

Evaluación electroquímica de la estrictosamida como inhibidor de corrosión en la plata sterling 0.925 inmersa en Na_2SO_4 0.05M

Espinoza Vázquez Araceli*, Rodríguez Gómez Francisco Javier

Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Universidad No. 3000, Delegación Coyoacán México, C.P. 04510, México.

* Autor para correspondencia: arasv_21@yahoo.com.mx

Recibido:

3/junio/2018

Aceptado:

31/julio/2018

Palabras clave:

Plata 0.925
estrictosamida
corrosión

Keywords:

Silver 0.925
strictosamide
corrosion

RESUMEN

En este estudio se evaluó diferentes concentraciones de un inhibidor de corrosión de origen natural como es la estrictosamida ((3 α ,5 β ,16 β ,17 α)-21-oxo-16-vinil-19,20-dihydro-oxoyoimban-17-il-d-glucopyranoside) sobre la superficie de la plata sterling .925 en una solución de sulfatos. La evaluación electroquímica se realizó utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados muestran que a 50 ppm es la mejor concentración para proteger a la plata 0.925 en medio de sulfatos. La adsorción del inhibidor se demostró que es una fisisorción-quimisorción de acuerdo a la isoterma de Langmuir, obteniendo un valor de energía libre de adsorción de Gibbs de -37.2 KJ/mol.

ABSTRACT

In this study, different concentrations of a corrosion inhibitor of natural origin such as strictosamide ((3 α , 5 β , 16 β , 17 α) -21-oxo-16-vinyl-19,20-dihydro-oxoyoimban-17-il- were evaluated. d-glucopyranoside) on the surface of silver sterling .925 in a chloride solution. The electrochemical evaluation was performed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that at 50 ppm is the best concentration to protect the 0.925 silver in sulfate medium. The adsorption of the inhibitor was shown to be a physisorption-chemisorption according to the Langmuir isotherm, obtaining a Gibbs adsorption-free energy value of -37.2 KJ/mol.

Introducción

El patrimonio cultural de México es de una gran riqueza histórica, que abarca desde la época prehispánica hasta la contemporánea. En la actualidad, hay un mayor interés y conciencia por salvaguardar nuestro patrimonio y raíces, dentro del que cabe destacar el patrimonio metálico que comprenden los objetos de plata (Graedel, 1992; Gopiraman et al., 2013).

Las esculturas que se exponen en el exterior, siempre son más sensibles a la humedad (figura 1), a la contaminación ambiental, a la luz solar y a daños humanos o de animales.

La humedad produce oxidaciones en los metales, combinado con contaminación ambiental, (ácido nítrico, cloruros, ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico) producen un daño mayor aún (Cano and Lafuente, 2013).



Figura 1. Ejemplo de una escultura en plata.

Las estrategias preventivas de conservación no implican ninguna acción sobre el objeto en sí, lo hacen desde el ambiente interior como por ejemplo un museo, donde se puede controlar la humedad relativa y la contaminación, aunque en muchos casos no es ni económico y prácticamente factible actuar sobre el medio ambiente (Muresan, 2008).

Los restauradores dentro de la amplia gama de métodos de limpieza suelen emplear inhibidores (compuestos orgánicos) que ayuden a conservar la estabilidad del objeto en el ambiente y prevenir la formación de productos de corrosión, resguardando así los valores artísticos, históricos y científicos de este.

Dentro de los compuestos orgánicos empleados como inhibidores de corrosión están los alcaloides. Estos compuestos tienen un grupo funcional amina o imina y además presentan actividad farmacológica potente. Se ha demostrado que alcaloides como la cafeína y teofilina (figura 2) presentó un 90% y 85% de efectividad utilizando un acero al carbono en medio salino y ácido (Espinoza et al. 2018; Espinoza A. y Rodríguez F. J., (2016).

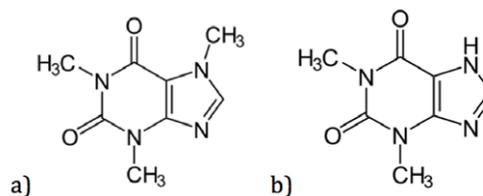


Figura 2. Compuestos orgánicos derivados de alcaloides evaluados como inhibidores de corrosión.

Por otro lado, un compuesto de la familia de los alcaloides es la estrictosamida ((3 α ,5 β ,16 β ,17 α)-21-oxo-16-vinil-19,20-dihydro-oxoyimban-17-il-d-glucopyranoside), ver figura 3, se encuentra en diversas plantas, en donde el principal componente es la estrictosamida: *Nauclea officinalis*, *Nauclea orientalis*, *Nauclea pobeguini*, *Sarcocephalus latifolius*, *Psychotria bahiensis*, entre otras; todas pertenecientes a la familia Rubiaceae.

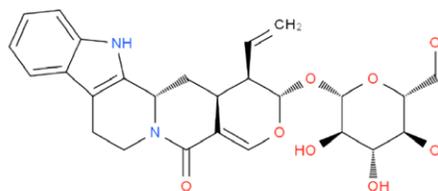


Figura 3. Estructura química de la estrictosamida.

Por lo que, el objetivo del trabajo es evaluar a la estrictosamida como inhibidor de la corrosión en la plata 0.925 para su posible protección temporal de este material.

Metodología

Preparación de la solución

Se preparó una disolución 0.01 M de la estrictosamida disuelta en metanol. Posteriormente, se llevó a cabo un barrido de concentraciones de 5 a 100 ppm del inhibidor a la solución de 0.05M de sulfato de sodio.

Evaluación Electroquímica

Se realizó una medición del potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo por 1 hora para que el sistema llegue al estado estacionario.

Para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó un equipo Gill-AC aplicando un potencial sinusoidal de ± 10 mV en un intervalo de frecuencia (100 KHz a 0.1 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo la Plata sterling 0.925, el electrodo de referencia Ag/AgCl saturado y el contra electrodo de grafito.

Resultados y discusión

Efecto de la concentración

Los diagramas de Nyquist se analizaron con el circuito eléctrico de la figura 4a (sin inhibidor); que involucra una resistencia de la solución (R_s) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). No obstante, la figura 4b es la combinación de tres resistencias (Resistencia de la solución, resistencia de la transferencia de carga y resistencia de película (R_p)) con dos elementos de fase constante (Qiang et al., 2017).

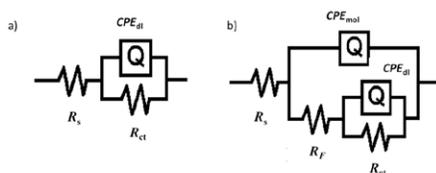


Figura 4. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales

El cálculo de la eficiencia de inhibición (η) de la estrictosamida en la plata 0.925 inmerso en 0.05 M de Na_2SO_4 se utilizó la ecuación 1:

$$\eta(\%) = (1 - [(R_{ct})_{\text{blanco}} / (R_{ct})_{\text{inhibidor}}])100 \quad [1]$$

En la figura 5, se muestra el diagrama de Nyquist de la plata 0.925 inmersa en 0.05 M de Na_2SO_4 , se observa que el diámetro del semicírculo alcanzó un valor $\sim 4391 \Omega\text{cm}^2$. También este sistema este controlado por la resistencia la transferencia de carga (R_{ct}) por la presencia de una constante de tiempo (Li et al., 2017).

El ajuste correspondiente (línea verde) para este sistema, presentó un buen ajuste con el circuito eléctrico equivalente de la figura 5a.

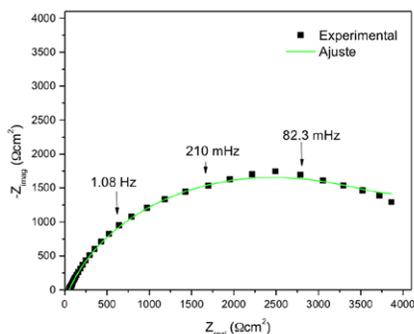


Figura 5. Diagrama de Nyquist sin inhibidor para la plata 0.925 en 0.05 M de Na_2SO_4 .

En la figura 6, se muestran que los resultados obtenidos en presencia de la estrictosamida no pueden ser representados con un circuito con una constante de tiempo. Por lo que para el ajuste correspondiente (línea verde) se utilizó un circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 4b.

Cuando son agregadas las diferentes concentraciones de la estrictosamida (10- 100 ppm) y el semicírculo que se muestra está alargado se proponen dos constantes de tiempo una relacionada a la transferencia de carga (R_{ct}) y la segunda a la resistencia de la película (R_p) (Laguzzi and Luvidi, 2010).

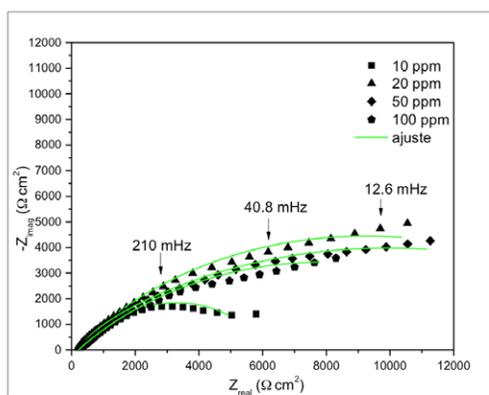


Figura 6. Diagrama de Nyquist en presencia de la estrictosamida como protección para la plata 0.925 inmersa en 0.05 M de Na_2SO_4 .

En la tabla 1 se muestran los valores de R_{ct} en presencia del inhibidor, se puede observar que aumentan con el incremento de concentración del compuesto, lo que indica una reducción de la velocidad de corrosión de la plata. Los valores de la capacitancia (C_{dl}) fueron inferiores respecto al blanco, debido a una disminución en la constante dieléctrica local y/o un incremento en el espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que las moléculas inhibitoras están actuando por adsorción en la interfase metal/solución (Balbo et al., 2012). En la literatura también se reporta que cuando este valor de C_{dl} disminuye con el aumento de la concentración de inhibidor indica una considerable cobertura superficial del inhibidor y fuerte unión a la superficie (Ding et al. 2017). Seguidamente, el valor de R_F está vinculado con el proceso de oxido-reducción, lo cual implica que los productos de corrosión en la superficie de la plata son obstaculizados por el inhibidor. Por lo tanto, da mejor protección a la superficie metálica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la estrictosamida como inhibidor de la corrosión el plata 0.925.

| C (ppm) | R_s (Ωcm^2) | n | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | R_{tc} (Ωcm^2) | R_F (Ωcm^2) | η (%) |
|---------|-------------------------------|-----|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------|
| 0 | 40.6 | 0.8 | 394.4 | 4391 | - | - |
| 10 | 224.6 | 0.7 | 313.6 | 4883 | 924.1 | 24.3 |
| 20 | 200.5 | 1.0 | 111.0 | 18220 | 1.3 | 75.9 |
| 50 | 245.0 | 0.8 | 115.2 | 19900 | 205.2 | 77.9 |
| 100. | 222.1 | 1.0 | 183.0 | 15400 | 7.3 | 71.4 |

A continuación, en la figura 7 se muestra la variación de la eficiencia de inhibición de la estrictosamida como inhibidor de corrosión para las diferentes concentraciones evaluadas.

Este gráfico demuestra que la estrictosamida alcanzó un valor máximo de 78% a 50 ppm, siendo la concentración adecuada para proteger la superficie metálica.

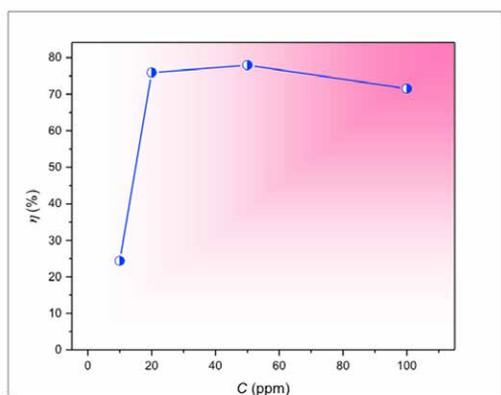


Figura 7. Comparación de la eficiencia de inhibición a las diferentes concentraciones de la estrictosamida.

Proceso de adsorción

Después de determinar la efectividad de la estrictosamida a las diferentes condiciones es necesario describir el proceso de adsorción que rige la molécula orgánica.

En la literatura se describen varios modelos de adsorción como muestran las ecuaciones 2 a 4 (D'Ar's et al., 2013, Tasic et al., 2018):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (2)$$

$$C^{1/n} K_{ads} = \theta \quad \text{Modelo de Freundlich} \quad (3)$$

$$K_{ads} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{f\theta} \quad \text{Modelo de Frumkin} \quad (4)$$

Donde C es la concentración del inhibidor, k_{ads} es la constante de adsorción de equilibrio, and θ es el grado de recubrimiento del inhibidor, dado por la siguiente ecuación (Biswas et al., 2015):

$$\theta = (1 - [(R_{tc})_{blank} / (R_{tc})_{inhibitor}]) \quad [5]$$

En la figura 8 se muestra el ajuste utilizando el modelo de Langmuir, en el cual tiene un comportamiento lineal de acuerdo al coeficiente de correlación que es cercano a 1, lo que demuestra que el proceso de adsorción de la estrictosamida como inhibidor de la corrosión presenta una interacción del inhibidor con la superficie metálica mediante un proceso de fisisorción-quimisorción (tabla 2).

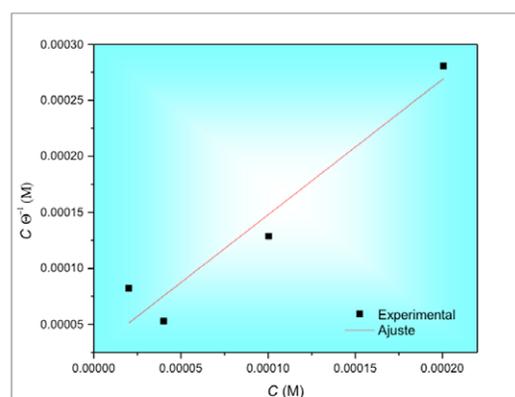


Figura 8. Isoterma de Adsorción de la estrictosamida inmersa en 0.05M de Na_2SO_4 para la plata 0.925.

Tabla 2. Parámetros de Adsorción empleando el modelo de Langmuir:

| Inhibidor | Ecuación de regresión lineal | ΔG° adsorción (KJ/mol) |
|----------------|--|-------------------------------------|
| Estrictosamida | $C/\theta = 1.2083 C + 3 \times 10^{-5}$ | -32.77 |

Conclusiones

Se demostró que a 50 ppm es la mejor concentración de la estrictosamida como inhibidor de corrosión para el sistema de la plata sterling 0.925 en el medio corrosivo de 0.05M de sulfato de sodio, alcanzando un ~77.9 % de eficiencia de inhibición. Sin embargo, a 20 ppm mostró un comportamiento similar alcanzando un 76% de eficiencia de inhibición. Por lo que estas dos concentraciones son adecuadas para proteger la superficie de la plata sterling empleando este compuesto orgánico de origen natural.

Por otro lado, el mecanismo de adsorción del inhibidor bajo estas condiciones se lleva a cabo mediante un proceso combinado (fisisorción-quimisorción) de acuerdo a la isoterma de Langmuir, logrando así una

interacción más fuerte de los heteroátomos de oxígeno y nitrógeno, además de los dobles enlaces presentes en la estructura química de la estrictosamida.

Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la Facultad de Química y al SNI por el nombramiento.

AEV agradece al CONACyT por la beca posdoctoral otorgada.

Referencias

Adhikari U., Banerjee P., Dutta A., Kr. Saha S., Sukul D., (2017) Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach, *Corros. Sci.*, 123: 256-266

Balbo A., Chiavari C., Martini C., Monticelli C., (2012) Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corros. Sci.*, 59: 204-212

Biswas A., Pal S., Udayabhanu G., (2015) Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft copolymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. *Appl. Surf. Sci.*, 353: 173-183

Cano E. and Lafuente D., (2013) Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts, *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts* 570-594.

Ding Q., Feng D., Hu L., Li Y., Qin B., Zhang S., (2017) The corrosion and lubrication properties of 2-Mercaptobenzothiazole functionalized ionic liquids for bronze, *Tribol. Int.* 114: 121-131.

D'Ars de Figueiredo J. C., de Bellis V. M and Lins V. de F. C. (2013) Inhibiting effect of dithiocarbamate on TM 23 bronze alloy corrosion in acid medium. *Corros. Eng. Sci. and Techn.* 48(4): 288-293

Espinoza A., Rodríguez F.J., Martínez I. K., Negrón G. E., Palomar M., (2018). Determination of Inhibition Properties of Caffeine, Theophylline and their Allylic and Propargylic Derivatives on API 5L X70 Steel Immerse in 1M HCl. *ECS transactions*, 84(1): 165-171

Espinoza A., Rodríguez F. J., (2016). Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO₂ as corrosion inhibitors for low carbon steel. *RSC Adv.*, 6: 70226-70236,

Gopiraman M., Kesavan D., Rajeswari V., Viswanathamurthi P., (2013) Physicochemical studies of glucose, gellan gum, and hydroxypropyl cellulose—Inhibition of cast iron corrosion, *Carboh. Pol.*, 95(1): 288-294.

Graedel T.E., (1992) Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 139: 1963-1970.

Laguzzi G. and Luvidi L., (2010) Evaluation of the anticorrosive properties of benzotriazole alkyl derivatives on 6% Sn bronze alloy. *Surf. & Coat. Tech.*, 204: 2442-2446.

Li N. B., Luo H. Q., Jie L., Mo S., (2017) an example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: Vanillin and isoniazid. *J. of Mol. Liq.*, 242: 822-830.

Muresan L. M., Rahmouni K., Takenouti H., Varvara S., (2008) Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution. *Corros. Sci.*, 50: 2596-2604

Qiang Y., Yan S., Zhang S., Zou X., Chene S., (2017) Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corros. Sci.*, 126: 295-304.

Tasic Z. Z., Petrovic M. B., Radovanovic M. B., Simonovic A. T., Antonijevi M. M., (2018) Cephadrine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution. *J. of Mol. Struct.*, 1159: 46-54