



POTENCIALES APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE HETEROCICLOS NITROGENADOS Y PRODUCTOS NATURALES: SÍNTESIS, INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE METALES Y GENERACIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES

Tesis doctoral presentada por

Mauro Jonathan Banera

ante la

Facultad de Ingeniería de la

Universidad Nacional de La Plata

para acceder al grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis: Dra. María Virginia Mirífico.

Codirección: Dr. José Alberto Caram

Jurado de Tesis: Dres. Gustavo S. Duffó, Guillermo Blustein y Silvia Ceré

La Plata, 28 de marzo de 2017

A mis padres
A Paola y Olivia

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Tesis Doctoral no habría sido posible sin el apoyo de varias personas e Instituciones, por lo que aprovecho este espacio para expresarles mi agradecimiento.

Al CONICET, por haberme otorgado la beca para poder realizar la Tesis doctoral en forma rentada, y conceder los subsidios correspondientes al grupo de trabajo.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, primero por haberme dado la formación de grado y luego por admitirme en la carrera de doctorado. También por subsidiar los proyectos de investigación del grupo de trabajo, y por los subsidios personales (presencia institucional), los cuales fueron de gran ayuda para poder asistir a diferentes congresos

A las autoridades del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), por haberme otorgado el lugar de trabajo para desarrollar la Tesis.

A toda la gente del Departamento de Ingeniería química, y sobre todo a la Sra. Eva por su gran ayuda con los trámites administrativos desde mis comienzos como ayudante alumno del departamento.

A mí directora, la Dra. María Virginia Mirifico, por haberme iniciado en esta maravillosa actividad que es la investigación científica y trasmitirme su pasión hacía la investigación y la docencia, y haber gastado infinidad de horas en las correcciones en diferentes trabajos y en particular de esta Tesis. También quiero agradecerle porque nunca limitó mis ansias de explorar, investigar nuevos temas, ponerse a mi lado a estudiar y aprender.

A mí co-director, el Dr. José “Turco” Caram, por haberme ayudado cuando lo necesité y trasmitirme sus conocimientos, pero sobre todo por haberme aconsejado tantas veces y también por ser la alegría del laboratorio.

A todos aquellos que colaboraron en las determinaciones experimentales que fueron necesarias: Dra. Ana Gennaro (medidas de EPR), Dr. Eduardo Prieto (imágenes AFM), Dr. Oscar Piro (medidas de difracción de Rayos-X).

A mis amigos y compañeros de trabajo del grupo de investigaciones “FISICOQUÍMICA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS, ELECTROQUÍMICA ORGÁNICA, QUÍMICA SUSTENTABLE”, el Dr. Enrique Vasini, la Dra. Esther L. Svartman, la Dra. Fernanda Rozas, el Qco. Nelson Rodríguez Arroyo, el Qco. Fernando Martínez y la Qca. Paola Macías, por su colaboración en las tareas experimentales, pero sobre todo por haberme aguantado estos años y hacer que mis días en el trabajo sean agradables.

La Ing. Ethel Flores, el Ing. Edgardo Fertitta y el Dr. Jorge Llanos por su apoyo y cariño constante a lo largo de todos estos años.

Al Dr. Claudio Gervasi, por haberme enseñado y ayudado con las medidas de impedancia electroquímica, y estar siempre disponible para mis consultas no sólo de ámbito académico.

A la Dra. Cecilia Elsner, por haberme iniciado en este hermoso tema que es la Electroquímica y en la docencia. También por sus palabras de aliento y sus consejos.

A la gente del Taller de Vitrioplastia (Ana, Diego y Hugo) por haberme ayudado en el arreglo y diseño del material de vidrio, y a los integrantes del Taller mecánico (Fernando, Sergio, Darío y Lucio) por su ayuda en la confección de los electrodos metálicos y reparación de diversos equipamientos.

A mí gran Amigo, el Ing. Iván Weimer, por su amistad incondicional y sus grandes y valiosas palabras de aliento y consejo.

Al Dr. Aldo Rubert, por haberme ayudado en la realización de las medidas de XPS, pero sobre todo por su amistad y grandes charlas que hemos tenido.

A mi Familia Berissense (mis suegros, Jorge y Mabel, mi Cuñada Carla, su marido Hernán y mis sobrinos Francisco y Catalina, y la Nona Tomasa) por su cariño y apoyo, y sobre todo a Mabel por cocinarme, lavar la ropa de mi hija Olivia y entretenerla mientras redactaba esta Tesis.

A mis Hermanos, David, Ricardo, Evelyn y mis sobrinos (Luanda, Keyla y Emanuel) por el cariño y por su ayuda desde lejos.

A mi abuela Elsa, por su enorme cariño y guía, aunque ya no esté entre nosotros.

A mis Padres, Nora y Ramón, por haberme formado como una persona de bien, y haber sabido aceptar y comprender las veces que no he podido ir visitarlos en todo este tiempo que he estado tan lejos de ellos.

Pero sobre todo quiero agradecerle a mí señora y compañera incondicional Paola, por su incansable apoyo, su inmenso amor, y por la hermosa familia que hemos formado juntos. También porque sin su apoyo no hubiese sido posible la conclusión de este trabajo de Tesis y además quiero agradecerle por haberse tomado el trabajo de haber leído y corregido esta Tesis con el objetivo de cometer la menor cantidad de errores ortográficos posibles.

RESUMEN

El trabajo desarrollado en la presente Tesis doctoral es interdisciplinario y comprende un amplio y activo campo de investigación que incluye ciertos aspectos estrictamente aplicados y otros rigurosamente académicos. Específicamente se estudian compuestos orgánicos sintetizados en el laboratorio y productos naturales como inhibidores de la corrosión de acero al carbono en medios ácidos (H_2SO_4 0,5 M, HCl 0,1M y 1,0 M) y se preparan por síntesis químicas nuevos compuestos heterocíclicos tionitrogenados.

Para los estudios de inhibición de la corrosión se emplean diferentes técnicas: electroquímicas (curvas de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica), no electroquímicas (ensayos de pérdida de peso), y de análisis superficial (microscopía de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X). Todos los inhibidores ensayados inhibieron la corrosión del acero en los medios mencionados.

De las síntesis químicas realizadas se obtienen tres nuevos compuestos heterocíclicos nitrogenados derivados de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 2,2-dióxido. Se llevan a cabo dos vías de síntesis diferentes. La primera, una nitración convencional para compuestos aromáticos, y la segunda una síntesis diseñada en esta Tesis desde la perspectiva de la química verde, en ausencia de solventes y empleado catalizadores sólidos con características de ácidos fuertes. Para la caracterización química y fisicoquímica de los nuevos compuestos obtenidos se emplean las técnicas de difracción de rayos X de monocristales, FT-IR, UV-Vis y voltamperometría cíclica. Los nuevos compuestos se preparan como precursores de aniones radicales estables. Estas especies radicalarias se caracterizan por medio de espectroscopía de resonancia paramagnética y voltamperometría cíclica. Se estudia la estabilidad en el tiempo de los aniones radicales acumulados en solución de solvente aprótico y en presencia de agua.

El presente trabajo está organizado en nueve capítulos, cuyo contenido se detalla a continuación.

En el Capítulo I, INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS, se describe el fenómeno de la corrosión y sus implicancias, exponiendo los motivos por los cuales es necesario estudiarla y la manera de prevenirla. También se describen brevemente los diferentes tipos de corrosión y se presentan algunas definiciones importantes. Luego se introduce el concepto de inhibidores de la corrosión, los diferentes criterios de clasificación de los mismos y se mencionan ventajas y desventajas del empleo de inhibidores orgánicos de síntesis y provenientes de fuentes de origen natural. Se presentan las posibles aplicaciones de derivados del 1,2,5-tiadiazol como componentes para la fabricación de *Materiales Funcionales* (OLED, OFETs y celdas solares orgánicas). Finalmente se presentan la hipótesis de trabajo y los objetivos generales y específicos perseguidos en la Tesis.

En el Capítulo II, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y SUS FUNDAMENTOS, se presentan las diferentes técnicas empleadas para la realización del trabajo experimental de la Tesis y se describen brevemente sus fundamentos. Las consideradas son técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, curva de polarización potenciodinámica, impedancia electroquímica y electrólisis a potencial controlado), técnicas de análisis de superficial (SEM, XPS y AFM) y otras empleadas (EPR, FT-IR, UV-Vis, ensayos de pérdida de peso y técnicas cromatográficas)

En el Capítulo III, EXPERIMENTAL, se presentan las condiciones experimentales empleadas en las tareas realizadas. Se describen los reactivos, solventes, su purificación, la preparación de los materiales, muestras, soluciones e inhibidores empleados. Se presentan detalladamente las condiciones en las cuales se realizan los ensayos de inhibición de la corrosión y las síntesis desarrolladas. Por último, se describe la generación, acumulación, caracterización y medida de la estabilidad de los aniones radicales obtenidos.

En el Capítulo IV, INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR BICICLOS TIONITROGENADOS, se estudia el efecto inhibitor de compuestos N-heterocíclicos, sintetizados por primera vez en nuestro grupo de investigación (3a,6a-difeniltetrahidro- (I), 4-etil-3a,6a-difeniltetrahidro- (II) y 4,6-dietil-3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido (III)) sobre acero al carbono en ácido sulfúrico 0,5 M y en ácido clorhídrico 1,0 M. Se investigan los efectos de la concentración del inhibidor adicionado al medio corrosivo y de la temperatura (30-60 °C) sobre la capacidad inhibitor de la corrosión. Se muestra que el inhibidor en el medio corrosivo protege la superficie en corrosión, y que el ataque es marcadamente uniforme con una suave evidencia de corrosión selectiva. La eficiencia de inhibición resulta elevada y, como es natural, depende tanto del medio corrosivo como de la estructura química del inhibidor. El mecanismo de adsorción no resulta exclusivamente de tipo químico, sino que existe una contribución del tipo físico. Se intenta probar por XPS la presencia de moléculas de inhibidor sobre la superficie del metal después de haber sido expuesta al medio corrosivo. Se postulan probables mecanismos que pueden actuar individualmente o simultáneamente para explicar el efecto inhibitor. Existe un sinergismo entre el anión (Cl^- o SO_4^{2-}) del ácido corrosivo y las especies del inhibidor protonadas en los medios ácidos.

Se llevan a cabo experimentos de pérdida de peso, medidas de curvas de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica para medir la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición. Se estudia la morfología y composición superficial por SEM y AFM.

El Capítulo V, USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES, consta de dos partes. En la Parte V.I. *Quitosano como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M* se estudia el efecto del quitosano (un polímero natural) como inhibidor de la corrosión para el acero al carbono en HCl 0,1 M. Se emplean medidas gravimétricas, curvas de polarización potenciodinámica, medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, microscopía de barrido electrónica y medidas espectrofotométricas (UV-Vis). Se encuentra que el polímero inhibe la corrosión

incluso en una concentración muy baja. La eficiencia de la inhibición aumenta con un aumento de la temperatura hasta un 96% a 60 °C y luego cae al 93% a 70 °C, mientras que aumenta ligeramente con un aumento en la concentración del inhibidor. Las curvas de polarización indican que el quitosano funciona como un inhibidor mixto, afectando las reacciones parciales catódica y anódica. Los resultados de impedancia electroquímica muestran que el quitosano se adsorbe en la interfase metal/solución. Se encuentra que la adsorción del polímero en la superficie de acero está en concordancia con el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir. Se considera que el mecanismo de adsorción es químico dado que la eficiencia de inhibición aumenta al incrementarse la temperatura. Los parámetros cinéticos y termodinámicos calculados corroboran el mecanismo propuesto. En la Parte V.II. *Extractos ácidos de Ilex paraguariensis como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en medios ácidos* se investiga el comportamiento de dos extractos ácidos diferentes de *Ilex paraguariensis* (yerba mate) como inhibidor de corrosión para el acero al carbono en medios ácidos (H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M) mediante ensayos de pérdida de peso, curvas de polarización potenciodinámica y SEM, a 30 ° C. Se encuentra que los extractos inhiben la corrosión incluso en baja concentración. La eficiencia de la inhibición aumenta con el aumento de la concentración hasta el 89% para H_2SO_4 0,5 M y hasta 98% para HCl 1,0 M. Las curvas de polarización muestran que los extractos actúan como inhibidores mixtos, afectando tanto las reacciones parciales anódicas como catódicas. La morfología superficial de las muestras metálicas expuestas a los medios corrosivos en ausencia y en presencia del inhibidor se estudia por SEM.

En el Capítulo VI, SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS TIONITROGENADOS NITRADOS. OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES, se sintetizan tres nuevos derivados nitrados (**TRN1-3**) de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 2,2-dióxido (**TR**). **TRN1-3** se preparan por un procedimiento convencional y por un procedimiento limpio propuesto en este trabajo de Tesis. El nuevo procedimiento permite recuperar un 20% más en moles de los productos deseados que el convencional. Los nuevos compuestos se identifican y caracterizan empleando técnicas espectroscópicas,

electroquímicas y por difracción de rayos-x de monocristales. Los derivados nitrados muestran características fuertemente aceptoras de electrones soportadas por medidas electroquímicas, especialmente el derivado que contiene dos grupos nitro. A partir de estos productos se generan, acumulan y caracterizan los aniones radicales **TRN1-3^{•-}**, y se estudia la estabilidad de los mismos en solución del solvente aprótico N,N-dimetilformamida (DMF) y también frente al agua. Para los estudios generales de caracterización de los nuevos derivados y sus aniones radicales se emplean técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica, y electrólisis a potencial controlado y constante), espectroscópicas (FT-IR; UV-Vis; EPR) y difracción de Rayos-x de monocristales. Los resultados enfatizan el alto valor de los nuevos compuestos como posibles componentes para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos.

En el Capítulo VII, CONCLUSIONES GENERALES, se presentan las conclusiones generales de los Capítulos IV, V, VI.

En el Capítulo VIII, PRODUCCIÓN CIENTÍFICA, se detallan los trabajos publicados y los trabajos presentados en Reuniones Científicas y en Congresos de la especialidad.

Finalmente, se anexa el material complementario correspondiente a las medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), datos de cristalografía de rayos X y la bibliografía general utilizada a lo largo de la Tesis.


INDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS	2
I.1. Corrosión y protección	2
I.1.1. La corrosión	2
I.1.2. Protección contra la corrosión	12
I.2. Materiales funcionales	15
I.3. Objetivos	16
I.3.1. Objetivo General	16
I.3.2. Objetivos Específicos.	17
CAPÍTULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y SUS FUNDAMENTOS	17
II.1. Técnicas electroquímicas.....	17
II.1.1. Voltamperometría cíclica	18
II.1.2. Curva de polarización potenciodinámica.....	23
II.1.3. Impedancia Electroquímica	25
II.2. Técnicas de análisis y caracterización de superficies metálicas	31
II.2.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	33
II.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
II.2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	36
II.3. Otras técnicas empleadas.....	39
II.3.1. Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	39
II.3.2. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	43
II.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	45
II.3.4. Ensayos de pérdida de peso	46
II.3.4.1. Isotermas de adsorción	47
II.3.5. Técnicas cromatográficas. En capa delgada y en columna	49
II.3.6. Cristalografía de Rayos X	51
CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL.....	53
III.1. Materiales	53
III.2. Reactivos, solventes, drogas y materiales auxiliares	53
III.2.1. Reactivos	53
III.2.2. Solventes	54

III.2.3. Drogas y materiales auxiliares	54
III.2.4. Preparación del material de vidrio	55
III.3. Preparación de las soluciones	55
III.3.1. Soluciones ácidas acuosas	55
III.3.2. Soluciones no acuosas utilizadas para las medidas electroquímicas en solventes no acuosos.....	56
III.4. Ensayos de Corrosión	56
III.4.1. Metales empleados	56
III.4.2. Tratamientos superficiales	57
III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial	57
III.4.2.2. Para las medidas electroquímicas.....	57
III.4.3. Inhibidores de corrosión.....	58
III.4.3.1. Inhibidores orgánicos de origen sintético.....	58
III.4.3.2. Inhibidores de origen natural	59
III.4.3.2.1. Quitosano	59
III.4.3.2.2. Extractos ácidos de Ilex paraguariensis	59
III.4.4. Ensayos de pérdida de peso	60
III.4.5 Medidas Electroquímicas.....	61
III.4.5.1 Curvas de polarización potenciodinámica	61
III.4.5.2 Impedancia Electroquímica.	62
III.5. Análisis superficial	63
III.5.1. Microscopía de fuerza atómica.....	63
III.5.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	64
III.5.3 Microscopía de barrido electrónico.....	65
III.6. Otros equipos y técnicas generales utilizados	66
III.7. Preparación, aislamiento y purificación de los compuestos estudiados.....	72
III.7.1. Síntesis de derivados de difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tiona 2,2-dióxido.	72
III.7.2. Síntesis de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TR).....	73
III.7.3. Síntesis de derivados nitrados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TR) 73	
III.7.3.1. Nitración convencional	73
III.7.3.2. Nitración en ausencia de solvente y con catalizadores sólidos ácidos fuertes75	
III.8. Acumulación de los radicales aniones de los derivados nitrados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido.....	76

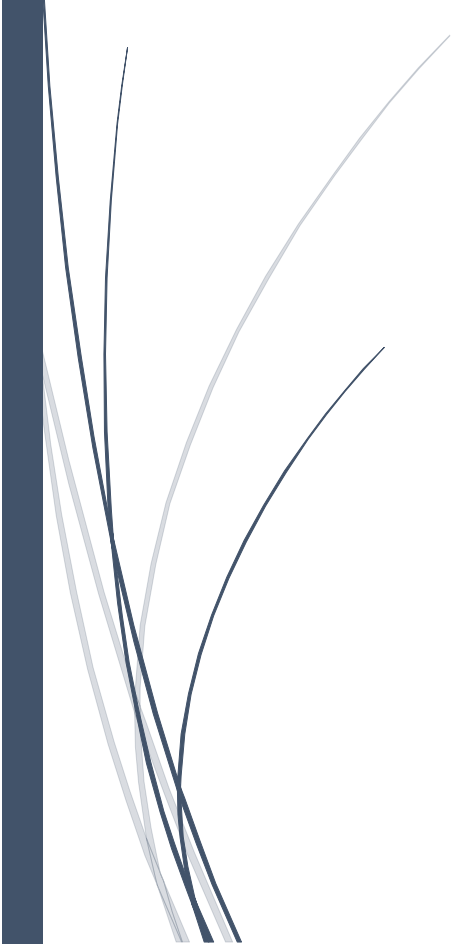
III.8.1. Síntesis química	76
III.8.2. Síntesis electroquímica.....	76
III.9. Medida de la estabilidad del anión radical de TRN3 ^{•-}	77
IV.1 Introducción.....	81
IV.2. Resultados y discusión	85
IV.2.1. Evaluación de la inhibición de la corrosión	85
IV.2.1.1. Ensayos de pérdida de peso	85
IV.2.1.2. Medidas de curvas de polarización potenciodinámica.....	88
IV.2.1.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	95
IV.2.1.4. Isotermas de adsorción	102
IV.2.1.5. Efecto de la temperatura	104
IV.3.2. Análisis Superficial.....	110
IV.3.2.1. Examinación morfológica superficial. Microscopía de barrido electrónico.....	110
IV.3.2.2. Medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.	111
IV.3.2.3. Medidas de microscopía de fuerza atómica	113
IV.3.3. Explicación para el proceso de inhibición.....	114
CAPÍTULO V. USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES	120
V.I. Introducción.....	120
Parte V.I. Quitosano como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M.	121
V.I.1. Introducción	121
V.I.2. Resultados y discusión	123
V.I.2.1. Pérdida de peso, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición.....	123
V.I.2.2. Medidas de polarización potenciodinámica	127
V.I.2.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	129
V.I.2.4. Isotermas de adsorción	134
V.I.2.5. Efecto de la temperatura	139
V.I.2.6. Potencial de carga cero y mecanismo del proceso de inhibición	143
V.I.2.7. Análisis morfológico de la superficie	146
V.I.3. Conclusiones del capítulo, parte I.....	147
Parte V.II. Extractos ácidos de <i>Ilex paraguariensis</i> como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en medios ácidos.....	149
IV.II.1. Introducción	149
V.II.2. Resultados y discusión	155

V.II.2.1. Pérdida de peso, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición.....	155
V.II.2.2. Medidas de polarización potenciodinámica	157
V.II.2.3. Análisis superficial	164
IV.II.3. Conclusiones capítulo, parte II	166
CAPÍTULO VI. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS TIONITROGENADOS NITRADOS. OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES	171
VI.1. Introducción	171
VI.2. Resultados y discusión	174
VI.2.1. Síntesis	174
VI.2.2. Caracterización de los compuestos obtenidos	177
VI.2.2.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis	177
VI.2.2.2. Espectroscopía FT-IR	179
VI.2.2.3. Cristalografía de rayos-x de monocristales.....	181
VI.2.2.4. Comportamiento electroquímico de los derivados nitrados en solventes no acuosos.....	182
VI.2.2.4.1. Efecto de los sustituyentes, de la estructura y del electrolito soporte	182
VI.2.2.4.2. Efecto del electrolito soporte	191
VI.2.3. Aniones radicales estables	193
VI.2.3.1. Generación, acumulación y caracterización de los aniones radicales	193
VI.2.3.2. Medida de la estabilidad de los aniones radicales.....	201
VI.2.3.2.1. Estabilidad de los aniones radicales	201
VI.3. Conclusiones del capítulo.....	205
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES GENERALES	211
CAPÍTULO VIII. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	215
ARTICULOS PUBLICADOS	215
Congresos.....	215
Apéndice I. Medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	218
Apéndice II. CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X	223
BIBLIOGRAFÍA.....	234



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS



CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

I.1. Corrosión y protección

I.1.1. La corrosión

La corrosión es un fenómeno natural que conduce al deterioro de las propiedades de los metales y sus aleaciones. En un sentido amplio puede definirse como el ataque destructivo a un metal causado por su entorno [1]. La corrosión puede ser lenta y de carácter persistente. Sin embargo, en ciertos sistemas como por ejemplo en la producción de hidrocarburos, en industrias de procesos y en la industria química, la excepción casi siempre se convierte en la regla. En algunos metales, los productos de corrosión forman una película delgada adherente, uniforme y compacta (película de pasivación) que solo mancha u opaca el metal, y actúa previniendo el ataque destructivo del entorno agresivo. En otros sistemas, los productos son voluminosos y porosos, y no ofrecen ninguna protección contra la corrosión.

Hoy en día los habitantes de las naciones industrializadas vivimos en sociedades basadas en el empleo masivo de metales. Varios tipos de acero se utilizan en estructuras residenciales y comerciales, en puentes y armaduras, en automóviles, trenes de pasajeros, vagones de ferrocarril, barcos, muelles, diques, en tuberías y tanques de almacenamiento, y en la construcción de motores [2], [3]. Las aleaciones de aluminio encuentran una variedad de usos que van desde marcos de aeronaves a recipientes de alimentos enlatados y hasta aplicaciones electrónicas. El cobre, uno de los metales más antiguos conocidos por el hombre, y componente clave de la vida cotidiana, se utiliza en tuberías de agua, en conectores eléctricos, en techos decorativos y otros tipos de ornamentaciones, en celdas solares y vehículos eléctricos. El cromo y el níquel, para nombrar sólo dos metales más, se utilizan en la producción de aceros inoxidables y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También, los metales se utilizan en el cuerpo humano como prótesis de cadera o de rodilla, *stents* arteriales (endoprótesis vasculares), y como placas quirúrgicas, tornillos y alambres.

Los metales también encuentran uso como moneda de comercio diario, en joyería, en monumentos históricos, y en objetos de arte. Pero sin dudas, el metal más utilizado es el hierro y es el que también ocasiona los mayores problemas de corrosión. Cualquiera que sea su uso final, todos estos metales comunes tienden a reaccionar con sus entornos en diferentes grados y en diferentes proporciones.

Los problemas de corrosión acompañan a la humanidad desde que ésta aprendió a utilizar los metales existentes en la naturaleza, especialmente los poco nobles y sus aleaciones. Miles de años más tarde los efectos del fenómeno de corrosión se involucraron en todas las actividades productivas de la industria, causando daños y hasta catástrofes en edificios, obras civiles, obras públicas, transporte, industria química, petroquímica, y equipos domésticos, entre otros [3]–[6]. Cuando este fenómeno comenzó a causar grandes efectos financieros (posiblemente desde el siglo XIX), los industriales empezaron a avanzar en la comprensión y el dominio de los problemas de la corrosión y en su prevención. Entendieron que su complejidad deriva principalmente de la coexistencia de problemas electroquímicos, metalúrgicos, atmosféricos, biológicos y mecánicos, y su interrelación con las superficies o las interfases de los materiales. También los científicos comenzaron a proponer diferentes modelos y teorías para explicar estos fenómenos [7].

La corrosión se presenta en diferentes materiales metálicos y afecta el buen funcionamiento de las instalaciones industriales, complica el mantenimiento de las mismas, genera costos e inversiones extras para subsanar los inconvenientes, y representa un grave problema de seguridad. Por estas razones, hace mucho tiempo se destinan grandes recursos para estudiar, comprender y encontrar la solución más económica al problema de la corrosión [7]–[9]. Ante todo lo citado cabe preguntar *¿Por qué estudiar la corrosión y los medios para prevenirla?* Hay cuatro razones principales para el estudio de la corrosión, tres de ellas relativas a problemas sociales.

i) *La vida humana y la seguridad.* Los siguientes son algunos ejemplos de los efectos que puede tener la corrosión sobre la vida humana y la seguridad. En 1967, el puente Silver Bridge sobre el río Ohio, West Virginia, Ohio, se derrumbó conduciendo a 46 personas a la muerte [10]. La falla se atribuyó a efectos combinados de tensión y corrosión.

En febrero de 2001, durante el mantenimiento de rutina de una planta de energía nuclear en Ohio se encontró en la tapa del reactor un agujero del tamaño de una piña causado por la corrosión [11]. Un informe emitido por la Comisión Reguladora Nuclear dijo que la planta había estado operando al borde de un accidente nuclear devastador.

En 2005, un puente peatonal de 15 m en un centro comercial en la ciudad de Maryland, Estados Unidos, se derrumbó encima de un camión que fue totalmente aplastado. Afortunadamente, el derrumbe se produjo después de las horas normales de trabajo, por lo que nadie resultó herido. La falla estructural se atribuyó a la corrosión de los pernos metálicos de gran tamaño que conectaban el puente a un garaje y las tiendas en el centro comercial [12].

En 2008, la ruptura de una cañería principal de transporte de agua en los suburbios de Washington, DC, desató un torrente de agua que obligó al dramático rescate de los automovilistas atrapados [13]. Este accidente reavivó las preocupaciones acerca del envejecimiento de la infraestructura en los Estados Unidos. Hay aproximadamente 583.000 puentes en los Estados Unidos, y el 15% de ellos son estructuralmente deficientes debido al acero corroído [14].

El 4 de febrero de 1970 el vuelo N° 748 operado por Yacimientos Petrolíferos Fiscales (ex. Aerolíneas Argentinas) sufrió el desprendimiento de un ala en pleno vuelo. Durante la investigación del accidente se detectaron puntos de corrosión en los largueros del ala que no podían ser visualizados desde las tapas de inspección con los medios existentes en esa época [15].

Otra de las cuestiones de seguridad se refiere a la eliminación de desechos nucleares. En Argentina, se prevé un control por 300 años, para los residuos radiactivos de nivel intermedio. Los residuos nucleares se inmovilizan en estructuras de hormigón armado y son depositados en contenedores de aceros de 200 l. Los científicos e ingenieros especializados en corrosión están lidiando con el problema de predecir la resistencia a la corrosión de los contenedores durante largos periodos de tiempo, a elevadas temperaturas y en presencia de iones cloruro. [16], [17].

Otro problema de seguridad diferente es la acumulación de ciertos iones tóxicos producidos por la corrosión. La corrosión de cromo para producir iones Cr^{6+} y el uso de cromatos para tratamientos de superficies a fin de prevenir la corrosión son temas de preocupación [18]–[20]. La contaminación de los sistemas de tuberías de agua por la corrosión de componentes de cadmio en el sistema de suministro de agua también ha estado bajo observación. Los tubos de acero galvanizado generalmente contienen cadmio en la soldadura utilizada para unirlos [21]. La corrosión de las tuberías de agua construidas de cobre a veces puede producir el fenómeno de la coloración azul, debido a los iones Cu^{+2} solubilizados [22], [23]. Concentraciones de Cu^{+2} mayores que 2 mg/L producen un sabor metálico amargo. Dosis mayores de los elementos metálicos a las requeridas por el organismo, pueden afectar la salud, la calidad de vida y hasta causar la muerte de los individuos [24].

ii) El costo de la corrosión. Un estudio sobre los efectos económicos de la corrosión metálica a nivel mundial, para el año 2013, realizado por la NACE [25] sitúa los costos debidos a la corrosión en 2,5 billones de dólares. Esto es aproximadamente el 3,4% del Producto Interno Bruto (PBI) a nivel mundial para el periodo de estudio. Varios estudios anteriores sobre la pérdida económica debido a la corrosión realizada en varios países industrializados [26] han dado resultados siempre consistentes, la corrosión consume aproximadamente el 3-4% del PBI.

iii) La conservación de los materiales. La corrosión destruye materiales metálicos y conduce al reemplazo de componentes de estructuras metálicas en servicio, afectando así la oferta mundial de metales. Actualmente existe interés en la conservación de los suministros de metales no sólo para proteger los minerales sino también para reducir la cantidad de materiales sólidos en los vertederos y centros de reciclaje y el consumo de energía. Hay dos aspectos importantes relativos a la oferta mundial de metales. El primero es que los suministros totales de diversos metales (o sus minerales) existentes en la naturaleza son finitos y limitados. Durante los últimos 30 años, se han realizado varias evaluaciones en cuanto a las reservas terrestres de minerales metálicos importantes. Estos estudios son estimaciones, y estas estimaciones cambiarán a medida

que se encuentren nuevos suministros de minerales. Además, la prolongación de la vida útil, mediante el desarrollo y el uso eficaz de aleaciones más resistentes a la corrosión o la mejora de las medidas de control de la corrosión extenderá la oferta de recursos naturales terrestres. El segundo aspecto relativo a la oferta mundial de metales, es la ubicación geográfica de algunas minas y minerales. Los países industrializados (principalmente los Estados Unidos, Europa occidental y Japón) importan el 90-100% de sus necesidades totales de cromo, cobalto, manganeso [27]. Estos metales son referidos como "materiales críticos". El mayor uso del cromo se encuentra en la fabricación de aceros inoxidable, y el mayor uso de cobalto está en aleaciones para ser usadas a elevadas temperaturas. Con el fin de desarrollar una autosuficiencia nacional en lo que se refiere a estos materiales críticos, hay un continuo interés en el desarrollo de nuevas aleaciones resistentes a la corrosión y resistentes a la oxidación que contienen sustitutos de cromo y cobalto. Este objetivo es un reto formidable para los científicos e ingenieros especializados en corrosión. También, la corrosión causa efectos en edificios de valor patrimonial, las obras de arte y objetos históricos [28]–[30]. Su preservación y restauración es una parte importante de la conservación de los materiales. A pesar de todos los graves problemas de corrosión mencionados arriba, la corrosión es a veces (aunque no normalmente) buena. El hierro oxidado posee un atractivo color marrón rojizo de modo que las capas protectoras de óxido pueden ser atractivas en ambientes al aire libre.

iv. Protección contra la corrosión. La corrosión y su protección son fenómenos de por sí difíciles de entender, y su estudio es en sí mismo un ejercicio desafiante e interesante. La ciencia de la corrosión se dirige hacia la obtención de conocimientos científicos para entender los mecanismos del fenómeno. La ingeniería de la corrosión implica el conocimiento científico acumulado y su aplicación a la protección contra la corrosión. Idealmente, la ciencia y la ingeniería de la corrosión se complementan y se refuerzan entre sí. Los corrosionistas más eficaces son aquellos que comprenden tanto la ciencia como la ingeniería de la corrosión [9]. La ciencia de la corrosión ayuda a la ingeniería de la corrosión, proporcionando conexiones entre los diversos estudios de casos concretos.

La comprensión de los mecanismos de corrosión puede conducir a posibles nuevas aleaciones resistentes a la misma, a mejores tratamientos de las superficies, y a la mejora de las medidas de control de la corrosión.

Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios diferentes:

1- *Según el medio que la produce*: corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.

2- *Según la morfología del material corroído*:

a. *Corrosión uniforme, homogénea o generalizada*. El ataque se extiende de manera homogénea sobre toda la superficie metálica y, por lo tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos de la superficie. Para esta clase de corrosión existe una relación directa entre la pérdida de masa del material, la reducción del espesor y la magnitud o gravedad del fenómeno. Entonces en estos casos, es relativamente fácil estimar la vida útil en servicio de los materiales metálicos una vez conocida la evolución del fenómeno. En la **Figura I.1** se muestra este tipo de ataque.



Figura I.1. Foto de puerta metálica que muestra ataque corrosivo uniforme.

b. *Corrosión en placas o selectiva*. El ataque no se distribuye de modo homogéneo, y en cambio se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica, como se muestra en la **Figura I.2**. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales que las constituyen. Estas fases, con diversa composición química, presentan también diferente comportamiento frente a la corrosión en determinados

medios agresivos, originándose, en ocasiones, el ataque selectivo sobre alguna de ellas permaneciendo inalteradas otras. El ataque en placas puede considerarse como un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picado, donde la localización del fenómeno es máxima.



Figura 1.2. Fotos que muestran ataque corrosivo selectivo (dezincificación y desniquelación).

- c. *Corrosión por picado.* El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie (**Figura 1.3**). Generalmente, cada picadura no supera $1 - 2 \text{ mm}^2$ y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan con rapidez, ya que en esas zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser mayor. Esta manera de ataque está favorecida cuando existen heterogeneidades superficiales. Sin embargo, en general el fenómeno ocurre en materiales metálicos pasivables, ya que suele iniciarse como consecuencia de la ruptura local de la película pasiva.

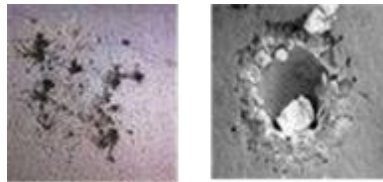


Figura 1.3. Fotos que muestran ataque corrosivo por picado.

- d. *Corrosión en resquicio o rendijas.* Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solapamiento, zonas roscadas, y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada

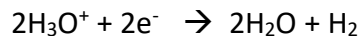
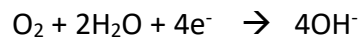
por mecanismos de difusión. Frecuentemente, el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica. El ataque se localiza en las regiones mal aireadas, pobres en oxígeno. La formación de productos de corrosión dificulta con el tiempo, aún más, el acceso de oxígeno y contribuye a favorecer el fenómeno.

- e. *Corrosión intergranular*. Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia de ello se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus características mecánicas. Este modo de corrosión es típico en aleaciones de especial interés industrial como ser la de los aceros inoxidables.
- f. *Corrosión bajo tensión o fisurante*. Ocurre cuando la aleación (es muy poco habitual en metales puros) está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación que puede alcanzar los 2-3 mm/h. Cuando la tensión aplicada es cíclica, el proceso se conoce como *corrosión-fatiga*. En estas condiciones el fenómeno de corrosión ocurre aun sin un medio agresivo específico. El fenómeno se caracteriza, como en el caso anterior, por la aparición de grietas que pueden originar la rotura del material en tiempos cortos.

3- *Según el mecanismo a través del cual ocurre la corrosión:*

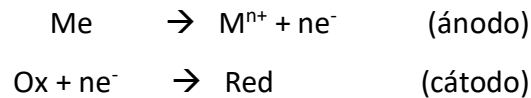
Desde el punto de vista científico este criterio de clasificación es el más importante. Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno de los dos mecanismos que siguen abajo.

- a. *Corrosión electroquímica.* La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas, en las que el metal sufre disolución en regiones anódicas. El proceso por tanto no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque. La corrosión electroquímica se da en los materiales metálicos que se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad atmosférica y de los suelos. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie es la condición necesaria para que ocurra corrosión electroquímica. En un proceso de corrosión electroquímica, la superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zonas anódicas) es corroída, los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal y pasan a la solución como ion positivo. Por otro lado, la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (zonas catódicas) permanece inmune al ataque. Ella recibe, a través de la masa metálica, los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica. Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el O₂ disuelto, en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H⁺ en medio ácido. En estos casos, las reacciones catódicas son:



La circulación de la corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles y con un elevado grado de libertad, lo que favorece su transferencia a otras sustancias que llegan a la superficie metálica con capacidad para fijarlos. El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón y cambia de un metal a otro. Serán activos los metales de baja energía de ionización y nobles los que la posean alta. Esta

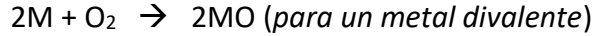
energía cambia al pasar de una a otra de las regiones, macro o microscópicamente diferenciadas, que integran cualquier superficie metálica, por lo que no es necesaria la presencia de dos metales distintos para que funcionen las infinitas y móviles pilas de corrosión. En el contacto entre metales o regiones metálicas de actividades diferentes, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión. Por lo tanto, en ellas se localiza el ataque electroquímico, que necesariamente está acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. Así las reacciones electroquímicas básicas anódica y catódica pueden representarse por las siguientes ecuaciones:



donde: Ox representa al agente oxidante y Red a la forma reducida del oxidante.

Tomando en consideración lo expuesto arriba, se pueden proponer para un proceso de corrosión electroquímica las siguientes características básicas.

- Ocurre en presencia de electrolito.
 - Se suele dar a temperaturas moderadas (< ca. 100-150° C).
 - La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hacia el cátodo a través del propio metal.
 - El circuito se cierra a través del electrolito mediante el transporte de carga por parte de los iones.
- b. *Corrosión química.* Ocurre fundamentalmente cuando el material metálico opera a temperaturas elevadas, y por lo tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie del metal y un gas agresivo que generalmente es O₂, con la formación de una película de óxido, a través de una reacción que puede representarse por la siguiente ecuación general para un metal divalente.



La reacción tiene las mismas posibilidades de producirse sobre cualquier punto de la superficie, por lo que el fenómeno, desde el punto de vista morfológico, suele ser homogéneo o generalizado. Los productos de corrosión están formados generalmente por óxidos que se originan sobre la superficie metálica, de manera que, si éstos no funden o no se volatilizan a la temperatura de operación del material, introducen un efecto barrera entre el metal y el gas agresivo, dificultando en mayor o menor medida, el contacto entre ambos y la correspondiente reacción de corrosión.

Las características básicas de un proceso de corrosión química son:

- Se puede dar en ausencia de electrolito.
- Se trata de procesos de corrosión generalizada.
- Ocurre a temperaturas altas.
- Los productos de corrosión se forman *in situ* sobre la superficie metálica dificultando la posterior reacción de corrosión.

I.1.2. Protección contra la corrosión

Si bien los problemas de corrosión pueden evitarse o disminuirse mediante una adecuada selección de materiales, diseños y técnicas de fabricación, existen varios métodos diferentes de protección contra la corrosión, entre ellos, los que modifican el potencial de la superficie del metal (protecciones catódica y anódica) o los que cambian la naturaleza del propio metal. La naturaleza del metal se puede modificar mediante el uso de recubrimientos metálicos (sacrificial o noble) o por la selección del material, es decir la preferencia a una aleación más resistente a la corrosión en lugar de una menos resistente. Sin embargo, con frecuencia la elección del material no es una opción posible debido a las necesidades de retención de algunas otras propiedades deseables (tales como, por ejemplo, la resistencia mecánica), o es prohibitivo por el costo. En numerosas aplicaciones es más económico modificar el medio corrosivo que el material. Cuando el control de la corrosión

se lleva a cabo por actuación sobre el medio, aparecen los denominados *inhibidores de la corrosión*.

Un *inhibidor de corrosión* es una sustancia química que cuando se añade a un medio agresivo (generalmente en pequeñas cantidades) aumenta la resistencia a la corrosión. Los inhibidores de la corrosión modifican las reacciones electroquímicas actuando desde el lado de la disolución de la interfase metal/solución [9].

El empleo de inhibidores de la corrosión se considera la técnica más económica para su control [31]. La mayoría de los inhibidores eficientes utilizados actualmente en la industria son compuestos orgánicos no saturados, con múltiples enlaces, y/o que contienen heteroátomos (O, S, N) en su estructura [32]. Los empleados con mayor frecuencia en la industria, debido a su mayor efectividad, son sustancias tóxicas [31]. Por lo tanto, la necesidad de introducir inhibidores de baja toxicidad continúa [33].

La elección del inhibidor adecuado depende de cada sistema en particular. Además de la naturaleza del metal y sus aleaciones, deben considerarse el pH, la calidad del agua, la concentración de iones y especies agresivas, la velocidad de flujo, la concentración de microorganismos, el oxígeno disuelto, y la temperatura. Por ejemplo, la corrosión de los oleoductos para petróleo y gas ocurre en parte como consecuencia del uso de aceros al carbono de baja aleación en su construcción. Aunque son económicamente rentables, estos aceros en ciertas condiciones exhiben baja resistencia a la corrosión. Para controlar la corrosión interna en estas tuberías que transportan petróleo y gas desde los campos petrolíferos a las plantas de transformación se emplean inhibidores de corrosión. Sin embargo, un único inhibidor no es adaptable a todas las situaciones. La eficiencia de un inhibidor no queda determinada únicamente por las propiedades del gas y del contenido líquido de la tubería y por las propiedades del propio inhibidor, sino también por la forma en que se añade a la tubería y las condiciones de funcionamiento del sistema (temperatura, velocidad de flujo, y presión).

Los inhibidores pueden clasificarse según diferentes criterios, pero existen dos grupos muy importantes, los inhibidores de adsorción y los inhibidores que actúan por formación de películas protectoras. Por inhibidores de adsorción se entiende aquellos que

se quimisorben sobre la superficie e impiden las reacciones electroquímicas de disolución [9]. La mayoría de los inhibidores orgánicos actúan adsorbiéndose sobre el metal. Los inhibidores que forman películas son, a su vez, de dos tipos: pasivantes o inhibidores por precipitación. Los primeros actúan por formación de una película pasivante sobre la superficie. Los inhibidores pasivantes pueden ser tanto los agentes oxidantes como los no oxidantes. El segundo subgrupo comprende a aquellos que, en su reacción con el metal, son capaces de formar una película tridimensional sobre la superficie del mismo, como por ejemplo, los silicatos y fosfatos.

Desde otro punto de vista, los inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, dependiendo sobre cuál reacción electroquímica actúen. Por ejemplo, los cromatos y fosfatos son inhibidores anódicos, aunque este último en determinadas condiciones pueden actuar como inhibidores catódicos, mientras que los compuestos orgánicos pueden ser de ambos tipos [34],[35]. También los inhibidores se suelen agrupar en inorgánicos u orgánicos según su composición química.

Naturalmente, para que un compuesto químico pueda ser utilizado para disminuir la corrosión, tanto en la industria como en el campo de la salud, debe poseer baja toxicidad y no provocar reacciones adversas en el organismo.

La conservación de estructuras metálicas por medio de nuevos inhibidores de corrosión es de indiscutible importancia para las necesidades prioritarias de cuidado y conservación del medio.

El uso de productos naturales como inhibidores de la corrosión para la protección metálica se inició en la última mitad del siglo XIX [36]. Es conocido que los productos de origen natural son fuentes ricas de sustancias químicas naturalmente sintetizadas para uso en diversas aplicaciones, por ejemplos en usos médicos, farmacéuticos y cosméticos [37]. Algunas de las ventajas que los productos químicos naturales tienen frente a los productos sintéticos son que suelen ser con frecuencia ambientalmente aceptables, en algunos casos no tóxicos y son un recurso fácilmente disponible.

En lo relativo a la protección contra la corrosión, las perspectivas de nuevos y potenciales inhibidores de la corrosión en el reino vegetal es prometedora y es una práctica

aceptada, ya que las plantas son fuentes ricas de una variedad de alcaloides, flavonoides, taninos, vitaminas, aminoácidos y esteroides, así como también de aceites esenciales [33]. Estas sustancias han recibido gran atención como sustituto de los inhibidores orgánicos empleados para la inhibición de la corrosión en procesos de limpieza ácida [38]–[42]

En realidad, hasta el presente no se ha avanzado considerable con los productos naturales como inhibidores de la corrosión, en comparación con la extensa investigación sobre inhibidores orgánicos de origen sintético, especialmente los compuestos orgánicos que contienen N y S.

Está bien establecido que algunas sustancias inorgánicas (fosfatos, vanadatos, cromatos, dicromatos y arseniatos) son eficaces como inhibidores de la corrosión [42]–[45], pero han resultado altamente tóxicas y su uso como inhibidores ha sido objeto de severas críticas [46], al igual que varios de los inhibidores orgánicos de origen sintético [47].

Por lo tanto, la importancia de los productos naturales como inhibidores de la corrosión se hace más relevante dado que son ecológicos, ambientalmente aceptables, baratos, fácilmente disponibles y seguros. Además, estos inhibidores son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos.

I.2. Materiales funcionales

La tendencia actual de la ciencia de los materiales es darles a los materiales orgánicos una mayor importancia tecnológica. Es posible diseñar moléculas orgánicas con una conductividad eléctrica apreciable por medio de un sistema electrónico- π conjugado y extendido [48]–[52]. Sin embargo, un material conjugado con completo balance de cargas solo será un semiconductor. Si se introducen o se extraen electrones, la cantidad de portadores de carga aumenta (dopado) y la conductividad se incrementa en varios órdenes de magnitud. Hay un creciente interés por la habilidad transportadora de electrones, aplicable en dispositivos electrónicos orgánicos OFETs [53]–[59], OLEDs [60]–[62] y celdas orgánicas solares [63] de compuestos orgánicos aceptores de electrones, tales como C_{60} , nanotubos de carbono, naftaleno y anhídridos e imidas derivados de ácidos perileno carboxílicos. Sin embargo, la mayoría de éstos tienen la desventaja de ser sensibles al aire y a la humedad y/o son estables únicamente a bajas temperaturas [64]. Una buena

aproximación para resolver este problema es la introducción en el sistema π -conjugado de grupos electrón atrayentes fuertes.

Derivados del 1,2,5-tiadiazol (**Figura I.4**) han demostrado recientemente poseer propiedades potencialmente adecuadas para ser usados como componentes aceptores de electrones en la fabricación de materiales funcionales. Los derivados más prometedores en este sentido son los que poseen, además de un sistema electrónico- π conjugado, el átomo de azufre dioxidado contando así con el grupo fuertemente electrón atrayente N-SO₂-N en la estructura molecular [49], [65]–[69].

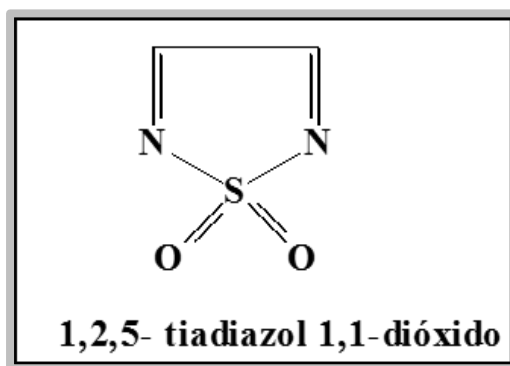


Figura I.4. Estructura molecular de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido

I.3 Objetivos

I.3.1 Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo de Tesis es diseñar y sintetizar compuestos orgánicos estructuralmente relacionados entre sí, que presenten eventuales usos prácticos sin dejar de ser académicamente interesantes. Estudiar sus propiedades (químicas, fisicoquímicas, electroquímicas, espectroscópicas, físicas), su capacidad para inhibir la corrosión de metales y sus cualidades para producir aniones radicales estables para poner en evidencia la posibilidad de ser empleados como componentes en la fabricación de materiales funcionales. Se incluye además investigar productos provenientes de fuentes naturales para la protección de metales con la idea de aprovechar residuos provenientes de

los usos conocidos de los mismos. Los objetivos, a largo plazo, se integrarán incluyendo nuevos aportes a los del grupo de investigación donde se realiza el presente trabajo.

I.3.2 Objetivos Específicos.

Los objetivos específicos perseguidos son:

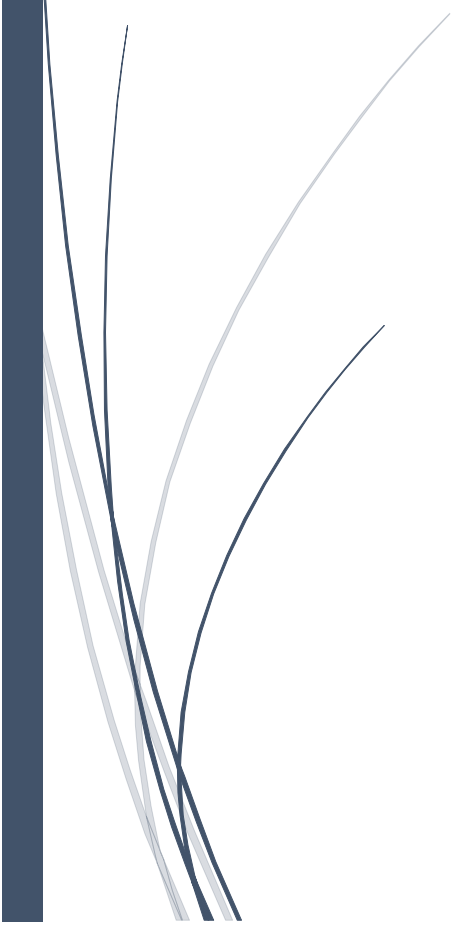
a) Síntesis convencional y diseño de procedimientos limpios para nuevos compuestos derivados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TR**). Sintetizar los nuevos derivados nitrados de **TR**: 5-nitro- (**TRN1**), 7-nitro- (**TRN2**) y 5,10-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN3**). Investigar las propiedades de los nuevos compuestos heterocíclicos estructuralmente relacionados entre sí. Las propiedades a investigar (químicas, electroquímicas y espectroscópicas) estarán en estrecha relación con sus potenciales aplicaciones como inhibidores de la corrosión metálica y/o con la habilidad para transportar electrones. Según las propiedades y los objetivos buscados para cada compuesto se estudian las reacciones de electrodo y las transformaciones de los productos de la transferencia de carga electroquímica, la posibilidad de obtener aniones radicales y la estabilidad de los mismos frente al agua. Los resultados en su conjunto contribuirán a obtener una visión amplia de las propiedades y reactividades de los compuestos, y a predecir propiedades de otros compuestos de interés futuro.

b) Estudiar la capacidad de tres compuestos tiadiazolínicos (3a,6a-difeniltetrahidro- (**I**), 4-etil-3a,6a-difeniltetrahidro- (**II**) y 4,6-dietil-3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido (**III**)) preparados en el laboratorio para inhibir la corrosión de acero al carbono en medios ácidos. Estudiar del efecto de la estructura molecular, la concentración del inhibidor y de la temperatura sobre la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición. Proponer un probable mecanismo de inhibición.

c) Investigar productos de origen natural para controlar la corrosión de aceros al carbono en medios ácidos. Explorar la habilidad inhibidora de la corrosión de extractos ácidos de una planta natural (*Ilex paraguariensis*) obtenidos en diferentes condiciones

experimentales y de un abundante polímero natural (quitosano). Estudiar el efecto de los extractos obtenidos en diferentes condiciones sobre la velocidad de corrosión y la eficiencia de corrosión, los modos posibles de adsorción de los componentes activos para el fin buscado. Investigar el mecanismo de inhibición. Seleccionar las condiciones óptimas en beneficio de la eficiencia de inhibición.

CAPÍTULO II
TÉCNICAS
EXPERIMENTALES Y SUS
FUNDAMENTOS



CAPÍTULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y SUS FUNDAMENTOS

II.1. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son ampliamente utilizadas en varias ramas de las ciencias e ingeniería, y el uso y aplicación de las mismas son tan amplios que comprende temas como el comportamiento de un neurotransmisor en situaciones biológicas hasta las concentraciones de abrillantador en los baños de chapado.

Estas técnicas son ampliamente utilizadas en el campo de la caracterización de materiales, empleándose rutinariamente en disciplinas tan diversas como, por ejemplo, la caracterización de recubrimientos, baterías, celdas de combustible, fenómenos de corrosión, electrosíntesis orgánica y en diferentes medidas analíticas.

Las técnicas electroquímicas ofrecen por otra parte una perspectiva diferente de otras técnicas tales como las espectroscópicas o las técnicas de análisis superficial, dado que examinan diferentes fenómenos y en muchos casos suelen ser complementarias. Esta diferencia a menudo permite resolver problemas de investigación que otros enfoques no pueden.

En un experimento electroquímico típico, los parámetros involucrados son: el potencial (E), la corriente (I), la carga (Q) y el tiempo (t). Las medidas se realizan perturbando el sistema en estudio con una señal de corriente o potencial y se registra la respuesta del sistema, el potencial o la corriente, a esa perturbación. Al representar los diferentes parámetros de diferentes maneras, se obtiene una gran cantidad de información.

En la mayoría de las técnicas electroquímicas, se emplean tres electrodos: el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo (o electrodo auxiliar). Los tres electrodos están conectados a un potencióstato, instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante. En general, en un ensayo electroquímico se aplica un potencial al electrodo de trabajo y se mide la corriente resultante. Alternativamente suele emplearse una conexión del sistema a un galvanostato, el cual entrega una corriente controlada midiéndose el potencial resultante.

En el presente trabajo, se emplean las técnicas de *Voltamperometría Cíclica*, *Curva de polarización potenciodinámica*, *Impedancia Electroquímica* y *Electrólisis a potencial controlado*. A continuación, se detallan los fundamentos teóricos básicos de dichas técnicas.

II.1.1. *Voltamperometría cíclica*

La técnica denominada *voltamperometría cíclica* (VC), es de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. La misma consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial inicial E_i (relativo al electrodo de referencia) que varía en forma lineal con el tiempo a una velocidad $v=dE/dt$, hasta un potencial final E_λ durante un tiempo $t=\lambda$ al cabo del cual se invierte la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial, conservando la velocidad de barrido (v) constante. El potencial en cada instante de tiempo será (suponiendo que la dirección inicial de barrido es hacia potenciales decrecientes):

$$0 < t < \lambda \qquad E = E_i - vt$$

$$t > \lambda \qquad E = E_i - 2v\lambda + vt$$

Puede modificarse tanto la amplitud como el sentido inicial del barrido de potencial, así como también la velocidad de barrido de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado.

La respuesta de corriente eléctrica en función del potencial aplicado se denomina *voltamperograma* y tiene ciertas características cualitativas que se describen a continuación para una celda que contiene en solución solo la especie oxidada **Ox** que puede reducirse según la reacción representada por la ecuación: **Ox + e** \rightleftharpoons **Red**.

Partiendo desde el potencial de reposo en dirección catódica, el continuo cambio de potencial genera una corriente de carga de la doble capa electroquímica, que en general es pequeña y no será considerada aquí. Una vez alcanzado el potencial necesario para producir la transferencia de electrones desde el electrodo a la especie en solución (**Ox**), comienza a manifestarse una corriente la cual es debida a la electrorreducción del sustrato **Ox**. Esta corriente trae como consecuencia que la concentración de **Ox** comience a disminuir con el

correspondiente aumento de la concentración de **Red**. Si la solución está en reposo y para tiempos cortos, se puede considerar solo la difusión como mecanismo de transferencia de materia, por lo que la velocidad de difusión de **Ox** hacia el electrodo aumentará junto con la corriente de reducción. Cuando la concentración de **Ox** sea igual a cero sobre la superficie del electrodo, el gradiente de concentración resultará máximo (**Figura II.1**), obteniéndose la máxima concentración de **Red** que se reflejará como un pico de corriente catódica (valor máximo de intensidad de corriente, I_p que se visualiza al potencial E_p) que luego comienza a disminuir al continuar con el barrido en sentido catódico.

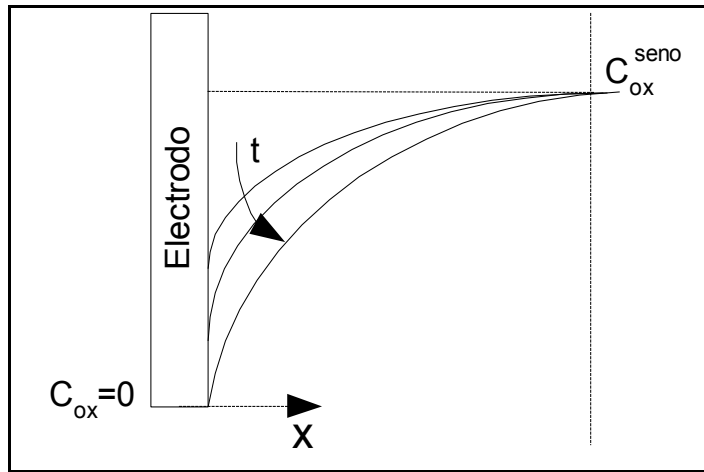


Figura II.1. Gradiente de concentración en dirección perpendicular a la superficie del electrodo que se obtiene a medida que se aumenta el potencial aplicado.

Una vez superado el valor correspondiente al pico catódico, la solución inmediatamente próxima a la superficie del electrodo será diferente a la del seno de la solución, resultando la concentración de **Red** igual a la de concentración inicial de **Ox**. Si se invierte el barrido de potencial, lo suficientemente rápido como para que **Red** no difunda hacia el seno de la solución, se repetirá lo arriba descrito en sentido inverso, quedando formado un pico anódico correspondiente a la electrooxidación de **Red** a **Ox**.

El estudio de sistemas electroquímicos por medio de VC, presenta dos posibles casos límites a analizar. Si la velocidad de la transferencia de carga es suficientemente alta como para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de las especies electroactivas en la interfase electrodo/solución mientras el potencial cambia durante el barrido, es decir, se

cumple la ecuación de Nernst, las reacciones se conocen como reacciones electroquímicas *reversibles*. Para un sistema que presenta este comportamiento, la velocidad de la transferencia electrónica en todo el ámbito de potencial es significativamente mayor que la velocidad del transporte de masa, por lo que en la interfase electrodo/solución las concentraciones siempre se mantienen en el equilibrio.

Randles y Secik [70] en sus trabajos de 1948 dedujeron una relación que vincula a la corriente de pico (I_p) con parámetros experimentales (**Ec. II.1**), válida cuando se consideran procesos reversibles controlados por difusión, en los que la difusión es planar y semi-infinita, y la temperatura se mantiene a 25 °C.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_o^\infty \cdot D_o^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (\text{Ec. II.1})$$

donde D_o [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (**Ox** en este caso) en un dado medio, A [cm^2] es el área del electrodo, v [V s^{-1}] es la velocidad de barrido de potencial, C_o^∞ [mol cm^{-3}] es la concentración de la especie Ox en el seno de la solución e I_p [en Amp] la intensidad de corriente de pico.

Si se estudia una reacción reversible (**Figura II.2**) del tipo **Ox + e** \rightleftharpoons **Red**, el primer criterio de reversibilidad a considerar que surge del análisis matemático del sistema, es comprobar que I_p sea función lineal de $v^{1/2}$ y de ordenada al origen nula ($I_p/v^{1/2} = \text{constante}$). Los otros criterios que también deben considerarse son:

- i.* E_p es independiente de v .
- ii.* $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$
- iii.* $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = (59/n)$ en mV
- iv.* $|E_p - E_{p\%}| = (56,5/n)$ en mV, a 25 °C

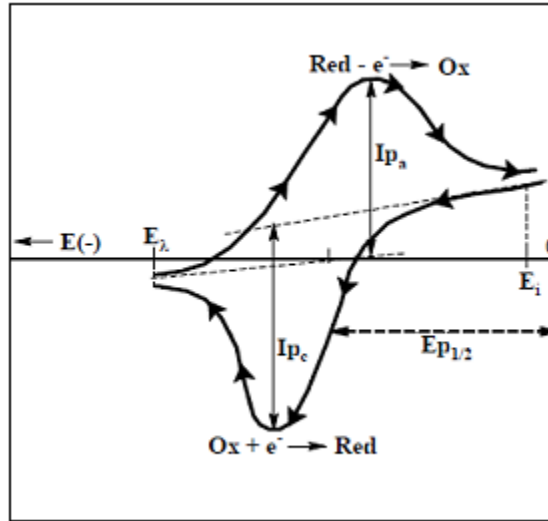


Figura II.2. Voltamperograma cíclico, donde “a” y “c” indican: “anódico” y “catódico”, respectivamente. Tomado de [71] (con autorización del autor)

En el caso en que uno o más de los criterios de reversibilidad no se cumplan, se puede decir que la transferencia de electrones no es reversible en la escala de tiempo del ensayo y el proceso estudiado resulta más complejo que el que se supuso. En general, un sistema se comportará como reversible o no, de acuerdo a dos razones a tener en cuenta. La primera está relacionada con la estabilidad de las especies generadas por la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución, es decir si **Ox** y/o **Red** son estables químicamente en el medio y en las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción electroquímica. Si no son estables en el medio, el comportamiento reversible del sistema dependerá de la velocidad de barrido de potencial. A velocidades de barrido suficientemente altas, las causas que provocan la inestabilidad de las especies (por ejemplo, la presencia de reacciones químicas de alguna de las especies involucradas) pueden ser despreciables y el comportamiento visible es reversible. Para velocidades bajas puede ocurrir lo contrario y la detección es de un sistema irreversible.

El segundo caso a analizar es aquel en el cual la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución no es suficientemente rápida como para mantener las concentraciones de equilibrio en la interfase, el proceso se dice que es *irreversible* y del tratamiento matemático del sistema resultan los **Ecs. II.2** y **II.3** para la corriente y el potencial de pico, a 25 °C.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha_c \times n_c)^{0,5} \cdot A \cdot C_0^\infty \cdot D_0^{0,5} \cdot v^{0,5} \quad \text{Ec. II.2}$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F} \left(0,78 - \frac{2,3}{2} \left(\log \left(\frac{\alpha_c n_\alpha F D}{k_0^2 RT} \right) + \log(v) \right) \right) \quad \text{Ec. II.3}$$

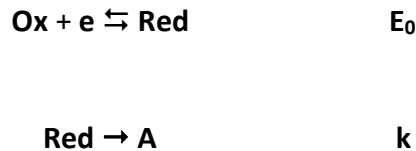
donde n_α es el número de electrones intercambiados hasta el paso determinante de la velocidad inclusive, α_c es el coeficiente de transferencia de carga. Se observa que $I_p \cdot v^{-1/2}$. C_0^{-1} es también constante en las mismas condiciones descritas arriba.

Si el proceso es totalmente irreversible la reacción inversa no ocurre y no hay un pico de corriente o corriente farádica alguna en el barrido inverso.

La distinción entre un proceso *reversible* y uno *irreversible* depende de las condiciones experimentales, como por ejemplo, de la relación entre la velocidad de barrido de potencial y la velocidad de transferencia de carga.

La VC permite, además de obtener datos cuantitativos, visualizar aspectos cualitativos de los procesos de electrodo y de las reacciones homogéneas asociadas. El comportamiento de un sistema puede observarse en un amplio intervalo de potencial en una única experiencia que se visualiza también en un único voltamperograma.

En ciertos aspectos la VC puede usarse como una técnica espectroscópica. Es posible determinar intermediarios de reacción en forma directa o identificarlos por los valores de potencial a los cuales se oxidan o se reducen. Esta característica puede ejemplificarse con un sistema sencillo. Por ejemplo:



En este sistema la primera etapa es una reacción de transferencia de carga reversible, seguida por una reacción química irreversible para dar la especie **A** inerte electroquímicamente al potencial E_0 .

Si la reacción química tiene una cinética lenta en relación a la velocidad de barrido de potencial, la reacción prácticamente no ocurrirá mientras se lleva a cabo el ensayo voltamperométrico, dando como resultado la misma respuesta que se obtendría para un sistema electroquímico reversible (E_{rev}).

Si la reacción química es rápida respecto de la velocidad de barrido, toda la especie producida en la etapa 1 (**Red**) será de inmediato consumida por la reacción química, y por consiguiente no se observará el pico anódico (**Red** → **Ox** + **ne**), obteniéndose como resultado un comportamiento totalmente irreversible. Para casos comprendidos entre estos dos extremos, el potencial correspondiente a la respuesta catódica (I_{pc}) se correrá hacia valores más positivos, dado que la reacción química disminuye la concentración de **Red** y la intensidad del pico anódico disminuirá ($I_{pa}/I_{pc} < 1$) en la medida en que **Red** haya desaparecido por reacción química y no esté disponible para ser oxidado.

Es posible estudiar estos sistemas que incluyen reacciones de transferencia de carga acopladas a reacciones químicas en forma cuantitativa [72], así como también realizar simulaciones digitales de los mismos. Por ambos métodos se pueden obtener datos cinéticos.

II.1.2. Curva de polarización potenciodinámica

Una manera de determinar la velocidad de corrosión de un metal es realizando una curva de polarización potenciodinámica (*CPP*). Para registrar la curva de polarización se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos, en donde el electrodo de trabajo está confeccionado con el material del cual se desea determinar la velocidad de corrosión. La *CPP* podría ser considerada como un caso particular de la voltamperometría de barrido lineal, en la que se barre el potencial desde un potencial inicial a un potencial final, generalmente en dirección anódica.

Para determinar velocidades de corrosión, el barrido de potencial se realiza a bajas velocidades, usualmente a 0,2 mV/s [73], en un intervalo amplio con respecto al potencial de circuito abierto (*OCP*, siglas del nombre en inglés *Open circuit potential*). La curva de polarización (*CP*) medida permite analizar la velocidad de corrosión del sistema en estudio.

Generalmente se presenta en una escala semilogarítmica (logaritmo de la densidad de corriente medida (j) vs. el potencial aplicado). Las curvas de polarización permiten determinar por extrapolación de las zonas lineales de las regiones catódica y anódica, la velocidad de corrosión (j_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes de Tafel anódica y catódica (b_a y b_c , respectivamente). En la **Figura II. 3** se esquematiza el procedimiento para determinar los parámetros mencionados. El valor para j_{corr} se considera una medida directa de la velocidad de corrosión.

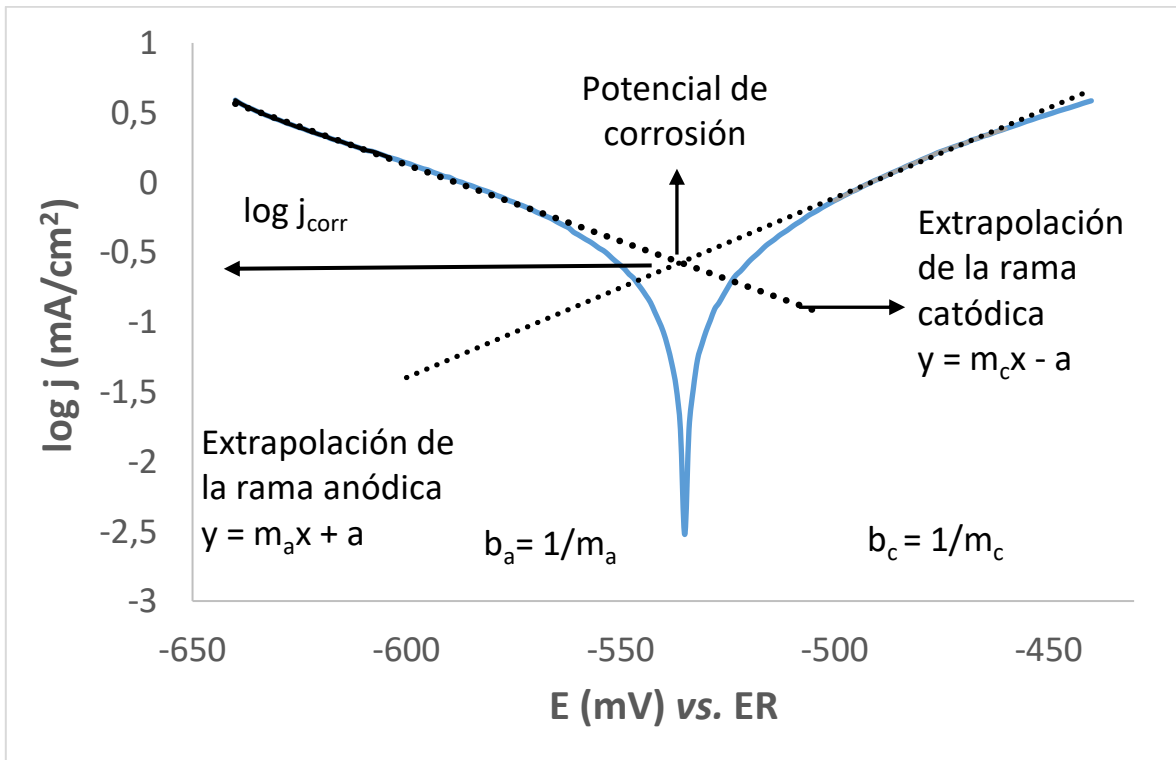


Figura II.3. Esquema del método de extrapolación de Tafel para determinar el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel.

Un parámetro importante a determinar a partir de las curvas de polarización es la resistencia a la polarización (R_p), la cual se determina mediante la pendiente de la curva de polarización, en un entorno cercano al potencial de corrosión.

$$R_p = \left(\frac{dE}{dj} \right)_{E \rightarrow E_{corr}} \quad \text{Ec.II.4}$$

Un modo alternativo para determinar la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel es mediante el ajuste de la ecuación **Ec. II.5**, que representa una forma idealizada de

los datos electroquímicos para el caso de un electrodo en el que únicamente ocurre una reacción anódica y una catódica que tienen lugar en la superficie del metal en corrosión [74].

$$j_{neta} = j_{corr} \left(\exp \left(\frac{2.3(E-E_{corr})}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{-2.3(E-E_{corr})}{|b_c|} \right) \right) \quad \text{Ec. II.5}$$

donde: j_{neta} es la densidad de corriente medida en función el potencial aplicado (E).

Es posible medir las curvas de polarización en diferentes condiciones experimentales, como por ejemplo trabajando a corriente constante o a potencial constante y midiendo el potencial o la corriente, respectivamente. Estas curvas de polarización se denominan *curvas de polarización galvanostática o potencioestática*, respectivamente) [2]. Dado que en este trabajo de Tesis no se llevó a cabo esta clase de medidas, estas técnicas no se consideran en este Capítulo.

Un parámetro importante a determinar en las medidas de inhibición de la corrosión es la eficiencia de inhibición, que es una medida de la relación entre la disminución de la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor y la velocidad de corrosión sin inhibidor. Para las medidas de curvas de polarización potenciodinámica, la eficiencia de inhibición porcentual ($EI_{CPP}\%$) se calcula empleando la **Ec. II.6**.

$$EI_{CPP}\% = \frac{j_{0,corr} - j_{corr}}{j_{0,corr}} \times 100 \quad \text{Ec. II.6}$$

donde: $j_{0,corr}$ y j_{corr} son las velocidades de corrosión en ausencia y en presencia de inhibidor, respectivamente.

II.1.3. Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*, siglas del nombre en inglés) es una poderosa técnica para la caracterización de los sistemas electroquímicos. La ventaja que presenta *EIS* se debe a que con el procedimiento experimental se abarca una gama

suficientemente amplia de frecuencias en un entorno pequeño de potencial, permitiendo evaluar la influencia de los fenómenos fisicoquímicos que gobiernan del sistema bajo estudio.

En los últimos años, *EIS* ha encontrado amplias aplicaciones en el campo de la caracterización de materiales. Se utiliza de manera rutinaria en la caracterización de fenómenos de corrosión, revestimientos, baterías, y pilas de combustible. También se ha utilizado ampliamente como una herramienta para la investigación de los mecanismos de electrodisolución, pasivación y estudios de corrosión.

El enfoque fundamental de la técnica de impedancia es aplicar una pequeña señal sinusoidal de perturbación al sistema bajo investigación y medir la respuesta (corriente o potencial).

Si a un potencial de polarización E_0 (DC) se le superpone una onda sinusoidal $\Delta E \times \sin(\omega t)$ de baja amplitud ΔE y de frecuencia ω , dará lugar a la respuesta en corriente de una onda sinusoidal superpuesta a la corriente continua $\Delta i \times \sin(\omega t + \phi)$, observándose que la respuesta en corriente resulta desfasada con respecto al potencial. (**Figura II.4**).

Desarrollando la corriente en series de Taylor resulta la **Ec. II.7**.

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dE}\right)_{E_0 I_0} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2}\right)_{E_0 I_0} \Delta E^2 + \dots \quad \text{Ec. II.7}$$

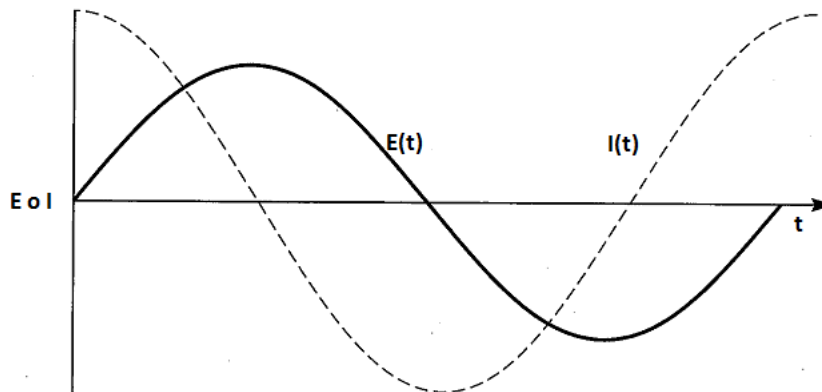


Figura II.4. Desfase del potencial y la corriente durante la medida.

Si la magnitud de la señal de perturbación ΔE es pequeña, se puede suponer que los términos de orden superior en la serie de Taylor serán insignificantes y considerar a la corriente como lineal en una primera aproximación.

La impedancia del sistema se puede definir como un análogo de la ley de Ohm como en la **Ec. II.8**.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{Ec.I.8}$$

Esta relación se denomina impedancia (Z) del sistema y es una cantidad compleja con una magnitud y desplazamiento de fase que dependen de la frecuencia de la señal. Por lo tanto, mediante la variación de la frecuencia de la señal aplicada es posible obtener la impedancia del sistema como una función de la frecuencia. Típicamente, en la electroquímica se utiliza la gama de frecuencias de 100 kHz – 1mHz.

Z es una cantidad compleja y puede representarse en coordenadas cartesianas, así como también en coordenadas polares. En coordenadas polares la impedancia está representada por la **Ec. II.9**, y en coordenadas cartesianas la impedancia está dada por la **Ec. II.10**.

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi\omega} \quad \text{Ec.II.9}$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j Z''(\omega) \quad \text{Ec.II.10}$$

donde $Z'(\omega)$ es la parte real de la impedancia y $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria y $j = (-1)^{0.5}$.

El gráfico de la parte real de la impedancia versus la parte imaginaria se conoce como el *diagrama de Nyquist*. En la **Figura II.5** se presenta un ejemplo ilustrativo. La ventaja de la representación de Nyquist es que proporciona una rápida visión de los datos obtenidos y permite realizar algunas interpretaciones cualitativas. La forma de la curva es importante en la obtención de interpretaciones cualitativas de los datos. La desventaja de la representación Nyquist es que se pierde la dimensión de la frecuencia. Una forma de superar este inconveniente es mediante el etiquetado de las frecuencias en la curva.

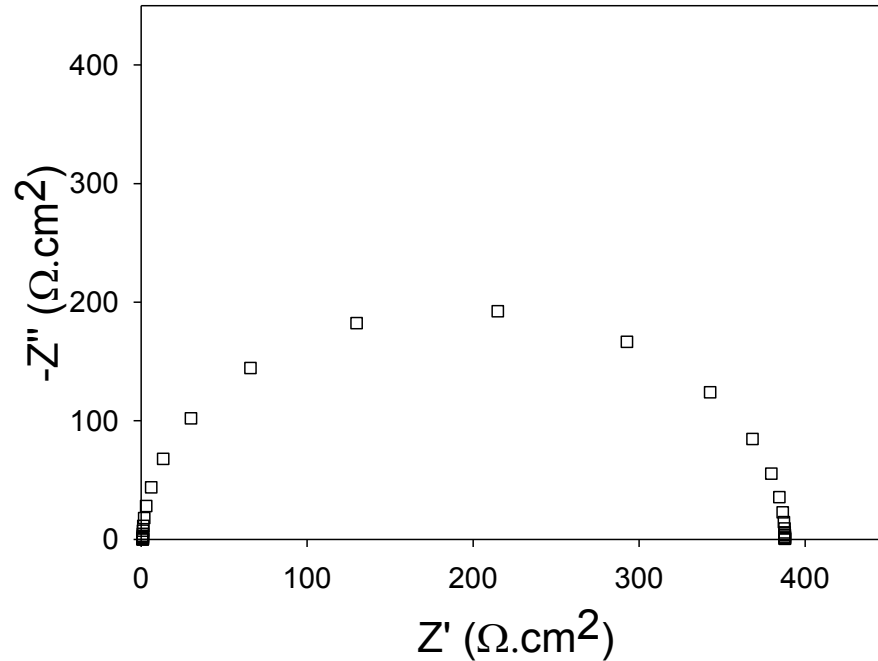


Figura II.5. Representación de Nyquist de los datos de impedancia electroquímica.

Otra forma alternativa de representar los datos es graficando el valor absoluto de la impedancia y el corrimiento del ángulo de fase como una función de la frecuencia en dos diferentes gráficos, denominado *diagrama de Bode* (**Figura II.6**).

La relación entre las dos maneras de representar los datos está dada por las **Ecs. II.11 y II.12**.

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad \text{Ec.II.11}$$

$$\text{Tan}(\varphi) = \frac{-Z''}{Z'} \quad \text{Ec.II.12}$$

En los estudios sobre corrosión el objetivo del uso de la técnica *EIS* es medir la impedancia del sistema Z (Z' y Z'') en función de la frecuencia y obtener información sobre la velocidad y/o mecanismo de corrosión.

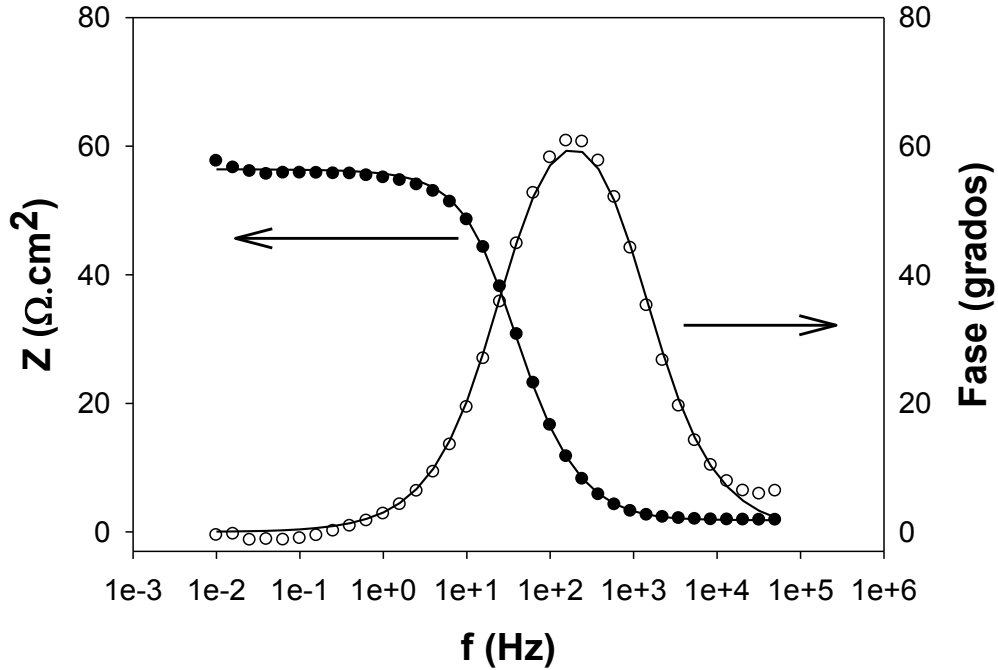


Figura II.6. Representación de Bode de los datos de impedancia electroquímica.

Un sistema electroquímico puede ser modelado por elementos de un circuito eléctrico tales como resistencias, condensadores e inductores. Un método de análisis de los datos obtenidos a partir de medidas de impedancia electroquímica es modelar el proceso en términos de elementos de un circuito eléctrico equivalente o simplemente *circuito equivalente*.

Un ejemplo simple de la aplicación de esta técnica al análisis de un sistema en corrosión es el siguiente. El proceso de corrosión más simple considera dos reacciones electroquímicas, la doble capa electroquímica, y que la corrosión es uniforme sobre la superficie. La corrosión del acero al carbono en ácido sulfúrico 1 M puede considerarse que pertenece a esta categoría y puede describirse de acuerdo a la siguiente ecuación.



El equivalente eléctrico de esta reacción puede ser representado en principio por una simple resistencia. En la interfase metal/solución corrosiva, puede existir un exceso (o deficiencia) de electrones. Este exceso (o deficiencia) se equilibra del lado de la solución por

iones con carga opuesta. La respuesta de esta estructura interfásial al potencial variable (por ejemplo, por la excitación sinusoidal) puede ser modelada por un capacitor, que representaría la capacitancia de doble capa electroquímica. A continuación, se describen las expresiones de la impedancia para los elementos eléctricos mencionados.

- Resistencia $Z = R$
- Capacitor $Z = 1/j \times \omega$ ($j = \sqrt{-1}$ y $\omega =$ a la frecuencia)

Para este sistema, el circuito equivalente se muestra en la **Figura II.7**. El circuito consta de una resistencia R_p en paralelo con un capacitor C . Todo el circuito en paralelo está en serie con otra resistencia R_s correspondiente a la resistencia impuesta por la solución. Este circuito es conocido como *circuito de Randles*.

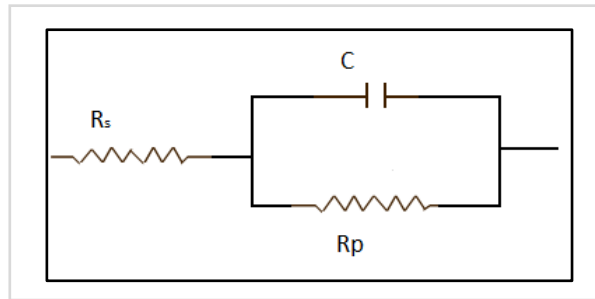


Figura II.7. Circuito equivalente de Randles.

La utilidad de este modelo para la respuesta de frecuencia reside en el hecho que R_p es igual a la resistencia de polarización siempre y cuando la medición se realice al potencial de corrosión. Mediante la combinación de R_p con las pendientes de Tafel, se puede estimar la velocidad de corrosión [75]. De este modo, el análisis de las medidas de *EIS* permite estimar rápidamente la velocidad de corrosión. Es común que el circuito de Randles no describa correctamente la respuesta de impedancia de un sistema como el comentado. Este comportamiento se atribuye a un efecto de dispersión de frecuencia como resultado de la rugosidad superficial y de las heterogeneidades superficiales sobre el electrodo.

Una solución a este problema se obtiene al considerar un elemento de fase constante (*CPE constant phase element*) para describir a la doble capa electroquímica. La impedancia de un CPE se describe como se muestra en la **Ec. II.13** [76]–[78]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j \times \omega)^n Y_0} \quad \text{Ec. II.13}$$

donde Y_0 es la capacitancia del CPE, y n puede tener valores comprendidos entre 0 y 1.

Una vez determinada la R_p , a partir del circuito equivalente es posible determinar los valores para la eficiencia de inhibición porcentual empleando la **Ec. II.14**

$$EI_{EIS} \% = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \times 100 \quad \text{Ec. II.14}$$

donde R_{p0} y R_p son las resistencias de polarización medidas experimentalmente en ausencia y en presencia del inhibidor, respectivamente.

II.2. Técnicas de análisis y caracterización de superficies metálicas

En la Ciencia de los Materiales las superficies cumplen una función importante. Dadas las diferencias fundamentales que existen en el comportamiento de los materiales sólidos en todo su volumen respecto de sus superficies, resulta necesario estudiar la superficie de los materiales.

El auge de este tipo de estudios ha dado lugar a la denominada *Ciencia de Superficies*. Las técnicas de caracterización de superficies han tenido en los últimos 10-15 años un desarrollo extraordinario y, de hecho, hay más de medio centenar de diferentes técnicas experimentales para estudiar las características superficiales. Varios de los diferentes métodos de estudio son no destructivos y permiten mantener las superficies intactas después de la medida [79]. Las superficies pueden ser estudiadas a nivel macro, micro y nanoscópico.

Dentro de las técnicas de caracterización de superficies metálicas, se encuentra la *microscopía*. Se utilizan el *microscopio óptico* y el *electrónico*, que suelen llevar acoplado un equipo fotográfico, para obtener imágenes de mediana y alta resolución. La *espectroscopía fotoelectrónica de rayos X* también es considerada una técnica de caracterización superficial por proporcionar información de unas pocas capas atómicas de la superficie del material.

Está técnica provee información complementaria a las dos anteriores ya que permite obtener datos sobre la composición química y la estructura de enlaces de la superficie analizada.

La técnica a usar para analizar una superficie depende de los aspectos que se deseen conocer.

¿Qué se aspectos se desean conocer?	¿Cómo se encuentran?
Aspecto de la muestra	
A escala macroscópica	Microscópio óptico
A escala microscópica	Microscópio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscopy)
A escala nanoscópica	Microscopio de efecto túnel (STM, scanning tunneling microscopy) Microscopio de fuerzas atómicas (AFM, atomic force microscopy)
Resolución atómica	Microscópio de efecto túnel (STM)

¿Qué aspectos se desean conocer?	¿Cómo se encuentran?
Composición de la muestra	
Composición elemental	Análisis por energía dispersiva de rayos x (EDAX, energy dispersive analysis of x-rays)
Impurezas	Espectroscopía de electrones Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy)
Estados químicos	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS, x-ray photoelectron Spectroscopy)

Método	Principio	Profundidad analizada	Resolución espacial	Sensibilidad analítica
SEM	Emisión de electrones secundarios inducidos por un haz de electrones	100 nm	40 Å	cualitativa
STM	Medida de la corriente túnel entre una punta y una muestra conductora		1 Å	átomos
AFM	Medida de la fuerza de repulsión entre una punta y la muestra			
XPS	Radiación X induce la emisión de electrones de energía característica	10 -250 Å	10 –150 µm	monocapas
AES	Un haz de electrones estimula la emisión de electrones Auger	50 – 100 Å	100 Å	submonocapas

Los métodos para estudiar la corrosión dependen definitivamente de los sistemas. La corrosión acuosa era tradicionalmente un dominio de investigación electroquímica y para su estudio se aplican diferentes técnicas electroquímicas. Estas técnicas proporcionan buenos resultados cuali- y cuantitativos químicos y cinéticos. Sin embargo, una interpretación inequívoca de la química y la cinética, así como de los mecanismos de los procesos observados requiere una información muy detallada sobre la superficie de los materiales y sus cambios. Por estas razones existe una fuerte demanda por la aplicación de técnicas para análisis superficial.

A continuación, se presentan las técnicas usadas en este trabajo de tesis para el análisis de las superficies.

II.2.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*) es una técnica de caracterización de superficies ampliamente utilizada debido a la gran cantidad de información que permite obtener de la superficie bajo estudio y a su flexibilidad, que permite utilizarla en una amplia variedad de muestras.

El principio de su funcionamiento radica en la fotoionización y el análisis de la dispersión de energía de los fotoelectrones emitidos luego de irradiar la muestra con rayos X para estudiar la composición y el estado electrónico de una región de la superficie. Un análisis básico de una superficie mediante *XPS* empleando excitación débil (200-2000 eV) de rayos X puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en concentraciones mayores al 0,1% en los primeros 1-10 nm de profundidad, excepto H y He. Además, esta técnica permite la determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie con un error menor que 10 %. Así mismo, brinda información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazados, orbitales moleculares, etc., y sobre estructuras aromáticas o alifáticas no saturadas.

Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir varios sucesos: que atraviese la muestra sin interactuar con sus átomos; que pase lo bastante cerca del núcleo

como para ser atraído por su carga positiva sufriendo una desviación de su trayectoria inicial (dispersión elástica); que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía (dispersión inelástica); o que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía desde el fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. Este último suceso es el relevante para esta técnica. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein (**Ec. II.15**).

$$E_B = h\nu - KE \quad \text{Ec.II.15}$$

donde: E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

El resultado de la medida se presenta como un espectro XPS (**Figura II.8**, línea roja: baja resolución) para la región correspondiente al carbono. Los espectros XPS presentan picos característicos para cada elemento encontrado en la superficie de la muestra metálica. Existen publicadas tablas con los valores de energía de enlace (binding energy, BE) ya asignados a cada elemento en el estado de oxidación en que se encuentre

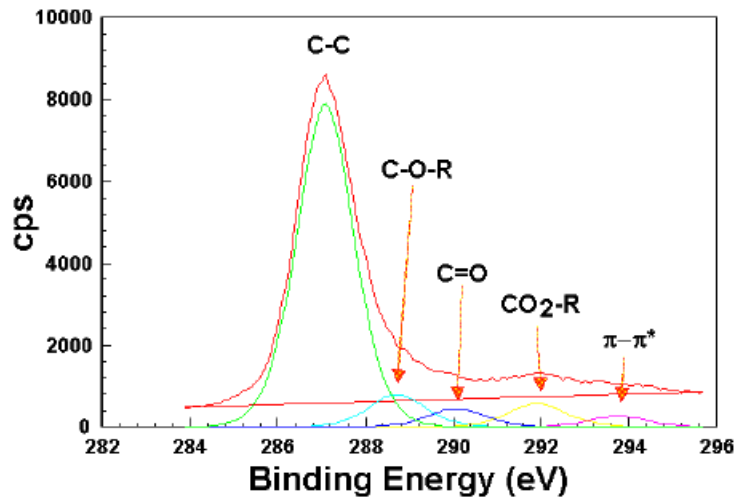


Figura II.8. Espectro XPS en la región correspondiente al carbono.

II.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) es una técnica de microscopía capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. A diferencia de la microscopía óptica, la microscopía SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. La microscopía SEM es una de las técnicas más versátiles para el examen y caracterización de microestructuras de objetos sólidos. Entre las razones de su importante aplicación pueden mencionarse su alta resolución y la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

El haz de electrones es generado en la columna del microscopio por medio del calentamiento de filamentos construidos generalmente de tungsteno o hexaboruro de lantano [80]. Los electrones generados son acelerados por medio de un campo eléctrico mediante una diferencia de potencial que puede ser desde 50 hasta 30000 V. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante los lentes condensador y objetivo, cuya función es reducir el tamaño del haz generado por el filamento, de manera de obtener un haz de electrones que incida sobre la muestra lo más pequeño posible (el diámetro puede medir hasta 5 nm), para así tener una mejor resolución. Con las bobinas deflectoras se barre el haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen diferentes interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra, dando origen a distintos tipos de señal [81]. Las principales son: los electrones retrodifundidos, que son electrones provenientes del haz que inciden sobre la muestra y son reflejados, y los electrones secundarios que son arrancados por el haz de la muestra, con el consiguiente reordenamiento de los electrones dentro de los átomos de la muestra y la posterior emisión de rayos X que pueden ser detectados por un espectrómetro permitiendo identificar la composición química de la muestra. Este procedimiento se conoce como espectroscopía dispersiva de energía (*EDS energy dispersive spectroscopy*) y permite realizar un análisis semi-cuantitativo o cuantitativo de la muestra en estudio. Cada una de estas señales tiene su uso, y el operador puede elegir a cuál acudir en un momento dado, ya que se generan simultáneamente. La

emisión de electrones secundarios depende fuertemente de la topografía de la muestra, las zonas altas emiten más que las bajas, lo cual hace que la imagen producida por estos electrones sea muy similar a la producida por un microscopio óptico, pero de mayor profundidad de foco. La retrodifusión de electrones, en cambio, depende del número atómico de los átomos de la muestra, donde los átomos más pesados reflejan más electrones que los más livianos. Las imágenes producidas por electrones retrodifundidos no muestran relieves como las anteriores, pero muestran claramente zonas donde hay átomos pesados, aunque estén tapados por otros más livianos, pues el haz electrónico penetra en la materia.

Los principales componentes que conforman al microscopio electrónico de barrido son: el sistema de vacío, la columna de electrones, la cámara porta muestras y el sistema de adquisición y procesamiento de imágenes.

En los estudios de corrosión SEM/EDS permite el análisis de la morfología y composición química de las superficies metálicas y sus productos de corrosión.

II.2.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento que permite medir fuerzas locales entre una superficie y la *punta* del microscopio en una escala de longitud de 10^{-11} a 10^{-7} m [82]. La adaptabilidad del instrumento es tal vez su mayor ventaja.

El principio de funcionamiento de la microscopía de fuerza atómica puede ser ilustrado mediante un diagrama de energía potencial de Lennard-Jones (**Figura II.9**) que describe la variación de las interacciones atómicas entre dos átomos o moléculas separadas por unos pocos angstroms. A distancias muy cortas, la interacción está dominada por la repulsión electrostática experimentada por los electrones de cada molécula a medida que los orbitales empiezan a superponerse. A distancias mayores, la interacción es atractiva y está dominada por la interacción dipolo-dipolo entre moléculas, es decir, interacciones de tipo Van der Waals. Estas interacciones varían como leyes de potencia inversa con la distancia, $1/d^{12}$ y $1/d^6$ para interacciones repulsivas y atractivas, respectivamente. La suma de los términos repulsivos y atractivos resulta en el potencial intermolecular total U mostrado como una línea continua en la **Figura II.9**. El mínimo de energía potencial

corresponde a la separación de equilibrio. En AFM, las variaciones de las interacciones entre los átomos de la punta de medida y los de la superficie bajo estudio se sondan durante la exploración de la punta respecto a la superficie (o viceversa). La punta se coloca en el extremo de una palanca flexible.

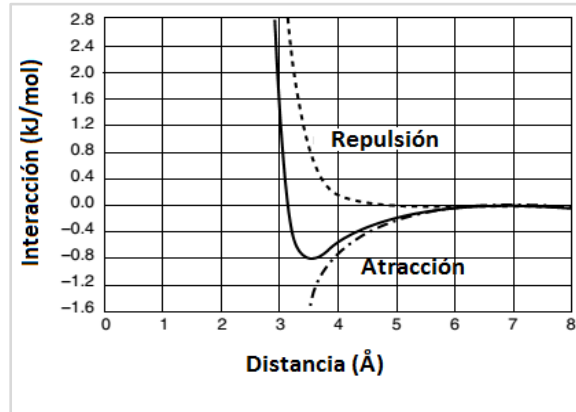


Figura II.9. Diagrama de potencial de Lennard-Jones que representa la interacción entre átomos a distancias cortas.

En la mayoría de los instrumentos comerciales, la deflexión de la palanca se mide mediante una configuración óptica constituida por un rayo láser reflejado en la parte trasera de la palanca e impactando en un fotodiodo particionado.

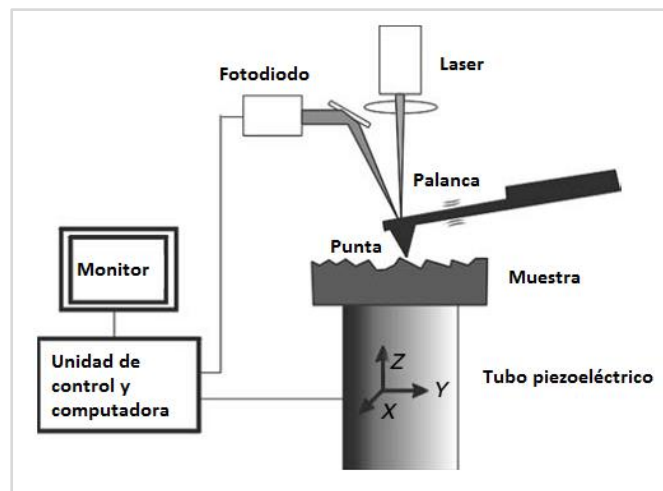


Figura II.10. Esquema del microscopio de fuerza atómica (extraído de *Analytical methods in corrosion science and engineering*)

Un esquema simplificado de un AFM se ilustra en la **Figura II.10**. La diferencia de tensión entre los sectores superior e inferior del fotodiodo es proporcional a la desviación, z , de la palanca. La fuerza de la palanca es simplemente la ley de Hooke ($F = -k \times z$, siendo k la constante de la palanca flexible).

Básicamente, en el microscopio de fuerza atómica se pueden realizar dos clases de medidas: obtener imágenes topográficas o medir fuerzas. Existen diferentes modos de operación del AFM [83]:

- *Modo contacto*: La punta y la muestra se tocan entre sí. En este modo de operación la fuerza entre la punta y la muestra se mantiene constante, manteniendo constante la deflexión. La deflexión de la punta estática se utiliza como una señal de retroalimentación. La imagen obtenida en modo de contacto permite imágenes de alta resolución, con el riesgo de una interacción potencialmente destructiva que puede dañar tanto la punta como la muestra. El modo contacto no es adecuado para obtener imágenes de superficies cubiertas con capas o depósitos débilmente adsorbidos, monocapas de moléculas orgánicas o superficies de materiales blandos.
- *Modo dinámico*: Existe dos modos dinámicos, el modo no contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) y el modo *tapping* o de amplitud modulada (AM-AFM). En los modos dinámicos se hace vibrar la punta/palanca a su frecuencia de resonancia. La interacción punta-superficie modifica la amplitud, frecuencia y la fase de la resonancia, mientras el lazo de realimentación mantiene constante alguna de estas tres propiedades. En el primer modo se mantiene constante la frecuencia de resonancia siendo la principal aplicación realizar imágenes topográficas de superficies duras a escala atómica y operando en ultra alto vacío. En cambio, en el modo *tapping* se mantiene constante la amplitud. Se emplea principalmente en medio líquido para obtener imágenes de muestras blandas o sensibles.

Además de obtener imágenes topográficas y medidas de fuerza, el microscopio de fuerza atómica, permite evaluar la rugosidad superficial. Este tipo de determinaciones son útiles para estudiar el comportamiento de los inhibidores de la corrosión, dado que es de esperar que el inhibidor disminuya la rugosidad superficial del metal, en comparación con la misma superficie en ausencia del mismo. En este trabajo de tesis se evalúan 3 tipos diferentes de rugosidad (R_q ; R_a y R_{max}).

- R_q : se define como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las ordenadas del perfil efectivo en relación a la línea media en un módulo de medición.
- R_a : se define como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la línea media dentro de la longitud de medición.
- R_{max} : es la mayor de las rugosidades parciales que se presentan en el espacio de medición

II.3. Otras técnicas empleadas

II.3.1. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La resonancia paramagnética electrónica (*EPR*, *Electron Paramagnetic Resonance*) es una técnica espectroscópica que permite detectar especies con electrones desapareados. Esta técnica complementa a otras medidas analíticas y es la única que permite la detección directa de radicales libres formados en sistemas tanto químicos como biológicos. La técnica de *EPR* es muy específica, dado que las especies paramagnéticas son relativamente raras. Por ejemplo, en una proteína, molécula formada por miles de átomos, solo se detectan 1 o 2 centros paramagnéticos.

El principio básico en la espectroscopía de EPR es la interacción de un electrón no apareado en la muestra con un campo magnético B_0 [84], producido por un magneto en el laboratorio. Este efecto se relaciona con el denominado *efecto Zeeman* que consiste en el desdoblamiento de una línea espectral en varias componentes cuando un elemento se

coloca en presencia de un campo magnético. Debido a que el electrón tiene un momento magnético, actúa como una brújula o un imán de barra cuando se coloca en un campo magnético. Los estados de energía del electrón, al ser una partícula cuántica, están cuantificados y un electrón no apareado tiene sólo dos estados de energía permitidos. Tiene un estado de menor energía cuando el momento del electrón, μ , está alineado con el campo magnético y un estado de energía superior cuando μ está alineado contra el campo magnético (**Figura II. 11**). Los dos estados son designados por la dirección del espín del electrón, m_s , con respecto a la dirección del campo magnético. Debido a que el electrón es una partícula de espín 1/2, el estado paralelo tiene $m_s = -1/2$ y el estado antiparalelo tiene $m_s = +1/2$. La diferencia entre las energías de estos dos estados, causada por la interacción entre el electrón y el campo magnético, se muestra en la **Ec. II.16**.

$$\Delta E = g \times \mu_B \times B_0 \times \Delta m_s = g \times \mu_B \times B_0 \quad \text{Ec. II.16}$$

donde g es el factor que se discute a continuación, μ_B es el magnetón de Bohr, que es la unidad natural del momento magnético del electrón, y el cambio en el estado del espín es $\Delta m_s = \pm 1$. La energía, $\Delta E = h\nu$, que se requiere para causar una transición entre los dos estados de espín y es dada por la **Ec. II.17**.

$$\Delta E = h \times \nu = g \times \mu_B \times B_0 \quad \text{y} \quad \mu_B = g_e \times \beta / 2 \quad \text{Ec. II.17}$$

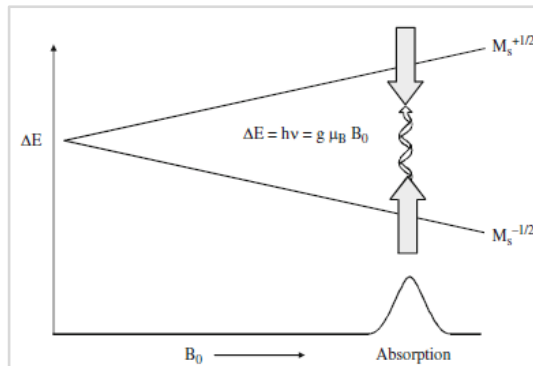


Figura II.11. Desdoblamiento de los estados de energía en presencia de un campo magnético.

Tomando en consideración las **Ecs. II.15** y **II.16** y la **Figura II.11**, son evidentes dos hechos:

- Los dos estados de espín tienen la misma energía en ausencia de un campo magnético (son degenerados), por lo que, sin un campo magnético no hay diferencia de energía a medir.
- Las energías de los estados de espín divergen linealmente a medida que el campo magnético aumenta y la diferencia de energía depende linealmente del campo magnético.

El experimento de resonancia puede realizarse de dos maneras, o el campo magnético se mantiene constante y la frecuencia aplicada varía, o la frecuencia aplicada se mantiene constante y se modifica el campo magnético (*ver Ec. II.17*). En la espectroscopía EPR, se usa generalmente esta última condición operativa, ya que es más fácil experimentalmente variar el campo magnético en un amplio intervalo que modificar la frecuencia. La absorción de energía ocurre cuando el campo magnético *sintoniza* los dos estados de espín de tal manera que la diferencia de energía coincide con la energía de la radiación aplicada (es decir se cumple la **Ec. II.17**). Este campo se denomina *campo de resonancia*. El campo de resonancia no es una única *huella digital* para la identificación de un radical porque los espectros se pueden adquirir a diferentes frecuencias de microondas.

El *factor g* (**Ec. II.18**) es independiente de la frecuencia de microondas de irradiación, por lo que es una mejor manera de caracterizar las señales y depende de la naturaleza de la muestra paramagética. Los valores altos de *g* se producen en campos magnéticos bajos y viceversa. El factor *g* ayuda a distinguir e identificar tipos de muestras. Los radicales centrados en carbono tienen valores para *g* cercanos al del valor del electrón libre, que es 2,0023. Los heteroátomos presentes en un radical modifican el valor para el factor *g*.

$$g = h \times \nu / \mu_B \times B_0$$

Ec. II.18

Información adicional sobre la especie que contiene el electrón desapareado se puede obtener a partir de las denominadas *interacciones hiperfinas* nucleares [85]. Los

núcleos de los átomos en una molécula o complejo a menudo tienen momentos magnéticos, que producen un campo magnético local en el electrón. La interacción entre el electrón y los núcleos es lo que se conoce como *interacción hiperfina*. Las interacciones hiperfinas proveen una gran cantidad de información sobre la muestra, como la identidad y el número de átomos que forman una molécula o complejo, así como la densidad de espín electrónico en los núcleos que tienen momentos magnéticos.

La **Figura II.12** representa el origen de la interacción hiperfina. El momento magnético del núcleo actúa como un imán de barra (aunque sea un imán más débil que el electrón) y produce un campo magnético en el electrón, B_I . Este campo magnético se opone o se añade al campo magnético aplicado por el equipo, dependiendo de la alineación del momento del núcleo. Cuando B_I se añade al campo magnético, se necesita menos campo magnético del magneto del equipo y, por lo tanto, el campo de resonancia se reduce por B_I . Lo contrario es cierto cuando B_I se opone al campo aplicado por el espectrómetro.

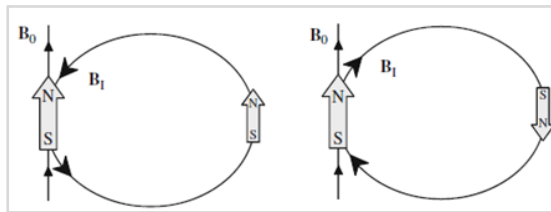


Figura II.12. Influencia del campo magnético de un núcleo sobre el campo experimental aplicado por el espín de un electrón.

Si un espín de un electrón interactúa con un espín $1/2$ del núcleo como el hidrógeno, la señal de absorción EPR se divide en dos señales que están cada B_I fuera de la señal original (**Figura II.19**). La constante de acoplamiento hiperfina, a_H , es igual a la separación de las dos líneas, esto es $2B_I$.

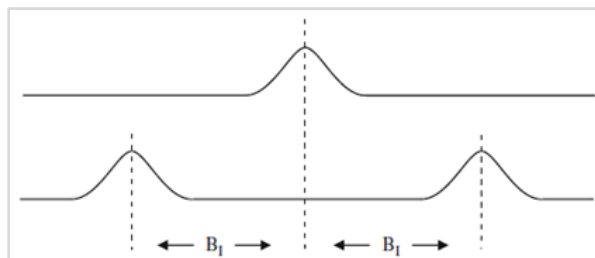


Figura II.19. División de una señal de EPR debido al campo local de un núcleo vecino de espín = $1/2$.

Si hay un segundo núcleo con $I=1/2$, cada una de las señales se divide adicionalmente en un par más, dando lugar a cuatro señales. Para n núcleos de espín $1/2$, hay 2^n señales en el EPR, siempre que la división sea grande con relación al ancho de línea. La regla general es que el número de líneas hiperfinas es igual a $2nI + 1$, donde n es el número de núcleos de simetría equivalentes e I es el espín nuclear. Los acoplamientos hiperfinos pueden ser muy útiles para identificar especies radicales. Por ejemplo, ^{14}N tiene $I=1$, por lo que el acoplamiento a un nitrógeno da tres líneas con igual intensidad mientras que el Mn tiene $I= 5/2$, por lo que el acoplamiento a un ión manganeso da seis líneas hiperfinas. A medida que el número de núcleos aumenta, el número de señales aumenta rápidamente. A veces hay tantas señales que se superponen y se observa un número menor de señales totales. La magnitud de B_i , y por lo tanto la división, depende del tipo de núcleo, así como de la densidad de espín del electrón en ese núcleo.

II.3.2. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) emplea radiación del espectro electromagnético de las regiones visible, ultravioleta e infrarroja cercana, es decir radiación de longitudes de onda comprendida entre los 100 y los 800 nm. La interacción de la radiación electromagnética de estas energías con la materia orgánica produce transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diferentes orbitales. En la espectroscopía molecular Las transiciones más favorecidas son entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO).

El espectrómetro UV-Vis registra las longitudes de onda donde se registra absorción y cuantifica la absorción. El espectro se registra como absorbancia vs. longitud de onda, las bandas del espectro UV son anchas por que incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía.

Esta técnica se utiliza frecuentemente para determinar cuantitativamente la concentración de iones metálicos de transición y también de compuestos orgánicos insaturados en solución, aunque tienen otros usos, como por ejemplo, la identificación de cromóforos orgánicos [86]

La relación entre la cantidad de radiación absorbida y la concentración de la especie en solución se puede establecer usando la ley de Lambert-Beer (**Ec. II.19**), siempre que no existan desviaciones a la misma [87].

$$A = \epsilon \times b \times c \quad \text{Ec. II.19}$$

donde A es la absorbancia (adimensional); ϵ es el coeficiente de extinción propio de cada sustancia ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); b es la distancia que atraviesa el haz de luz, camino óptico, (usualmente dada por el ancho de la cubeta utilizada (cm)) y c es la concentración de la especie que absorbe la radiación ($\text{moles} \cdot L^{-1}$).

Esta ley establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la especie en la solución. La absorbancia, para una longitud de onda determinada (λ), se define como se muestra en la **Ec. II.20**.

$$A = \log\left(\frac{I_{\lambda_0}}{I_{\lambda}}\right) \quad \text{Ec. II.20}$$

donde I_{λ_0} es la intensidad del haz incidente en la muestra e I_{λ} es la intensidad del haz emergente de la muestra.

En cada caso se mide la absorbancia de la solución con respecto a un blanco que puede ser el solvente o una solución que contenga todas las especies presentes en la muestra, excepto aquella que se está analizando y con las mismas concentraciones, de manera de eliminar de la medida la absorción de toda la radiación que no sea absorbida por la especie cuya concentración se desea determinar. Para un sistema de múltiples componentes, la absorbancia es aditiva, siempre que no haya interacción entre las distintas especies presentes en la muestra.

El espectrofotómetro de absorción está compuesto por una fuente de luz que emite la radiación que posteriormente interactúa con la muestra a través de un sistema monocromador que permite separar bandas de luz estrechas. Este sistema está constituido por lentes, espejos, redes de difracción, prismas de refracción, rendijas. También posee un compartimento para colocar la muestra en celdas o cubetas adecuadas, ubicado de manera que el haz de luz de la fuente atraviese la muestra perpendicularmente; un sistema para la detección de la radiación que ha atravesado la muestra; sistemas electrónicos de amplificación, transformación y comparación de señal y sistemas de registro de señal o almacenamiento de datos.

II.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (*IR*) es una espectroscopía de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre los 4000-400 cm^{-1} [87]. Se la utiliza para caracterizar o identificar un compuesto, o para investigar la composición de una muestra independientemente de que sean líquidos puros, soluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. La interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca cambios en el estado vibracional de las moléculas. Así, entre otras aplicaciones, el espectro *IR* se puede usar como *huella dactilar* ($\nu = 1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$) en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia (espectros de muestras testigos).

Un espectro IR se obtiene al pasar la radiación a través de una muestra o al hacerla incidir sobre una superficie y determinar qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida por la muestra en estudio. La energía particular a la que aparece cada señal en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una porción de la molécula. Los enlaces de las moléculas modifican su estado vibracional al absorber la energía adecuada (**Figura II.20**) dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces, la masa de los átomos implicados y las interacciones intra- o intermoleculares será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además,

la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión. En esta técnica se registra la cantidad de energía absorbida a cada longitud de onda. Esto puede lograrse barriendo el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a lo largo del tiempo, o usando la transformada de Fourier (FTIR) para medir todas las longitudes de onda a la vez. Estas medidas permiten trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra las longitudes de onda o frecuencias a las cuales la muestra absorbe la radiación, y permite una interpretación de cuales enlaces y/o grupos funcionales están presentes en la muestra.

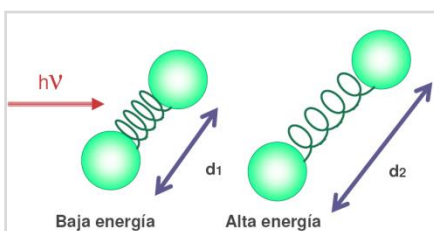


Figura II.20. Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula que pasan a niveles vibraciones superiores.

II.3.4. Ensayos de pérdida de peso

El ensayo de pérdida de peso es uno de los métodos no electroquímicos más comunes y simples para evaluar la corrosión y determinar su velocidad. Esta técnica es considerada como un “*estándar de oro*” de las técnicas de evaluación de la corrosión [88]. La técnica de pérdida de peso también es considerada uno de los mejores ensayos para la detección y la eliminación de materiales que, evidentemente, no deben ser considerados como materiales utilizables para un determinado proceso. Esta técnica es con frecuencia el medio más rápido y más económico para proporcionar una selección preliminar de los mejores materiales candidatos para diseñar un determinado equipo o proceso [89], [90]. Las medidas de pérdidas de peso, debido a que son prácticas de realizar, resultan convenientes como primer ensayo para evaluar la capacidad potencial de una molécula para actuar como inhibidor de la corrosión en un determinado sistema.

El método emplea un parámetro directo para la evaluación cuantitativa de la corrosión, este es, la pérdida en masa del metal expuesto a un medio corrosivo durante un

periodo de tiempo determinado. Es válido destacar que se puede calcular la velocidad de corrosión solamente si se considera corrosión uniforme.

En este ensayo, el cual se encuentra normalizado [89], las muestras se pesan antes y después de ser expuestas a un ambiente corrosivo por un período de tiempo mediante la utilización de una balanza analítica. Resulta necesaria una preparación específica antes y después del ensayo con el objetivo de eliminar cualquier producto de corrosión o contaminantes presentes en la superficie de la muestra en estudio.

Una forma de calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}) para las medidas de pérdida de peso es empleando la **Ec. II.21**, que indica la pérdida de masa por unidad de área y unidad de tiempo.

$$v_{corr} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad \text{Ec. II.21}$$

dónde: m_1 y m_2 son los pesos (mg) de las muestras de acero antes y después de la inmersión en las soluciones de prueba, respectivamente, A es el área expuesta de la muestra (cm^2) y t es el tiempo de inmersión (h).

Los ensayos de pérdida de peso también permiten calcular (**Ec. II.22**) un parámetro importante para los ensayos de inhibición de la corrosión, la eficiencia de inhibición porcentual ($El_{pp}\%$), medida relativa de cuanto disminuye la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor estudiado.

$$El_{pp}\% = \frac{v_{corr,0} - v_{corr}}{v_{corr,0}} * 100 \quad \text{Ec. II.22}$$

dónde $v_{corr,0}$ y v_{corr} son las velocidades de corrosión del metal en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente, a la misma temperatura.

II.3.4.1. Isotermas de adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente (adsorbato) del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfásica es diferente a las

composiciones correspondientes al seno de las fases, y ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato.

El primer paso en la inhibición de la corrosión por moléculas orgánicas en soluciones ácidas es la adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal. Información básica sobre la interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie del metal podría ser obtenida midiendo las *isotermas de adsorción* [91], [92]. Una isoterma de adsorción describe el equilibrio, a temperatura constante, entre la concentración de una determinada especie en la fase en que está presente y, para el caso de la inhibición de la corrosión, la interfase metal/electrolito [93]. Existen diferentes modelos de isotermas de adsorción, y cada uno de ellos realiza diferentes consideraciones para describir el fenómeno de adsorción. En la **Tabla II. I** se describen varias isotermas de adsorción [94]–[97].

Como se observa en la **Tabla II.I**, todas las isotermas tienen un parámetro en común, este es el *grado de cubrimiento superficial* (θ).

Autor	Isoterma	Parámetros a determinar
Langmuir	$KC = \frac{\theta}{1 - \theta}$	K
Frumkin	$KC = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-f\theta)$	f, K
Parsons	$KC = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{2 - \theta}{(1 - \theta)^2}\right) \exp(-f\theta)$	f, K
Flory-Huggins	$KC = \frac{\theta}{\chi(1 - \theta)^\chi}$	K, χ
Damaskin-Parsons	$KC = \frac{\theta}{(1 - \theta)^\chi} \exp(-f\theta)$	K, f, χ

Tabla II.1. Expresiones matemáticas de diferentes isotermas de adsorción.

Asumiendo que $E_{pp}\%$ es una medida directa del grado de cubrimiento superficial [91], [92], la **Ec. II.23** puede utilizarse para estimar este parámetro a partir de medidas de pérdida de peso a diferentes concentraciones del inhibidor y a una temperatura establecida (también se puede aplicar el mismo procedimiento empleando la $E_{CP}\%$).

$$\theta = E_{pp}\% / 100 \qquad \text{Ec. II.23}$$

II.3.5. Técnicas cromatográficas. En capa delgada y en columna

La cromatografía es una técnica física de separación de los constituyentes de una mezcla de compuestos. En algunos casos favorables permite identificar sustancias, determinar las cantidades en que se encuentran presentes, y como criterio de pureza [98]. Existen diferentes técnicas cromatográficas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria (fase fija) que se trata de un sólido o un líquido fijado sobre un soporte sólido inerte. De acuerdo con su naturaleza, los componentes de la mezcla interaccionan de distinta manera con la fase estacionaria, es decir tienen diferente afinidad por la fase estacionaria. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria *arrastrados* por la fase móvil a distintas velocidades y se van separando. Reducida a su fundamento, se la puede considerar como la remoción selectiva de los componentes de una mezcla por acción de la fase móvil que fluye a través de la fase estacionaria, donde se encuentra.

Los diferentes tipos cromatografías clasificados en base al modo de interacción de los componentes de la mezcla a separar con la fase estacionaria son [99]:

- Cromatografía de adsorción
- Cromatografía de partición
- Cromatografía de filtración con geles
- Cromatografía de intercambio iónico

Existen también varias técnicas que se aplican a algunos de los tipos arriba mencionados:

- Cromatografía en capa delgada (CCD) (**Figura II.21**)

- Cromatografía en capa preparativa
- Cromatografía en columna (**Figura II.21**).
- Cromatografía gaseosa
- Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, *High-performance liquid chromatography*)

En el presente trabajo se emplean la cromatografía de adsorción en capa delgada y en columna. La primera de ella, en general, para uso analítico y la segunda como técnica preparativa. Los distintos pasos en el proceso cromatográfico de estas cromatografías son:

- 1) Armado de la placa o columna: implica la disposición espacial que adoptará la fase estacionaria. En general, las placas para la CCD se comercializan a un precio razonable.
- 2) Aplicación de la muestra a analizar (siembra): se refiere al contacto inicial de la mezcla a separar con la fase estacionaria, para su posterior desarrollo.
- 3) Desarrollo: es el pasaje de la fase móvil a través de la estacionaria.
- 4) Revelado: implica la localización de las zonas en que se encuentran los compuestos ya separados, cuando éstos no poseen color intrínseco.
- 5) Elución: se utiliza cuando se intenta remover los solutos de la fase estacionaria

Estas cromatografías de adsorción sólido-líquido dependen de:

- a) El equilibrio establecido en la interfase entre el sólido adsorbido y el sólido en la solución aplicada como fase móvil.
- b) La solubilidad relativa del soluto (adsorbato) en la fase móvil.

El soluto es adsorbido en la superficie del adsorbente y luego desorbido por el solvente (fase móvil). Si se trata de una mezcla de solutos, el más fuertemente atraído por el adsorbente, será el más difícil de eluir y será el que se desplaza (*corre*) menos.

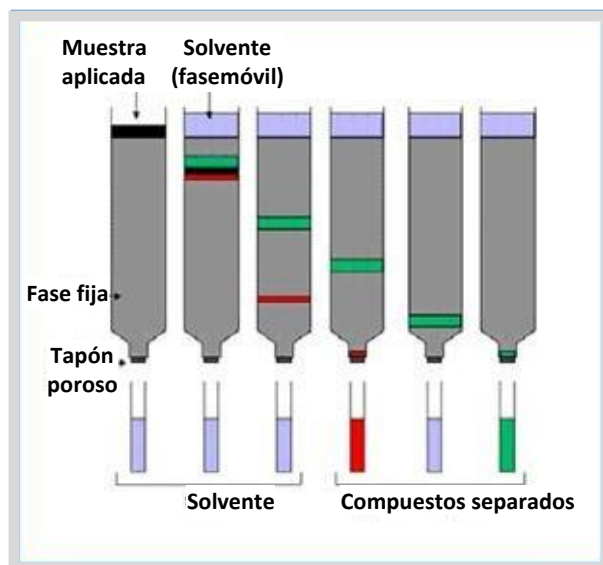


Figura II.21. Esquemas de separaciones de compuestos presentes en mezclas por cromatografía en columna y por CCD.

II.3.6. Cristalografía de Rayos X

La cristalografía de rayos X de monocristales es una técnica que se utiliza para dilucidar estructuras moleculares, y se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino [100]. Los rayos X (radiación de longitudes de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico) interactúan con los electrones de los átomos. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y el tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales debido a su estructura periódica dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un *patrón de difracción*, que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg (**Ec. II.24**).

$$n \times \lambda = d \times \sin \theta \quad \text{Ec. II.24}$$

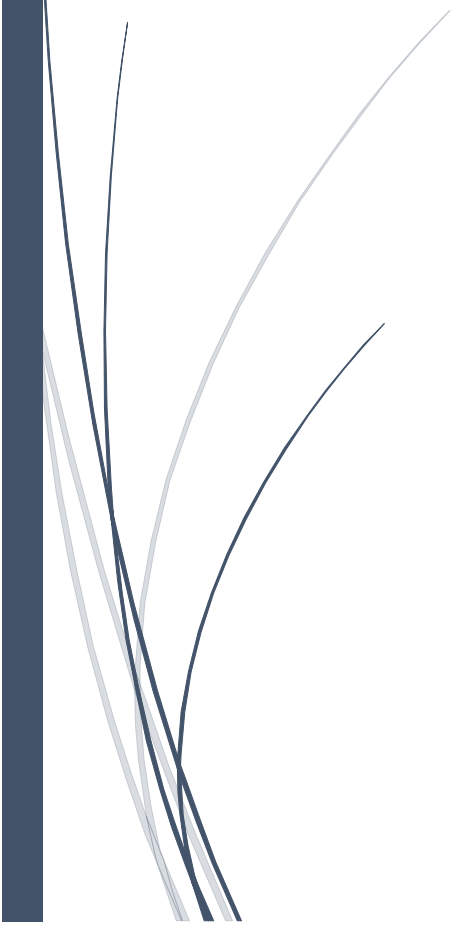
donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la posición de los rayos X difractados y su análisis posterior por métodos matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos en las moléculas y las moléculas en la red cristalina del monocristal estudiado.

Max von Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X en 1912, y luego en conjunto con William Henry Bragg y William Lawrence Bragg [101] desarrollaron los principios de la teoría de difracción de cristales, tarea a la que pronto se sumaron otros científicos. A lo largo del siglo XX tuvieron lugar varios avances teóricos y técnicos, como la aparición de las supercomputadoras y el uso de sincrotrones para la producción de rayos X, que incrementaron la capacidad del método para determinar las propiedades estructurales de todo tipo de moléculas: sales, materiales inorgánicos complejos, proteínas y hasta componentes celulares como los ribosomas. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para las aplicaciones que pretenden sólo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X por polvo, pero en aquellos casos en los cuales se requiere una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es necesario trabajar con monocristales. De aquí surge uno de los grandes usos de la difracción de rayos X que es la identificación directa de las moléculas y su distribución espacial.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL



CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

III.1. Materiales

El compuesto 3,4-difenil-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TFF**, ver Capítulo VI, **Tabla VI.1**) precursor de las tiadiazolidinas (ver *III.4.3.1. Inhibidores orgánicos de origen sintético*, **Figuras III.1-III.3**) preparadas en este trabajo de Tesis y utilizadas como inhibidores de la corrosión, se obtuvo en el laboratorio siguiendo los lineamientos generales de la técnica convencional propuesta por Wright [102], utilizando reactivos y solventes comerciales.

El compuesto fenatro[9,10-c]1,2,5 tiadiazol 2,2-dióxido (**TR**, ver Capítulo VI, **Figura VI.1**), precursor de los nuevos compuestos heterocíclicos tionitrogenados (ver Capítulo VI, **Figuras VI.2-4**) sintetizados en este trabajo de Tesis se preparó en el laboratorio siguiendo los lineamientos generales expuestos por Mirífico *et al.* [103]

En los casos necesarios los solventes se purificaron siguiendo procedimientos convencionales (ver abajo).

Todos los ensayos experimentales se realizaron siguiendo los lineamientos de seguridad e higiene recomendados y las sustancias nuevas preparadas en este trabajo de Tesis se manipularon tomando las precauciones adecuadas [104]–[106]. Los residuos generados se separaron según los grupos de afinidad química y luego se acopiaron para su posterior tratamiento y disposición final, según las recomendaciones del lugar de trabajo y en concordancia con las normas generales de eliminación de residuos [105]

III.2. Reactivos, solventes, drogas y materiales auxiliares

III.2.1. Reactivos

Ácido trifluoroacético (TFA): Riedel de Haën, p.a.

Tiourea : Merck, p.a

N-Etiltiourea: Merck, p.a

N,N-Dietiltiourea: Merck, p.a

Fenatrenoquinona: Merck, p.a.

Sulfamida: Merck, p.a.

III.2.2. Solventes

Acetato de etilo: Baker, p.a.

Anhídrido acético: Andrea, p.a

Acetona: Dorwill, p.a.

Acetonitrilo nominalmente seco (ACN): J. T. Baker, grado espectroscópico. El contenido de agua promedio fue 75,0 ppm (determinado por Karl-Fischer).

Acetonitrilo seco (ACN seco): Se almacenó sobre tamiz molecular 4 Å [107] dentro de una caja con guantes en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno. El contenido de agua promedio fue 36,2 ppm (determinado por Karl Fischer). Alternativamente, cuando el origen del solvente fue incierto se procedió a la purificación por destilación fraccionada desde hidruro de calcio (5 g/L) en atmósfera de nitrógeno seco aislándose la fracción a 81,5 °C. Se recogió en un balón con doble llave de teflón en la parte superior e inferior del mismo y se aisló de la atmósfera dentro de una caja con guantes.

Agua: agua destilada y purificada por el sistema Milli-Q^R

Diclorometano: Dorwill, p.a.

N,N-Dimetilformamida nominalmente seco (DMF): Merck, p.a.. Contenido de agua 10,6 ppm (determinado por Karl-Fischer).

N,N-Dimetilformamida seco (DMF seco): Merck, p.a.. El solvente se secó varios días sobre MgSO₄ anhidro, se destiló dos veces a presión reducida (2,8 mm Hg; 60 °C) y en atmósfera de nitrógeno seco. Se almacenó en frasco color caramelo sobre tamiz molecular 4Å [107]. Contenido de agua 12,4 ppm (determinado por Karl-Fischer).

Etanol absoluto: Merck, p.a

n-Hexano: Dorwill, p.a.

Tetracloruro de carbono (CCl₄): Merck, p.a.

Tolueno: Baker, p.a.

III.2.3. Drogas y materiales auxiliares

Ácido clorhídrico: Merck, p.a.

Ácido nítrico: Merck, p.a.

Ácido sulfúrico: Carbo Erba, p.a.

Ácido acético: Anedra, p.a

Ácido clorosulfónico: Merck, p.a.

Sulfato de sodio (anhidro): Merck, p.a., para uso como desecante, secado a 32 °C y presión reducida durante 24 h [108].

Sílicagel: Silicagel 60 Merck, 0,063-0,200 mm para cromatografía en columna.

Tamiz molecular 4Å: Anedra. Teniendo en cuenta la naturaleza alcalina de los tamices moleculares (pH en lechada acuosa = 9,0 a 10,5) [109] se procedió al lavado exhaustivo con agua purificada por el sistema Milli-Q^R hasta la eliminación de las partículas visibles en suspensión, luego se secó en estufa y se activó por calentamiento a 200 °C durante 3 horas. Inmediatamente después se introdujo en una caja con guantes en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se lo utilizó inmediatamente.

III.2.4. Preparación del material de vidrio

La totalidad del material vidrio utilizado en todos los ensayos experimentales efectuados durante la realización de la presente Tesis, se limpió como se describe a continuación: se sumergió en solución de permanganato de potasio alcalino durante 24 horas, se enjuagó con agua, se eliminó de la superficie el dióxido de manganeso formado con solución ácida de agua oxigenada (aproximadamente al 10%). Finalmente se lavó (3 veces) con agua y se secó en estufa.

III.3. Preparación de las soluciones

III.3.1. Soluciones ácidas acuosas

La preparación de las soluciones ácidas acuosas, generalmente utilizadas en los ensayos de corrosión, se prepararon en matraces aforados y bajo campana extractora de gases. Primero se dispuso una cantidad de agua Milli-Q^R (c.a. 75% del volumen a preparar) y luego se añadió gota a gota y agitando el volumen exactamente conocido del ácido

concentrado, y posteriormente se completó el volumen hasta aforo, con agua. Específicamente para la preparación de las soluciones de ácido sulfúrico, el matraz se refrigeró mediante agua de la red.

Las soluciones ácidas preparadas fueron:

- Ácido Sulfúrico 0,5 M
- Ácido Clorhídrico 0,1 M y 1,0 M

III.3.2. Soluciones no acuosas utilizadas para las medidas electroquímicas en solventes no acuosos.

Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados, determinándose las masas de soluto, solvente y electrolito soporte por pesada dentro de la caja con guantes en atmósfera de nitrógeno seco, libre de oxígeno. Para la realización de las medidas de voltamperometría cíclica, el volumen de solución colocada en la celda electroquímica se determinó, cuando fue necesario, por pesada y considerando la densidad de la solución igual a la del solvente puro.

III.4. Ensayos de Corrosión

III.4.1. Metales empleados

Todas las medidas de corrosión se realizaron sobre acero al carbono. Se utilizaron dos diferentes tipos de acero.

- 1) *Acero al carbono*. Composición porcentual: C-0,21; Mn-0,9; P-0,022; Si-0,03; S-0,030; Cr-0,11; Ni-0,12; Mo-0,022; Al-0,07; Cu-0,15 y el resto Fe.

Este acero se empleó para estudiar el comportamiento de quitosano como inhibidor de la corrosión en HCl 0,1 M y los extractos ácidos de *Ilex paraguariensis*

- 2) *Acero al carbono*. Tipo AISI-SAE 1005, de composición porcentual: C-0,041; Mn-0,285; P-0,02; Si-0,099; S-0,026; Cr-0,027; Ni-0,018; Mo-0,004; Al-0,001; Cu-0,07 y el resto Fe.

El acero SAE 1005 se utilizó para investigar la capacidad inhibidora de la corrosión en medios ácidos de las tiadiazolidinas bicíclicas (*ver* sección II.4.3.1, **Figuras III.1-3**)

Los análisis químicos de las muestras de acero se realizaron en el *Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF)*, de la Facultad de ingeniería de la UNLP, empleando la técnica espectroscopía de emisión óptica (espectrómetro Oxford Instruments), también conocida como espectroscopía de chispa.

III.4.2. Tratamientos superficiales

III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial

Las probetas empleadas para los ensayos de pérdida de peso se acondicionaron siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM G1 [110]. Primero se desengrasaron con tolueno, con la finalidad de eliminar el recubrimiento protector (aceite) contra la corrosión atmosférica con la cual se comercializan las chapas de acero. Luego se desgastaron y pulieron manualmente, con papeles abrasivos de SiC (#400-#1000) embebidos en agua Milli-Q^R. Para ello, primero se lijó en una dirección y luego a 90° de la primera lijada. Este procedimiento se repitió para cada graduación del papel, enjuagando con abundante agua Milli-Q, con la finalidad de arrastrar todas las partículas desprendidas durante el proceso. Al finalizar el proceso de lijado, las probetas se enjuagaron con abundante agua y se sumergieron en un lavador ultrasónico TB-04 Testlab durante 30 s, para asegurar la eliminación completa de las partículas que pudieran contaminar la superficie. Finalmente se sumergieron en acetona (p.e. = 56 °C) y se secaron con aire seco y tibio. Por último, se registró el peso de cada probeta mediante una balanza analítica ($\pm 0,1$ mg) y se almacenaron en un desecador a presión reducida, hasta su posterior uso inmediato.

III.4.2.2. Para las medidas electroquímicas

Las superficies de los electrodos de trabajo empleados para las medidas electroquímicas se lijaron mecánicamente con papel de lija (400 a 1000) humedecido con agua Milli-Q^R. La técnica empleada consistió en ir girando el electrodo con la finalidad de obtener un lijado homogéneo sobre toda la superficie. Entre cada papel de lija se enjuagó el electrodo con abundante agua con el objetivo de eliminar cualquier partícula desprendida

de la lija de mayor grado. Una vez concluido el lijado, se enjuagó con abundante agua Milli-Q^R y, se sonicó la muestra inmersa en agua Milli-Q (30 s), luego se sumergió (30 s) en acetona, se secó rápidamente y se almacenó en un desecador a presión reducida hasta su posterior uso inmediato.

III.4.3. Inhibidores de corrosión

Los inhibidores utilizados en el presente trabajo de Tesis se dividen en dos grupos:

Inhibidores orgánicos de origen sintético

Inhibidores de origen natural.

III.4.3.1. Inhibidores orgánicos de origen sintético

Tiadiazolinas bicíclicas. Los compuestos ensayados son: 3a,6a-difeniltetrahidro- (I), 4-etil-3a,6a-difeniltetrahidro- (II) y 4,6-dietil-3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tiona 2,2-dióxido (III) (**Figuras III.1-III.3**). Se emplearon como inhibidores de la corrosión del acero al carbono (Tipo SAE 1005) en H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M. Las concentraciones utilizadas fueron: 30, 60, 90 y 120 μM. Todos los compuestos se sintetizaron en nuestros laboratorios (Ver sección III.7.1.) [111]

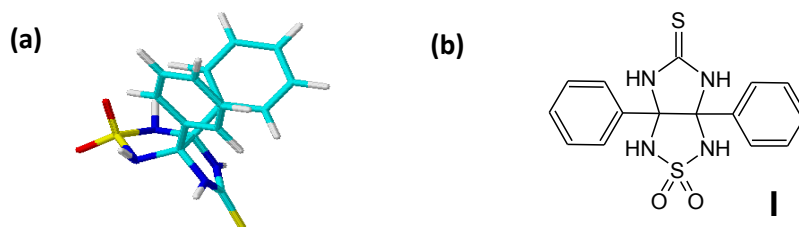


Figura III.1. (a) Estructura optimizada y (b) estructura molecular de 3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tiona 2,2-dióxido.

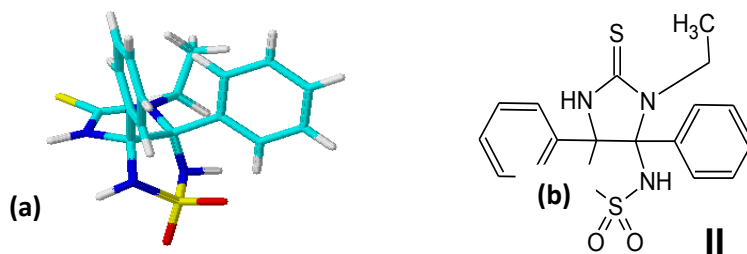


Figura III.2. Estructura optimizada (a) y molecular (b) 4-etil-3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tiona 2,2-dióxido.

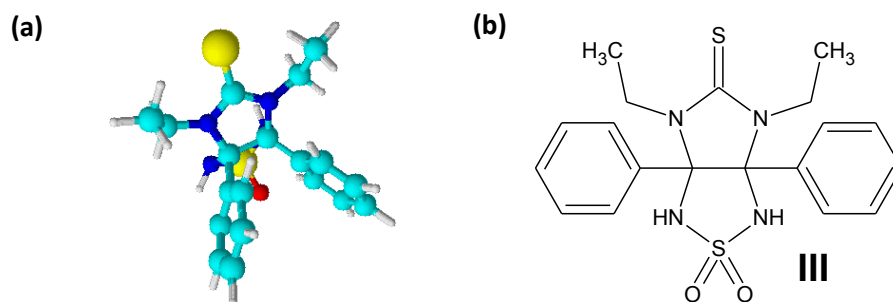


Figura III.3. (a) Estructura optimizada y molecular (b) 4,6-dietil-3a,6a-difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido.

III.4.3.2. Inhibidores de origen natural

Se evaluaron dos inhibidores de la corrosión provenientes de fuentes de origen natural:

Quitosano

Extractos ácidos de Ilex paraguariensis (yerba mate)

III.4.3.2.1. Quitosano

Se empleó quitosano (Acros Organics, Estados Unidos de América) de peso molecular promedio de 200.000 g/mol en el rango de concentraciones comprendidas en el intervalo 0,4-4,0 μM . En primer lugar, se preparó una solución madre (4,0 μM) de quitosano solubilizando (800 mg) en HCl 0,1 M (1 L) en presencia de ácido acético 0,3 M (20 mL) [112]. Las restantes concentraciones se prepararon por dilución de la solución madre (*stock*).

III.4.3.2.2. Extractos ácidos de *Ilex paraguariensis*

Se estudiaron dos extractos ácidos diferentes. Se muestrea al azar una marca comercial de yerba mate elaborada. El contenido de cada paquete comercial (marca: Taragüi, sin palo; lote: 165; año:2014) se mezcló por cuarteos sucesivos antes de tomar la muestra. Los extractos se prepararon mediante calentamiento a reflujo de 25 g de yerba mate comercial en 400 ml de H_2SO_4 0,5 M (**EYM-1**) o HCl (**EYM-2**) 1,0 M, durante 1 h. Las infusiones se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente y luego se filtraron utilizando doble papel de filtro. Las soluciones madres de ambos extractos de guardaron en la heladera (3 °C). Antes de su uso, se retiró la solución y se dejó que la misma alcanzara la

temperatura ambiente (ca. 25°C). Las concentraciones empleadas de ambos extractos fueron de 1, 2, 5, 10 y 20 % v/v.

III.4.4. Ensayos de pérdida de peso

Los ensayos de pérdida de peso elaborados en este trabajo de Tesis se efectuaron siguiendo las recomendaciones generales de la norma ASTM G31 [89]. Se emplearon muestras de láminas delgadas de acero de tamaño 30 x 30 x 0,6 mm (área geométrica expuesta: 18 cm²). Inmediatamente antes de cada experimento las probetas se acondicionaron como se describió anteriormente (*ver III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial*). Posteriormente, las muestras se pesaron y se sumergieron totalmente en 250 ml de las distintas soluciones corrosivas naturalmente aireadas y en reposo, en ausencia y en presencia de los inhibidores (**Figura III.4**). Para determinar la pérdida de peso las probetas se retiraron luego de 5 o 24 h de inmersión en el medio corrosivo, según corresponda, se enjuagaron con abundante agua Milli-Q^R, se limpiaron vigorosamente con cepillo de cerdas, se enjuagaron con agua y se sumergieron en un lavador ultrasónico (TB-04 Testlab) durante 30 s, para asegurar la eliminación completa de los productos de corrosión sobre la superficie. Posteriormente se sumergieron en acetona (p.e. = 56 °C) y se secaron con aire seco y tibio, y finalmente se registró el peso.

Las temperaturas ensayadas están comprendidas en el intervalo $(30 - 60) \pm 1$ °C. Para controlar la temperatura se utilizó un baño termostático (Edmund Bühler, Modelo 2) con agua como líquido calefactor. Todos los ensayos se realizaron al menos por triplicado, para asegurar reproducibilidad de los mismos.

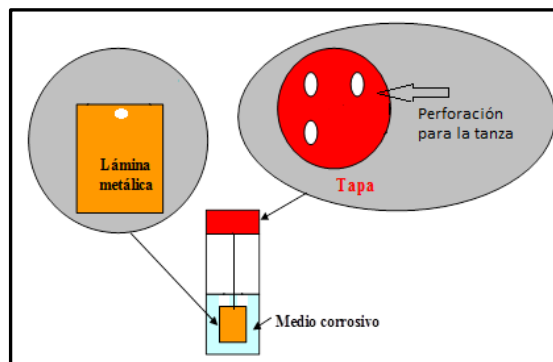


Figura III.4. Esquema del arreglo experimental empleado para los ensayos de pérdida de peso (adaptado de ref. [71] con permiso de la autora)

III.4.5 Medidas Electroquímicas

III.4.5.1 Curvas de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámicas se midieron utilizando una celda convencional de forma cónica, con doble camisa (**Figura III.5**) y de 3 electrodos. Por la camisa se hizo circular agua a la temperatura deseada proveniente de un termostato con circulación externa del líquido calefaccionante. El volumen útil empleado en todas las medidas fue de 50 mL, exactamente medidos. Los electrodos de trabajo fueron cilindros de acero encapsulados en Teflón dejando un área geométrica circular expuesta de 0,283 o 0,635 cm², según corresponda. La superficie expuesta del metal, previo a cada ensayo, se acondicionó con se describió previamente (*ver sección III.4.2.2. Para las medidas electroquímicas*). Las medidas se llevaron a cabo en las soluciones agresivas naturalmente aireadas y en reposo, después de 1 h de inmersión del electrodo, empleando una velocidad de barrido de potencial de 0,2 mV/s, y mantenido a la temperatura en $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Los rangos de potenciales investigados fueron ± 100 mV y ± 20 mV del E_{corr} . Todos los ensayos se realizaron al menos por triplicado, para asegurar la reproducibilidad de los mismos.

Como contraelectrodo se utilizó una chapa de platino (4 cm²) y como referencia un electrodo de calomel saturado (ecs).



Figura III.5. Celda de forma cónica empleada para registrar las curvas de polarización potenciodinámica.

Los ensayos potenciodinámicos se registraron utilizando un potencióstato PAR modelo 273A controlado por una computadora personal. En la **Figura III. 6** se muestra el equipo utilizado.



Figura III.6. Potencióstato PAR 273a utilizado para realizar las medidas de las curvas de polarización potenciodinámica.

III.4.5.2 Impedancia Electroquímica.

Los ensayos de impedancia electroquímica se realizaron utilizando un potencióstato marca Zahner, modelo IM6 (**Figura III. 7**), controlado por computadora.



Figura III.7. Potencióstato utilizado para las medidas de impedancia electroquímica.

Las medidas se llevaron a cabo empleando una celda de 3 electrodos, como la presentada en la **Figura III.8**. Los electrodos de trabajo fueron también cilindros de acero encapsulados en Teflón dejando un área geométrica circular expuesta de 0,283 o 0,635 cm²,

según corresponda. Los electrodos de trabajo se acondicionaron inmediatamente antes de las medidas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (*ver sección III.4.2.2. Para las medidas electroquímicas*). Las medidas se llevaron a cabo en las soluciones agresivas naturalmente aireadas y en reposo, después de 1 h de inmersión del electrodo, al potencial de corrosión (E_{corr}) en el intervalo de frecuencias 50 kHz -10 mHz, con una amplitud de señal de perturbación de ± 10 mV. Todos los ensayos se realizaron a $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, empleado un baño termostatzado. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. Las experiencias se realizaron en el grupo de Electroquímica y Ciencia de los Materiales del INIFTA.



Figura III.8. Celda electroquímica empleada para realizar las medidas de impedancia electroquímica.

III.5. Análisis superficial

III.5.1. Microscopía de fuerza atómica

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se registraron en un microscopio comercial marca Veeco, modelo Nanoscope V (**Figura III.9**). Se analizaron muestras de acero SAE 1005 de tamaño 1 cm x 1 cm, las cuales se acondicionaron previamente a cada ensayo como se detalló arriba (*ver sección III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial*). Inmediatamente fueron expuestas a los medios corrosivos empleados (HCl 1,0 M y H₂SO₄ 0,5 M), por 24 h a 30 °C, en ausencia y presencia del inhibidor correspondiente. Las exploraciones sobre las superficies se realizaron en áreas de 5 x 5, 10 x 10 y 20 x 20 micrones, con la finalidad de obtener una óptima descripción de la superficie. Se utilizaron puntas de SiN, Ultralever 0,6

μm , y el modo de operación fue tapping. Las experiencias se realizaron en el área de Nanociencias y Nanotecnología del INIFTA.



Figura III.9 Microscopio de fuerza atómica

III.5.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros XPS se registraron con un equipo (**Figura III.10**), empleado una fuente de $\text{Al K}\alpha$ (XR50, SpecsGmbH) y un analizador de energía hemisférico (PHOIBOS 100, SpecsGmbH) con un ángulo de despegue de electrones de 90° .

La escala de energía de enlace se calibró usando dos puntos de energía conocidos: oro limpio pulverizado ($\text{Au } 4f_{7/2}$, energía de unión (BE) = 84,00 eV) y cobre ($\text{Cu } 2p_{3/2}$, BE = 932,67 eV).

Las muestras analizadas, de 1 cm^2 de área, se acondicionaron previamente antes de cada ensayo como se describió anteriormente (*ver sección III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial*). Inmediatamente fueron inmersas en los medios corrosivos, en presencia y en ausencia del inhibidor estudiado, por 24 h de exposición y a

30 °C. Las experiencias se realizaron en el área de Nanociencias y Nanotecnología del INIFTA.

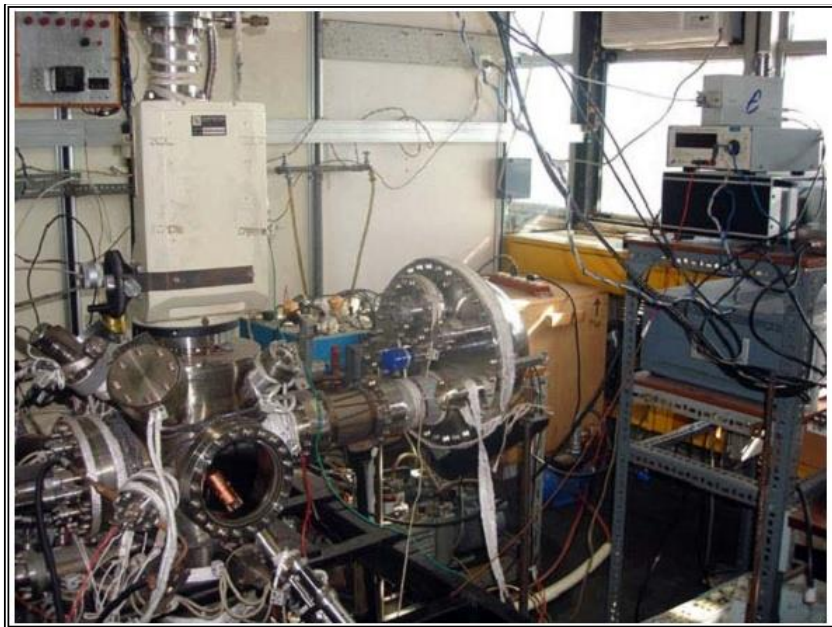


Figura III.10. Equipo utilizado para realizar espectroscopía XPS

III.5.3 Microscopía de barrido electrónico.

Las imágenes de microscopía de barrido electrónico se obtuvieron utilizando microscopio de barrido ambiental FEI Quanta 2 (**Figura III.11**). Las muestras analizadas, de 3 x 3 cm, se acondicionaron previamente antes de cada ensayo como se describió previamente (*ver sección III.4.2.1. Para las medidas de pérdidas de peso y de análisis superficial*). Luego se sumergieron en 250 ml del medio corrosivo en ausencia y presencia de inhibidor correspondiente. Las imágenes se obtuvieron en ultra alto vacío, con una fuente de electrones de tungsteno y una energía de aceleración de 2000 eV. Se tomaron imágenes a 1000X, 3000X y 5000X.

El microscopio de barrido electrónico empleado en este trabajo de tesis, dispone de una capacidad analítica por rayos X de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer). De esta manera puede obtenerse simultáneamente información topográfica y composicional de la misma área de la muestra en estudio. Las medidas se

realizaron en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.



Figura III.11. Microscopio electrónico de barrido ambiental, FEI Quanta 200 del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

III.6. Otros equipos y técnicas generales utilizados

Los espectros infrarrojos (IR) se registraron en un equipo Thermo Nicolet IR 200 en el rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (resolución 4 cm^{-1} , número de exploraciones = 64) y se realizaron en forma de pastillas, utilizando 15 mg de KBr y 2 mg de muestra, los cuales se pulverizaron en un mortero de ágata. Las pastillas se formaron a presión utilizando una prensa (Hermes I. Dupraz S.R.L, presión máxima 20 Tn). Los espectros obtenidos se analizaron utilizando los softwares OMNIC (Thermo Nicolet) y Spekwin32.

Para los ensayos de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) se utilizó un espectrómetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 UV-Vis (**Figura III.12**). Los espectros se midieron empleando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, de 3 mL de volumen total útil y con cierre hermético de teflón. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25°C).



Figura III.12. Espectrómetro empleado para realizar las medidas de UV-Vis (Agilent Technologies, modelo Cary 60)

Los datos de difracción de Rayos-X obtenidos en el análisis de monocristales se obtuvieron con un difractómetro de Enraf-Nonius CAD-4, empleando la técnica de barrido ω - 2θ y ancho de barrido $(0,8+0.35\tan\theta)$, usando radiaciones de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) y $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,54184 \text{ \AA}$) monocromado con grafito. También se utilizó un difractómetro Kappa CCD usando técnica de barrido φ y ϖ y radiación de $\text{MoK}\alpha$. Las estructuras cristalográficas fueron resueltas por los métodos directo y de Fourier. El modelo final se obtuvo con el refinamiento de matriz completa y cuadrados mínimos F^2 , empleando los programas SHELX5-97[9] y SHELX-97 [10]. Los dibujos de las estructuras cristalinas se realizaron con el programa ORTEP[11]. Fueron realizados en el IFLP (CONICET). Los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución de concentración diluida para cada compuesto estudiado en un solvente adecuado.

Los espectros EPR se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Marca Bruker, modelo EMX-Plus (**Figura III.13**), utilizando la frecuencia de 9,7 GHz (banda X). Las soluciones a analizar se dispusieron en capilares de vidrio, sellados por medio de calor o papel de parafinas. Las medidas se realizaron (en colaboración) en el IFIS-Litoral, CONICET-Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL.



Figura III.13. Espectrómetro EPR marca Bruker.

Los reactivos y productos obtenidos se pesaron en una balanza analítica Electronic Analytical Balance-ER Series, modelo ER-182A. En algunas experiencias electroquímicas se determinaron los pesos de soluto, solvente y electrolito soporte en una balanza analítica Metler PC-80 ubicada dentro de una caja seca en atmósfera de nitrógeno seco, libre de oxígeno.

La evaporación del solvente para concentrar extractos o mezclas de reacción se llevó a cabo en un evaporador rotatorio Büchi, modelo R-114, a presión reducida y temperatura controlada.

El progreso de las reacciones y los controles de pureza se llevaron a cabo por cromatografía en capa delgada (CCD), utilizando cromatofolios de aluminio con gel de sílice 60 F254 Merck de 0,2 mm de espesor y diferentes solventes de desarrollo. El revelado se efectuó por medio de luz UV (254 nm) y en cámara de yodo. Las cromatografías preparativas se realizaron en columnas de vidrio de distintos tamaños, con una relación altura:diámetro 15:1, por compactado de una suspensión del adsorbente en el solvente o mezcla de

solventes elegida. El adsorbente empleado fue Silicagel 60 para cromatografía en columna, de tamaño de partícula entre 0,063 mm y 0,200 mm. La muestra se aplicó en forma de cabeza de columna, adsorbida sobre la fase estacionaria. Las fracciones se reunieron teniendo en cuenta los resultados de los análisis en CCD, y los productos aislados se purificaron por recristalización, a menos que se indique otra cosa.

Las medidas de voltamperometría cíclica y la preparación de las soluciones empleadas para las mismas, se llevaron a cabo dentro de una caja con guantes (marca VAC, modelo HE-193-1) en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno (**Figura III.14**).



Figura III.14. Caja seca con guantes empleada en las medidas de VC.

Se utilizó una celda de vidrio Pírex de base cónica, de un solo compartimiento como la esquematizada en la **Figura III.15**, con un volumen útil mínimo de 5 mL. Su tapa posee cinco orificios en los cuales se insertaron, mediante juntas esmeriladas, los electrodos de trabajo, de referencia y el contraelectrodo, así como la entrada y salida de gases. La entrada de gases tenía una llave selectora que permitió el burbujeo de nitrógeno en la solución o su circulación por encima de la misma. La salida de gases tenía un burbujeador con un cierre hidráulico de solvente.

Como electrodo de trabajo (ET) se empleó un disco de carbono vítreo de 3 mm de diámetro encapsulado en Teflón, como contraelectrodo (CE), una lámina de Pt de 2 cm² y como electrodo de referencia, Ag⁺ (0,1 M, ACN)/Ag⁰.

Los ET se pulieron mecánicamente, antes de cada serie de mediciones, con alúmina ($0,3 \mu$) humedecida, se enjuagaron con agua y se sumergieron en un lavador ultrasónico TB-04 Testlab durante unos minutos (3 veces x 1 min cambiando el agua del baño de lavado) para asegurar la eliminación completa de partículas que pudieran contaminar la superficie del electrodo. Luego se secaron con papel de filtro y se guardaron dentro de tubos de vidrio terminados con una junta esmerilada adecuada a la junta esmerilada del extremo superior de cada electrodo. De este modo el electrodo queda encerrado y centrado dentro de cada tubo, evitándose su contaminación durante las manipulaciones necesarias, por ejemplo, para introducirlo en la caja con guantes. El CE se calentó hasta incandescencia, se enjuagó con agua, se secó en estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente en desecador.

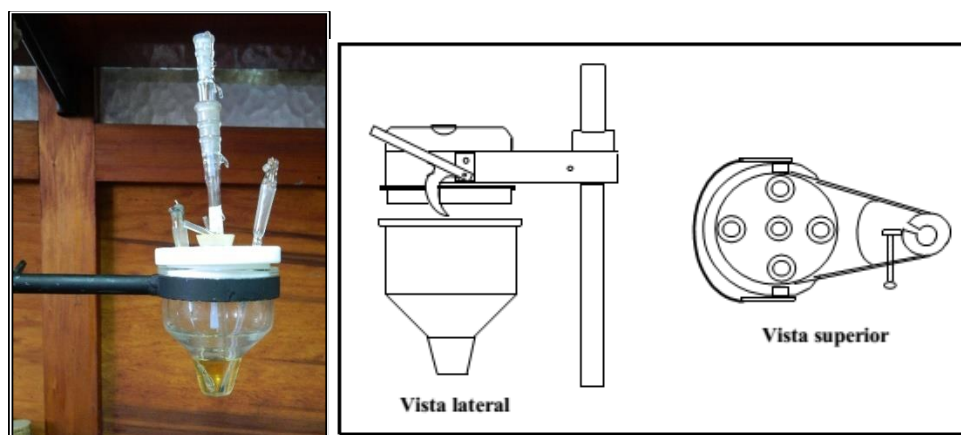


Figura III.15. Celda electroquímica utilizada para las medidas de VC. Figura extraída de [113], con autorización de la autora

La mayoría de las soluciones utilizadas para llevar a cabo las experiencias de VC se prepararon empleando como solvente DMF seco. Los sustratos orgánicos estudiados, así como las sales inorgánicas y orgánicas empleadas como electrolitos soporte en las experiencias electroquímicas poseen una solubilidad conveniente en este solvente. También, la DMF es muy estable frente a la oxidación o reducción electroquímicas en una amplia zona de potencial. Por otra parte, presenta una presión de vapor suficientemente alta como para permitir su remoción desde la mezcla o solución de reacción por evaporación a temperaturas relativamente bajas. El aire disuelto en las soluciones

electrolíticas se eliminó por burbujeo de nitrógeno AGA de calidad AP (contenido en oxígeno y agua < 5 ppm). Antes de su pasaje por la solución electrolítica, el nitrógeno circuló por un tren de secado constituido por silicagel activada. Finalmente, se lo burbujeo por una tercera trampa conteniendo el solvente utilizado en las experiencias, logrando así la saturación del nitrógeno en el vapor del solvente a fin de evitar la evaporación del solvente de la solución contenida en la celda, lo que causaría un cambio de la concentración de la misma.

Para medir los voltamperogramas cíclicos (VsCs) se utilizó un potenciostato marca LyP modelo M5, vinculado a un generador de señal marca LyP. La obtención de los datos experimentales se realizó por medio de un adquirente analógico-digital de datos marca WinPCChrom, el cual se encuentra conectado a una computadora de escritorio. En la **Figura III.16** se muestra el equipamiento utilizado para realizar los ensayos de VC.

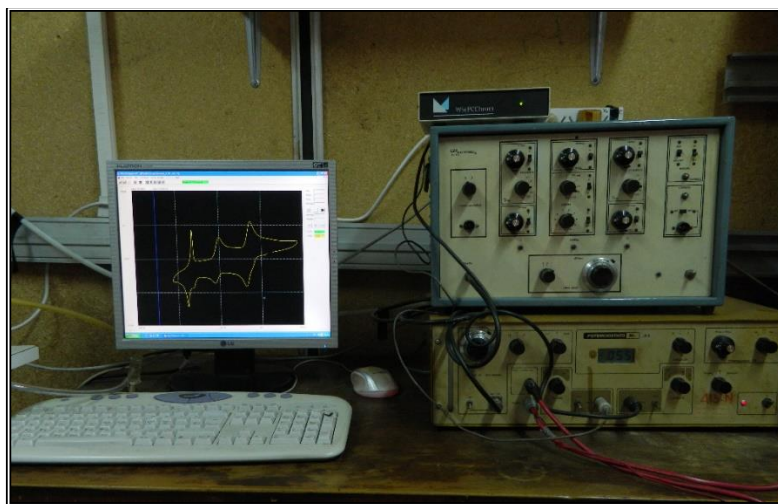


Figura III.16. Potenciostato, generador de señal y adquirente empleados para realizar los estudios de voltamperometría cíclica.

Las electrólisis a potencial controlado y constante (EPC) se realizaron en una celda dividida (**Figura III.17**). El compartimiento catódico está separado del anódico por una placa de vidrio sinterizado que permite la circulación de la corriente, pero evita la mezcla de anolito y catolito. El volumen útil del compartimiento de trabajo fue aproximadamente de 45 mL. Se empleó burbujeo de nitrógeno seco con la finalidad de mantener la atmósfera

inerte en la solución del catolito. La homogeneización de la solución se llevó a cabo por agitación mecánica lo que ayudó también a mantener una velocidad de transferencia de masa aceptable.

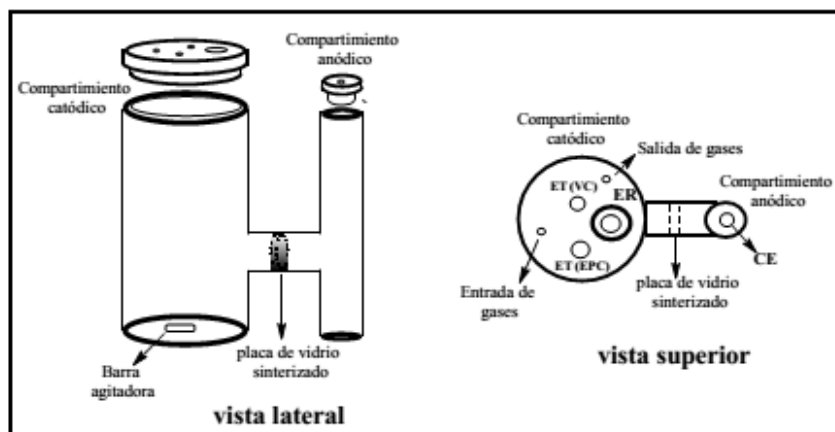


Figura III.17. Esquema de la celda de electrólisis empleada para las experiencias de EPC. Figura extraída de [113], con autorización de la autora

El electrodo de trabajo utilizado constó de una barra cilíndrica de C vítreo (área 0,07 cm²) el cual fue tratado, previo a cada ensayo, como se indicó para las medidas VC. El contraelectro y el electrodo de referencia utilizados fueron los mismos arriba descritos para VC. Como solvente de electrólisis se empleó DMF seca. Para la desgasificación de las soluciones utilizadas en EPC se procedió de la misma manera que para las medidas VC. Para todas las medidas de EPC se utilizó como electrolito soporte NaClO₄ de concentración en celda de 0,15 M.

III.7. Preparación, aislamiento y purificación de los compuestos estudiados

III.7.1. Síntesis de derivados de difeniltetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido.

Las tres tiadiazolidinas (**I**, **II** y **III**, ver **Figura III.18**) sintetizadas en este trabajo de Tesis y utilizadas como inhibidores de la corrosión, fueron preparadas por primera vez por el grupo de trabajo [111]. El procedimiento experimental seguido en este trabajo de Tesis para sintetizar los tres compuestos es similar y con la finalidad de exponer el procedimiento,

se describe la síntesis de III. En un Erlenmeyer de 50 ml de capacidad se colocaron 300 mg (1,11 mmoles) de 3,4-difenil-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TFF**, ver Figura III.18) y 760 mg (5,75 mmoles) de dietiltiourea. Luego los sólidos se suspendieron en 20 ml de DMF y manteniendo agitación magnética se dejaron reaccionar a temperatura ambiente. El avance de la reacción se siguió por CCD y se dio por finalizada cuando no se observó la mancha correspondiente a **TFF** en el revelado del cromatofolio. Luego de 24 horas la suspensión inicial se convirtió en una solución homogénea, observándose por CCD que no había más reactivo inicial, dándose por finalizada la reacción. Se agregaron 200 ml de agua Milli-QR y se formó un precipitado blanco. El precipitado se filtró con succión empleando un embudo Buchner y se lavó varias veces con agua Milli-QR fría. El sólido obtenido se llevó a la estufa de secado a 25 °C y presión reducida, hasta peso constante. El sólido resultante (rendimiento molar 93%) fue cromatográficamente puro.

III.7.2. Síntesis de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TR)

La síntesis del compuesto padre **TR** (Figura VI.1) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento publicado por el grupo de investigación, por condensación de los precursores 9,10-fenantrenoquinona (**FQ**) y sulfamida (**S**) empleando ácido clorosulfónico (HClSO₃) como catalizador, a temperatura ambiente [114].

III.7.3. Síntesis de derivados nitrados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TR)

La nitración de **TR** (ver Figura VI.1) se llevó a cabo mediante dos procedimientos diferentes. El primero consistió en una nitración convencional para compuestos aromáticos [115] y el segundo en una síntesis con perspectivas de la química verde [116]–[118].

III.7.3.1. Nitración convencional

En un balón equipado con agitación magnética y condensador a reflujo, sumergido en un baño de agua/hielo, se agregaron 28 ml (0,287 moles) de anhídrido acético concentrado, 14 ml (0,21 mol) de ácido nítrico concentrado y 202 mg (0,757 mmoles) de fenantro [9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TR**).

La mezcla de reacción se calentó por 24 h a 60°C, manteniendo agitación. Posteriormente, se añadieron 14 ml de ácido sulfúrico concentrado, y luego de 45 min la reacción se dio por finalizada.

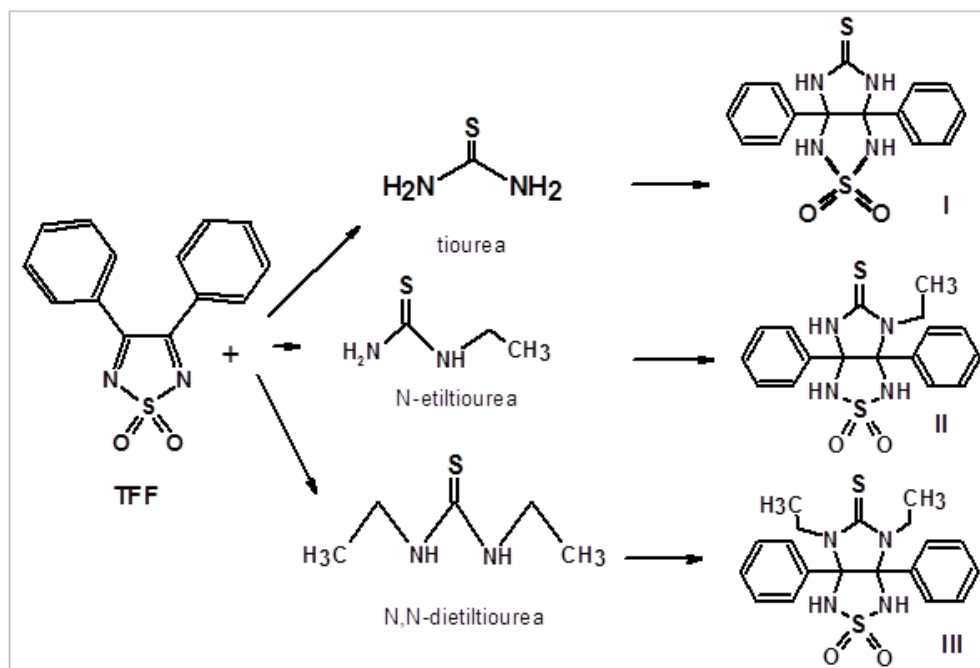


Figura III.18. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos I, II y III.

Se volcó la mezcla de reacción ácida sobre agua-Milli-Q^R helada. Se extrajo la fase acuosa con diclorometano (DCM) y los extractos orgánicos reunidos se lavaron con abundante agua y posteriormente se secaron con Na_2SO_4 . Resultaron tres productos de reacción. El avance de la reacción se siguió por cromatografía en capa delgada, y la reacción se dio por finalizada cuando la marca correspondiente al compuesto de partir no se observó más. El residuo sólido obtenido por evaporación del solvente se sometió a dos sucesivas separaciones por cromatografía en columna. Para ambas separaciones se usó sílica gel (Merck 60, 70-230 mesh) como fase estacionaria. En la primera separación se empleó como solvente de elución una mezcla hexano-acetato de etilo (1:1). Para la columna posterior se utilizó como solvente de desarrollo una mezcla de tolueno-acetato de etilo (15:1). Se recuperaron tres compuestos: 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN1**), 7-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN2**) y 5,10-dinitrofenantro[9,10-

c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN3**), cromatográficamente puros, obteniéndose en rendimientos molares porcentuales de 22,3; 29,3 y 8,5, respectivamente.

Se formaron monocristales de los tres compuestos, por evaporación lenta de soluciones diluidas de los compuestos en n-hexano-diclorometano, lo que permitió la caracterización e identificación de las estructuras cristalinas y moleculares por difracción de rayos-x.

III.7.3.2. Nitración en ausencia de solvente y con catalizadores sólidos ácidos fuertes

Se ensayó la nitración de **TR** (ver **Figura VI.1**) empleando como catalizadores dos heteropoliácidos, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (**HPA1**) y $H_3PMo_{12}O_{40}$ (**HPA2**) soportados sobre sílice de tamaño nanométrico. Ambos catalizadores se pretrataron térmicamente a 150°C o 300°C, por 24 h antes de ser utilizados. Se empleó una relación molar **TR/HPA** = 0,01.

La temperatura de reacción fue 150 °C (en mufla). Se ensayaron diferentes agentes nitrantes tales como, $Th(NO_3)_4$, $NaNO_2$, y KNO_3 . Se obtuvieron resultados positivos solo cuando se empleó $Th(NO_3)_4$ y **HPA1**.

Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de solvente utilizándose un tubo de ensayo de fondo cónico en el cual se agregó una mezcla pulverizada y homogeneizada en mortero de ágata compuesta por 58 mg (0,216 mmoles) de **TR**, 84 mg (21,6 mmoles) de **HPA1** y 200 mg (0,417 mmoles) $Th(NO_3)_4$. En intervalos de 2 horas se agregaron 200 mg de $Th(NO_3)_4$ (se pulverizaron junto con la mezcla de reacción) luego de retirar la mezcla de reacción de la mufla y dejarla enfriar en un desecador. El avance de la reacción se siguió por CCD, disolviendo una pequeña cantidad (ca. 1 mg) de la mezcla de reacción en DCM (ca. 1 ml). El tiempo total de reacción fue de 6 horas y se dio por finalizada cuando no se observó la mancha correspondiente a **TR** en el revelado del cromatofolio, obteniéndose dos (2) productos de reacción. Una vez dada por finalizada la reacción se procedió a la extracción de los productos, utilizándose un equipo Soxhlet, empleando como solvente DCM. La separación de los productos de reacción obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna, empleando sílica gel como fase estacionaria y como fase móvil tolueno-acetato de etilo 15:4. Se obtuvieron como productos de reacción 5-nitrofenantro[9,10-

c[1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN1**) y 5,10-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN3**) con rendimientos molares porcentuales 39 y 41, respectivamente cuando el catalizador fue pretratado a 150 °C, y 29 y 51, cuando se pretrató a 300°C.

III.8. Acumulación de los radicales aniones de los derivados nitrados de fenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido

Los aniones radicales derivados de los compuestos **TRN1**, **TRN2** y **TRN3** (ver **Figuras VI.2-4**), se prepararon por vía química y también electroquímica. La caracterización de los aniones radicales se realizó por medio de resonancia paramagnética de electrones (EPR) por espectroscopía UV-Vis, y por VC. La preparación de las soluciones, las reacciones redox, y los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo dentro de una caja con guantes bajo atmosfera de nitrógeno seco y libre de oxígeno.

III.8.1. Síntesis química

Se sintetizaron por vía química los aniones radicales derivados de **TRN1-3**. Se prepararon soluciones de **TRN1** (3 mM), **TRN2** (5 mM) y **TRN3** (3mM) en DMF seca y a cada una de ellas se les agregó cianuro de litio (relación molar $R = [\text{LiCN}]/[\text{TRN1-3}] = 2,0$). Se trabajó dentro de una caja con guantes, en atmósfera de nitrógeno seco y libre de oxígeno. El avance de las reacciones se siguió por VC y las reacciones se dieron por finalizadas cuando el VC no mostró en el barrido catódico inicial el pico de reducción del precursor (**TRN1-3**).

III.8.2. Síntesis electroquímica

La preparación de los aniones radicales **TRN1-3^{•-}** por vía electroquímica se llevó a cabo por electrólisis a potencial controlado (EPC), aplicando el potencial correspondiente al pico de reducción del compuesto precursor (**TRN1-3**). Se utilizó una celda convencional de dos (2) compartimientos, descrita arriba (ver *sección III.6. Otros equipos y técnicas generales utilizados*). El volumen del catolito fue 45 ml. Se registraron la corriente eléctrica y la carga circulada durante los ensayos. Durante la EPC se realizaron medidas VC a

intervalos de tiempo preestablecidos, con la finalidad de seguir el comportamiento electroquímico del catolito.

La duración de las electrólisis fue por lo general *ca.* 5 h. Se dio por finalizada la *EPC* cuando la corriente registrada al inicio del ensayo disminuyó aproximadamente al 1% de su valor inicial. Luego la solución del catolito se mantuvo en un recipiente cerrado y almacenado dentro en la caja con guantes en atmósfera seca e inerte.

III.9. Medida de la estabilidad del anión radical de $\text{TRN3}^{\bullet-}$

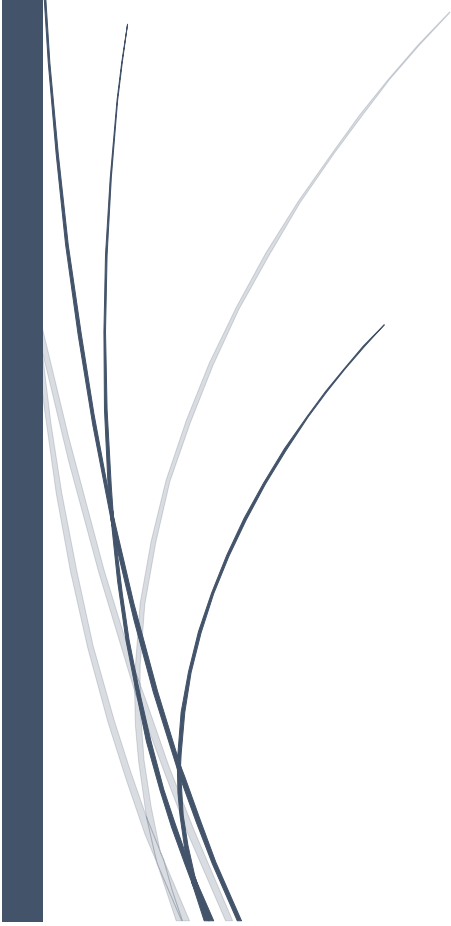
Se obtuvo una indicación de la estabilidad del anión radical sintetizado según sección *III.8.2. Síntesis electroquímica* a través de mediciones de *VC* de la solución de catolito a intervalos regulares después de finalizar la electrólisis. En este momento, la solución del catolito se dividió en 2 partes iguales. La primera parte se utilizó para evaluar la estabilidad del radical formado, en atmósfera seca e inerte, en ausencia de oxígeno (dentro de la caja con guantes) y la segunda mitad se empleó para investigar la estabilidad del radical de $\text{TRN3}^{\bullet-}$ en presencia de 0,16 M de agua.

El análisis de las medidas *VC* de soluciones que contienen tanto la forma reducida y oxidada de un par redox (en el este caso **TRN** y su correspondiente anión radical **TRN^{•-}**) se realizó mediante el método descrito por Demortier y Jehoulet [119]. Para este análisis, el barrido de potencial se inicia desde el potencial de reposo de la cupla redox, ya sea en barrido catódico o anódico. Cuando la medida *VC* se inicia en sentido anódico, la fracción de sustrato en la forma de la especie reducida **TRN^{•-}** en la interfase se oxida a **TRN**, mientras que, si el barrido es con dirección catódica, la fracción de sustrato en la forma no reducida **TRN** en la interfase se reduce a **TRN^{•-}**. Del análisis detallado de las ecuaciones diferenciales y sus condiciones de contorno y configuración experimental, se llega a la conclusión que las intensidades de corriente del pico catódico (I_{p_c}) y anódico (I_{p_a}) no son linealmente proporcionales a las concentraciones de **TRN** o **TRN^{•-}**; respectivamente, como en el caso de un experimento *VC* convencional, en el cual únicamente existe en solución una de las especies del par redox. Las desviaciones en las relaciones de las corrientes de pico I_{p_c}/I_{p_a} o I_{p_a}/I_{p_c} son relativamente pequeñas, alcanzando un máximo de *ca.* 10% cuando

$[\text{TRN}]/[\text{TRN}^{\bullet-}]$ o $[\text{TRN}^{\bullet-}]/[\text{TRN1}]$ toman el valor 0,5. Demortier y Jehoulet publicaron en su trabajo una tabla de corrección para convertir las relaciones de las corrientes de pico a relaciones de concentración, suponiendo, como es usual, que los coeficientes de difusión de los componentes del par redox, en este caso **TRN** y **TRN^{•-}**, son iguales. La concentración total bajo la forma de especie no reducida y reducida $[\text{TRN}] + [\text{TRN}^{\bullet-}]$ en la interfase también puede ser calculada. Y a partir de las concentraciones iniciales de TRN pueden obtenerse las concentraciones individuales en cualquier momento de la electrólisis y de aquí los rendimientos prácticos de la generación de los aniones radicales.

También se evaluó cualitativamente la estabilidad del anión radical **TRN3^{•-}** en el medio electrolítico diluido con el mismo solvente de electrólisis (DMF), por medio de medidas espectrofotométricas UV-Vis. Para esto se procedió de la siguiente manera: de la solución del catolito, inmediatamente finalizada la *EPC* se tomaron 80 microlitros de **TRN3^{•-}** y se añadieron a 3 ml de DMF contenidos en una celda de cuarzo herméticamente cerrada con una tapa de Teflón. Un procedimiento idéntico se realizó con la solución de **TRN3⁻** que contenía 0,16 M de Agua. Se evaluó la estabilidad por medidas en UV-vis en el tiempo, resguardando las celdas de cuarzo de la luz.

CAPÍTULO IV
INHIBICIÓN DE LA
CORROSIÓN POR
BICICLOS
TIONITROGENADOS



CAPÍTULO IV. INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN POR BICICLOS TIONITROGENADOS

IV.1 Introducción

Cuando los metales son sometidos a elevadas temperaturas, sobre las superficies de los mismos se suelen formar capas de óxidos a consecuencia de la acción oxidante del aire (agente oxidante: oxígeno). Estas capas pueden formarse durante distintas operaciones, por ejemplo, en la fundición, forjado, laminado en caliente y recocido. La composición y estructura física del óxido depende de las condiciones en que se forma. Así, se relaciona con una serie de factores tales como la temperatura y duración del caldeo, los efectos mecánicos del laminado y el forjado, la composición de la atmósfera del horno y la duración del enfriamiento, etc. Antes de aplicar cualquier acabado a la superficie de los metales debe quitarse el óxido. La eliminación del mismo conviene efectuarla entre las operaciones de estampado y laminado, para evitar el desgaste que se produciría en las herramientas y matrices cuando se intenta trabajar el metal oxidado.

En el caso de ciertos metales, tales como el hierro, cobre, plomo y aluminio, el volumen de óxido producido es de un tamaño considerable respecto al metal original; por ello, los óxidos tienden a proteger el metal de una posterior oxidación a alta temperatura. No obstante, en la práctica ocurren roturas de la capa de óxido que dan lugar a que el espesor de la película del mismo aumente; con esto tiende a descascarillarse y a aumentar la velocidad de oxidación. Las elevadas temperaturas y las elevadas velocidades de calentamiento provocan el agrietamiento y la rotura en las láminas de la película de óxido, aunque ello puede ocurrir también a temperaturas relativamente bajas. Las rápidas fluctuaciones de temperatura pueden provocar también la rotura de estas capas protectoras.

Se considera, en general, que el óxido formado al calentar el hierro está constituido por tres capas distintas: a) la capa más externa, que es relativamente delgada; contiene la

mayor proporción de oxígeno y consiste en óxido férrico (Fe_2O_3); b) la capa intermedia, que es más gruesa, está compuesta de óxido ferroso férrico (Fe_3O_4); c) una capa relativamente compacta en la proximidad del hierro inalterado que contiene la mayor proporción de este elemento y su composición corresponde aproximadamente a la fórmula FeO . Es probable que esta capa no consista en el compuesto FeO , sino que sea una solución sólida denominada "wustita" que se descompone por debajo de $570\text{ }^\circ\text{C}$ y que se trataría de un eutectoide de hierro y Fe_3O_4 . En el caso del herrín formado por debajo de esta temperatura de transición, la capa más interna del mismo contiene Fe_2O_3 o Fe_3O_4 o una mezcla de ambos.

Estos fenómenos también son comunes en muchas industrias que utilizan aceros. Por esta razón es habitual la aplicación de un proceso de decapado con ácido (**Figura IV.1**). El objetivo principal de este proceso (es decir, quitar el óxido y otras incrustaciones de la superficie) para los productos de acero es la eliminación de las condiciones irregulares y la promoción de la suavidad de la superficie del producto acabado. En consecuencia, el proceso de decapado suele ser el paso previo al recubrimiento por inmersión en caliente o galvanoplastia [120] y a otros procesos. Los ácidos frecuentemente utilizados para el decapado son el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Otros ácidos como el nítrico, fosfórico, sulfámico, oxálico, tartárico, cítrico, acético y ácido fórmico, son empleados en aplicaciones especiales [121]. También los ácidos HCl y H_2SO_4 son empleados en la limpieza ácida en diversas industrias, en la remoción de incrustaciones y en la acidificación de pozos de petróleo [122]. El proceso de decapado constituye una de las más importantes operaciones industriales, todas las chapas deben ser decapadas antes de los procesos de estañado, fosfatizado o galvanizado.

Se comprueba experimentalmente que con el empleo de ácido sulfúrico en bajas concentraciones el peso de óxido disuelto, comparado con el del hierro metálico, es considerablemente mayor que en el caso de emplearse ácido clorhídrico de concentración equivalente. La disolución del óxido en ácido sulfúrico (de cualquier concentración) tiene una marcada importancia en las operaciones de decapado, y en cuanto a la cantidad de hierro metálico disuelto y la de sus óxidos, es mucho mayor a elevadas temperaturas que a temperatura ambiente.

Se ha comprobado también que, en el decapado con ácido sulfúrico, la cantidad de óxidos eliminados por desprendimiento es, en comparación con la cantidad eliminada por disolución química, mayor que en el caso del ácido clorhídrico. Este es un factor que tiende a provocar una mayor economía de ácido cuando se emplea el primero de los citados. El contacto entre el óxido y el metal desempeña también un importante papel en el proceso de decapado, debido a la diferencia de potencial existente entre el metal y el óxido, ya que la formación de celdas electroquímicas en presencia del ácido facilita la acción disolvente del mismo. En el caso del ácido sulfúrico, un aumento de temperatura para incrementar la velocidad de disolución del metal y del óxido es menos eficaz que en el caso del ácido clorhídrico. El hierro metálico es mucho más soluble en este último que el óxido, y esta diferencia se acentúa al emplear ácido sulfúrico.

Durante el decapado de los metales ferrosos, el óxido es parcialmente eliminado en algunas partes antes de que haya sido decapada la totalidad de la superficie. Esta ha sido la razón por la cual se han estudiado y perfeccionado diversos materiales para adicionarlos al baño de decapado, a fin de reducir el ataque sobre el metal de base sin modificar apreciablemente la velocidad del decapado. Estos materiales son también interesantes porque su presencia reduce el desprendimiento de hidrógeno (y probablemente la fragilidad por hidrógeno) y la formación de ampollas de decapado debidas a la existencia de hidrógeno ocluido bajo la superficie del metal, y además reducen también las rugosidades y picaduras causadas por una excesiva disolución del metal, lo que conlleva a un considerable exceso en el consumo de ácido y en la pérdida de metal. Así, se encontró que decapando 100 m² de chapa de acero (ambos lados) durante 15 minutos, en un baño que contenía un 3,5% de ácido sulfúrico, a una temperatura de 93,5 °C, sin inhibidor, se eliminaron 2,93 kilos de óxido, acompañados de una pérdida de 31,71 kilos de metal. El 90% del ácido se empleó en disolver un exceso de hierro sobre el requerido por el proceso de decapado propiamente dicho.

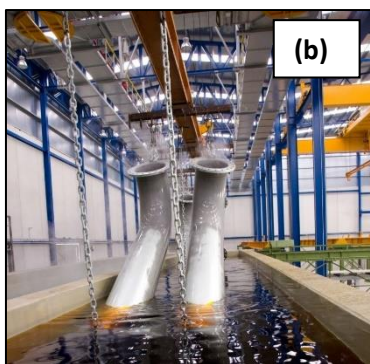
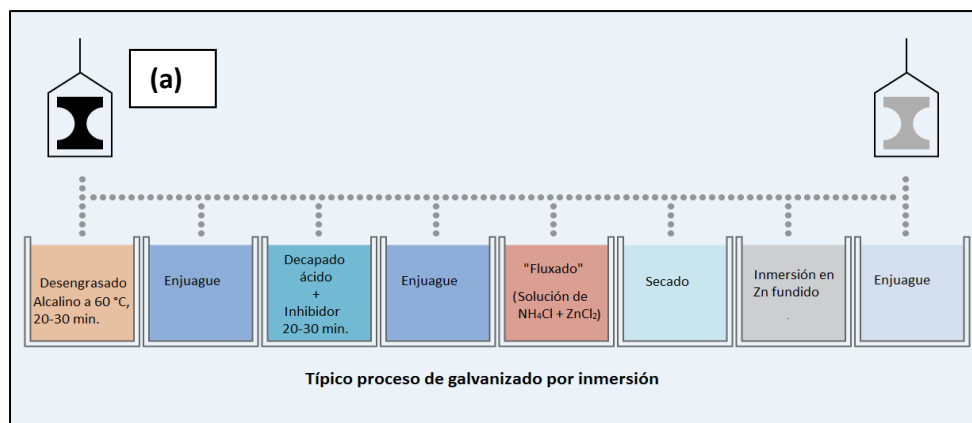


Figura IV.1. (a) Etapas del proceso de galvanizado en caliente. (b) y (c). Estructura de acero luego de la limpieza o decapado ácido.

Entonces, dado que el ácido también reacciona con el acero de base, suele añadirse un inhibidor a la solución de ácido para disminuir este ataque ácido sobre el propio acero al tiempo que permite la eliminación preferencial de los óxidos de hierro [123].

La diferencia entre los procesos conocidos como limpieza ácida y decapado con ácido es materia de discusión. La limpieza con ácido se entiende como un tratamiento menos severo para la preparación de superficies metálicas en distintas etapas previas al enchapado, pintado, o almacenamiento. Las soluciones de ácido clorhídrico de 40-60% v/v o 6-8% v/v de ácido sulfúrico se utilizan a temperatura ambiente para separar suciedad y oxidación ligera.

Entre los inhibidores orgánicos de corrosión más importantes para medios ácidos, se considera que son más eficaces los compuestos que contienen heteroátomos N, S, O endocíclicos y/o exocíclicos en su composición [124]. Es de destacar que la eficiencia de

inhibición de los compuestos N-heterocíclicos se incrementa con el número de sistemas aromáticos y la presencia de átomos electronegativos en la molécula [125].

El objetivo específico del presente Capítulo de la Tesis es estudiar el efecto inhibitor de nuevos compuestos N-heterocíclicos, sintetizados por primera vez en nuestro grupo de investigación [111] sobre acero al carbono en ácido sulfúrico 0,5 M y ácido clorhídrico 1,0 M, a diferentes temperaturas, y postular un probable mecanismo para explicar el efecto inhibitor.

Los compuestos estudiados como inhibidores son 3a,6a-difeniltetrahydro- (I), 4-etil-3a,6a-difeniltetrahydro- (II) y 4,6-dietil-3a,6a-difeniltetrahydro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido (III) (ver Capítulo III, **Figuras III.1-III.3**). Todas las moléculas son bis (N-heterocíclicas) y contienen S y O. Los grupos funcionales que contienen átomos de nitrógeno (>N-H) y azufre (>C=S) son potencialmente capaces de actuar como los principales centros activos de adsorción [126]–[128]. Se ha demostrado que los grupos tionas que forman parte de sistemas heterocíclicos poseen una amplia gama de posibles aplicaciones, entre las que figura su utilización como inhibidores de la corrosión metálica [129].

IV.2. Resultados y discusión

IV.2.1. Evaluación de la inhibición de la corrosión

IV.2.1.1. Ensayos de pérdida de peso

Los experimentos de pérdida de peso (ver Capítulo II, II.3.4. *Ensayos de pérdida de peso*) se llevaron a cabo como se detalla en Capítulo III, III.4.4. *Ensayos de pérdida de peso*.

En las **Tablas VI.1** y **VI.2** se muestran los datos resultantes de los ensayos realizados en ambas soluciones electrolíticas corrosivas (H_2SO_4 0,5 M y HCl 0,1 M) en reposo y sin desairear, para las diferentes concentraciones de los inhibidores I-III ensayadas, a 30 °C, y para 24 h de inmersión.

Inhibidor →	I	II	III
Conc. de inhibidor (μM)	Δm (± 4) (mg)	Δm (± 6) (mg)	Δm (± 5) (mg)
0	832	832	832
30	484	471	308
60	68	44	238
90	41	15	147
120	27	26	95

Tabla IV.1. Pérdidas de peso de las probetas de Acero SAE 1005 en H₂SO₄ 0,5 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de **I, II y III**, a 30 °C, y 24 h de inmersión.

A partir de los datos mostrados en las **Tablas III.1 y III.2**, y empleando las **Ecs. II.21-II.23** (ver *Capítulo II*) se calcularon v_{corr} , $El_{pp}\%$ y Θ para el acero en H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M sin y con diferentes concentraciones de **I, II y III**, a 30°C y para 24 h de inmersión. Los resultados obtenidos se presentan en las **Tablas IV.3 y IV.4**.

Inhibidor →	I	II	III
Conc. de inhibidor (μM)	Δm (± 2) (mg)	Δm (± 3) (mg)	Δm (± 5) (mg)
0	899	899	899
30	238	168	197
60	25	71	114
90	20	49	89
120	18	29	71

Tabla IV.2. Pérdidas de peso de las probetas de Acero SAE 1005 en HCl 1,0 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de **I, II y III**, a 30 °C, y 24 h de inmersión.

Los resultados presentados en las **Tablas IV.3 y IV.4** muestran que la velocidad de corrosión decrece sustancialmente en presencia del inhibidor en comparación con la solución sin inhibidor, para ambos ácidos, indicando que los compuestos ensayados actúan como eficaces inhibidores de la corrosión.

Inh. →	I			II			III		
Conc. (μM)	$v_{corr} (\pm 0,02)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ	$v_{corr} (\pm 0,01)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ	$v_{corr} (\pm 0,02)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ
0	1,93	---	---	1,93	---	---	1,93	---	---
30	1,27	34,1	0,34	1,09	43,4	0,43	0,71	63,1	0,63
60	0,16	91,8	0,92	0,10	94,7	0,95	0,55	71,4	0,71
90	0,09	95,1	0,95	0,03	98,2	0,98	0,34	82,3	0,88
120	0,06	96,7	0,97	0,06	96,9	0,97	0,22	88,5	0,88

Tabla IV.3. Parámetros obtenidos de los ensayos de pérdida de peso en H₂SO₄ 0,5 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de **I, II y III**, a 30 °C, y 24 h de inmersión.

Este efecto puede ser atribuido a la formación de una capa protectora de las moléculas de inhibidor sobre el metal [130]. Se observa también que la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de la concentración del inhibidor y la eficiencia de inhibición aumenta.

Este resultado muestra que tanto la cantidad de inhibidor adsorbido como el cubrimiento superficial del metal aumentan con el incremento de la concentración del inhibidor para los tres inhibidores ensayados [131].

	I			II			III		
Conc. (μM)	$v_{corr} (\pm 0,003)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ	$v_{corr} (\pm 0,003)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ	$v_{corr} (\pm 0,004)$ (mg/cm ² h)	$E_{Ipp}\%$	θ
0	2,080	---	---	2,080	---	---	2,080	---	---
30	0,551	73,6	0,73	0,389	81,3	0,81	0,455	78,1	0,78
60	0,057	97,3	0,97	0,164	92,1	0,92	0,264	87,4	0,87
90	0,046	97,8	0,98	0,114	94,5	0,94	0,206	90,1	0,90
120	0,041	98,0	0,98	0,068	96,7	0,97	0,164	92,1	0,92

Tabla IV.4. Parámetros obtenidos de los ensayos de pérdida de peso en HCl 1,0 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de **I, II y III**, a 30 °C, y 24 h de inmersión.

Además, la velocidad de corrosión decrece marcadamente después del primer agregado de los inhibidores. Sin embargo, para mayores concentraciones de inhibidor a partir de 60 μM, la disminución en la velocidad de corrosión, y consecuentemente, el aumento en la eficiencia de inhibición, se vuelven menos pronunciados.

Este comportamiento indica que **I**, **II** y **III** actúan como inhibidores eficaces, incluso en bajas concentraciones. En el proceso de inhibición de la corrosión se considera que el primer paso para que ocurra la disminución de la corrosión, es el desplazamiento de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del metal por las moléculas de inhibidor, que conduce a la adsorción específica del inhibidor sobre el metal [132]. La adsorción de los compuestos bicíclicos ensayados se podría llevar a cabo por medio de la interacción entre los pares de electrones no compartidos de los heteroátomos (N, O y S exocíclico) y/o electrones π de los anillos aromáticos y el orbital d vacante de los átomos de Fe.

IV.2.1.2. Medidas de curvas de polarización potenciodinámica

Las medidas de las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de **I**, **II** y **III** en las soluciones corrosivas, con el fin de obtener una visión más profunda de los aspectos mecanísticos del proceso de inhibición y determinar si los compuestos ensayados son inhibidores anódicos, catódicos o mixtos. En las **Figuras IV.5 - IV.10** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica medidas para las muestras de acero en H_2SO_4 0,5 M sin y con diferentes concentraciones de **I**, **II** y **III** para de 1 h de inmersión, a 30 °C.

Los valores para las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y la eficiencia de inhibición ($E_{\text{ICPP}}\%$) calculada a partir de datos de polarización se presentan en las **Tablas IV.5-IV.7** para las soluciones de ensayo sin y con diferentes concentraciones del inhibidor, para los tres compuestos ensayados. Los valores para j_{corr} y las pendientes de Tafel se determinaron por la extrapolación de las zonas lineales anódicas y catódicas (*ver* Capítulo II, *II.1.2. Curva de polarización potenciodinámica*).

Las curvas de polarización muestran que las probetas de acero exhiben disolución activa sin transición distintiva de pasivación, dentro del intervalo de potencial estudiado ($E_{\text{corr}} \pm 100$ mV). Después de la adición de los inhibidores al medio corrosivo, pueden resaltarse las siguientes características de los parámetros medidos (*ver Figuras IV.5 - IV.10 y Tablas IV.5-IV.7*):

- La adición de los inhibidores no modifica los valores de las pendientes de Tafel anódicas (b_a) y catódicas (b_c), dentro de los errores experimentales de las determinaciones.
- Se observó que el potencial E_{corr} se desplaza hacia valores más positivos.
- El aumento de la concentración del inhibidor en el medio corrosivo, para los tres inhibidores estudiados, tampoco modifica las pendientes de Tafel anódicas y catódicas obtenidas.
- La densidad de corriente de corrosión disminuye en presencia de los inhibidores y decrece con el incremento en la concentración de los mismos.
- Para las medidas realizadas en HCl 1,0 M, luego del primer agregado del inhibidor, j_{corr} disminuye marcadamente y con posteriores agregados decrece suavemente. Consecuentemente la eficiencia de inhibición es *ca.* 90 % para la menor concentración de inhibidor ensayada y luego aumenta ligeramente con el aumento de la concentración del inhibidor. Para los tres compuestos ensayados se observa un comportamiento similar.

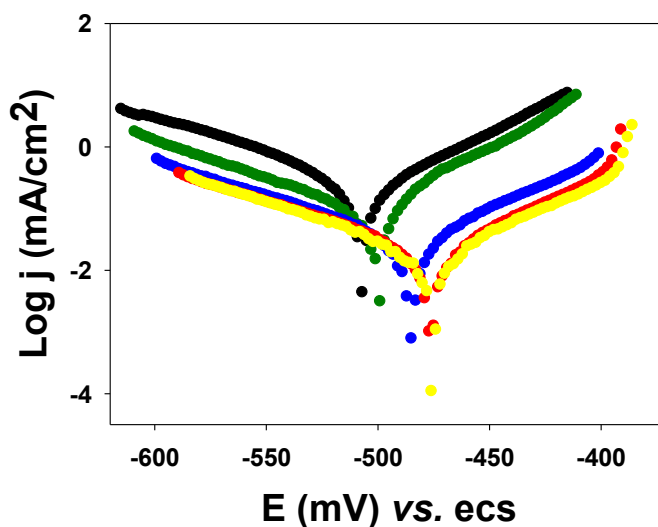


Figura IV.5. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5M en ausencia y en presencia de I (•: 0 μM ; •: 30 μM ; •: 60 μM ; •: 90 μM ; •: 120 μM).

Como se muestra en las **Figuras IV.5 - IV.10**, tanto las curvas anódicas como catódicas medidas en presencia del inhibidor se desplazan hacia densidades de corriente menores con respecto a las curvas medidas en ausencia del inhibidor. Este comportamiento muestra que la adición de los inhibidores reduce la disolución anódica de acero y también retarda la reducción del protón a hidrógeno, y este efecto es más importante con el aumento de concentración de los compuestos inhibidores. Este comportamiento observado reforzaría la hipótesis de que los inhibidores se adsorben sobre la superficie del acero [122].

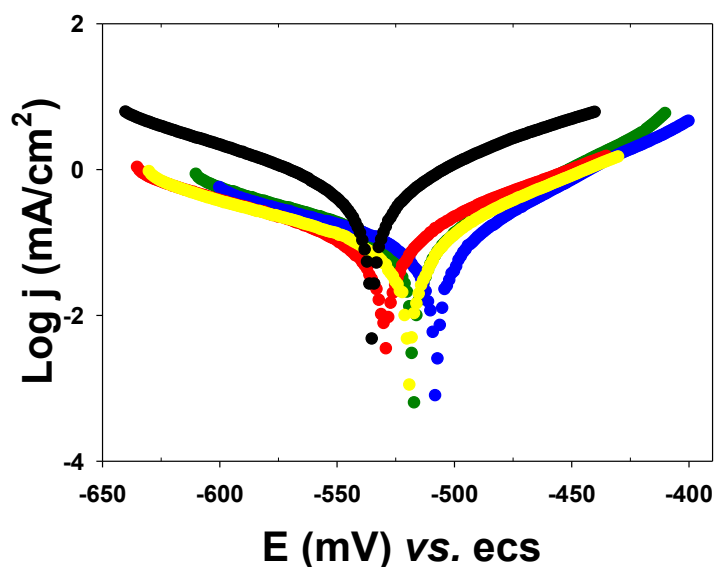


Figura IV.6. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M ausencia y en presencia de I (• : 0 μM ; • : 30 μM ; • : 60 μM ; • : 90 μM ; • : 120 μM)

Las características arriba mencionadas pueden ser entendidas en términos de la disminución de las zonas catódicas y anódicas sobre la superficie del metal al aumentar la concentración del inhibidor. En otras palabras, la inhibición de la corrosión del acero en los medios estudiados proviene de la disminución del área para que ocurran las reacciones anódica y catódica en la superficie del metal [133]. El desplazamiento del E_{corr} , en presencia del inhibidor, hacia valores más positivos, indica que las moléculas de los inhibidores están más adsorbidas en los sitios anódicos. Generalmente, se establece que si el desplazamiento (catódico o anódico) del E_{corr} es mayor que 85 mV con respecto al E_{corr} en la solución sin

inhibidor, el compuesto puede ser considerado como inhibidor de tipo catódico o anódico [18],[19]. El máximo corrimiento del E_{corr} resulta +45mV (correspondiente a I en HCl 1,0M) incluyendo todas las experiencias realizadas, lo que lleva a establecer que los compuestos estudiados como inhibidores del acero SAE 1005 en medios ácidos son de tipo mixto.

	Conc. I (μM)	$b_a (\pm 9)$ (mV/dec log)	$b_c (\pm 12)$ (mV/dec log)	$j_{corr} (\pm 0,8)$ ($\text{A}/\text{cm}^2) \times 10^5$	E_{corr} (mV)	$EI_{CPP}\%$
<i>H₂SO₄ 0,5 M</i>	0	53	-91	21,0	-489	---
	30	51	-96	11,7	-480	45,1
	60	74	-106	7,7	-475	63,8
	90	75	-116	6,3	-480	70,2
	120	81	-106	5,4	-494	74,6
<i>HCl 1,0 M</i>	0	83	-95	$48,4 \pm 0,9$	-539	---
	30	68	-99	$9,0 \pm 0,8$	-516	82,3
	60	70	-108	$8,9 \pm 0,8$	-506	82,5
	90	74	-104	$8,4 \pm 0,1$	-531	83,6
	120	75	-106	$8,1 \pm 0,1$	-494	84,3

Tabla IV.5. Parámetros electroquímicos para la corrosión del acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 y HCl 1,0 M en ausencia y presencia de I.

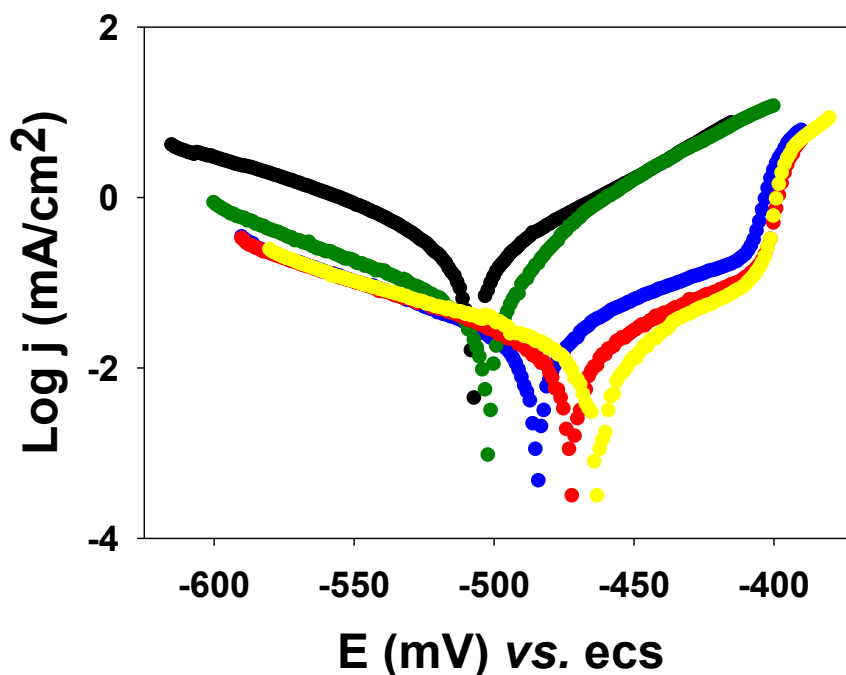


Figura IV.7. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 M ausencia y en presencia de I (\bullet : 0 μM ; \bullet : 30 μM ; \bullet : 60 μM ; \bullet : 90 μM ; \bullet : 120 μM).

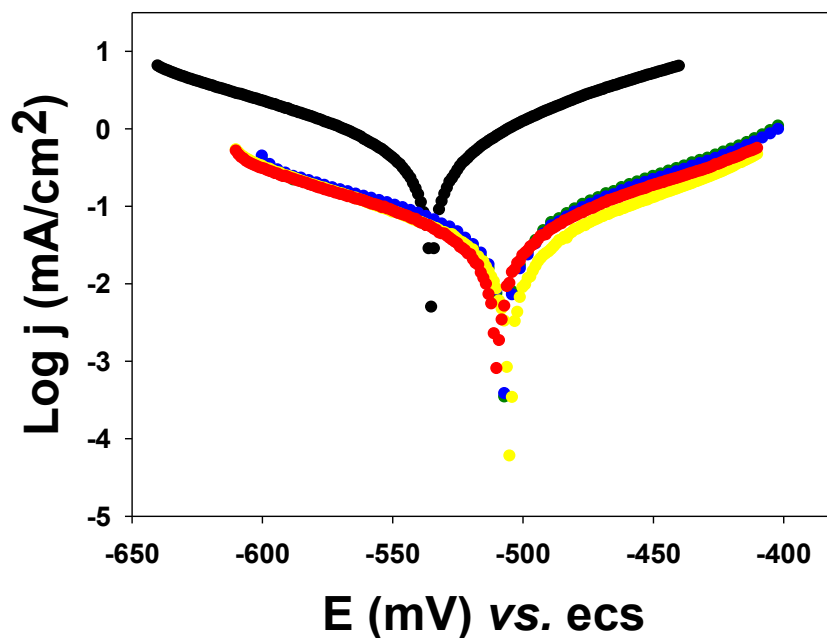


Figura IV.8. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M ausencia y en presencia de II (•: 0 μM ; •: 30 μM ; •: 60 μM ; •: 90 μM ; •: 120 μM).

	Conc. II (μM)	$b_a (\pm 7)$ (mV/dec log)	$b_c (\pm 4)$ (mV/dec log)	$j_{\text{corr}} (\pm 0,5)$ ($\text{A}/\text{cm}^2 \times 10^5$)	E_{corr} (mV)	$E_{\text{I}_{\text{CPP}}\%}$
H_2SO_4 0,5 M	0	53	-91 ± 2	21,0	-496	---
	30	42	-97 ± 0	6,6	-502	69,0
	60	82	-88 ± 1	2,5	-495	83,4
	90	82	-89 ± 8	1,8	-480	91,5
	120	64	-93 ± 6	1,4	-463	93,6
HCl 1,0 M	0	83	-95 ± 1	48,4	-539	---
	30	79	-93 ± 7	3,9	-510	91,9
	60	81	-101 ± 4	3,6	-508	92,4
	90	88	-94 ± 8	3,5	-512	92,7
	120	78	-87 ± 3	2,5	-504	94,7

Tabla IV.6. Parámetros electroquímicos para la corrosión del acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 y HCl 1,0 M en ausencia y presencia de II.

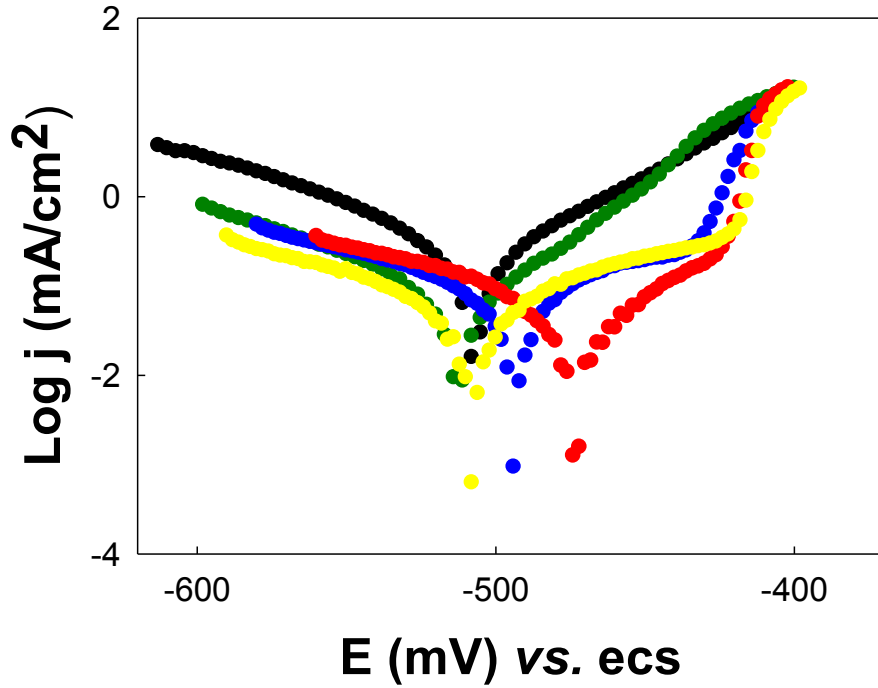


Figura IV.9. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5M ausencia y en presencia de III (•: 0 μM ; •: 30 μM ; •: 60 μM ; •: 90 μM ; •: 120 μM).

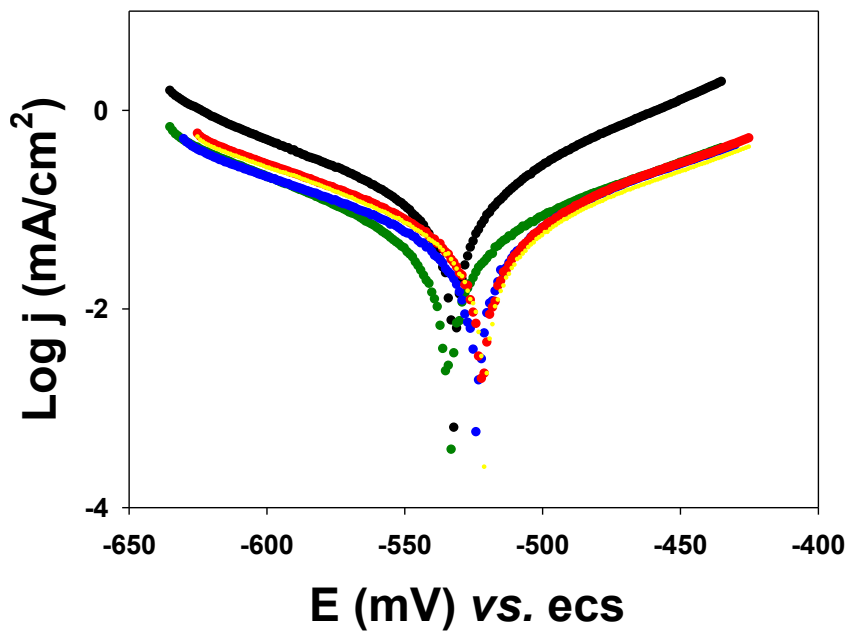


Figura IV.10. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M ausencia y en presencia de III (•: 0 μM ; •: 30 μM ; •: 60 μM ; •: 90 μM ; •: 120 μM).

	Conc. III (μM)	$b_a (\pm 5)$ (mV/dec log)	$b_c (\pm 6)$ (mV/dec log)	$j_{\text{corr}} (\pm 0,2)$ ($\text{A}/\text{cm}^2) \times 10^5$	E_{corr} (mV)	$EI_{\text{CPP}}\%$
H ₂ SO ₄ 0,5 M	0	53	-91	21,0	-496	---
	30	45	-86	7,9	-505	63,1
	60	---	-104	7,0	-496	67,4
	90	---	-105	6,3	-469	70,5
	120	64	-108	5,3	-509	75,0
HCl 1,0 M	0	83	-95	48,4	-539	---
	30	87	-99	10,1	-535	79,1
	60	92	-99	9,0	-524	81,3
	90	81	-106	7,0	-507	85,5
	120	98	-98	6,4	-521	86,7

Tabla IV.7. Parámetros electroquímicos para la corrosión del acero SAE 1005 en H₂SO₄ 0,5 y HCl 1,0 M en ausencia y presencia de III.

En concordancia con las mediciones de pérdida de peso, los ensayos de curvas de polarización muestran un aumento en los valores para la eficiencia de inhibición con el incremento de la concentración del inhibidor en el medio agresivo para los tres inhibidores en los dos medios corrosivos ensayados. Además, se observa que los compuestos I-III en las condiciones experimentales ensayadas presentan en general una eficiencia de inhibición mayor en HCl que en H₂SO₄.

Esto podría explicarse a partir de las distintas interacciones inhibidor-superficie que podrían estar presentes. Por un lado, es conocido que el proceso de adsorción es afectado por la estructura química del inhibidor orgánico, por el tipo de electrolito agresivo y por el signo y el valor absoluto de la carga del metal. Si la carga neta es negativa, las especies con carga positiva se adsorberán preferencialmente, mientras que si la carga es positiva se favorece la adsorción de especies con carga negativa. La literatura informa que la superficie de acero al carbono en H₂SO₄ 0,5 M [136], [137] y en HCl 1,0 M [135], [138], [139] se encuentra cargada positivamente. En estas condiciones los aniones sulfato (SO_4^{2-}) y los aniones cloruro (Cl^-) pueden adsorberse específicamente originando un exceso de carga negativa hacia la solución, favoreciendo la adsorción de las especies de inhibidor cargadas positivamente [140] mediante interacciones electroestáticas. Es decir, existe un sinergismo

entre el anión del ácido (SO_4^{2-} o Cl^-) y las especies inhibidoras protonadas. También podría suponerse que las moléculas neutras de los inhibidores se adsorben en los sitios libres no ocupados por los aniones de los ácidos. Otra posibilidad surgiría de la interacción de los electrones sin compartir de los heteroátomos O, S y N del inhibidor con los iones ferrosos (Fe^{2+}) generados sobre la superficie del metal para formar complejos metal-inhibidor. Estos complejos pueden quedar adsorbidos sobre la superficie del metal mediante fuerzas de van der Waals generándose una película que protege al metal de la corrosión.

Podría suponerse que los iones Cl^- se adsorben sobre el metal preferencialmente frente a los iones SO_4^{2-} causando una mejor adsorción de las moléculas de inhibidor protonadas. Simulaciones por mecánica molecular para el sistema Fe (110) + anión + cisteína en H_2SO_4 0,5 M y en HCl 1,0 M [141] muestran que la adsorción de los iones Cl^- presenta una energía de interacción negativa mayor que la adsorción de iones SO_4^{2-} . Para el valor mayor de la energía de interacción, más fácilmente ocurre la adsorción del inhibidor, y mayor resulta la eficiencia de inhibición. Para el sistema simulado en la solución de HCl en la cual los iones Cl^- se adsorben sobre la superficie del hierro, el inhibidor cisteína presenta la mayor eficiencia de inhibición. Los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo en el estudio realizado en esta Tesis doctoral podrían explicarse, en principio, de manera similar. Esta racionalización propuesta por Cang *et. al*, aplicada a los inhibidores estudiados en la presente tesis, es muy cualitativa, dado que los autores calcularon la energía de interacción para el sistema Fe/anión/cisteína, y seguramente la presencia del compuesto orgánico también tiene un efecto. Entonces, para alcanzar una racionalización segura debería llevarse a cabo un estudio similar para los sistemas particulares investigados en esta Tesis. Sin embargo, con un criterio químico básico podría ser aceptable suponer que el ión Cl^- , más polarizable, se adsorbe mejor que el $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4\text{H}^-$ [142] y así facilita la adsorción de las moléculas de inhibidor protonadas en el medio ácido.

IV.2.1.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica

El comportamiento de la corrosión del acero de baja aleación, en soluciones ácidas conteniendo diferentes concentraciones de I, se investigó por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para 1 h de inmersión del metal en los medios corrosivos,

a $30 \pm 0,5$ °C. Las experiencias de EIS se realizaron principalmente como una medida independiente y complementaria para determinar, de una manera rápida y precisa, las velocidades de corrosión para el acero al carbono en ausencia y en presencia del inhibidor en soluciones de H_2SO_4 0,5 M y en HCl 1,0 M. El análisis se centró en la forma en que se modifica la respuesta de la impedancia por la presencia del inhibidor. Las **Figuras IV.11** y **IV.12** muestran los espectros de impedancia representados como diagramas de Nyquist medidos para el acero en H_2SO_4 0,5 M o en HCl 1,0 M, en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de I. Los espectros de impedancia muestran un solo semicírculo capacitivo deprimido dentro de la gama de frecuencias estudiadas. El bucle capacitivo contiene la capacitancia de la doble capa electroquímica, debida a los efectos de carga de la misma, y además tiene en cuenta el fenómeno de resistencia a la polarización R_p . En este caso R_p es el elemento de la impedancia de Faraday de las reacciones interfaciales [20],[21].

Además, la inspección de las **Figuras IV.11** y **IV.12** revela que la adición del inhibidor a los medios corrosivos trae aparejado un continuo aumento en el tamaño del semicírculo a medida que aumenta la concentración del inhibidor. Esta respuesta es una clara indicación de la inhibición del proceso de corrosión debido a que la capacitancia de la doble capa disminuye y la R_p aumenta por efecto de la presencia del inhibidor. El inhibidor investigado en los dos medios corrosivos presenta un comportamiento similar.

El sistema considerado aquí se caracteriza por un proceso de corrosión simple con ambas reacciones, anódica y catódica, bajo un estricto control por transferencia de carga y corrosión uniforme.

En consecuencia, la impedancia para este caso puede ser descrita por un circuito equivalente del siguiente tipo: una resistencia R_s del electrolito en conexión en serie con una combinación en paralelo de un capacitor, que representa la capacitancia interfásica de la doble capa electroquímica, y una resistencia R_p , que representa la resistencia a la polarización. Para sistemas bajo corrosión, los elementos de fase constante (CPE, *constant phase element*) son los más utilizados para describir la dependencia de la frecuencia de la

conducta capacitiva no ideal, debido a la rugosidad e inhomogeneidad de la superficie del electrodo [145], [146]. La impedancia de un CPE se da por la **Ec. IV. 1**.

$$Z(\text{CPE}) = Y_0^{-1} (j \times \omega)^{-n} \quad \text{Ec. IV. 1}$$

donde $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia sinusoidal de la señal de perturbación

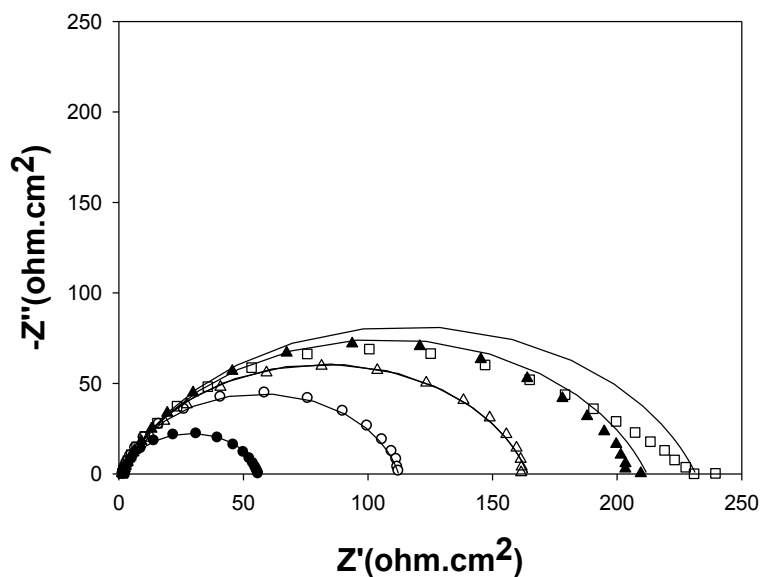


Figura IV.11. Diagrama de Nyquist para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 M ausencia y en presencia de **I** (● : 0 μM ; ○ : 30 μM ; △ : 60 μM ; ▲ : 90 μM ; □ : 120 μM). —: Ajustes

La conversión de ajuste de parámetros Y_0 en C_{dl} se puede realizar de acuerdo con la siguiente relación (**Ec. IV.2**) [147].

$$C_{dl} = (2 \times \pi \times f'_m \times R_p)^{-1} \quad \text{Ec. IV. 2}$$

donde f'_m es la frecuencia a la que la componente imaginaria de la impedancia es máxima, mientras que los valores de la resistencia de polarización R_p , resultan del ajuste paramétrico de los datos experimentales del circuito equivalente propuesto.

La eficiencia de inhibición de la corrosión del acero se calcula con la **Ec. II. 14**. Los parámetros de impedancia obtenidos de este análisis se presentan en la **Tabla IV.8**.

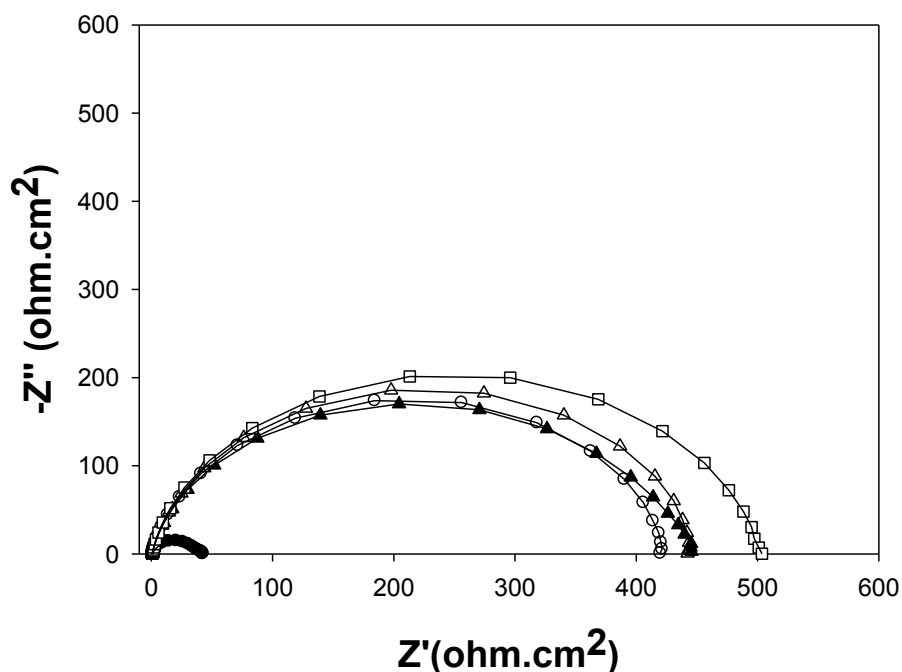


Figura IV.12. Diagrama de Nyquist para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M ausencia y en presencia de I (● : 0 μM; ○ : 30 μM; Δ : 60 μM; ▲ : 90 μM; □ : 120 μM). — Ajustes.

	Conc. I (μM)	R _p (± 7) (Ω.cm ²)	C _{dc} (± 6) (μF.cm ⁻²)	n (± 0,01)	EI _{EIS} %
H ₂ SO ₄ 0,5 M	0	54	116,3	0,78	---
	30	111	90,9	0,79	50,7
	60	163	61,8	0,82	66,5
	90	210	47,8	0,86	74,1
	120	230	43,7	0,88	76,3
HCl 1,0 M	0	41	97,0	0,80	---
	30	706	22,6	0,87	94,2
	60	740	21,5	0,88	94,4
	90	742	21,5	0,89	94,4
	120	829	19,2	0,89	95,0

Tabla IV.8. Parámetros de impedancia electroquímica para el acero SAE 1005 en H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de I, para 1 h de inmersión, a 30 °C.

Los resultados presentados en la **Tabla IV.8** muestran que los valores de resistencia a la polarización se incrementan en presencia del inhibidor, en comparación con la solución sin inhibidor. También se observa que R_p aumenta al hacerlo la concentración del inhibidor que, a su vez, determina un aumento en los valores de $E_{EIS\%}$. Este comportamiento es similar al observado en las medidas de pérdida de peso y de polarización potenciodinámica.

Una resistencia a la polarización grande se asocia con un sistema en corrosión lenta. En contraste, una mejor protección proporcionada por un inhibidor puede estar asociada con una disminución de la capacitancia de la interfase metal/solución. Según el modelo de Helmholtz (**Ec. IV.3**).

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon^0 \times \varepsilon'}{d} \times A \quad \text{Ec. IV.3}$$

donde ε^0 es la permeabilidad del aire, ε' es la constante dieléctrica local y d es el espesor de la doble capa electroquímica y A es el área superficial del electrodo.

Por lo tanto, la disminución de C_{dc} en presencia del inhibidor en comparación con la solución sin inhibidor, puede ser el resultado de una disminución de la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa, sugiriendo que las moléculas del inhibidor funcionan por adsorción en la interfase metal/solución, incrementado el espesor de la doble capa electroquímica [138].

Para mostrar la concordancia entre el modelo propuesto y los datos experimentales, en las **Figuras IV.13-IV.16** se muestran los diagramas de Bode para los datos experimentales y los datos obtenidos de la simulación del circuito equivalente propuesto, para la corrosión del acero H_2SO_4 y HCl sin inhibidor, y en presencia de $30 \mu M$ de **I** en ambos ácidos.

Si la superficie del metal fuese homogénea, el valor correspondiente del exponencial de la impedancia del CPE tomaría el valor unitario y el CPE se comportaría como un capacitor ideal. En general, se considera el valor de n como una medida de la homogeneidad de la superficie bajo estudio [148].

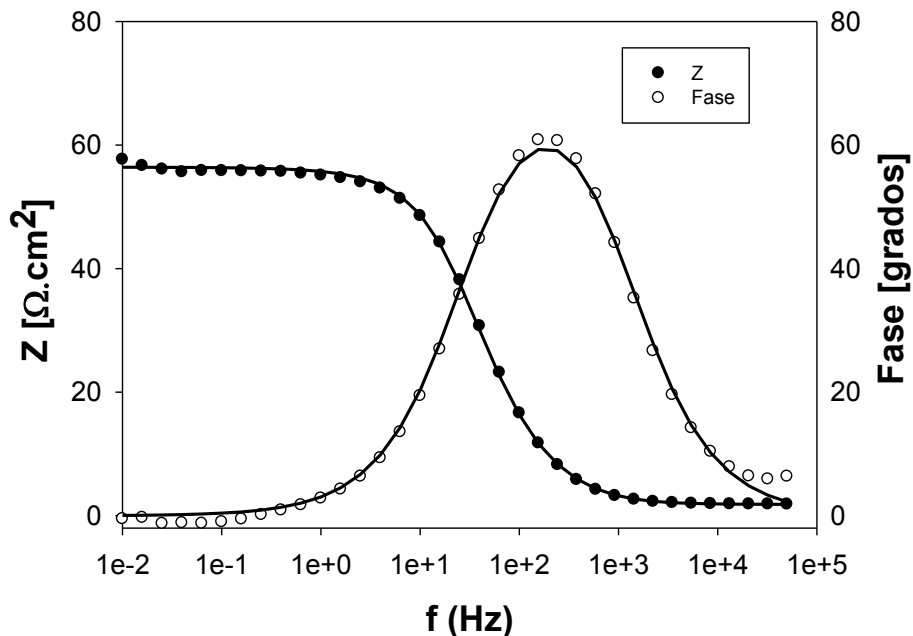


Figura IV.13. (o), (●) Diagrama de Bode para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 M. (—) Ajuste de los datos experimentales.

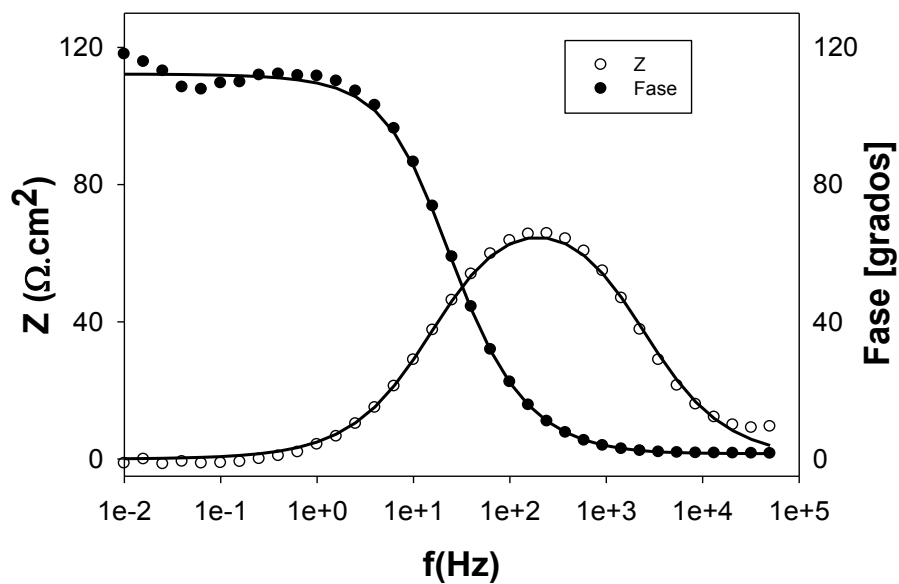


Figura IV.14. (o), (●) Diagrama de Bode para el acero SAE 1005 en H_2SO_4 0,5 M con el agregado de $30\mu M$ de I. (—) Ajuste de los datos experimentales.

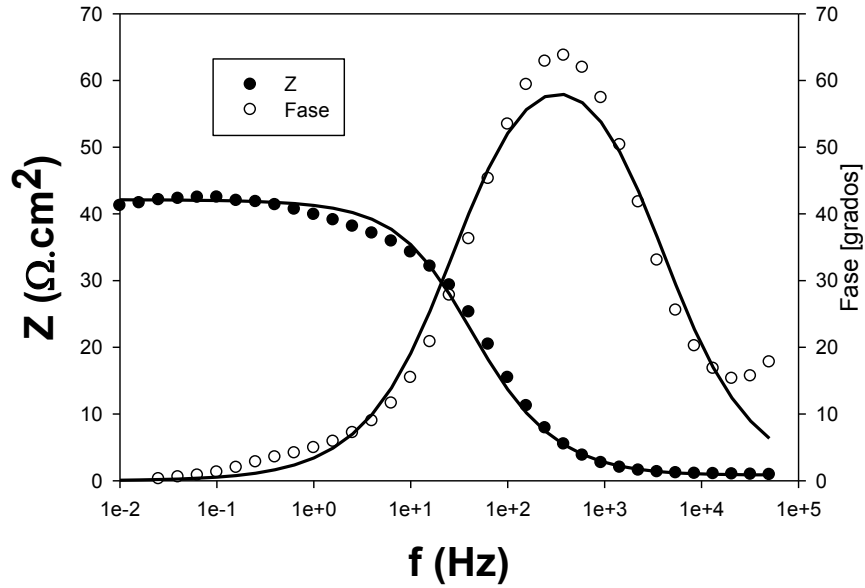


Figura IV.15. (o), (●) Diagrama de Bode para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M. (—) Ajuste de los datos experimentales.

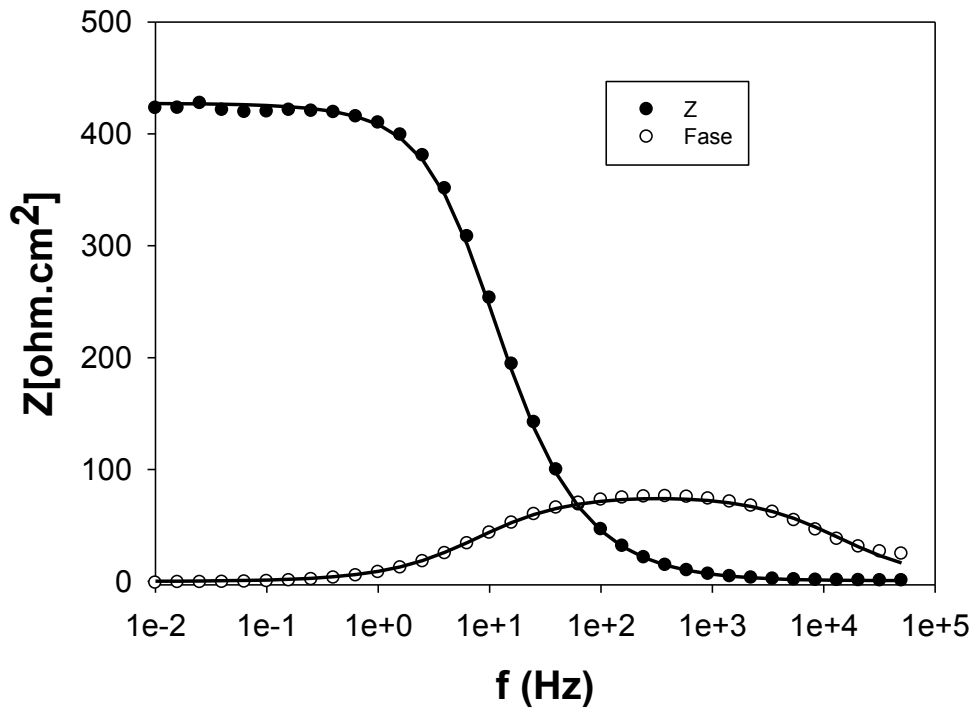


Figura IV.16. (o), (●) Diagrama de Bode para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M con el agregado de 30 μ M de I. (—) Ajuste de los datos experimentales.

Para acero en H₂SO₄ 0,5 y HCl 1,0 M en ausencia y en presencia del inhibidor I se observa que el valor de n , si bien es cercano a la unidad, resulta menor y aumenta al aumentar la concentración del inhibidor. Este resultado indica que la presencia del inhibidor reduce las inhomogeneidades superficiales provocadas por el ataque corrosivo del ácido, formándose una superficie más homogénea al ir aumentando la concentración del inhibidor.

Al igual que en las medidas de pérdida de peso y curvas de polarización potenciodinámicas, las medidas EIS muestran que el desempeño de I como inhibidor de la corrosión del acero en medio ácido es mejor en HCl que en H₂SO₄, observándose que con el primer agregado de inhibidor se obtiene un valor alto de R_p en comparación con el valor medido en la solución corrosiva sin inhibidor adicionado, dando lugar a una eficiencia de inhibición elevada, la que aumenta ligeramente con el incremento de la concentración de I.

IV.2.1.4. Isotermas de adsorción

La medida de las isotermas de adsorción proporciona información básica sobre la interacción entre el inhibidor y la superficie del acero [149].

Se calculan los grados de cubrimiento superficial (θ) (ver Capítulo II, **Ec. II.23**) para diferentes concentraciones de I, II y III en las soluciones de H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M empleando los valores de la eficiencia de inhibición obtenidos a partir de las medidas de curvas de polarización potenciodinámicas (EI%_{CPP}, ver **Tablas IV.5-IV.7**).

Se probaron varios modelos de isotermas de adsorción tales como las isotermas Langmuir, Temkin y Frumkin (ver Capítulo II, *II.3.5. Isotermas de adsorción*) y se encontró que para el inhibidor I-III los gráficos de C/θ vs. C dan líneas rectas con pendientes cercanas a la unidad y con coeficientes de correlación lineal (r^2) mayores que 0,99, como se muestra en las **Figuras IV.17** y **IV.18** y en la **Tabla IV.9**. Los resultados obtenidos indican que la adsorción de los inhibidores en la superficie del acero está adecuadamente descrita por la isoterma de adsorción de Langmuir (**Ec. IV.4**, ver Capítulo II, **Tabla II.1**).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Ec IV. 4}$$

donde K_{ads} es la constante de equilibrio del proceso de adsorción del inhibidor.

La isoterma de Langmuir supone que la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, que las moléculas adsorbidas ocupan solo un sitio y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Sin embargo, las pendientes de las rectas C/θ vs. C muestran una pequeña desviación de la unidad. Los apartamientos del comportamiento esperado se pueden interpretar en base a las posibles interacciones entre las especies adsorbidas sobre la superficie metálica.

K_{ads} puede ser obtenida de la intersección de la recta del gráfico C/θ vs. C con el eje de abscisas y la energía libre de adsorción estándar (ΔG°_{ads}) se puede calcular a partir de la **Ec IV.5** [135], [150]. Los valores calculados para los sistemas estudiados se muestran en la **Tabla IV.9**.

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Ec. IV.5}$$

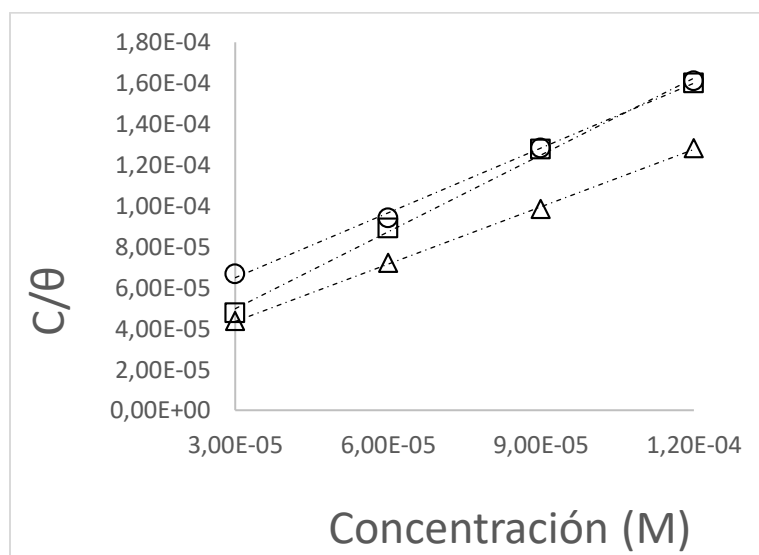


Figura IV.17. Isoterma de adsorción para I, II, III en H_2SO_4 0,5M en acero SAE 1005, a 30 °C (○: I; △: II; □: III).

Los altos valores para la constante K_{ads} son indicativos de una interacción fuerte entre el inhibidor y la superficie del acero en ambos medios corrosivos [149]. En la literatura

está ampliamente aceptado que los valores negativos de ΔG°_{ads} son indicativos de que la adsorción del inhibidor es un proceso espontáneo [91], [92].

Medio corrosivo	Inhibidor	Pendiente	r^2	K_{ads} (l/mol) $\times 10^{-4}$	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	I	1,06	0,998	3,02	-36,1
	II	0,94	0,999	6,54	-38,1
	III	1,25	0,997	8,26	-38,6
HCl 1,0 M	I	1,18	0,999	60,1	-43,7
	II	1,01	0,999	19,7	-40,8
	III	1,11	0,999	17,8	-40,6

Tabla IV.9. Parámetros de adsorción para el acero en H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1M en ausencia y en presencia de I, II y III, a 30 °C.

En general, se considera que valores de ΔG°_{ads} hasta -20 kJ/mol están asociados a un proceso de fisorción, en el cual la adsorción se debe a interacciones electrostáticas entre las moléculas del inhibidor y la superficie del metal, mientras que valores de ΔG°_{ads} cercanos a -40 kJ/mol o inferiores, se asocian a un proceso de quimisorción, en el cual la adsorción ocurre como resultado de compartir o transferir electrones desde las moléculas orgánicas a la superficie metálica para formar un tipo de enlace coordinado [3],[15],[26],[28],[29]. Los valores calculados para los sistemas investigados en esta Tesis (Tabla IV.9) son cercanos a -40 kJ/mol, resultado que indica que el mecanismo de adsorción de los inhibidores I-III en ambos medios ácidos ensayados correspondería a una adsorción de tipo química.

IV.2.1.5. Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión de los metales es de vital importancia, ya que la temperatura tiene una marcada influencia sobre la misma. Por lo tanto, es de esperar que la temperatura influya en las interacciones existentes entre el inhibidor y la superficie a proteger. En procesos industriales tales como el decapado y la limpieza ácida, la temperatura óptima de operación es muy importante [152], [153].

Para el caso de la corrosión en soluciones neutras, la reacción catódica es la reducción del oxígeno. La concentración de este gas disuelto en el medio corrosivo depende

de la temperatura, y un aumento de esta última lleva a una disminución de la concentración, resultando en un aumento del sobrepotencial para la reacción de reducción, con lo cual para este caso la temperatura tendería a disminuir la velocidad de corrosión.

En cambio, en soluciones ácidas el panorama es completamente diferente. En la corrosión en medios ácidos, la principal reacción catódica es la reducción del protón, la velocidad de corrosión aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura debido a que el sobrepotencial para la descarga de hidrógeno disminuye [32], [91], [152]–[154].

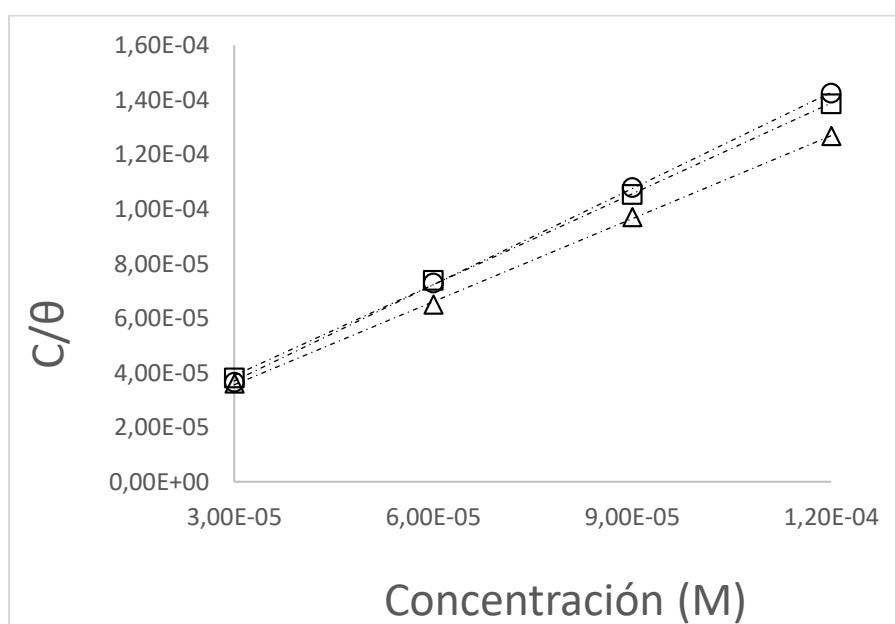


Figura IV.18. Isoterma de adsorción para I, II, III en HCl 1,0 M en acero SAE 1005, a 30 °C (○:I; △:II; □:III)

Con el fin de investigar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento del inhibidor I en los dos medios corrosivos investigados, H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M, se realizaron ensayos de pérdida de peso para el acero en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de I, en el intervalo de temperatura de 30 a 60 °C. Los resultados se ilustran en las **Figuras IV.19-IV.21**

En las **Figuras IV.19** y **IV.20** se muestran los resultados obtenidos para las velocidades de corrosión, en función de la temperatura, para el acero en H₂SO₄ 0,5 M y HCl

1,0 M, respectivamente, en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de I. Como se puede apreciar en las figuras, la velocidad de corrosión del acero en ausencia de I aumenta con el incremento de la temperatura, obteniéndose valores máximos de 7,66 mg/cm²h en H₂SO₄ y 7,84 mg/cm²h en HCl 1,0 M para la mayor temperatura investigada. En presencia del inhibidor, en general se observa que la velocidad de corrosión crece con el aumento de la temperatura, siendo menos marcado el incremento para las mayores concentraciones (90 y 120 μM) de I y significativamente menor para el caso particular de las soluciones de H₂SO₄, obteniéndose un valor de velocidad de corrosión de 0,494 mg/cm²h para la mayor temperatura.

En la **Figura IV.21** se presenta el comportamiento de la eficiencia de inhibición (EI_{pp}%) para cada concentración de I en H₂SO₄ 0,5 M en función de la temperatura. Se observa que para la menor concentración de inhibidor estudiada (30 μM) la EI_{pp}% se mantiene prácticamente constante (ca. 40 %) en todo el intervalo de temperaturas. Para la concentración intermedia de inhibidor (60 μM) se observa una disminución gradual de la eficiencia de inhibición con el aumento de la temperatura, obteniéndose un valor cercano a 50% para la máxima temperatura ensayada. En cambio, para las máximas concentraciones de I (90 y 120 μM) la eficiencia de inhibición se mantiene prácticamente constante (ca. 90 %) en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

En la **Figura IV.22** se presenta el efecto de la temperatura sobre EI_{pp}% para el acero SAE 1005 en HCl 1,0 M, en presencia de las diferentes concentraciones de I evaluadas. El comportamiento observado resulta diferente al analizado anteriormente para H₂SO₄ 0,5 M. La eficiencia de inhibición decrece con el aumento de la temperatura para todas las concentraciones ensayadas, resultando un valor de EI_{pp}% ca. 50 % para la mayor concentración y máxima temperatura investigadas. Es de destacar que las eficiencias de inhibición para las concentraciones 60-120 μM de I son cercanas al 90% en el intervalo de temperatura 30 - 40°C.

El aumento de la velocidad de corrosión con la temperatura y la correspondiente disminución de la eficiencia de inhibición, ocurren debido a una disminución apreciable en la energía de adsorción de moléculas de I sobre la superficie metálica con el aumento de la

temperatura, lo que causa un desplazamiento del equilibrio de adsorción \rightleftharpoons desorción hacia la derecha. A nivel molecular significa que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, favoreciendo así la probabilidad de que escapen de esta superficie. Debido a la desorción, el área no cubierta del metal entra en contacto con el medio ambiente corrosivo, lo que resulta en un aumento de las velocidades de corrosión con el incremento de la temperatura [139], [155].

El conocimiento del efecto de la temperatura sobre el comportamiento del compuesto I como inhibidor del acero en H_2SO_4 y en HCl permite considerar que el mecanismo de adsorción no resulta únicamente de tipo químico, como se dedujo de los resultados obtenidos desde las medidas de las isoterma de adsorción, sino que existe una contribución del tipo fisisorción. Dado que la quimisorción implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Pero, aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

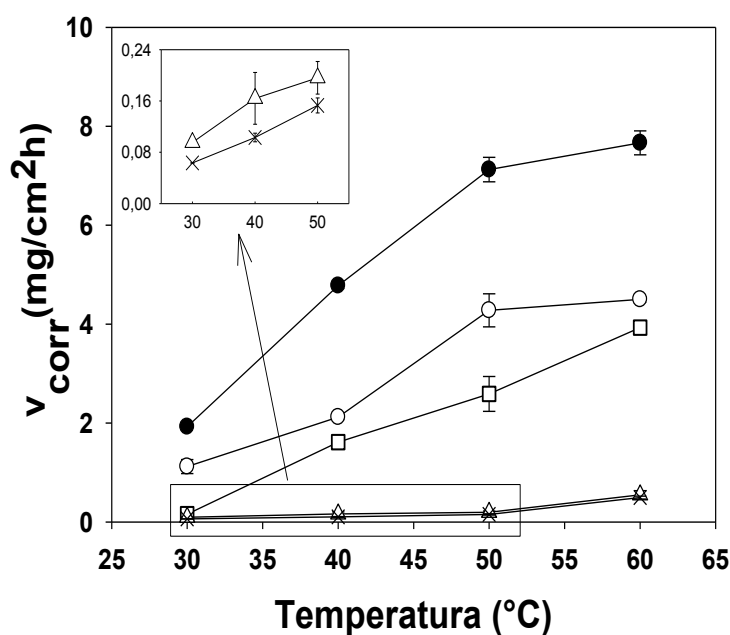


Figura IV.19. Velocidad de corrosión de acero en H_2SO_4 0,5 M, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de I. (●): 0 μ M; (○): 30 μ M; (□): 60 μ M; (△): 90 μ M; (×): 120 μ M.

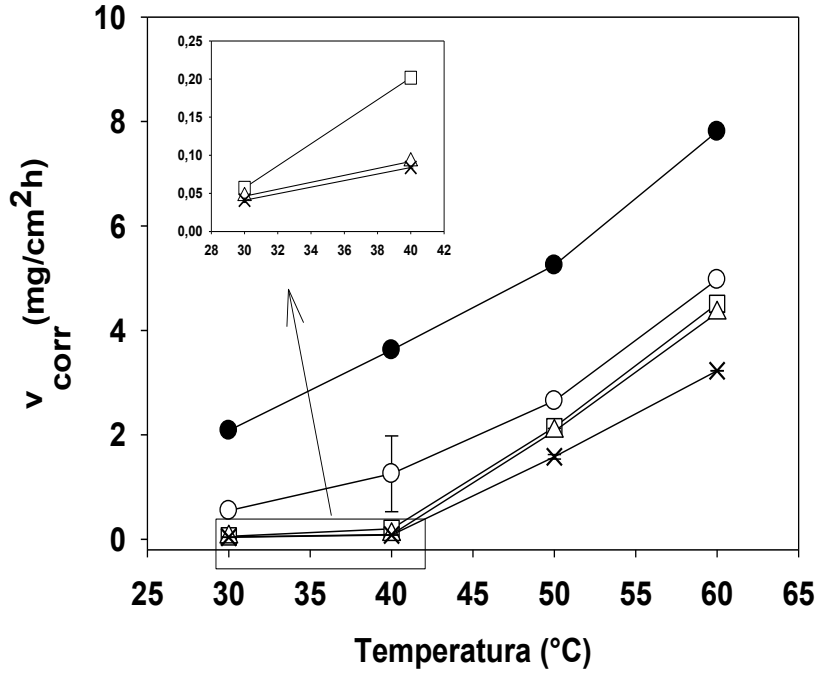


Figura IV.20. Velocidad de corrosión de acero en HCl 1,0 M, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de I. (●): 0μM; (○): 30μM; (□): 60μM; (Δ): 90μM; (X): 120μM

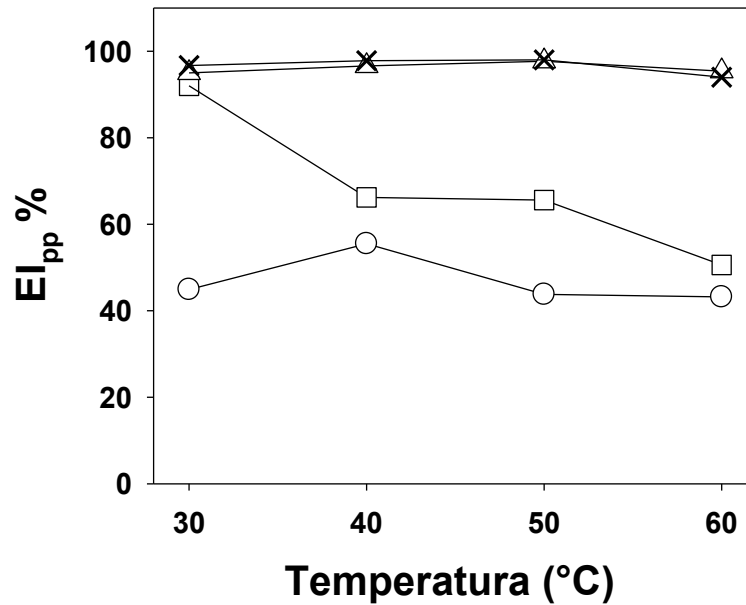


Figura IV.21. Eficiencia de Inhibición de I para el acero en H₂SO₄ 0,5 M en función de la temperatura. (○): 30μM; (□): 60μM; (Δ): 90μM; (X): 120μM.

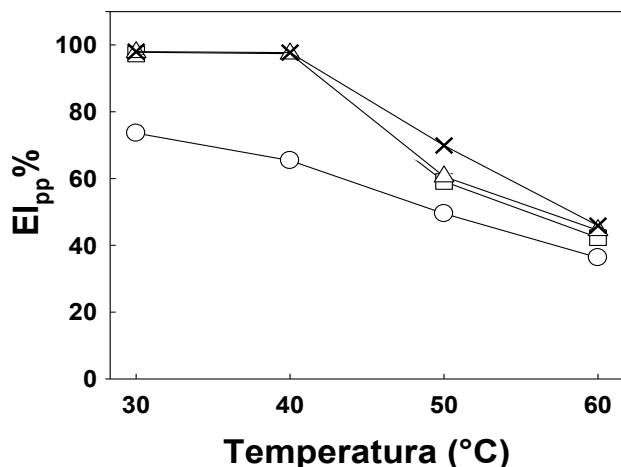


Figura IV.22. Eficiencia de Inhibición de I para el acero en HCl 1,0 M en función de la temperatura. (○): 30μM; (□): 60μM; (Δ): 90μM; (X): 120μM.

Con el objetivo de exponer en forma visual el efecto inhibitor de I, en la **Figura IV.23** se presenta el estado de las soluciones provenientes de las experiencias de pérdida de peso para las muestras de acero expuestas a H₂SO₄ 0,5 M a 60°C, en ausencia y en presencia de las diferentes concentraciones de I, una vez finalizados los ensayos. Se puede observar claramente que la solución que no contiene inhibidor presenta una coloración anaranjada típica de los iones Fe³⁺. En cambio, en las restantes soluciones que contienen diferentes agregados de inhibidor, la coloración no se observa, y al aumentar la concentración de I en el medio corrosivo, disminuye notablemente la cantidad de óxidos de hierro depositados en el fondo de los recipientes.



Figura IV.23. Soluciones de las experiencias de pérdida de peso para las muestras de acero luego de ser expuestas a H₂SO₄ 0,5 M a 60°C, por 24 h, en ausencia y en presencia de las diferentes concentraciones de I. De izquierda a derecha: 0 a 120 μM de I.

En la **Figura IV.24** se presentan las fotografías de dos chapas de acero después su inmersión en H₂SO₄ 0,5 M, a 60°C y por 24 h, en ausencia y en presencia de 120 μM de I.

Como se observa, la chapa de acero que fue expuesta al ácido en ausencia del inhibidor fue notoriamente atacada por la acción corrosiva del ácido, en cambio, la chapa expuesta al medio corrosivo en presencia del inhibidor muestra poca evidencia de corrosión, manteniendo el color metálico característico del acero al carbono.



Figura IV.24. Chapas de acero luego de ser expuestas a H_2SO_4 0,5 M, por 24 h a 60°C , en ausencia (a) y en presencia de $120\ \mu\text{M}$ de I.

IV.3.2. Análisis Superficial

IV.3.2.1. Examinación morfológica superficial. Microscopía de barrido electrónico

La morfología superficial de las muestras de acero sumergidas en solución H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M en ausencia y en presencia de la máxima concentración ensayada ($120\ \mu\text{M}$) del inhibidor I, 24 h a 30°C , se examina usando microscopía de barrido electrónico (SEM).

Los resultados mostrados en las **Figuras IV.23 (a) y IV.24 (a)** revelan que la muestra de acero al carbono presenta una superficie muy rugosa en ausencia del inhibidor, debido al ataque corrosivo por las soluciones ácidas. En cambio, en presencia de I (**Figuras IV.23 (b) y IV.24 (b)**) se observa una reducción drástica de la rugosidad de la superficie. Esta observación demuestra claramente que I exhibe un buen efecto de inhibición de la corrosión ácida, suprimiendo el proceso de corrosión al formar una película molecular sobre la superficie de acero, que disminuye la interacción entre el metal y la solución agresiva. El ataque fue relativamente uniforme con una ligera evidencia de corrosión selectiva.

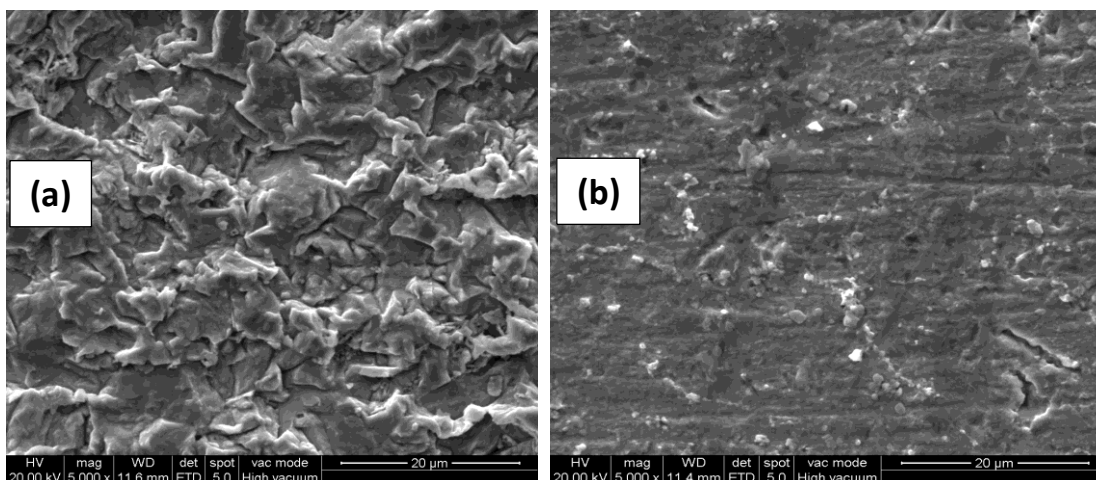


Figura IV.23. Imágenes SEM para: (a) acero al carbono después de 24 h de inmersión en H_2SO_4 0,5 M y (b) acero al carbono después de 24 h de inmersión en H_2SO_4 0,5 M conteniendo $120 \mu\text{M}$ de I.

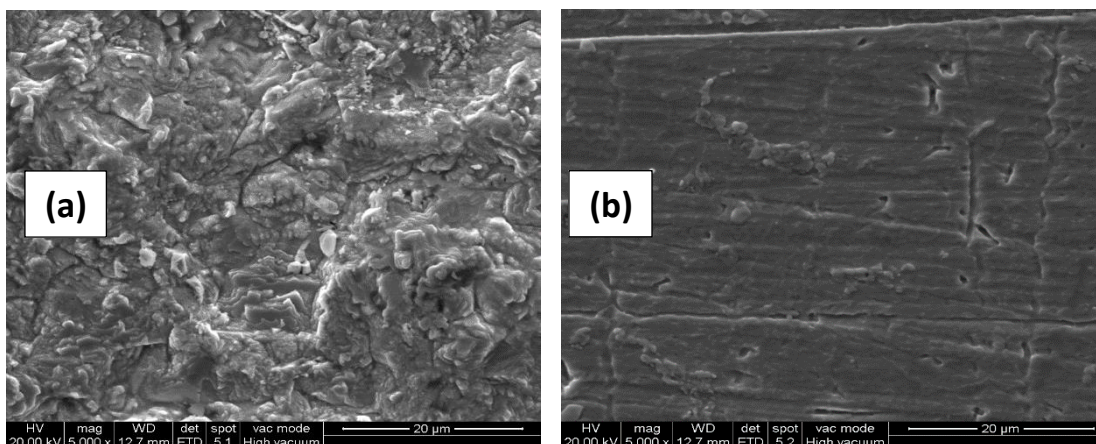


Figura IV.24. Imágenes SEM para: (a) acero al carbono después de 24 h de inmersión en HCl 1,0 M y (b) acero al carbono después de 24 h de inmersión en HCl 1,0 M conteniendo $120 \mu\text{M}$ de I.

IV.3.2.2. Medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

En una primera instancia se realizaron las medidas de XPS con el objetivo de poder determinar la presencia de I sobre la superficie del acero. Se analizaron las muestras después de sumergidas en los medios corrosivos tanto en ausencia como en presencia de I, para ambos ácidos ensayados. Específicamente se indagaron las señales correspondientes a C 1s, O 1s, N 1s y S 2p, que son los elementos componentes de las moléculas de I. En principio, se observa que las cantidades relativas de C y S son mayores en las muestras de

acero tratadas con el inhibidor que en las inmersas en el medio corrosivo en ausencia del inhibidor. Este resultado indica la posible presencia de I sobre la superficie del acero. En la **Tabla IV.10** se muestran los resultados

Elementos	Acero SAE 1005 en H ₂ SO ₄ 0,5 M		Acero SAE 1005 en HCl 1,0 M	
	Sin I [% relativos]*	Con I [% relativos]	Sin I [% relativos]	Con I [% relativos]
C 1s	28,2	35,4	25,5	43,9
N 1s	1,93	2,20	3,20	1,70
O 1s	44,6	42,2	46,7	38,4
S 2p	0,90	2,20	1,10	1,53

Tabla IV.10. Porcentajes de elementos determinados por XPS sobre la superficie del acero SAE 1005 expuesta en H₂SO₄ 0,5 M o HCl 1,0 M, en ausencia y en presencia de I, por 24 h a 30°C. * Los % son relativos a la suma de las áreas del espectro de exploración.

A primera vista de la **Tabla IV.10** se puede apreciar que el mejor indicador de la presencia de I es el cambio en la cantidad relativa de S, pues las demás señales pueden deberse a la presencia de material ajeno al sistema bajo estudio. Esto es debido a la sensibilidad superficial de la técnica XPS. La presencia de N sobre las chapas de acero en ausencia de I, genera un inconveniente para racionalizar las medidas obtenidas, dado que resulta difícil encontrar una explicación para el origen de esta señal, con las medidas realizadas hasta el momento. La explicación más aceptable con respecto a esta problemática sugiere que durante el acondicionamiento previo de las muestras metálicas ocurrió una contaminación de la superficie de las mismas. Para poder resolver esta situación hay que realizar más experimentos, extremando las medidas en la preparación y manipulación de las muestras, con el fin de obtener una representación estadística de la composición química de la superficie. En el **Anexo I**, se presentan los resultados del ajuste realizado para las señales de C 1s, S 2p, O 1s, y N 1s, para las muestras de acero expuestas a H₂SO₄ 0,5 M o HCl 1,0 M, en presencia de 120 µM de I, a 30 °C.

IV.3.2.3. Medidas de microscopía de fuerza atómica

Las medidas de AFM se pueden utilizar como una herramienta poderosa para estudiar la influencia de los inhibidores sobre la superficie metálica y evaluar el progreso de la corrosión en la interfase metal/solución, a nivel de la microestructura superficial.

En las **Figuras IV.25** y **IV.26** se presentan las imágenes en tres dimensiones (3D) obtenidas por AFM para la superficie del acero al carbono luego de haber sido expuestos a los medios agresivos H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M, sin y con $120 \mu\text{M}$ de **I**, por 24 h a 30°C .

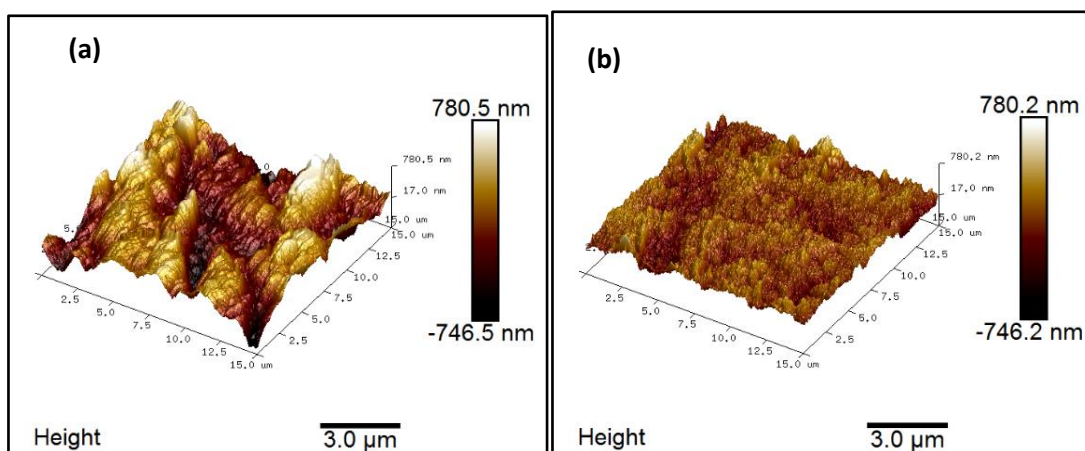


Figura IV.25. Imágenes AFM para: **(a)** acero al carbono después de 24 h de inmersión en H_2SO_4 0,5 M y **(b)** acero al carbono después de 24 h de inmersión en H_2SO_4 0,5 M conteniendo $120 \mu\text{M}$ de **I**.

En las **Figuras IV.25 (a)** y **IV.26 (a)** se muestra la superficie del acero inmerso en H_2SO_4 0,5 M o HCl 1,0 M sin inhibidor, evidenciando el ataque agresivo de los ácidos. Las **Figuras IV.25 (b)** y **IV.26 (b)** ilustran las microestructuras de la superficie de acero después de haber sido inmerso en H_2SO_4 0,5 M o HCl 1,0 M, en presencia de **I**. Se observa que el ataque corrosivo es significativamente menor cuando el medio agresivo contiene el inhibidor. Este resultado muestra claramente el efecto inhibitor de **I** sobre la corrosión del acero en los medios ensayados.

En la **Tabla IV.11** se presentan distintos valores de rugosidad obtenidos desde las medidas de AFM, basados en la profundidad de la rugosidad: la rugosidad media cuadrática (R_q), la rugosidad media aritmética (R_a) y la rugosidad máxima (R_{max}) (*ver* Capítulo II, II.2.3. *Microscopía de fuerza atómica*).

Rugosidad	Acero/ H ₂ SO ₄ 0,5 M	Acero/ H ₂ SO ₄ 0,5 M + I	Acero/ HCl 1,0 M	Acero/ HCl 1,0 M + I
Rq*	308	113	301	103
Ra#	245	90	240	78
Rmax&	2066	937	1844	1255

Tabla IV.11. Valores de rugosidad superficial para muestras de acero SAE 1005 expuestas por 24 h a H₂SO₄ 0,5 M o HCl 1,0 M, en ausencia y en presencia de 120 μM de I, a 30 °C.

Los menores valores de los parámetros de rugosidad correspondientes a las muestras expuestas a los medios corrosivos en la presencia de inhibidor al compararlos con los resultantes para los experimentos realizados sin inhibidor se atribuyen a la formación de una película protectora de moléculas de inhibidor.

El ataque fue relativamente uniforme con una ligera evidencia de corrosión selectiva en HCl como se observa en los valores para Rmax (ver Tabla IV.11).

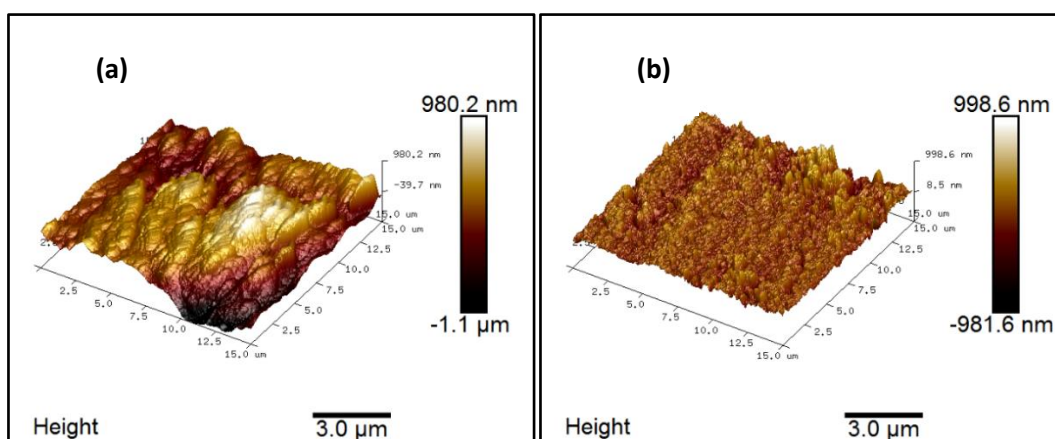


Figura IV.26. Imágenes AFM para: **(a)** acero al carbono después de 2h de inmersión en HCl 1,0 M y **(b)** acero al carbono después de 24 h de inmersión en HCl 1,0 M conteniendo 120 μM de I.

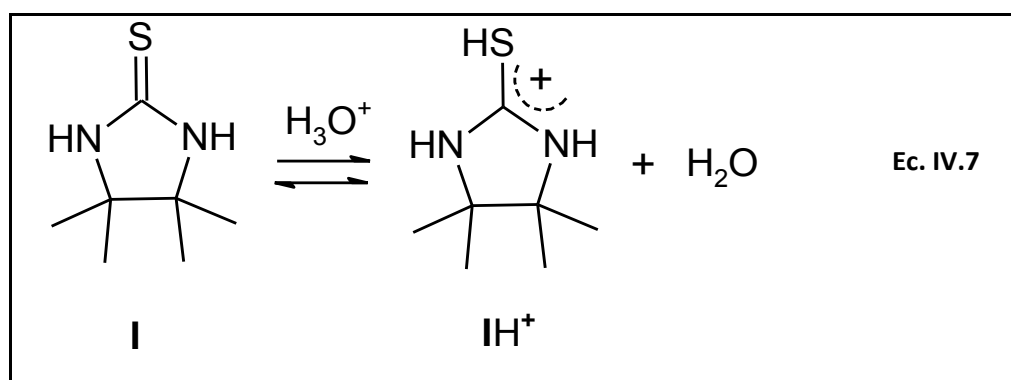
IV.3.3. Explicación para el proceso de inhibición

El mecanismo de la inhibición se puede entender en términos de la adsorción del inhibidor en la interfase acero/solución. La adsorción del inhibidor está relacionada con su

estructura química, la naturaleza y la carga en la superficie del metal y la composición del medio corrosivo.

De acuerdo con su estructura química, los compuestos **I-III** (ver Capítulo III, **Figuras III.1-III.3**) presentan varios sitios activos posibles para el proceso de adsorción. En consecuencia, para explicar la adsorción de los inhibidores sobre la superficie del acero se proponen los siguientes probables caminos:

i) En solución ácida, una fracción de moléculas de **I-III** puede encontrarse protonada como se indica en la **Ec. IV.7**, para el compuesto **I**. La protonación tendría lugar en el átomo de S de la fracción estructural imidazolidina-2-tiona [156]–[158]. Es conocido que la posición de equilibrio entre tioamidas cíclicas y la forma tautomérica del imidotiol está desplazada hacia la tioamida [111], [159]. Así, en soluciones acuosas ácidas, los cationes protonados (IH^+) coexisten con moléculas neutras (**I**). Teniendo en cuenta que el potencial de carga cero (E_{pzc}) para el acero en 0,5 M H_2SO_4 es -550 mV vs. ecs [122], [160] y el valor medido para E_{corr} en esta Tesis resulta -489 mV y -539mV vs. ecs para H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M, respectivamente, la carga superficial del acero es positiva. De esta manera, los aniones Cl^- y $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4\text{H}^-$ pueden adsorberse específicamente, lo que lleva a crear un exceso de carga negativa en la superficie del metal y favorecer aún más la adsorción de las especies catiónicas de los compuestos estudiados[161].



ii) Los inhibidores se pueden adsorber en la superficie metálica a través de un mecanismo químico, que implica enlaces de coordinación entre los pares de electrones no compartidos de los heteroátomos N, O y el átomo de S exocíclico y las orbitales *d* vacantes de los átomos de Fe. Del mismo modo, los electrones π en los grupos fenilos aromáticos del inhibidor pueden conducir a adsorción a través de una interacción donador-aceptor. Desde el punto de vista de la estructura química de los compuestos ensayados y en relación con el efecto estérico que pueden causar los N-sustituyentes en la porción estructural imidazolina, podría suponerse la facilidad de adsorción: **I > II > III**.

iii) Los inhibidores contienen un grupo tiocarbonilo ($>C=S$), que representa un grupo de ligandos conocido [127]. Por lo tanto, los compuestos ensayados **I-III** pueden combinarse con iones Fe^{2+} recién generados sobre la superficie del acero formando complejos metálicos inhibidores (**Ecs. IV.10, IV.11**). Estos complejos en la superficie del acero pueden actuar como una barrera de bloqueo para la disolución adicional de hierro.



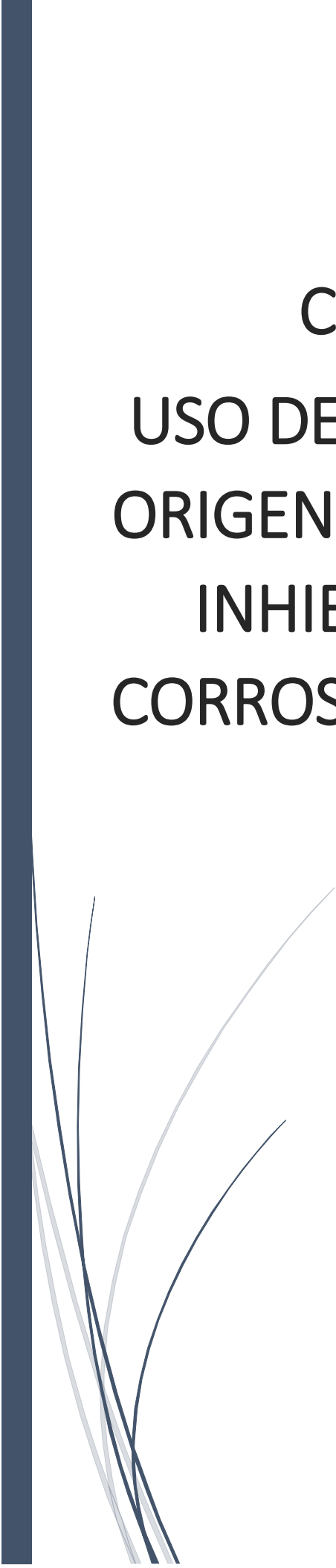
iv) Teniendo en cuenta las etapas del mecanismo de reducción del H_2 (mecanismo de Volmer) [162]–[164], el inhibidor protonado (**I-IIIH⁺**) puede adsorberse y competir con los iones hidrógeno por los sitios catódicos disponibles y por lo tanto impedir el desprendimiento de hidrógeno.

IV.4. Conclusiones del capítulo

- ❖ Sin lugar a dudas, los compuestos bicíclicos **I, II y III** actúan como inhibidores de la corrosión, aún en bajas concentraciones. La eficiencia de inhibición aumenta al aumentar la concentración del inhibidor. Los compuestos **I y II** presentan similar eficiencia de inhibición de la corrosión (*ca.* 93%) dentro del error experimental de las determinaciones, mientras

que para **III** la capacidad inhibidora es menor (*ca.* 80%), para las mayores concentraciones de inhibidor ensayadas (90-120 μM).

- ❖ **I**, **II** y **III** no modifican la cinética de las reacciones catódicas y anódicas. La densidad de corriente de corrosión disminuye al aumentar la concentración del inhibidor. Una vez que el compuesto inhibidor es adsorbido en la interfase metal/solución, bloquea los sitios activos y la superficie del metal disponible para las reacciones electroquímicas que intervienen en el proceso de corrosión es menor, mientras que el mecanismo de las reacciones no es afectado.
- ❖ El acero inmerso en el medio corrosivo en ausencia del **I** exhibe una superficie muy rugosa, mientras que en presencia del inhibidor la rugosidad superficial se reduce. El ataque es relativamente uniforme con leve evidencia de corrosión selectiva.
- ❖ Pueden considerarse diferentes mecanismos para la adsorción de los inhibidores. Los mecanismos propuestos pueden actuar individual o simultáneamente. Las siguientes alternativas son posibles: atracción electrostática entre los aniones (Cl^- o SO_4^{2-}) adsorbidos específicamente en la interfase metal/solución y moléculas del inhibidor protonadas (**I-III**- H^+); compartición de electrones entre los heteroátomos (N, S, O) del inhibidor y Fe; interacciones donador-aceptor entre electrones- π de los anillos aromáticos y las orbitales-d vacantes del Fe; y adsorción de complejos de tipo $[\text{I-III-Fe}]^{2+}$ formados por combinación del inhibidor a través del grupo tiocarbonilo ($>\text{C}=\text{S}$) con los iones Fe^{2+} generados en la superficie del metal.

A thick, dark blue vertical bar runs along the left edge of the page. From the bottom of this bar, several thin, light blue lines curve upwards and outwards, resembling stylized grass or reeds.

CAPÍTULO V

USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES

CAPÍTULO V. USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES

V.I. Introducción

Como se ha presentado en los Capítulos I y IV de esta Tesis doctoral, los problemas de la corrosión son frecuentes en la industria química, petrolífera, naval, de construcción civil, en los medios de transporte, los sistemas de comunicación, etc. Por esta razón los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados en el control y prevención de la corrosión. Si bien resulta casi imposible evitar, es posible controlarla. Para evitar el daño por corrosión de superficies metálicas, esta necesita ser inhibida por el uso de una solución efectiva. Entre los diferentes métodos de prevención y control, el uso de inhibidores de corrosión es ampliamente generalizado, por ser uno de los más rentables y prácticos. El empleo de un inhibidor adecuado puede permitir el uso de acero al carbono de menor grado, lo cual reduce significativamente los costos de capital de un proyecto en comparación con el uso de aleaciones de alto grado en el mismo proyecto. Sin embargo, cada inhibidor de corrosión es eficaz sólo para un material metálico en particular en un entorno determinado. Los cambios menores en la composición de la solución o de la aleación pueden afectar significativamente la eficacia de la inhibición. La comunidad científica y la industria no entienden completamente el mecanismo o el papel de los inhibidores y es difícil, a veces imposible, predecir si un compuesto particular funcionará o no [165]. En general, la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan demasiado tóxicos, costosos y dañinos para el medio ambiente y el ser humano. Esta situación ha creado la necesidad de encontrar inhibidores de corrosión que sean ambientalmente benignos y de bajo costo.

Parte V.I. Quitosano como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M

V.I.1. Introducción

Como se mencionó anteriormente (ver Capítulo IV, sección IV.1. Introducción), el uso de compuestos orgánicos para inhibir la corrosión del acero al carbono en medios ácidos está bien establecido con relativamente buena eficacia [166]–[170]. Desafortunadamente, la mayoría de los inhibidores orgánicos son tóxicos, costosos, no son biodegradables y no son ecológicamente benignos. Debido al aumento de la conciencia ambiental y al efecto adverso de algunos productos químicos, en los últimos tiempos los estudios de investigación se han orientado hacia el desarrollo de inhibidores de la corrosión que sean ambientalmente aceptables, baratos, no tóxicos y biodegradables.

Los polímeros de origen natural alcanzan a satisfacer fácilmente estos requisitos y se ha demostrado que algunos de ellos funcionan como eficientes inhibidores de la corrosión de metales en diferentes ambientes agresivos. Se ha reportado que la carboximetilcelulosa (CMC) actúa como un eficaz inhibidor de la corrosión para aceros al carbono en H_2SO_4 , aceros de baja aleación y cadmio en soluciones de HCl [171]–[173]; la goma arábiga, como inhibidor de la corrosión del acero de baja aleación y aluminio en solución de H_2SO_4 [174] y del aluminio en solución de NaOH [175]; la goma Guar, para inhibir la corrosión de acero al carbono en H_2SO_4 [176]; el almidón de tapioca, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio AA6061 en agua de mar [177] como también para la inhibición de la corrosión de acero de baja aleación en solución H_2SO_4 [178]. También se ha informado el efecto inhibidor de los exudados gomosos de *Acacia variedad seyal* sobre la corrosión del acero al carbono en agua potable [16],[179], y de *Raphiahookeri* y *Pachlobusedulis* para la inhibición de la corrosión de acero al carbono y de aluminio en medio ácido [180], [181].

El quitosano es el producto de la desacetilación total o parcial de la quitina, y es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Existe en la naturaleza en

algunos hongos, pero en menor proporción que la quitina, motivo por el cual resulta necesario someterla a un proceso de desacetilación para obtener el quitosano [182]. A pesar de la amplia distribución de la quitina en la naturaleza, la principal fuente comercial la constituyen los desechos de crustáceos y moluscos provenientes principalmente de las industrias de enlatado de estos alimentos [183], [184]. Debido a que el quitosano es biocompatible, biodegradable y es un material casi no tóxico, se ha utilizado ampliamente en el campo farmacéutico como vehículo para la administración de fármacos y como material biomédico [185]. Por otra parte, el quitosano presenta diferentes clases de actividad biológica. Muestra de tal actividad son la acción inmunológica, antibacteriana, para cicatrización de heridas. También se ha propuesto para aplicaciones de ingeniería de tejidos [185]. Además de sus aplicaciones en medicina, el quitosano se utiliza en cosmética, textil, papel, alimentos y muchas otras ramas industriales [186].

El quitosano presenta en su estructura molecular (**Figura V.I. 1**) grupos amino e hidroxilo, que ofrecen la posibilidad de interactuar con una superficie metálica, y por lo tanto se considera que podría actuar como inhibidor de la corrosión. Si bien el quitosano sin modificar ha sido empleado como inhibidor verde de la corrosión para el Cu en HCl 0,5 M [187], a nuestro buen saber y entender no se ha informado la utilización de quitosano no modificado como inhibidor de la corrosión del acero en medio ácido, aunque hay algunos reportes de sus derivados. Por ejemplo, el quitosano acetil tiourea se ha utilizado como inhibidor de la corrosión acero de baja aleación en H₂SO₄ 0,5 M [188]. También se ha informado sobre el empleo de carboximetilquitosano (un polímero de origen natural) como un inhibidor amigable con el medio ambiente para el acero de baja aleación en HCl [189] y quitosano-crotonaldehído como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en solución aireada de NaCl al 3% [190].

El objetivo del presente capítulo es evaluar la capacidad del quitosano sin modificar como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en HCl, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 70 °C. Se utilizan técnicas gravimétricas (pérdida de peso) y electroquímicas (Impedancia Electroquímica y Curvas de polarización potenciodinámica).

CAPÍTULO V.USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES

Para observar los cambios morfológicos de la superficie del acero en ausencia y en presencia de quitosano se emplea microscopía electrónica de barrido (SEM).

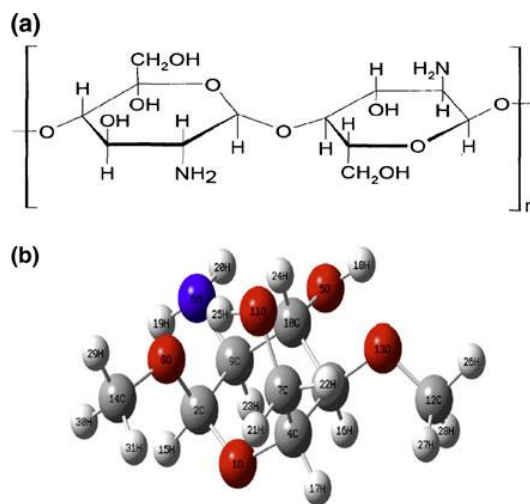


Figura V.I.1. (a) Estructura química del quitosano. **(b)** Estructura química optimizada

V.I.2. Resultados y discusión

V.I.2.1. Pérdida de peso, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición

En los experimentos por pérdida de peso se mide la pérdida de masa del metal de área conocida expuesto al medio corrosivo durante un periodo de tiempo predeterminado (ver Capítulo II, *II.3.4. Ensayos de pérdida de peso*).

En las **Figuras V.I.2 y V.I.3** se muestran los resultados experimentales obtenidos para el comportamiento corrosivo del acero en HCl 0,1M sin y con diferentes concentraciones de quitosano (C). En las **Figuras V.I.2(a) y V.I.2(b)** se muestran los gráficos de pérdida de peso y v_{corr} (ver Capítulo II, **Ec. II.20**) en función de C para las diferentes temperaturas investigadas, respectivamente. Los gráficos muestran que la pérdida de peso y consecuentemente la v_{corr} disminuyen cuando en el medio corrosivo está presente el polímero al compararlos con los resultados obtenidos para la solución control o blanco. Estos resultados indican que el quitosano actúa como un inhibidor de la corrosión aislando

a la superficie del metal del ataque del medio agresivo. Además, las **Figuras V.I.2(a) y V.I.2(b)** muestran que la pérdida de peso y la v_{corr} del acero en ausencia y en presencia del inhibidor aumentan con el aumento de la temperatura. La disminución en la pérdida de peso y en la v_{corr} de las muestras metálicas en presencia de quitosano está relacionada con la concentración del inhibidor, ambas disminuyen marcadamente para la mínima concentración de quitosano empleada ($0,4 \mu\text{M}$) y se observa que para mayores concentraciones la disminución es más suave. La disminución en la v_{corr} en presencia del inhibidor resulta en un correspondiente aumento en la eficiencia de inhibición.

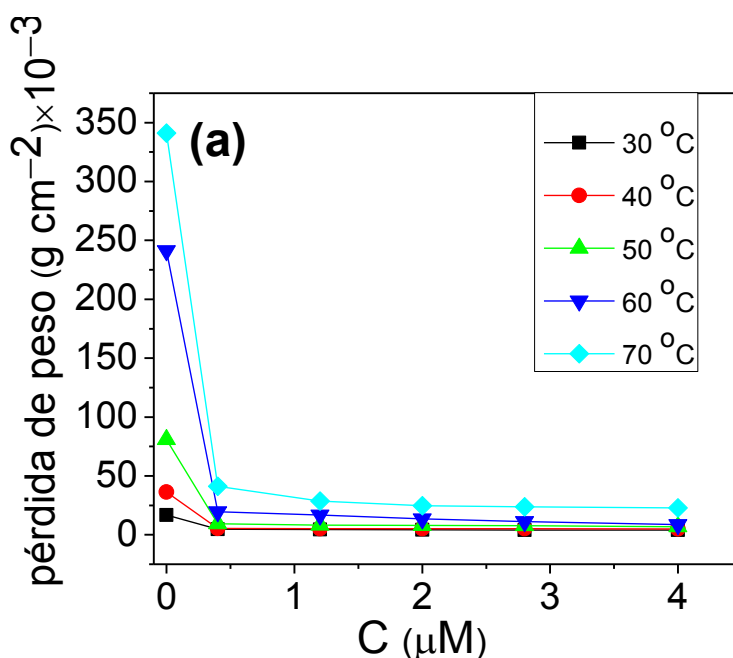


Figura V.I.2. (a) Pérdida de peso vs. concentración de inhibidor (C), después de 5 h de inmersión a diferentes temperaturas.

La **Figura V.I.3** muestra el gráfico de la $E_{\text{Ipp}}\%$ (ver Capítulo II, **Ec. II.21**) vs. C, para las diferentes temperaturas investigadas. Se observa que la $E_{\text{Ipp}}\%$ aumenta ligeramente con la concentración de inhibidor. Este resultado indica que el polímero actúa como un inhibidor efectivo aún en bajas concentraciones en el medio agresivo.

En la **Figura V.I.4** se observa que la $E_{\text{Ipp}}\%$ aumenta con el aumento de la temperatura y alcanza el valor máximo 96%, a 60 °C, mientras que a 70 °C disminuye a 93% para la mayor concentración de quitosano investigada ($4,0 \mu\text{M}$). La disminución en la $E_{\text{Ipp}}\%$ a la mayor

temperatura podría sugerir un posible desplazamiento del equilibrio adsorción \rightleftharpoons desorción hacia la desorción del inhibidor adsorbido.

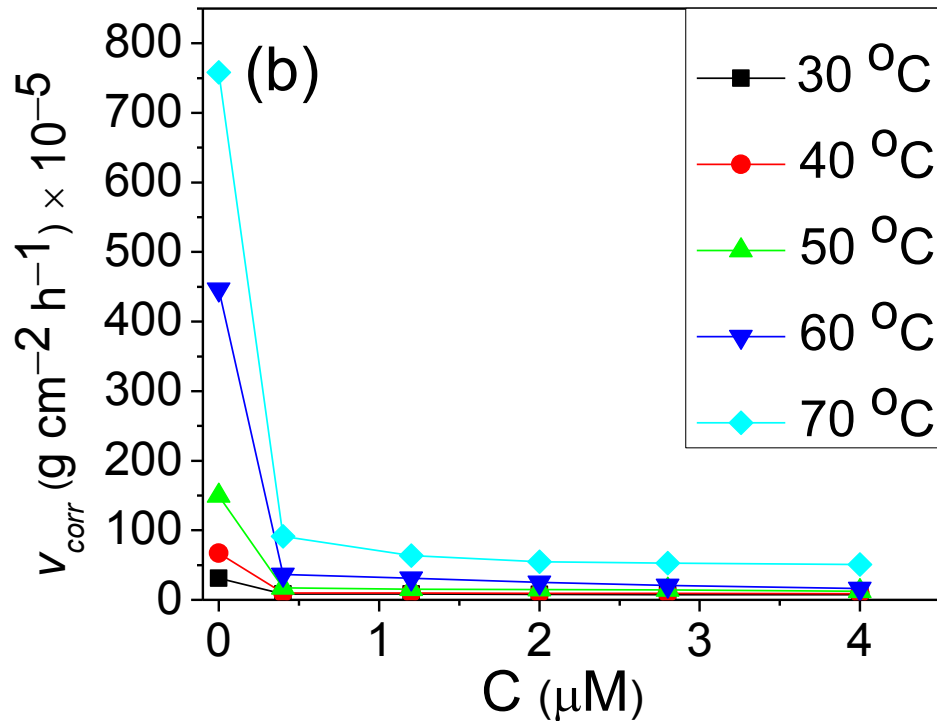


Figura V.I.2. (b) Velocidad de corrosión (v_{corr}) vs. concentración de inhibidor (C), después de 5 h de inmersión a diferentes temperaturas

Sin embargo, la mayor agitación de la solución causada por el desprendimiento de gas hidrógeno y la mayor rugosidad del metal como resultado de la mayor corrosión a temperatura más elevada pueden también disminuir la capacidad del inhibidor para quedar adsorbido sobre la superficie del metal [191].

La inhibición de la corrosión comienza con el desplazamiento de las moléculas de agua adsorbidas causado por las moléculas del inhibidor que conduce finalmente a la adsorción específica del inhibidor sobre la superficie del metal [132]. El quitosano contiene en su composición los heteroátomos O y N. La adsorción del quitosano a través de estos heteroátomos sobre la superficie del acero formaría una barrera para la transferencia de carga y de masa y así dificultaría el ataque del metal por los agentes corrosivos presentes en la solución.

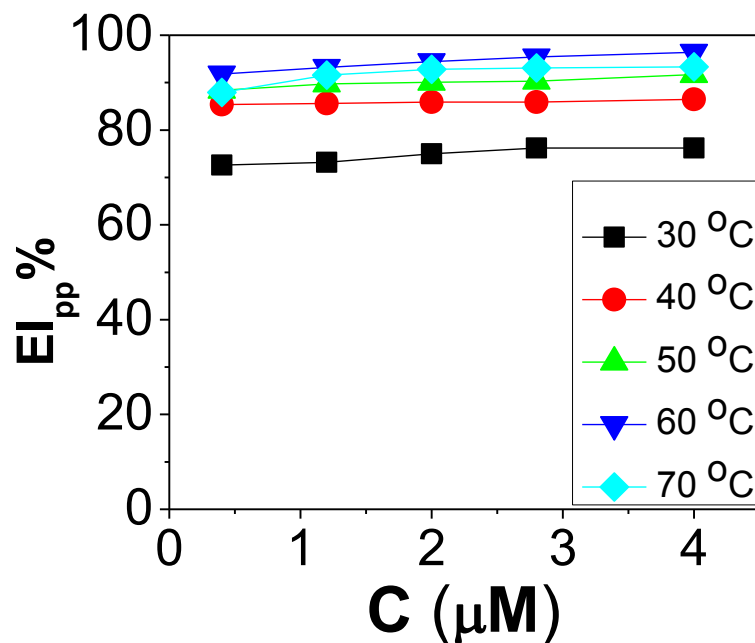


Figura V.I.3. Gráfico de la eficiencia de inhibición (EI_{pp}%) vs. concentración de inhibidor C, a diferentes temperaturas.

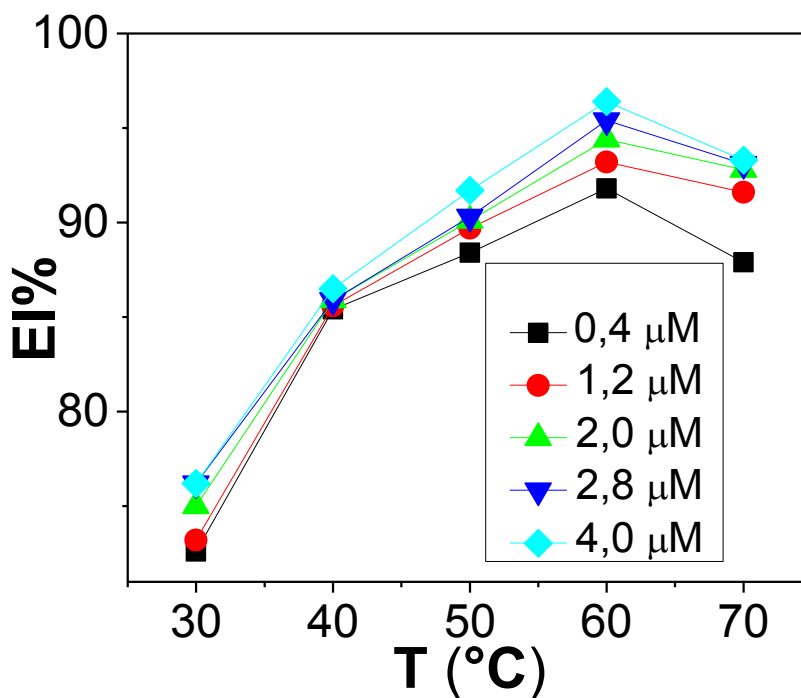


Figura V.I.4. Gráfico de la eficiencia de inhibición (EI_{pp}%) vs. temperatura (T) para diferentes concentraciones de inhibidor.

V.I.2.2. Medidas de polarización potenciodinámica

La cinética de las reacciones anódica y catódica del proceso de corrosión del acero en HCl 0,1 M en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de quitosano se investigó empleando medidas de polarización potenciodinámica. En la **Figura V.I.5** se presentan curvas de polarización típicas. Se observa que el acero exhibe disolución activa sin transición a pasivación en el intervalo de potencial investigado en todos los medios estudiados, como es de esperar para soluciones de acidez elevada. Los pequeños corrimientos de E_{corr} pueden ser el resultado de la competencia entre las reacciones anódica y catódica inhibidas y de la condición de la superficie metálica [192]. La disminución de las intensidades de corrientes anódica y catódica indica que la adición de quitosano al medio agresivo dificulta el ataque de la solución ácida corrosiva sobre la superficie del metal. Los valores para la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p), pendiente de Tafel catódica (b_c) y anódica (b_a) y eficiencia de inhibición (E_{Icp}) se presentan en la **Tabla V.1**. Los valores para R_p , b_c y b_a se determinan directamente en la región no-tafeliana de bajo sobrepotencial por ajuste de curvas [2], [74]. Los resultados muestran que la presencia del inhibidor causa una disminución (ca. 35%) en el valor para b_a (valor promedio para $b_a = 106 \pm ca. 4\% mVdec^{-1}$, en presencia del inhibidor), mientras que prácticamente no modifica el correspondiente para b_c (valor promedio para $b_c = 116 \pm ca. 3\% mVdec^{-1}$, en ausencia y en presencia del inhibidor). El efecto de la concentración de inhibidor sobre estos parámetros cinéticos es prácticamente despreciable. Estos resultados indicarían un cambio en el mecanismo del proceso de disolución en presencia del inhibidor. La disminución en j_{corr} en presencia de quitosano en el medio agresivo se asocia a los desplazamientos de ambas ramas de Tafel de la curva de polarización hacia menores valores de la densidad de corriente, comportamiento que indica inhibición de las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y de la disolución del metal. Por lo tanto, el quitosano puede clasificarse como un inhibidor de tipo mixto.

Los valores para R_p en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de quitosano mostrados en la **Tabla V.I.1**, se calculan (ver Capítulo II, **Ec.II.4**) de las curvas corriente-potencial en el intervalo de potencial $E_{corr} \pm 20$ mV. Se observa que R_p resulta

mayor en presencia de quitosano que en ausencia. No existe un efecto apreciable de la concentración de quitosano sobre R_p . Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos en los experimentos de pérdida de peso (ver sección V.1.2.1. *Pérdida de peso, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición*). La $El_{CPP}\%$ se calcula usando la Ec. II.5 (ver Capítulo II).

Tal como se observó en los ensayos por pérdida de peso, el cambio (ca. 6%) en la $El_{CPP}\%$ con la concentración de quitosano (0,4 – 4 μM) es prácticamente despreciable. Los valores para la $El_{CPP}\%$ obtenidos por el método de polarización son menores (ca. 30%) que los obtenidos por pérdida de peso. Este fenómeno puede atribuirse a que en las medidas de polarización el tiempo fue insuficiente para que el inhibidor se adsorba sobre la superficie del acero.

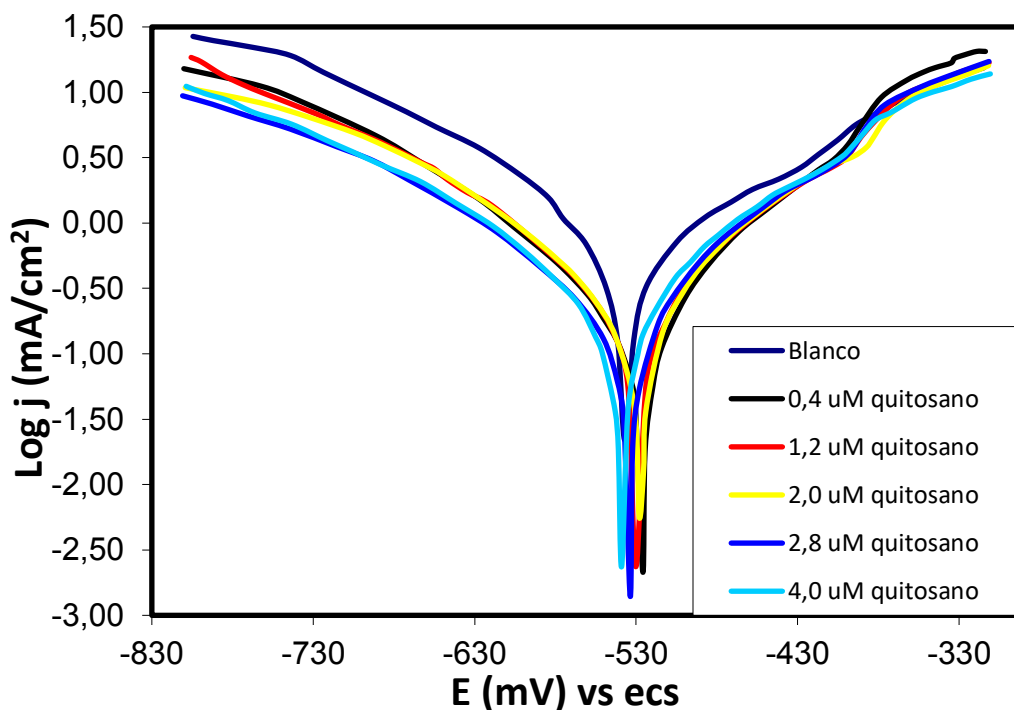


Figura V.1.5. Curvas de polarización potenciodinámica para acero al carbono en HCl 0,1M en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de quitosano, después de 1h de inmersión, a $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$.

El efecto inhibitor de los compuestos orgánicos puede clasificarse en tres categorías: bloqueo geométrico causado por las especies adsorbidas que disminuyen el

área superficial del metal en corrosión, bloqueo de los sitios activos por las especies adsorbidas y efecto electrocatalítico del inhibidor o sus productos de reacción [133], [170], que son el resultado de cambios en la energía de activación promedio de las reacciones anódica y catódica del proceso corrosivo.

De acuerdo a Cao [133], si el desplazamiento de E_{corr} causado por la adición del inhibidor es despreciable, el origen de la inhibición es probablemente el bloqueo geométrico.

Concentración de quitosano (μM)	E_{corr} (mV/ecs)	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c (mV dec $^{-1}$)	b_a (mV dec $^{-1}$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$EI_{CPP}\%$
Blanco	-540	594	-118	162	40	-
0,4	-529	205	-114	103	117	65,5
1,2	-530	199	-115	108	108	66,5
2,0	-530	214	-115	103	102	63,9
2,8	-535	185	-117	110	127	68,9
4,0	-538	190	-120	107	120	68,0

Tabla V.I.1. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámica para acero al carbono en solución de HCl 0,1M en ausencia y en presencia de quitosano, después de 1h de inmersión a (30 ± 1) °C.

V.I.2.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica

Los experimentos de EIS se utilizan como herramienta complementaria e independiente para determinar las velocidades de corrosión de manera rápida y precisa. Las medidas EIS permiten indagar sobre las características y cinética del proceso electroquímico que ocurre en la interfase acero al carbono en HCl 0,1 M y cómo éste es modificado en presencia de quitosano. La **Figura V.I.6** muestra los espectros de impedancia (gráficos de Nyquist) medidos para el acero en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de quitosano.

En el intervalo de frecuencias estudiado para la solución en ausencia de inhibidor (blanco) los gráficos de Nyquist típicos muestran un único semicírculo capacitivo aplanado.

Sin embargo, en presencia de quitosano, los diagramas de Nyquist se caracterizan por un gran semicírculo capacitivo a frecuencias altas y medias, y un semicírculo inductivo a baja frecuencia. El semicírculo capacitivo refleja la resistencia a la polarización, que es una parte de la impedancia de Faraday debida a las reacciones electroquímicas [143], [144]

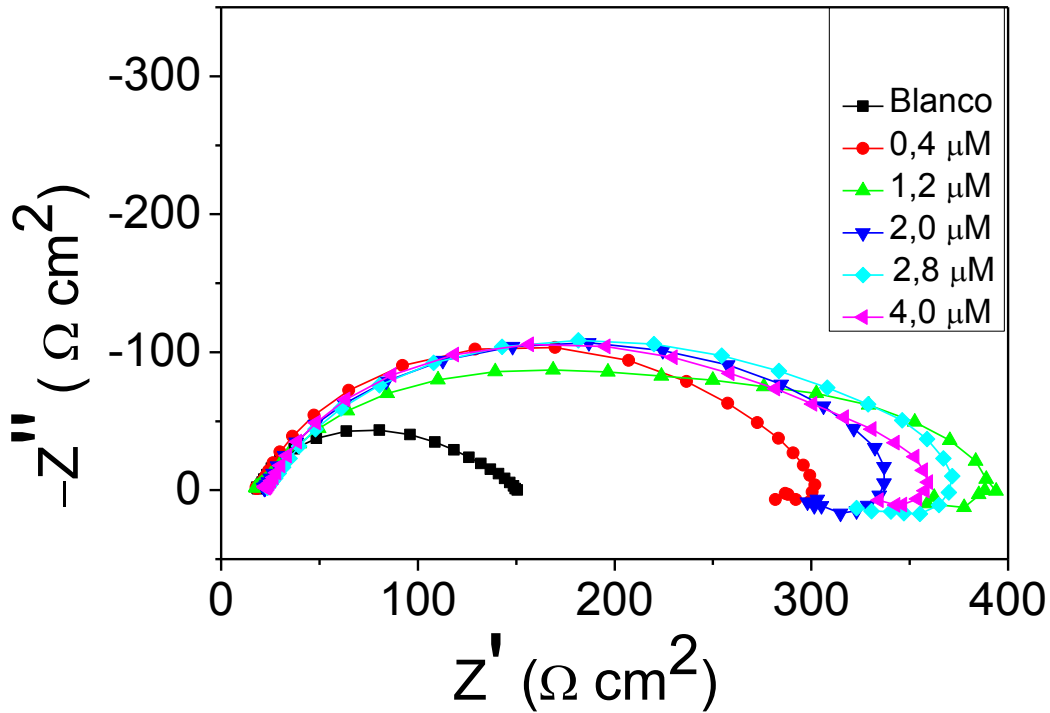


Figura V.I.6. Gráficos de Nyquist para acero al carbono en HCl 0,1 M en ausencia (blanco) y en presencia de diferentes concentraciones de quitosano.

La presencia del semicírculo inductivo se atribuye a la relajación de intermediarios de reacción adsorbidos sobre la superficie del electrodo exhibiendo un cambio negativo en el cubrimiento de la superficie [193], [194]. La inspección de la **Figura V.I.6** también revela que el agregado de quitosano al medio corrosivo resulta en un marcado aumento del tamaño del semicírculo capacitivo si se compara con la solución sin quitosano, resultado compatible con la inhibición del proceso de corrosión. Sin embargo, con el aumento de la concentración de quitosano se observa un aumento pequeño en el tamaño del semicírculo. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de pérdida de peso y polarización. Puede observarse que la respuesta capacitiva en presencia

de quitosano corresponde a semicírculos con el centro por debajo del eje real, por lo que para la descripción del comportamiento del sistema bajo estudio resulta más conveniente la utilización de un elemento de fase constante [195].

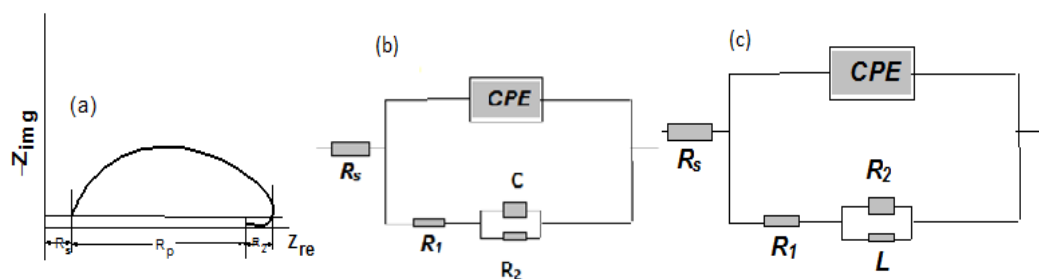


Figura V.1.7. (a) Representación esquemática de los datos de impedancia en el plano complejo, (b) y (c) circuitos equivalentes usados para el ajuste de los datos experimentales en ausencia y en presencia de quitosano.

Los datos EIS para la solución blanco se analizan con el modelo del circuito equivalente representado en la **Figura V.1.7** (b). El diagrama de impedancia complejo para el acero en HCl 0,1 M en presencia de quitosano se muestra en la **Figura V.1.7** (a), y el circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales en la **Figura V.1.7** (c). Este consiste en un elemento de fase constante (CPE) en paralelo con resistencias en series R₁ y R₂, y una inductancia de magnitud L, en paralelo con la resistencia R₂.

El uso de un elemento de fase constante (la impedancia de CPE fue descrita anteriormente en el Capítulo IV, sección IV.3.1.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica) en los circuitos equivalentes para ajustar los datos de impedancia está ampliamente descrito en la literatura para sistemas similares al estudiado. Por otra parte, aunque una frecuencia elevada a un exponente fraccionario puede ser cuestionable desde el punto de vista físico, el uso de un elemento de fase constante resulta útil para el objetivo de realizar una interpretación del proceso de corrosión bajo análisis. Normalmente, el exponente n en la **Ec. IV.1.1** de la impedancia del CPE se explica en términos de la no linealidad del comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica.

El valor del exponente n permite diferenciar el comportamiento de un CPE ($n < 1$) de un capacitor ideal ($n = 1$).

El valor de R_p en el gráfico de impedancia (**Figura V.I.7a**) es la intersección de la impedancia con el eje real para $\omega \rightarrow 0$ (**Ec. V.I.6**).

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} (Z_{real}) \quad \text{Ec. V.I.1}$$

donde Z_{real} corresponde a la parte real de la impedancia faradaica, que de acuerdo con el circuito equivalente considerado es igual a la suma $Z_2 + R_1$. La resistencia a la polarización, R_p , está correlacionada de forma inequívoca con la densidad de corriente de corrosión en sistemas relativamente simples caracterizados únicamente por un proceso controlado por transferencia de carga y corrosión uniforme [196]. Para cada conjunto de datos experimentales, los parámetros Y_0 , R_1 , R_2 y L se ajustaron empleando un ajuste por cuadrados mínimos no lineales. Para realizar el ajuste paramétrico se utiliza el programa desarrollado por Boukamp [197]. Se encuentra que los datos experimentales pueden ser ajustados por el circuito equivalente presentado en la **Figura V.I.7**, dentro de los límites del error experimental y la reproducibilidad de los datos (ver **Figura V.I.8**). Vale la pena recordar que la interpretación de un bucle inductivo es uno de los problemas más difíciles de resolver en relación con el uso de EIS en sistemas bajo el fenómeno de la corrosión [75]. Por otra parte, el análisis de este tipo de espectros sobre la base de una inductancia o valores de capacidad y de resistencia negativa sólo se obtienen para conseguir valores de R_p del ajuste paramétrico de los datos experimentales y no para derivar información sobre el mecanismo del sistema en corrosión [198].

Los valores del ajuste de los parámetros de impedancia se presentan en las **Tablas V.I.2** y **V.I.3** para la solución blanco y para las soluciones que contienen quitosano, respectivamente. Los resultados muestran que el valor de la resistencia a la polarización aumenta en presencia de quitosano en comparación con la solución blanco. También se observa que no hay un cambio (ca. 24% diferencia porcentual entre el mayor y el menor valor determinado, con una variación al azar) apreciable en el valor de la resistencia a la polarización con el aumento en la concentración de quitosano.

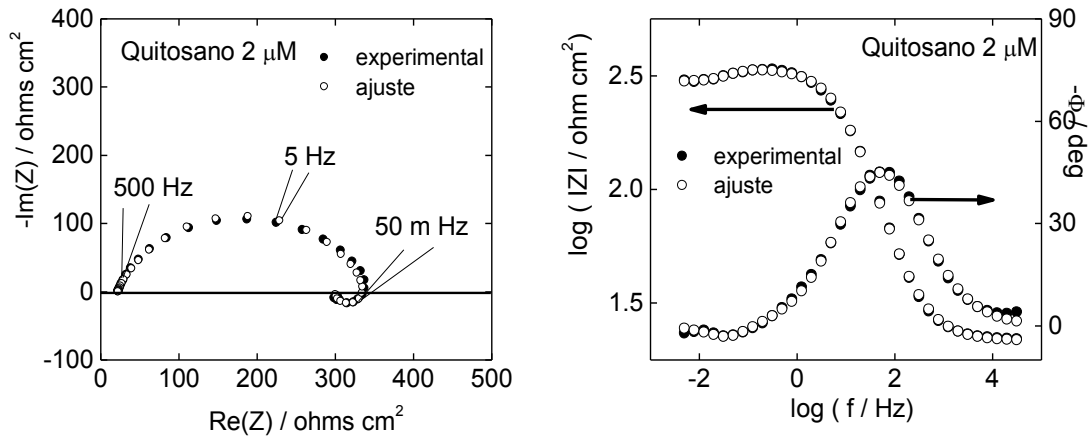


Figura V.I.8. Espectros de impedancia para acero al carbono en HCl 0,1 M conteniendo quitosano (2,0 μM). Datos experimentales (●) y su ajuste (○) de acuerdo al circuito equivalente de la **Figura V.I.7.**

Concentración	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_o ($\Omega s^n \text{ cm}^{-2}$) $\times 10^{-4}$	n_o	C_1 ($\Omega s^n \text{ cm}^{-2}$) $\times 10^{-2}$	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
HCl 0,1 M	18,6	26,1	0,82	1,9	129

Tabla V.I.2. Parámetros de impedancia electroquímica para el acero al carbón en HCl 0,1 M. Solución sin inhibidor.

Concentración de quitosano (μM)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_o ($\Omega s^n \text{ cm}^{-2}$) $\times 10^{-4}$	n	L (H cm^2)	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\eta\%$
0,4	18,4	2,0	0,80	164	19,1	265	51,2
1,2	17,0	4,2	0,65	965	31,0	336	61,5
2,0	21,0	1,5	0,77	156	42,7	278	53,5
2,8	23,0	2,2	0,74	51	48,0	300	56,9
4,0	22,5	1,8	0,76	606	25,1	303	57,3

Tabla V.I.3: Parámetros de impedancia electroquímica para el acero al carbón en HCl 0,1 M en presencia de quitosano.

Como se observó para las medidas de pérdida de peso y polarización, la eficiencia de inhibición obtenida por EIS no cambia al modificarse la concentración de quitosano. Sin embargo, los valores obtenidos por medidas de polarización son *ca.* 10% mayores que los

obtenidos por EIS. Algunos autores [199] señalan que las diferencias en los valores de EI observadas en algunas ocasiones entre ambas técnicas podrían atribuirse a la influencia predominante de la reacción anódica en la determinación de la v_{corr} en las medidas de polarización.

V.I.2.4. Isotermas de adsorción

En general, se considera que la corrosión ocurre en las partes descubiertas de la superficie metálica y que en las partes cubiertas por el inhibidor prácticamente no ocurre. A fin de obtener una mejor interpretación de lo que sucede en la interfase metal-solución, se estima el grado de cubrimiento superficial (θ) suponiendo una relación directa entre la eficiencia de inhibición y θ (ver Capítulo II, **Ec. II.22**), a partir de las medidas de pérdida de peso y para las diferentes concentraciones de quitosano.

Los valores obtenidos para θ se ajustaron para varios modelos de isotermas de adsorción. Para definir el mejor ajuste se utilizó el coeficiente de correlación resultante (r^2). Los datos experimentales ajustan mejor a la isoterma de adsorción de Langmuir (ver Capítulo II, **Tabla II.1** y **Ec. V.2**).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Ec. V.2}$$

donde C es la concentración del inhibidor y K_{ads} es la constante de equilibrio del proceso adsorción \rightleftharpoons desorción.

La **Figura V.I.9** muestra el gráfico de C/θ frente a C. Se observan relaciones lineales para todas las temperaturas investigadas. Las pendientes de las gráficas lineales resultan 1,30; 1,15; 1,09; 1,03; 1,06 a 30, 40, 50, 60 y 70 °C, respectivamente. Los valores para el coeficiente de correlación r^2 resultan mayores que 0,99 para todas las temperaturas. El modelo de Langmuir supone que todos los sitios de adsorción son equivalentes, que cada sitio puede acomodar sólo una molécula (monocapa de adsorción), que la entalpía de adsorción es independiente del cubrimiento de la superficie y que la unión de las partículas se produce independientemente de los sitios cercanos ocupados o desocupados, y bajo estas condiciones la pendiente debe ser igual a 1.

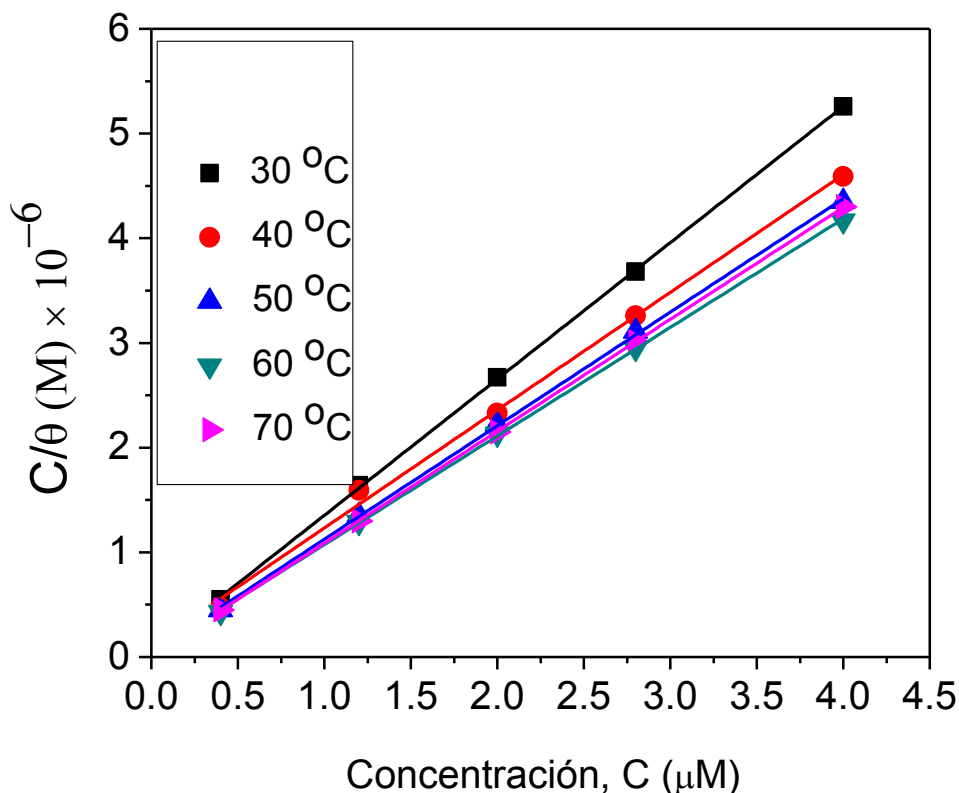


Figura V.I. 9. Isothermas de adsorción de Langmuir para quitosano sobre acero al carbono en HCl 0,1 M a diferentes temperaturas.

Los valores de las pendientes obtenidas (ca. 1) a 50-70 °C (ver **Tabla V.1.4**) indican que la adsorción de quitosano sobre la superficie de acero al carbono obedece la isoterma de Langmuir. Sin embargo, para las menores temperaturas (30 y 40 °C) se observa que las pendientes se apartan significativamente del valor unitario. Esta desviación puede explicarse sobre la base de la interacción entre las especies adsorbidas sobre la superficie del metal. Dado que el quitosano es una molécula grande con grupos polares, podría adsorberse en los sitios catódicos y anódicos de la superficie del metal, y tales especies adsorbidas pueden interactuar por repulsión o atracción mutua. Por tanto, se considera pertinente explicar que la adsorción de quitosano sobre la superficie del acero a estas temperaturas puede ser representada más apropiadamente por la ecuación de Langmuir modificada (**Ec. V.I.3**) sugerida por Villamil et al. [200], que toma en consideración las

interacciones entre las especies de adsorbato, así como las modificaciones en el calor de adsorción con el cambio de cobertura de la superficie.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad \text{Ec. V.I.3}$$

donde n es la pendiente de la gráfica de adsorción.

Los parámetros de adsorción deducidos de la isoterma de Langmuir (sin corregir) (ver Capítulo IV. **Ec. IV.6**) para la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M obtenidos a partir de medidas de pérdida de peso a diferentes temperaturas se detallan en la **Tabla V.I.4**.

Temperatura (°C)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	K_{ads} (M ⁻¹)x10 ⁻⁶	Pendiente	r ²
30	-17,59	19,49	1,30	0,99
40	-16,24	9,28	1,13	0,99
50	-19,45	25,16	1,08	0,99
60	-20,36	28,11	1,04	0,99
70	-23,02	57,80	1,06	0,99

Tabla V.I.4. Parámetros de adsorción deducidos a partir de la isoterma de Langmuir para el acero al carbono en HCl 0,1 M.

Los valores negativos para ΔG°_{ads} son considerados universalmente en la literatura para garantizar la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida sobre la superficie de acero [91], [122]. En realidad, en lugar de ΔG° , es el valor de ΔG el que sirve como un criterio de cambio espontáneo en las condiciones no estándar a temperatura y presión constantes. Sin embargo, los valores ΔG° son de más fácil disposición, lo que explica por qué se utilizan con regularidad para obtener una idea aproximada sobre la posibilidad de que un cambio químico ocurra.

La adsorción implica la atracción entre las moléculas de quitosano y la superficie metálica. La adsorción es normalmente un proceso exotérmico, por lo tanto se libera energía. Por otra parte, la adsorción física implica fuerzas débiles de atracción e involucra

menos calor que la adsorción química, que involucra grandes fuerzas de atracción, relacionada con un mayor flujo de calor liberado por el sistema. La adsorción física está caracterizada por pequeños cambios de entalpía, del orden de -25 kJ mol^{-1} , mientras que por lo general la quimisorción presenta valores más negativos, inferiores a -40 kJ mol^{-1} [100]. Para el proceso de adsorción ΔH es negativo, mientras que ΔS también es negativo ya que las moléculas de quitosano pierden su libertad de traslación cuando son unidas a la superficie del adsorbente. Recordando que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, la adsorción espontánea ocurrirá si $\Delta H > T\Delta S$. Por lo tanto, de acuerdo con estos criterios ampliamente aceptados, los valores calculados (ver Capítulo IV. **Ec. IV.6**) para $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (**Tabla V.I.4**) y los datos obtenidos para K_{ads} presentados en la **Tabla V.I.4**, constituyen una indicación inicial de que el mecanismo de adsorción del quitosano sobre acero al carbono en soluciones de HCl 0,1 M a las temperaturas estudiadas puede ser predominantemente quimisorción.

Como está indicado arriba, mientras que la reacción de adsorción considerada, llevada a cabo bajo condiciones estándar, se caracteriza por un *único valor* de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, el proceso en tratamiento puede tener un número infinito de valores para ΔG_{ads} , reflejando las infinitas posibles composiciones entre los dos extremos: los reactivos puros y los productos puros. Los valores de ΔG_{ads} se pueden calcular según la **Ec. V.I.4** [201].

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{ads}} + RT \ln P \quad \text{Ec. V.I.4}$$

donde P es el cociente de actividades.

P se puede calcular considerando la expresión formal para el mecanismo de adsorción equimolar de quitosano (quit) en los sitios activos vacantes de la superficie (M), para producir sitios superficiales ocupados (quit-(M), monocapa), de acuerdo con el mecanismo de adsorción propuesto por Langmuir.



Por consiguiente:

$$P = \frac{\theta}{(1-\theta)C} \quad \text{Ec. V.I.6}$$

Así, para una composición global fija $P = 1$ resulta $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ y $\theta = C/(1+C)$. Dado que para el sistema en estudio C es del orden de $10^{-6} \ll 1$ (en escala molar), por lo tanto, resulta $\theta \approx C \approx 10^{-6}$, condición que se cumple casi al principio de la reacción, con una composición de reactivos casi puros. En consecuencia, los cambios de entropía y entalpía de adsorción pueden ser derivados de los valores $\Delta G_{\text{ads}}(P=1)$ y relacionados con los estados iniciales de la adsorción del quitosano. Graficando los valores de $\Delta G_{\text{ads}}(P=1)$ vs. T (**Figura V.I.10**) se obtiene una recta de ordena $\Delta H_{\text{ads}}(P=1) = -42,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ y pendiente $\Delta S_{\text{ads}}(P=1) = -0,047 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Estos valores indican que la etapa inicial de adsorción evoluciona espontáneamente hacia la formación de los sitios superficiales ocupados quit-(M), de acuerdo con un mecanismo que resulta de un proceso altamente exotérmico con una disminución de la entropía, que sugiere que la adsorción es química, como se discutió arriba.

La interpretación del mecanismo de adsorción, como preferentemente de tipo químico, está de acuerdo con el aumento resultante en la EI% con la temperatura, y con los valores bajos para la energía de activación aparente E_a (ver sección **V.1.2.5**. Efecto de la temperatura) obtenidos para el proceso de corrosión en presencia del inhibidor comparado con el resultante para el experimento en ausencia del inhibidor [202]. Observaciones comparables se han realizado con respecto a la adsorción de acetiltioureaquitosano a 25°C [188] y carboximetilquitosano a 30°C sobre acero al carbono en soluciones de HCl [189].

Es tal vez repetir, pero vale la pena comentar en este punto, que la acción inhibidora del quitosano medida experimentalmente no se debe al envenenamiento catalítico de la reacción de disolución del metal, sino más bien a un proceso de adsorción que bloquea parcialmente las zonas activas. En este sentido, a pesar que la presencia de quitosano podría favorecer cinéticamente la disolución en la superficie no cubierta, el resultado final es una disminución neta en la magnitud del proceso de corrosión.

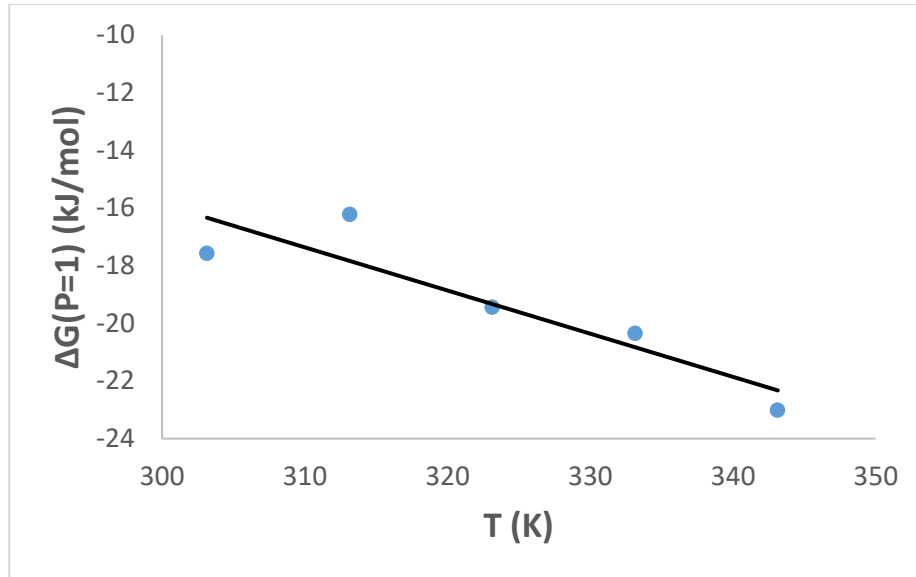


Figura V.I.10. Valores de $\Delta G(P=1)$ en función de las distintas temperaturas ensayadas.

V.I.2.5. Efecto de la temperatura

Se investiga el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de la corrosión del acero al carbono sin y con diferentes concentraciones de quitosano en el intervalo de temperaturas 30-70°C. Los resultados obtenidos (**Figura V.I.2a**) muestran que las velocidades de corrosión en ausencia y en presencia del quitosano aumentan con el incremento de la temperatura. Este es un comportamiento frecuente ya que generalmente el aumento de la temperatura acelera los procesos corrosivos, especialmente en medios en los cuales la reacción catódica es la evolución del gas H_2 [203].

Como ya se ha mencionado anteriormente (sección **V.I.2.4**), la adsorción de un inhibidor orgánico puede afectar a la velocidad de corrosión, ya sea disminuyendo el área disponible para la reacción (bloqueo superficial) o mediante la modificación de la energía de activación de las reacciones anódica(s) y/o catódica(s) del proceso de corrosión. La dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura puede expresarse a través de una ecuación tipo Arrhenius (**Ec. V.I.7**).

$$v_{corr} = \log A - \left(\frac{E_a}{2,303RT} \right) \quad \text{Ec. V.I.7}$$

donde v_{corr} es la velocidad de corrosión, E_a es la energía de activación aparente para el proceso de corrosión, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y A es el factor pre-exponencial.

El gráfico de Arrhenius, logaritmo de la velocidad de corrosión ($\log v_{corr}$) versus $1/T$, para el acero al carbono en HCl 0,1 M sin y con diferentes concentraciones de quitosano se muestra en la **Figura V.I.11**. Se obtuvieron líneas rectas de pendiente ($-E_a/2.303R$) a partir de las cuales se calculan los valores para E_a (**Tabla V.I.5**). El análisis de la dependencia de la eficiencia de inhibición con la temperatura, así como la comparación de las energías de activación del proceso de corrosión en ausencia y en presencia del inhibidor, proveen una idea del posible mecanismo de adsorción del inhibidor. Una disminución en la eficiencia de inhibición causada por un aumento de la temperatura, y un aumento correspondiente en la energía de activación del proceso de corrosión en presencia de inhibidor (en comparación con los resultados obtenidos en ausencia de quitosano), con frecuencia se interpreta como una indicación de adsorción física, mientras que el efecto inverso, es decir un aumento en la eficiencia de inhibición causado por un aumento de la temperatura y una menor energía de activación en presencia de inhibidor, sugiere un mecanismo del tipo quimisorción [152], [204].

Los resultados de la **Tabla V.I.5** muestran que los valores para E_a son más bajos (ca. 40%) en presencia del inhibidor que en su ausencia. Este tipo de comportamiento está identificado y discutido en detalle por diferentes autores [205]. Como se explicó anteriormente, este resultado no contradice la inhibición del proceso de corrosión medida. Además, los valores para E_a menores para la condición inhibida están de acuerdo con una pendiente de Tafel anódica menor en presencia del quitosano y la formación de un complejo entre los iones Fe^{2+} y las moléculas de quitosano, como se discute a continuación.

El cambio de E_a con la concentración del inhibidor sugiere la adsorción química del quitosano sobre la superficie del acero y puede estar relacionada con la modificación del mecanismo de la disolución del metal. La temperatura es un factor predominante en la formación de una capa protectora en la interfase metal/solución formada por la interacción metal-inhibidor. Esta interacción entre el quitosano y el acero corroído aumenta con la

temperatura, dando lugar a una mayor cobertura de superficie y una menor disolución del acero.

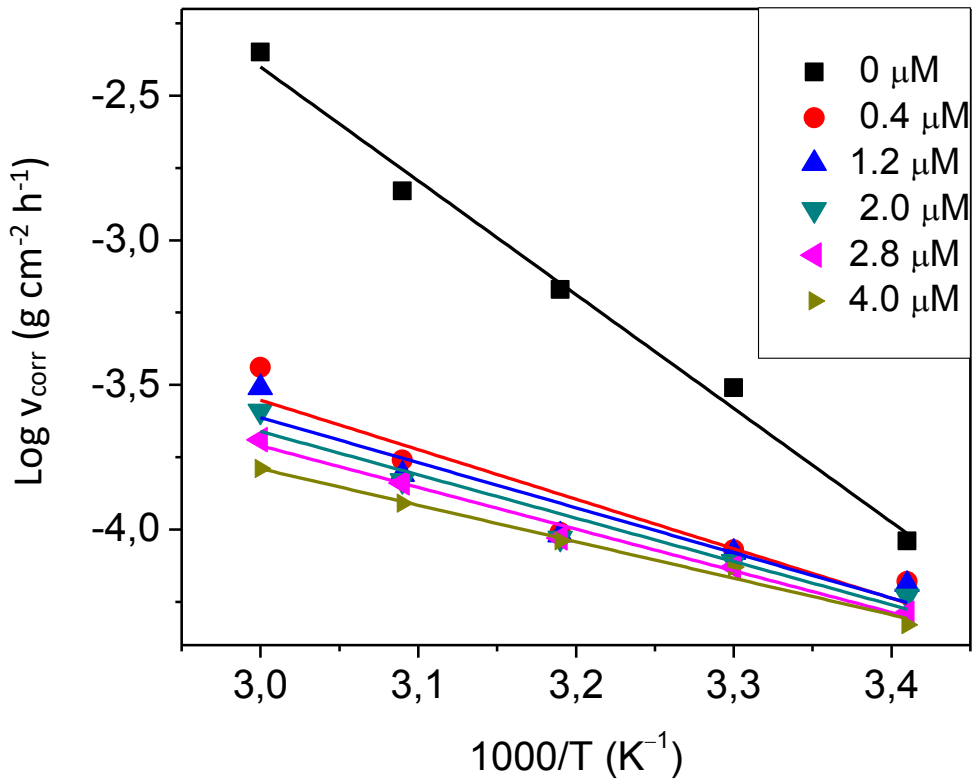


Figura V.I.11. Gráfico de Arrhenius para la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de quitosano.

Una inspección adicional de la **Tabla V.I.5** revela que la E_a decrece monótonamente con el aumento de la concentración de quitosano. El valor para E_a más bajo ($24,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) resulta para la concentración de quitosano más alta ($4,0 \text{ μM}$) estudiada. Observaciones similares son informadas en estudios de los efectos de la temperatura sobre la inhibición de la corrosión del acero de baja aleación en soluciones ácidas por extractos acuosos de hojas de piña [206] y alholva [203].

La entalpía de activación (ΔH^*) y la entropía de activación (ΔS^*) para el proceso de corrosión del acero al carbono, en ausencia y en presencia de quitosano, se calculan a partir de la ecuación del estado de transición [207] (**Ec. V.I.8**).

Concentración de quitosano (μM)	E _a (kJ mol ⁻¹)	ΔH* (kJ mol ⁻¹)	ΔS* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
blanco	75,3	73,1	-72,4
0,4	32,8	30,0	-223,9
1,2	29,9	27,5	-232,6
2,0	28,7	25,6	-239,4
2,8	27,6	24,8	-242,5
4,0	24,2	21,4	-254,3

Tabla V.I.5. Parámetros cinéticos para la corrosión del acero al carbono en HCl 0,1 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de quitosano

$$\log\left(\frac{v_{corr}}{T}\right) = \left[\left(\log\left(\frac{R}{Nh}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2,303R}\right)\right)\right] - \frac{\Delta H^*}{2,303RT} \quad \text{Ec. V.I.8}$$

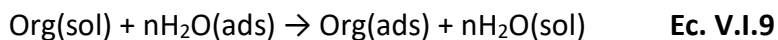
donde h es la constante de Planck, N es el número de Avogadro, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Un gráfico de $\log(v_{corr}/T)$ versus $1/T$, como se representa en la **Figura V.I.11**, resulta en líneas rectas a partir de las cuales se calculan los valores para ΔH^* y ΔS^* (**Tabla V.I.5**) a partir de las pendientes ($\Delta H^*/2,303R$) y de las ordenas al origen ($\log(R/Nh) + \Delta S^*/2,303R$), respectivamente. Los valores positivos de ΔH^* , tanto en ausencia como en presencia del inhibidor, reflejan la naturaleza endotérmica de la formación del complejo activado a partir de los reactivos para la etapa determinante de la velocidad del proceso de disolución de acero. Este comportamiento se considera en la literatura como una indicación de un proceso que dificulta la disolución de acero [208]. Generalmente, cuando este proceso es exotérmico se considera que puede corresponder tanto a fisiorción como a quimisorción, mientras que una formación endotérmica del intermediario de reacción se atribuye

inequívocamente a quimisorción [209]. También se observa en la **Tabla V.I. 5** que tanto E_a como ΔH^* cambian de la misma manera, sin embargo, los valores de ΔH^* son inferiores a los correspondientes para E_a . Este comportamiento se informa en la literatura [203], [206] como una indicación de que el proceso de corrosión debe implicar una reacción gaseosa, simplemente la reacción de evolución del gas hidrógeno asociada con una disminución en el volumen de reacción total. Los valores negativos para ΔS^* en ausencia y presencia de quitosano (**Tabla V.I.5**), indican que el complejo activado en la etapa determinante de la velocidad representa una asociación en lugar de un proceso de disociación. En consecuencia, se produce una disminución en el desorden al pasar de los reactivos al complejo activado. Observaciones similares están informadas en la literatura para la disolución de acero al carbono en ausencia y presencia de inhibidores, en solución de HCl [152], [207]. Además, los valores de ΔS^* se hacen más negativos a medida que aumenta la concentración de quitosano en el medio corrosivo, mostrando un comportamiento más ordenado que conduce a un aumento en la eficacia de la inhibición.

V.I.2.6. Potencial de carga cero y mecanismo del proceso de inhibición

La eficiencia de un compuesto orgánico para actuar como un inhibidor efectivo depende principalmente de su habilidad para adsorberse sobre la superficie del metal. La inhibición de la corrosión se inicia por el desplazamiento de las moléculas de agua adsorbida por las moléculas del inhibidor que finalmente conduce a una adsorción específica del inhibidor sobre el metal (**Ec. V.I.9**).



El proceso de adsorción es afectado por la naturaleza y la carga del metal, por la estructura química del inhibidor orgánico y por el tipo de electrolito agresivo. La carga de la superficie metálica puede determinarse a partir del potencial de carga cero (PZC, *siglas del nombre en inglés*) sobre la escala correlativa (φ_c) por la **Ec. V.I.10**

$$\varphi_c = E_{\text{corr}} - E_{q=0} \quad \text{Ec. V.I.10}$$

donde $E_{q=0}$ es el potencial de carga cero [210]–[212]. La carga de la superficie se define por el signo y el valor absoluto de φ_c . Si la carga neta es negativa, se favorecerá la adsorción de

cationes, por el contrario si la carga es positiva se favorece la adsorción de aniones. Para obtener una visión de la carga superficial del acero al carbono se determina la capacitancia de la doble capa (C_{dc}) midiendo la impedancia a una única frecuencia elevada (1 kHz) bajo la suposición que la contribución faradaica a la impedancia total medida es despreciable. En este trabajo, se evaluó C_{dc} a diferentes potenciales de electrodo (E) y se obtuvieron los gráficos C_{dc} vs. E. La **Figura V.I.12** muestra la dependencia de C_{dc} con el potencial aplicado al acero en la solución de HCl 0,1 M conteniendo quitosano 4,0 μ M, después de 1h de inmersión. El mínimo de la curva a -615 mV corresponde al PZC en las condiciones de la medida [213], [214]. Para la misma solución inhibida $E_{corr} = -538$ mV resultando entonces $\varphi_c = +78$ mV. Este valor para φ_c indica que la superficie del metal después de 1h de exposición al medio agresivo está cargada positivamente al potencial de corrosión.

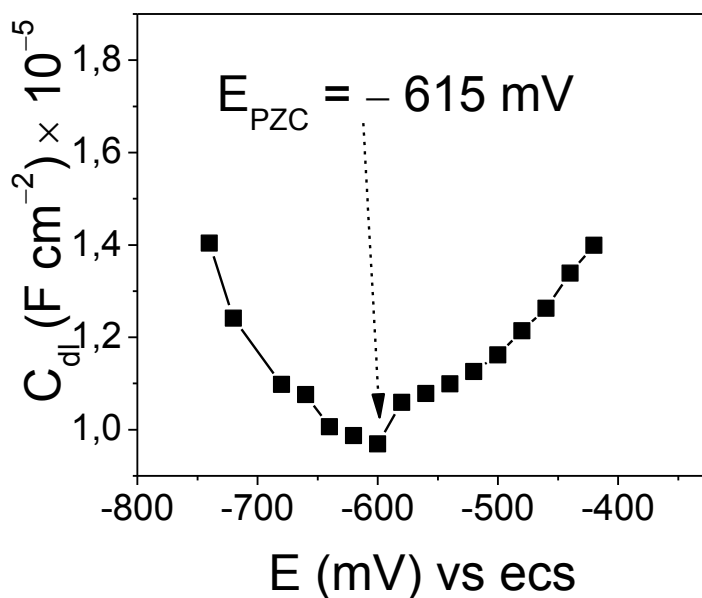


Figura V.I.12. Gráfico de C_{dc} vs. potencial aplicado E para acero al carbono en HCl 0,1 M conteniendo quitosano 4,0 μ M.

A partir del valor para PZC, resulta posible proponer un probable mecanismo para la inhibición de la corrosión de acero al carbono en HCl 0,1 M por quitosano. En soluciones ácidas las moléculas de quitosano se encuentran en equilibrio con la especie protonada. Como consecuencia de la repulsión electrostática, a las moléculas protonadas les resulta

difícil acercarse a la superficie del metal con carga positiva. Los iones Cl^- deberían ser los que primero quedan adsorbidos sobre la superficie del metal con carga positiva dejando un exceso de cargas negativas cerca de la interfase que favorecería la adsorción posterior de las moléculas de inhibidor protonadas. Así, las moléculas de quitosano protonadas se adsorberían por interacción electrostática sobre la superficie del metal cargada negativamente, formando una película protectora. No es posible descartar que las moléculas de quitosano protonadas sean también adsorbidas sobre la superficie del metal cargada negativamente (sitios catódicos) en competencia con los protones para reducir la velocidad de la reacción de desprendimiento de gas hidrógeno, como ha sido informado para sistemas similares [215]. Además, las moléculas neutras y protonadas se pueden adsorber sobre los sitios anódicos positivos de la superficie del metal a través de quimisorción. La quimisorción queda claramente manifestada por el aumento de la EI% con el aumento de la temperatura, comportamiento que caracteriza al fenómeno de adsorción química.

Algunos autores [216], [217] afirman que los efectos de la inhibición de la corrosión de metales en presencia de un inhibidor pueden estar originados en la formación de un complejo entre el inhibidor y los iones metálicos liberados en el proceso corrosivo. La posibilidad de una reacción de complejación entre quitosano y los iones del metal, se estudia midiendo espectros de absorción UV-Vis. Está informado en la literatura que cambios en la posición del máximo de absorbancia y en el valor de la absorbancia pueden tomarse como indicación de formación de un complejo entre dos especies en solución [218].

La **Figura V.I.13** muestra los espectros UV-Vis medidos para una solución de HCl 0,1 M sin y con quitosano 4,0 μM antes y después de 5 h de inmersión de la muestra de acero, a 70 °C. El espectro de absorción para la solución resultante después de la inmersión del acero al carbono en HCl 0,1 M conteniendo quitosano es diferente de los otros dos espectros. Esta solución muestra una banda de baja intensidad de absorción con un máximo a *ca.* 263 nm, mientras que el espectro para quitosano en HCl 0,1 M solamente presenta

una cola de absorción en la región UV-Vis. La solución resultante después de 5 h de inmersión de la muestra de acero en HCl 0,1 M en ausencia de quitosano presenta una banda de absorción más intensa (hombro) a *ca.* 251 nm, evidenciando la formación de nuevo(s) producto(s) en la solución. Las diferencias observadas entre los tres espectros de la **Figura V.I.13** son indicativas de un patrón característico de la formación de un complejo entre quitosano y los iones metálicos liberados durante la reacción de corrosión. Debido a la presencia de grupos funcionales (-OH y -NH₂) en la molécula de quitosano, es probable que el inhibidor sea capaz de coordinarse con los iones metálicos [219].

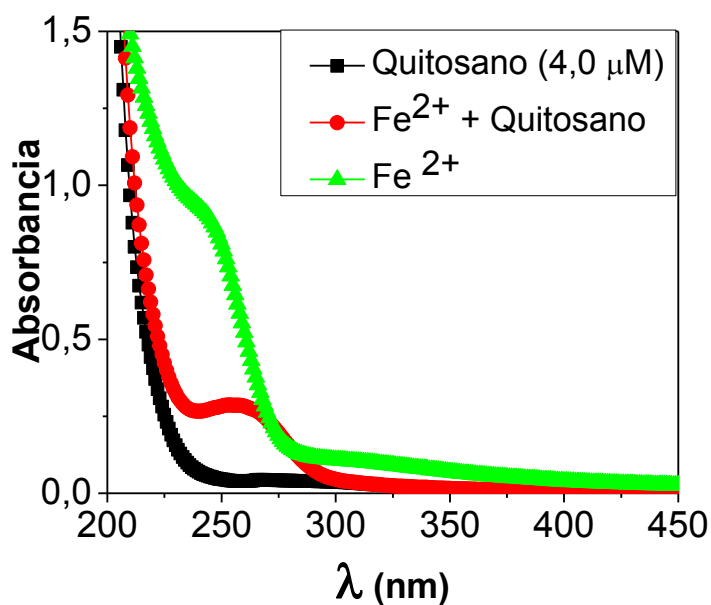


Figura V.I.13. Espectro UV-Vis de (—■—): HCl 0,1 M con quitosano 4,0 μM adicionado; (—●—): HCl 0,1 M con quitosano 4,0 μM adicionado después de 5 h de inmersión del acero, a 70 °C; (—▲—): HCl 0,1 M después de una inmersión de 5 h del acero, a 70 °C

V.I.2.7. Análisis morfológico de la superficie

La morfología superficial del acero no expuesto y expuesto a la solución corrosiva (HCl 0,1 M) en ausencia y en presencia de quitosano 0,4 μM, después de 5h de inmersión a 40 °C se examinó empleando SEM. La **Figura V.I.14a** muestra la superficie del acero limpia antes de ser sometida al ataque corrosivo. El resultado presentado en la **Figura V.I.14b** evidencia que la muestra de acero después de sumergida en el medio agresivo en ausencia

de quitosano presenta una superficie muy rugosa como consecuencia del ataque corrosivo de la solución ácida. El ataque es relativamente uniforme con una ligera evidencia de corrosión selectiva (comparar **Figura V.I.14b** con **Figura V.I.14a**). En presencia de quitosano (**Figura V.I.14c**) la rugosidad superficial es marcadamente menor indicando claramente el efecto inhibitor de éste.

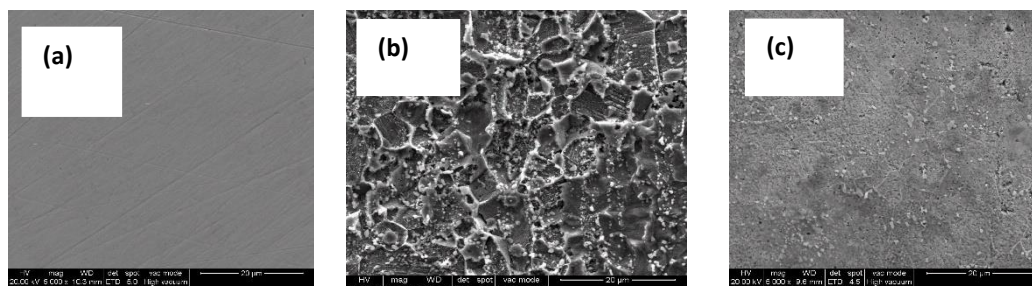


Figura V.14. Imágenes SEM para acero al carbono. (a) No expuesto. (b) Expuesto en la solución blanco y (c) expuesto en HCl 0,1 M + quitosano 4,0 µM, a 40 °C, durante 5 h.

V.I.3. Conclusiones del capítulo, parte I

Se investigó la capacidad del polímero natural quitosano en su forma no modificada para reducir el ataque corrosivo de acero al carbono en medio ácido. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i.* Quitosano actúa como inhibidor eficiente para la corrosión de acero al carbono aún en muy bajas concentraciones. La eficiencia de inhibición aumenta con el aumento en la temperatura.
- ii.* La inhibición de la corrosión es consecuencia de la adsorción de quitosano sobre la superficie de acero al carbono.
- iii.* Los resultados de las medidas de polarización potenciodinámica indican que quitosano funciona como un inhibidor mixto y afecta las reacciones anódica y catódica del proceso corrosivo.

- iv.* Se propone adsorción química de quitosano en la interfase metal/solución a partir del aumento en la eficiencia de inhibición con el aumento de la temperatura, y la propuesta es corroborada por los valores de los parámetros cinéticos.

Parte V.II. Extractos ácidos de *Ilex paraguariensis* como inhibidor de la corrosión de acero al carbono en medios ácidos.

IV.II.1. Introducción

El uso de los compuestos químicos en una variedad de aplicaciones está condicionado por preocupaciones ambientales y de salud. En consecuencia, durante los últimos años, los requerimientos industriales de compuestos químicos no se refieren únicamente a su eficacia, sino también a la seguridad. Los compuestos deben reunir ciertos requisitos: no tóxicos, no mutagénicos, no carcinógenos y con características más ambientalmente aceptables que las sustancias y preparados actualmente en uso.

La gran mayoría de los inhibidores de la corrosión empleados a nivel industrial en medios ácidos son compuestos orgánicos de origen sintético. En los últimos tiempos, el uso de inhibidores orgánicos ha sido criticado en gran medida, ya que la mayoría de ellos han resultado ser cito- y/o genotóxicos y pueden crear riesgos para el medio ambiente, o su toxicidad no ha sido estudiada profundamente [146]. Como una alternativa a esta problemática ha surgido el uso de extractos de productos naturales, provenientes de plantas (hojas, semillas, piel, frutos) como inhibidores amigables con el medio ambiente. Los extractos de plantas son biodegradables y representan una fuente renovable de compuestos químicos que poseen un alto potencial como inhibidores.

Los extractos de plantas contienen en su composición una gran variedad de diferentes familias de compuestos orgánicos (ácidos carboxílicos, aminoácidos, glucosinolatos, alcaloides, polifenoles, taninos, proteínas, saponinas, etc.). Tomando en consideración otros aspectos, resulta interesante resaltar que los extractos de plantas se pueden obtener por procedimientos simples y con bajo costo [220].

La preocupación por la conservación del medioambiente y las nuevas legislaciones para controlar la emisión de sustancias tóxicas dañinas para la vida en el planeta, condujo al estudio de los extractos de plantas como inhibidores de corrosión.

Son muchas las opciones que se pueden explorar a la hora de evaluar si el extracto de una planta es un buen inhibidor, teniendo en cuenta el número de variables en juego:

tipo de material, tipo de medio, concentración del medio, temperatura, tiempo de inmersión, origen del extracto, entre otras.

En la mayoría de los estudios se encuentra que la eficiencia de la inhibición aumenta con el incremento de la concentración del inhibidor, pero disminuye al aumentar la temperatura. Debido a los altos porcentajes de eficiencias encontrados, incluso mayores al 90%, los inhibidores a partir de extractos vegetales son una tecnología emergente con gran potencial para ser utilizada en la protección de los metales contra la corrosión, aventajada por la biodegradabilidad de los extractos, su alta disposición y naturaleza inofensiva con el medio ambiente.

La empresa, Aloe Eco Park SA de CV, con el soporte tecnológico de Aloetrade America LLC, localizada en la ciudad de Navojoa, en el sur del Estado de Sonora, México, el principal país productor de aloe a nivel mundial, ofrece ahora un nuevo producto totalmente natural y sustentable para solucionar los graves problemas de incrustaciones generadas en la industria petrolera y de gas [221]. El producto INCORALOE™ 1-BIO - INHIBIDOR DE CORROSION es un nuevo producto totalmente natural, sustentable y biodegradable formulado a base de polisacáridos, enzimas y aminoácidos obtenidos de polímeros naturales para su uso como inhibidor de corrosión en diversos procesos de la industria minera y de transformación de metales. Es un antioxidante que no ofrece toxicidad terrestre ni tampoco en medios acuáticos, y es totalmente biodegradable en corto plazo.

Ilex paraguariensis Saint Hilaire (conocida como yerba mate, yerba del Paraguay o hierba de los jesuitas) es una especie de árbol neotropical nativo de las cuencas del Alto Paraná y Alto Uruguay en América del Sur, muy utilizada como infusión en muchos países que rodean el estuario del Río de la Plata (Paraguay, Argentina, el sur de Brasil, Bolivia, Uruguay y Chile).



Figura V.II.1. Campo de plantación de yerba mate, Santo Pipó, Provincia de Misiones, Argentina. Tomada de [222].

La infusión, denominada *mate*, se prepara a partir de las hojas desecadas, ligeramente tostadas y trituradas de *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire (Aquifoliácea) exclusivamente, mezcladas o no con fragmentos de ramas secas jóvenes, pecíolos y pedúnculos florales. Para la producción industrial de la yerba mate se realiza una serie de etapas sucesivas [223], [224]. Una vez realizada la cosecha, las hojas se trasladan al secadero para comenzar el proceso de *sapecado*, el cual consiste en la exposición directa de las hojas al fuego a temperaturas entre los 400-450 °C, durante 20-30 s. Este proceso se realiza con el fin de inactivar enzimas evitando la oxidación y la pérdida de color de la hoja. La hoja *sapecada* se somete a un proceso de secado previo con aire caliente entre 80-100 °C durante 3-5 min. En seguida se realiza el secado a 90-110 °C por 2-3 h. La hoja seca, se somete al proceso conocido como *canchado* (trituración gruesa) que facilita la manipulación para el transporte y el estacionamiento. A continuación, la yerba *canchada* es depositada en cámaras de estacionamiento para el desarrollo del sabor, aroma y color característicos del *mate*. El estacionamiento puede realizarse bajo condiciones naturales de humedad relativa y temperatura durante 9-12 meses o de forma acelerada bajo condiciones controladas de humedad, temperatura y flujo de aire durante 30 o 60 días. Una vez *canchada* y estacionada, la yerba mate es triturada, zarandeada y mezclada según el uso y

preferencias de cada región. Por último, se realiza el envasado y estampillado del producto para su posterior distribución.

La yerba mate contiene una gran variedad de compuestos químicos, principalmente derivados cafeicos, aminoácidos, flavonoides, minerales (K, Ca, Mg P, Na y Fe) y vitaminas (C, B1 y B2). La mayoría de estos compuestos son de carácter hidrofílico lo que facilita su extracción en medio acuoso [225].

Compuesto	Actividad biológica
Cafeína	Anticancerígeno, adelgazante, antioxidante, diurético, energizante, antitumoral, estimulante, vasodilatador inhibidora de la topoisomerasa I y II
Ácido clorogénico	Antioxidante, analgésico, anti-aterosclerótico, antidiabético, antitumoral, colerético, antibacteriano
Clorofila	Antibacterial, anticancerígeno
Colina	Antidiabético, colinérgico, lipotrópico
Ácido nicotínico	Colerético, hipocolesterolémico (1 a 6 g/día)
Ácido pantoténico	Antialérgico, antiartrítico, anti-fatiga
Rutina	Antioxidante, antitumoral, inhibidor de la AMPc-fosfodiesterasa, inhibidor de la topoisomerasa I y II, antiulcerosa, vasodilatador.
Taninos	Antioxidante, antitumoral, inhibidor de la lipooxigenasa.
Teobromina	inhibidor del AMPc, inhibidor de AMPc-fosfodiesterasa, diurética, estimulante y miorelajante.
Teofilina	inhibidor del AMPc, inhibidor de la AMPc-fosfodiesterasa, diurética, colerética, estimulante y miorelajante.
Ácido ursólico	Analgésico, antioxidante, antiperoxidante, inhibidor de proteasas, inhibidor de la topoisomerasa II, antiaritmico, anticancerígeno y anti-alzheimer

Tabla V.II.1. Compuestos orgánicos presentes en la yerba mate y una muestra de sus actividades biológicas. Fuente: [226]

El efecto de las sustancias bioactivas más importantes presentes en la yerba mate ha sido evaluado y analizado por varios autores. A modo de resumen se muestra una tabla elaborada por Heck y González de Mejía [226], en la cual se citan los principales compuestos identificados y las actividades biológicas asociadas (**Tabla V.II.1**).

En Argentina, el mate es una de las bebidas más consumidas (**Tabla V.II.2**) en comparación con otras infusiones (**Tabla V.II.3**) [227]. El principal productor de yerba mate a nivel mundial es Argentina [226], cultivando alrededor de 152.000 hectáreas, principalmente en las provincias de Corrientes y Misiones, que equivalen a 801.000 Tn/año de materia prima (hojas verdes) que ingresa para su procesado, de las cuales 250.000 Tn son destinadas al mercado interno como producto final para su consumo [227].

Bebida	Consumo per cápita (litros/año)
Vino	30
Gaseosas	50
Agua mineral	18
Cerveza	34
Mate	100

Tabla V.II.2. Consumo de bebidas per cápita en Argentina

Infusión	Per cápita (kg/año)
Café	0,9
Té	0,16
Yerba mate	6,25

Tabla V. II.3. Consumo de infusión per cápita en Argentina.

Los componentes extraídos de la yerba mate dependen del método y las condiciones empleadas para realizar la extracción [223], [226]. La composición de la yerba mate ha sido ampliamente estudiada [226], [228]–[232] y de manera general es posible decir que los

extractos acuosos de yerba mate contienen altos contenidos de polifenoles (especialmente ácido clorogénico y ácido cafeico), flavonoides (quercetina, rutina y kaempferol), xantinas (cafeína y la teobromina), saponinas (con estructuras bases de ácidos ursólico y oleanoleico), vitaminas (C, B1, B3 y B6) y minerales (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, K y Zn). En las **Figuras V.II.2-V.II.4** se ilustran las estructuras de algunos de los compuestos que constituyen la yerba mate.

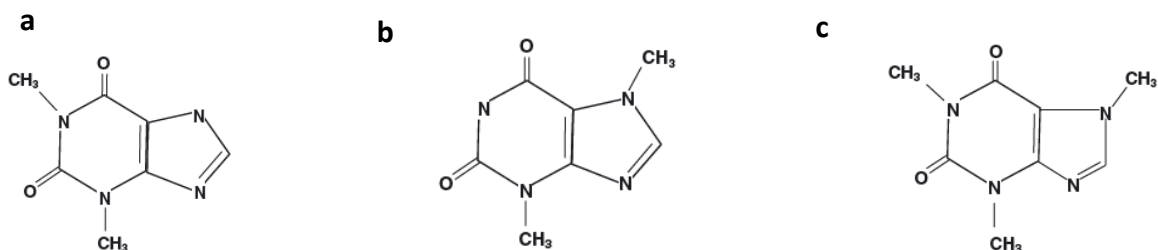


Figura V.II.2. Estructura de xantinas: (a) teofilina (1,3-dimetilxantina), (b) teobromina (3,7-dimetilxantina) y (c) cafeína (1,3,7-trimetilxantina).

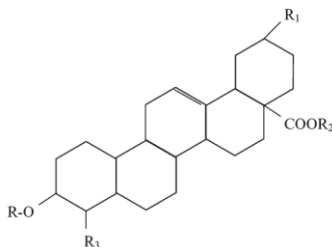


Figura V.II.3. Estructura genérica de saponina con ubicaciones de sustituciones de grupos R comunes.

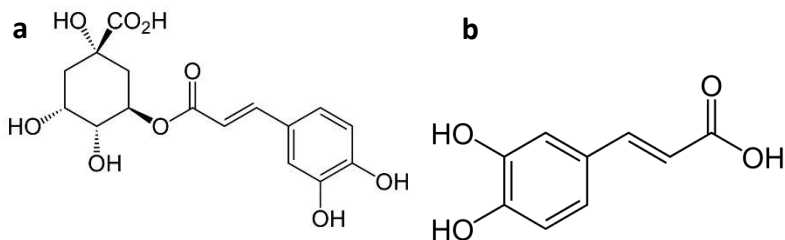


Figura V.II.4. Estructura química de los ácidos clorogénico (a) y cafeico (b)

Mientras se llevaba a cabo esta parte del trabajo de tesis, en la literatura se publicó un trabajo relacionado con el empleo del extracto acuoso de yerba mate como inhibidor de

la corrosión del acero [233] y una presentación en Congreso sobre el uso de extracto acuoso de yerba mate como inhibidor de la corrosión del cobre y el aluminio en soluciones cloruradas [234].

El objetivo de esta parte del trabajo de tesis es realizar un estudio exploratorio de la potencial aplicación de extractos ácidos de yerba mate como inhibidores de la corrosión del acero en medio ácido, en particular en H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M.

V.II.2. Resultados y discusión

V.II.2.1. Pérdida de peso, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición

Se realizan ensayos de pérdida de peso para evaluar el comportamiento de dos extractos ácidos de yerba mate, uno en H_2SO_4 0,5 M (**EYM-1**) y otro en HCl 1,0 M (**EYM-2**) como inhibidores de la corrosión de acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M y en HCl 1,0 M, para 24 h de inmersión a 30 °C. Los experimentos de pérdida de peso (*ver* Capítulo II, II.3.4. *Ensayos de pérdida de peso*) se llevan a cabo como se detalla en el Capítulo III, III.4.4. *Ensayos de pérdida de peso*. Los extractos ácidos se preparan según se detalla en el Capítulo III, III.4.3.2.2. *Extractos ácidos de Ilex paraguariensis*.

En la **Tabla V.II.4** se muestran los valores obtenidos para la $EI_{PP}\%$ y v_{corr} (*ver* Capítulo II, **Ecs. II.21 y II.22**, respectivamente) para los extractos **EYM-1** en el medio corrosivo H_2SO_4 0,5 M y **EYM-2** en HCl 1,0 M, a 30 °C y para diferentes concentraciones de los extractos ácidos. Estos resultados se muestran también en las **Figuras V.II.5 y V.II.6** con la finalidad facilitar el análisis e interpretación de los mismos.

Los resultados obtenidos (**Tabla V.II.4**) muestran que la velocidad de corrosión del acero en HCl 1,0 M en ausencia del inhibidor es mayor que la correspondiente medida en H_2SO_4 0,5 M ($v_{HCl}/v_{H_2SO_4} = 1,4$). Se observa claramente que ambos extractos **EYM-1** y **EYM-2** inhiben la corrosión del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M y HCl 1,0 M a 30° C, respectivamente, para todas las concentraciones de inhibidor ensayadas.

En la **Tabla V.II.4** se observa que la capacidad inhibidora de la corrosión ($EI_{PP}\%$) del acero del extracto **EYM-2** en HCl 1,0 M es mayor (*ca.* 8% para la máxima concentración

usada) que para el extracto **EYM-1** en H₂SO₄ 0,5 M. La velocidad de corrosión del acero en H₂SO₄ 0,5 M disminuye continuamente con el incremento en la concentración del extracto **EYM-1**.

Extracto/medio corrosivo ↓	Concentración de extracto (%v/v)	v _{corr} (mg/cm ² h)	EI _{pp} %
EYM-1 en H ₂ SO ₄ 0,5 M	0	0,454 ± 0,005	---
	1	0,142 ± 0,002	73,1
	2	0,101 ± 0,002	77,8
	5	0,081 ± 0,001	82,1
	10	0,058 ± 0,003	87,2
	20	0,050 ± 0,002	89,0
EYM-2 en HCl 1 M	0	0,641 ± 0,047	---
	0,1	0,058 ± 0,001	90,9
	0,5	0,049 ± 0,0002	92,3
	1	0,033 ± 0,001	94,8
	2	0,030 ± 0,003	95,3
	5	0,027 ± 0,002	95,7
	10	0,025 ± 0,003	96,1
	20	0,019 ± 0,002	97,0

Tabla V.II.4. Velocidad de corrosión y eficiencia de corrosión porcentual para al acero al carbono en los medios ensayados (H₂SO₄ 0,5 M y HCl 1,0 M), para 24 h de inmersión, a 30 °C. El error mostrado en la medida de v_{corr} está expresado como desviación estándar.

En cambio, en el medio corrosivo HCl 1,0 M la adición del extracto inhibidor **EYM-2** en baja concentración (0,1% v/v) disminuye ca. 91 % la velocidad de corrosión del acero y posteriores aumentos en la concentración reflejan cambios menos significativos en la velocidad de corrosión. Para ambos sistemas investigados, la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración de los extractos. De esta manera se puede considerar que **EYM-1** y **EYM-2** resultan ser excelentes inhibidores de la corrosión del acero en los medios estudiados.

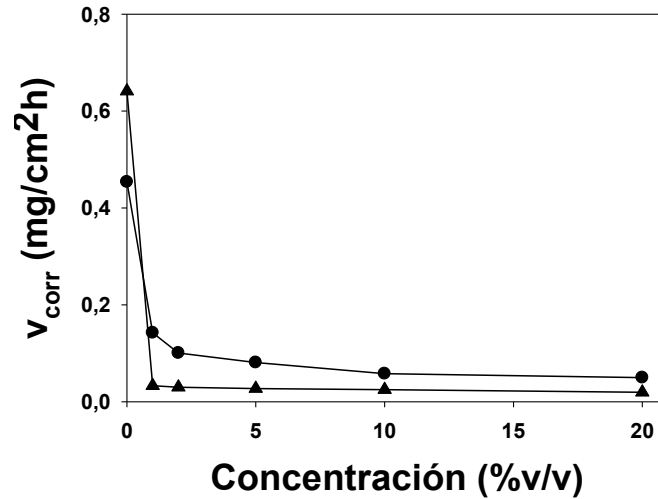


Figura V.II.5. Velocidad de corrosión del acero al carbono vs. concentración de los extractos de yerba mate empleados (●: EYM-1 en H₂SO₄ 0,5 M; ▲: EYM-2 en HCl 1,0 M), para 24 h de inmersión, a 30 °C.

Con el fin de obtener una mejor comprensión del mecanismo de protección contra la corrosión de los extractos EYM-1 y EYM-2 se midieron curvas de polarización potenciodinámica (ver V.II.2.2. Medidas de polarización potenciodinámica).

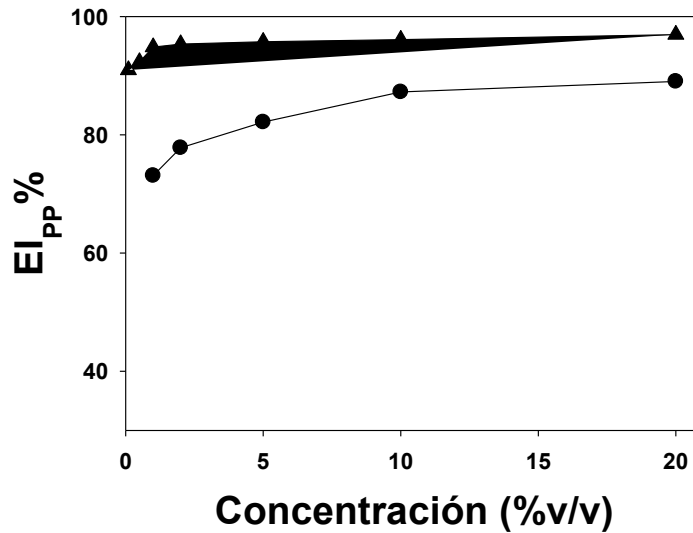


Figura V.II.6. Eficiencia de inhibición porcentual (EI_{pp}%) vs. concentración de inhibidor. ●: acero/H₂SO₄ 0,5 M/EYM-1; ▲: acero/HCl 1,0M/ EYM-2 para 24 h de inmersión, a 30 °C.

V.II.2.2. Medidas de polarización potenciodinámica

La cinética de las reacciones anódica y catódica del proceso de corrosión del acero en H₂SO₄ 0,5 M y en HCl 1,0 M en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de

los extractos **EYM-1** y **EYM-2**, respectivamente, se investiga midiendo las curvas de polarización potenciodinámica.

Las **Figuras V.II.7 y V.II.8** muestran las curvas de polarización obtenidas para ambos medios ácidos en ausencia y en presencia de los extractos vegetales investigados. Los parámetros electroquímicos tales como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) y las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c), se obtuvieron a partir de la extrapolación de las zonas lineales del grafico $\log j$ vs. E (zona de comportamiento tafeliano) y se presentan en la **Tabla IV.II.9**.

La eficiencia de inhibición porcentual ($El_{CPP}\%$) para las medidas de polarización potenciodinámicas se calculan por medio de la ecuación (**Ec. II.5**)

Como se observa en las **Figuras V.II.7 y V.II.8**, en el intervalo de potencial estudiado ($E_{corr} \pm 100$ mV) el acero exhibe disolución activa sin transición a la pasivación. Los agregados de los extractos ácidos en los medios corrosivos causan una notable disminución en las densidades de corrientes anódica y catódica. Las adiciones de los extractos a los medios agresivos dificultan el ataque de la solución ácida corrosiva sobre la superficie del metal. En otras palabras, ambas reacciones anódica y catódica del electrodo de acero se inhiben considerablemente en presencia de **EYM-1** y **EYM-2**. Este tipo de comportamiento puede atribuirse a la adsorción del inhibidor sobre sitios catódicos y anódicos resultando una disminución de la extensión de las reacciones de evolución de hidrógeno y de la disolución del metal. Este tipo de comportamiento es el que frecuentemente presentan los inhibidores mixtos [33].

En la **Tabla V.II.6** se muestran los parámetros de corrosión calculados para ambos sistemas en estudio. Es evidente que la presencia de los extractos disminuye considerablemente j_{corr} en ambos medios ácidos corrosivos estudiados. Además, j_{corr} disminuye marcadamente mientras que $El_{CPP}\%$ aumenta con el incremento de la concentración de los extractos en los medios corrosivos. Este comportamiento está en concordancia con el observado en las medidas de pérdida de peso (*ver V.II.2.1*).

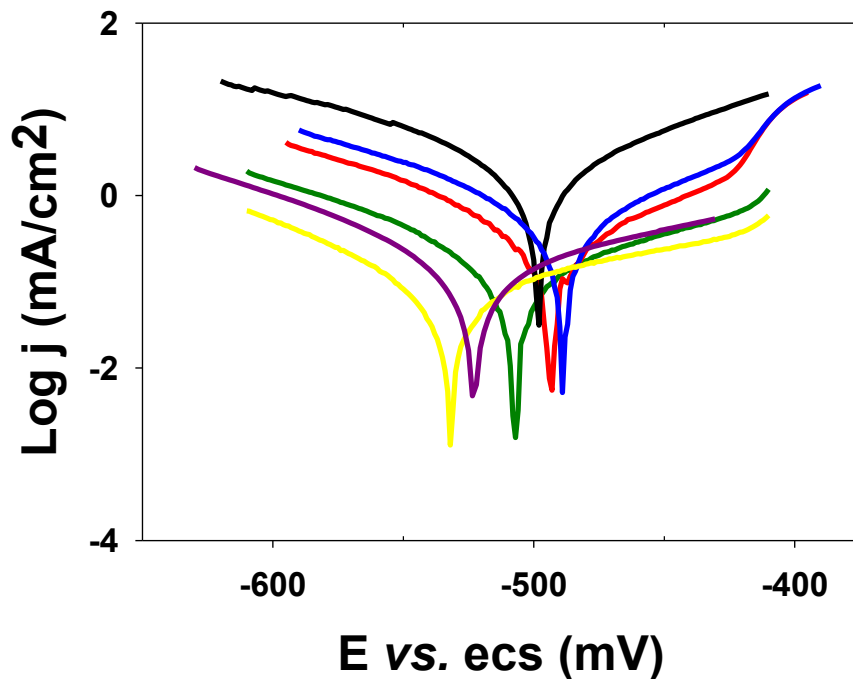


Figura V.II.7. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero en H₂SO₄ 0,5 M en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones (— :0% ; — : 1% ; — : 2% ; — : 5% ; — : 10% ; — : 20%) de EYM-1, para 24 h de inmersión, a 30 °C.

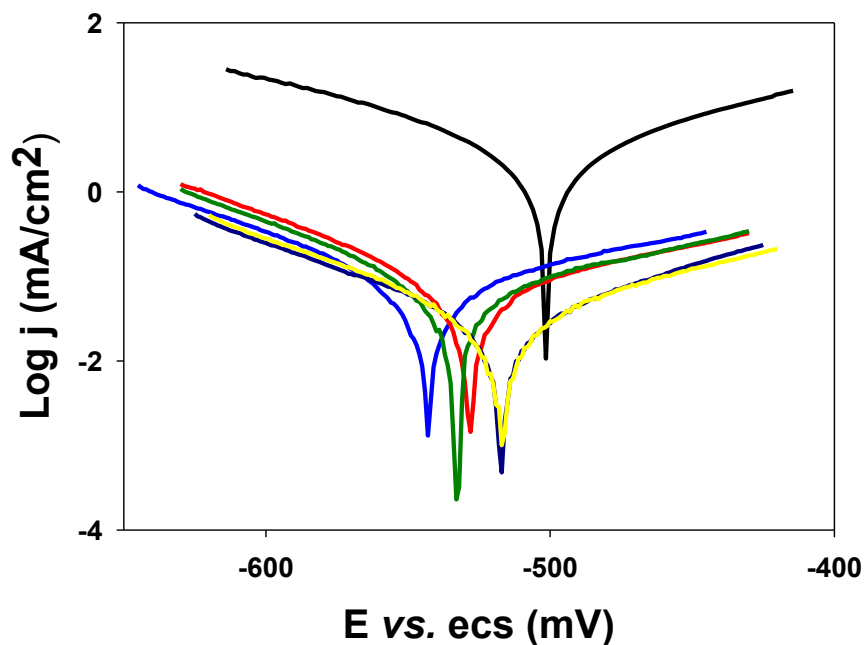


Figura V.II.8. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero en HCl 1,0 M en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones (— :0% ; — : 1% ; — : 2% ; — : 5% ; — : 10% ; — : 20%) de EYM-2, para 24 h de inmersión, a 30 °C.

Los valores más altos alcanzados por la $E_{ICPP}\%$ (**Tabla IV.II.5**) corresponden a la máxima concentración de inhibidor ensayada (20% v/v) para ambos extractos, 97% para **EYM-1** en H_2SO_4 0,5 M y 98% para **EYM-2** en HCl 1,0 M

Extracto/medio corrosivo ↓	Conc. extracto [%v/v]	$b_a (\pm 18)$ [mV dec ⁻¹]	$b_c (\pm 8)$ [mV dec ⁻¹]	j_{corr} [mA/cm ²]	E_{corr} [mV]	$E_{ICPP}\%$
EYM-1 en H₂SO₄ 0,5 M	0	99	-120	2,167	-496	---
	1	102	-108	0,771	-486	64,4
	2	132	-96	0,305	-498	85,9
	5	140	-99	0,179	-501	91,8
	10	144	-88	0,068	-506	96,9
	20	157	-82	0,074	-527	96,6
EYM-2 en HCl 1,0 M	0	250	-102	2,381	-482	---
	0,1	154	-94	0,119	-524	95,0
	1	135	-75	0,060	-536	97,5
	2	140	-82	0,053	-531	97,8
	5	154	-89	0,096	-548	96,0
	10	131	-97	0,040	-517	98,3
	20	116	-99	0,038	-517	98,4

Tabla V.II.6. Parámetros de corrosión obtenidos desde los ensayos de polarización potenciodinámica para el acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M con diferentes concentraciones de **EYM-1** y en HCl 1,0 M con diferentes concentraciones de **EYM-2**, para 24 h de inmersión, a 30 °C.

En soluciones ácidas, la reacción anódica de corrosión del acero es el paso de iones de Fe desde la superficie del metal hacia la solución, y la principal reacción catódica es la reducción de los protones para producir hidrógeno. En el caso del extracto **EYM-1** en H_2SO_4 0,5 M, b_a es mayor que la observada en el ensayo en ausencia del extracto, mientras que para **EYM-2** en HCl 1,0 M es menor en presencia del inhibidor que en ausencia del mismo. Los cambios parecieran depender, dentro del error cometido en la determinación de las pendientes, de la concentración del extracto adicionado al medio corrosivo. La adsorción del inhibidor no solo disminuye el área superficial disponible para la reacción anódica como

se espera por el concepto de cubrimiento, sino también modifica el mecanismo de disolución cambiando la etapa determinante de la velocidad de reacción.

En cambio, las incorporaciones de los extractos en los medios ácidos corrosivos parecieran no modifican b_c por lo cual el mecanismo de reducción del protón será el mismo en ausencia y en presencia de los extractos. Entonces, la disminución de la intensidad de corriente catódica en presencia de inhibidores debe corresponder a una disminución de las áreas catódicas por adsorción de los compuestos que constituyen los extractos ácidos de yerba mate.

Como se ha analizado anteriormente en el Capítulo IV y Capítulo V.I, el mecanismo generalmente aceptado para explicar la acción inhibidora de los inhibidores orgánicos de corrosión es la adsorción. La adsorción de los inhibidores puede afectar la velocidad de corrosión de dos maneras: *i)* por disminución del área para la reacción denominado bloqueo geométrico y *ii)* por modificación de la energía de activación de las reacciones anódica y/o catódica que ocurren en la superficie del metal libre de inhibidor en el curso del proceso de corrosión inhibido. Determinar cuáles aspectos del efecto inhibidor están conectados a la acción del bloqueo geométrico y cuales están relacionados con efectos energéticos es un problema difícil. Teóricamente, no debería observarse desplazamiento del E_{corr} en presencia del inhibidor si el efecto del bloqueo geométrico es más fuerte que el energético [235]. El mayor cambio observado en E_{corr} (31 mV para el sistema acero/ H_2SO_4 /**EYM-1** y 66 mV para el sistema acero/HCl/**EYM-2**) por adición del extracto al medio agresivo indicaría que el efecto del bloqueo es más fuerte, aunque el efecto energético no debería ser ignorado. Sin embargo el trabajo realizado para esta Tesis doctoral no incluye el estudio del efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los sistemas estudiados. Como se menciona en el Capítulo IV (sección IV.3.1.2. Medidas de curvas de polarización potenciodinámica), un inhibidor puede clasificarse como anódico o catódico cuando el desplazamiento de E_{corr} resulta mayor que 85 mV [133], por lo tanto, los inhibidores investigados deberían considerarse tipo mixtos.

Debe observarse que **EYM-1** y **EYM-2** contienen en su composición varios compuestos orgánicos con diferentes grupos funcionales entre los que pueden encontrarse

compuestos fenólicos, taninos y otros (ver **Tabla V.II.1**). Por lo tanto, la acción inhibidora de los extractos debería ser atribuida a la adsorción diferencial de uno o varios de esos componentes sobre la superficie del acero. Los principales constituyentes de los extractos contienen heteroátomos O y N en diferentes grupos funcionales y formando parte de heterociclos (teobromina, teofilina, cafeína, ácido nicotínico, rutina, entre otros) que presentan las características generales de los inhibidores de corrosión típicos y algunos de los compuestos que constituyen la yerba mate han sido evaluados individualmente como inhibidores de la corrosión [236]–[239]. Estos compuestos químicos pueden estar protonados en medios ácidos [240], [241] existiendo equilibrios más o menos desplazados hacia la formación de los productos entre las especies neutras y cargadas positivamente (cationes). El proceso de adsorción es afectado por la naturaleza y la carga del metal, por la estructura química del inhibidor orgánico y por el tipo de electrolito agresivo. Si la carga neta del metal es negativa, las especies con carga positiva se adsorberán preferencialmente, mientras que si la carga es positiva se favorece la adsorción de especies con carga negativa. Como se discutió previamente en esta Tesis (Capítulo IV, sección IV.3.1.2. *Medidas de curvas de polarización potenciodinámica* y Capítulo V.I, sección V.I.2.6. *Potencial de carga cero y mecanismo del proceso de inhibición*) existen distintos tipos de interacción que podrían ocurrir entre el inhibidor y la superficie metálica: 1) Generalmente, la superficie de los diferentes aceros al carbono en contacto con H₂SO₄ 0,5 M o HCl 1,0 M se encuentra cargada positivamente. En estas condiciones de carga de la superficie de la aleación, los aniones de los ácidos de los medios corrosivos (SO₄²⁻/SO₄H⁻ y Cl⁻) pueden adsorberse específicamente originando un exceso de carga negativa hacia la solución, favoreciendo la adsorción de las especies de inhibidor cargadas positivamente [140] mediante interacciones electroestáticas. Existe un sinergismo entre el anión del ácido y las especies inhibidoras protonadas. 2) Las moléculas neutras de los componentes de los extractos se adsorben en los sitios libres no ocupados por los aniones de los ácidos. 3) La tercera posibilidad implica que el inhibidor puede combinarse con los iones ferrosos generados sobre la superficie del metal mediante los electrones sin compartir de los heteroátomos O y N para formar complejos metal-varios componentes fitoquímicos del inhibidor [242], [243]. Estos

complejos pueden quedar adsorbidos sobre la superficie del metal mediante fuerzas de van der Waals generándose una película que protege al metal de la corrosión.

Se llevó a cabo un experimento a fin de mostrar el efecto del **EYM-2** sobre la inhibición de la corrosión del acero en H_2SO_4 0,5 M, para 24 h de inmersión, a 30 °C y compararlo con el efecto producido por **EYM-1**. La **Figura V.II.9** muestra de manera comparativa las curvas de polarización potenciodinámica medidas en H_2SO_4 0,5 M en ausencia de inhibidor y en presencia del inhibidor **EYM-1** o **EYM-2**, cada uno de ellos en una concentración de 2% v/v. Es fácilmente visible que las densidades de corriente medidas para el **EYM-2** son marcadamente inferiores que las correspondientes para **EYM-1**, siendo ambas significativamente menores que las medidas en ausencia del inhibidor. Si bien no se calcularon los parámetros de corrosión, se observa claramente que en H_2SO_4 0,5 M el **EYM-2** presenta una capacidad inhibitoria de la corrosión mayor que la mostrada por **EYM-1**.

Para explicar este comportamiento, en primera instancia debería conocerse cuali y cuantitativamente la composición de los extractos **EYM-1/2**, dado que, si bien los procedimientos de extracción de los componentes fitoquímicos de la yerba mate se llevaron a cabo siguiendo procedimientos similares, se emplearon diferentes soluciones ácidas como solvente extractor, entonces no es posible asegurar que la composición de ambos extractos sea la misma. Por otro lado, podría suponerse que los iones Cl^- se adsorben preferencialmente frente a los iones SO_4^{2-} causando una mejor adsorción de las moléculas de inhibidor protonadas. En el Capítulo IV (sección *IV.3.1.2. Medidas de curvas de polarización potenciodinámica*) se discute detalladamente una posible explicación para la diferencia en la adsorción de los aniones de los ácidos.

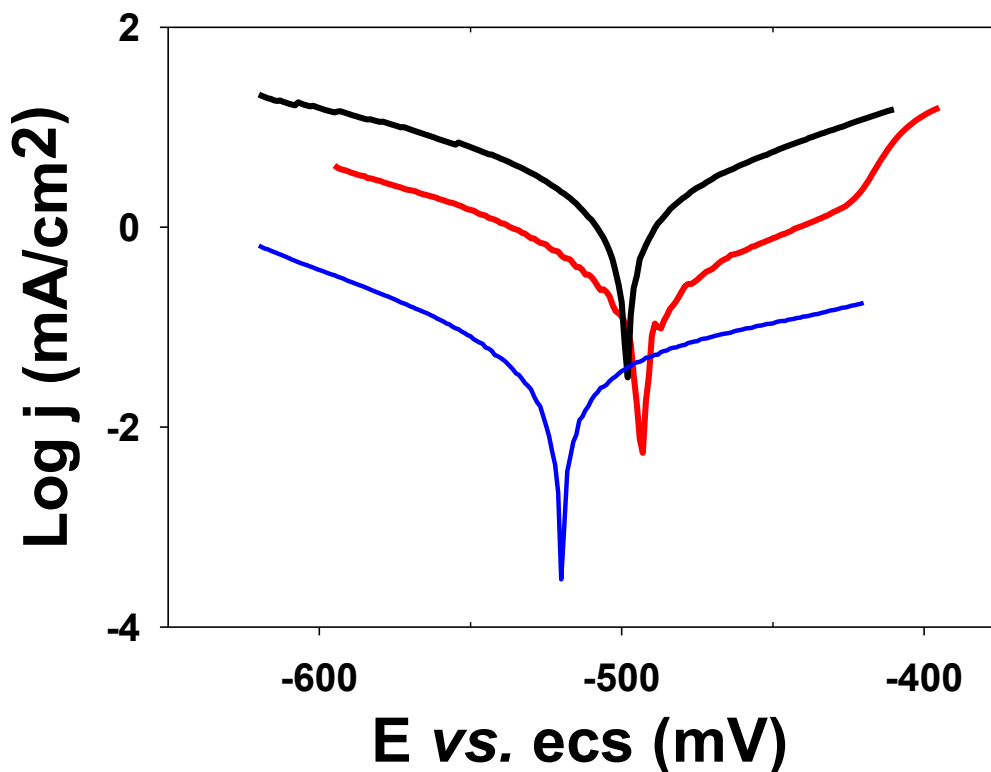


Figura V.II.9. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero en H_2SO_4 0,5 M en ausencia (—) y en presencia de 2% EYM-1 (—) y (—): de EYM-2, por 24 h de inmersión, a 30 °C.

V.II.2.3. Análisis superficial

En las **Figuras V.II.10-13**, se muestran las chapas acero SAE 1005 expuestas a los medios corrosivos sin y con el agregado de 5 % v/v de EYM-1 o EYM-2, a 30°C, por 24 h. Las imágenes SEM revelan que las muestras de acero expuestas a los medios corrosivos presentan una superficie muy rugosa en ausencia del extracto inhibidor, debido al ataque corrosivo por la solución ácida. En presencia de EYM-1 o EYM-2 (**Figuras V.II.10-13**) la rugosidad superficial se reduce, indicando el efecto inhibitorio de los extractos. Se observa también que en ambos medios ácidos agresivos el ataque corrosivo es significativamente menor en presencia de EYM-2, en comparación con EYM-1. Para todas las muestras analizadas se observa que el ataque fue relativamente uniforme con una ligera evidencia de corrosión selectiva.

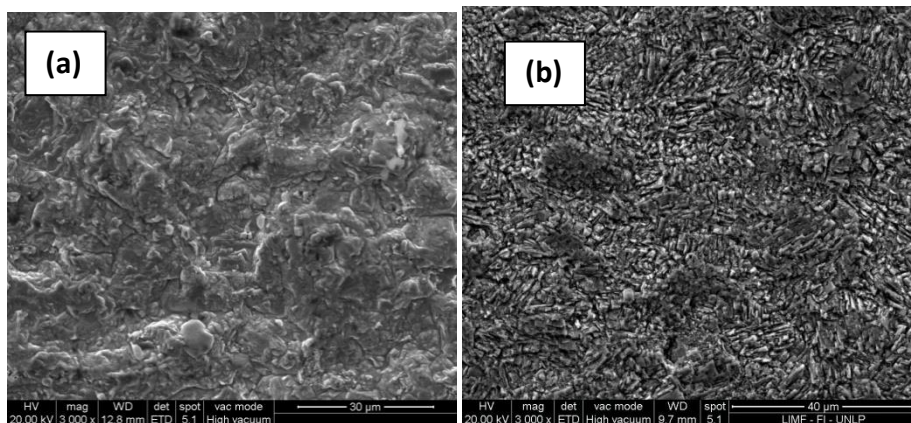


Figura V.II.10. Imágenes SEM (3000x) para acero en H_2SO_4 0,5 M, para 24 h de inmersión a 30 °C. (a) En ausencia de inhibidor; (b) en presencia **EYM-1**, en concentración 5 % v/v.

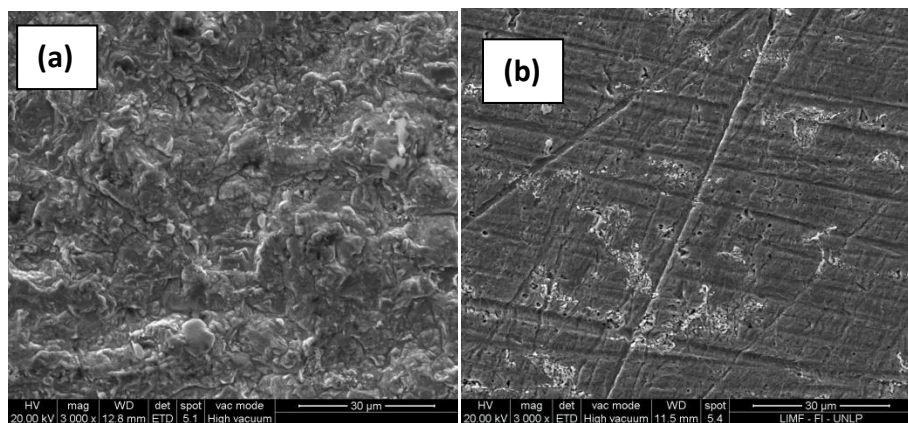


Figura V.II.11. Imágenes SEM (3000x) para acero en H_2SO_4 0,5 M, para 24 h de inmersión a 30 °C. (a) En ausencia de inhibidor; (b) en presencia de **EYM-2**, en concentración 5 % v/v.

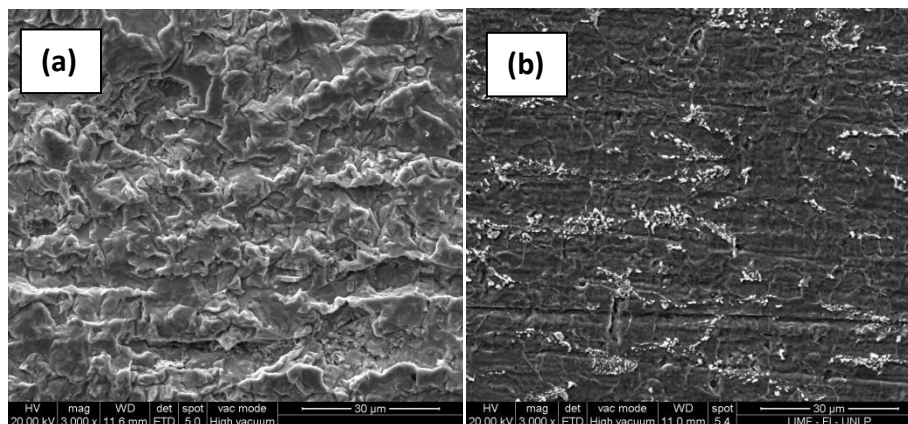


Figura V.II.12. Imágenes SEM (3000x) para acero en HCl 1,0 M, para 24 h de inmersión a 30 °C. (a) En ausencia de inhibidor; (b) en presencia de **EYM-1**, en concentración 5% v/v.

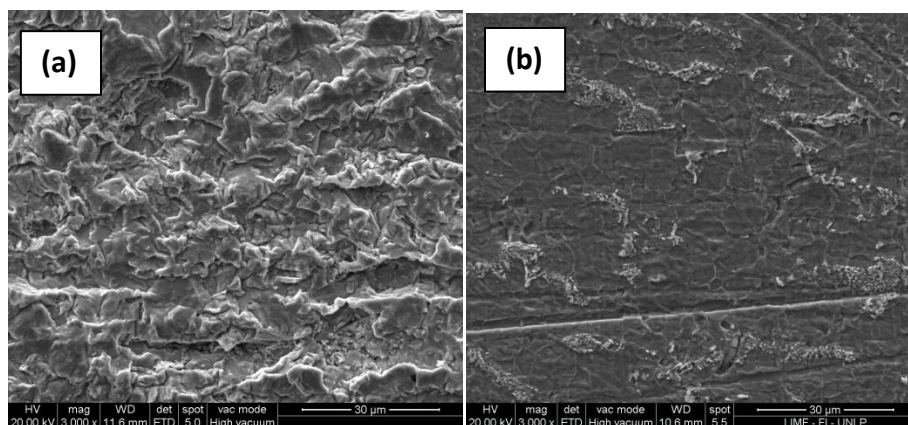


Figura V.II.13. Imágenes SEM (3000x) para: (a) acero después inmersión en HCl 1,0 M; (b) acero después en HCl 1,0 M conteniendo 5 % v/v **EYM-2**, a 30 °C, por 24 h.

IV.II.3. Conclusiones capítulo, parte II

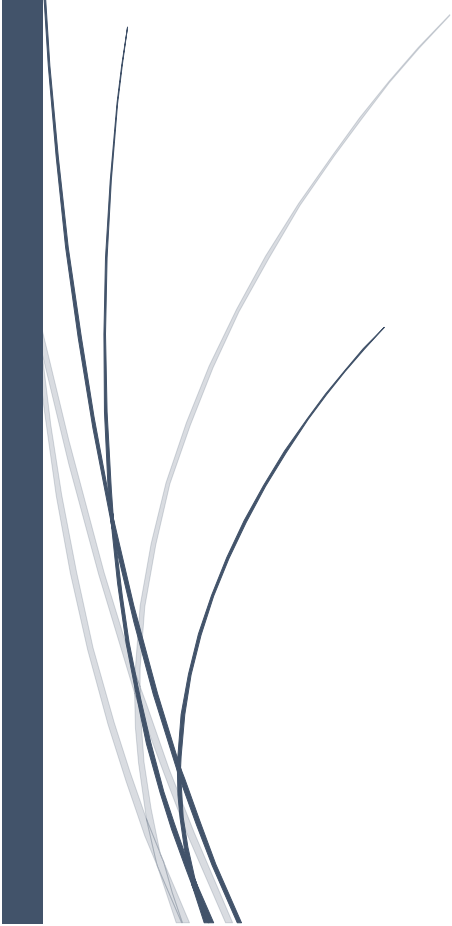
- i.* Ambos extractos (**EYM1** y **EYM2**) en bajas concentraciones en el medio agresivo disminuyen la velocidad de corrosión del acero.
- ii.* Para el sistema **EYM-1**/ H_2SO_4 la eficiencia de inhibición aumenta al aumentar la concentración del extracto, mientras que para **EYM-2**/HCl, para la menor concentración del extracto ensayada (1% v/v) se alcanza, dentro del error experimental, el máximo efecto inhibidor.
- iii.* Para el sistema **EYM-2**/HCl efecto inhibidor es mayor que para **EYM-1**/ H_2SO_4 .
- iv.* Los extractos ácidos de yerba mate presentan el comportamiento frecuente de los inhibidores orgánicos, afectando las corrientes catódica y anódica asociadas con el proceso de corrosión. El “*inhibidor*” adsorbido en la interfase metal/solución bloquea los sitios activos y la superficie del metal disponible para las reacciones electroquímicas es menor.

CAPÍTULO V.USO DE PRODUCTOS DE ORIGEN NATURAL COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE METALES

- v. El acero inmerso en los medios corrosivos en ausencia del inhibidor exhibe una superficie muy rugosa. En cambio, en presencia de **EYM-1,2** la rugosidad superficial se reduce. El ataque es uniforme.

- vi. Se deberá continuar con la investigación a fin de conocer el(los) principio(s) activos presentes en los extractos ácidos de yerba mate responsable(s) del efecto observado Las imágenes SEM, muestran que ambos extractos ácidos efectivamente inhiben la corrosión del acero, observándose una disminución apreciable en el ataque corrosivo de los medios ácidos.

CAPÍTULO VI
SÍNTESIS DE NUEVOS
COMPUESTOS
HETEROCICLICOS
TIONITROGENADOS
NITRADOS. OBTENCIÓN DE
ANIONES RADICALES
ESTABLES



CAPÍTULO VI. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS TIONITROGENADOS
NITRADOS. OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES

VI.1. Introducción

El diseño y la síntesis de moléculas orgánicas están principalmente regidos por la imaginación de los químicos y de los ingenieros en materiales, y además direccionados por los requisitos de los físicos para tener ciertas propiedades eléctricas y ópticas como para presentar diferentes potenciales aplicaciones tanto científicas como tecnológicas. Las moléculas orgánicas presentan la ventaja de ser capaces de experimentar modificaciones estructurales en forma relativamente versátil lo que permite modular las propiedades deseadas.

Numerosos y variados compuestos heterocíclicos que contienen en su estructura el fragmento de sulfamida ($>NSO_2N<$) presentan un amplio espectro de actividades fisiológicas y también otras diferentes propiedades que hacen posible su uso, por ejemplo como componentes de mezclas fungicidas e insecticidas, como detergentes y en fotografía [244]–[246]. En particular, los heterociclos de cinco miembros derivados de 1,2,5-tiadiazol (**Figura VI.1**) se utilizan en síntesis orgánica [247], en medicina [248], en agroquímica como potentes plaguicidas [249] y se enfatiza el alto valor de estos bloques de construcción para la generación de materiales orgánicos conjugados de tipo n [250], [251].

Mirífico, Caram y colaboradores, sintetizaron derivados de 1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido 3,4-disustituidos con restos alifáticos y aromáticos (separados, conectados y fusionados) y estudiaron ampliamente sus propiedades [66], [103], [111], [114], [252]–[259]. Los autores encontraron que el fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 2,2-dióxido (**TR**, ver **Figura VI.1**) es estable en condiciones ambientales y presenta excelentes propiedades para formar aniones radicales estables, con el electrón desapareado deslocalizado sobre toda la especie radicalaria [65], [66]. Estas características indican que **TR** podría tener aplicaciones

en tecnología como componente aceptor de electrones para la fabricación de nuevos materiales orgánicos con propiedades especiales, enfocados hacia la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos (DsEsOs), y con la idea de reemplazar a los materiales convencionales inorgánicos de silicio. Los DsEsOs ofrecen propiedades muy interesantes como son flexibilidad, bajo peso, procesabilidad, bajo costo y biocompatibilidad [260]. La introducción de grupos electrón-atrayente fuertes (*e.g.* grupo nitro, $-\text{NO}_2$) en el sistema electrónico- π conjugado reduciría la energía de las orbitales frontera HOMO y LUMO [261], favoreciendo la capacidad aceptora de electrones de la molécula y aumentando la estabilidad del anión radical correspondiente.

Los compuestos aromáticos nitrados son materia prima de interés para la manufactura de varios productos industriales tales como drogas farmacéuticas, colorantes y pigmentos, y plásticos, entre otros [262]–[264].

La nitración de compuestos aromáticos es uno de los procesos más antiguos y más importantes de la industria química enfocados hacia la producción de intermediarios. Existen publicadas varias recopilaciones de información conocida (*reviews*) sobre el mecanismo de reacción empleando diferentes agentes nitrantes bajo diferentes condiciones [265]–[268]. La mayoría de los procedimientos conocidos y publicados en la literatura no resultan selectivos. Los métodos convencionales usan una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, y se obtienen mezclas de productos nitrados, productos de oxidación y residuos resinosos no especificados. El rendimiento molar de la nitración convencional nunca resulta mayor que el 60%. Si bien el empleo de otros agentes nitrantes como nitratos metálicos ha resultado en beneficios, la selectividad lograda no resulta la máxima.

En los últimos años, el empleo de ácidos sólidos atrajo la atención en síntesis orgánica. Es conocido que los ácidos minerales fuertes son corrosivos, presentan riesgos en su manipulación y disposición, y son tóxicos. En la industria de la química fina una de las mayores fuentes de residuos la constituye el uso generalizado de ácidos minerales líquidos y una variedad de ácidos de Lewis que no se pueden reciclar fácilmente y generalmente terminan, a través de un tratamiento hidrolítico, como corrientes de desechos que contienen grandes cantidades de sales inorgánicas. Su reemplazo por ácidos sólidos

reciclables resultaría en una reducción importante en los residuos. La prevención de residuos y la protección del medio ambiente son requisitos imperiosos en un mundo superpoblado de demandas crecientes. La química sintética continúa desarrollando procedimientos químicos más ecológicamente benignos para obtener los productos de interés. Uno de los enfoques más prometedores es la síntesis orgánica en ausencia de solventes (*solvent-free reaction*) [269]. Por otro lado, el empleo de catalizadores sólidos con propiedades de ácidos fuertes como lo son los heteropoliácidos (**HPAs**) es un campo de importancia creciente [270], y tanto en investigación básica como en los procesos de la química fina se están logrando avances significativos [116], [259], [271]. Los **HPAs** son buenos catalizadores tanto en medio homogéneo como heterogéneo [272]. Estos catalizadores sólidos presentan ventajas al compararlos con los catalizadores ácidos líquidos. Los **HPAs** no son corrosivos, son ambientalmente benignos y presentan menores problemas para su disposición. Además, facilitan el procedimiento de aislamiento del (los) producto(s) de las reacciones ya que pueden eliminarse del medio por una simple filtración, y minimizan costos debido a la posibilidad de ser reusados [273]. Existen varios diferentes tipos estructurales de **HPAs**, pero para aplicaciones catalíticas comunes se utilizan con frecuencia los **HPAs** comerciales tipo Keegin, especialmente debido a su disponibilidad y estabilidad química y térmica [269], [274].

Los catalizadores **HPAs** soportados sobre un material inerte son importantes para las aplicaciones porque presentan una superficie específica alta. La acidez y la actividad catalítica de los **HPAs** soportados dependen de varios diferentes factores, por ejemplo, del tipo de soporte, de la carga de **HPA**, de las condiciones en las cuales se realiza el pretratamiento del catalizador, etc. Un soporte usado con frecuencia es la sílica (SiO_2) porque es relativamente inerte frente a los **HPAs**, y la estabilidad térmica del catalizador soportado parece ser similar o suavemente menor que la del catalizador no soportado [275].

Los objetivos específicos del presente Capítulo de la Tesis son sintetizar y estudiar las propiedades fisicoquímicas de nuevos derivados nitrados de **TR**, generar y acumular los

aniones radicales derivados y medir la estabilidad de los mismos en el tiempo en condiciones que simulan las condiciones ambientales.

VI.2. Resultados y discusión

VI.2.1. Síntesis

Los nuevos derivados nitrados de **TR** se sintetizaron siguiendo dos procedimientos diferentes (ver Capítulo III, secciones **III.7.3.1** y **III.7.3.2**). Uno es la nitración convencional ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{anhídrido acético}/60\text{ }^\circ\text{C}$) y el otro es la reacción de nitración llevada a cabo en ausencia de solvente y empleando un ácido fuerte sólido tipo Keegin para generar la especie nitrante. Se ensayaron dos heteropoliácidos (**HPAs**) diferentes ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (**HPA1**) y $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (**HPA2**)).

La síntesis convencional conduce a la formación de tres derivados nitrados, dos de ellos mononitrados (5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN1**, ver **Figura VI.2**) y 7-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN2**, ver **Figura VI.3**), con rendimientos molares similares, *ca.* 25% (ver Capítulo III, sección **III.7.3.1**), y un derivado dinitrado (5,10-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN3**, ver **Figura VI.4**) en bajo rendimiento *ca.* 9%. Es conocido que en general la nitración convencional es poco selectiva y da como resultado varios productos nitrados. Los rendimientos molares resultantes son concordantes con los informados en literatura para otros compuestos aromáticos [276].

Como puede deducirse empleando la antigua teoría de resonancia (componente clave en la *teoría del enlace covalente*) y como está informado en la literatura a partir de cálculos teóricos [277], las posiciones con mayor densidad de carga negativa y más reactivas frente a la sustitución electrofílica aromática (SEA) en **TR** son la 5-(10) y la 7-(8) (**Figura VI.1**).

En las preparaciones realizadas por ambos procedimientos experimentales seguidos (ver Capítulo III, secciones **III.7.3.1** y **III.7.3.2**), los grupos nitro ($-\text{NO}_2$) se ubicaron como era de esperar, en las posiciones más reactivas frente a la sustitución electrofílica aromática (SEA).

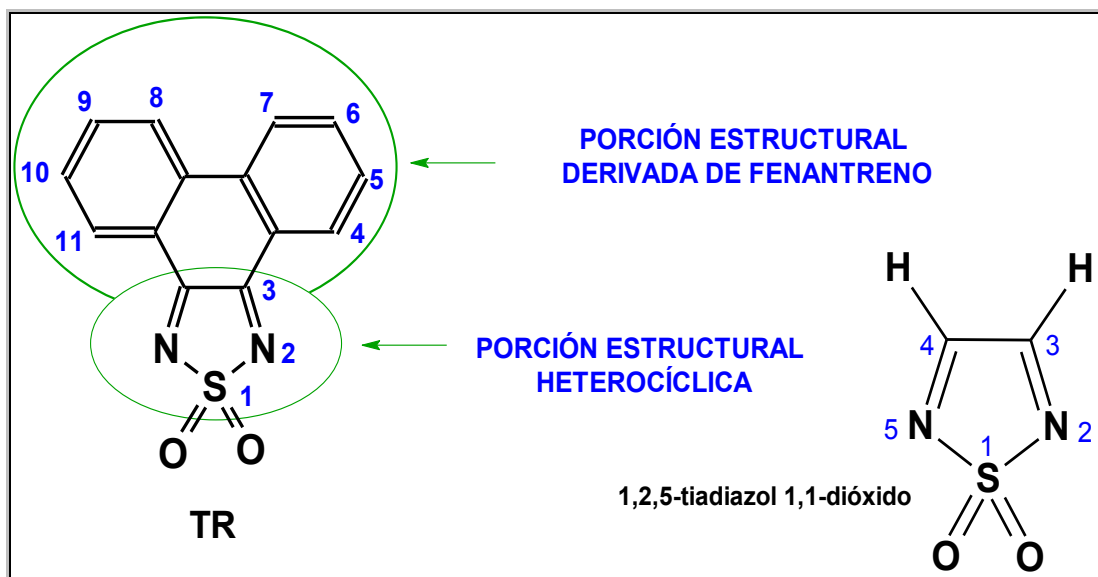


Figura VI.1. Fórmula estructural para fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol 2,2-dióxido (TR) y para 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido.

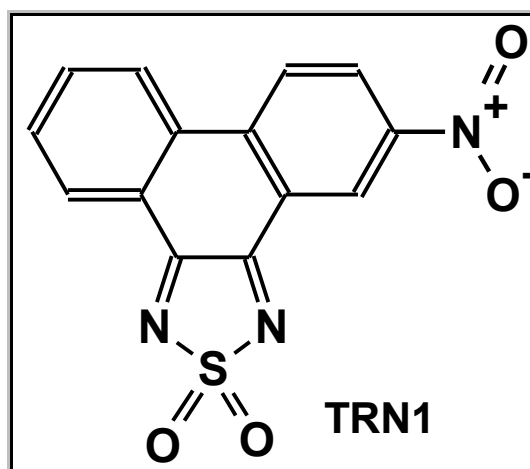


Figura VI.2. Fórmula estructural para 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN1).

Para la nitración de TR en ausencia de solvente se ensayaron diferentes agentes nitrantes tales como, nitrato de torio ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$), nitrito de sodio (NaNO_2), y nitrato de potasio (KNO_3), y como ácidos sólidos HPA1 y HPA2 soportados sobre SiO_2 nanométrica. Se obtuvieron resultados positivos únicamente cuando se empleó $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ y HPA1

(H4PMo11VO40). Para las demás combinaciones de ácidos sólidos y agentes nitrantes no ocurrió reacción química.

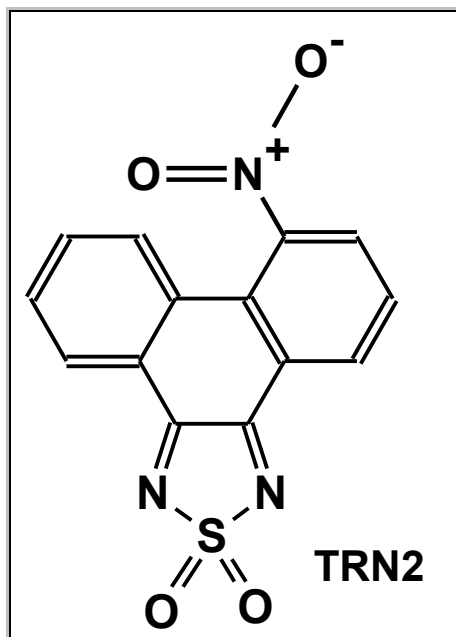


Figura VI.3. Fórmula estructural para 7-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN2).

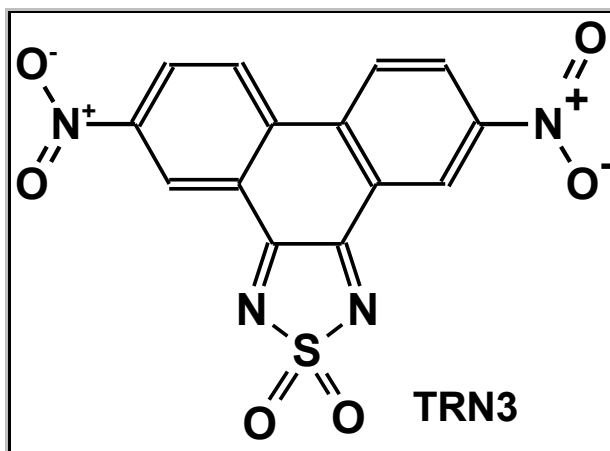


Figura VI.4. Fórmula estructural para 5,7-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN3).

Dado que no es el objetivo de este Capítulo de la Tesis realizar un estudio sintético sistemático y completo, no resulta posible la racionalización de la falta de reactividad química en algunos de los sistemas investigados.

Los rendimientos molares de los productos de reacción obtenidos usando **HPA1** dependen de la temperatura del pretratamiento térmico del catalizador (*ver* Capítulo III,

sección III.7.3.2). Con **HPA1** soportado, pretratado a 150 °C se obtienen **TRN1** y **TRN3** en rendimientos molares ca. 40%, es decir mayores que los resultantes en la nitración convencional con la ventaja que no se forma **TRN2**, con lo cual la mezcla de reacción obtenida es menos compleja y el aislamiento de los productos se simplifica. En cambio, cuando el catalizador **HPA1** soportado se pretrata a 300 °C, como productos de reacción se obtienen **TRN3** con un rendimiento molar (51%) y **TRN1** con un rendimiento (29%) cercano al obtenido en la nitración convencional, y tampoco se formó **TRN2**.

Ciertamente, la nitración de **TR** en ausencia de solvente y empleando **HPA1** soportado es más beneficiosa que la convencional. Se observa que la nitración de **TR** en ausencia de solvente y con **HPA1** soportado permite recuperar en productos de reacción de interés un 80% de los moles iniciales de **TR** usados, mientras que en la nitración convencional un 40% del reactivo inicial se pierde en productos resinosos, y solamente un ca. 60% del reactivo inicial se recupera en productos de interés. Por otro lado, las mezclas de reacción obtenidas por el nuevo procedimiento son menos complejas dado que se forman dos productos de reacción y no tres como en la nitración tradicional. Además, el control de la temperatura a la cual se realiza el pretratamiento térmico del catalizador permite conducir la reacción hacia la formación de los productos deseados. Sin embargo, si el producto buscado es **TRN2** el procedimiento convencional es el que debe seguirse.

VI.2.2. Caracterización de los compuestos obtenidos

VI.2.2.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En las **Figuras VI.5-7** se muestran los espectros UV-Vis de los compuestos **TRN1**, **TRN2** y **TRN3** en solución de acetonitrilo (ACN), respectivamente. En el espectro de la **Figura VI.5** se observa que **TRN1** presenta un máximo de absorción a 290 nm ($\epsilon^{290\text{nm}} = 23.538 \text{ l.cm.mol}^{-1}$) y una banda ancha de absorción de muy baja intensidad en la región de 400 - 500 nm.

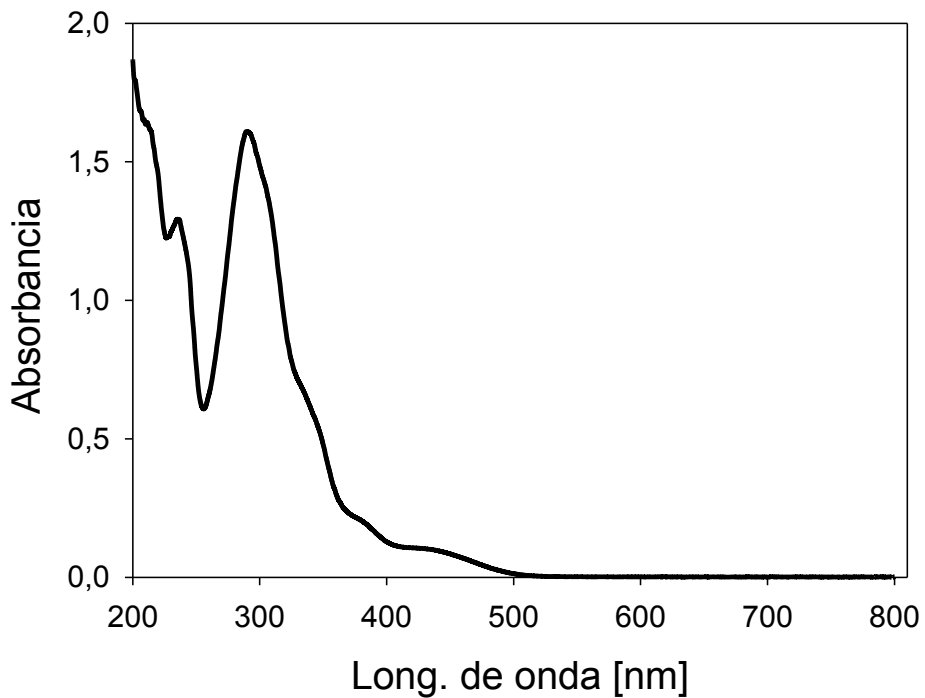


Figura VI.5. Espectro UV-Vis de TRN1 (68,4 μ M) en solución de ACN.

El espectro UV-Vis de TRN2 (Figura VI.6) en solución de ACN presenta dos máximos de absorción a 280 y 343 nm, y una banda ancha de absorción de muy baja intensidad en la zona de 400-484 nm.

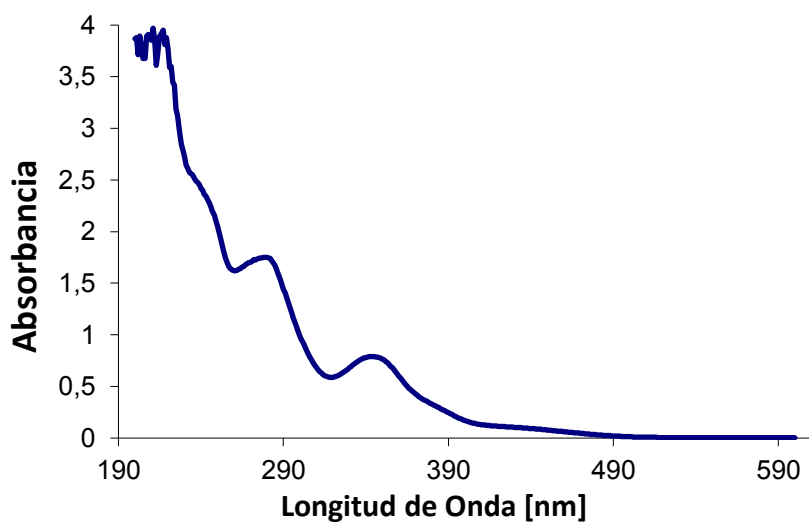


Figura VI.6. Espectro UV-Vis de TRN2 en solución de ACN.

En la **Figura VI.7** se muestra el espectro UV-Vis de **TRN3** en solución de ACN. En el mismo se aprecia una banda intensa resultado de dos bastante superpuestas con máximos de absorción a 296 y 310 nm, un hombro a 340 nm y una banda ancha de muy baja intensidad en la región de 400-450 nm.

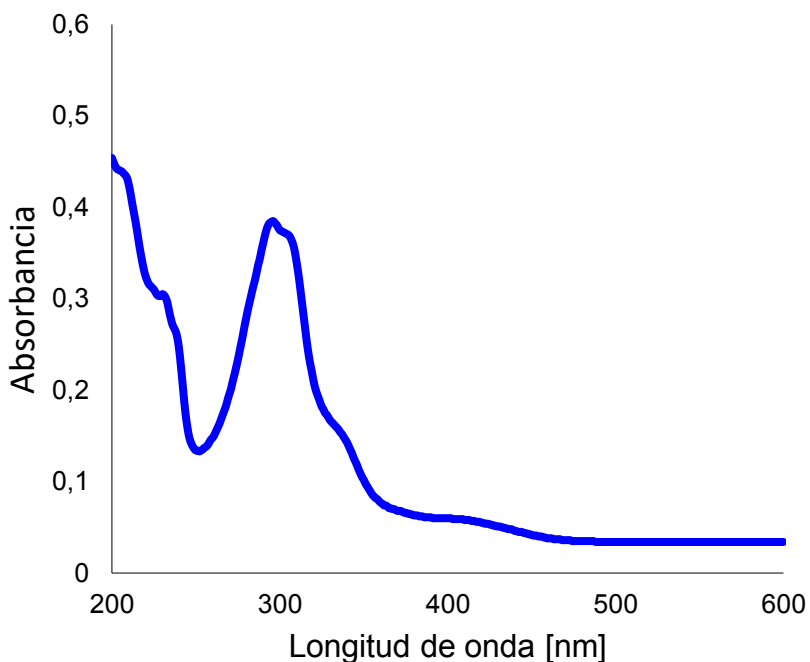


Figura VI.7. Espectro UV-Vis de **TRN3** en solución de ACN.

VI.2.2.2. Espectroscopía FT-IR

En las **Figuras VI.8, VI.9** se muestran los espectros FT-IR para los compuestos **TRN1**, y **TRN3** (pastillas en KBr), respectivamente. En los mismos se destacan las siguientes señales (ν , cm^{-1}): asim $>\text{SO}_2$ ca. 1360; sim $>\text{SO}_2$ ca. 1180; Ar- NO_2 ca. 1525 y 1350.

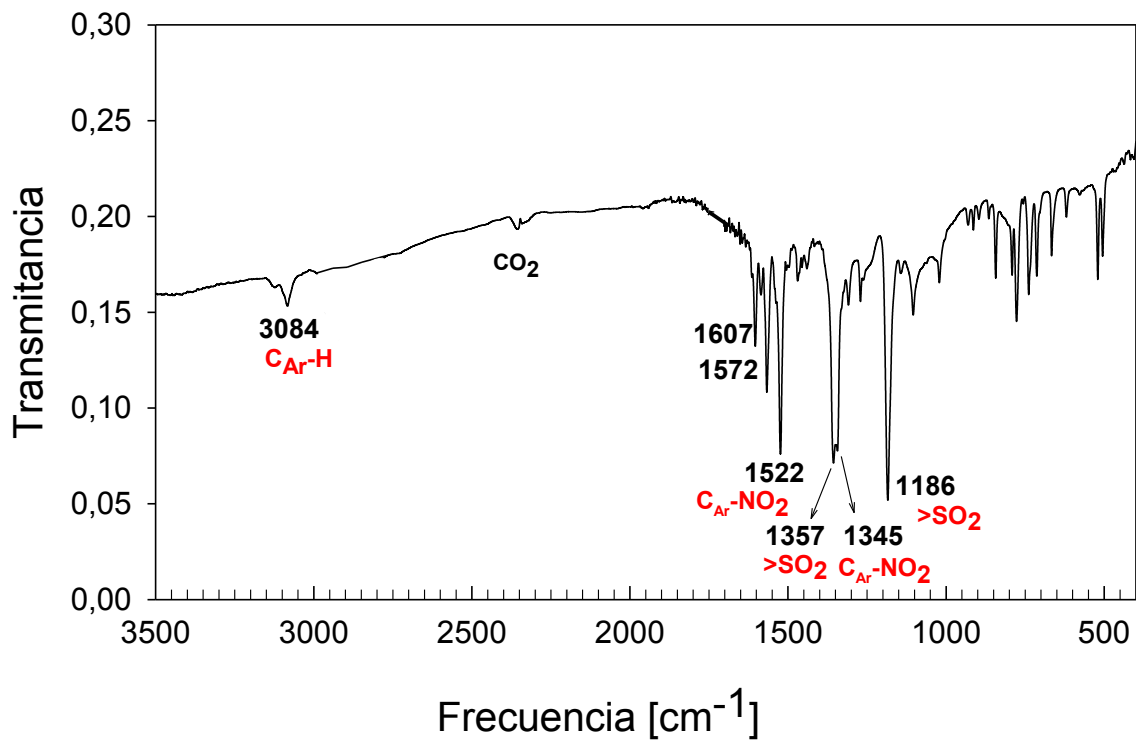


Figura VI.8. Espectro FT-IR de TRN1 (pastilla con KBr)

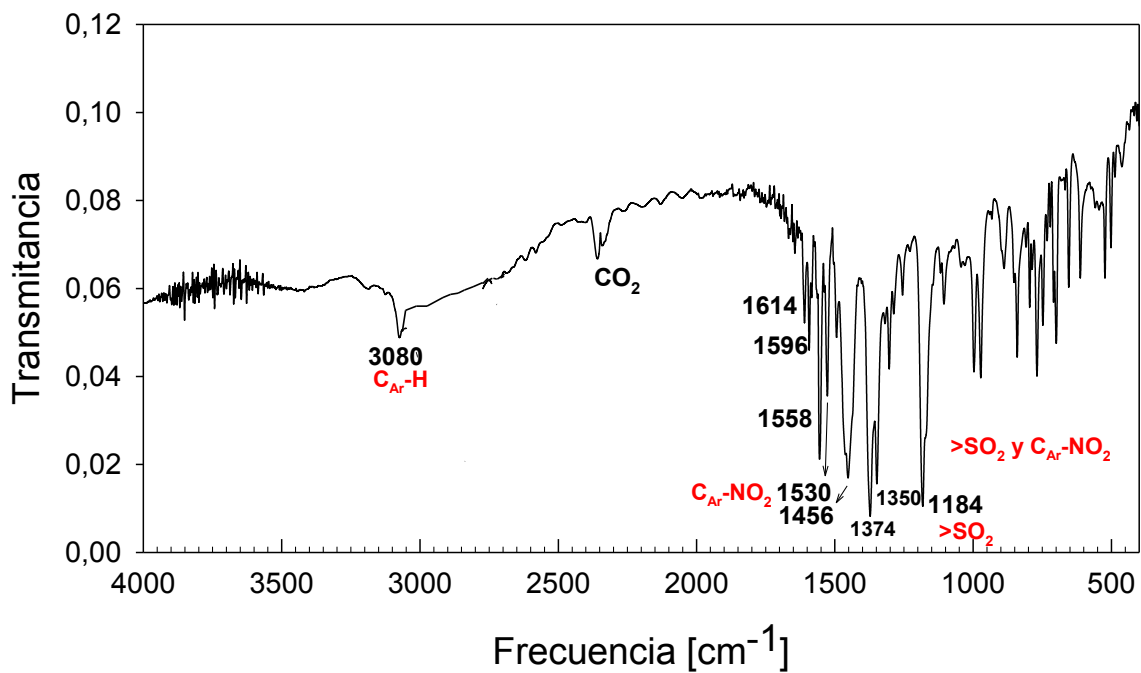


Figura VI.9. Espectro infrarrojo para TRN3 (pastilla con KBr)

VI.2.2.3. Cristalografía de rayos-X de monocristales

En las **Figuras VI.10-12** se muestran los diagramas ORTEP (siglas del nombre en inglés *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*, representación de la estructura molecular determinada por difracción de rayos-X) para las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X de monocristales de los tres nuevos compuestos (ver Capítulo III, *III.7.3.1. Nitración convencional y III.7.3.2. Nitración en ausencia de solvente y con catalizadores sólidos ácidos fuertes*).

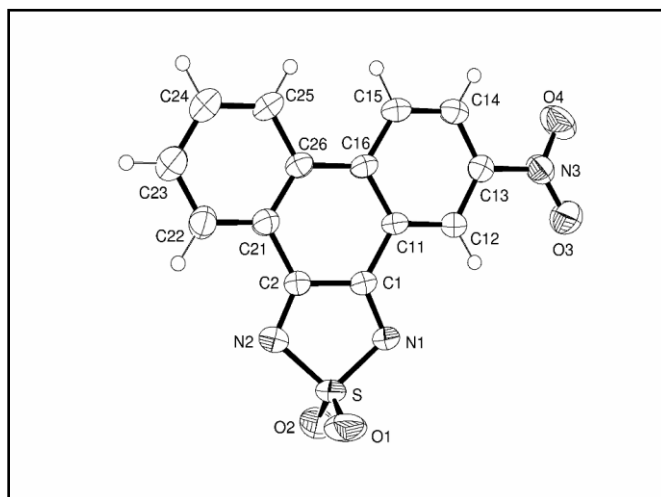


Figura VI.10. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN1**) obtenida por difracción de rayos X.

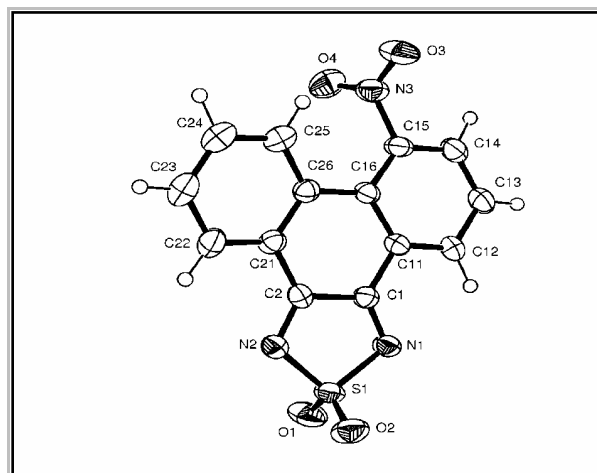


Figura VI.11. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 7-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN2**) obtenida por difracción de rayos X.

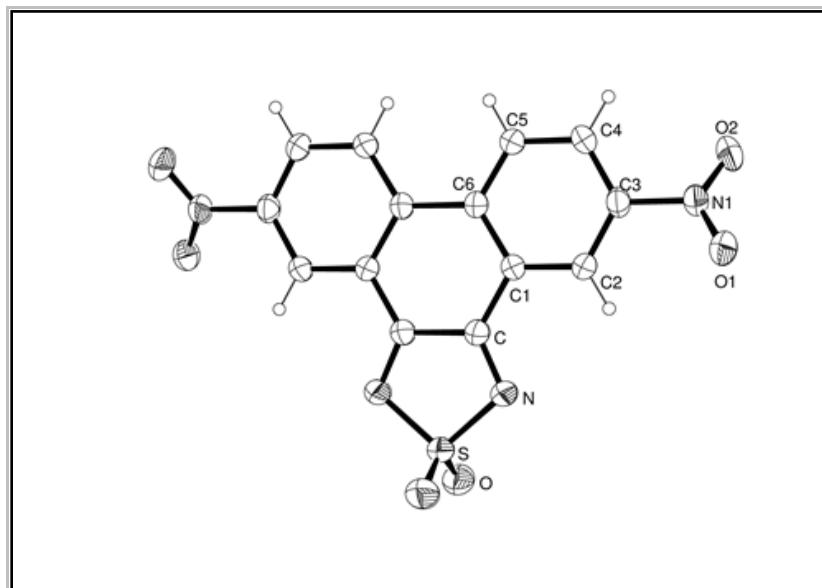


Figura VI.12. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 5,10-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN3**) obtenida por difracción de rayos X.

Las **Tablas A.II.3, A.II.6 y A.II.9** mostradas en el apéndice A.II, permiten un análisis de los ángulos torsionales que revela que los anillos heterocíclicos de **TRN1-3** son planos dentro de la exactitud experimental. Como se mostró para otros derivados del 1,2,5-tiadiazol dióxido [277], [278] la geometría alrededor del átomo de S corresponde a un tetraedro distorsionado con el ángulo O-S-O mayor que los otros ángulos de enlace alrededor del S. Los anillos fenilo de la porción estructural *fenantro* (ver **Figura VI.1**) son prácticamente planos, y estos planos son coplanarios uno con otro y con el anillo heterocíclico. El sustituyente $-\text{NO}_2$ en posición 7-(**TRN2**, ver **Figura VI.11**) se dispone perpendicular al plano formado por el heterociclo fusionado al resto de fenantreno como consecuencia del impedimento estérico causado por el H unido al C_{Ar} 8- de **TR** (**Figura VI.1**), mientras que en posición 5-(**TRN1**) se encuentra en el mismo plano (ver **Figura VI.10**).

VI.2.2.4. Comportamiento electroquímico de los derivados nitrados en solventes no acuosos

VI.2.2.4.1. Efecto de los sustituyentes, de la estructura y del electrolito soporte

Sobre la electrorreducción de compuestos nitroaromáticos existen publicadas numerosas investigaciones y se identificaron diferentes productos [279]. Este resultado se atribuye más que a la etapa electroquímica en sí a las diferencias en las etapas químicas

que siguen a la transferencia de carga las que varían significativamente por la naturaleza del reactivo y del medio.

Así por ejemplo el nitrobenzono (NB) en solución de solventes apróticos, sufre una transferencia de carga monoeléctrica para formar el anión radical correspondiente ($\text{NB}^{\bullet-}$). Se sabe además que en los aniones radicales derivados de compuestos nitroalifáticos la carga sobre el grupo nitro es virtualmente unitaria, mientras que en nitroaromáticos (*eg.* NB) tiene lugar una cierta deslocalización de la carga adicionada en el anillo aromático [280]–[282]. El grado de deslocalización de la carga en el anillo puede modificarse introduciendo sustituyentes adecuados que no permitan que el grupo $-\text{NO}_2$ sea coplanario con el anillo aromático o que modifiquen la distribución electrónica en este anillo.

En solventes apróticos tales como DMF, el NB se reduce reversiblemente al anión radical $\text{NB}^{\bullet-}$ y a un potencial más negativo al dianión NB^{2-} . En ausencia de reactivos electrofílicos, el dianión es estable, pero si hay presentes impurezas la segunda onda de reducción se hace irreversible. En otros casos se ha encontrado que el anión radical del nitroareno dimeriza [283].

En compuestos con dos centros electroquímicamente activos, el resultado de la reducción depende de la interacción mutua entre ambos grupos electroactivos. Si la interacción entre ambos es débil, uno de los grupos podrá modificar levemente la reacción del otro, mientras que una interacción fuerte puede dar un resultado cualitativamente diferente de la reacción de electrodo para uno o ambos grupos electroactivos.

Los mononitroderivados de sistemas aromáticos condensados se comportan como se describe arriba para NB, pero toda propuesta de la ruta de reacción más probable para un dado compuesto debe tomar en consideración la reactividad del compuesto y deben investigarse sus productos de reducción en diferentes condiciones.

El estudio del comportamiento electroquímico de los derivados nitrados de **TR** por voltamperometría cíclica (VC) muestra que **TRN1-3** no resultan electroactivos frente a oxidación, hasta potenciales aplicados *ca.* +1,5 V (*vs.* Ag^0/Ag^+) en solventes no acuosos (**Figura VI.13**). En cambio, las exploraciones catódicas (hasta *ca.* -2,6 V (*vs.* Ag^+/Ag^0)) muestran que los mismos se electroreducen con relativa facilidad.

En los VsCs correspondientes a los compuestos **TRN1**, **TRN2** y **TRN3** (Figuras VI.13, VI. 14 y VI.15, respectivamente) se observan claramente dos cuplas redox (cupla I y cupla II). La cupla I incluye los picos I_c y I_a y la cupla II las respuestas I_{lc} y I_{la}. La tercera señal de reducción a potenciales más catódicos (I_{llc}) resulta irreversible para **TRN1** y **TRN2**, pero para **TRN3** se observa la correspondiente respuesta anódica (I_{lla}) en el barrido anódico subsiguiente al barrido inicial catódico, en las condiciones de estudio.

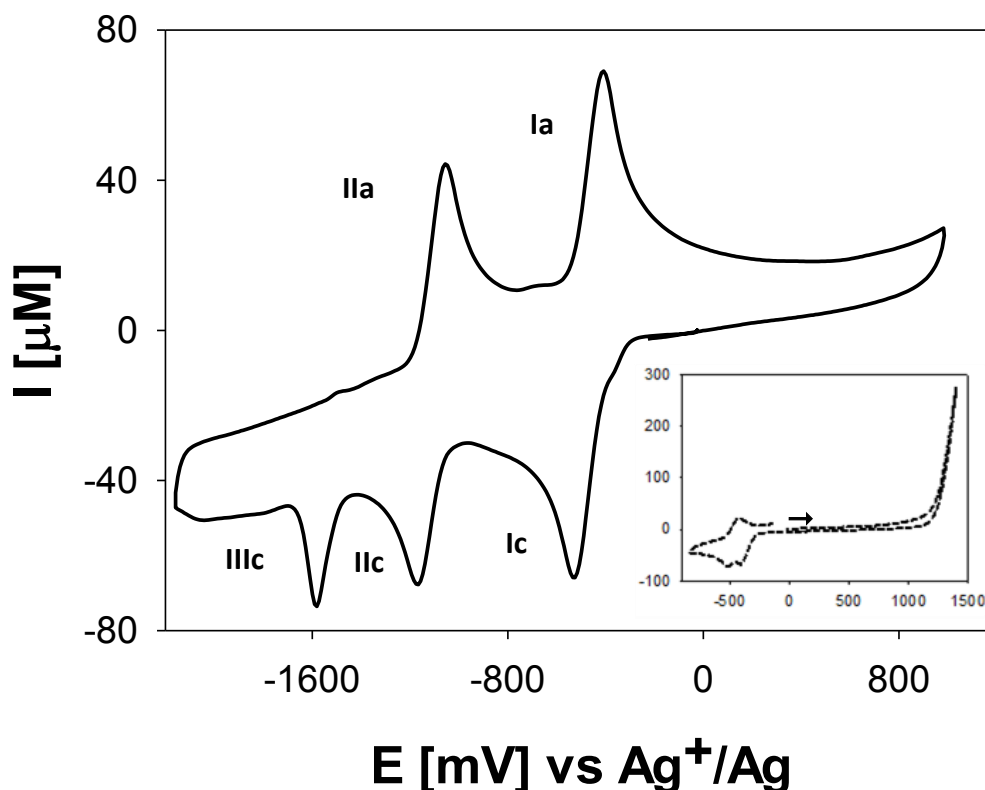


Figura VI.13. Voltamperograma cíclico, intensidad de corriente vs. potencial, para **TRN1** (3,25 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco de carbono vítreo (0,074 cm² de área geométrica); ER: Ag⁺ (0,1M MeCN)/Ag; v_b= 200 mV/s. *Figura insertada:* Exploración anódica. *Los potenciales se calibraron con el estándar interno ferroceno.*

Las dos cuplas redox menos catódicas observadas en las condiciones experimentales ensayadas para los tres sistemas investigados se podrían asignar a dos transferencias de cargas monoelectrónicas, sucesivas y reversibles de acuerdo con lo informado en la literatura [279]. Sin embargo, cada sistema presenta características diferentes.

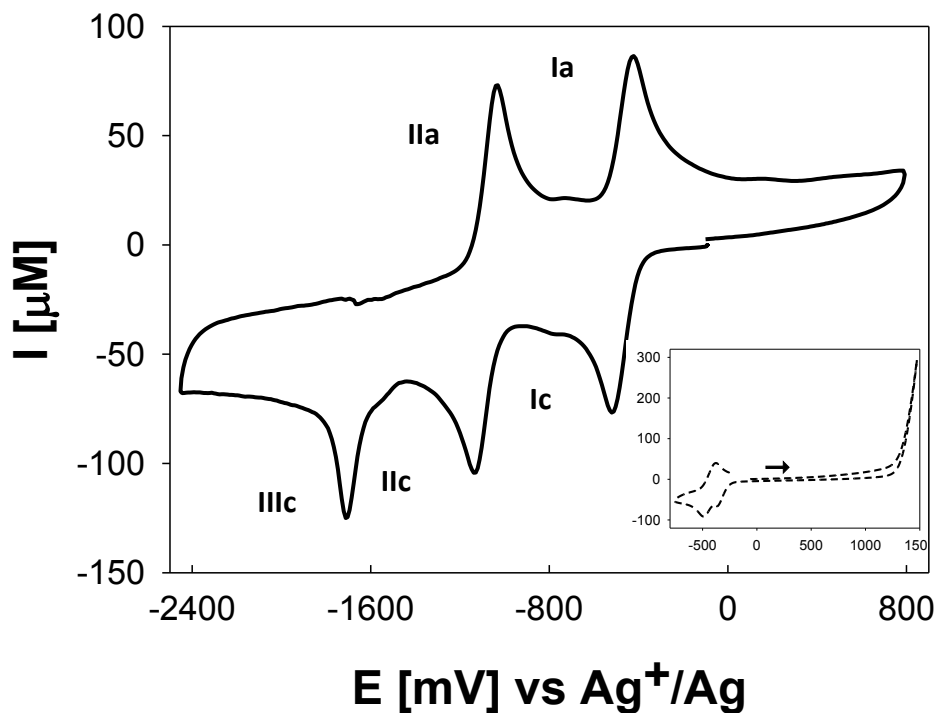


Figura VI.14. Voltamperograma cíclico, intensidad de corriente vs. potencial, para **TRN2** (5,10 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO₄; ET: disco de carbono vítreo (0,074 cm² de área geométrica); ER: Ag⁺(0,1M MeCN)/Ag⁰; v_b= 200 mV/s. *Figura insertada: Exploración anódica. Los potenciales se calibraron con el estándar interno ferroceno.*

Para **TRN1** y **TRN3** el pico IIc es menos intenso que el Ic, y al corresponder a la segunda transferencia de carga se dificulta la medida directa de su intensidad de corriente. Sin embargo, las características podrían indicar interacciones de la especie producida en el pico IIc con el solvente, el catión del electrolito soporte, y con fenómenos de adsorción según estudios realizados sobre otros derivados del 1,2,5-tiadiazol [254], [256]. Por otro lado, la intensidad del pico Ila, mayor que la correspondiente al pico IIc, pareciera mostrar que al potencial del pico Ila (E_{pIla}) se electrooxidan en el barrido anódico subsiguiente las especies generadas en los picos IIc y IIIc en el barrido catódico inicial.

Sin embargo, el tercer pico de reducción que se observa tanto como para **TRN1** como **TRN2**, podría deberse a la formación del trianión radical [TRN₁₋₃]^{•3-} que, al ser una especie muy reactiva, no se llega a observar la señal anódica de vuelta, en las condiciones experimentales utilizadas.

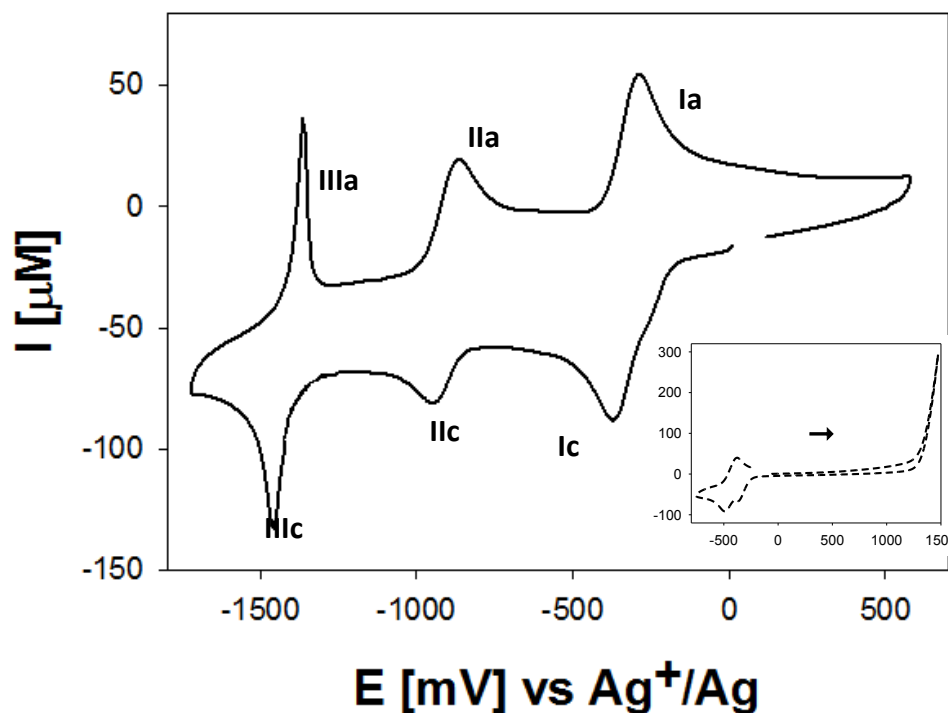
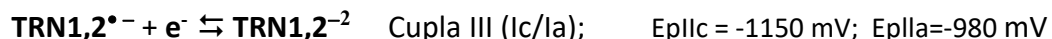
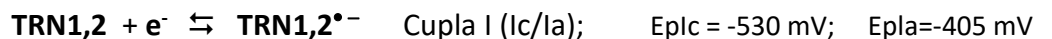


Figura VI.15. Voltamperograma cíclico, intensidad de corriente vs. potencial, para **TRN3** (3,10 mM) en solución de DMF. ES: 0,1 M NaClO_4 ; ET: disco de carbono vítreo ($0,074 \text{ cm}^2$ de superficie geométrica); ER: Ag^+ (0,1M MeCN)/Ag; $v_b= 200 \text{ mV/s}$. *Figura insertada:* Exploración anódica Los potenciales se calibraron con el estándar interno ferroceno.

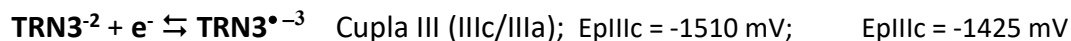
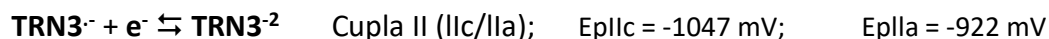
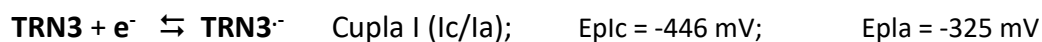
El VC para el compuesto **TRN3** es diferente a los mostrados arriba, ya que se observan tres cuplas redox. La existencia de la tercer cupla (cupla III, IIIc/IIIa) puede deberse a la existencia de un segundo grupo nitro, electrón atrayente fuerte, en la estructura del compuesto, que llevaría a favorecer la estabilidad del trianión radical.

En el **Esquema VI.1** se muestran las etapas de reacción de electrodo propuestas para describir el comportamiento observado con **TRN1** y **TRN2**, y en el **Esquema VI.2** las correspondientes a **TRN3**.



donde Ep está referido al valor medio del potencial de la cupla Fc+/Fc.

Esquema VI.1. Esquema propuesto para la reacción electroquímica para **TRN1** y **TRN2** en solución de DMF.



donde Ep está referido al valor medio del potencial de la cupla Fc+/Fc.

Esquema VI.1. Esquema propuesto para la reacción electroquímica para **TRN3** en solución de DMF.

Si bien se proponen probables etapas de reacción de electrodo, de todos modos, debe tenerse presente que toda propuesta de probable mecanismo de reacción para un dado compuesto debe tomar en consideración la reactividad del compuesto y sus productos de reacción y deben ser investigados en diferentes condiciones experimentales.

Si se comparan los potenciales de reducción del primer pico catódico de los compuestos mononitrados (**TRN1** y **TRN2**) con el compuesto precursor (**TR**) (ver **Tabla VI.1**) se observa un desplazamiento anódico de ca. 180 mV. Este resultado indica que los compuestos nitrados (**TRN1** y **TRN2**) son más fáciles de electroreducir que al compuesto de partida (**TR**). Este es justamente uno de los resultados esperados ya que con este objetivo

se prepararon los nuevos compuestos. Por un lado, el grupo nitro es grupo electrón-atrayente fuerte lo que facilita la introducción de una carga negativa, y por otro lado, el primer pico de reducción está asociado a la formación del radical anión (**TRN1,2^{•-}**), y la presencia del grupo nitro en la molécula ayuda a estabilizar la carga negativa del radical formado, facilitando la formación del mismo, con una correspondiente disminución del potencial del primer proceso catódico como se observa.

Al comparar el potencial de reducción del compuesto **TRN3** (con dos grupos -NO₂) con el correspondiente a **TR** (ver **Tabla VI.1**) se observa una disminución importante de ca. 460 mV con respecto a **TR**. La existencia de un grupo nitro adicional, con respecto a **TRN1** y **TRN2**, aumenta la facilidad en la generación de **TRN3^{•-}** por los motivos arriba mencionados.

En la **Tabla VI.1** se presentan los valores de los potenciales de picos (E_{pIc} y E_{pIIc}) medidos en las mismas condiciones experimentales vs. la cupla ferrocenio/ferroceno para derivados 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido estructuralmente relacionados, investigados por el grupo de trabajo para comparar con los correspondientes medidos para los nuevos compuestos. Se observa que E_{pIc} es afectado por la naturaleza de los sustituyentes en las posiciones 3- y 4- del heterociclo 1,1-dióxido y por la extensión y naturaleza del sistema aromático. Se muestran compuestos con sistemas electrónicos- π fusionados (**TAC**), separados (e.g. **TFF**) y conectados (e.g. **TR**). Para el pico Ic existe una diferencia máxima (ΔE_{pIc}) de 634 mV. La facilidad de electroreducción se atribuye fundamentalmente a la estabilidad del producto de la primera transferencia de carga, el anión radical.

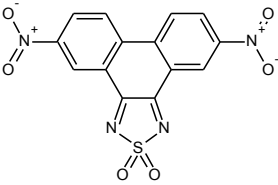
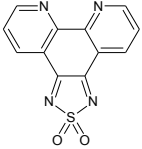
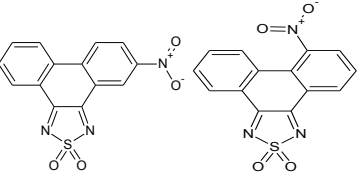
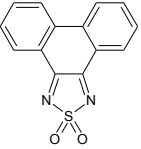
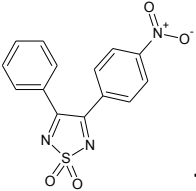
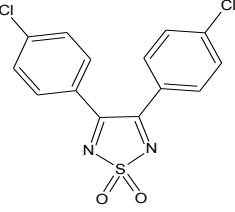
En **TRN3**, **TFQ**, **TRN1**, **TRN2** y **TR** (**Tabla VI.1**) la extensión del sistema electrónico- π conectado y extendido y la planaridad de los sustratos posibilitan la deslocalización de la carga adicionada. **TRN3** se reduce (E_{pIc} = -0,446 V) más fácilmente que **TFQ** (E_{pIc} = -0,475 V), evidenciando que el efecto de los dos grupos nitro resulta mayor y más favorable que la presencia de los dos N en el resto de fenantrolina en **TFQ**.

En **TFF** la estabilización producida por los dos sistemas electrónico- π separados de los dos fenilos es mayor que en el anillo acenafténico de **TAC**. Estudios estructurales (RX) realizados para **TFF** [278] indican que existe repulsión estérica entre los sustituyentes fenilo

en las posiciones 3- y 4- del heterociclo, la que origina una disminución de la energía de deslocalización eventualmente disponible por la interacción del sistema- π del (los) fenilo(s) y el (los) doble(s) enlace(s) $>C=N-$. **TFF**^{•-} debe contener un grupo $-NC(Ph)C(Ph)N$ suficientemente acoplado para maximizar la energía de deslocalización del electrón desapareado, pero suficientemente desviado de la planaridad para minimizar la repulsión entre los átomos de H de los grupos fenilo.

En los sistemas- π separados (tomando **TFF** como referencia) los efectos electrónicos de los sustituyentes actúan de modo predecible. Los sustituyentes electrón atrayentes (**T4-nitro** y **Tp-Cl**), que favorecen la dispersión del electrón adicionado, facilitan la electrorreducción del sustrato. En **TPI** predomina levemente el efecto donador de electrones del oxígeno (posición "*para*-") del sustituyente metilendioxi que dificulta la dispersión de la carga adicionada, frente al efecto atractor de electrones (posición "*meta*-") que favorece la estabilización del anión radical generado en la primera transferencia electrónica. **Tanisilo** resulta el derivado más difícil de electrorreducir debido al efecto dador de electrones del grupo metoxilo en posición "*para*-" que no ayuda a dispersar la carga adicional. Los resultados obtenidos para **Tanisilo** [284] apoyan la racionalización propuesta para los efectos de los sustituyentes sobre la electrorreducción de **TPI** [285]. La levemente menor reactividad frente a la electrorreducción de **TBF** vs. **TFF** se explica en base a la repulsión estérica entre los sustituyentes 3- y 4- la que origina que ellos roten y no se encuentren en un mismo plano con el heterociclo. En **TFF** el ángulo diedro fenilo-heterociclo es *ca.* 41°, mientras que en **TBF** resulta 47° [286]. Así, en **TBF** la disminución de la energía de deslocalización eventualmente disponible para la carga adicionada causada por la interacción de la misma con el sistema electrónico- π del (los) naftilos es mayor que con los fenilo(s) en **TFF**.

CAPÍTULO VI SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS TIONITROGENADOS NITRADOS.
OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES

Compuesto	Eplc [V]	Epllc [V]
 <p>TRN3</p>	-0,446	-1,04
 <p>TFQ</p>	-0,475	-1,09
 <p>TRN1/TRN2</p>	-0,530	-1,15
 <p>TR</p>	-0,714	-1,31
 <p>T4-nitro</p>	-0,775	-1,17
 <p>Tp-Cl</p>	-0.888	-1,51

CAPÍTULO VI SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS TIONITROGENADOS NITRADOS.
OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES

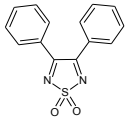
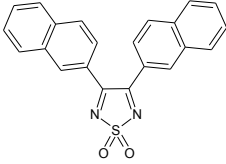
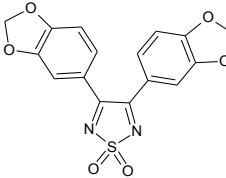
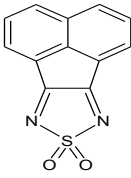
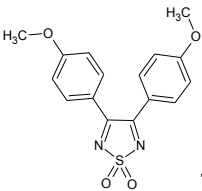
 <p>TFF</p>	-0,943	-1,59
 <p>TBF</p>	-0,957	-1,60
 <p>TPI</p>	-1,01	-1,61
 <p>TAC</p>	-1,02	-1,62
 <p>Tanisol</p>	-1,08	-1,73

Tabla VI. 1. Potenciales de pico de la primera (Eplc) y segunda (Epll) transferencias de carga de TRN1, TRN2, TRN3 y otros derivados 3,4-disustituidos del 1,2,5-tiadiazol 1, 1-dióxido. $v=200$ mV/s. Solvente: DMF. ES: 0,1 M NaClO₄. ET: disco carbono vítreo. ER: Ag⁺ (0,1M MeCN) / Ago. Los potenciales de pico están referidos al potencial $(E_a+E_c)/2$ de la cupla ferrocinio/ferroceno (Fc⁺/Fc). Concentración de sustratos en DMF ca. 6 mM

VI.2.2.4.2. Efecto del electrolito soporte

El efecto del electrolito soporte sobre el comportamiento electroquímico de los derivados nitrados de **TR** en solución de DMF se estudió utilizando perclorato de sodio (NaClO₄) y perclorato tetraetilamonio (Et₄NClO₄). Los ensayos se realizaron sobre los compuestos **TRN1** y **TRN2**. Los VsCs registrados se presentan en las **Figuras VI.16** y **VI.17**.

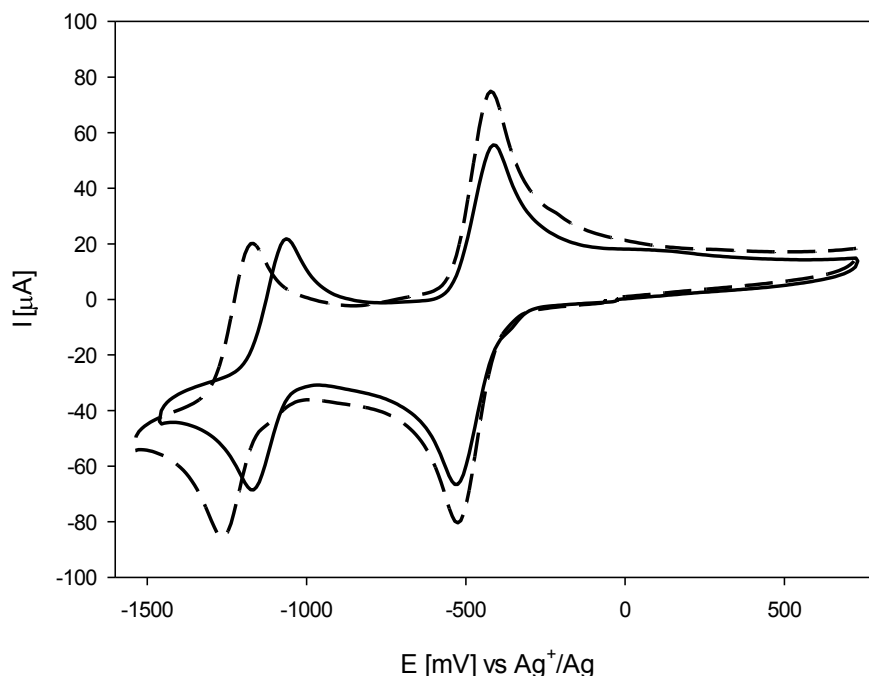


Figura VI.16. Voltamperogramas cíclicos para **TRN1** (3,21 mM) en solución de DMF. Estándar interno: Fc. Electrolito soporte: NaClO₄ 0,11 M (—); Et₄NClO₄ 0,14 M (— — —).

Se observa, para ambos compuestos, que los potenciales de los picos correspondientes a la cupla II (**TRN^{•-}/TRN²⁻**) se desplazan hacia valores más catódicos cuando se emplea Et₄NClO₄ como electrolito soporte en comparación con NaClO₄. En cambio, prácticamente no ocurre modificación de los potenciales correspondientes a los picos de la cupla I (**TRN/TRN^{•-}**). Resultados similares se obtuvieron para **TFF** (ver **Tabla VI.1**) en solución de acetonitrilo empleando diferentes electrolitos soportes [254]. Este comportamiento se racionaliza en función a la interacción entre el dianión generado en la segunda cupla redox y el catión del electrolito soporte.

El efecto observado puede explicarse por la competencia por el catión ácido del electrolito soporte existente entre la base electrogenerada **TRN²⁻** y el solvente (**S**), formando un complejo entre la base y el catión. De manera esquemática puede representarse a través de la ecuación: $2\text{Na}^+[\text{S}] + \text{TRN}^{2-} \rightleftharpoons \text{S} + [\text{Na}^+]_2[\text{TRN}^{2-}]$, que muestra una reacción homogénea de equilibrio posterior a la segunda transferencia de carga. Este mecanismo tiene el efecto de desplazar el pico catódico hacia potenciales

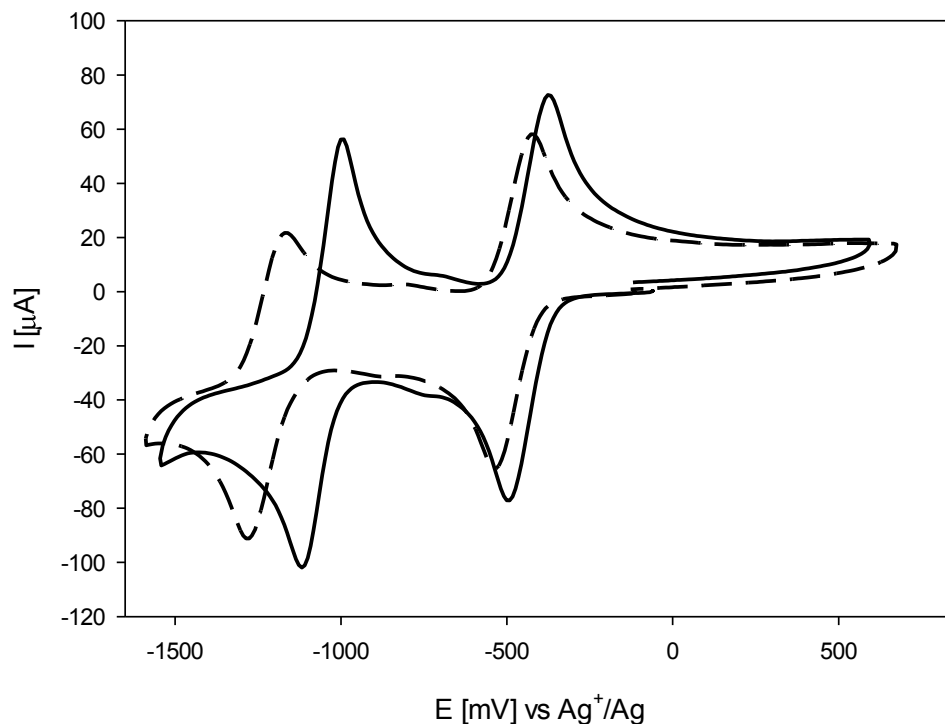


Figura VI.17. Voltamperogramas cíclicos para **TRN2** (3,72 mM) en solución de DMF. Estándar interno: Fc. Electrolito soporte: NaClO₄ 0,11 M (—); Et₄NClO₄ 0,14 M (— — —).

menos catódicos, cuanto mayor sea la constante de equilibrio de la reacción homogénea, lo que ocurrirá cuando el catión del electrolito soporte aumente su acidez de Lewis. El catión Et₄N⁺ es un ácido de Lewis más débil que el catión metálico Na⁺. Más aún, los iones tetraalquilamonio en solución no causan interacciones químicas a través de enlaces de coordinación o hidrógeno ya que los números de coordinación de los elementos centrales de las especies (iones) están totalmente completos.

VI.2.3. Aniones radicales estables

VI.2.3.1. Generación, acumulación y caracterización de los aniones radicales

La búsqueda de radicales orgánicos estables en condiciones ambientales (presencia de agua y oxígeno) está actualmente estimulada por sus potenciales aplicaciones en el diseño de DsEsOs. Las investigaciones actuales en el área de los semiconductores orgánicos están dirigidas a solucionar los problemas de estabilidad de los materiales bajo las

condiciones de operación. Se trata de mejorar las estructuras moleculares existentes de los semiconductores orgánicos más exitosos o diseñar moléculas que balanceen los dos factores críticos, estabilidad y conjugación.

Como se mostró arriba (*ver VI.2.2.4.1. Efecto de los sustituyentes, de la estructura y del electrolito soporte*), los compuestos nitrados derivados de **TR** generan por electroreducción monoelectrónica aniones radicales ($\text{TRN}^{\bullet -}$) estables en la escala de tiempo de los experimentos VC. Por electrólisis a potencial constante y controlado (*EPC*) sería posible generar y acumular esos aniones radicales para luego estudiar su estabilidad en condiciones que simulen las ambientales. Como se discutió (*ver Tabla VI.1*) se espera que la presencia del(los) grupo(s) nitro en la molécula de **TRN1**, **TRN2** o **TRN3**, facilite la obtención del radical anión correspondiente, y que la estabilidad del mismo se vea beneficiada.

En este trabajo de Tesis se obtienen los radicales aniones de **TRN1**, **TRN2** y **TRN3**, por *EPC* y también por reducción química empleando un reductor inorgánico (LiCN) en solución de DMF, siguiendo un procedimiento similar al publicado por el grupo de trabajo en [65] pero adaptado convenientemente para la situación particular.

La obtención de respuesta en EPR para los tres derivados nitrados estudiados luego de ser reducidos por reacción química y electroquímica, confirma la producción de especies paramagnéticas, cuyas estructuras se asignarían a los aniones radicales derivados de **TRN1-3**. Esta hipótesis sobre la identidad de las especies radicalarias se sustenta en el extenso estudio realizado por Mirífico *et al.* [65], [66] sobre la obtención y caracterización de aniones radicales de compuestos estructuralmente relacionados a los estudiados en esta Tesis.

En la **Figura VI.18** se presenta el espectro EPR y su respectivo ajuste para el anión radical de $\text{TRN1}^{\bullet -}$ obtenido por vía química. En la **Figura VI.19** se muestra el espectro de EPR de **TRN1** logrado por reducción electroquímica. De la comparación de las señales de EPR de ambas figuras, se podría suponer que se trataría del mismo radical.

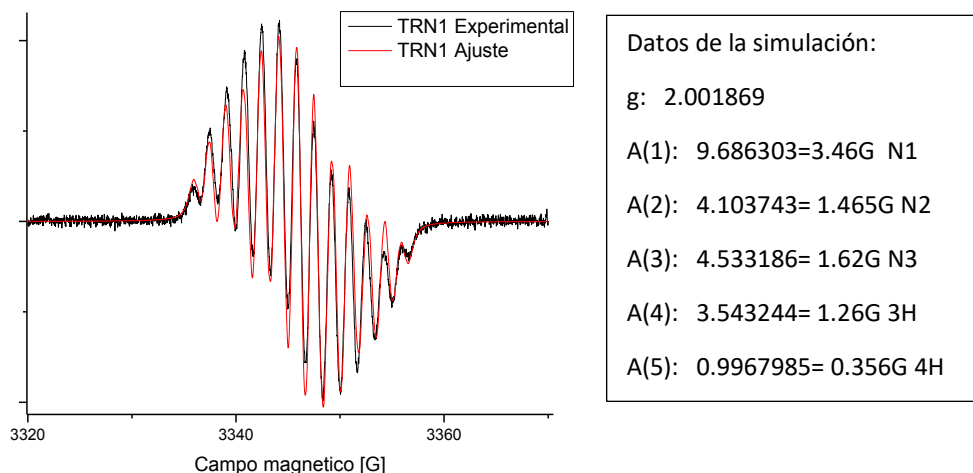


Figura VI.18. Espectro EPR del anión radical derivado de **TRN1** (—) obtenido por vía química, en solución de DMF, y la correspondiente simulación (—).

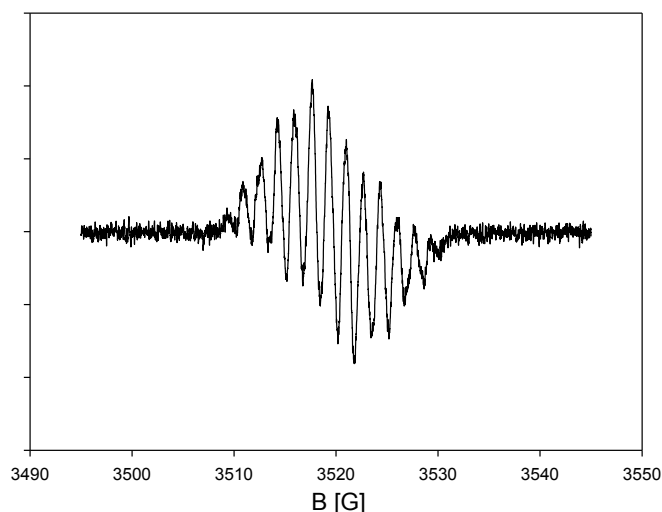


Figura VI.19. Espectro EPR del anión radical de **TRN1** obtenido por electrólisis a potencial controlado, en solución de ACN y NaClO_4 0,15 M como electrolito soporte.

En las **Figuras VI.20** y **VI.21** se presentan los espectros EPR de **TRN2** luego de ser reducido por vías química y electroquímica, respectivamente. Hasta el momento, no ha sido posible obtener una simulación óptima de estos espectros, pero se continúa trabajando en el tema.

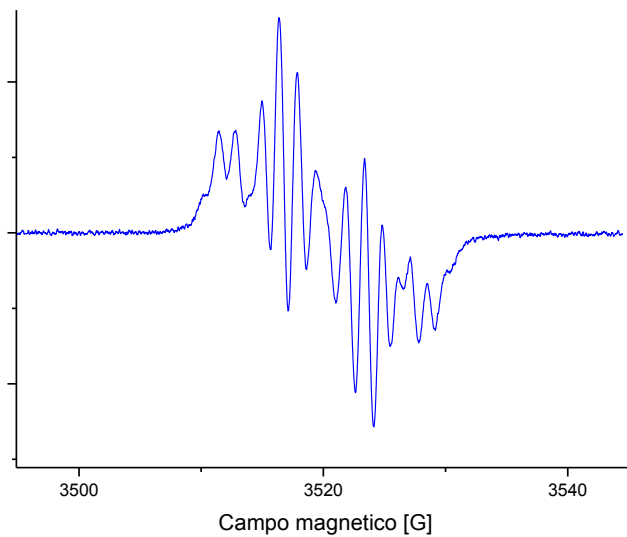


Figura VI.20. Espectro EPR del anión radical de **TRN2** preparado por reducción química del precursor, en solución de DMF.

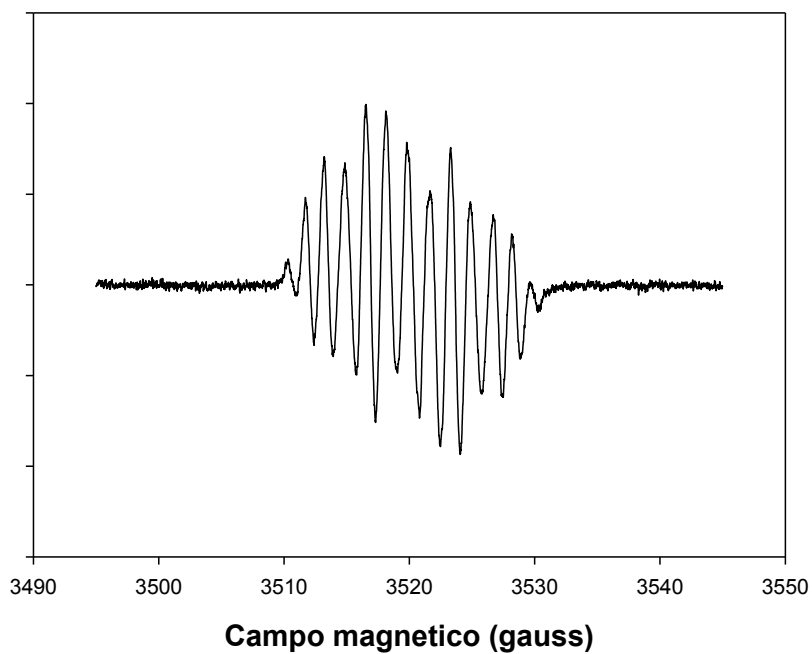


Figura VI.21. Espectro EPR del anión radical de **TRN2** obtenido por reducción electroquímica, en solución de ACN y NaClO_4 0,15 M como electrolito soporte.

La obtención del anión radical de **TRN3** ($\text{TRN3}^{\bullet -}$) por reacción electroquímica y química, merece una discusión aparte. En la **Figura VI.22** se muestra el espectro EPR experimental de $\text{TRN3}^{\bullet -}$ y su simulación correspondiente. Los valores obtenidos de la simulación (basados en la estructura química de TRN3) confirman la identidad propuesta para el anión radical. En el espectro se evidencia una estructura hiperfina de un par de N, con $a_N = 3,52$ G, acorde con la simetría de la molécula, y un valor para $g = 2,0038$.

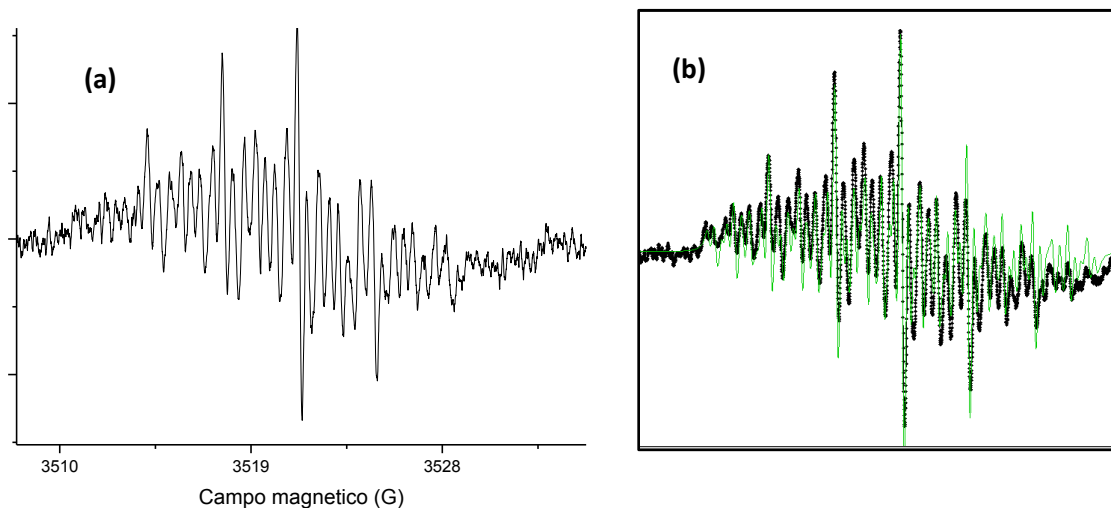


Figura VI.22. (a) Espectro EPR del anión radical de **TRN3** obtenido por EPC, en solución de DMF. (b) Superposición del espectro experimental (—) y el simulado (—). Los parámetros resultantes de la simulación son: $g=2.0038$; $a(2N)= 9.885$ MHz; $a(2H)= 1.034$ MHz; $a(2H)= 2.920$ MHz; $a(2H)= 5.274$ MHz).

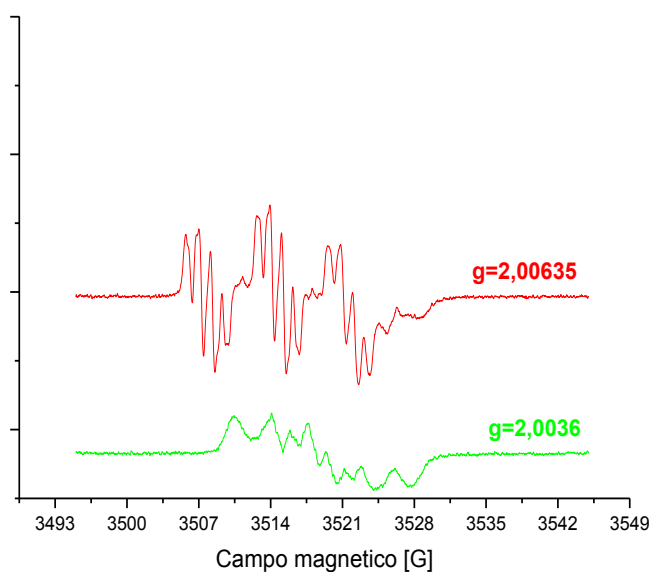


Figura VI.23. Espectros EPR del anión radical de **TRN3** obtenidos por vía química. (—) Espectro EPR medido para 5 min desde la preparación de la mezcla de reacción y (—) para 24 h.

Los espectros EPR medidos para las soluciones provenientes de la reducción química de **TRN3** (**Figura VI.23**) presentan las siguientes características. El espectro rojo ($g=2.00635$) registrado para 5 min desde la preparación de la mezcla de reacción, parece corresponder a más de una especie radicalaria, como se puede deducir del análisis y comparación de espectros medidos para los otros aniones radicales estructuralmente relacionados. La observación visual del espectro rojo muestra que es el resultado de la superposición de un espectro de líneas finas y un espectro de fondo que podría ser el espectro verde medido para 24 h de preparada la mezcla de reacción. El valor para el factor giromagnética ($g=2,0036$) correspondiente al espectro verde es similar al encontrado cuando la síntesis del anión radical se hizo por *EPC* (ver **Figura VI.22**).

La comparación de los espectros EPR de las **Figuras VI.22** y **VI.23** permiten concluir que el anión radical generado por reacción electroquímica es el mismo que el obtenido vía química.

En la **Figura VI.24** se presentan los espectros UV-visible de los compuesto **TRN1** y **TRN2** en solución de DMF y los espectros de los correspondientes aniones radicales obtenidos vía química, inmediatamente después de terminada la reacción (comprobado por VC). Se observa que los aniones radicales derivados de ambos compuestos presentan una banda de absorción ancha en la región *ca.* 500-600 nm que no está presente en los compuestos neutros en solución de ACN (ver **Figuras VI.5** y **VI.6**) y que pareciera observarse con muy baja absorbancia en solución de DMF (**Figura VI.24**). Por otra parte, se conoce que **TR** en solución de DMF en presencia y en ausencia de luz genera el radical anión correspondiente, con muy bajo rendimiento a una temperatura *ca.* 25 °C [66]. La absorción de energía en la zona del espectro visible (500-600 nm) es alentadora para la posible fabricación de un dispositivo sensor de CN^- basado en medidas espectrofotométricas. El ion CN^- es ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata. Este tipo de extracción es muy criticada por los problemas de contaminación de aguas por cianuro. Disponer de un dispositivo sencillo para sensar cianuro sería muy útil para controlar las extracciones en las minas de oro y plata.

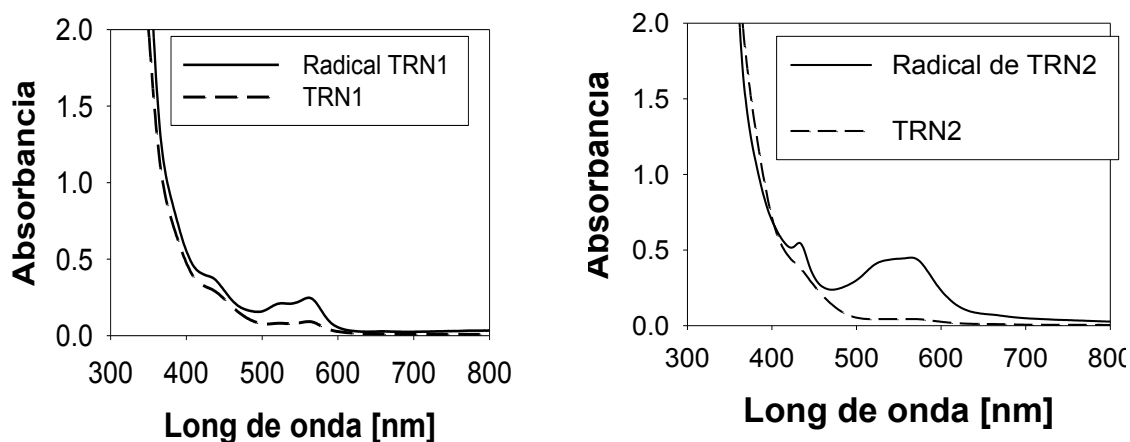


Figura VI.24. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos neutros (362 μM **TRN2** y 200 μM **TRN1**) y sus correspondientes aniones radicales, medidos *ca.* 2 h después de preparadas las soluciones. Solvente: DMF.

En la **Figura 25** se muestran los VsCs registrados inmediatamente después de finalizada la *EPC* de **TRN3** en solución de DMF con NaClO_4 como electrolito soporte, al potencial correspondiente a la primera transferencia de carga (el avance de las *EPC* se siguió por VC). En el barrido inicial catódico se observa que el reactivo de partida ha reaccionado totalmente (ausencia del pico catódico Ic), mientras que el pico catódico IIc está presente en el VC. Este resultado muestra la reducción de $\text{TRN3}^{\bullet-}$ a TRN3^{2-} . En el barrido anódico inicial, desde el potencial de reposo de la solución, se observa el pico anódico correspondiente a la oxidación de $\text{TRN3}^{\bullet-}$ a **TRN3**, que no aparece cuando se barre anódicamente el compuesto neutro (*ver figura insertada en Figura VI.15*). En el barrido catódico subsiguiente al inicial anódico aparece el pico catódico Ic, correspondiente a la reducción de **TRN3**, generado en la oxidación de $\text{TRN3}^{\bullet-}$ en el barrido inicial anódico.

La **Tabla VI.2** muestra los resultados de los experimentos *EPC* llevados a cabo a potenciales correspondientes al pico catódico Ic, en soluciones de DMF y con NaClO_4 como soporte, para **TRN3** y para otros derivados estructuralmente relacionados [65] incluidos en la tabla con fines comparativos. Los aniones radicales se forman en rendimientos molares (Y%, **Tabla VI.2**) altos, pero no siempre 100%, aunque la carga total que circuló durante la electrólisis corresponde estrechamente a la transferencia de un mol de electrones/mol de compuesto electrolizado.

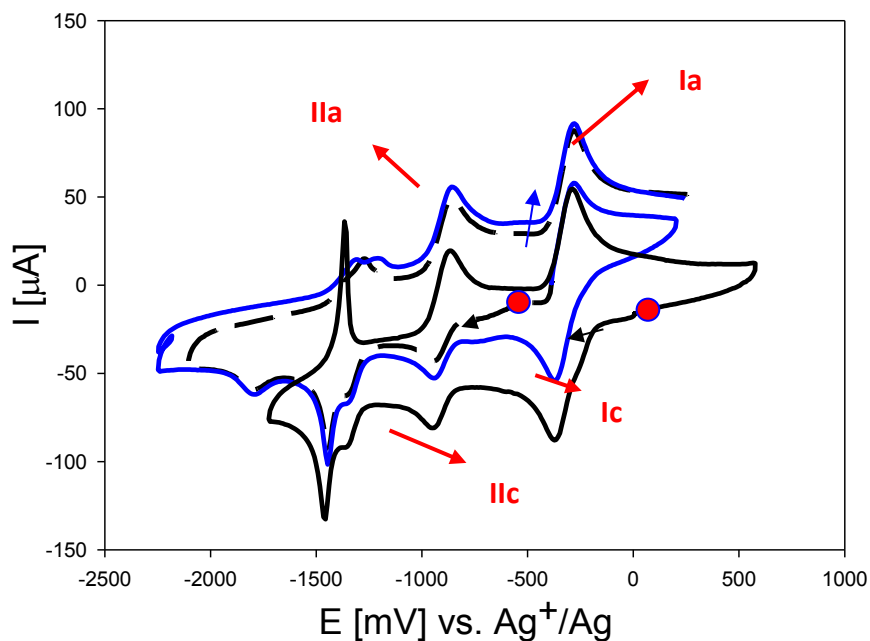


Figura VI.20. VsCs para **TRN3** registrados inmediatamente después de finalizada la *EPC* en solución de DMF. (---) exploración inicial catódica; (—): exploración inicial anódica. Electrolito soporte: NaClO₄ 0,15 M. Velocidad de barrido 200mV/s. Se incluye el VC correspondiente al sustrato precursor (—). (): Potencial de reposo de las soluciones.

Los rendimientos (**Tabla VI.2**) en los cuales se forman los aniones radicales de **TR** y **TRN3** por *EPC* son similares y marcadamente mayores que el rendimiento correspondiente a la formación **TFF^{•-}**. El mayor rendimiento de estos compuestos estaría relacionado con la mayor estabilidad de las correspondientes especies radicalarias.

De los tres nuevos compuestos nitrados sintetizados en este trabajo de Tesis, se elige **TRN3** para estudiar la generación y acumulación de radicales por medio de *EPC* porque es el compuesto que se electroreduce al menor potencial catódico, y esta es una importante ventaja en relación con el consumo energético de los DsEsOs.

Compuesto	mmoles	E(mV)	Q (C)	Y%	t (días)	D%	Ref.
TFF	0,33	-1,2	32,9	72	21	75	[65]
TR	0,33	-1,0	32,4	100	26	32	[65]
TR*	0,33	-1,0	32,4	100	26	23	[65]
TRN3	0,30	-0,6	31,5	98	27	25	Esta Tesis
TRN3*	0,30	-0,6	31,5	98	27	22	Esta Tesis

Tabla VI.2. Electrólisis a potencial controlado para distintos compuestos en solución de DMF y empleado como electrolito soporte NaClO₄ 0,15 M. Las EPC y los VsCs se realizaron dentro de una caja con guantes en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno, a menos que se indique otra condición. * En presencia 0,16 M de H₂O.

VI.2.3.2. Medida de la estabilidad de los aniones radicales

TRN3 presenta el menor potencial de reducción. Este comportamiento es atribuido a dos efectos, por un lado y posiblemente el de mayor importancia es la estabilidad marcada del anión radical generado como consecuencia de la deslocalización de la carga adicionada por el sistema electrónico- π conjugado y extendido, y por otro lado también es de importancia el efecto electrón atrayente fuerte de los dos grupos nitro.

VI.2.3.2.1. Estabilidad de los aniones radicales

Una indicación de la estabilidad de los aniones radicales en ausencia de agua y oxígeno, se obtiene estudiando el comportamiento de los mismos en el medio electrolítico en el cual son generados y acumulados por vía electroquímica. Se mide el porcentaje de disminución de la intensidad de corriente de la señal VC (pico anódico I_a, **Figura VI.25**) de los aniones radicales (% D, **Tabla VI.2**) para un tiempo t dado (t, **Tabla VI.2**) medido desde el final de la EPC, en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno (dentro de la caja con guantes). En la **Tabla VI.2** se observa que en estas condiciones el anión radical **TRN3^{•-}** en 27 días disminuye su concentración en un 25%. En la **Figura VI.26** se observa que aparece

el pico catódico I_c después de 27 días, demostrando que en las condiciones de investigación el anión radical que desaparece regenera el reactivo de partida. Después de este tiempo se ha formado nuevamente **TRN3** en *ca.* 25% (calculado con la relación de intensidades correspondiente al pico I_c medida para la solución inicial y la correspondiente para $t = 27$ días).

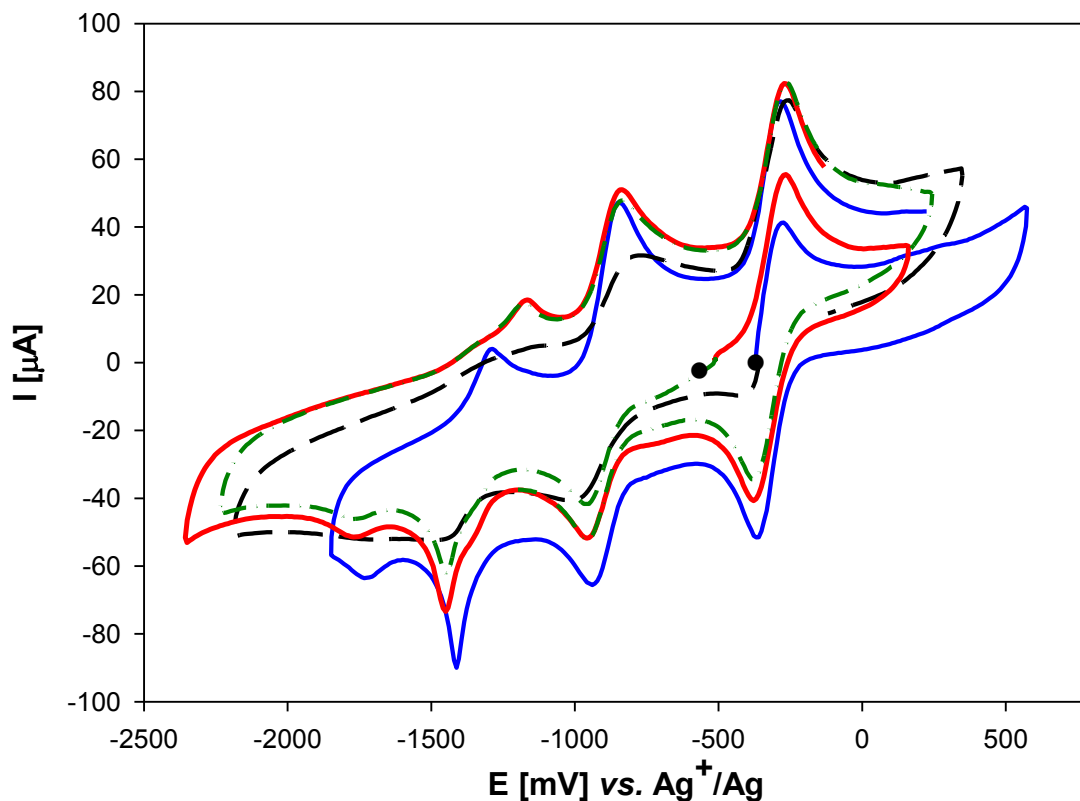


Figura VI.26. VsCs de **TRN3** registrados inmediatamente después de finalizada la *EPC* en solución de DMF en presencia de H_2O (0,16 M). (—●—) exploración inicial catódica; (—) exploración inicial anódica; (— —) exploración catódica luego de 27 días; (—) exploración inicial anódica luego de 27 días. Electrolito de soporte: $NaClO_4$ 0,15 M. Velocidad de barrido 200 mV/s. Barridos desde el potencial de reposo de la solución (●).

También, se estudia la estabilidad de $TRN3^{\bullet-}$ en presencia de agua (0,16 M). Una vez finalizada la electrólisis se adiciona agua a la solución electrolítica conteniendo $TRN3^{\bullet-}$ en DMF, manteniendo el sistema en estudio en atmósfera inerte (N_2 /libre de O_2 /caja con guantes). Los VsCs medidos para diferentes tiempos, tomando como inicial el correspondiente a la adición de agua (*e.g.* **Figura VI.26**) muestran que la velocidad de

descomposición del anión radical no se modifica apreciablemente en presencia del agua (ver **Tabla VI.2**). Despierta la atención que la estabilidad del anión radical en presencia de agua en el medio tiende a ser ligeramente mayor que la observada en ausencia de agua (ver **Tabla VI.2**). Para este resultado no se ha encontrado hasta ahora una explicación posible y se está llevando a cabo un estudio más completo y profundo sobre la estabilidad de aniones radicales derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido 3,4-disustituidos. A su vez, se observa que **TRN3^{•-}** soporta ligeramente mejor la presencia de agua que **TR^{•-}** (ver **Tabla VI.2**) en la misma condición experimental.

También se evalúa cualitativamente la estabilidad del anión radical **TRN3^{•-}** en el medio electrolítico diluido con el mismo solvente de electrólisis (DMF) por medidas espectrofotométricas UV-Vis. Se midió el espectro UV-Vis a diferentes tiempos desde realizada la dilución. Entre cada medida la muestra se resguardó de la luz. La **Figura VI.27** muestra los espectros registrados para diferentes tiempos. Los espectros registrados para **TRN3^{•-}** en función del tiempo, muestran que el espectro UV-Vis se mantiene sin modificaciones para $t = 20$ días. Recién a partir de $t = 50$ días se comenzó a distinguir experimentalmente una disminución suave de la absorbancia.

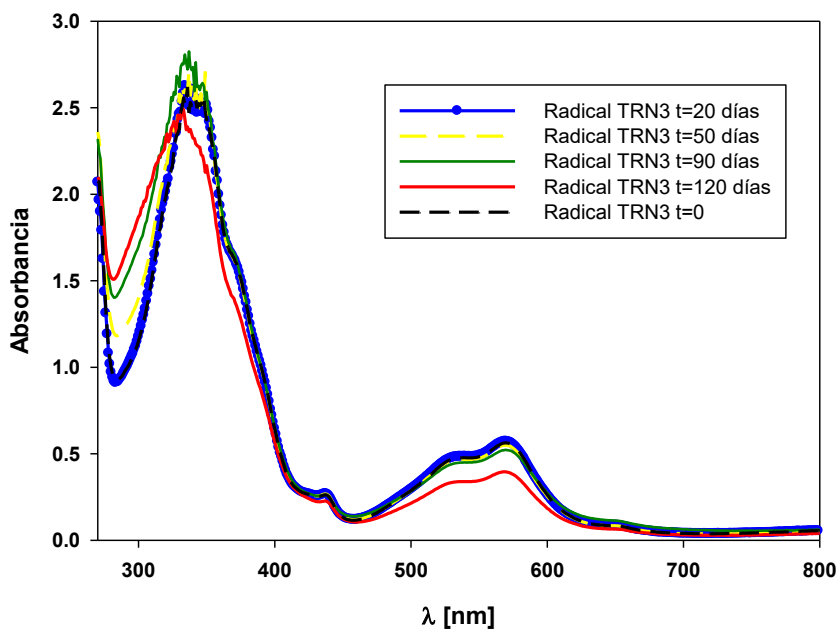


Figura VI.27. Espectro UV-Vis del anión radical **TRN3^{•-}** en el medio electrolítico, diluido en el solvente de electrólisis, registrados en función del tiempo.

La ley de Lamber-Beer [87] (Ec. VI.1) permite calcular la disminución porcentual relativa a la concentración inicial del radical formado como se muestra abajo (Ec. VI.2a,b) tomando en consideración que por ejemplo a la longitud de onda $\lambda = 570$ nm solamente absorbe el anión radical. La **Figura VI.28** muestra **TRN3^{•-}**-% en función del tiempo.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \times C \times L \quad \text{Ec. VI.1}$$

$$\% D = \frac{A_{\lambda}^{t=0} - A_{\lambda}^{t=i}}{A_{\lambda}^{t=0}} \quad \text{Ec. VI.2a}$$

$$\text{TRN3}^{\bullet-}\% = 1 - D\% \quad \text{Ec. VI.2b}$$



Figura VI.28. Disminución porcentual relativa de **TRN3^{•-}** calculada mediante medidas espectrofotométricas UV-Vis.

Como regla general, la adición de un electrón extra a una molécula neutra madre conduce a un debilitamiento de los enlaces en el anión radical formado, facilitando por lo tanto la ruptura de enlaces. Los resultados obtenidos por las dos técnicas empleadas para

medir la estabilidad del anión radical **TRN3**^{•-} en solución de solvente aprótico (DMF) como en presencia de agua muestran que esta especie radicalaria presenta una marcada estabilidad. Es claro que la molécula madre **TRN3** no contiene H que puedan ser fácilmente eliminados como protones (H⁺), hidruros (H⁻) o átomos de H (H[•]). Los resultados obtenidos en presencia de agua indican que **TRN3**^{•-} es una base muy débil; esta propiedad se debe a su intrínsecamente elevada estabilidad por la deslocalización de la carga negativa por el sistema electrónico- π conjugado y extendido y al fuerte efecto atrayente de electrones de los grupos nitro. No hay evidencia electroquímica para la posible dimerización del anión radical.

VI.3. Conclusiones del capítulo

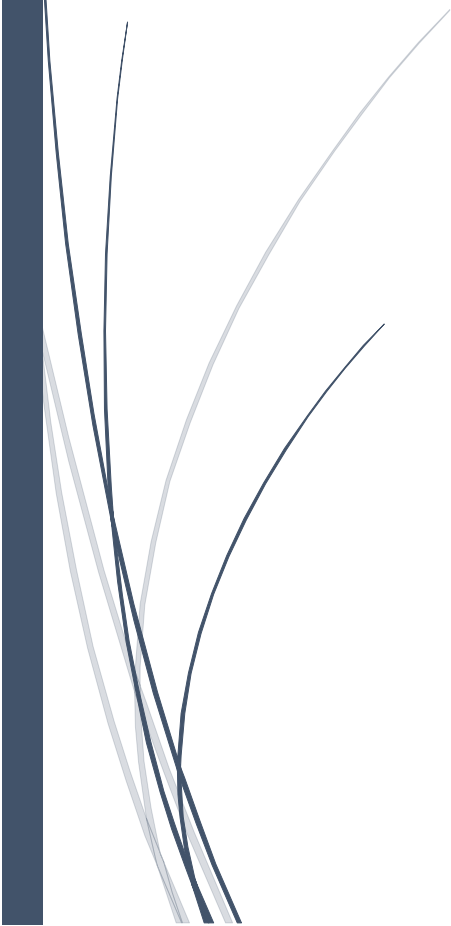
- i.* Se prepararon nuevos compuestos heterocíclicos tionitrogenados nitrados (**TRN1**, **TRN2**, **TRN3**) tanto siguiendo un procedimiento de síntesis convencional como por un nuevo procedimiento limpio en ausencia de solvente y empleando un catalizador ácido fuerte sólido soportado sobre sílica gel nanométrica. Las estructuras de los tres compuestos se determinan especialmente por medio de cristalografía de difracción de rayos X de monocristales.
- ii.* El procedimiento de síntesis limpio disminuye la cantidad de materia prima que se pierde como productos de oxidación y materiales resinosos en los procedimientos convencionales de nitración que emplean ácidos fuertes minerales líquidos.
- iii.* El pretratamiento térmico del catalizador sólido modifica el rendimiento de los productos.
- iv.* El procedimiento de nitración propuesto resulta más selectivo. Solo se obtienen los compuestos **TRN1** y **TRN3**.

CAPÍTULO VI SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS TIONITROGENADOS NITRADOS.
OBTENCIÓN DE ANIONES RADICALES ESTABLES

- v. El derivado de **TR** nitrado en la posición menos probable desde el punto de vista del efecto estérico (**TRN2**) se obtiene por el procedimiento de nitración convencional.
- vi. La respuesta *VC* de los nuevos compuestos es fuertemente influenciada por la presencia del(los) grupo(s) nitro. **TRN3** presenta el menor potencial de reducción entre los derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido 3,4-disustituidos conocidos. Esta característica resulta de marcado interés para sus potenciales aplicaciones como componente para la fabricación de DsEsOs, por ejemplo, un OLED (siglas en inglés de Organic Light-Emitting Diode).
- vii. Se generan, acumulan y caracterizan los aniones radicales de los tres nuevos compuestos nitrados obtenidos, tanto por vía química como electroquímica.
- viii. El anión radical de **TRN3** en solución resulta estable tanto en ausencia de agua como en su presencia.
- ix. Finalmente, se resalta que se logran sintetizar compuestos con ciertas características químicas y fisicoquímicas convenientes para probables aplicaciones tecnológicas.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES



CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo realizado constituye una contribución al conocimiento en dos temáticas diferentes. La primera está relacionada a los inhibidores de la corrosión metálica en medios ácidos, y la segunda a las propiedades químicas y fisicoquímicas de heterociclos tionitrogenados derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido, y sus correspondientes aniones radicales.

Los compuestos bicíclicos **I**, **II** y **III** disminuyen eficientemente la corrosión del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M y en HCl 1,0 M, aún en bajas concentraciones (μM). La velocidad de corrosión del acero disminuye y la eficiencia de inhibición aumenta con la concentración de los inhibidores. Para las mayores concentraciones ensayadas, los biciclos **I** y **II** presentan valores para la eficiencia de inhibición similares (*ca.* 93%), mientras que para el compuesto **III** la capacidad inhibidora es menor (*ca.* 80%). En H_2SO_4 la eficiencia de inhibición se mantiene prácticamente constante (*ca.* 93 %) en todo el intervalo de temperaturas estudiado (30-60 °C) para las máximas concentraciones de **I**. En HCl el comportamiento es diferente, la eficiencia de inhibición decrece con el aumento de la temperatura para todas las concentraciones ensayadas. Es de destacar que las eficiencias de inhibición para las concentraciones 60-120 μM de **I** son cercanas al 90% en el intervalo de temperatura 30 - 40°C.

Los compuestos ensayados no modifican el mecanismo de las reacciones anódica y catódica, pero disminuyen la velocidad de las mismas (inhibidores tipo mixto). La superficie del metal expuesta a los medios corrosivos conteniendo la máxima concentración de **I** es significativamente menos atacada que la superficie expuesta a los medios en ausencia del inhibidor. Los compuestos orgánicos **I**, **II** y **III** se adsorben en la interfase metal/solución bloqueando los sitios activos, resultando un área menor para que ocurran las reacciones electroquímicas.

Se consideran diferentes mecanismos para explicar la adsorción, los cuales pueden actuar de manera individual o simultánea: 1) atracción electrostática entre los aniones (Cl^- o SO_4^{2-}) adsorbidos específicamente en la interfase metal/solución y las moléculas del inhibidor protonadas (inhibidor- H^+); 2) compartición de electrones entre los heteroátomos (N, S, O) del inhibidor y los átomos de Fe; 3) interacciones tipo donador-aceptor entre electrones- π de los anillos aromáticos del inhibidor y las orbitales-d vacantes del Fe; 3) adsorción de complejos del tipo [inhibidor-Fe] $^{+2}$ formados por combinación del inhibidor a través del grupo tiocarbonilo ($>\text{C}=\text{S}$) con los iones Fe^{2+} generados en la superficie del metal. Los sustituyentes N-etilo en las posiciones 4- y 6- de **III** dificultan la adsorción del inhibidor por efecto estérico.

Los compuestos bicíclicos investigados resultan prometedores para su empleo como inhibidores de la corrosión en procesos de decapado ácido o limpieza ácida, aunque resulta interesante continuar los estudios con medios corrosivos más concentrados.

Los inhibidores ensayados provenientes de fuentes de origen natural inhiben la corrosión del acero al carbono en medios ácidos. Se investigan el polímero natural quitosano y dos extractos ácidos de *Ilex paraguariensis* (**EYM-1** en H_2SO_4 y **EYM-2** en HCl).

Quitosano en bajas concentraciones (μM) actúa como un eficiente inhibidor de la corrosión en medio HCl 0,1 M. La eficiencia de inhibición aumenta con el incremento en la concentración del inhibidor y con la temperatura (30-70 °C). El efecto inhibidor de la corrosión se atribuye a la adsorción del polímero sobre la superficie del metal y se determina que la adsorción resulta ser de tipo químico. Debido a la presencia de grupos funcionales oxhidrilo y amino en la molécula de quitosano, es probable que el inhibidor sea capaz de coordinarse con los iones metálicos. El polímero se comporta como inhibidor tipo mixto. La superficie del acero después de sumergida en el medio agresivo en ausencia de quitosano presenta una superficie muy rugosa y un ataque relativamente uniforme con una ligera evidencia de corrosión selectiva, mientras que la rugosidad superficial es marcadamente inferior en presencia del inhibidor.

Los dos extractos ácidos de *Ilex Paraguariensis* (**EYM-1** y **EYM-2**) disminuyen marcadamente la corrosión en bajas concentraciones en los medios corrosivos. Al aumentar la concentración de **EYM-1** en H_2SO_4 la velocidad de corrosión disminuye y consecuentemente la eficiencia de inhibición aumenta. En cambio, para **EYM-2** en HCl con la menor concentración ensayada (1% v/v) ya se alcanza el máximo efecto inhibitorio. Al comparar el efecto de ambos extractos sobre la corrosión del acero, **EYM-2** resulta poseer un desempeño superior a **EYM-1**. La influencia de **EYM-1** y **EYM-2** sobre las reacciones electroquímicas de corrosión es el observado para los inhibidores de tipo mixto. El estudio comparativo de la influencia de los extractos sobre la morfología superficial del acero después de haber sido expuesto a los medios corrosivos en ausencia y en presencia de **EYM-1** o **EYM-2** muestra que ambos extractos efectivamente causan una marcada disminución del ataque corrosivo.

Los inhibidores de la corrosión provenientes de fuentes de origen natural estudiados en este trabajo de Tesis, resultan prometedores para su empleo en procesos industriales, como reemplazo de los tradicionales inhibidores orgánicos de origen sintético. Dado que la eficacia de la inhibición es elevada aún para bajas concentraciones de los extractos en los medios agresivos resulta interesante avanzar en la investigación empleando residuos de *Ilex Paraguariensis* para obtener los extractos a ensayar.

Respecto al estudio de compuestos orgánicos conteniendo en su estructura el heterociclo 1,2,5-tiadiazol dioxidado al nivel del átomo de azufre, se logran preparar tres nuevos derivados nitrados (**TRN1**, **TRN2**, **TRN3**). Se llevan a cabo dos vías de síntesis distintas, una convencional empleando ácidos minerales fuertes líquidos y otra, propuesta en esta Tesis, desde los lineamientos de la química verde en ausencia de solvente y utilizando ácidos sólidos como catalizadores. Las estructuras moleculares de **TRN1-3** se determinan por difracción de rayos X de los monocristales correspondientes. La síntesis limpia conduce los compuestos **TRN1** y **TRN3** con rendimientos molares mayores que los resultantes de la nitración convencional. Los rendimientos de **TRN1** y **TRN3** dependen del

pretratamiento térmico del catalizador, y a mayor temperatura se obtiene **TRN3** en mayor proporción. El derivado de **TR** nitrado en la posición menos probable desde el punto de vista del efecto estérico (**TRN2**) se obtiene por el procedimiento de nitración convencional. En el procedimiento de síntesis propuesto en esta Tesis se recupera un 20% más de productos que en el procedimiento tradicional.

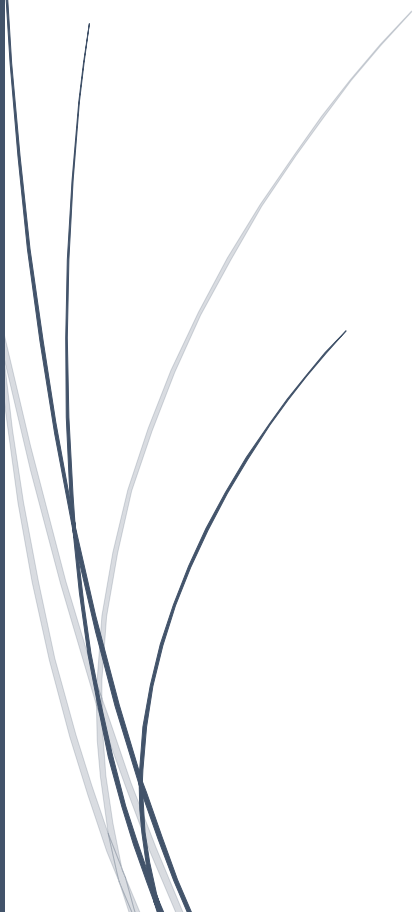
La respuesta electroquímica (voltamperometría cíclica) de los nuevos compuestos **TRN1-3** en solución del solvente aprótico DMF es fuertemente influenciada por la presencia del(los) grupo(s) nitro al compararla con el comportamiento del precursor **TR**. El compuesto dinitrado (**TRN3**) presenta el menor potencial de reducción entre la familia de derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido 3,4-disustituidos conocidos.

Por medio de reducción química y electroquímica se generan y acumulan los aniones radicales **TRN1-3^{•-}**, los cuales se caracterizan por diferentes técnicas. El aniión radical de **TRN3** resulta ser estable en solución de DMF seca y en presencia de agua en el extenso periodo de tiempo estudiado.

Si bien los nuevos compuestos presentan características de interés para sus potenciales aplicaciones como componentes para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos, por ejemplo, un OLED (siglas en inglés de *Organic Light-Emitting Diode*), sería necesario avanzar en esta investigación: estudiar de la estabilidad de los aniones radicales en presencia de oxígeno; medir los espectros de fluorescencia de las moléculas neutras y de sus radicales aniones; obtener en forma cristalina los aniones radicales. Además, es también atrayente la idea de modificar la estructura de los compuestos orgánicos introduciendo grupos funcionales que los conviertan en especies electroactivas tanto en reducción como en oxidación en vista de sus posibles aplicaciones tecnológicas.

CAPÍTULO VIII

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA



CAPÍTULO VIII. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

ARTICULOS PUBLICADOS

1. Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Solution Using Chitosan. S. A. Umoren, **M. J. Banera**, T. Alonso Garcia, C. A. Gervasi, M. V. Mirífico, Cellulose, 20(5), 2529-2545 (2013).
2. Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid using a bicyclic thiadiazolidine. **Mauro J. Banera**, José A. Caram, Claudio A. Gervasi, María V. Mirífico. Journal of Applied Electrochemistry, 44(12), 1337 – 1344 (2014)

CONGRESOS

1- Heterociclos conteniendo el fragmento sulfamida. Inhibidores orgánicos no tóxicos y ecológicamente benignos de la corrosión de cobre en medio ácido. Mauro J. Banera, Claudia Grillo, Mónica Fernández Lorenzo, María V. Mirífico.

XXIX Congreso Argentino de Química. 3 al 5 de octubre de 2012, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Alcance del Evento: Nacional. Título rev./libro: Argent. Chem. Soc., 99 (1-2), 014 (2012), Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales. Asociación Química Argentina ISSN 0365-0375 impreso; ISSN 1852-1428 on-line. Resumen (3 carillas) – CON REFERATO

2. Efectos estructurales y del solvente sobre el comportamiento electroquímico y químico de derivados 3,4 disustituidos de 1,2,5-tiadiazol dioxidado a nivel del átomo de azufre. Mauro J. Banera, Jaime Martínez, Nelson Rodríguez, José A. Caram, María V. Mirífico.

XVIII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. 9 a 12 de abril de 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina. Organizado por: Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica (AAFQI) Alcance del Evento: Nacional Título rev./libro: XVIII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica – CON REFERATO Resumen (1 carilla).

3. Iones-radicales (Is-Rs) estables con sistemas electrónicos pi-conjugados y fusionados a un heterociclo. XVIII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. Nelson Rodríguez, Mauro J. Banera, Ana María Genaro, José A. Caram, María V. Mirífico.

XVIII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. 9 a 12 de abril de 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina. Organizado por: Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica (AAFQI)

Alcance del Evento: Nacional Título rev./libro: XVIII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica – CON REFERATO Resumen (1 página).

4. Quitosano como inhibidor de la corrosión de acero en ácido clorhídrico. Mauro J. Banera, Saviour A. Umoren, Teodoro Alonso García, Claudio A. Gervasi y María V. Mirífico.

XIII Congreso internacional en ciencia y tecnología de metalurgia y materiales. 20 a 23 de agosto de 2013, Puerto Iguazú, Misiones, Argentina. Organizado por: Asociación argentina de materiales. (SAM) Título rev./libro: CD-XIII Congreso internacional en ciencia y tecnología de metalurgia y materiales – CON REFERATO Artículo completo (5 carillas). Alcance del Evento: Internacional.

5. Tiadiazolidina bicíclica como eficiente inhibidor de la corrosión de acero en ácido sulfúrico 0,5 M. Mauro J. Banera, Jaime Martínez Suarez, José A. Caram, Claudio A. Gervasi y María V. Mirífico.

XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). 6 a 11 de abril de 2014, La Serena, Chile. Organizado por: SIBAE. Título rev./libro: CD-XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica – CON REFERATO. Alcance del Evento: Internacional Resumen (1 carilla).

6. Electrosíntesis de N-metil isatina. Martínez Jaime F, Svartman Esther L, Banera Mauro J, Caram José A, Mirífico María V.

XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). 6 a 11 de abril de 2014, La Serena, Chile. Organizado por: SIBAE Título rev./libro: CD-XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica – CON REFERATO Alcance del Evento: Internacional.

7. A novel 1,2,5-thiadiazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in acid media. Mauro J. Banera, Claudio A. Gervasi, María V. Mirífico.

XIII Congreso internacional de metalurgia y materiales SAMCONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21 al 24 de octubre, Santa Fé, Argentina. Título rev./libro: ISBN 978-987-692-043-8 <http://www.unl.edu.ar/materiales2014/> – CON REFERATO. Alcance del Evento: Internacional Resumen (1 carilla).

8. Heterociclos tionitrogenados: 1,2,5-tiadiazolina 1,1-dióxidos como inhibidores de la corrosión de acero al carbono en ácido sulfúrico. Rodríguez N., Caram J.A., Banera M.J., Rozas. M.F., Gervasi C.A., Mirífico M.V.

IX Congreso Latinoamericano de Corrosión (Latincorr 2014). 28 al 31 de octubre, Medellín, Colombia. Título rev./libro: Libro de acta del congreso - CON REFERATO. Alcance del Evento: Internacional Trabajo completo (18 carillas).

9. A critical assessment of the calculation and analysis of thermodynamic parameters from adsorption data. Banera Mauro J., Palacios Patricia A., Mirífico María V., Gervasi Claudio A.

Terceras Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería – UNLP. 20, 21 y 22 de abril de 2015, La Plata, Argentina. Alcance del Evento: Nacional. Trabajo completo (4 carillas).

10. Nuevos inhibidores de la corrosión de acero en H₂SO₄ 0,5 M. M.J. Banera, J.P. Jiménez M., J.A. Caram, M.V. Mirífico.

XV Congreso internacional de metalurgia y materiales CONAMET/SAM. 17 al 20 de noviembre de 2015, Concepción, Chile. Título rev./libro: CD/Libro de acta del congreso - CON REFERATO. Alcance del Evento: Internacional. Trabajo completo (6 carillas).

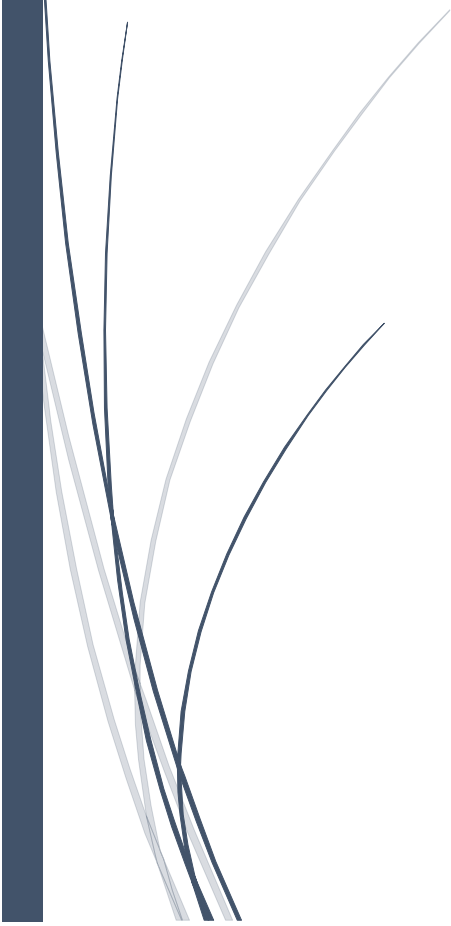
11. Derivados de tetrahidro-1H-imidazo[4,5-c][1,2,5]tiadiazol-5(3H)-tione 2,2-dióxido como inhibidores de la corrosión de acero en medio ácido. Mauro Banera, Julyeth Jiménez, Fernando Martínez, José Caram, María Mirífico.

XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). 18 a 22 de marzo de 2016, San José, Costa Rica. Organizado por: Centro de Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica. Título rev./libro: CD/Libro de acta del congreso - CON REFERATO. Resumen (1 carillas). Alcance del Evento: Internacional.

12. Extractos ácidos de Ilex paraguariensis como inhibidores de la corrosión de acero en medio ácido. Mauro Banera, José Caram, María Mirífico.

XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). 18 a 22 de marzo de 2016, San José, Costa Rica. Organizado por: Centro de Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica. Título rev./libro: CD/Libro de acta del congreso - CON REFERATO. Resumen (1 carillas). Alcance del Evento: Internacional

APENDICE II
MEDIDAS DE
ESPECTROSCOPIA DE
FOTOELECTRONES
EMITIDOS POR RAYOS X



Apéndice I. Medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Todos los espectros XPS contienen formas complejas, que son asignadas a las especies correspondientes mediante un procedimiento de ajuste de deconvolución (un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal con una línea de base Shirley y una combinación gaussiana-lorentziana) usando el software XPS Peak-Fit 4.1. Los valores obtenidos de energía de enlace (E.E) se resumen en las **Tabla Al.I** y **Al.I**. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje relativo del componente de pico.

Sistema medido	C 1s		O 1s	
	E.E (eV) (% relativos)*	Asignación	E.E(eV) (% relativos)*	Asignación
I en H ₂ SO ₄ 0,5 M	285,1 (76,9%)	C-C/C=C/C-H	530,4 (46,6%)	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄
	286,7 (11,7%)	C-N/C=S	532,8 (43,3%)	FeOOH/Fe(OH) ₃
	288,8 (11,4%)	C-N+ / C=O/COO	533,7 (10,1%)	H ₂ O Adsorbida
I en HCl 1,0 M	284,9 (63,6%)	C-C/C=C/C-H	532,8 (51,6%)	Fe ₂ O ₃
	285,9 (33,6%)	C-N	532,01 (36,2%)	FeOOH/Fe(OH) ₃
	288,5 (2,8%)	C-N+ / C=O/COO	533,42 (12,2%)	H ₂ O Adsorbida

Tabla Al.I. Energías de Enlace, intensidades relativas y su asignación para las señales de C 1s y O 1s observadas por XPS para las muestras de acero SAE1005 inmersas 24 h a 30°C en (a) H₂SO₄ 0,5 M o (b) en HCl 1,0 M, en presencia de 120 µM de I. * Los % son relativos a la suma de las áreas del espectro de exploración.

Los espectros para C 1s de las superficies de acero SAE 1005 inmersas en los medios corrosivos en presencia del inhibidor I (**Figuras Al.I (a) y (b)**), tanto en H₂SO₄ 0,5 M como en HCl 1,0 M, muestran una señal compuesta por tres picos. El mayor pico puede atribuirse a los enlaces C-C y C-H aromáticos con energías de enlaces característica de 285,1 eV (I en H₂SO₄ 0,5 M) y 284,9 eV (I en HCl 1,0 M) [41]. El segundo pico puede ser asignado a los átomos de carbono unidos a nitrógeno C-N existente en las porciones estructurales heterocíclicas del inhibidor, a 286,7 eV para I en H₂SO₄ 0,5 M y 285,9 eV para el caso de I en

HCl 1,0 M [123]. El último pico puede atribuirse (288,8 eV para I en H₂SO₄ 0,5 M y 288,5 eV para I en HCl 1,0 M) a enlaces C=O/COO provenientes de compuestos oxidados del material carbonoso presente en la superficie.

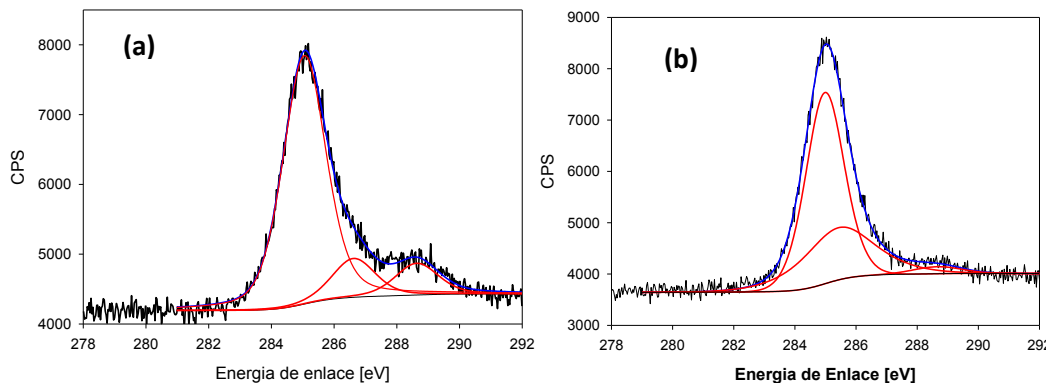


Figura AI.1. Señal XPS de C1s correspondiente al acero SAE 1005 inmerso 24 h a 30°C en **(a)** H₂SO₄ 0,5 M o **(b)** en HCl 1,0 M, en presencia de 120 μM de I.

La señal correspondiente a O 1s para las muestras de acero que fueron expuestas a H₂SO₄ 0,5 M o HCl 1,0 M, en presencia de 120 μM de I (**Figuras AI.11 (a) y (b)**), pudieron ser ajustadas mediante tres picos. Para ambas muestras, el primer pico situado a una menor energía de enlace (530,4 eV para el acero en H₂SO₄ 0,5 M/I y 530,3 eV para el acero en HCl/I) se puede atribuir a O²⁻, que en principio podría estar relacionada con el enlace de Fe³⁺ en los óxidos de Fe₂O₃ y/o Fe₃O₄ [287]. El segundo pico (532,8 eV para el acero en H₂SO₄ 0,5 M/I y 530,3 eV para el acero en HCl/I) se atribuye a OH⁻, y es asignado al oxígeno en óxidos de hierro hidratados, tales como FeOOH y/o Fe(OH)₃ [123]. Finalmente, el pico de mayor energía puede ser relacionado a agua adsorbida con energía de enlace característica de 533,7 eV, para ambas muestras.

APENDICE I. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

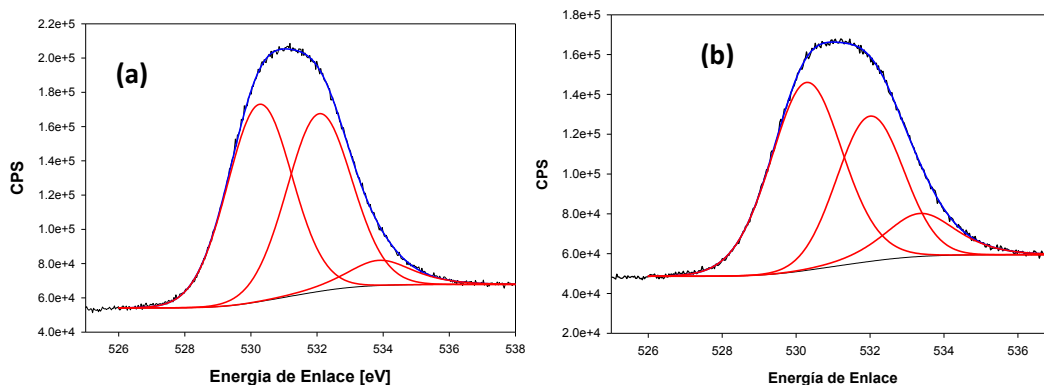


Figura AI.II. Señal XPS de O1s correspondiente al acero SAE 1005 inmerso 24 h a 30°C en (a) H₂SO₄ 0,5 M o (b) en HCl 1,0 M, en presencia de 120 μM de I.

Sistema medido	N 1s		S 2p	
	E.E (eV) (% relativos)*	Asignación	E.E (eV) (% relativos)*	Asignación
I en H ₂ SO ₄ 0,5 M	397,2 (69,4%)	---	161,8 (53,4%)	FeS ₂ (3)
	398,6 (30,6%)	C-N	163,3 (14,1%)	
I en HCl 1,0 M	398,5 (23,0%)	C-N	161,7 (36,5%)	FeS ₂ (3)
	400,3 (58,7%)	N-Fe/>N-H	162,9 (26,8%)	
			168,5 (36,7%)	S-Fe/R ₂ SO ₂

Tabla AI.II. Energías de Enlace, intensidades relativas y su asignación para las señales de N 1s y S 2p observadas por XPS para las muestras de acero SAE1005 inmersas 24 h a 30°C en H₂SO₄ 0,5 M o en HCl 1,0 M, en presencia de 120 μM de I. * Los % son relativos a la suma de las áreas del espectro de exploración.

El espectro de XPS N1s para la superficie de acero tratada con I en H₂SO₄ 0,5 M muestra dos picos (**Figuras AI.III (a)**), El primer pico correspondiente 398,6 eV, se atribuye a los enlaces de C-N y los átomos N no protonados (estructura N) en el heterociclos [288]. El pico correspondiente a una energía de enlace de 397,2 eV hasta el momento no ha sido posible realizar una asignación en concordancia con la estructura química de I.

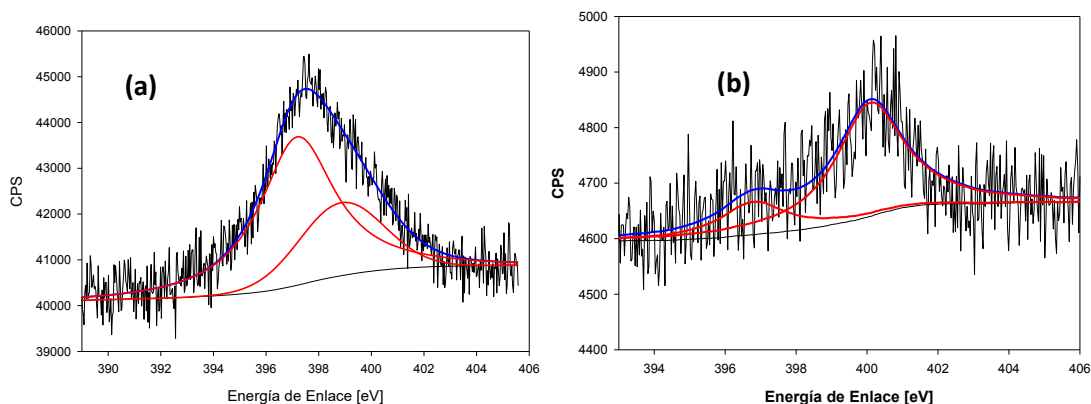


Figura AI.III, Señal XPS de N1s correspondiente al acero SAE 1005 inmerso 24 h a 30°C en **(a)** H₂SO₄ 0,5 M o **(b)** en HCl 1,0 M, en presencia de 120 µM de **I**.

Por otro lado, la señal de N1s obtenida para la chapa de acero expuesta a HCl 1,0 M, en presencia de **I** (**Figura I,II(b)**), se logra ajustar también mediante la asignación de 2 picos.. El pico ubicado a 398,5 eV se atribuye se a los enlaces de C-N y los átomos de N no protonados (estructura N) en el anillo de **I** [289]. Por último, el pico de mayor energía se asocia principalmente a los átomos de nitrógeno del heterociclo derivado del tiadiazol (tiadiazolidina) y/o de la porción estructural imidazolidínica que podrían estar coordinado con la superficie de acero (N-Fe) o también a los enlaces de -N-H presentes en el compuesto orgánico [287].

Los espectros correspondientes a la señal S 2p se ajusta por medio de 3 contribuciones. La de menor energía correspondería a especies pertenecientes a sulfuros [288], como FeS₂. Por último, el tercer pico correspondiente a energías de 168,8 y 168,5 eV se asignan a un complejo de S-Fe y al grupo sulfona (>SO₂) presente en **I**. Para el caso de **I** en H₂SO₄ la señal a 168,8 eV podría corresponder a la presencia del ion SO₄⁻² [123], [288]. Se continúan los estudios con el objetivo de logra una asignación razonable a sistema en estudio para os picos de energías 163,3 y 162,9 eV.

APENDICE I. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

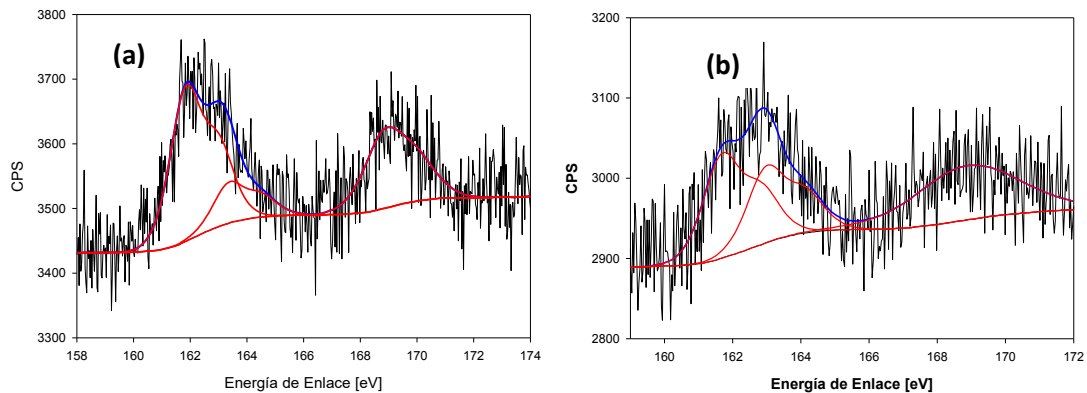
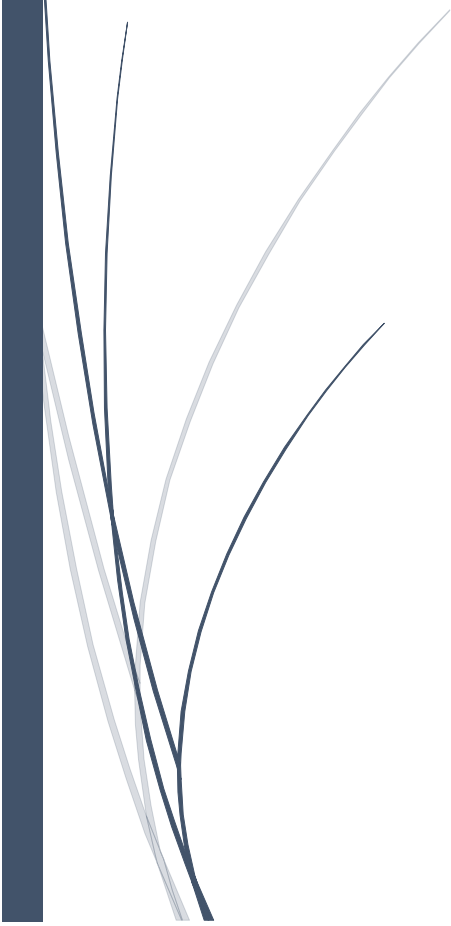


Figura AI.III. Señal XPS de S_{2p} correspondiente al acero SAE 1005 inmerso 24 h a 30°C en **(a)** H₂SO₄ 0,5 M o **(b)** en HCl 1,0 M, en presencia de 120 μM de I.

APÉNDICE II
CRISTALOGRAFÍA DE
RAYOS X



Apéndice II. CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

Las estructuras moleculares de los compuestos **TRN1**, **TRN2** y **TRN3**, se determinaron por Cristalografía de rayos X de monocristales. Para cada uno de los compuestos mencionados se obtuvieron los monocristales correspondientes (ver Capítulo III, III.7.3.1. Nitración convencional). A continuación, se detallan los datos obtenidos para las estructuras cristalinas.

➤ **5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN1)**

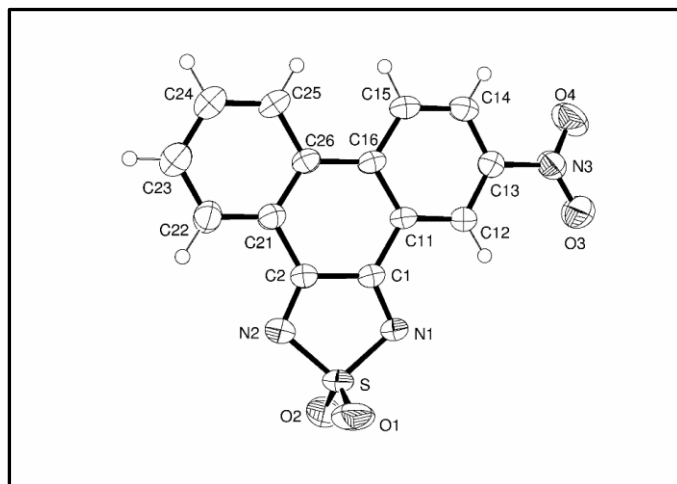


Figura A.II.1. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (**TRN1**) obtenida por difracción de rayos X.

Datos del Cristal:

Sistema Cristalino: Triclínico

Grupo espacial: P-1

Dimensiones de la celda unidad:

$$a = 8,0066(5) \text{ \AA} \quad \alpha = 89,335(5)^\circ; \quad b = 8,4264(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 75,346(5)^\circ; \quad c = 9,6349(5) \text{ \AA}; \quad \gamma = 82,356(5)^\circ$$

Z=2

Coordenadas atómicas de **TRN1**:

Tabla AII.I. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **TRN1**. U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	1807(2)	6472(2)	6543(2)	32(1)
C(2)	705(2)	7251(2)	7927(2)	35(1)
C(11)	1205(2)	6705(2)	5238(2)	32(1)
C(12)	2170(3)	5854(2)	4008(2)	38(1)
C(13)	1619(3)	5971(3)	2760(2)	44(1)
C(14)	66(3)	6907(3)	2777(2)	42(1)
C(15)	-911(3)	7704(2)	4017(2)	37(1)
C(16)	-384(2)	7699(2)	5303(2)	33(1)
C(21)	-827(2)	8363(2)	7929(2)	35(1)
C(22)	-1703(3)	9232(3)	9185(2)	43(1)
C(23)	-3067(3)	10411(3)	9185(3)	47(1)
C(24)	-3548(3)	10733(3)	7931(3)	48(1)
C(25)	-2699(3)	9880(2)	6676(2)	42(1)
C(26)	-1335(2)	8648(2)	6630(2)	33(1)
N(1)	3188(2)	5586(2)	6650(2)	39(1)
N(2)	1313(2)	6861(2)	9022(2)	44(1)
N(3)	-2638(2)	8501(2)	3907(2)	47(1)
O(1)	2950(2)	4067(2)	8952(2)	63(1)
O(2)	4598(2)	6346(2)	8581(2)	58(1)
O(3)	-2652(2)	9634(2)	3096(2)	75(1)
O(4)	-3922(2)	7963(2)	4589(2)	60(1)
S(1)	3173(1)	5615(1)	8402(1)	44(1)

Tabla AII.2. Longitud de enlace [Å] para **TRN1**.

C(1)-N(1)	1,276(2)
C(1)-C(11)	1,459(2)
C(1)-C(2)	1,503(2)
C(2)-N(2)	1,291(2)
C(2)-C(21)	1,441(3)
C(11)-C(12)	1,387(3)
C(11)-C(16)	1,415(3)
C(12)-C(13)	1,381(3)
C(13)-C(14)	1,377(3)
C(14)-C(15)	1,377(3)
C(15)-C(16)	1,406(3)
C(15)-N(3)	1,483(2)
C(16)-C(26)	1,491(3)
C(21)-C(22)	1,395(3)
C(21)-C(26)	1,420(3)
C(22)-C(23)	1,375(3)
C(23)-C(24)	1,373(3)
C(24)-C(25)	1,384(3)
C(25)-C(26)	1,395(3)
N(1)-S(1)	1,6856(16)
N(2)-S(1)	1,6803(17)
N(3)-O(4)	1,212(2)
N(3)-O(3)	1,228(2)
O(1)-S(1)	1,4182(16)
O(2)-S(1)	1,4142(15)

Tabla AII.III. Angulo de enlace [°] para **TRN1**

N(1)-C(1)-C(11)	125,67(16)
N(1)-C(1)-C(2)	114,82(16)
C(11)-C(1)-C(2)	119,44(16)
N(2)-C(2)-C(21)	126,45(16)
N(2)-C(2)-C(1)	113,52(17)
C(21)-C(2)-C(1)	119,99(16)
C(12)-C(11)-C(16)	122,99(17)
C(12)-C(11)-C(1)	117,99(17)
C(16)-C(11)-C(1)	118,88(15)
C(11)-C(12)-C(13)	120,5(2)
C(14)-C(13)-C(12)	118,56(19)
C(15)-C(14)-C(13)	120,47(19)
C(14)-C(15)-C(16)	123,80(18)
C(14)-C(15)-N(3)	113,84(17)
C(16)-C(15)-N(3)	122,25(17)
C(15)-C(16)-C(11)	113,56(16)
C(15)-C(16)-C(26)	125,40(17)
C(11)-C(16)-C(26)	121,03(16)
C(22)-C(21)-C(26)	121,19(19)
C(22)-C(21)-C(2)	119,14(18)
C(26)-C(21)-C(2)	119,48(16)
C(23)-C(22)-C(21)	120,5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	119,2(2)
C(23)-C(24)-C(25)	121,1(2)
C(24)-C(25)-C(26)	121,8(2)
C(25)-C(26)-C(21)	116,13(17)
C(25)-C(26)-C(16)	123,61(17)
C(21)-C(26)-C(16)	120,22(17)
C(1)-N(1)-S(1)	106,31(12)
C(2)-N(2)-S(1)	106,62(13)
O(4)-N(3)-O(3)	124,92(19)
O(4)-N(3)-C(15)	117,97(17)
O(3)-N(3)-C(15)	117,07(18)
O(2)-S(1)-O(1)	119,30(10)
O(2)-S(1)-N(2)	109,63(9)
O(1)-S(1)-N(2)	109,17(10)
O(2)-S(1)-N(1)	109,43(10)
O(1)-S(1)-N(1)	108,62(9)
N(2)-S(1)-N(1)	98,71(8)

➤ 7-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5] tiadiazol 2,2-dióxido (TRN2)

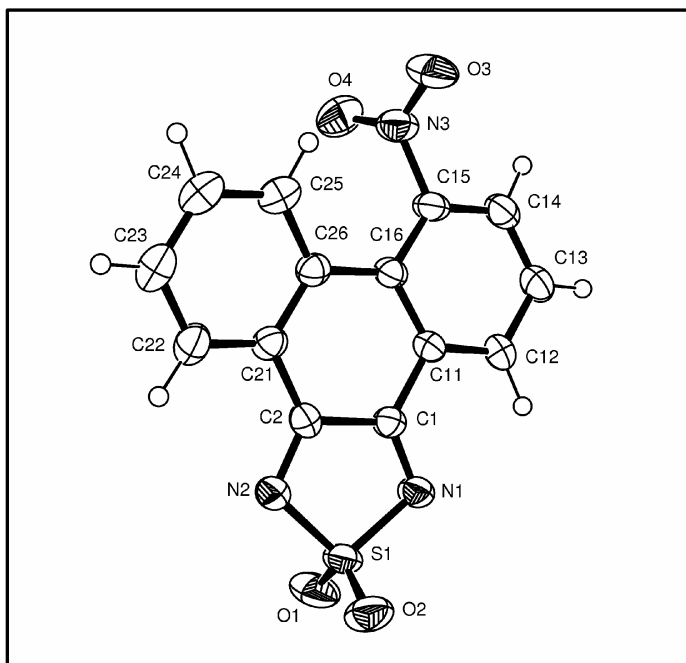


Figura A.II.2. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN2) obtenida por difracción de rayos X.

Datos del Cristal:

Sistema Cristalino: Triclínico

Dimensiones de la celda unidad:

$a = 8,3144(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 101,414(5)^\circ$; $b = 8,3551(5) \text{ \AA}$;

$\beta = 97,327(5)^\circ$; $c = 10,4625(7) \text{ \AA}$; $\gamma = 108,625(5)^\circ$

Z=2

#Coordenadas atómicas de **TRN2**:

Tabla **AII.IV**. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **TRN2**. U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	7636(2)	3116(2)	2043(2)	37(1)
C(2)	7162(2)	4094(2)	3215(2)	38(1)
C(11)	9341(2)	3827(2)	1740(2)	35(1)
C(12)	9773(2)	2932(2)	652(2)	40(1)
C(13)	11381(2)	3644(2)	377(2)	41(1)
C(14)	12586(2)	5201(2)	1178(2)	47(1)
C(15)	12164(2)	6046(2)	2270(2)	45(1)
C(16)	10533(2)	5417(2)	2585(2)	36(1)
C(21)	8414(2)	5734(2)	4056(2)	38(1)
C(22)	7989(2)	6614(2)	5163(2)	47(1)
C(23)	9202(3)	8120(2)	5998(2)	52(1)
C(24)	10828(2)	8745(2)	5726(2)	49(1)
C(25)	11265(2)	7895(2)	4626(2)	44(1)
C(26)	10073(2)	6356(2)	3756(2)	36(1)
N(1)	6447(2)	1662(2)	1388(2)	47(1)
N(2)	5626(2)	3325(2)	3386(2)	50(1)
N(3)	11822(2)	2749(2)	-805(2)	53(1)
O(1)	4629(2)	50(2)	2808(2)	78(1)
O(2)	3307(2)	1427(2)	1347(2)	71(1)
O(3)	10863(2)	1277(2)	-1378(2)	80(1)
O(4)	13111(2)	3551(2)	-1175(2)	74(1)
S	4784(1)	1437(1)	2190(1)	53(1)

Tabla AII.V. Longitud de enlace [Å] para **TRN2**.

C(1)-N(1)	1.2856(19)
C(1)-C(11)	1.454(2)
C(1)-C(2)	1.503(2)
C(2)-N(2)	1.2861(19)
C(2)-C(21)	1.454(2)
C(11)-C(12)	1.386(2)
C(11)-C(16)	1.414(2)
C(12)-C(13)	1.371(2)
C(13)-C(14)	1.386(2)
C(13)-N(3)	1.467(2)
C(14)-C(15)	1.367(3)
C(15)-C(16)	1.397(2)
C(16)-C(26)	1.480(2)
C(21)-C(22)	1.393(2)
C(21)-C(26)	1.411(2)
C(22)-C(23)	1.376(3)
C(23)-C(24)	1.374(3)
C(24)-C(25)	1.382(3)
C(25)-C(26)	1.399(2)
N(1)-S	1.6861(15)
N(2)-S	1.6832(16)
N(3)-O(3)	1.2110(19)
N(3)-O(4)	1.2234(18)
O(1)-S	1.4151(14)
O(2)-S	1.4132(14)

Tabla AII.VI. Ángulo de enlace [°] para **TRN2**.

N(1)-C(1)-C(11)	125.31(15)
N(1)-C(1)-C(2)	114.82(14)
C(11)-C(1)-C(2)	119.86(13)
N(2)-C(2)-C(21)	125.92(16)
N(2)-C(2)-C(1)	113.98(14)
C(21)-C(2)-C(1)	120.08(13)
C(12)-C(11)-C(16)	121.60(14)
C(12)-C(11)-C(1)	119.85(14)
C(16)-C(11)-C(1)	118.55(14)
C(13)-C(12)-C(11)	118.65(15)
C(14)-C(13)-C(12)	121.62(16)
C(14)-C(13)-N(3)	119.27(14)
C(12)-C(13)-N(3)	119.10(14)
C(15)-C(14)-C(13)	119.20(16)
C(14)-C(15)-C(16)	122.07(15)
C(15)-C(16)-C(11)	116.81(15)
C(15)-C(16)-C(26)	121.78(14)
C(11)-C(16)-C(26)	121.41(13)
C(22)-C(21)-C(26)	121.49(15)
C(22)-C(21)-C(2)	120.00(15)
C(26)-C(21)-C(2)	118.45(14)
C(23)-C(22)-C(21)	120.09(17)
C(22)-C(23)-C(24)	119.35(18)
C(25)-C(24)-C(23)	121.24(17)
C(24)-C(25)-C(26)	121.23(17)
C(21)-C(26)-C(25)	116.59(15)
C(21)-C(26)-C(16)	121.61(14)
C(25)-C(26)-C(16)	121.79(14)
C(1)-N(1)-S	105.70(12)
C(2)-N(2)-S	106.26(12)
O(3)-N(3)-O(4)	123.93(16)
O(3)-N(3)-C(13)	118.03(14)
O(4)-N(3)-C(13)	118.01(15)
O(1)-S-O(2)	119.06(9)
O(1)-S-N(1)	108.63(8)
O(2)-S-N(1)	110.31(9)
O(1)-S-N(2)	108.02(9)
O(2)-S-N(2)	109.77(8)
N(1)-S-N(2)	99.19(7)

➤ 5,10-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN3)

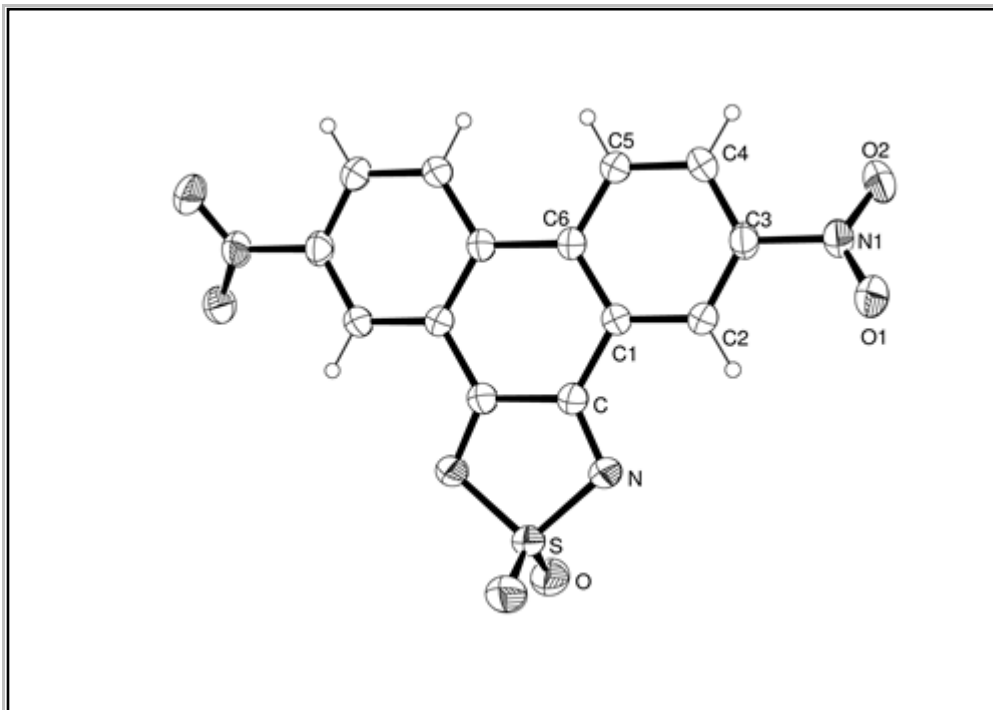


Diagrama ORTEP de la estructura cristalina de 5-nitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 2,2-dióxido (TRN2) obtenida por difracción de rayos X.

Datos del Cristal:

Sistema Cristalino: Monoclínico

Dimensiones de la celda unidad:

$a = 12.269(2)\text{Å}$; $\alpha = 90^\circ$; $b = 9.79(10)\text{Å}$;

$\beta = 111.75(2)^\circ$; $c = 12.75(2)\text{Å}$; $\gamma = 90^\circ$.

Z: 4

#Coordenadas atómicas de **TRN3**:

Tabla **AII.VII**. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **TRN2**. U (eq) se define como un tercio de la traza del tensor Uij ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	7876(4)	3945(6)	-352(4)	66(1)
C(2)	8226(5)	5227(5)	-691(4)	62(1)
C(3)	7860(4)	6460(6)	-365(4)	63(1)
C(4)	8190(5)	7682(6)	-726(4)	69(1)
C(5)	8868(5)	7680(6)	-1397(4)	72(2)
C(6)	9211(4)	6461(6)	-1678(4)	67(1)
C(7)	8924(4)	5224(6)	-1346(4)	64(1)
N(1)	8146(4)	2763(5)	-596(4)	74(1)
N(2)	9931(4)	6460(5)	-2378(4)	71(1)
O(1)	6669(4)	911(6)	-910(4)	94(2)
O(2)	9796(4)	7372(5)	-3093(4)	93(2)
O(3)	10623(4)	5529(5)	-2215(3)	86(1)
S(1)	7500	1625(2)	0	74(1)

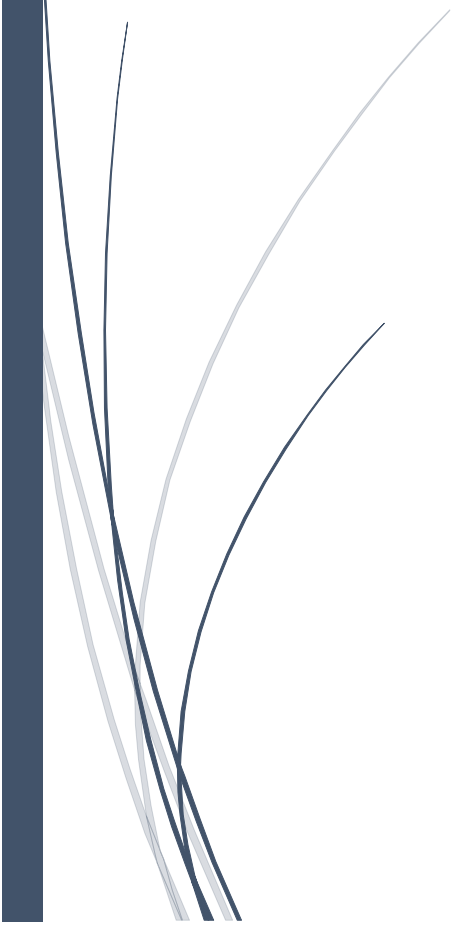
Tabla **AII.VIII**. Longitud de enlace [Å] para **TRN3**

C(1)-N(1)	1.274(7)
C(1)-C(2)	1.444(7)
C(1)-C(1)#1	1.508(8)
C(2)-C(3)	1.405(7)
C(2)-C(7)	1.401(7)
C(3)-C(4)	1.395(7)
C(3)-C(3)#1	1.502(8)
C(4)-C(5)	1.398(7)
C(5)-C(6)	1.358(8)
C(6)-C(7)	1.373(8)
C(6)-N(2)	1.470(6)
N(1)-S(1)	1.701(5)
N(2)-O(3)	1.211(6)
N(2)-O(2)	1.244(6)
O(1)-S(1)	1.414(5)
S(1)-O(1)#1	1.414(5)
S(1)-N(1)#1	1.701(5)

Tabla AII.IX. Angulo de enlace [°] para **TRN3**

N(1)-C(1)-C(2)	125.8(4)
N(1)-C(1)-C(1)#1	114.6(3)
C(2)-C(1)-C(1)#1	119.6(3)
C(3)-C(2)-C(7)	120.8(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.8(4)
C(7)-C(2)-C(1)	119.5(5)
C(4)-C(3)-C(2)	118.5(4)
C(4)-C(3)-C(3)#1	120.9(3)
C(2)-C(3)-C(3)#1	120.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.8(5)
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123.7(4)
C(7)-C(6)-N(2)	117.9(5)
C(5)-C(6)-N(2)	118.4(5)
C(6)-C(7)-C(2)	117.8(5)
C(1)-N(1)-S(1)	106.3(3)
O(3)-N(2)-O(2)	124.1(4)
O(3)-N(2)-C(6)	115.9(5)
O(2)-N(2)-C(6)	120.0(5)
O(1)#1-S(1)-O(1)	120.6(6)
O(1)#1-S(1)-N(1)#1	105.7(3)
O(1)-S(1)-N(1)#1	112.2(3)
O(1)#1-S(1)-N(1)	112.2(3)
O(1)-S(1)-N(1)	105.7(3)
N(1)#1-S(1)-N(1)	98.1(3)

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Groysman, *Corrosion for Everybody*, vol. 1. Springer, 2015.
- [2] D. Jones, *Principles and prevention of corrosion*. NY: Macmillan Publishing Company, 1993.
- [3] «Corrosion Doctors». [En línea]. Disponible en: <http://corrosion-doctors.org/index.htm>.
- [4] A. . Di Maio, L. . Traversa, y R. Longoni, «Evaluación y recomendaciones para la reparación del edificio Normandie», *Fac. Arq. y Urban.*, 2002.
- [5] «Edificio casino». [En línea]. Disponible en: www.ecosdiariosweb.com.ar/laciudad/2016/11/3/vida-util-punto-expirar-edificio-casino-peligro-latente-49310.html.
- [6] H. M. Tawancy, L. M. Al-Hadhrami, y F. K. Al-Yousef, «Analysis of corroded elbow section of carbon steel piping system of an oil-gas separator vessel», *Case Stud. Eng. Fail. Anal.*, vol. 1, n.º 1, pp. 6-14, 2013.
- [7] P. Roberge, *Corrosion engineering: principles and practice*, vol. 52. 2008.
- [8] M. S. and A. F. H. Hirsch, O. Becker, «Los peligros de los reactores nucleares-Greenpeace», 2007. [En línea]. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/espana/Global/espana/rep>.
- [9] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Springer, 2010.
- [10] B. F. Brown, «Stress Corrosion Cracking Control Plans», *Am. UNIV Washingt. DC DEPT Chem.*, n.º June, p. 81, 1975.
- [11] J. Finer, «First Energy Faced String of Difficulties», *Washington Post*, p. E01, 2003.
- [12] A. Klein, «Walkway Collapse Shuts Laurel Mall», *Washington Post*, 2005.
- [13] D. Wilgoren, D. Cenziper, y K. Shaver, «Tense Rescues Follow Massive Water Main Break», *Washington Post*, 2008.
- [14] G. H. Koch, M. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, y J. H. Payer, «Corrosion Costs and Preventative Strategies in the United States», *Mater. Perform.*, vol. 42, p. 12, 2002.
- [15] «Accidente de avion». [En línea]. Disponible en: <http://www.jiaac.gov.ar/files/pdf/Bol38.pdf>.
- [16] G. S. Duffó, E. A. Arva, F. M. Schulz, y D. R. Vazquez, «Durability of a reinforced concrete designed for the construction of an intermediate-level radioactive waste disposal facility», *J. Nucl. Mater.*, vol. 420, n.º 1-3, pp. 382-387, 2012.
- [17] S. B. Farina, F. M. Schulz, y G. S. Duffó, «Corrosion Susceptibility of Steel Drums to be used as Containers for Intermediate Level Nuclear Waste», *EPJ Web Conf.*, vol. 56, 2013.

- [18] C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, y A. R. Di Sarli, «Electrochemical characterization of chromate free conversion coatings on electrogalvanized steel», *Mater. Res.*, vol. 17, n.º 1, pp. 61-68, 2014.
- [19] P. R. Seré, M. Banera, W. A. Egli, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, y C. Deyá, «Effect on temporary protection and adhesion promoter of silane nanofilms applied on electro-galvanized steel», *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 65, pp. 88-95, 2016.
- [20] P. R. Seré, C. Deyá, W. A. Egli, C. I. Elsner, y A. R. Di Sarli, «Protection of galvanized steel with silanes: Its comparison with chromium(VI)», *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, n.º 1, pp. 342-348, 2014.
- [21] E. M. Haas, *Staying Healthy with Nutrition*. 2006.
- [22] «Blue/Green water (Copper Corrosion)». [En línea]. Disponible en: <http://southeastwater.com.au/LearnAboutWater/WaterQuality/CommonQuestions/Pages/BlueGreenWaterCopperCorrosion.aspx>.
- [23] D. J. Fitzgerald, «Safety guidelines for copper in water», *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 67, n.º 5 SUPPL., 1998.
- [24] L. Q. Dung, N. M. Cuong, N. T. Huyen, y N. D. Cu, «Acute Toxicity Test To Determine the Effects of Copper , Zinc and Cyanide on Cobia (*Rachycentron Canadum*) Resources in North Vietnam», *Ecotoxicology*, vol. 44, pp. 163-166, 2005.
- [25] Nace, «Impact Report», 2013. [En línea]. Disponible en: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>.
- [26] Uhlig's, *Uhlig'S Corrosion Handbook*, R. Winston. Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [27] M. Perry, «Dangerous dependence: US increasingly beholden to imported raw material», 2012. [En línea]. Disponible en: <http://www.aei.org/publication/dangerous-dependence-us-increasingly-beholden-to-imported-raw-material/>.
- [28] B. F. Brown, *Corrosion and Metal Artifacts*, National B. U.S. Department of Commerce, 1977.
- [29] L. Dye, «Statue Turning Black From Polluted Air : Acid Corrosion Mars Liberty's Renewal».
- [30] J. Longoni, J. L. Sarutti, y R. Gotelli, «RESTAURACION Y PUESTA EN VALOR DE ESCULTURAS METALICAS», *Repos. Digit. CIC-GBA*, 2002.
- [31] A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, y A. Chakma, «Investigation of Low-Toxic Organic Corrosion Inhibitors for CO 2 Separation Process Using Aqueous MEA Solvent», pp. 4771-4777, 2001.
- [32] M. Farsak, H. Keleş, y M. Keleş, «A new corrosion inhibitor for protection of low carbon steel in HCl solution», *Corros. Sci.*, vol. 98, pp. 223-232, 2015.
- [33] a. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, y F. Bentiss, «The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in

- hydrochloric acid solution», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, n.º 1, pp. 240-247, 2013.
- [34] V. S. Sastri, E. Ghali, y M. Elboudjaini, *Corrosión Prevention and Protection*. Wiley, 2007.
- [35] A. M. Simões, J. Torres, R. Picciochi, y J. C. S. Fernandes, «Electrochimica Acta Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments», vol. 54, pp. 3857-3865, 2009.
- [36] J. O. Bockris y D. Drazic, «The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities», *Electrochim. Acta*, vol. 7, n.º 3, pp. 293-313, 1962.
- [37] H. Zobebelein, *Dictionary of Renewable Resources*, 2.ª ed. Federal Republic of Germany: Wiley-Blackwell, 1997.
- [38] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, y F. Pan, «Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel», *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 82-90, 2012.
- [39] O. Access, S. A. Umoren, y M. M. Solomon, «Recent Developments on the Use of Polymers as Corrosion Inhibitors - A Review», pp. 39-54, 2014.
- [40] C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, y P. Refait, «Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 769, pp. 53-61, 2016.
- [41] M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, y M. Lebrini, «Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies», *Electrochim. Acta*, vol. 131, pp. 96-105, 2014.
- [42] a. M. Shams El Din, R. a. Mohammed, y H. H. Haggag, «Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures», *Desalination*, vol. 114, n.º 1, pp. 85-95, 1997.
- [43] G. S. Frankel y R. L. McCreery, «Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates», *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 10, n.º 1-4, pp. 34-38, 2001.
- [44] R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, y F. Wong, «Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings», *Prog. Org. Coatings*, vol. 47, n.º 3-4, pp. 174-182, 2003.
- [45] A. C. Bastos, M. G. Ferreira, y A. M. Simões, «Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET», *Corros. Sci.*, vol. 48, n.º 6, pp. 1500-1512, 2006.
- [46] M. M. Antonijevic y M. B. Petrovic, «Copper Corrosion Inhibitors . A review», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, n.º 1, pp. 1-28, 2008.
- [47] R. Martinez-Palou, O. Olivares-xomelt, y N. V. Likhanova, «Environmentally friendly corrosion inhibitors», en *Developments in corrosion protection*, Intech, 2014, pp. 431-466.

- [48] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, 1.^a ed. Springer US, 1999.
- [49] P. Wei, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, L. Wang, R. Wang, G. Dong, y Y. Qiu, «A new type of light-emitting naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole derivatives: synthesis, photophysical characterization and transporting properties», *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n.º 7, p. 806, 2008.
- [50] T. Bříza, Z. Kejík, P. Vašek, J. Králová, P. Martásek, I. Císařová, y V. Král, «Chromophoric binaphthyl derivatives», *Org. Lett.*, vol. 7, n.º 17, pp. 3661-3664, 2005.
- [51] V. A. Online, S. Easwaramoorthi, B. Umamahesh, P. Cheranmadevi, R. S. Rathore, y K. Iyer, «Synthesis of green light emitting fused», *RSC Adv.*, pp. 1243-1254, 2013.
- [52] A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, y S. Seki, «Comprehensive Approach to Intrinsic Charge Carrier Mobility in Conjugated Organic Molecules, Macromolecules, and Supramolecular Architectures Comprehensive Approach for Intrinsic Charge Carrier Mobility Saeki et al», *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, n.º 8, pp. 1193-1202, 2012.
- [53] Stevens y M. P., *Polymer Chemistry: An Introduction, 3rd Edition*, vol. 77, n.º 1. Oxford University Press, 2000.
- [54] H. Shirakawa, «The discovery of polyacetylene film - The dawning of an era of conducting polymers», *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, n.º 4-5, pp. 281-286, 2001.
- [55] G. D. Tabi, B. Nketia-Yawson, J. Y. Lee, K. Cho, B. Lim, y Y.-Y. Noh, «Fluorinated benzothiadiazole and indacenodithieno[3,2- B] thiophene based regioregular-conjugated copolymers for ambipolar organic field-effect transistors and inverters», *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 1110-1117, 2017.
- [56] K. V. Nguyen, J. H. Lee, S. C. Lee, G. M. Ku, y W. H. Lee, «Simultaneous control of molecular orientation and patterning of small-molecule organic semiconductors for organic transistors», *Org. Electron.*, vol. 41, pp. 107-113, 2016.
- [57] G. Morales, «Estudio de la síntesis y propiedades de poliarilamidas modificadas. Aplicaciones», Universidad Nacional de Rio Cuarto, 2002.
- [58] L. Bjorn, C. M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, y K. Leo, «Doped Organic Transistors», *Chem. Rev.*, vol. 116, n.º 22, pp. 13714-13751, 2016.
- [59] U. Balijapalli, S. Udayadasan, E. Shanmugam, y S. Kulathu Iyer, «Synthesis, photophysical and acidochromic properties of a series of tetrahydrodibenzo[a,i]phenanthridine chromophores», *Dye. Pigment.*, vol. 130, n.º May, pp. 233-244, 2016.
- [60] P. Chamorro-Posada, J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, y L. Navas-Gracia, *Fundamentos de la tecnología OLED*. 2008.
- [61] J. U. Ju, S. O. Jung, J. W. Park, D. M. Kang, J. K. Park, H. Kim, J. T. Je, y S. K. Kwon, «Synthesis and Characterization of Novel Red-Light-Emitting Materials Based on Benzo [1 , 2 , 5] thiadiazole Containing Arylamine as an Electron Donor and Cyanide as an Electron Acceptor», *Transport*, vol. 2, n.º 2, pp. 1077-1080, 2008.

- [62] P. P. Zamora, K. Bieger, D. Vasquez, M. Merino, y R. Maurelia, «Effect of nitro groups on electrochemical and photovoltaic behavior of tris-thiophenes used in organic solar cells», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, n.º 12, pp. 10321-10335, 2015.
- [63] R. Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, y K. Noda, «High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n.º 7, pp. 1-4, 2009.
- [64] J. Zienkiewicz, P. Kaszynski, y V. G. Young, «Experimental and theoretical studies of fused-ring persistent [1,2,4]thiadiazinyl radicals», *J. Org. Chem.*, vol. 69, n.º 22, pp. 7525-7536, 2004.
- [65] M. V. Mirífico, J. A. Caram, A. M. Gennaro, C. J. Cobos, y E. J. Vasini, «Radical anions containing the dioxidated 1, 2, 5-thiadiazole heterocycle», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 22, n.º 10, pp. 964-970, 2009.
- [66] M. V. Mirífico, J. A. Caram, A. M. Gennaro, C. J. Cobos, y E. J. Vasini, «Radical anions containing the dioxidated 1,2,5-thiadiazole heterocycle. Part II», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 24, n.º 11, pp. 1039-1044, 2011.
- [67] Y. Shuku, R. Suizu, y K. Awaga, «Monovalent and mixed-valent potassium salts of Thiadiazolo phenanthroline 1, 1-Dioxide: A radical anion for multidimensional network structures», *Inorg. Chem.*, pp. 11859-11861, 2011.
- [68] E. Zaborova, P. Chavez, R. Bechara, P. Leveque, T. Heiser, S. Mery, y N. Leclerc, «Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor-acceptor alternating conjugated materials», *Chem. Commun.*, vol. 49, n.º 85, 2013.
- [69] X. Li, S. Deng, H. Fu, y X. Xie, «Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution», *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 29-42, 2014.
- [70] J. E. B. Randles, «A cathode ray polarograph. part 11.-the current-voltage curves.», *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, pp. 327-338, 1947.
- [71] M. L. Morales, «Mejoramiento de las propiedades de Biomateriales Dentales Metálicos mediante el uso de inhibidores orgánicos. Análisis de la biocompatibilidad de los Biomateriales tratados», Universidad Nacional de La Plata, 2013.
- [72] R. S. Nicholson y I. Shain, «Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems», *Anal. Chem.*, vol. 36, n.º 4, pp. 706-723, 1964.
- [73] C. Material y P. Databases, «Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic», *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 94, n.º Reapproved, pp. 1-12, 2004.
- [74] F. Mansfeld, «Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves», vol. 47, pp. 3178-3186, 2005.

- [75] W. J. Lorenz y F. Mansfeld, «Determination of Corrosion Rates by DC and AC methods», *Corrosion Science*, vol. 21, n.º 9-10. pp. 647-672, 1981.
- [76] M. a. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, y A. K. Singh, «Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, n.º 1, pp. 114-122, jul. 2010.
- [77] I. Ahamad, R. Prasad, y M. A. Quraishi, «Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media», *Corros. Sci.*, vol. 52, n.º 4, pp. 1472-1481, 2010.
- [78] a. Popova, M. Christov, a. Vasilev, y a. Zwetanova, «Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 2, pp. 679-686, feb. 2011.
- [79] W. González-Viñas y H. L. Mancini, *Ciencias de los materiales*. Grupo Planeta.
- [80] V. Sorrivias de Lozano, A. Morales, y M. J. Yañez, *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Bahía Blanca, 2014.
- [81] R. Johnson, «Environmental Scanning Microscopy: An introduction to ESEM», pp. 1-56, 1996.
- [82] P. Marcus y F. Mansfeld, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press, 2005.
- [83] E. A. López y S. D. Solares, «El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones», *Revista de la Universidad del Valle Guatemala*. pp. 14-28, 2014.
- [84] S. D. Jackson y J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, vol. 1-2. Wiley, 2009.
- [85] R. . Gale, *Spectroelectrochemistry theory and practise*. Springer US, 1988.
- [86] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*. 2000.
- [87] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*. Thomson Learning, 2008.
- [88] G. S. Frankel, «Electrochemical techniques in corrosion: Status, limitations, and needs», en *ASTM Special Technical Publication*, 2009, vol. 1506 STP, pp. 3-40.
- [89] E. Cor, «Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals 1», *Corrosion*, vol. 72, n.º Reapproved, pp. 1-8, 2004.
- [90] R. Baboian, *Corrosion tests and standards : application and interpretation*, 2.ª ed. ASTM International, 1995.
- [91] I. B. Obot y N. O. Obi-Egbedi, «Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation», *Corros. Sci.*, vol. 52, n.º 1, pp. 198-204, ene. 2010.
- [92] C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues, M. A. M. Maciel, y A. Echevarria, «Experimental and theoretical evaluation of

- semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors», *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 281-291, feb. 2013.
- [93] P. Cea Pinilla, «Corrosión del cobre en media ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados», Universidad Computense de Madrid, 2002.
- [94] I. Langmuir, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II: Liquids.», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, n.º 9, pp. 1848-1906, 1917.
- [95] A. N. Frumkin, «Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht», *Zeitschrift für Phys. Chemie*, n.º 116, p. 466, 1925.
- [96] R. Parsons, «The description of adsorption at electrodes», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 7, n.º 2, pp. 136-152, 1964.
- [97] B. B. Damaskin, O. A. Petrii, y V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*. 1971.
- [98] L. Smart, *Separation, purification and identification*. Royal Society of Chemistry (Great Britain) Open University, 2002.
- [99] Galagovsky, *Química organica: Fundamentos teóricos-prácticos para el laboratorio*. 2002.
- [100] P. Atkis, *Fisicoquímica*. Fondo educativo interamericano, 1985.
- [101] «Cristalografía». [En línea]. Disponible en: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia>.
- [102] J. B. Wright, «The Reaction of Sulfamide with α - and β -Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1-Dioxides», *J. Org. Chem.*, vol. 29, n.º 7, pp. 1905-1909, jul. 1964.
- [103] M. Rozas, O. E. Piro, E. E. Castellano, M. V. Mirífico, y E. J. Vasini, «Novel synthesis of 3,4,4-trisubstituted thiadiazolines from 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide. Competition with the intra-molecular aryl-aryl cyclization of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide», *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 3, pp. 2399-2403, 2002.
- [104] M. V. Mirífico, *Seguridad química en el laboratorio y en la industria*. La Plata: Departamento de química, Facultad de Ingeniería, UNLP, 2014.
- [105] *Normas de funcionamiento del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas*. .
- [106] D. Bernabei, *Seguridad: Manual para el laboratorio*. Weinheim: Merck, 1994.
- [107] J. F. Coetzee, *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*. 1982.
- [108] W. L. . Armarego y D. . Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, vol. 2, n.º 10. 1997.
- [109] U. C. Corporation, Ed., *Tamices Moleculares*. .

- [110] C. A. Environments, «Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test», pp. 1-9.
- [111] J. a. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone, O. E. Piro, E. E. Castellano, y E. J. Vasini, «The addition reaction of diamides to 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 17, n.º 12, pp. 1091-1098, dic. 2004.
- [112] M. Rinaudo, G. Pavlov, y J. Desbrières, «Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan», *Polymer (Guildf)*., vol. 40, n.º 25, pp. 7029-7032, 1999.
- [113] M. F. Rozas, «Estudio de Propiedades Físicoquímicas de Heterociclos Derivados de 1,2,5-Tiadiazol 1,1-dióxido», Universidad Nacional de La Plata, 2009.
- [114] E. Svartman, M. Rozas, O. Piro, E. Castellano, y M. Mirífico, «Efficient Formation of Polycyclic Aromatic Systems Fused to a Thiadiazole Ring Using Strong Lewis or Brønsted Acids», *Synthesis (Stuttg)*., vol. 2006, n.º 14, pp. 2313-2318, 2006.
- [115] G. A. Olah, R. Malhotra, y S. Narang, *Nitration: Methods and Mechanisms*. Wiley, 1989.
- [116] M. M. Heravi y S. Sadjadi, «Recent developments in use of heteropolyacids, their salts and polyoxometalates in organic synthesis», *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 6, n.º 1, pp. 1-54, 2009.
- [117] M. M. Heravi, K. Bakhtiari, T. Benmorad, F. F. Bamoharram, H. A. Oskooie, y M. H. Tehrani, «Nitration of aromatic compounds catalyzed by divanadium-substituted molybdophosphoric acid, H₅[PMo₁₀V₂O₄₀]», *Monatshefte für Chemie*, vol. 138, n.º 5, pp. 449-452, 2007.
- [118] S. Beheshti, E. Kianmehr, M. Yahyaee, y K. Tabatabai, «Facile and efficient selective mono-nitration of phenols under solvent-free conditions», *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, n.º 7, pp. 1056-1058, 2006.
- [119] A. Demortier y C. Jehoulet, «Digital simulation of cyclic voltammetric curves when the oxidized and the reduced forms of a redox couple are present in solution», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 283, n.º 1-2, pp. 15-33, 1990.
- [120] *ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering*. ASM International, 1994.
- [121] G. Schmitt y D.- Bochum, «Application of Inhibitors for Acid Media Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors», 1984.
- [122] X. Li, S. Deng, y H. Fu, «Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 1, pp. 302-309, ene. 2011.
- [123] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, y F. Bentiss, «Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole», *Corros. Sci.*, vol. 75, pp. 123-133, 2013.
- [124] M. El Faydy, M. Galai, A. El Assry, A. Tazouti, R. Touir, B. Lakhrissi, M. Ebn

- Touhami, y A. Zarrouk, «Experimental investigation on the corrosion inhibition of carbon steel by 5-(chloromethyl)-8-quinolinol hydrochloride in hydrochloric acid solution», *J. Mol. Liq.*, vol. 219, pp. 396-404, 2016.
- [125] S. L. Granese, B. M. Rosales, C. Oviedo, y J. O. Zerbino, «The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media», *Corros. Sci.*, vol. 33, n.º 9, pp. 1439-1453, 1992.
- [126] S. Arabia, «Mixed-ligand complexes of copper (I) with heterocyclic thiones», vol. 269, pp. 264-269, 1990.
- [127] E. S. Raper, «Complexes of heterocyclic thione donors», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 61, n.º C, pp. 115-184, 1985.
- [128] C. Kazak, V. T. Yilmaz, S. Servi, M. Koca, y F. W. Heinemann, «1,3-Dibenzoylimidazolidine-2-thione and 1,3-dibenzoyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine-2(1 H)-thione», *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 61, n.º 6, pp. o348-o350, 2005.
- [129] B. Joseph, S. John, A. Joseph, y B. Narayana, «Imidazolidine-2-thione as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid», *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 17, n.º 5, pp. 366-374, 2010.
- [130] N. A. Negm, F. M. Ghuiba, y S. M. Tawfik, «Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 11, pp. 3566-3575, 2011.
- [131] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, L. Yin, J. He, y J. Wu, «Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 383-392, mar. 2014.
- [132] S. A. Umoren, «Synergistic inhibition effect of polyethylene glycol-polyvinyl pyrrolidone blends for mild steel corrosion in sulphuric acid medium», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n.º 4, pp. 2072-2084, 2011.
- [133] C. Cao, «On Electrochemical Techniques for Interface», *Corros. Sci.*, vol. 38, n.º 12, pp. 2073-2082, 1996.
- [134] O. L. Riggs, *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed. NACE, 1973.
- [135] B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yang, y Y. Chen, «Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid», *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 206-213, 2013.
- [136] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, y G. Kardaş, «Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 9, pp. 2902-2913, sep. 2011.
- [137] M. a. Amin y M. M. Ibrahim, «Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 3, pp. 873-885, mar. 2011.
- [138] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, y Y. Chen, «Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as

- corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 260-268, 2014.
- [139] K. R. Ansari, M. A. Quraishi, y A. Singh, «Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 79, pp. 5-15, 2014.
- [140] F. Bentiss, M. Traisnel, y M. Lagrenee, «The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles : a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media», *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 127-146, 2000.
- [141] H. Cang, Z. Fei, W. Shi, y Q. Xu, «Experimental and Theoretical Study for Corrosion Inhibition of Mild Steel by L-Cysteine», vol. 7, pp. 10121-10131, 2012.
- [142] M. A. Deyab y S. T. Keera, «Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts», *Egypt. J. Pet.*, vol. 21, n.º 1, pp. 31-36, 2012.
- [143] S. S. Abd, E. Rehim, H. H. Hassan, y M. A. Amin, «Corrosion inhibition of aluminum by chloride in HCl solution», vol. 70, pp. 64-72, 2001.
- [144] K. F. Khaled y M. M. Al-Qahtani, «The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, n.º 1, pp. 150-158, 2009.
- [145] B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yang, y Y. Chen, «Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarbozalde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid», *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 206-213, 2013.
- [146] R. Solmaz, «Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution», *Corros. Sci.*, vol. 81, pp. 75-84, abr. 2014.
- [147] C. H. Hsu y F. Mansfeld, « **Technical Note:** Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance», *Corrosion*, vol. 57, n.º 9, pp. 747-748, 2001.
- [148] H. M. Abd El-Lateef, A. M. Abu-Dief, y B. E. D. M. El-Gendy, «Investigation of adsorption and inhibition effects of some novel anil compounds towards mild steel in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical quantum studies», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 758, pp. 135-147, 2015.
- [149] H. M. Abd El-Lateef, A. M. Abu-Dief, L. H. Abdel-Rahman, E. C. Sañudo, y N. Aliaga-Alcalde, «Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 743, pp. 120-133, 2015.
- [150] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, y M. Lagrenee, «Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium», *Corros. Sci.*, vol. 51, n.º 8, pp. 1628-1635, ago. 2009.

- [151] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, y F. Pan, «Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel», *Corros. Sci.*, vol. 63, 2012.
- [152] A. Popova, E. I. Sokolova, S. N. Raicheva, y M. Christov, «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives», *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 33-58, 2003.
- [153] a. Popova, «Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles», *Corros. Sci.*, vol. 49, n.º 5, pp. 2144-2158, may 2007.
- [154] K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, y Y. Chen, «Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 284-295, 2015.
- [155] K. R. Ansari y M. A. Quraishi, «Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, n.º 5, pp. 2819-2829, 2014.
- [156] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. New York: Wiley, 1961.
- [157] J. Zabicky, *The chemistry of amides*. Interscience, 1970.
- [158] K. C. Pillai y R. Narayan, «Inhibition of Corrosion of Iron in Acids by Thiourea and Derivatives», vol. 125, n.º 9, pp. 1393-1397, 1979.
- [159] J. Sandström, «Cyclizations of Thiocarbohydrazide and its Mono-hydrazones. Part II. Reactions with Dialkyl Trithiocarbonates.», *Acta Chem. Scand.*, vol. 14, pp. 1939-1944, 1960.
- [160] S. C. Roy, S. K. Roy, y S. C. Sircar, «Critique of inhibitor evaluation by polarisation measurements», *Br. Corros. J.*, vol. 23, n.º 2, pp. 102-104, 1988.
- [161] F. Bentiss, M. Traisnel, y M. Lagrenee, «The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media», *Corros. Sci.*, vol. 42, n.º 1, pp. 127-146, ene. 2000.
- [162] P. Subramanyan, «Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals», en *Comprehensive treatise of electrochemistry, Vol. 4*, J. Bockris, B. Conway, E. Yeager, y R. White, Eds. New York: Plenum Press, 1981, pp. 411-459.
- [163] J. O. Bockris y S. U. . Khan, *Surface electrochemistry. a molecular level approach*, vol. 367. Springer, 1994.
- [164] B. V. Tilak, C. P. Chen, y S. K. Rangarajan, «A model to characterize the impedance of electrochemical capacitors arising from reactions of the type», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 324, n.º 1-2, pp. 405-414, 1992.
- [165] M. Finšgar y J. Jackson, «Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review», *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 17-41, 2014.
- [166] A. K. Singh, «Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino) phenylimino) indolin-2-one», 2012.
- [167] E. Machnikova, K. H. Whitmire, y N. Hackerman, «Corrosion inhibition of carbon

- steel in hydrochloric acid by furan derivatives», *Electrochim. Acta*, vol. 53, n.º 20, pp. 6024-6032, 2008.
- [168] J. Fu, H. Zang, Y. Wang, S. Li, T. Chen, y X. Liu, «Experimental and Theoretical Study on the Inhibition Performances of Quinoxaline and Its Derivatives for the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n.º 18, pp. 6377-6386, 2012.
- [169] N. O. Obi-Egbedi y I. B. Obot, «Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 1, pp. 263-275, 2011.
- [170] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani, y M. Salavati-Niasari, «The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 51, n.º 5, pp. 1073-1082, 2009.
- [171] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, y A. P. Udoh, «Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution», *Corros. Sci.*, vol. 52, n.º 4, pp. 1317-1325, 2010.
- [172] E. Bayol, A. Gurten, M. Dursun, y K. Kayakirilmaz, «Adsorption Behavior and Inhibition Corrosion Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel in Acidic Medium», *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 24, n.º 12, pp. 2236-2243, 2008.
- [173] K. S. Khairou y A. El-Sayed, «Inhibition effect of some polymers on the corrosion of cadmium in a hydrochloric acid solution», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, n.º 4, pp. 866-871, 2003.
- [174] S. A. Umoren, «Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic», *Cellulose*, vol. 15, n.º 5, pp. 751-761, 2008.
- [175] S. A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso, P. C. Okafor, O. Ogbobe, y E. E. Oguzie, «Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics», *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 53, n.º 5, pp. 277-282, 2006.
- [176] M. Abdallah, «Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions», *Port. Electrochim. Acta*, vol. 22, pp. 161-175, 2004.
- [177] R. Rosliza y W. B. Wan Nik, «Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater», *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, n.º 1, pp. 221-229, 2010.
- [178] M. Mobin, M. A. Khan, y M. Parveen, «Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Medium Using Starch and Surfactants Additives», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 121, pp. 1558-1565, 2011.
- [179] J. Buchweishaija y G. S. Mhinzi, «Natural Products as a Source of Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors: The Case of Gum Exudate from *Acacia seyal* var. *seyal*», *Port. Electrochim. Acta*, vol. 26, n.º 3, pp. 257-265, 2007.
- [180] S. A. Umoren, I. B. Obot, y N. O. Obi-Egbedi, «Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid», *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n.º 1,

- pp. 274-279, 2009.
- [181] S. A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso, y P. C. Okafor, «Eco-friendly inhibitors from naturally occurring exudate gums for aluminium corrosion inhibition in acidic medium», *Port. Electrochim. Acta*, vol. 26, n.º 3, pp. 267-282, 2008.
- [182] A. Pastor de Abram, *Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Fondo editorial Pontificia Universidad Católica del Perú, 2004.
- [183] M. Rinaudo, «Chitin and chitosan: Properties and applications», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n.º 7, pp. 603-632, 2006.
- [184] M. Kumar, «A review of chitin and chitosan applications», *React. Funct. Polym.*, vol. 46, n.º 1, pp. 1-27, 2000.
- [185] K.-K. Yang, X. Wang, y Y.-Z. Wang, «Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, n.º 4, pp. 485-500, 2007.
- [186] R. Jayakumar, M. Prabakaran, R. L. Reis, y J. F. Mano, «Graft copolymerized chitosan - Present status and applications», *Carbohydr. Polym.*, vol. 62, n.º 2, pp. 142-158, 2005.
- [187] M. N. El-Haddad, «Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 55, pp. 142-149, 2013.
- [188] A. M. Fekry y R. R. Mohamed, «Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium», *Electrochim. Acta*, vol. 55, n.º 6, pp. 1933-1939, 2010.
- [189] S. Cheng, S. Chen, T. Liu, X. Chang, y Y. Yin, «Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl», vol. 61, pp. 3276-3280, 2007.
- [190] R. R. Mohamed y A. M. Fekry, «Antimicrobial and Anticorrosive Activity of Adsorbents Based on Chitosan Schiff's Base», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 2488-2508, 2011.
- [191] E. E. Oguzie, «Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 99, n.º 2-3, pp. 441-446, 2006.
- [192] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, y M. Madžarac, «Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid», *Electrochim. Acta*, vol. 47, n.º 26, pp. 4189-4194, 2002.
- [193] L. Bai y B. Conway, «AC Impedance of Faradaic Reactions Involving Electrosorbed Intermediates: Examination of Conditions Leading to Impedance Spectroscopy Diagrams», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n.º 10, pp. 2897-2907, 1991.
- [194] P. C. Okafor y Y. Zheng, «Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions», *Corros. Sci.*, vol. 51, n.º 4, pp. 850-859, 2009.
- [195] K. F. Khaled, K. Babić-Samardžija, y N. Hackerman, «Cobalt(III) complexes of macrocyclic-bidentate type as a new group of corrosion inhibitors for iron in

- perchloric acid», *Corros. Sci.*, vol. 48, n.º 10, pp. 3014-3034, 2006.
- [196] M. Metikoš-Huković, R. Babić, y Z. Grubač, «The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, n.º 1, pp. 35-41, 2002.
- [197] B. A. Boukamp, «Nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems», *Solid State Ionics*, vol. 20, pp. 31-44, 1986.
- [198] F. Mansfeld, *Technical Report N° 26: Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys*. Solartron Ltd., 1999.
- [199] E. E. Oguzie, S. G. Wang, Y. Li, y F. H. Wang, «Corrosion and corrosion inhibition characteristics of bulk nanocrystalline ingot iron in sulphuric acid», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, n.º 6, pp. 721-728, 2008.
- [200] R. F. V. Villamil, P. Corio, S. M. L. Agostinho, y J. C. Rubim, «Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 472, n.º 2, pp. 112-119, 1999.
- [201] R. G. Mortimer, *Physical Chemistry*. Academic Press, 2000.
- [202] A. Zarrouk y S. S. Al-Deyab, «Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamic Adsorption Studies of L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride As Copper Corrosion Inhibitor In Nitric Acid 2M», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 6261-6274, 2011.
- [203] E. A. Noor, «Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 2, pp. 996-1017, 2007.
- [204] S. Martinez, «Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions», *J. Appl. Electrochem.*, n.º Figure 1, pp. 973-978, 2001.
- [205] M. A. Amin, M. A. Ahmed, H. A. Arida, T. Arslan, M. Saracoglu, y F. Kandemirli, «Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series - Part II. Temperature effect, activation energies and thermodynamics of adsorption», *Corros. Sci.*, vol. 53, n.º 2, pp. 540-548, 2011.
- [206] U. F. Ekanem, S. A. Umoren, I. I. Udousoro, y A. P. Udoh, «Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract», *J. Mater. Sci.*, vol. 45, n.º 20, pp. 5558-5566, 2010.
- [207] E. A. Noor y A. H. Al-Moubaraki, «Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4 (-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 145-154, 2008.
- [208] B. Zerga, A. Attayibat, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, S. Radi, y Z. Rais, «Effect of some tripodal bipyrazolic compounds on C38 steel corrosion

- in hydrochloric acid solution», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, n.º 9, pp. 1575-1582, 2010.
- [209] W. Durnie, «Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n.º 5, p. 1751, 1999.
- [210] A. A. Hermas, M. S. Morad, y M. H. Wahdan, «Effect of PgTPhPBr on the electrochemical and corrosion behaviour of 304 stainless steel in H₂SO₄ solution», pp. 95-102, 2004.
- [211] M. S. Morad, «Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential», *Corros. Sci.*, vol. 50, n.º 2, pp. 436-448, 2008.
- [212] L. . Antropov, «A correlation between kinetics of corrosion and the mechanism of inhibition by organic compounds», *Corros. Sci.*, vol. 7, n.º 3, pp. 607-620, 1967.
- [213] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazici, y M. Erbil, «Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 312, n.º 1, pp. 7-17, 2008.
- [214] M. M. Saleh, «Inhibition of mild steel corrosion by hexadecylpyridinium bromide in 0.5 M H₂SO₄», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, n.º 1, pp. 83-89, 2006.
- [215] A. O. Yüce y G. Kardaş, «Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1M HCl», *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 86-94, 2012.
- [216] M. Abdallah y M. M. El-Naggar, «Cu²⁺ cation + 3,5-dimethyl pyrazole mixture as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 71, n.º 3, pp. 291-298, 2001.
- [217] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, y a O. Eseola, «Anticorrosion Potential of 2-Mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline on Mild Steel in Sulfuric Acid Solution : Experimental and Theoretical Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 2098-2110, 2011.
- [218] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, y H. Hannache, «2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 105, n.º 1, pp. 1-5, 2007.
- [219] P. S. Vlasov, A. A. Kiselev, N. S. Domnina, E. V Popova, y S. L. Tyuterev, «Synthesis and biological activity of metal chitosan complexes.», *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 82, n.º 9, pp. 1675-1681, 2009.
- [220] J. C. da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, y E. D'Elia, «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts», *Corros. Sci.*, vol. 52, n.º 7, pp. 2341-2348, 2010.
- [221] «Inhibidor de Corrosión a base de polisacáridos de aloe». [En línea]. Disponible en: <http://aloecopark.com/productos-para-petroleo-gas-y-petroquimica>.
- [222] «Piporé». [En línea]. Disponible en: <http://www.pipore.com.ar/proceso-produccion-yerba-mate.php>.

- [223] J. Valerga, M. Reta, y M. C. Lanari, «Polyphenol input to the antioxidant activity of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts», *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 45, n.º 1, pp. 28-35, 2012.
- [224] S. Isolabella, L. Cogoi, P. López, C. Anesini, G. Ferraro, y R. Filip, «Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing», *Food Chem.*, vol. 122, n.º 3, pp. 695-699, 2010.
- [225] E. G. de Mejía, Y. S. Song, C. I. Heck, y M. Ramírez-Mares, «Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): Phenolics, antioxidant capacity and in vitro inhibition of colon cancer cell proliferation», *J. Funct. Foods*, vol. 2, n.º 1, pp. 23-34, 2010.
- [226] C. I. Heck y E. G. De Mejia, «Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations», *J. Food Sci.*, vol. 72, n.º 9, 2007.
- [227] «Instituto nacional de la Yerba Mate». [En línea]. Disponible en: www.inym.org.ar.
- [228] D. H. M. Bastos, L. a. Saldanha, R. R. Catharino, A. C. H. F. Sawaya, I. B. S. Cunha, P. O. Carvalho, y M. N. Eberlin, «Phenolic antioxidants identified by ESI-MS from yerba maté (*Ilex paraguariensis*) and green tea (*Camelia sinensis*) extracts», *Molecules*, vol. 12, pp. 423-432, 2007.
- [229] O. Issn, C. R. Romero, y N. L. Jorge, «Información tecnológica Caracterización de la Especie *Ilex Paraguariensis* mediante Análisis por Cromatografía Gaseosa de sus Componentes Volátiles Characterization of *Ilex Paraguariensis* using Gas Chromatography of the Volatile Components», pp. 1-5, 2014.
- [230] G. Gosmann, A. G. Barlette, T. Dhamer, D. P. Arçari, J. C. Santos, E. R. de Camargo, S. Acedo, A. Gambero, S. C. B. Gnoatto, y M. L. Ribeiro, «Phenolic Compounds from Maté (*Ilex paraguariensis*) Inhibit Adipogenesis in 3T3-L1 Preadipocytes», *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 67, pp. 156-161, 2012.
- [231] L. M. De Souza, N. Dartora, C. T. Scoparo, T. R. Cipriani, P. A. J. Gorin, M. Iacomini, y G. L. Sasaki, «Comprehensive analysis of mat (*Ilex paraguariensis*) compounds: Development of chemical strategies for matesaponin analysis by mass spectrometry», *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n.º 41, pp. 7307-7315, 2011.
- [232] S. C. B. Gnoatto, E. P. Schenkel, y V. L. Bassani, «HPLC method to assay total saponins in *Ilex paraguariensis* aqueous extract», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, n.º 4, pp. 723-726, 2005.
- [233] T. F. Souza, M. Magalhães, V. V. Torres, y E. D'Elia, «Inhibitory Action of *Ilex paraguariensis* Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 22-33, 2015.
- [234] A. Mariela, L. Mabel, y A. Esther, «Extracto acuoso de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*) como inhibidor de la corrosión del cobre y el aluminio en soluciones cloruradas. Resultados preliminares», pp. 1-5, 2014.
- [235] C. Cao, «On electrochemical techniques for interface inhibitor research», *Corros. Sci.*, vol. 38, n.º 12, pp. 2073-2082, 1996.

- [236] T. Fallavena, M. Antonow, y R. S. Gonçalves, «Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n.º 2, pp. 566-571, 2006.
- [237] F. S. de Souza y A. Spinelli, «Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel», *Corros. Sci.*, vol. 51, n.º 3, pp. 642-649, 2009.
- [238] P. B. Raja y M. G. Sethuraman, «Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review», *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 113-116, 2008.
- [239] M. E. Mahmood, «Corrosion Inhibitors Effects and adsorption properties of Theobromine for the Corrosion of Iron in HCl», vol. 10, n.º 3, 2012.
- [240] M. S. Bispo, M. C. C. Veloso, H. L. C. Pinheiro, R. F. S. De Oliveira, J. O. N. Reis, y J. B. De Andrade, «Simultaneous determination of caffeine, theobromine, and theophylline by high-performance liquid chromatography.», *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 40, n.º 1, pp. 45-48, 2002.
- [241] J. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16.^a ed. McGraw-Hill Education, 2005.
- [242] V. Chobot, F. Hadacek, y L. Kubicova, «Effects of selected dietary secondary metabolites on reactive oxygen species production caused by iron(II) autoxidation», *Molecules*, vol. 19, n.º 12, pp. 20023-20033, 2014.
- [243] M. Karayannis, «Cobalt (II), and Iron (II) Halide Adducts with Theobromine ”», vol. 173, pp. 31-35, 1990.
- [244] G. A. Gazieva, A. N. Kravchenko, y O. V Lebedev, «Sulfamides in the synthesis of heterocyclic compounds.», *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, vol. 69, n.º 3, pp. 221-230, 2000.
- [245] P. Biju, A. Taveras, Y. Yu, J. Zheng, J. Chao, D. Rindgen, J. Jakway, R. W. Hipkin, J. Fossetta, X. Fan, J. Fine, H. Qiu, J. R. Merritt, y J. J. Baldwin, «3,4-Diamino-2,5-thiadiazole-1-oxides as potent CXCR2/CXCR1 antagonists», *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 18, n.º 1, pp. 228-231, 2008.
- [246] A. G. Taveras, «Thiadiazole dioxides and thiadiazole oxides as cxc- and cc-chemokine receptor ligands», PCT/US2003/031707, 2004.
- [247] F. Clerici, «Thiazole and thiadiazole S-oxides», *Adv. Heterocycl. Chem.*, vol. 83, pp. 71-115, 2002.
- [248] A. J. Robichaud, «Approaches to Palliative Therapies for Alzheimer ' s Disease», *Current*, pp. 553-568, 2006.
- [249] L. B. Dungan, E. G. Rowley, J. A. Dixon, S. F. Ali, S. D. Crawford, S. Sehgel, M. P. Whiteside, T. M. Zydowsky, y W. H. Yeage, *Patent WO 2005006858 A2*. 2005.
- [250] W. Ma, J. R. Tumbleston, M. Wang, E. Gann, F. Huang, y H. Ade, «Domain purity, miscibility, and molecular orientation at donor/acceptor interfaces in high performance organic solar cells: Paths to further improvement», *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, n.º 7, pp. 864-872, 2013.
- [251] Y. Xie, Y. Shuku, M. M. Matsushita, y K. Awaga, «Thiadiazole dioxide-fused picene:

- acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics.», *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, n.º Scheme 1, pp. 4178-4180, 2014.
- [252] M. V. Mirífico, J. A. Caram, y E. J. Vasini, «Electroreduction of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole-1,1-dioxide in acetonitrile solution and reactions with proton donors», *Electrochim. Acta*, vol. 36, n.º 1, pp. 167-171, 1991.
- [253] M. V. Mirífico, J. A. Caram, E. J. Vasini, J. E. Sicre, I. De Investigaciones, F. Teóricas, U. Nacional, D. La Plata, y C. De, «Interaction of 3,4-difenil-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide with proton donor solvents», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 6, pp. 341-346, 1993.
- [254] J. A. Caram, M. V. Mirífico, y E. J. Vasini, «Electrochemistry of 3,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide (I) and its derivatives in ethanol-acetonitrile solutions and interactions of the dianion of I with metal cations», *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 39, n.º 7, pp. 939-945, 1994.
- [255] J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone, y E. J. Vasini, «-dioxide. Ethanol addition reactions and electroreduction of 3-methyl-4-phenyl and 3,4-dimethyl derivatives in acetonitrile and ethanol solvents», n.º 2, 1996.
- [256] S. L. Aimone, «Estudios Físicoquímicos de algunos compuestos derivados del anillo 1,2,5-tiadiazol», Universidad Nacional de La Plata, 1999.
- [257] A. S. L. et al, «Electrochemical and spectroscopic study of the addition of several nucleophiles to 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, pp. 272-282, 2000.
- [258] M. V. Mirífico, J. A. Caram, E. J. Vasini, O. E. Piro, y E. E. Castellano, «Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogen nucleophiles. Part IV. Addition of α -diamines», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 22, n.º 2, pp. 163-169, 2009.
- [259] N. Arroyo, M. Rozas, P. Vázquez, G. Romanelli, y M. Mirífico, «Solvent-Free Condensation Reactions To Synthesize Five-Membered Heterocycles Containing the Sulfamide Fragment», *Synthesis (Stuttg)*, vol. 48, n.º 9, pp. 1344-1352, 2016.
- [260] M. Mas-Torrent y C. Rovira, «Novel small molecules for organic field-effect transistors: towards processability and high performance.», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n.º 4, pp. 827-838, 2008.
- [261] J. A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, y G. D. Sharma, «Conjugated small molecules with broad absorption containing pyridine and pyran units: Synthesis and application for bulk heterojunction solar cells», *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, n.º 12, pp. 2045-2054, 2010.
- [262] B. Baghernejad, M. M. Heravi, H. A. Oskooie, y F. F. Bamoharram, «Heteropolyacids as an efficient and reusable catalytic system for the regioselective nitration of phenols with metal nitrates», *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 26, n.º 1, pp. 145-152, 2012.
- [263] H. Wittcoff, *Industrial organic chemicals*, 2nd ed. Canada: John Wiley & Sons, 2004.

- [264] E. Smulders, W. von Rybinski, y A. Nordskog, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2011.
- [265] S. Gu, H. Jing, J. Wu, y Y. Liang, «A Convenient Method of Meta-Directing Nitration of 3-Substituted Phenol by Lanthanide (III) Nitrates», *Synth. Commun.*, vol. 27, n.º 16, pp. 2793-2797, 1997.
- [266] K. Tani, K. Lukin, y P. E. Eaton, «Nitration of organolithiums and Grignards with dinitrogen tetroxide: Success at melting interfaces», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, n.º 6, pp. 1476-1477, 1997.
- [267] J. . Ridd, «Some Unconventional Pathways in Aromatic Nitration», *Acta Biomater.*, vol. 52, pp. 11-22, 1998.
- [268] J. M. Riego, Z. Sedin, J. M. Zaldívar, N. C. Marziano, y C. Tortato, «Sulfuric acid on silica-gel: An inexpensive catalyst for aromatic nitration», *Tetrahedron Lett.*, vol. 37, n.º 4, pp. 513-516, 1996.
- [269] K. Tanaka y F. Toda, «Solvent-Free Organic Synthesis», *Chem. Rev.*, vol. 100, n.º 3, pp. 1025-1074, 2000.
- [270] D. O. Bennardi, G. P. Romanelli, Á. G. Sathicq, J. C. Autino, G. T. Baronetti, y H. J. Thomas, «Wells-Dawson heteropolyacid as reusable catalyst for sustainable synthesis of flavones», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 404, n.º 1-2, pp. 68-73, 2011.
- [271] G. P. Romanelli y J. C. Autino, «Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycles Synthesis», *Mini. Rev. Org. Chem.*, vol. 6, n.º 4, pp. 359-366, 2009.
- [272] H. Firouzabadi y A. A. Jafari, «Heteropoly acids, their salts and polyoxometalates as heterogenous, efficient and eco-friendly catalysts in organic reactions: Some recent advances», *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 2, n.º 2, pp. 85-114, 2005.
- [273] M. M. Heravi, F. Derikvand, A. Haeri, H. A. Oskooie, y F. F. Bamoharram, «Heteropolyacids as Green and Reusable Catalysts for the Synthesis of 3,1,5-Benzoxadiazepines», *Synth. Commun.*, vol. 38, pp. 135-140, 2007.
- [274] M. Rostami, A. Khosropour, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, y I. Mohammadpoor-Baltork, «Organic-inorganic hybrid polyoxometalates: Efficient, heterogeneous and reusable catalysts for solvent-free synthesis of azlactones», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, n.º 1-2, pp. 27-34, 2011.
- [275] I. V Kozhevnikov, «Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids», *J. Mol. Catal.*, vol. 262, n.º August 2006, pp. 86-92, 2007.
- [276] A. Vogel y J. W. Cook, *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., vol. 161. Addison Wesley, 1989.
- [277] E. E. Castellano, O. E. Piro, J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone, E. J. Vasini, A. Marquez Lucero, y D. Glossman-Mitnik, «Crystallographic study and molecular orbital calculations of thiadiazole derivatives. 1. Phenantro[9,10-c]-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide and acenaphtho[1,2-c]-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide», *J. Mol. Struct.*, vol. 562, pp. 157-166, 2001.

- [278] E. E. Castellano, O. E. Piro, J. A. Caram, M. V. Mirifico, S. L. Aimone, E. J. Vasini, y D. Glossman-Mitnik, «Crystallographic study and molecular orbital calculations of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives», *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 11, pp. 91-100, 1998.
- [279] H. Lund y O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, 4th ed. CRC Press, 2000.
- [280] T. Kitagawa, T. Layloff, y R. N. Adams, «Effect of Metal ions on Nuclear Hyperfine Coupling Constants in EPR Spectra», *Anal. Chem.*, vol. 36, n.º 4, pp. 925-926, 1964.
- [281] M. E. Peover y J. S. Powell, «Dependence of electrode kinetics on molecular structure. Nitro-compounds in dimethylformamide», *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 20, pp. 427-433, 1969.
- [282] P. H. Rieger y G. K. Fraenkel, «Analysis of the Electron Spin Resonance Spectra of Aromatic Nitrosubstituted Anion Radicals», *J. Chem. Phys.*, vol. 39, n.º 3, p. 609, 1963.
- [283] A. S. Mendkovich, L. V. Michalchenko, y V. P. Gulyai, «Study of the reactions of 9-nitroanthracene anion radicals and dianions in dimethylformamide by the controlled potential constant-voltage electrolysis method», vol. 224, pp. 273-275, 1987.
- [284] M. . Jordán Dansilio, «Propiedades de heterociclos derivados del 1,2,5-tiadiazol 1,1 dióxido: 3,4-di (p-metoxifenil)-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido», Universidad Nacional de La Plata, 2004.
- [285] A. Montaña, «Fisicoquímica de sistemas orgánicos: Propiedades de heterociclos derivados del 1,2,5-Tiadiazol», Universidad Nacional de La Plata, 2003.
- [286] M. D. Becker, «Propiedades de heterociclos derivados de 1,2,5-tiadiazol : 3,4-bis(4-bifenil)-1,2,5-tiadiazol 1,1 -dióxido (TBF)», Universidad Nacional de La Plata, 2004.
- [287] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, y F. Bentiss, «ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution», *Electrochim. Acta*, vol. 55, n.º 5, pp. 1670-1681, 2010.
- [288] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, y F. Bentiss, «Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n.º 23, pp. 9267-9276, 2007.
- [289] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, y L. Gengembre, «Enhanced corrosion resistance of mild steel in molar hydrochloric acid solution by theoretical and XPS studies», vol. 252, pp. 2684-2691, 2006.