

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES BASE COBRE MEDIANTE COMPUESTOS FENÓLICOS DE ORIGEN NATURAL

Bertuola, Marcos; Grillo Claudia A.; Fernandez Lorenzo Mónica A.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT-CONICET La Plata
Dirección postal: c.c. 16 suc 4 (1900) La Plata; E-mail: mbertuola@inifta.unlp.edu.ar

Palabras Claves: timol, cobre, inhibidor de la corrosión, compuesto fenólico, citotoxicidad

Introducción:

Los materiales base cobre tienen una función relevante en la industria ya que forman parte de cañerías de enfriamiento y de transporte de diversos productos y, por otra parte, aleaciones con níquel son empleadas en la industria naval. Asimismo, aleaciones con base cobre se utilizan en odontología y se emplea cobre puro en algunos dispositivos médicos. Sin embargo, en presencia de iones cloruro estos metales frecuentemente se corroen. Diversos compuestos orgánicos sintéticos son utilizados como inhibidores de la corrosión con consecuencias nocivas para el medio ambiente. Se ha demostrado que compuestos amigables con el medio ambiente (*environmental-friendly inhibitors* (EEI), *greencorrosion inhibitors*), tales como derivados fenólicos extraídos de aceites esenciales de *Thymus vulgaris*, poseen cierta capacidad inhibitoria de la corrosión [1]. Entre ellos, el timol y sus productos de oxidación, pueden actuar como inhibidores de la corrosión sobre hierro y derivados, aluminio, zinc y aleaciones de titanio [2-4].

El objetivo de este trabajo fue estudiar la posible capacidad inhibitoria del timol sobre la corrosión de Cu mediante ensayos electroquímicos y su toxicidad a nivel celular.

Parte experimental:

Ensayos biológicos: Se evaluó la citotoxicidad del TOH (5 – 200 µg/ml), utilizando células de la línea CHO-K1 a través de: 1) ensayo de reducción de metiltetrazolio (MTT) que permite determinar la actividad mitocondrial de las células tratadas mediante la reducción del MTT a formazán realizado por la enzima succinatodeshidrogenasa, y 2) ensayo de incorporación de Rojo Neutro (RN) que evalúa la integridad y funcionamiento del sistema de membranas celulares mediante la incorporación de la droga a las células tratadas.

Las células se cultivan en placas de 96 pocillos, con las diferentes dosis de TOH en MCC, durante 24 h a 37°C y atmósfera con 5% de CO₂. Cada experimento se repite 2 veces haciendo un total de al menos 24 pocillos por punto experimental para cada técnica. Se calculó el porcentaje de citotoxicidad en relación al control y se realizó el análisis mediante el test de ANOVA.

Ensayos electroquímicos: Se utilizaron como electrodos de trabajo, discos de una barra de Cu de 9mm de diámetro, encapsulados en Delrin y sellados con Resina Epoxi en la juntura de los materiales, como contraelectrodo una lámina de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS).

Los electrodos de Cu se sometieron a tratamientos de inmersión en una solución de TOH en etanol absoluto [1500 µg/ml] por 24 h (pretratamiento con TOH = TOH 1500 µg/ml), para promover la adherencia del compuesto sobre la superficie del electrodo. Posteriormente, dichos electrodos se lavaron con agua bidestilada y se incubaron a 37°C a distintos tiempos (0 h, 6 h, 24 h), en medio de cultivo celular Ham F12 suplementado

con 10% de suero fetal bovino (MCC), solución que contiene proteínas, aminoácidos y sales con concentraciones de iones cloruro de 0,136 M, que simulan condiciones de medios biológicos activos. Por otro lado, se realizaron ensayos sumergiendo a los electrodos en MCC + TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ luego del pretratamiento con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ por 24 h. Como controles, se realizaron inmersiones de los electrodos en MCC a tiempos 0 h, 6 h, 24 h.

Se registraron barridos lineales de potencial, utilizando una celda electroquímica de vidrio termostatazada, en un potenciostato-galvanostato PGP-201 Radiometer Copenhagen, con una velocidad de barrido de 1 mV/s, empleando el programa Voltmaster. Los barridos se realizaron comenzando en el potencial a circuito abierto (PCA) en dirección catódica hasta -1,4 V, una vez alcanzado un valor constante en el PCA. Se utilizó MCC a 37°C como solución electrolítica. También se realizaron experiencias empleando MCC + TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ a 37°C como electrolito.

Se estudiaron las corrientes de los picos de reducción obtenidos en los tratamientos control, y en los electrodos con pretratamiento con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$.

Resultados y discusión:

a) Ensayos electroquímicos: Electrodos pretratados con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ posteriormente sumergidos en MCC

Las curvas registradas durante el barrido en sentido catódico muestran (Fig. 1) la intensidad de corriente por unidad de área (i) vs. potencial ($E(\text{ECS})$) obtenidas luego de los distintos tratamientos.

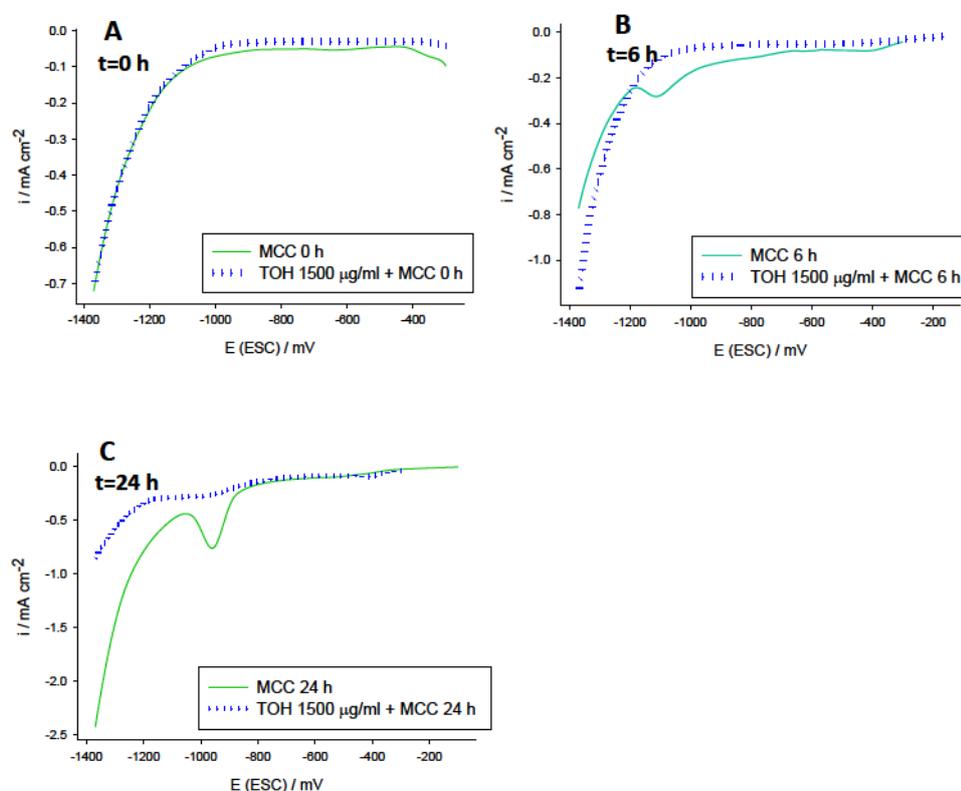


Figura 1: Barridos de potencial en sentido catódico realizados con electrodos de Cu con y sin pretratamiento de TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ por 24 h seguidos de diferentes tiempos de inmersión en MCC.

En la Fig. 1B se observa un pico de reducción de especies oxidadas formadas durante la inmersión de 6h en MCC. Dicho pico se hace más notorio después de 24h de inmersión (Fig. 1C). Luego de los tratamientos con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ + MCC 24 h seguidos por el barrido en sentido catódico, la reducción de los compuestos superficiales formados durante la inmersión comienza a ser visible pero con una intensidad de corriente menor que para los electrodos no tratados con TOH. Los resultados indicarían que el TOH se adsorbe sobre el Cu inhibiendo la corrosión del mismo. Sin embargo el efecto inhibitorio disminuiría con el tiempo de inmersión, período durante el cual el TOH se desorbería paulatinamente de la superficie.

b) Ensayos biológicos

Con el fin de mejorar la inhibición de la corrosión se decidió estudiar la influencia de la presencia de TOH en el medio corrosivo. Para encontrar las condiciones adecuadas no tóxicas se evaluó la citotoxicidad de distintas concentraciones de TOH. Las Fig. 2 y 3 muestran las curvas de dosis respuesta en células CHO-K1 obtenidas con las técnicas de MTT y RN.

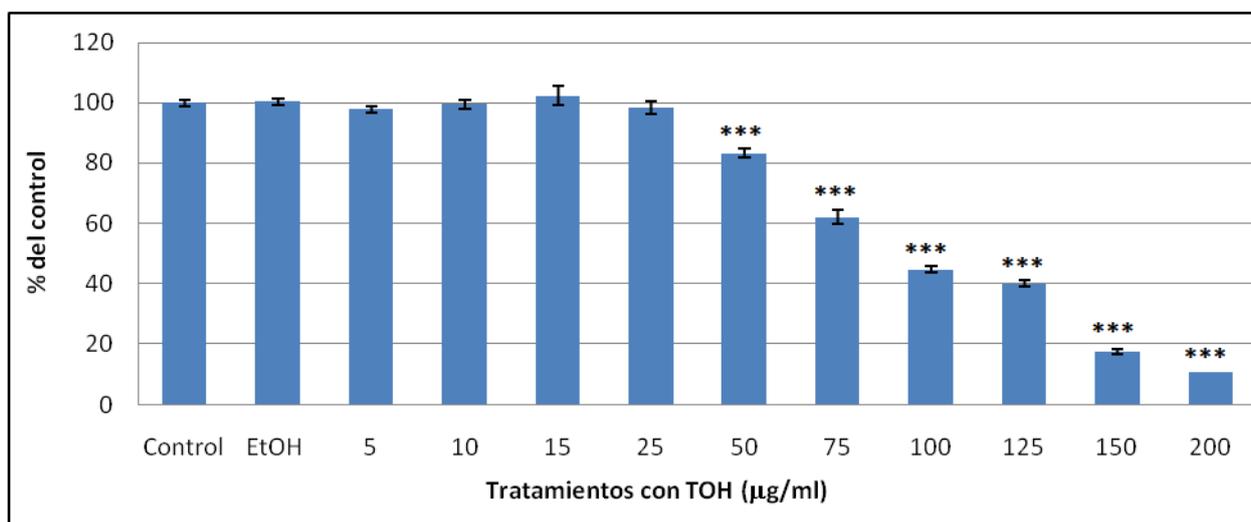


Figura 2: Citotoxicidad de TOH en células CHO-K1 obtenida mediante el ensayo de reducción de MTT. Se observan diferencias significativas entre dosis de 50 a 200 $\mu\text{g/ml}$ de TOH y los controles sin TOH (Control) y con etanol (EtOH). (***) $p < 0,001$.

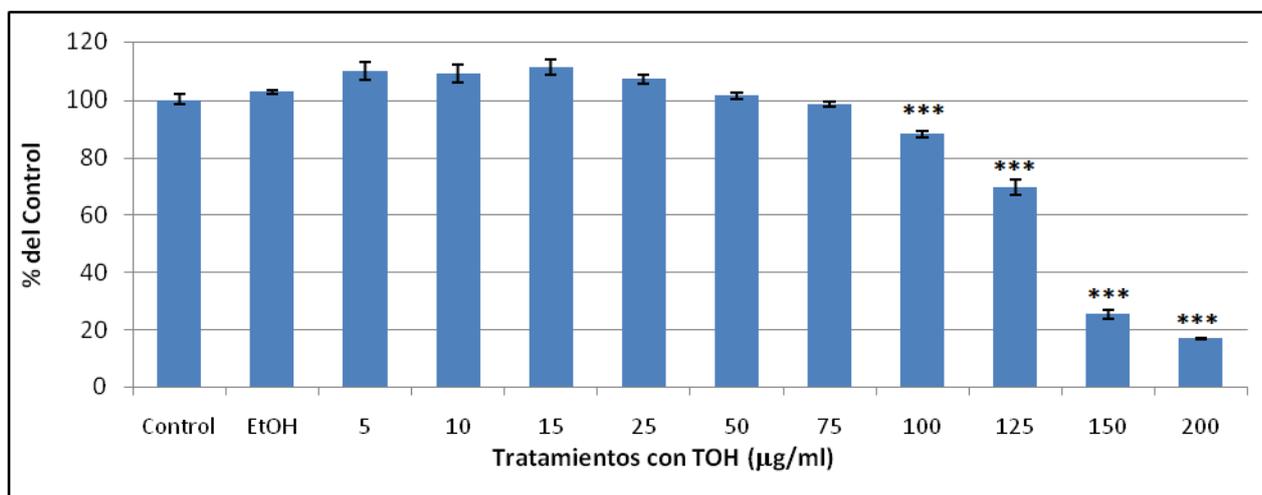


Figura 3: Citotoxicidad de TOH en células CHO-K1 obtenida mediante el ensayo de reducción de RN. Se observan diferencias significativas entre dosis de 100 a 200 $\mu\text{g/ml}$ de TOH y los controles sin TOH (Control) y con etanol (EtOH). ($*** p < 0,001$).

Los resultados obtenidos para los ensayos de citotoxicidad en el intervalo de 5 - 200 $\mu\text{g/ml}$ de TOH, muestran diferentes concentraciones citotóxicas mínimas entre los ensayos de Rojo Neutro y MTT: 100 $\mu\text{g/ml}$ y 50 $\mu\text{g/ml}$, respectivamente. Con el objeto de ensayar condiciones que no dañen el medio ambiente se eligió la concentración TOH= 25 $\mu\text{g/ml}$ para los ensayos electroquímicos con inmersiones en MCC+TOH.

c) Ensayos electroquímicos: Electrodo pretratado con TOH y posteriormente sumergido en MCC + TOH. Influencia de la presencia del inhibidor en el medio corrosivo

Para estudiar la influencia del inhibidor en el electrolito, se realizaron ensayos en soluciones de MCC + TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ y se compararon con los realizados en ausencia de TOH en el electrolito con y sin pretratamiento con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$. El pretratamiento de TOH seguido de inmersión en MCC + TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ por 24 h, mostró una curva catódica con menor intensidad de corriente que la curva realizada en ausencia de TOH en el medio, indicando una mayor capacidad inhibitoria.

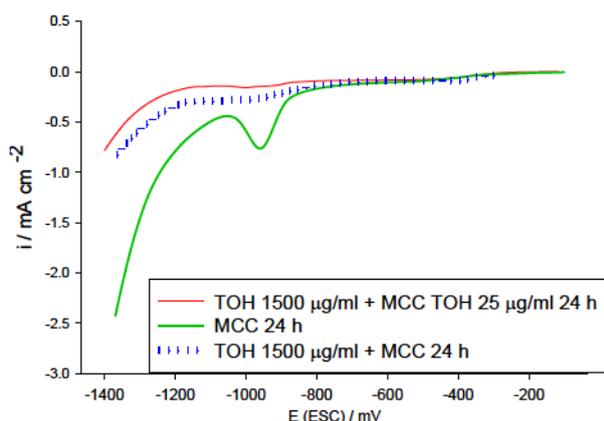


Figura 4: Barrido en sentido catódico del electrodo de Cu sin (---) y con pretratamiento con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ por 24h seguido de inmersión durante 24h en MCC (----) y en MCC+TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ (----).

En la Tabla 1 se presentan las intensidades de corriente del pico de reducción (i_P) obtenido en ambos tratamientos control y pretratamientos con TOH.

Tabla 1: Intensidad de corriente del pico de reducción (i_P) en los distintos tratamientos (mA/cm^2).

Tratamiento	i_P (mA/cm^2)
MCC 24h (Control)	-0,76
preTOH + MCC 24h	-0,29
preTOH + MCC TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ 24h	-0,16

El análisis de i_P (Tabla 1), revela un menor valor para los electrodos pretratados con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ con referencia a los respectivos controles (inmersión en MCC), para los tiempos evaluados. Esto indica que el tratamiento de inmersión del electrodo de Cu en TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ por 24 h disminuye marcadamente la formación de productos de corrosión sobre el mismo, en condiciones biológicas simuladas. El pretratamiento con TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ por 24 h + MCC TOH 25 $\mu\text{g/ml}$ no presentó pico de reducción, probablemente debido a una menor desorción del TOH cuando el mismo está presente en el electrolito.

Conclusiones:

Los ensayos de inhibición de la corrosión muestran que el pretratamiento del cobre con TOH a 1500 $\mu\text{g/ml}$ inhibe la corrosión del Cu en medios que contienen cloruros. La protección se incrementa cuando el TOH es agregado al medio corrosivo, como es el caso del ensayo de TOH 1500 $\mu\text{g/ml}$ seguido de inmersión en MCC con TOH a una concentración de 25 $\mu\text{g/ml}$ en el electrolito. Los resultados muestran que dicho tratamiento sería amigable para el medio ambiente ya que mediante ensayos de evaluación de toxicidad celular se comprobó que concentraciones $\leq 50 \mu\text{g/ml}$ no son citotóxicas, en las condiciones experimentales empleadas.

La diferencia respecto a la concentración mínima citotóxica obtenida mediante las dos técnicas utilizadas (RN y MTT) evidencia la necesidad de considerar distintas metodologías para el análisis de toxicidad celular.

Bibliografía:

- 1 - A. Fouda et al.; Thymus Vulgarise Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor for Copper and α -Brass in 1 M HNO₃ Solutions; Int. J. Electrochem. Volume 9, 5126-5154; 2014.
- 2 - L. J. Aljinović et al.; Adsorption and corrosion inhibition properties of thymol; Journal of Applied Electrochemistry, Volume 15, Issue 5, 767-770; 1985
- 3 - M. Perdicakis et al.; Application of the scanning reference electrode technique to evidence the corrosion of a natural conducting mineral: pyrite. Inhibiting role of thymol; Electrochimica Acta, Volume 47, 211-216; 2001
- 4 - M. A. Ameer et al.; Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound; Progress in Organic Coatings, Volume 71, 343-349; 2011.

Agradecimientos:

ANPCyT -CONICET, UNLP (11/I163), ANPCyT (PICT 2012-1795), PPL (2011 0003).