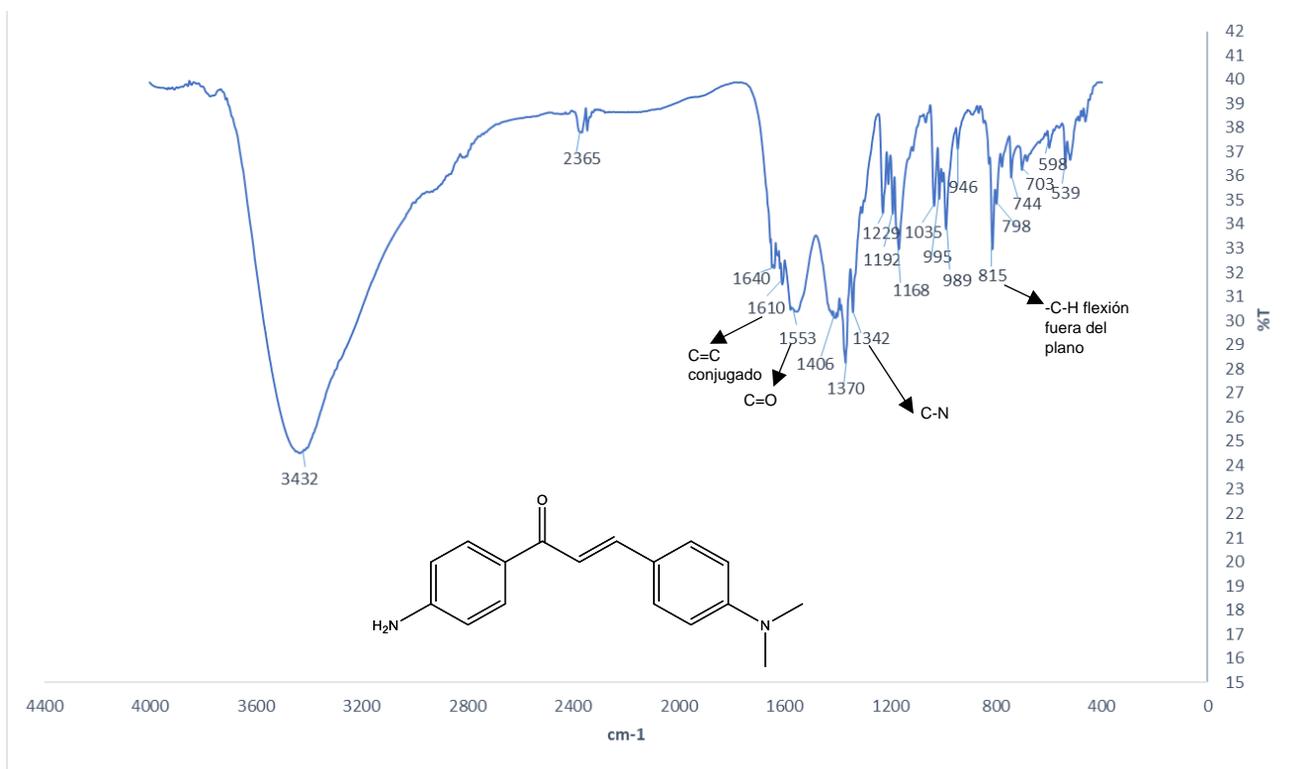
Flory-Huggins

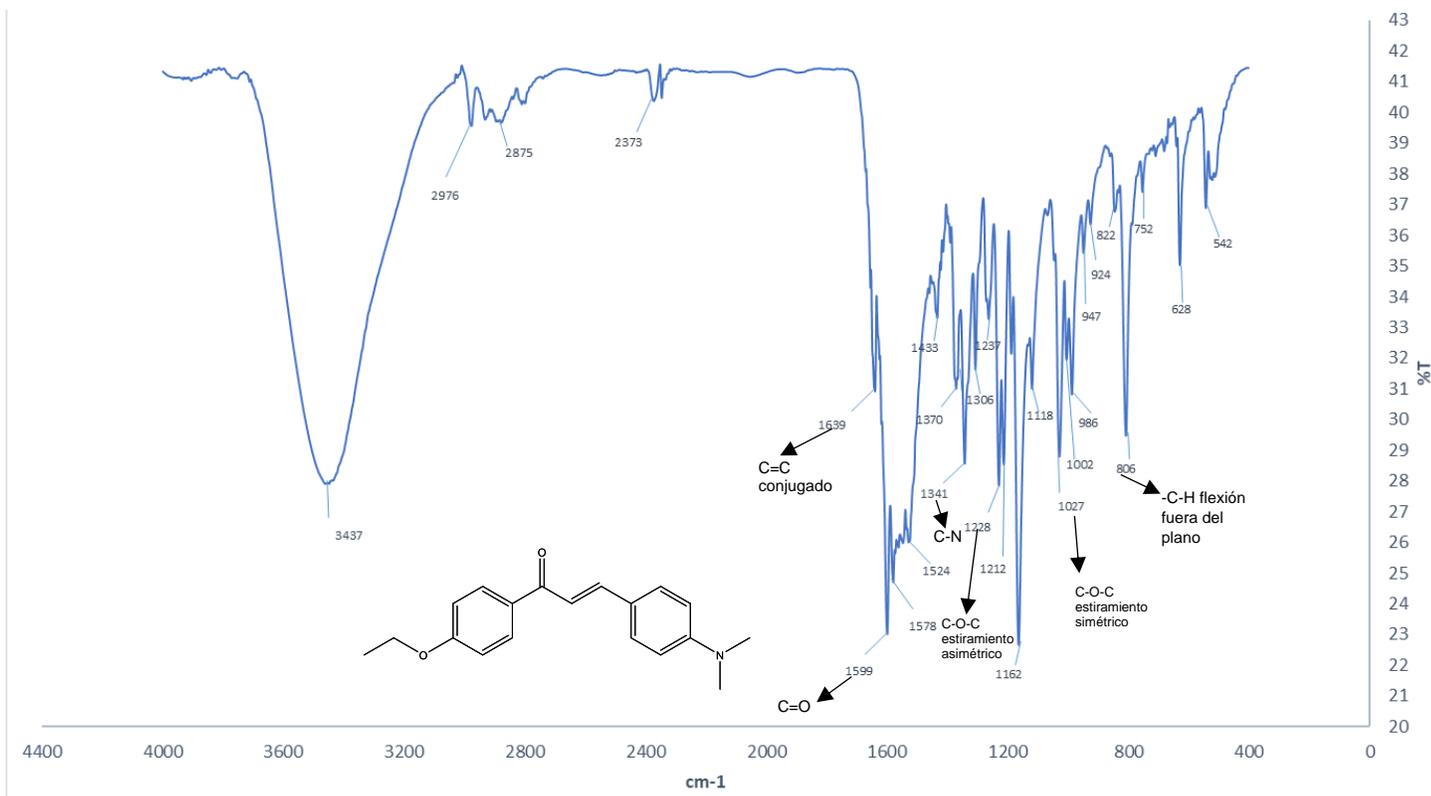
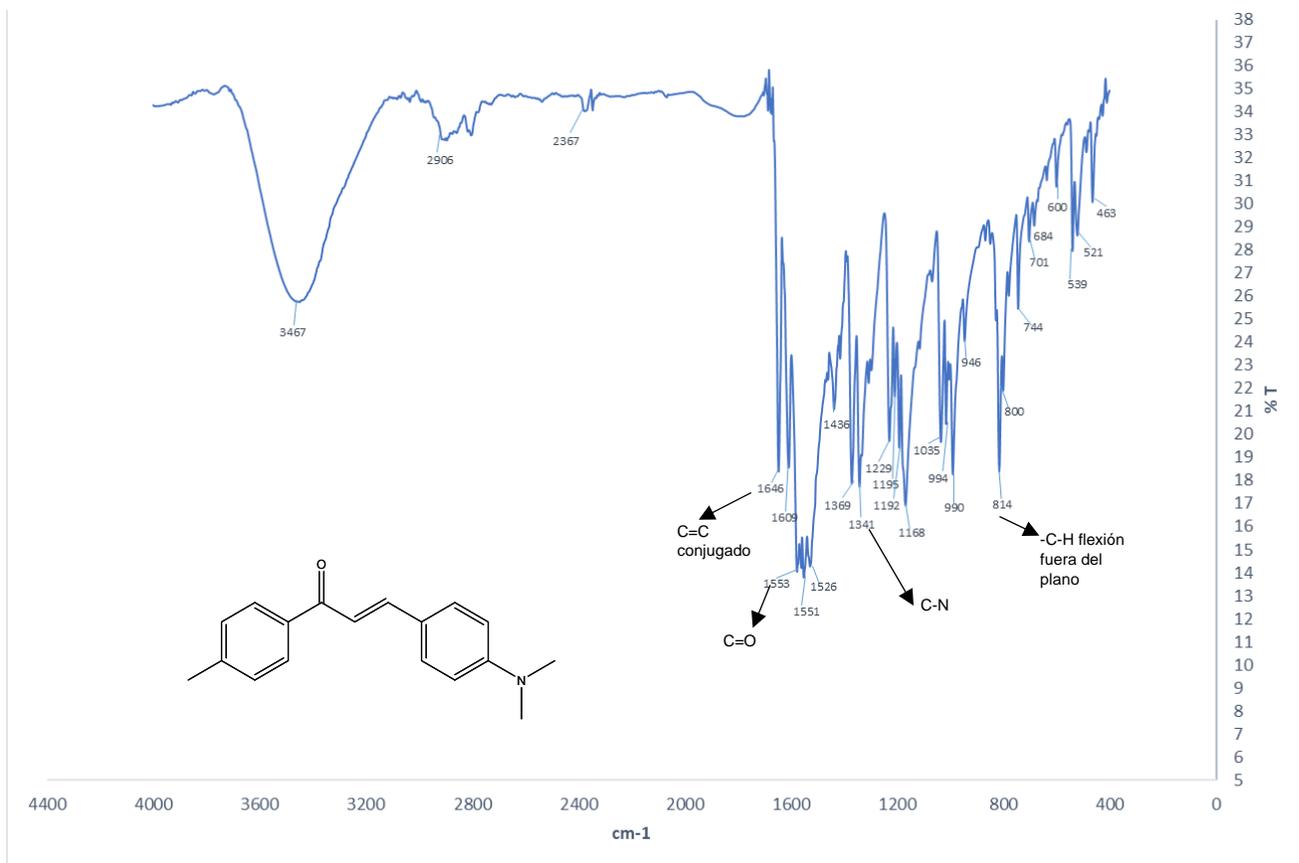


Anexo 2. Espectros infrarrojos de los compuestos sintetizados.

Nota: Debido a la cristalinidad y pureza (punto de fusión y RMN) de los productos sintetizados, las bandas a 3500 cm^{-1} en el IR son atribuidas a la humedad en el KBr utilizado para la medición.

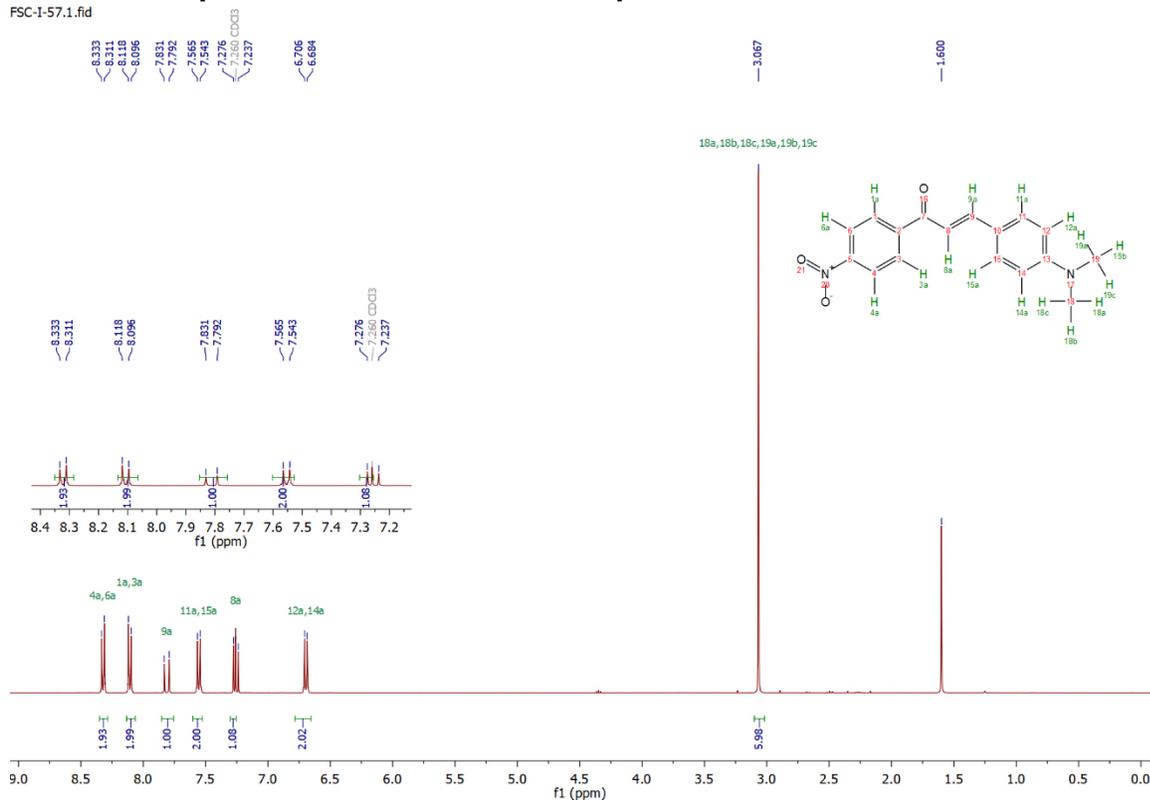




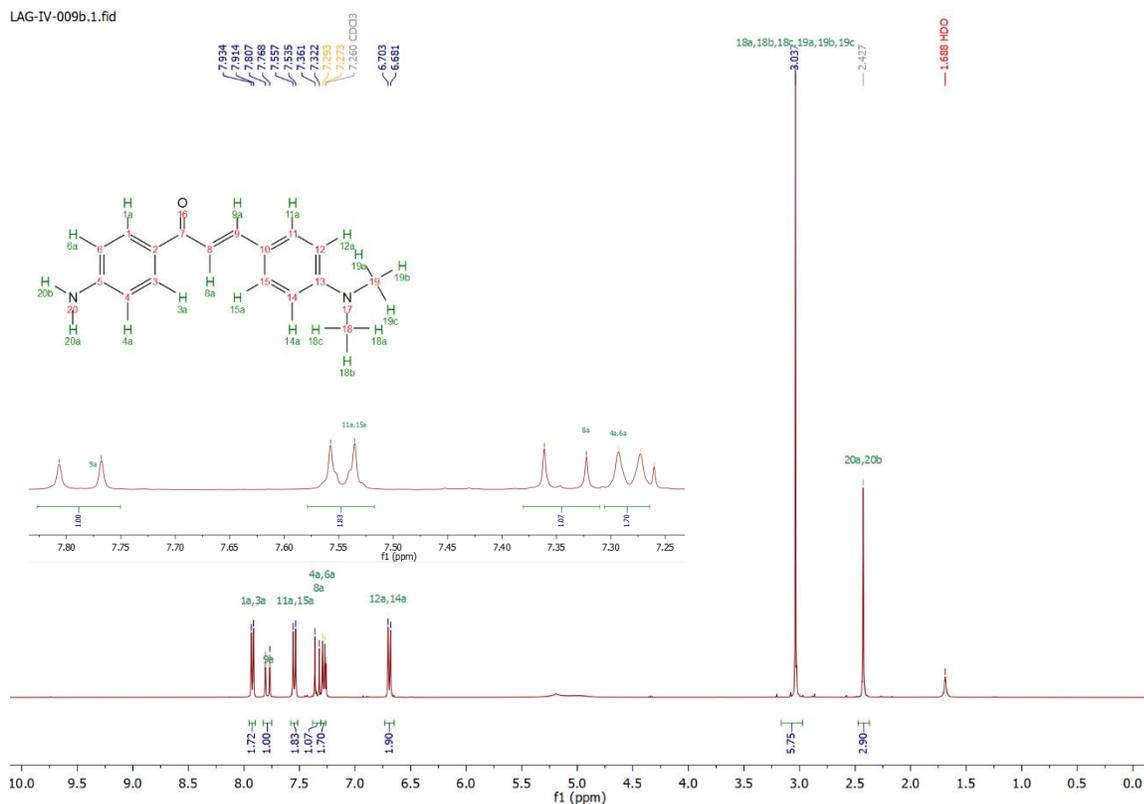


Anexo 3. Espectros ¹H-RMN de los compuestos sintetizados.

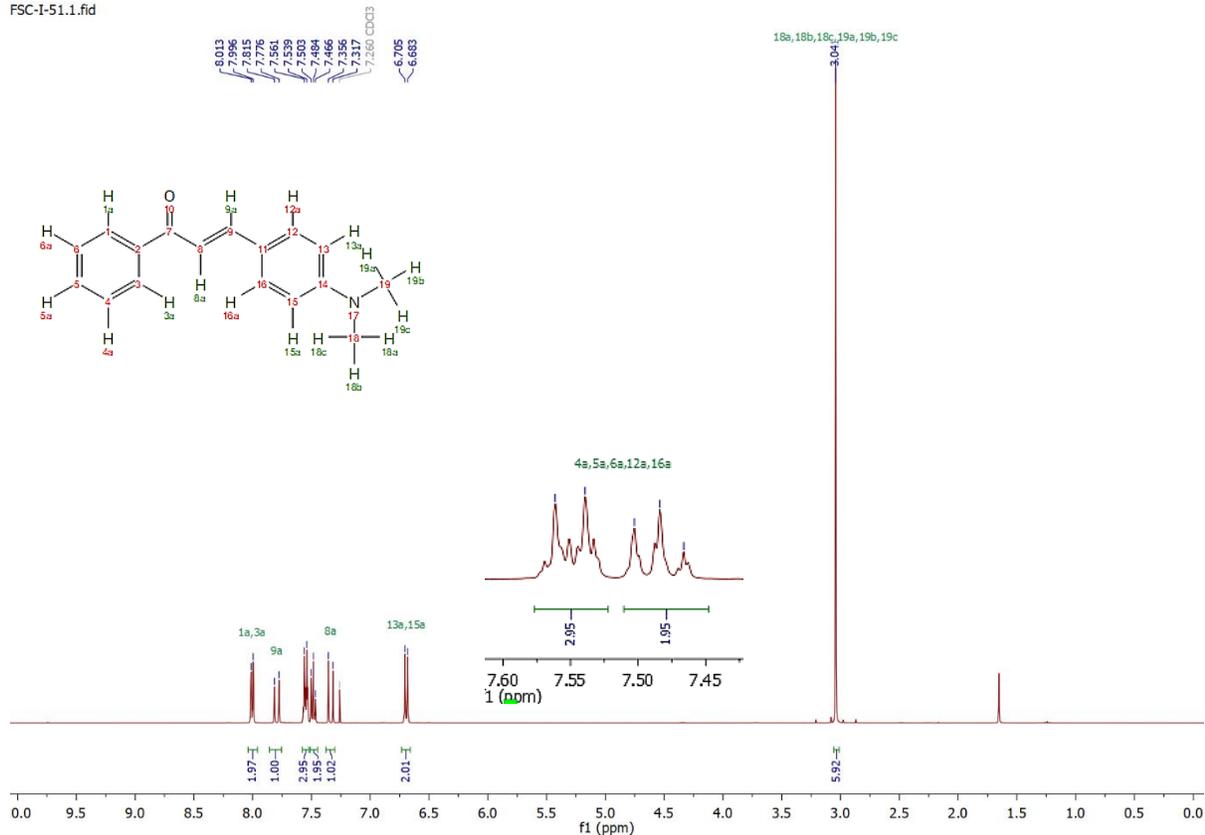
FSC-I-57.1.fid



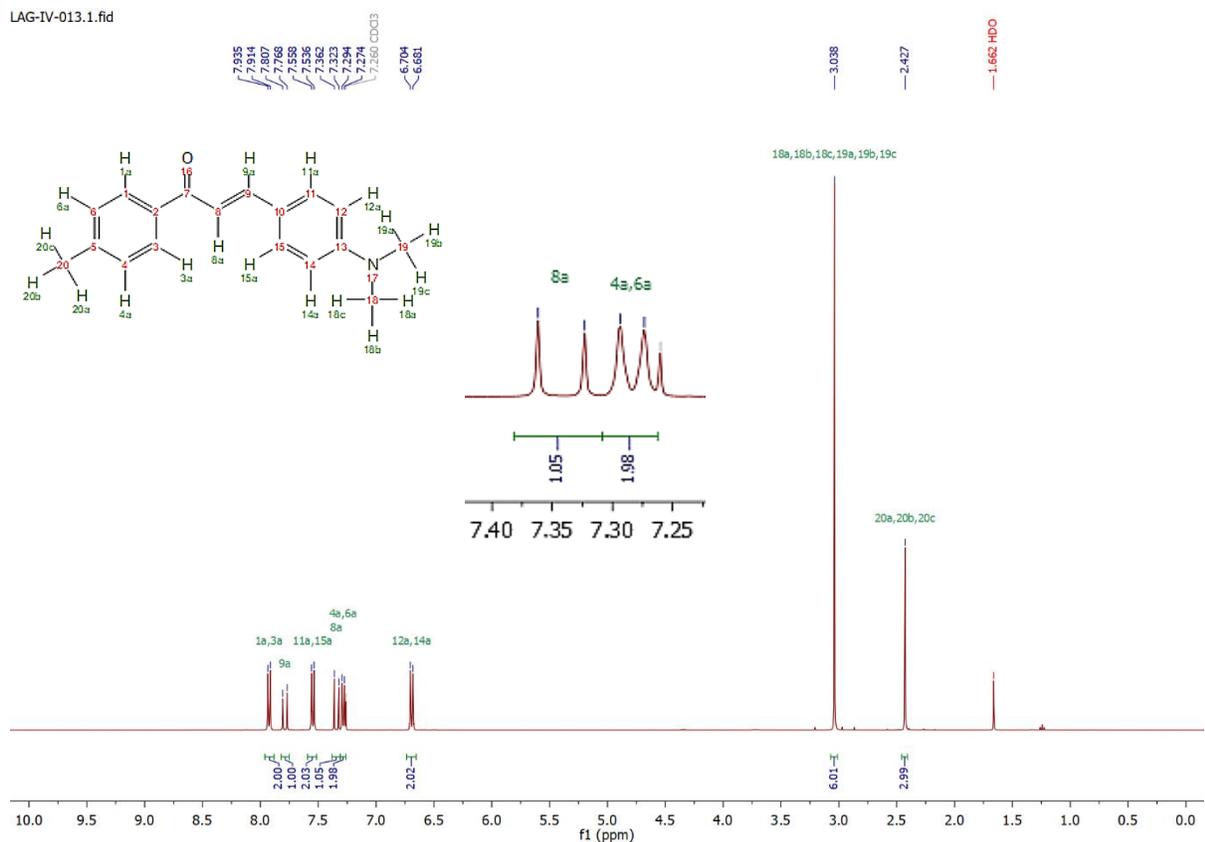
LAG-IV-009b.1.fid



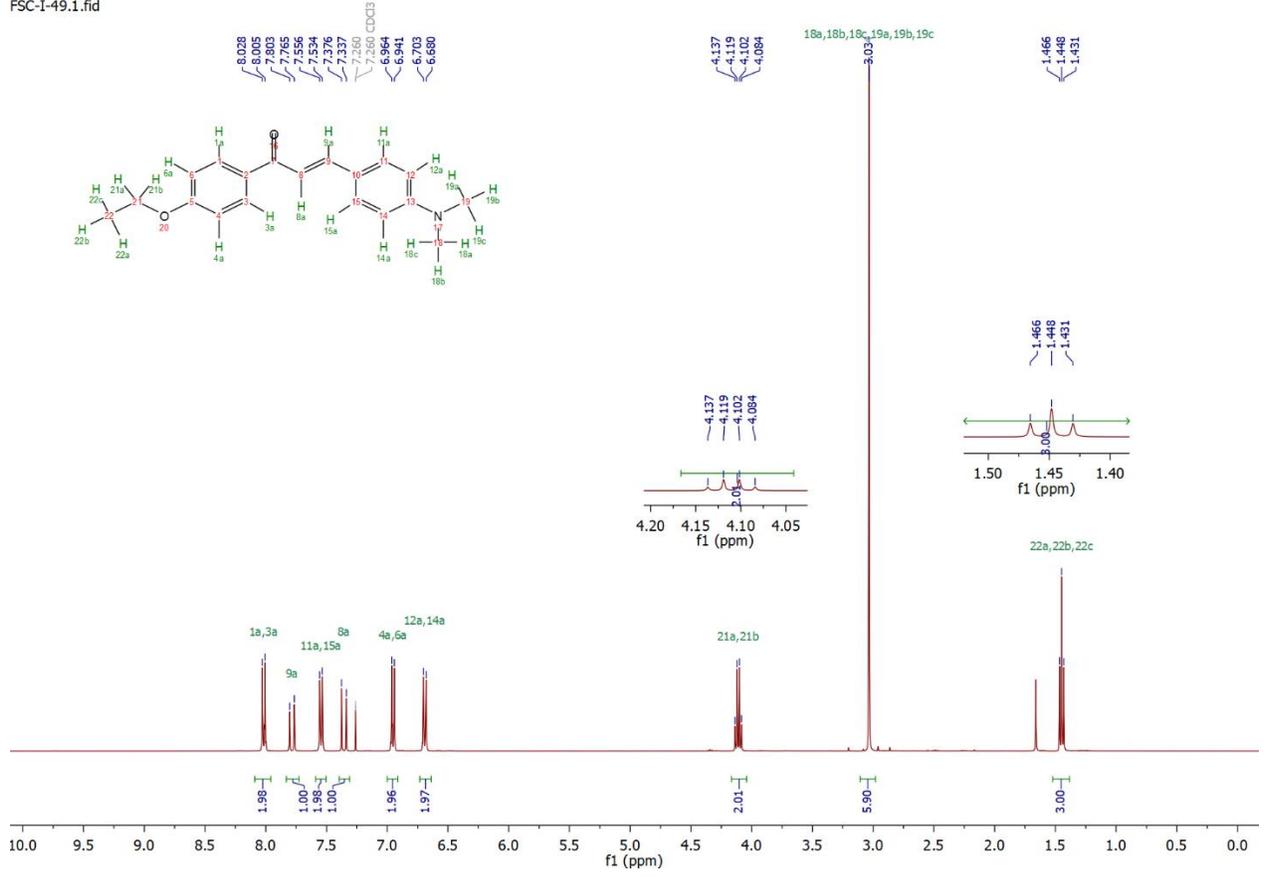
FSC-I-51.1.fid



LAG-IV-013.1.fid

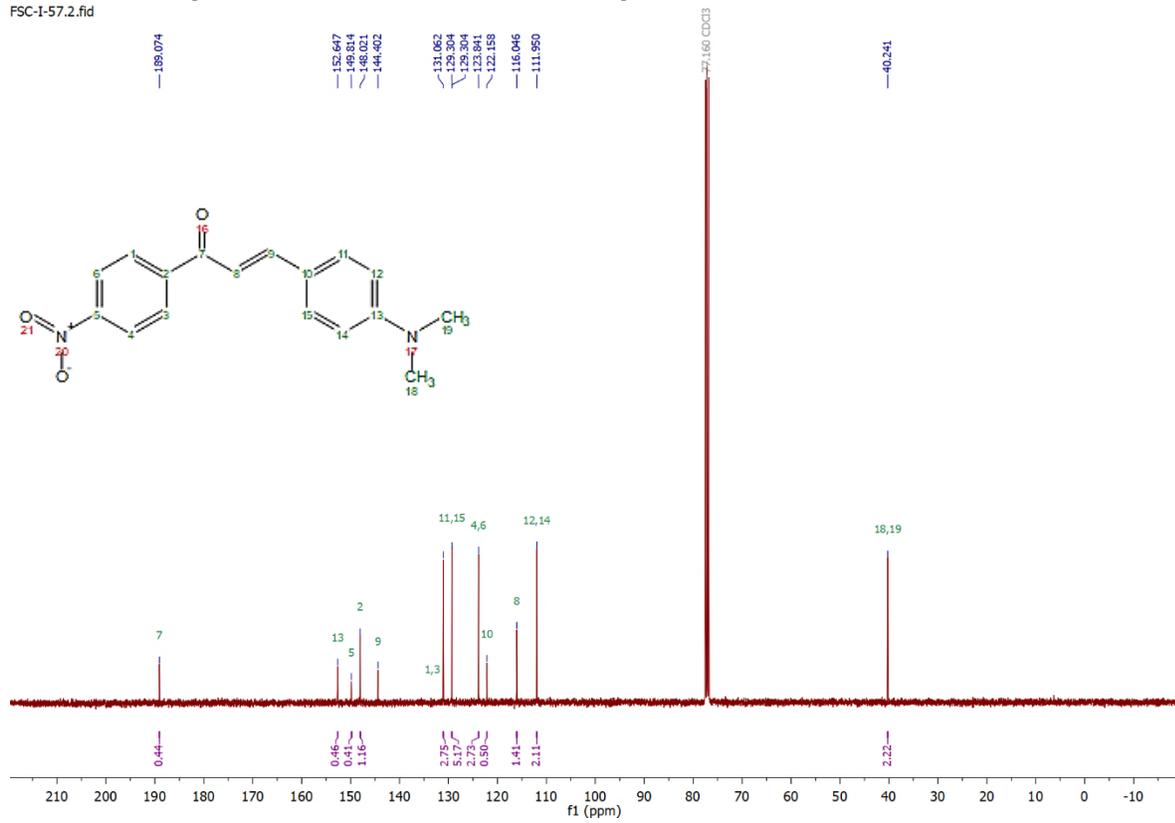


FSC-I-49.1.fid

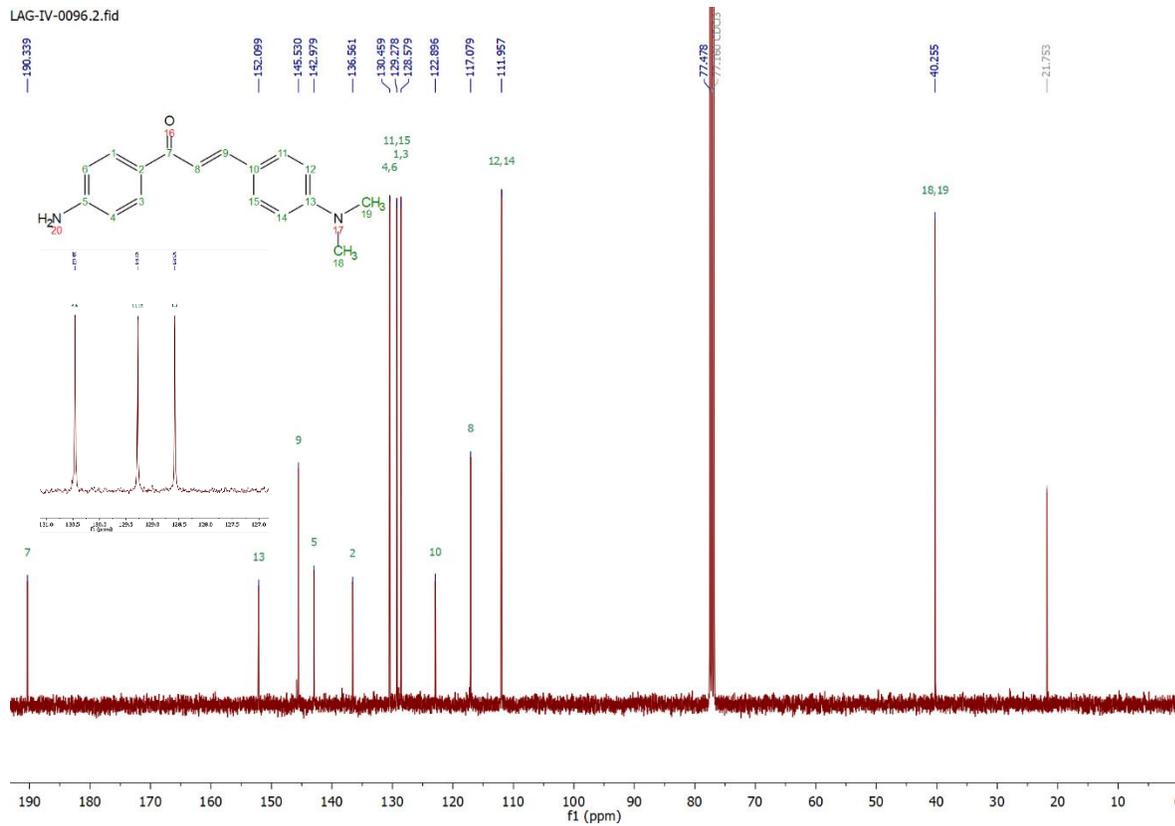


Anexo 4. Espectros ¹³C-RMN de los compuestos sintetizados.

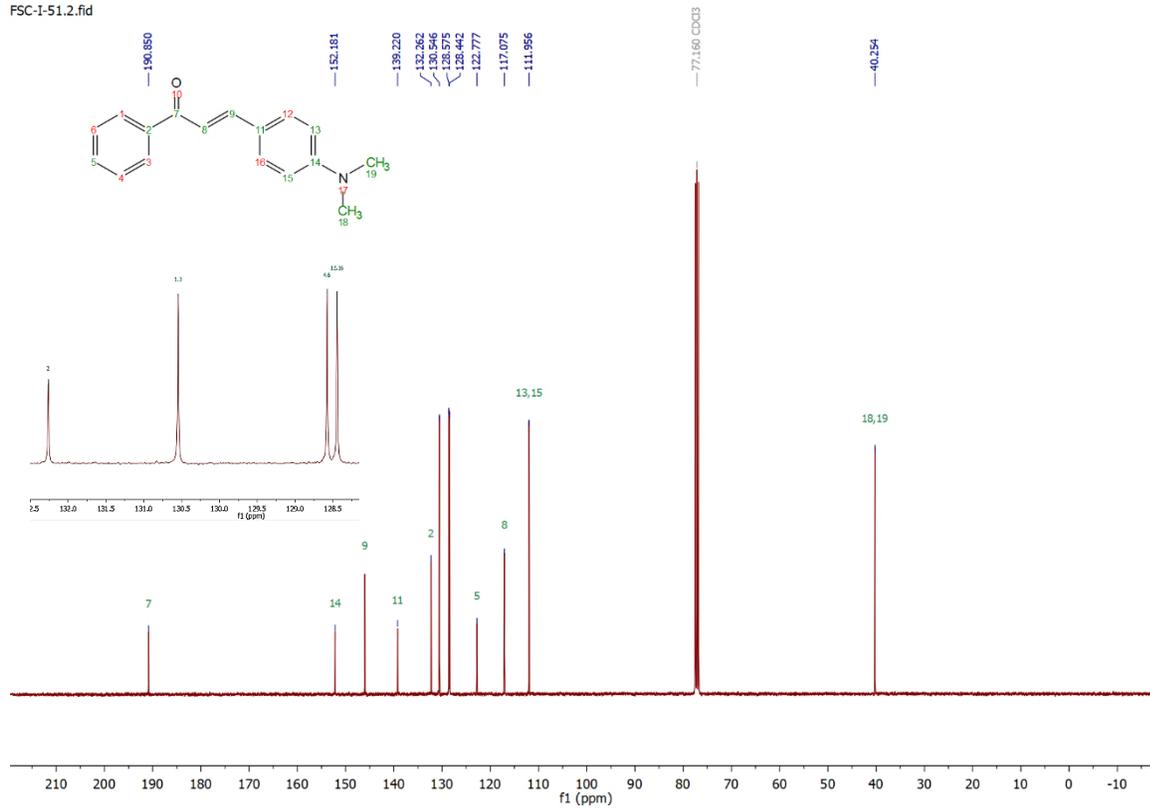
FSC-1-57.2.fid



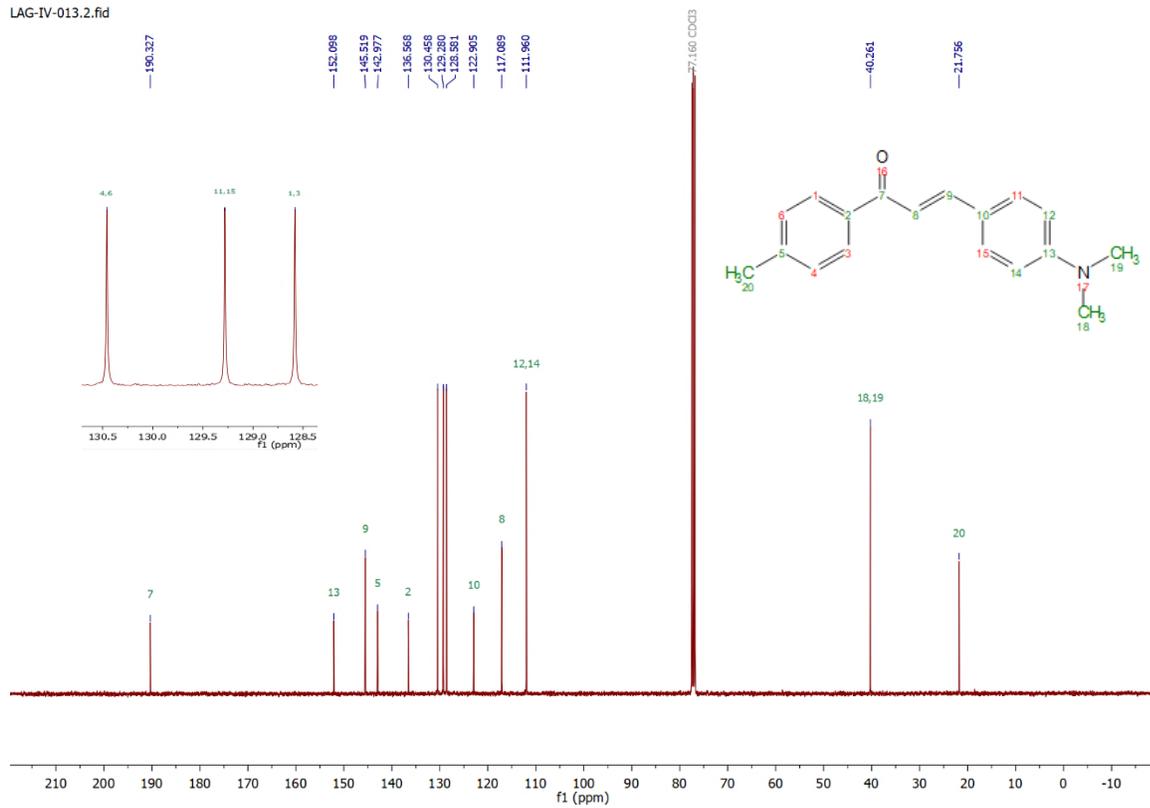
LAG-IV-0096.2.fid



FSC-I-51.2.fid



LAG-IV-013.2.fid



FSC-I-49.2.fid

