



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE ACERO Y COBRE  
EN MEDIO ÁCIDO EN PRESENCIA DE INHIBIDORES  
ECOLÓGICOS: BOLDINA, CRISINA, NARINGENINA Y  
DERIVADOS SINTÉTICOS DE CHALCONA

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

MICA. MARÍA YESENIA DÍAZ CÁRDENAS

DIRECTOR (ES):

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DRA. MARIA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

SINODALES:

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

DR. GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA SÁNCHEZ

DRA. SELENE LAGUNAS RIVERA

DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ

CUERNAVACA, MORELOS

Octubre, 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Instituto de  
Investigación en  
Ciencias  
Básicas y  
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Defensoría de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 11 de octubre de 2019.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE ACERO Y COBRE EN MEDIO ÁCIDO EN PRESENCIA DE INHIBIDORES ECOLÓGICOS. BOLDINA, CRISINA, NARINGENINA Y DERIVADOS SINTÉTICOS DE CHALCONA" que presenta la alumna **MARÍA YESENIA DÍAZ CÁRDENAS**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	
DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA SÁNCHEZ (Universidad Autónoma Metropolitana)	Aprobar	
DRA. SELENE LAGUNAS RIVERA (Universidad de Guanajuato)	Aprobado	
DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS (FCQel - UAEM)	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

## RESUMEN

Con el objetivo de buscar nuevas alternativas sustentables, para evitar problemas ambientales en la prevención de la corrosión de materiales metálicos, se determinó la capacidad inhibitoria de los compuestos naturales Boldina, Crisina y Naringenina. Además, se sintetizaron derivados de chalcona E)-N-(2-(3-(tiofen-2-il)acriloil)fenil)acetamida (A1), (E)-1-(4-fluorofenil)-3-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (A2) y (E)-1-(4-fluorofenil)-3-(tiofen-2-il)prop-2-en-1-ona (A3), y derivados de flavonoide 2-(tiofen-2-il)quinolin-4(1H)-ona (B1) y 2-(4-fluorofenil)-4H-cromen-4-ona (B2). Se determinó la capacidad inhibitoria y eficiencia por medio de técnicas electroquímicas para el acero dulce y cobre en medio ácido de dos derivados de chalcona sintetizados y se compararon con los compuestos naturales. Se propusieron los mecanismos de inhibición de acuerdo con los resultados experimentales y los teóricos por medio de la simulación químico-cuántica y las isothermas de adsorción. Finalmente, se realizaron los estudios de ecotoxicidad de los compuestos sintetizados que mostraron eficiencia de la corrosión. Las eficiencias de los compuestos estudiados resultaron mayores para el cobre en medio ácido causando su inhibición por un proceso controlado por adsorción. Sin embargo, los resultados para las pruebas con acero demostraron que dos de estos compuestos reaccionan con los óxidos del acero formando capas protectoras que disminuyeron la velocidad de corrosión.

## ABSTRACT

The purpose of this work was to analyze the inhibitory effect, efficiency of natural compounds and chalcone derivatives for carbon steel and copper in acidic medium, searching for new sustainable alternatives as goal, to avoid environmental problems in corrosion preventions of metallic materials. The inhibitory property of these organic compounds was performed by means electrochemical techniques. The derivatives were designed and synthesized. Afterward they were compared with the natural compounds.

Also, the mechanisms of inhibition were proposed according to experimental and theoretical results through quantum chemical simulation and adsorption isotherms. Finally, the ecotoxicity studies of the synthesized compounds were performed.

The efficiencies obtained for copper in acidic medium were better than the efficiencies showed for carbon steel, and the inhibition behaviour was controlled by adsorption process. However, in the case of carbon steel, it was observed that two compounds under certain conditions, reacted with the mild steel oxides growing a protective layer that decreased the corrosion rate.



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco el apoyo, tiempo y sugerencias de mis asesores

Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín

Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros

Agradezco las observaciones de los sinodales

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dr. Gonzalo González Rodríguez

Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Fenómenos de Superficies e Interfaces del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y en el laboratorio de Investigación 2 de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, ambos dependientes de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección del Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y de la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros, con el financiamiento de una beca CONACyT con No de apoyo: 428740, No. De becario: 305296.

# ÍNDICE

1. Introducción	23
2. Marco Teórico	25
2.1. Inhibidores de Corrosión	25
2.1.1 Inhibidores utilizados en Ácido sulfúrico	27
2.2 Inhibidor vs Antioxidante	31
2.3 Compuestos orgánicos antioxidantes	33
2.3.1 Chalconas y flavonoides	34
2.3.2 Alcaloides	37
2.4. Conceptos básicos de corrosión	38
2.4.1 Termodinámica de la corrosión	39
2.4.2 Cinética y velocidad	41
2.4.3 Productos de corrosión	44
2.5. Medición de la corrosión	45
2.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y circuitos equivalentes	45
2.5.2 Ruido electroquímico	49
2.6 Estudio sobre mecanismos de inhibición de la corrosión	51
2.6.1 Isotermas de adsorción	52
2.6.2 Cálculos químico-cuánticos	56
2.7. Hipótesis	60
2.8. Objetivos	60
3. Metodología experimental	61
3.1 Electrodo de trabajo	61
3.2 Preparación del electrolito	62
3.3 Pruebas electroquímicas	62
3.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	64
3.3.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica	64
3.3.3 Ruido Electroquímico	64

## ÍNDICE

3.4 Preparación de las capas pasivas	65
3.5 Obtención de los inhibidores.	66
4. Resultados	67
4.1 Síntesis de inhibidores	67
4.1.1 Derivado A1	69
4.1.2 Derivado A2	70
4.1.3 Derivado A3	71
4.1.4 Derivado B2	71
4.2 Pruebas electroquímicas para cobre en medio ácido	74
4.2.1 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIE) para cobre	74
4.2.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica para cobre	83
4.2.3 Pruebas de ruido electroquímico para cobre	91
4.2.4 Isotermas de Adsorción para cobre	95
4.3 Acero al carbón en medio ácido	103
4.3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para acero	103
4.3.2. Polarización potenciodinámica para acero	109
4.3.3 Ruido electroquímico para acero	116
4.3.4 Ruido electroquímico de las capas pasivas en acero	126
4.3.5 Isotermas de adsorción para acero	131
4.3.6 Pruebas suplementarias para acero	136
4.4 Cálculos químico-cuánticos	146
4.5 Ecotoxicidad de los derivados sintetizados	154
5. Mecanismos de inhibición	157
5.1 Crisina	157
5.2 Chalcona A2	159
5.3 Chalcona A3	163
5.4 Boldina	165



## ÍNDICE

6. Conclusiones	168
6.1 Cobre	168
6.2 Acero	169
7. Recomendaciones	171
8. Bibliografía	172
ANEXO 1	187
Síntesis del compuesto A1	187
Síntesis del compuesto A2	191
Síntesis del compuesto A3	199
Síntesis del compuesto B1	202
Síntesis del compuesto B2	203
ANEXO 2	205

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunos inhibidores sintéticos reportados en la literatura	28
Tabla 2. Algunos inhibidores de fuentes naturales que han sido estudiados como inhibidores de corrosión	30
Tabla 3. Agentes oxidantes más comunes en el caso de ambientes in vivo (ROS) y los agentes oxidantes utilizados regularmente en la industria.	33
Tabla 4. Descripción de los componentes de circuito eléctrico más utilizados en impedancia electroquímica.	47
Tabla 5. Compuestos seleccionados para su síntesis	68
Tabla 6. Constantes de acoplamiento que corroboran la formación de un doblete de un doble enlace de una adición 1,4 al carbonilo	70
Tabla 7. Señales de RMN de H <sup>1</sup> que corroboran la obtención del compuesto A2, comparadas con lo reportado.	70
Tabla 8. Señales de RMN de H <sup>1</sup> que corroboran la obtención del compuesto A3, comparadas con lo reportado	71
Tabla 9. Constantes de acoplamiento y señal singulete de RMN de H <sup>1</sup> que corroboran la obtención del compuesto B2, comparadas con lo reportado.	72
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.	80
Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Crisina	80
Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina.	81
Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en	

## LISTA DE TABLAS

presencia de diferentes concentraciones del derivado de chalcona A2.	82
Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones del derivado de A3.	82
Tabla 15. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en medio ácido, en atmósfera abierta.	89
Tabla 16. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido, en atmósfera abierta.	89
Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en medio ácido, en atmósfera abierta.	90
Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A2 en medio ácido, en atmósfera abierta.	90
Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A3 en medio ácido, en atmósfera abierta.	90
Tabla 20. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico en presencia de 100 ppm de cada uno de los inhibidores (Boldina, Crisina, A2 y A3) durante 24 h.	94

## LISTA DE TABLAS

Tabla 21. Parámetros termodinámicos para cobre en medio ácido en presencia de Boldina, A2 y A3, utilizando los modelos de isotermas que mejor se ajustaron.	97
Tabla 22. Parámetros electroquímicos de EIS ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.	107
Tabla 23. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Crisina.	108
Tabla 24. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina.	108
Tabla 25. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de A2.	109
Tabla 26. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de A3.	109
Tabla 27. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Boldina.	114
Tabla 28. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Crisina.	114
Tabla 29. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Naringenina.	115
Tabla 30. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de A2.	115



## LISTA DE TABLAS

Tabla 31. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de A3.	115
Tabla 32. Valores para determinar el tipo de corrosión para un sistema con acero.	123
Tabla 33. Parámetros obtenidos de los ensayos de ruido electroquímico en potencial y en corriente para acero en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores.	124
Tabla 34. Parámetros obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico en medio ácido durante 24 h de las superficies de acero pasivadas en presencia de cada uno de los inhibidores.	130
Tabla 35. Valores de $K_{ads}$ , $\Delta G_{ads}$ , $f$ y $a$ obtenidos mediante los modelos de las isothermas ajustadas a los diferentes inhibidores para acero en medio ácido.	136
Tabla 36. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) para acero en presencia de A2 como película.	145
Tabla 37. Resultados experimentales de las pruebas electroquímicas por la técnica de EIS y resistencia a la polarización. Para el acero y cobre en $H_2SO_4$ 0.5 M a temperatura ambiente, con diferentes inhibidores orgánicos.	147
Tabla 38. Parámetros químico-cuánticos calculados en fase acuosa.	148
Tabla 39. Valores calculados de $\Delta N$ para acero y cobre.	151
Tabla 40. Clasificación de toxicidad de compuestos químicos de acuerdo con la $LC_{50}$ . Tomado de R. Martínez et. al 2014.	154
Tabla 41. Resultados del conteo de artemias durante 24 horas.	155
Tabla 42. Efecto de la mortalidad de A2 y A3 sobre <i>A. Salina</i> .	156

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis del flavonoide naringenina (a) a través de su chalcona naringenin-chalcona (b) en el metabolismo secundario de las plantas (modificado de Dewick 2002).	34
Figura 2. Estructura base y subclases de los flavonoides presentes en la naturaleza (modificado de Kasprzak et. al 2015).	35
Figura 3. Posible forma de coordinación con iones metálicas del flavonoide quercetina. (Tomado de Kasprzak et. al 2015).	36
Figura 4. Ejemplos de alcaloides utilizados en la medicina actualmente (modificado de (Schläger y Dräger, 2016).	37
Figura 5. Circuito eléctrico simple y grafico en 3-D, donde se observa el diagrama de Nyquist (Re vs Im), y el diagrama de Bode (log (f) vs Im). Obtenido de J. Macdonald 1992.	48
Figura 6. Diagrama esquemático de la quimisorción de CO sobre una superficie de platino. Evidencia experimental sustenta que el HOMO $5\sigma$ del CO dona carga a la superficie de platino que este a su vez, le dona carga en el orbital LUMO $2\pi$ . Tomado de: N. D. Spencer	58
Figura 7. Representación gráfica de la metodología para el desarrollo del proyecto.	61
Figura 8. Celda electroquímica empleada para las pruebas electroquímicas en condiciones abiertas.	63
Figura 9. Celda electroquímica herméticamente cerrada y purgada con $N_2$ empleada para la lectura de las pruebas de-aireadas.	63
Figura 10. Obtención de las capas pasivas por medio de a) la polarización del electrodo de trabajo en presencia del inhibidor, posteriormente b) lectura de ruido electroquímico de la capa pasiva en medio ácido durante 24h.	65
Figura 11. Estructuras de los compuestos orgánicos naturales	66

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 12. Representación de las constantes de acomplamiento  $J$  del doble enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado característico de los derivados A1, A2 y A3. 69
- Figura 13. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en atmósfera abierta. 75
- Figura 14. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en atmósfera abierta. 76
- Figura 15. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en atmósfera abierta. 76
- Figura 16. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de A2 en atmósfera abierta. 77
- Figura 17. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera abierta. 77
- Figura 18. Ejemplo de ajuste del circuito eléctrico equivalente utilizado para los datos experimentales de EIE para el cobre en medio ácido a 0 ppm. 78
- Figura 19. Ejemplo de ajuste del circuito eléctrico equivalente utilizado para los datos experimentales de EIE para el cobre en medio ácido en presencia de 50 ppm de A2 79
- Figura 20. Zonas de las reacciones de cobre en medio ácido en condiciones aireadas modificado de: Y. Lu et al 2009; M. A. Amin y K. F. Khaled 2010). 84
- Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta. 86

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta. 86
- Figura 23. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta. 87
- Figura 24. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A2 en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta. 87
- Figura 25. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones del derivado A3 en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta. 88
- Figura 26. Gráficas de ruido en corriente para los diferentes sistemas con 100 ppm de cada uno de los inhibidores (Boldina, Crisina, A2 y A3) durante 24 horas, a) gráficas de ruido en corriente, b y d) gráficas en dominio de a frecuencia de corriente y potencial. 93
- Figura 27. Eficiencias de inhibición en función de la concentración para cobre en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores eficiencias obtenidas de a) EIE y b) Curvas de polarización potenciodinámica. 95
- Figura 28. Isotermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Freundlich y d) Frumkin para cobre en emdio ácido en presencia de Boldina. 96
- Figura 29. Isotermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Virial Parson, d) Freundlich y e) Frumkin para cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido. 99
- Figura 30. Isoterma a) Langmuir, b) Temkin, c) Freundlich, y d) Frumkin ajustadas para los grados de cobertura en



## LISTA DE FIGURAS

presencia de 5, 50,100 y 300 ppm del derivado de chalcona A2 para cobre en medio ácido.	100
Figura 31. Diferentes isothermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Virial Parson d) Freundlich y e) Frumkin ajustadas para los grados de cobertura en presencia de 5, 50,100 y 300 ppm del análogo de chalcona A3 para cobre en medio ácido en atmósfera abierta.	101
Figura 32. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Boldina.	104
Figura 33. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Crisina.	104
Figura 34. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Naringenina.	104
Figura 35. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones del derivado A2.	105
Figura 36. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de A3.	105
Figura 37. Circuito eléctrico equivalente simulado de los ensayos de EIE para acero en medio ácido.	106
Figura 38. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.	110
Figura 39. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Crisina.	111
Figura 40. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Naringenina.	112

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de A2. 113
- Figura 42. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de A3. 113
- Figura 43. Gráficas a) de ruido en corriente y b) en potencial para el acero en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores: Boldina (BL), Crisina (CR), Naringenina (NG), derivados A2 (A2) y derivados A3 (A3). 117
- Figura 44. Espectros de Ruido en Resistencia ( $R_n$ ) para acero en medio ácido. 121
- Figura 45. Gráficas de densidad espectral de a) ruido en corriente y b) ruido en potencial para los diferentes sistemas de acero en medio ácido en presencia de boldina (BL), Crisina (CR), naringenina (NG), derivado A2 (A2) y derivado A3 (A3). 125
- Figura 46. Curvas de ruido en a) corriente y b) potencial, en  $H_2SO_4$  0.5 M para la inmersión durante 24 h de las capas pasivas formadas sobre la superficie de acero. 128
- Figura 47. Imágenes de la inspección visual de las probetas una vez terminada la prueba. 129
- Figura 48. Gráficas de densidad espectral de a) ruido en corriente y b) ruido en potencial para las películas de acero en medio ácido pasivado en ausencia 0 ppm) y presencia de boldina (BL), Crisina (CR), naringenina (NG), derivado A2 (A2) y derivado A3 (A3). 131
- Figura 49. Isotermas de a) Frumkin y b) Temkin para acero en medio ácido en presencia de diferentes concentraciones de Boldina. 133

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 50. Isotermas de a) Temkin y b) Langmuir para acero en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido. 134
- Figura 51. Isotermas de a) Freundlich y b) Virial Parson para acero en presencia de diferentes concentraciones del derivado A2 en medio ácido. 135
- Figura 52. Ajuste de la isoterma de Langmuir para acero en presencia de diferentes concentraciones del derivado A3 en medio ácido. 135
- Figura 53. Curva de polarización potenciodinámica que muestra las tres diferentes zonas obtenidas para el acero en presencia de 0, 50, 300 y 500 ppm. 137
- Figura 54. Pruebas potencioestáticas para el acero en medio ácido en ausencia y en presencia de 50, 300 y 500 ppm de Crisina a un potencial de -453 mV.. 138
- Figura 55. Curvas potencioestáticas para el acero en medio ácido en ausencia y en presencia de 50, 300 y 500 ppm de Crisina a un potencial de +216 mV. 140
- Figura 56. Figura 56. Curvas de a) Nyquist y b) CPP para acero en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en ausencia de oxígeno disuelto 140
- Figura 57. Curva de polarización de acero en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a temperatura ambiente, donde se observa un valor de potencial crítico de pasivación a un potencial de +500 mV. 141
- Figura 58. Curva potencioestática de acero (expuesta previamente a la corrosión en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M durante 16h, a un potencial de +500 mV antes y después de adicionar 100 ppm de A3.. 142
- Figura 59. Efecto de a) la película de A2 sobre la superficie de acero en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Por medio de b) curvas de polarización

## LISTA DE FIGURAS

potenciodinámica c) EIE. Se realizó por duplicado (Recubrimiento-A2(1) y Recubrimiento-A2(2)).	144
Figura 60. Diagrama de la simulación de los orbitales HOMO, LUMO y $\Delta E$ de BL, CR, NG A2, y A3.	149
Figura 61. Valores de los Dipolos moleculares de CR, NG, A2 y A3, la punta del vector representa el dipolo positivo.	153
Figura 62. Esquema propuesto para representar la adsorción de crisina sobre la superficie de acero en $H_2SO_4$ 0.5 M en atmósfera abierta a potenciales positivos.	157
Figura 63. Representaciones esquemáticas de la adsorción de A2 sobre la superficie de cobre en medio ácido.	159
Figura 64. Representación esquemática de la orientación plana de A2 en la interacción con la superficie metálica.	160
Figura 65. Representación esquemática de la adsorción de A2 sobre la superficie de acero en medio ácido.	162
Figura 66. Representación de la interacción paralela entre las moléculas A2 y la superficie de acero.	163
Figura 67. Esquema propuesto para la representación de la interacción de A3 por adsorción sobre la superficie de acero en medio ácido a potencial positivo.	163
Figura 68. Representación esquemática de la interacción de A3 sobre la superficie con iones $Fe^{2+}$ .	164
Figura 69. Representación esquemática de la adsorción de A3 sobre la superficie de cobre en medio ácido.	164
Figura 70. Representación esquemática de la orientación de boldina por medio de adsorción sobre la superficie de cobre en medio ácido.	165
Figura 71. Representación esquemática de la adsorción de boldina sobre la superficie positiva de cobre.	167
Figura 72. Esquema de reacción de la obtención del derivado A1.	187

## LISTA DE FIGURAS

Figura 73. Espectro de FT-IR del derivado A1.	189
Figura 74. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto obtenido por recristalización de la reacción 1, por el método de D. Rajni <i>et al.</i>	190
Figura 75. RMN $^1\text{H}$ del tiofen-2-carbaldeído, compuesto utilizado para la síntesis del compuesto A2. Espectro obtenido de <a href="http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF">http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF</a>	190
Figura 76. Esquema de reacción de la síntesis del derivado A2.	191
Figura 77. Mecanismo de una reacción aldólica en presencia de dos carbonilos enolizables con una base. Grossman R. B. (1999).	194
Figura 78. CCF de la reacción de A2 tomando en cuenta el mecanismo de reacción usando KOH como base.	195
Figura 79. Espectro de FT-IR del derivado A2.	196
Figura 80. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto A2.	197
Figura 81. RMN $^1\text{H}$ del 2-hidroxibencilaldeído, compuesto utilizado para la síntesis del compuesto A2. Espectro obtenido de <a href="http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF">http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF</a>	198
Figura 82. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ correspondiente a 4-acetofenona, reactivo empleado para la síntesis del compuesto A2. Obtenido de: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010519.PDF">https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010519.PDF</a>	198
Figura 83. Esquema de reacción de la obtención del derivado A3.	199
Figura 84. Espectro de FT-IR del derivado A3.	200
Figura 85. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto A3.	201
Figura 86. Esquema de la síntesis del compuesto B1 a partir del derivado A1.	202

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 87. Placa cromatográfica de la reacción de oxidación para la obtención de B1, donde A es la materia prima; A1 el compuesto A1 precursor y B1, el crudo de reacción para la obtención de B1. a) revelada en UV de longitud de onda larga y b) revelada en UV de longitud de onda corta. 203
- Figura 88. Esquema de la síntesis del compuesto B2 a partir del derivado A2. 203
- Figura 89. CCF revelada en luz UV de longitud de onda larga de la reacción con I<sub>2</sub> correspondiente a la primera mancha; en el caso de la segunda y tercera mancha representan las reacciones empleando SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O como catalizador. 205
- Figura 90. CCF revelada en luz UV de longitud de onda larga donde: B2 representa el producto deseado; 40 representa el crudo de reacción con I<sub>2</sub> y Tolueno); 41 y 42 corresponden a los crudos de reacción con SnCl<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O y Tolueno. 206
- Figura 91. RMN de <sup>1</sup>H del compuesto B2. Se representan en color rosa las señales que concuerdan con lo reportado por Sashidhara et. al; en color morado las zonas de las señales reportadas no identificadas. 208

## INTRODUCCIÓN

### 1. Introducción

En décadas anteriores alrededor del mundo, se han hecho incontables esfuerzos por combatir las pérdidas económicas provocadas por la corrosión. Una de las alternativas para mitigar la corrosión ha sido la selección de materiales resistentes a ésta. Sin embargo, el alto costo que implican estos nuevos materiales permite buscar otras alternativas, mediante el uso de materiales de bajo costo que pueden ser protegidos por inhibidores de corrosión (Saji, 2010).

Pese a que las pérdidas económicas son un factor latente a nivel mundial, la corrosión no solo repercute en este ámbito, sino también causa estragos en la salud y el medio ambiente, afectando tanto las personas que trabajan en las industrias, como las que viven en las cercanías. Debido a los diversos sistemas y condiciones a los que se someten y usan los materiales, es necesario protegerlos eficientemente para cubrir las demandas comerciales; por lo que el uso de inhibidores de corrosión es muy amplio.

Adicionalmente, las regulaciones ambientales actuales exigen el reemplazo de inhibidores tóxicos por ecológicos (R. Martinez, Olivares-Xomelt, & V. Likhanov, 2014). Se ha demostrado que algunas sustancias orgánicas provenientes de fuentes naturales presentan propiedades inhibitorias de la corrosión en los metales.

Por otro lado, existen sustancias orgánicas provenientes de fuentes naturales, que han mostrado mitigar o disminuir la corrosión en los metales. Pese a sus buenas eficiencias, no ha sido posible especificar en todos los casos el

## INTRODUCCIÓN

mecanismo de inhibición debido a la mezcla de componentes presentes. Por otro lado, esta propiedad de dichos compuestos orgánicos se debe a la presencia de moléculas con estructuras que contienen átomos electronegativos afines a los metales como N, O, S, entre otros. Lo anterior ha permitido la posibilidad de proponer el diseño de moléculas análogas a las naturales, con la finalidad de sintetizar de forma específica inhibidores no tóxicos en medios agresivos específicos.

El objetivo de este trabajo de investigación doctoral fue diseñar y sintetizar compuestos precursores y derivados de flavonoides, para el estudio y la comparación de su capacidad como inhibidores de la corrosión en un medio agresivo de pH ácido, ampliamente utilizado en la industria.



## MARCO TEÓRICO

### 2. Marco Teórico

#### 2.1. Inhibidores de Corrosión

*“Los inhibidores de corrosión son sustancias que se adicionan en pequeñas concentraciones ppm (partes por millón) a un medio agresivo para disminuir la velocidad de corrosión o prevenirla” (Dariva & Galio, 2014).*

Por otro lado, los agentes inhibidores de corrosión son sustancias que usualmente se adicionan a limpiadores a base de agua para minimizar los efectos de corrosión en sustratos metálicos (A. Singh, Ahamad, & Quraishi, 2012). Estos agentes inhibidores son usados regularmente para limpieza en diferente pH, como inhibidores de óxidos para prevenir la herrumbre y la oxidación durante la limpieza de partes metálicas o de equipos.

En el caso de las soluciones ácidas limpiadoras, con el propósito de disminuir la pérdida de material metálico y disminuir el consumo de soluciones ácidas, es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones en cuanto a las propiedades de los inhibidores.

- Inhibición efectiva de la disolución del metal
- No exceder la concentración en la presencia de altos contenidos de sales de hierro
- No prolongar el tiempo del proceso de decapado
- Efectividad inhibitoria a bajas concentraciones
- Efectividad inhibitoria a altas temperaturas
- Estabilidad térmica y química

### MARCO TEÓRICO

- Inhibición efectiva de la penetración de hidrógeno al metal
- Buenas características surfactantes y espumantes

Un criterio importante para considerar no solo por cuestiones económicas, sino también para mantener las concentraciones adecuadas y evitar una inhibición deficiente, es la eficiencia óptima, la cual debe alcanzarse usando una baja concentración del inhibidor (Mclaughlin, Alan, y Zisman, 1998).

De acuerdo con ésta larga lista de propiedades, necesarias para llevar a cabo un proceso óptimo de decapado o limpieza de óxidos, es obvio que una sola sustancia química no es capaz de cumplir con todo. De ahí que la mayoría de los inhibidores comerciales contienen una mezcla de varias sustancias que, en conjunto, cumplen eficientemente con todas las necesidades. En muchos casos, la mezcla contiene más de 30 sustancias diferentes, por tanto, es conocida como “paquete inhibidor”.

La composición de un paquete inhibidor formulado consta de lo siguiente:

- Sustancia activa inhibidora de la corrosión
- Agente(s) humectante(s)
- Detergente(s)
- Agente(s) espumante(s)
- Solvente(s)
- Cosolvente(s)

Estos paquetes inhibidores se venden en solución, donde el disolvente puede ser agua o el ácido en el que el inhibidor es aplicado. En algunos casos donde el inhibidor o algún otro componente no es totalmente soluble en agua, se

## MARCO TEÓRICO

adicionan solventes o co-solventes tales como metanol, isopropanol, acetona, etc. (Schmitt, 1984).

En el caso de la sustancia activa inhibidora, puede estar compuesta por sustancias orgánicas que contengan compuestos con Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Azufre (S), anillos aromáticos, etc.(D. K. Yadav, Maiti, & Quraishi, 2010).

### 2.1.1 Inhibidores utilizados en ácido sulfúrico

Se ha reportado que desde la edad media fue necesario emplear un medio ácido para la limpieza de herrumbre de los metales de los que estaban compuestas las armaduras. Los aditivos empleados en el medio ácido incluyen: harina, almidón, salvado, levadura, aceites vegetales hidrocarburos, entre otros. En 1930, se utilizó un extracto de una planta (*Chelidonium majus*) como inhibidor en ácido sulfúrico (Sanyal, 1981).

Sin embargo, el auge también se dio para los inhibidores sintéticos. Existe una amplia variedad de compuestos sintéticos lo cuales han demostrado eficiencia como inhibidores de corrosión. En la tabla 1 se muestran algunos inhibidores sintéticos que han sido investigados en los últimos años.

En la actualidad, un gran número de los inhibidores de la corrosión han salido del mercado debido a los serios problemas ambientales de salud que estos han causado. Se impusieron estrictas leyes de índole internacional con respecto al uso de estos inhibidores (Dummer, 2014).

La nueva generación de inhibidores ecológicos parte de las nuevas regulaciones, las cuales establecen que una sustancia inhibidora “en primer

### MARCO TEÓRICO

lugar no haga daño”, y recomienda al mercado no vender ningún producto cuyo efecto por el medio ambiente, la salud y la seguridad aun no haya sido aclarada.

Esta nueva visión se centra en minimizar o hasta eliminar los impactos ambientales y los riesgos a la salud y seguridad, lo cuales están relacionados con las muchas implicaciones de limpieza industrial, como es el caso de la limpieza de óxidos en los metales (McLaughlin, M. C., y Zisman, A. S., 1998).

De acuerdo con lo anterior se han realizado grandes esfuerzos en la búsqueda de sustancias amigables con el medio ambiente. La principal fuente para la búsqueda de inhibidores de nueva generación ha sido centrada en investigaciones a partir de productos naturales obtenidos de plantas, ya sean aceites esenciales, extractos parciales o totales (Dar, 2011).

Tabla 1. Algunos inhibidores sintéticos reportados en la literatura

Inhibidor	Medio	Conc. óptima	Ei (%)	Tipo	Autor
N,N-orto-fenilen(salicilaldimin-acetil-acetona imina y N, N-orto-fenilen(salicilaldimin-2-hidroxi-1- naftal- dimina isomeros de polienediamina, tuolidina y nitroanilina	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400 ppm	95	mixto	(Hosseini, Mertens, Ghorbani, & Arshadi, 2003)
2,5-bis(4-metoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8 mM	80	-	(Bouklah, Hammouti, Aouniti, Benkaddour, & Bouyanzer, 2006)
1- <i>n</i> -undecil-imidazol	0.5 M Cl	2 mM	73	mixto	(D. Q. Zhang, Gao, Zhou, y Lee, 2008)

### MARCO TEÓRICO

Piperacilina de sodio	1 M HCL	0.72 mM	93	mixto	(Shahid, 2011)
2-aminopirazina y 2-amino-5-bromopirazina	1.0 M HCl	1 mM	92, 95	mixto	(Deng, Li, y Fu, 2011)
2-isopropil-5-metilfenol	2 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 mM	91	mixto	(Ameer y Fekry, 2011)
60 ppm de molibdato / 40 ppm de nitrito / 20 ppm de picrato	agua de enfriamiento estimulada	optimizada	96	-	(Ravari, Mohammadi, y Dadgarinezhad, 2012)
5,5'-((1Z,1'Z)-(1,4-fenilenbis(metanililiden))bis(azanililiden))bis(1,3,4-tiadiazol-2-tiol)	1.0 M HCl	0.5 mM	95	mixto	(Al-Amiery, Kadhum, Alobaidy, Mohamad, y Hoon, 2014)
(NE)-4- fenoxi-N-(3-fenilalilideno)	1.0 M HCl	1.0 M	98	mixto	(Keleş y Keleş, 2014)
tetrazolo[1,5-a]quinolin-4-carbaldehido y (Z)-5-metil-N-(tetrazol[1,5-a]quinolin-4-ilmetilen)tiazol-2-amina	1.0 M HCl	25 ppm	95, 99	mixto	(Mistry, Sahoo, Kim, y Jauhari, 2015)
2-carbamotioil-N-fenilhidrazin carboxamida y N-[(2-carbamotioilhidrazin)carbotioil]benzamida	15% HCl	1 mM	90, 93	mixto	(Shahabi, Norouzi, y Ganjali, 2015)
acido (Z)-2-(2-oxoindolin-3-ilidenamino)acético Y acido 2-(2-oxoindolin-3-ilidenamino)-3-fenilpropanoico	15% HCl	50 ppm	97,9 2	mixto	(M. Yadav, Gope, y Sarkar, 2016)
Dietilentriamina e imidazolina	3% NaCl	90 ppm	92	mixto	(Jevremović, Singer, Nešić, y Mišković-Stanković, 2016)

Debido a la diversidad de la flora existente alrededor del mundo, gran cantidad de inhibidores provenientes de fuentes naturales han sido estudiados en las últimas décadas, ejemplo de ello son los citados en la tabla 2.

**MARCO TEÓRICO**

Tabla 2. Algunos inhibidores de fuentes naturales que han sido estudiados como inhibidores de corrosión

Inhibidor	Compuesto mayoritario	Medio	Conc. óptima	Ei (%)	Tipo	Autor
<i>Lavándula multifida L</i>	calvacrol	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 g/L	72.2	mixto	(Costa <i>et al.</i> , 2011)
Aceite de Argán	ácido linoleico y ácido oleico	1 M HCl	3 g/L	81	mixto	(Afia <i>et al.</i> , 2014)
<i>Salvia aucheri Boiss. var. mesatlantica</i>	alcanfor	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2g/L	86	mixto	(Znini <i>et al.</i> , 2012)
<i>Morinda tinctoria</i>	-	0.5 M HCl	25 (%v/v)	83	anódico	(Krishnaveni y Ravichandran, 2014)
<i>Hyptis suaveolens</i>	-	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250 mg/L	95	mixto	(Muthukrishnan, Jeyaprabha, y Prakash, 2014)
<i>Sida acuta</i>	-	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 g/L	85	-	(Eduok, Umoren, y Udoh, 2012)
<i>Combretum racteosum</i>	-	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 g/L	74	-	(Okafor, Uwah, Ekerenam, y Ekpe, 2009)
<i>Silybum marianum</i>	Silibina, isosilibina, silidianina	0.1 HCl	1 g/L	96	mixto	(Soltani <i>et al.</i> , 2014)
<i>Musa paradisiaca</i> (cáscara de Banana)	Catequina, galocatequina	1 M HCl	300 mg/L	90	-	(Ji, Anjum, Sundaram, y Prakash, 2015)
<i>Phoenix dactilifera</i>	-	1 M HCl	2 g/L	88	mixto	(Umoren, Gasem, y Obot, 2015)
<i>Peumus boldus</i>	Crisina Boldina	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 g/L	94	mixto	(Díaz-Cardenas <i>et al.</i> , 2017)
<i>Mentha rotundifolia</i>	-	1 M HCl	35 (%v/v)	86	mixto	(Khadraoui, Khelifa, Hamitouche, y Mehdaoui, 2013)

## MARCO TEÓRICO

Los extractos naturales están compuestos de diversas sustancias en proporciones diferentes, característica importante para el estudio inhibitorio de estos. Ya que los inhibidores verdes pueden llegar a actuar en diferentes materiales, de las cuales algunas veces se lleva a cabo un sinergismo que permite el control o la disminución de la corrosión. Sin embargo, se ha demostrado que en varias ocasiones el compuesto mayoritario es el que ha demostrado poseer las propiedades inhibitorias.

Por otro lado, la síntesis de compuestos derivados de sustancias naturales ha sido de gran interés desde últimos 100 años (Das y Ghosh, 2011) en diversas áreas como la química (Huang et al., 2013) medicina (Lang, Zewge, Houpis, y Volante, 2001; Ullah Mughal et al., 2006), biología (Dangroo, Dar, y Dar, 2014), etc. Y actualmente en el área de tecnología de materiales y corrosión, con el propósito de obtener compuestos que cubran las necesidades actuales, compuestos con propiedades inhibidores que, a su vez, conserven sus propiedades ecológicas (Hooshmand Zaferani, Sharifi, Zaarei, y Shishesaz, 2013). Se han desarrollado nuevas investigaciones centradas en la obtención de inhibidores ecológicos a partir del diseño y desarrollo de análogos de productos naturales.

Dentro de estos compuestos con propiedades que favorecen su aplicación en diversas áreas y disciplinas, se encuentran los compuestos orgánicos con actividad antioxidante.

### 2.2 Inhibidor vs Antioxidante

Los compuestos antioxidantes son de gran interés por sus diversos usos. Por ejemplo, en la industria alimentaria los compuestos antioxidantes son

## MARCO TEÓRICO

utilizados para prevenir la ranciedad. También son muy apreciados en la biología y en la medicina, ya que ayudan a proteger el cuerpo humano contra daños por especies reactivas que contiene oxígeno (B. Halliwell, Aeschbach, Löliger, y Aruoma, 1995).

El término “antioxidante” puede ser definido en diferentes sentidos. Sin embargo, la definición más amplia de este término es:

*“Cualquier sustancia que, cuando está presente en baja concentración en comparación con un sustrato oxidable, retrasa o evita significativamente la oxidación de éste sustrato”* (Barry Halliwell, 1990).

Es importante destacar que, en corrosión el término “inhibidor” tiene una connotación similar, donde la diferencia radica en que las moléculas antioxidantes tienen su aplicación en sustancias comestibles y en cualquier tejido vivo incluyendo proteínas, lípidos carbohidratos y ADN. En el caso de los inhibidores son utilizados sobre materiales metálicos.

Por otro lado, tomando en cuenta el sustrato, ya sea un tejido vivo para el caso de los antioxidantes o un metal para los inhibidores, el medio donde se encuentra dicho sustrato contiene sustancias oxidantes que se generan regularmente por los procesos que se realizan en el ambiente en el que se exponen. Las especies reactivas que contiene oxígeno (ROS) tiene un efecto biosida, lesionando las células. Estas especies son consideradas como la causa general del envejecimiento, enfermedades relacionadas con el estilo de vida y el cáncer (Kohchi, C., *et al.*, 2009). En la tabla 3 se enlistan algunos agentes oxidantes para ambos casos, *in vivo* para los antioxidantes y los oxidantes más utilizados en la industria química (Bradford, 2001).



## MARCO TEÓRICO

Tabla 3. Agentes oxidantes más comunes en el caso de ambientes in vivo (ROS) y los agentes oxidantes utilizados regularmente en la industria.

Agentes oxidantes (ROS) <i>in vivo</i>	Agentes oxidantes en la industria
Radical su peróxido ( $O_2^-$ )	Células de concentración de oxígeno ( $O_2$ )
Oxígeno en estado singulete ( $O_2$ )	Ácido nítrico ( $HNO_3$ )
Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )	Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )
Ácido hipocloroso ( $HOCl$ )	Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )
Radicales alquilo ( $RO^\cdot$ )	Soluciones con ion férrico ( $Fe^{3+}$ )
Radicales peróxidos ( $RO_2^\cdot$ )	Cromato ( $CrO_4^{2-}$ )
Óxido nítrico ( $NO^\cdot$ )	Dicromato ( $CrO_7^{2-}$ )
Dióxido de nitrógeno ( $NO_2^\cdot$ )	Permanganato ( $MnO_4^-$ )
Radical hidroxilo ( $HO^\cdot$ )	Perclorato ( $ClO_4^-$ )
Peroxinitrito ( $ONOO^-$ )	
Ácido nitroso ( $HNO_3$ )	

Una analogía más entre las sustancias antioxidantes y las sustancias inhibidoras es que en ambos casos la efectividad implicada se da en fase acuosa, por lo que es necesario que tanto antioxidantes como inhibidores presenten solubilidad en agua. Por tanto, se espera que los antioxidantes estabilicen los radicales libres antes de que éstos dañen las células. En el caso de los inhibidores, la protección sobre la superficie compite con la velocidad de corrosión dada por las especies oxidantes del electrolito.

### 2.3 Compuestos orgánicos antioxidantes

Los agentes antioxidantes principalmente actúan retrasando, previniendo o eliminando el daño oxidativo a una molécula objetivo (Banjarnahor y Artanti,

## MARCO TEÓRICO

2014). Debido a que los antioxidantes son compuestos orgánicos compatibles con la salud y el medio ambiente (característica que actualmente se requieren también para un inhibidor ecológico), permitió proponer en este trabajo el estudio de tres tipos de compuestos orgánicos antioxidantes: chalconas, flavonoides y alcaloides.

### 2.3.1 Chalconas y flavonoides

El nombre de “chalcona” fue dado por Kostanecki y Tambor en 1899 (Karunakaran y Balachandran, 2013). Los compuestos tipos chalcona están formados por dos anillos aromáticos ligados por una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada (Climent, *et al.*, 2004). Este tipo de estructura cumple las características necesarias para dar pie a la síntesis de nuevos compuestos. En la figura 1 se puede apreciar la naringenin-chalcona, precursora del flavonoide naringenina (Dewick, 2002).

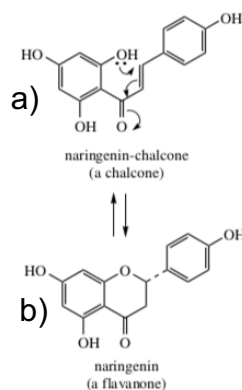


Figura 1. Síntesis del flavonoide naringenina (a) a través de su chalcona naringenin-chalcona (b) en el metabolismo secundario de las plantas (modificado de Dewick 2002).

## MARCO TEÓRICO

Diversos estudios han demostrado que las chalconas y sus derivados presentan ciertas propiedades antitumorales (Fu et al., 2014), antiinflamatorias, anti-ulcerosas, analgésicas, antivirales, anti-fúngicas (G. Singh, Nepali, Singh Bedi, Sharma, y Dhiman, 2012; Wang y Zeng, 2009), protectores UV, y repelentes (Climent et al., 2004) entre otras muchas actividades biológicas.

Las chalconas son compuestos precursores de los flavonoides. El primer estudio sobre los flavonoides comenzó en 1936, cuando el ganador del premio novel en Hungría, Albert Szent-Gyorgi, reveló la interacción entre la vitamina C pura y una molécula desconocida proveniente de la cáscara de limón, que introdujo por primera vez como citrín, y más tarde conocida como “vitamina P”.

La mayoría de los flavonoides son coloridos, de ahí su nombre derivado del latín “*flavus*” que significa “*amarillo*”. Por tanto, son la fuente de color de las plantas, flores y plantas. Su estructura base parte de la 1-fenil-1-benzopiran-4-ona, que de acuerdo con los grados de oxidación que presente, los flavonoides se pueden categorizar en varias subclases, como se muestra en la figura 2.

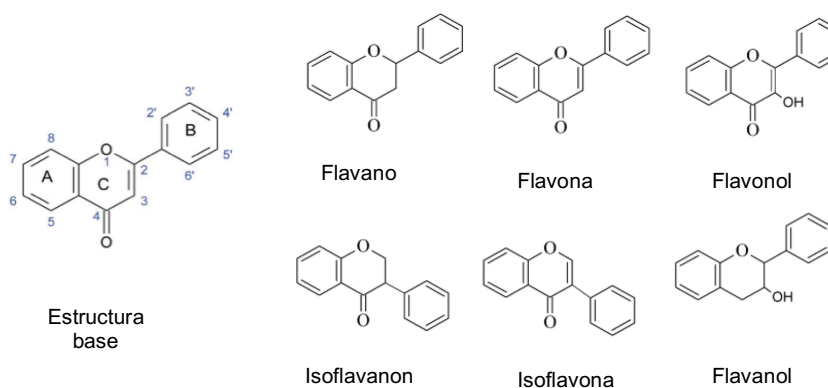


Figura 2. Estructura base y subclases de los flavonoides presentes en la naturaleza (modificado de Kasprzak et. al 2015).

## MARCO TEÓRICO

Los flavonoides han demostrado tener propiedades anticancerígenas, antidiabéticas, anti VIH (Huang *et al.*, 2013), farmacológicas, (Chee, Buckle, y Rahman, 2011) entre otras. Sin embargo se caracterizan principalmente por su actividad antioxidante. En el caso particular de los flavonoides los estudios realizados han propuesto que la actividad antioxidante puede realizarse de dos formas, a) atrapando radicales libres del medio o b) formando quelatos con los iones metálicos, particularmente con los iones de Fe intracelulares (Melidou, Riganakos, y Galaris, 2005), es decir, la formación de quelatos es la capacidad de formar complejos con los iones metálicos del medio. En la figura 3 se muestra la posible forma de coordinación entre un flavonoide (quercetina) y un ion metálico. Cabe señalar, que este tipo de coordinaciones se dan cuando el flavonoide se encuentra en una forma neutra o aniónica.

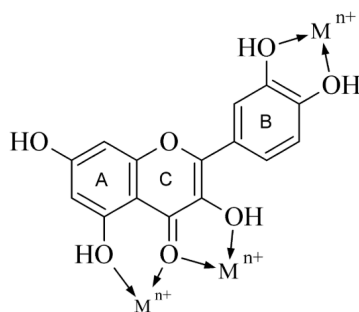


Figura 3. Posible forma de coordinación con iones metálicos del flavonoide quercetina. (Tomado de Kasprzak *et. al* 2015).

Adicionalmente se ha reportado que los flavonoides cuando se encuentran solos en el medio o en una concentración muy baja, en presencia de iones metálicos, pueden reducir un ion metálico, por ejemplo, un ion  $Fe^{3+}$ , puede ser reducido a  $Fe^{2+}$  (Kasprzak *et. al* 2015).

## MARCO TEÓRICO

### 2.3.2 Alcaloides

Los alcaloides también son clasificados como metabolitos secundarios que provienen principalmente de las plantas, aunque también se han encontrado en menor cantidad en microorganismos y en algunos animales. Existen más de 12,000 estructuras diferentes de alcaloides, estos compuestos son de baja masa molecular y poseen heterociclos de nitrógeno derivado de un aminoácido (Glenn, Runguphan, y O'Connor, 2013). Los alcaloides son clasificados de acuerdo con el aminoácido del cual provienen (Nepal *et al.*, 2010). El nombre alcaloide proviene de “*álcali*”. Los átomos de nitrógeno que poseen en forma de aminas pueden ser de tres tipos: aminas primarias, secundarias o terciarias, y confieren el grado de basicidad del compuesto, lo que le permite tener una adecuada solubilidad en agua.

Uno de los alcaloides de mayor consumo en el mundo es la cafeína. La Atropina, alcaloide que se aplica para contrarrestar las intoxicaciones que afectan el sistema nervioso. La Morfina y sus derivados, son compuestos que se aplican para tratar el dolor severo. Algunos alcaloides se han utilizado contra algunos tipos de cáncer, como el Paclitaxel (Taxol) y sus derivados (figura 4). Otro alcaloide que se emplea en otros tipos de cáncer es la Noscapina (Schläger y Dräger, 2016).

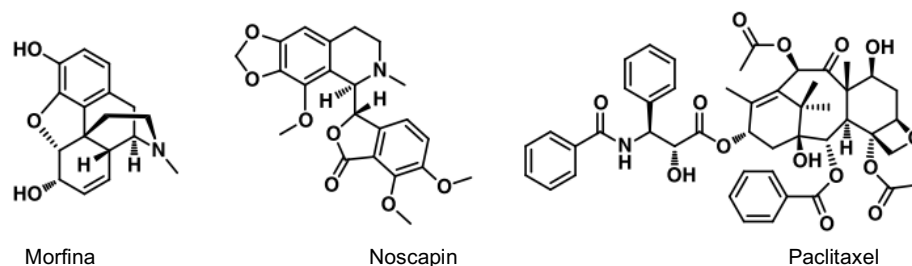


Figura 4. Ejemplos de alcaloides utilizados en la medicina actualmente (modificado de Schläger y Dräger, 2016).

## MARCO TEÓRICO

También existen alcaloides con propiedades antioxidantes, como la Boldina (Soto, Caballero, Pérez, y Elvira, 2013). La actividad antioxidante que presenta este alcaloide consiste en su habilidad para atrapar los radicales libres. Algunos reportes científicos relacionan la actividad antioxidante de la Boldina con su analogía estructural con los grupos fenólicos (O'Brien, Carrasco-Pozo, y Speisky, 2006). Además, la Boldina es valorada por su baja toxicidad, en comparación con algunos otros alcaloides (Kringstein y Cederbaum, 1995).

Entre los compuestos naturales altamente valorados por sus diferentes aplicaciones, se encuentran las chalconas, flavonoides y alcaloides; por lo que se han centrado esfuerzos en desarrollar estrategias efectivas para sintetizar a nivel laboratorio aquellos compuestos e importantes (Nammalwar y Bunce, 2014).

Por estos motivos, en este trabajo de investigación de tesis doctoral, se consideró necesario estudiar las analogías de compuestos químicos naturales con actividad antioxidante comparada, mediante su aplicación como inhibidores de la corrosión para el cobre y el acero al carbono en medio ácido. A continuación, se abordan los aspectos importantes en este proyecto, sobre la corrosión y el mecanismo de inhibición de compuestos orgánicos.

### **2.4. Conceptos básicos de corrosión**

*“La corrosión es el daño a un metal causado por la reacción con su entorno.”*  
(Bradford, 2001)

## MARCO TEÓRICO

*“La corrosión se define como la degradación espontánea de un material reactivo por un ambiente agresivo y en el caso de los metales se produce por la aparición simultánea de una reacción anódica y una catódica”*  
(Barsoukov y Macdonald, 2005).

Las expresiones anteriores son algunas de las que actualmente se conocen para definir el fenómeno de corrosión. Sin embargo, en las primeras décadas del siglo XX, la corrosión se consideraba como “una calamidad, un mal necesario, una peste inevitable a la que había que someterse sin poder controlarla ni comprenderla”. Esta situación comenzó a cambiar cuando surge la ciencia de la corrosión teniendo como uno de sus pioneros U. R. Evans en 1948. Las necesidades para poder abordar esta ciencia fueron los conocimientos en electroquímica, química, metalurgia y la fisicoquímica de interfaces, lo que permitió determinar técnicas para la protección contra la corrosión (Pourbaix, 1974).

No es sorprendente, que existan técnicas electroquímicas que se usan extensamente en el estudio del fenómeno de corrosión, para determinar tanto la velocidad de corrosión, como definir los mecanismos de degradación. De acuerdo con este contexto, a continuación, se mencionan la teoría básica de la corrosión y algunas de las técnicas más utilizadas en la actualidad para el estudio de esta.

### **2.4.1 Termodinámica de la corrosión**

Los ambientes con presencia de oxígeno, agua y altas temperaturas favorecen la degradación de los metales por medio de la corrosión, lo que ocasiona un cambio en la energía libre del material en combinación de este con el medio. Este cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) que se da en un proceso

### MARCO TEÓRICO

espontáneo, normalmente tiene valores de signo negativo, ya que se refiere a la diferencia de energía implicada entre los estados iniciales y finales y es independiente de las etapas intermedias que puedan llegar a darse. Por tanto, si la fuerza motriz para el caso de medidas de corrosión se expresa en volts (V), se puede obtener la siguiente ecuación:

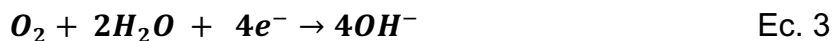
$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $E$  es la fuerza motriz del proceso de corrosión,  $n$  es el número de moles de electrones por mol de metal y  $F$  es la constante de Faraday, lo cual corresponde a la carga eléctrica correspondiente a un mol de electrones (96,490 C).

Es posible dividir el proceso de corrosión en dos semi-reacciones: anódica y catódica. Por ejemplo, la corrosión del hierro se describe con un proceso de la reacción anódica y se describe en la ecuación 2:



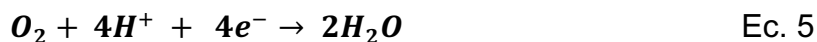
La reacción catódica más común es la originada por el oxígeno presente ya sea disuelto en una solución o en el ambiente (Ec. 3); la evolución de hidrógeno es la segunda reacción catódica más común, por ejemplo, cuando el electrolito es ácido (Ec. 4).



Si se trata de un medio ácido aireado la reducción de oxígeno queda como se expresa en la ecuación 5:



### MARCO TEÓRICO



El potencial estándar de reducción se puede interpretar de acuerdo con el ambiente real considerando las concentraciones de las reacciones de reducción y oxidación por medio de la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde  $E$  es el potencial real,  $R$  la constante de los gases ideales (8314 J/K mol),  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin,  $n$  es el número de electrones intercambiados y  $[red]$  indica la concentración de los productos de la reacción de reducción;  $[ox]$  indica la concentración de los reactantes participantes en la reacción de oxidación (Bradford, 2001).

Por tanto, la termodinámica de la reacción de corrosión describe el equilibrio y el estado permanencia en dicho estado. La termodinámica de la reacción no provee información sobre el mecanismo para mantener el equilibrio. En cambio, la cinética de la reacción puede ser usada para describir en forma cuantitativa el estado de equilibrio.

#### 2.4.2 Cinética y velocidad

En una superficie metálica, la corriente no fluye en algunos valores de potencial dado, por tanto, se puede decir que la velocidad de la reacción de corrosión es una función del potencial. Es decir, un metal puede ser termodinámicamente inestable en determinadas condiciones, pero puede degradarse lentamente debido a la cinética de la reacción (Sørensen, Kiil, Dam-Johansen, y Weinell, 2009). En consecuencia, la reacción general de

### MARCO TEÓRICO

corrosión en forma dinámica o reversible en el límite del equilibrio puede escribirse como sigue:



Donde  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de la velocidad de la reacción con dimensiones de  $s^{-1}$ . Si se considera la velocidad de conversión de A a B como la velocidad neta ( $v_{net}$ ) de la reacción en término de la concentración (M/s), la ecuación de velocidad es:

$$v_{net} = k_f C_A - k_b C_B \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones de las sustancias respectivamente. Con lo anterior se observa que la cinética de corrosión permite describir la evolución cuantitativa del flujo de masa del sistema.

Existen estudios donde se demuestra que la velocidad de corrosión se relaciona exponencialmente con el sobrepotencial ( $\eta$ ), por lo que en 1905 fue posible obtener un modelo que explicara la cinética de corrosión que se lleva a cabo sobre la superficie metálica de un electrodo (Ec. 9), conocida como la ecuación de Tafel (Brad, 2009):

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Ec. 9}$$

Por consiguiente, la corrosión puede ser medida de dos formas. Cuando el área de un metal se corroe uniformemente o cuando un metal sufre un ataque localizado, es decir, cuando zonas puntuales del metal son atacadas al grado de causar una profundidad o penetración sobre la superficie.

### MARCO TEÓRICO

- Pérdida de masa: la velocidad de corrosión se da en masa por unidad de área por tiempo. Una de las unidades más utilizadas es milímetros por año (mm/yr). Asumiendo que la totalidad de la superficie es atacada uniformemente, la ecuación para calcular la velocidad de corrosión ( $CR$ ) por medio de la pérdida de masa es:

$$CR = K \frac{I_{corr}}{d} EW \quad \text{Ec. 10}$$

Donde  $I_{corr}$  es la densidad de corriente ( $A/m^2$ );  $d$ , representa la densidad del material,  $K$  es la constante ( $3.27 \times 10^{-3} \text{ mm g/} \mu\text{A cm yr}$ ),  $EW$  se refiere al peso equivalente del metal o la aleación (ASTM standard, 1994).

También se puede dar la velocidad de corrosión con el número de moles transformados por unidad de superficie por unidad de tiempo o como densidad de corriente (Dieter Landolt, 2007).

- Índice de localización ( $IL$  es la relación de la desviación estándar y la raíz cuadrada de la media, de la fluctuación de la corriente. Con este parámetro se puede determinar el comportamiento de la corrosión en determinada superficie. Estos datos pueden ser obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico. Para calcular la resistencia al ruido  $R_n$ , la cual puede corresponder con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) ya sea de las técnicas de impedancia electroquímica o curvas de polarización potenciodinámica, (Ec. 11) y el índice de localización  $IL$  (Ec. 12).

$$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I} \quad \text{Ec. 11}$$

### MARCO TEÓRICO

$$IL = \frac{\sigma I}{I_{rms}} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $\sigma V$  y  $\sigma I$  son la desviación estándar de las oscilaciones de potencial y de la corriente, respectivamente;  $I_{rms}$  es la raíz cuadrada de la media de la fluctuación de la corriente (Mansfeld y Sun, 1999).

En conclusión, la termodinámica de la corrosión permite predecir la vulnerabilidad de los metales en ciertas condiciones, mientras que la cinética de la reacción puede medirse experimentalmente para obtener cuantitativamente la corrosión de metal (Sørensen *et al.*, 2009).

#### 2.4.3 Productos de corrosión

Otro factor que influye en la velocidad de corrosión, son los productos de corrosión, y se pueden clasificar en tres tipos:

1. Iones disueltos: La corrosión de los metales en medio ácido produce iones hidratados o complejos que se disuelven en el electrolito y se difunden sobre la superficie del metal.
2. Películas porosas: en medios neutros y algunos ácidos, se generan productos de corrosión poco solubles, formando capas de óxidos porosas, que no protegen la corrosión del metal.
3. Películas compactas: pueden ser películas de óxidos que forman una barrera entre el metal y el medio. También son llamadas películas

## MARCO TEÓRICO

pasivas, las cuales disminuyen la velocidad de corrosión (Bradford, 2001).

### 2.5. Medición de la corrosión

La necesidad de investigar los mecanismos presentes en los procesos de corrosión ha permitido el desarrollo de métodos efectivos para monitorear la resistencia a la corrosión de determinados metales en medios específicos, para simular las condiciones reales a lo que estos materiales son sometidos y obtener la protección de los metales contra la corrosión (Tomashov, 1964).

Dentro de las técnicas electroquímicas más utilizadas se encuentran:

- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
- Ruido Electroquímico
- Polarización Potencio Dinámica

A continuación, se mencionan algunos detalles de interés en este contexto, sobre las técnicas electroquímicas aplicadas en este proyecto.

#### 2.5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y circuitos equivalentes

Esta técnica tuvo sus inicios en 1872 con los trabajos de Oliver Heaviside quien introdujo los términos de *impedancia*, *capacitancia* e *inductancia* para el análisis por medio de circuitos eléctricos. Otras aportaciones importantes fueron las de Nernst en 1894 y Warburg en 1982 (MacDonald, 2006; Orazem y Tribollet, 2008).

## MARCO TEÓRICO

La técnica de impedancia electroquímica consiste en la relación de una tensión sinusoidal impuesta y la corriente sinusoidal resultante, con lo que se define la impedancia del sistema, la cual se encuentra en función de la frecuencia de la señal. Cuando un sistema en un estado estable se perturba aplicando una tensión de corriente alterna, el sistema tiende a relajarse a un nuevo estado estable, lo cual le toma un determinado tiempo, que matemáticamente se define como:

$$\tau = RC \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $R$  es la resistencia y  $C$  es la capacitancia del sistema. El análisis del proceso de relajación del sistema se lleva a cabo en dominio de la frecuencia. A frecuencias altas se observan bajas constantes de tiempo ( $\tau$ ), donde ocurren los procesos rápidos. Mientras que los procesos lentos se llevan a cabo a bajas frecuencias, causando altas  $\tau$ .

La impedancia electroquímica a través de un circuito  $Z(\omega)$  se describe como:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $E$  es la tensión variable en el tiempo ( $E = E_0 \sin(\omega t)$ ),  $i$  es la densidad de corriente variable ( $i = i_0 \sin(\omega t) + \theta$ ) (Kelly, Scully, Shoesmith, y Buchheit, 2002).

La impedancia es una cantidad vectorial de valor complejo con componentes reales e imaginarios, que se puede representar en diagramas cartesianos con la ayuda de los espectros de Nyquist donde la impedancia real es graficada versus la imaginaria. También es posible graficar el diagrama de Bode donde

### MARCO TEÓRICO




el módulo de la impedancia y el ángulo de fase están en función de la frecuencia (ver Figura 5).

La dependencia que tiene la impedancia con la frecuencia permite determinar un circuito eléctrico equivalente con el que es posible describir el sistema. Por tanto, la impedancia para un circuito se puede definir como:

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad \text{Ec. 15}$$

En la tabla 4 se muestran los componentes de circuito eléctrico más utilizados en la impedancia electroquímica (Kelly *et al.*, 2002; MacDonald, 2006; Orazem y Tribollet, 2008):

Tabla 4. Descripción de los componentes de circuito eléctrico más utilizados en impedancia electroquímica.

Componente	Impedancia	Diagrama
Resistor (R)	$Z(\omega) = R$	
Capacitor (C)	$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$	
Inductor (L)	$Z(\omega) = j\omega L$	

Los procesos físicos principales que ocurren en un electrodo y que pueden influir en los datos de la impedancia electroquímica son: los efectos capacitivos-resistivos, reacciones, adsorción, efectos de recombinación en generación en masa y difusión (Macdonald, 1992). En un circuito simple como el que se muestra en la figura 5, se pueden observar tres parámetros principales: la resistencia a la solución ( $R_s$ ), la capacitancia de la doble capa

### MARCO TEÓRICO

( $C_{dl}$ ) que se presenta cada vez que existe una interfaz electroquímica, y la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ).

Cuando el comportamiento de una superficie metálica o un recubrimiento en una solución es de interés, es posible determinar el valor de la resistencia a la transferencia de carga y su capacitancia a través de los circuitos eléctricos. En consecuencia, los cambios en los valores para los componentes indican el comportamiento y el rendimiento de un sistema. Sin embargo, aun no se ha implementado con éxito algún modelo que relacione la impedancia electroquímica con la predicción de la vida útil de un material.

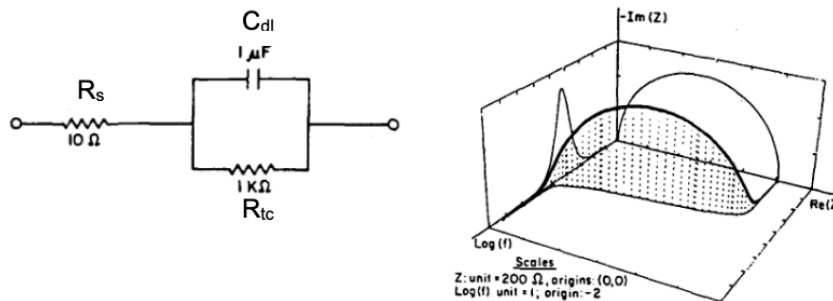


Figura 5. Circuito eléctrico simple y gráfico en 3-D, donde se observa el diagrama de Nyquist (Re vs Im), y el diagrama de Bode (log (f) vs Im).  
Obtenido de J. Macdonald 1992.

La impedancia electroquímica ha sido correlacionada con el ruido electroquímico, ya que han presentado resultados similares al comparar los espectros de amplitud del ruido de baja frecuencia (Sørensen *et al.*, 2009) y además permite obtener información adicional que no puede ser observada en la impedancia electroquímica, como el tipo de corrosión y diversos procesos que se observan por medio de la fluctuación de las señales (Blanc, Gabrielli, y Keddam, 1975).



## MARCO TEÓRICO

### 2.5.2 Ruido electroquímico

El ruido electroquímico consiste en la generación espontánea de fluctuaciones de potencial y de corriente que pueden ser medidas para los sistemas de corrosión (Legat y Govekar, 1996). Donde la fluctuación es generada por la variación espontánea de la cinética y el mecanismo de corrosión (Cafissi, Invernizzi, y Trasatti, 2011).

El ruido electroquímico es una técnica que permite obtener conocimiento sobre los mecanismos de los procesos de corrosión, permitiendo identificar corrosión uniforme, generalizada, o localizada, también el estudio de inhibidores de corrosión, recubrimientos orgánicos, etc., ya sea por medio del análisis de las series de tiempo o haciendo uso de las herramientas estadísticas, para observar el comportamiento del proceso en dominio de la frecuencia (Malo, Uruchurtu, y J. Genescá, 2002).

Particularmente la corrosión uniforme es observada como fluctuaciones espontáneas a baja frecuencia en la corriente y el potencial. En el caso de la corrosión localizada se distinguen transitorios anódicos y catódicos. El ruido electroquímico puede ser obtenido potencioestáticamente, galvanostáticamente, o de la medición del potencial de corrosión natural o espontáneo. Sin embargo, en todos los casos están envueltos procesos estocásticos, es decir, eventos que ocurren naturalmente de forma aleatoria en una superficie que se corroe y de forma aleatoria a través del tiempo (Dawson, 1996).

Los primeros estudios sobre ruido electroquímico fueron descritos por primera vez en 1968 por Iverson. Al mismo tiempo, Tyagai también comenzó con

## MARCO TEÓRICO

estudios de ruido electroquímico en ingeniería electroquímica. Primero fueron observadas las fluctuaciones del potencial electroquímico. Posteriormente, se observó que las fluctuaciones de la corriente también podían ser estudiadas. Y más tarde, el estudio simultáneo del ruido en potencial y el ruido en corriente optimizó los estudios posteriores (Cottis, 2001).

Todos los procesos físicos pueden ser divididos en determinísticos y no determinísticos. En el caso de los procesos determinísticos, donde los transitorios pueden ser periódicos o no, pueden ser descritos por la función de la variación del tiempo, que producen una variación sinusoidal y perturbaciones pseudo-aleatorias como las usadas en la impedancia electroquímica (Bosch, 2001).

En el caso de los procesos no determinísticos (aleatorios o estocásticos) pertenecen a la categoría general de los procesos aleatorios de baja frecuencia. Estos procesos pueden ser descritos mediante la evaluación de los datos de ruido es el análisis espectral en el cual los datos de ruido se procesan al dominio de la frecuencia creando espectros de densidad espectral, mediante la transformada de Fourier (Greisiger y Schauer, 2000).

El ruido electroquímico es una técnica que permite obtener conocimiento sobre los mecanismos de los procesos de corrosión, permitiendo identificar corrosión uniforme, generalizada, o localizada, ya sea por medio del análisis de las series de tiempo o haciendo uso de las herramientas estadísticas, para observar el comportamiento del proceso en dominio de la frecuencia (Malo *et al.*, 2002).

## MARCO TEÓRICO

Actualmente esta técnica es utilizada en el monitoreo de la corrosión, la evaluación de la corrosión localizada, la investigación de recubrimientos orgánicos, la evaluación de pigmentos orgánicos anticorrosivos y el estudio del comportamiento de los inhibidores orgánicos en soluciones ácidas (Markhali, *et al.*, 2013).

### 2.6 Estudio sobre mecanismos de inhibición de la corrosión

De acuerdo con R. Martínez *et al.*, el mecanismo de acción de los inhibidores de corrosión puede ser de tres formas:

- Por adsorción, formando una película que se adsorbe sobre la superficie metálica.
- Favoreciendo la formación de productos de corrosión de especies pasivantes
- Cambiando las características del medio, produciendo precipitados que pueden ser protectores o inactivado el componente agresivo del medio.

Las moléculas orgánicas han demostrado inhibir la corrosión por medio de fisisorción o adsorción, dando la formación de una barrea entre el metal y el medio. Estos procesos de adsorción dependen de las propiedades fisicoquímicas del grupo funcional inhibidor de la molécula como átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, anillos aromáticos principalmente (R. Martinez *et al.*, 2014).

Derivado de lo anterior, se describen en seguida las isotermas de adsorción más utilizadas en los estudios de corrosión, así como las propiedades

## MARCO TEÓRICO

fisicoquímicas de las moléculas orgánicas por medio de los cálculos químico-cuánticos.

### 2.6.1 Isotermas de adsorción

Tomando en cuenta la termodinámica de la corrosión (Ec. 1), donde la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) representa el cambio de energía libre del metal en combinación con las condiciones de su entorno. Esta  $\Delta G$  toma valores negativos cuando se lleva a cabo un proceso de oxidación por adsorción espontánea de un componente presente en el ambiente sobre la superficie del metal. Generalmente los valores de  $\Delta G$  permiten conocer dos aspectos importantes:

- Valores igual a  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  o menores ( $\Delta G$  menos negativa), se deben a la interacción electrostática entre las moléculas orgánicas cargadas y la carga de la superficie del metal (fisorción).
- Valores igual a  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  o mayores ( $\Delta G$  más negativa), indican cargas compartidas o transferidas de las moléculas orgánicas a la superficie del metal, como un enlace coordinado (quimisorción).

Por tanto, en el caso de los metales, la energía de la reacción  $\Delta G$  indica la adsorción espontánea o la interacción de las moléculas sobre la superficie (Obi-Egbedi, Obot, y Umoren, 2012) y puede escribirse como:

$$\Delta G = -RT \ln(55.5K) \quad \text{Ec. 16}$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $T$  es la temperatura, 55.5 representa la concentración molar de agua en la solución (Quartarone,

## MARCO TEÓRICO

Bonaldo, y Tortato, 2006) y  $K$  es la constante de equilibrio de proceso de adsorción y puede ser calculada mediante isothermas de adsorción.

Las isothermas de adsorción son ampliamente utilizadas como una herramienta muy importante para conocer el mecanismo de inhibición de inhibidores, donde  $\theta$  es la fracción de cobertura de la superficie calculada por la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{corr(inh)}}{V_{corr}} \quad \text{Ec.17}$$

Donde  $V_{corr}$  y  $V_{corr(inh)}$  con las velocidades de corrosión. Es necesario determinar empíricamente qué isoterma de adsorción se ajusta mejor a los datos de cobertura de la superficie usando las mediciones de la velocidad de corrosión para calcular los parámetros termodinámicos pertenecientes a la adsorción del inhibidor (Deng *et al.*, 2011).

El primer tipo de adsorción es similar al proceso de condensación, donde las moléculas presentes en un fluido presentan fuerzas de atracción sobre una superficie de un sólido. Estas fuerzas son relativamente débiles. El equilibrio entre este proceso es fácilmente alcanzado y reversible ya que la energía requerida es pequeña. La energía de activación de la adsorción física es usualmente hasta -20 kJ/mol. En el caso de las reacciones de átomos o radicales libres sobre una superficie generalmente se llevan a cabo con pequeñas energías de activación. Además, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas sobre un sustrato, en este caso una superficie metálica.

## MARCO TEÓRICO

La adsorción física disminuye conforme se aumenta la temperatura, hecho que demuestra que, en un proceso de adsorción, no existe catálisis. Esta no depende de las irregularidades de la superficie, sino que es directamente proporcional a la superficie cubierta. Sin embargo, la adsorción no se limita a la formación de una monocapa.

El segundo tipo de adsorción es la quimisorción, que consiste en fuerzas más fuertes que la adsorción física y se limita a la formación de una monocapa. En este proceso se desprende calor debido al rompimiento y la formación de enlaces. Asimismo, puede necesitar una energía de activación para que se lleve a cabo el proceso. Por tanto, solo las moléculas que posean la energía de activación necesaria son las moléculas que podrán ser quimisorbidas (J. M. Smith, 1970).

Una isoterma de adsorción es la relación existente entre la concentración del componente adsorbible y la concentración o superficie del sustrato. En condiciones de equilibrio y temperatura constante. Las isotermas de Tempkin, Freundlich y Langmuir son las más populares para la descripción de sistemas en cuanto a quimisorción y/o adsorción (Do, 1998)

El primero en proponer una teoría coherente sobre la adsorción sobre una superficie plana desde el punto de vista de la cinética, fue Langmuir en 1918. Quien propuso que existe un proceso continuo de “bombardeo” de moléculas sobre la superficie (condensación) y al mismo tiempo una desorción o evaporación de moléculas sobre la superficie, que mantiene un equilibrio de acumulación. Por tanto, el modelo de Langmuir asume lo siguiente:

### MARCO TEÓRICO

1. La superficie es homogénea y la energía de adsorción es constante en todos los sitios.
2. Átomos o moléculas son adsorbidas en sitios localizados de la superficie
3. En cada sitio se puede acomodar solamente una molécula o átomo.

Langmuir igualó la superficie a la unidad, por lo tanto, asume que  $\theta$  es la fracción de cobertura de la superficie.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Ec. 18}$$

Donde  $C$  es la concentración del adsorbato,  $\theta$  es la fracción de cobertura y  $K_{ads}$  la constante de adsorción (Benali, Selles, y Salghi, 2014; Soltani *et al.*, 2014).

La isoterma de Temkin puede ser clasificada en términos de la dependencia de la energía de adsorción y la cobertura de la superficie ( $\theta$ ), asumiendo que la energía de adsorción cae linealmente con el aumento de la cobertura de la superficie. Esta isoterma es utilizada para describir procesos de quimisorción.

$$\theta = \frac{1}{f(\ln K_{ads} + \ln C)} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde  $f$  es la interacción molecular y se encuentra relacionada con la interacción molecular en la capa de adsorción (Díaz-Cardenas *et al.*, 2017).

La isoterma de Freundlich puede ser derivada asumiendo que la energía de adsorción se relaciona logarítmicamente con la cobertura superficial, tomando en cuenta que la superficie no es uniforme y existen interacciones entre las

## MARCO TEÓRICO

moléculas adsorbidas, asimismo, la adsorción puede llevarse a cabo generando más de una capa (Krishnaveni y Ravichandran, 2014). Esta isoterma se representa con la ecuación siguiente:

$$\theta = kC^n \quad \text{Ec. 20}$$

Donde  $n$  es el valor de la pendiente de la gráfica  $\log \theta$  vs  $\log C$  (J. M. Smith, 1970).

### 2.6.2 Cálculos químico-cuánticos

Las simulaciones químico-cuánticas han sido utilizadas actualmente para la simulación de energías de superficie de las moléculas. La Teoría de Funcional de Densidad (DFT) es una de las teorías de estructura electrónica basadas en la distribución de densidad del electrón en su estado fundamental, con el que es posible calcular la energía en este mismo estado, para diferentes tipos de moléculas. En décadas pasadas, esta teoría era utilizada para el estudio químico-cuántico de sólidos. Sin embargo, en la actualidad es utilizada de una manera más extensa en química.

Las bases de DFT comienzan asumiendo lo que enunció Hohenberg y Kohn: La especificación de la densidad en el estado fundamental  $n(r)$  determina el potencial externo  $V(r)$ , únicamente si se adiciona una constante.

Sin embargo, pensando en un sistema con  $N$  cantidad de partículas o átomos en estado fundamental, la función de onda, la polarización eléctrica, la energía de excitación las fuerzas constantes vibracionales y las superficies de energía potencial para las reacciones químicas, se puede derivar que para un potencial  $V(r)$  dado, es posible definir la energía funcional de  $n(r)$ .



### MARCO TEÓRICO

$$E_{v(r)}[n(r)] > E_{v(r)}[n_0(r)] = E \quad \text{Ec. 21}$$

Donde  $n_0(r)$  y  $E$  son la densidad y la energía en estado fundamental (Kohn, Becke, y Parr, 1996).

Sin embargo, existen varios funcionales para la simulación del funcional de densidad, con el objetivo de llegar a mayor exactitud en el cálculo. Por lo que en la producción de funcionales existen dos criterios que se pueden resumir en (Argaman y Makov, 1998; Harrison, 2003):

- a) Adoptar una forma funcional apropiada e introducir los parámetros que se determinarán por referencia a datos experimentales o datos de cálculo explícitamente correlacionado.
- b) Utilizar las propiedades exactas del funcional para determinar tanto la estructura como los parámetros en su forma funcional.

Pese a que en la década de los 70's el método de DFT solo era exacto para moléculas con no más de 10 átomos (Kohn *et al.*, 1996), en la actualidad los sistemas computacionales han permitido generalizar este método favoreciendo su aplicación para el estudio de estructuras electrónicas, no sólo de átomos, sino también de moléculas y sólidos. En el caso de la química esta teoría es utilizada para predecir propiedades como frecuencias vibracionales, energías de atomización, energías de ionización, propiedades eléctricas y magnéticas, mecanismos de reacción, entre otras (Argaman y Makov, 1998).

Los conceptos básicos de esta teoría son los siguientes:

### MARCO TEÓRICO

- HOMO: Orbital molecular más alto ocupado, por sus siglas en inglés (Highest Occupied Molecular Orbital), es decir, el último orbital que se encuentra doblemente ocupado, donde se encuentra el par de electrones que se pueden ceder más fácilmente.
- LUMO: Orbital molecular más bajo vacío, por sus siglas en inglés (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), es decir, el orbital vacío que se encuentra con menor energía, es el lugar donde más fácilmente se puede aceptar un par de electrones.

En la figura 6 se muestra un ejemplo de un diagrama molecular del CO adsorbido sobre platino, donde se muestra la quimisorción por medio del enlace de monóxido de carbono (CO) que dona el par de electrones del HOMO  $5\sigma$ ; que, a su vez, la superficie metálica de platino dona por medio de transferencia de carga al orbital LUMO  $2\pi^*$  del CO (Spencer, N. D., y Moore, 2019).

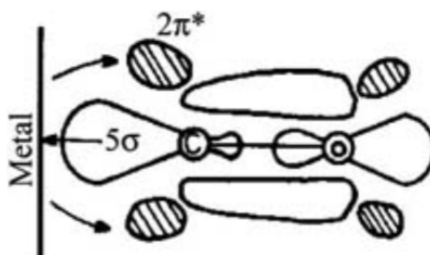


Figura 6. Diagrama esquemático de la quimisorción de CO sobre una superficie de platino. Evidencia experimental sustenta que el HOMO  $5\sigma$  del CO dona carga a la superficie de platino que este a su vez, le dona carga en el orbital LUMO  $2\pi$ . Tomado de: N. D. Spencer

- Momento dipolar ( $\mu$ ): describe la polaridad de la molécula, es decir, es la media de la polaridad de un enlace covalente polar. Por tanto, el

### MARCO TEÓRICO

momento dipolar total representa la polaridad total de la molécula, producto de la suma de los vectores individuales.

- Energía: la energía total calculada representa la energía interna la energía potencial, y cinética de la molécula. El valor mínimo de esta energía representa el estado fundamental de la molécula en cuestión (Gece, 2008).
- Suavidad química ( $\sigma$ ): describe la capacidad de un átomo o grupo de átomos para recibir electrones. La suavidad química ( $\sigma$ ), se obtiene de la ecuación siguiente:

$$\sigma = 1/\eta = -2 (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad \text{Ec. 22}$$

- Dureza química ( $\eta$ ): consiste en la magnitud de la resistencia de un átomo a una transferencia de carga (Issa, Awad, y Atlam, 2008; Ramaganthan et al., 2015). Este parámetro es calculado mediante la ecuación:

$$\eta = -1/2(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad \text{Ec. 23}$$

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.7. Hipótesis

Si los flavonoides, alcaloides y las chalconas (precursores de flavonoides) tienen propiedades antioxidantes y quelantes a través de las cuales son capaces de regular reacciones de tipo oxido-reducción en ambientes *in vitro*; podrían disminuir la velocidad de las reacciones de corrosión de metales como el acero dulce y cobre, que se producen en medios ácidos a nivel laboratorio.

### 2.8. Objetivos

Objetivo general:

Analizar la eficiencia y capacidad de inhibición de compuestos naturales y sintetizados sobre acero dulce y cobre en medio ácido, así como la ecotoxicidad de los compuestos sintetizados que presenten propiedades inhibitorias

Objetivos específicos:

- Establecer la eficiencia de la inhibición de la corrosión del flavonoide precursor sobre acero y cobre a través de técnicas electroquímicas en ausencia y presencia de oxígeno.
- Sintetizar químicamente compuestos derivados de flavonoide y tipo chalcona.
- Evaluar la capacidad inhibitoria de la corrosión de los derivados a través de técnicas electroquímicas.
- Proponer el mecanismo de inhibición de la corrosión para los compuestos con eficiencia óptima.
- Evaluación eco-tóxica del o los derivados sintetizados con actividad inhibitoria.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3. Metodología experimental

La figura 7 muestra de forma general la metodología para el desarrollo de los objetivos de este proyecto de investigación doctoral. Donde una vez definidos los metabolitos secundarios de interés, se parte al estudio de éstos como inhibidores de la corrosión ecológicos y, por otro lado, el diseño de los derivados, tomando en cuenta los metales a evaluar, acero y cobre.

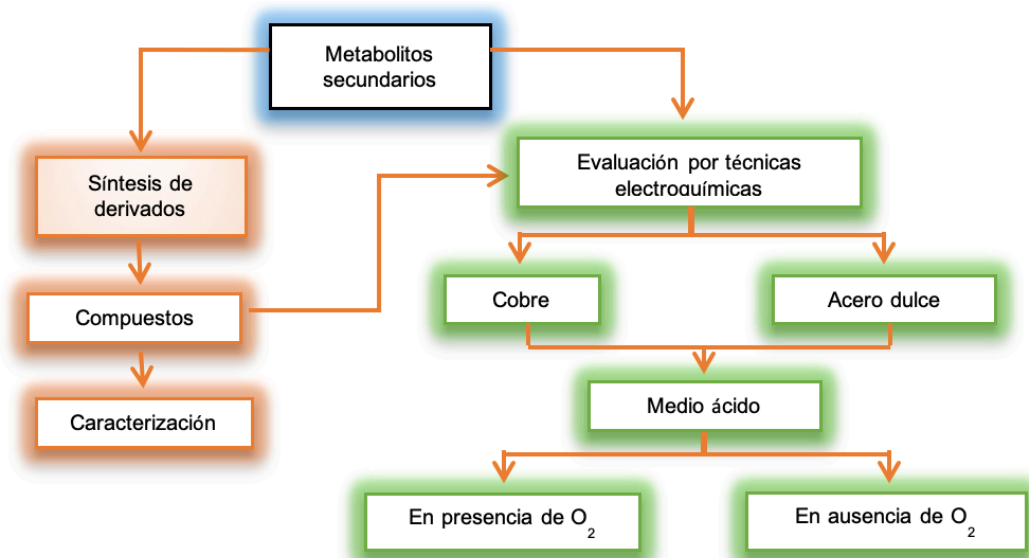


Figura 7. Representación gráfica de la metodología para el desarrollo del proyecto.

A continuación, se describen los detalles experimentales de las diferentes técnicas empleadas en el trabajo de laboratorio.

#### 3.1 Electrodo de trabajo

Se utilizaron probetas cilíndricas de 3 cm de longitud, las cuales se ranuraron en uno de sus extremos para colocar un cable de cobre de 15 cm. A

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

continuación, se recubrió el área cilíndrica de estas con un barniz comercial y se dejaron secar. Finalmente, las probetas fueron encapsuladas con resina epóxica comercial dejando expuesta la superficie de la base de la probeta, denominada superficie de trabajo ( $0.28 \text{ cm}^2$ ).

La superficie de trabajo se pulió con papel lija grado 120, 240, 320 y 600, se lavó con agua destilada y posteriormente se secó.

El procedimiento anterior fue empleado para fabricar electrodos de trabajo de acero 1018 y de cobre.

### 3.2 Preparación del electrolito

La solución de la celda fue de 100 mL de agua destilada con 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Donde las concentraciones empleadas para cada uno de los inhibidores sintetizados (A2, A3) fueron de: 0, 5, 10, 50, 100, 300 ppm a temperatura ambiente.

En el caso de las pruebas en presencia de los inhibidores naturales (Boldina Crisina y Naringenina) las concentraciones utilizadas fueron: 0, 20, 50 100, 300 ppm.

### 3.3 Pruebas electroquímicas

Todos los experimentos fueron realizados con la ayuda de un potenciostato/galvanostato marca ACM instruments AutoZRA, con software V2-AZRA (Figura 8). Un electrodo de referencia saturado de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de grafito. Antes de cada ensayo se dejó alcanzar el estado estable a potencial libre durante 15 min. Todos los experimentos fueron repetidos por triplicado.

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

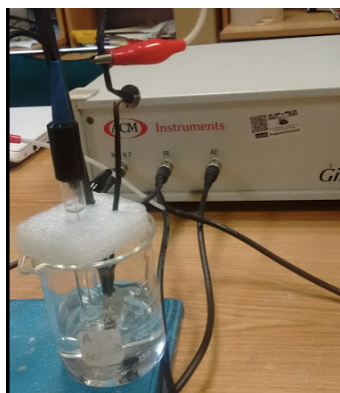


Figura 8. Celda electroquímica empleada para las pruebas electroquímicas en condiciones abiertas.

Los ensayos realizados en condiciones de-aireadas se realizaron de acuerdo con el procedimiento anterior. Sin embargo, estos ensayos se efectuaron en una celda herméticamente cerrada, donde antes de sumergir cada espécimen al electrolito, la solución fue de-aireada burbujando  $N_2$  durante una hora. Durante las lecturas en el equipo, la celda se mantuvo hermética, tal como se muestra en la figura 9.

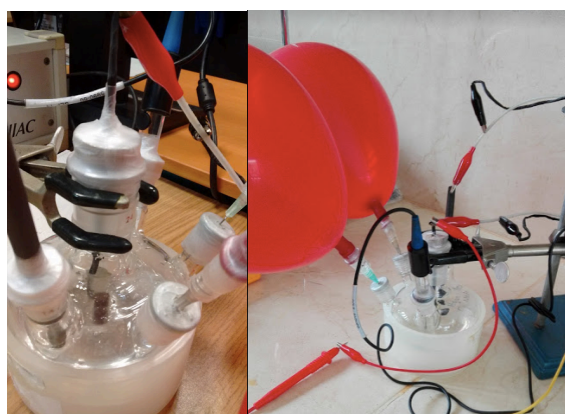


Figura 9. Celda electroquímica herméticamente cerrada y purgada con  $N_2$  empleada para la lectura de las pruebas de-aireadas.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las mediciones para las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se llevaron a cabo aplicando una amplitud de la señal de 20 mV y un intervalo de frecuencia de 20 KHz a 0.05 Hz. Los parámetros electroquímicos fueron calculados mediante la simulación de circuitos eléctricos en el software Zview.

### 3.3.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica

Los ensayos de las pruebas de curvas de polarización potenciodinámica se realizaron en un de -1000 a +1000 mV, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Los valores de la corriente de corrosión fueron calculados por la extrapolación de las pendientes de Tafel.

### 3.3.3 Ruido Electroquímico

Las mediciones de ruido electroquímico en potencial y en corriente se obtuvieron usando dos electrodos de trabajo idénticos, de los cuales se tomó una lectura cada minuto durante 24 horas (1440 minutos).

Para las pruebas potencioestáticas para acero en presencia de Crisina, el electrodo de trabajo fue polarizado a +20mV, +216 mV y +500 mV, en una celda de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a concentraciones de 50, 300 y 500 ppm, con agitación a 100 rpm, tomando una lectura de corriente cada 60 segundos durante 24 horas (1440 minutos).

Para el tratamiento de los datos de ruido electroquímico, se removió la tendencia con el método RMS (Root Mean Square, por sus siglas en inglés).



## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.4 Preparación de las capas pasivas

En el caso de las capas pasivas para el acero, la concentración de inhibidor se seleccionó tomando como referencia las curvas de polarización potenciodinámica, donde se observó que la concentración mínima estándar donde la mayoría de los inhibidores presentaron disminución de la densidad de corriente en la zona de pasivación fue 100 ppm. Una vez seleccionada la concentración, se polarizó el electrodo de trabajo a +500 mV durante dos horas en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, en presencia de 100 ppm de inhibidor con agitación. Posteriormente el electrodo de trabajo se retiró de la solución y se lavó con agua destilada y se dejó secar durante un día. Una vez obtenida la capa pasiva, las lecturas de ruido electroquímico en potencial y corriente, se obtuvieron por medio de la inmersión del electrodo de trabajo con la capa pasiva en una solución de 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En la figura 10 se muestra el proceso de obtención de las capas pasivas para el electrodo de trabajo de acero .

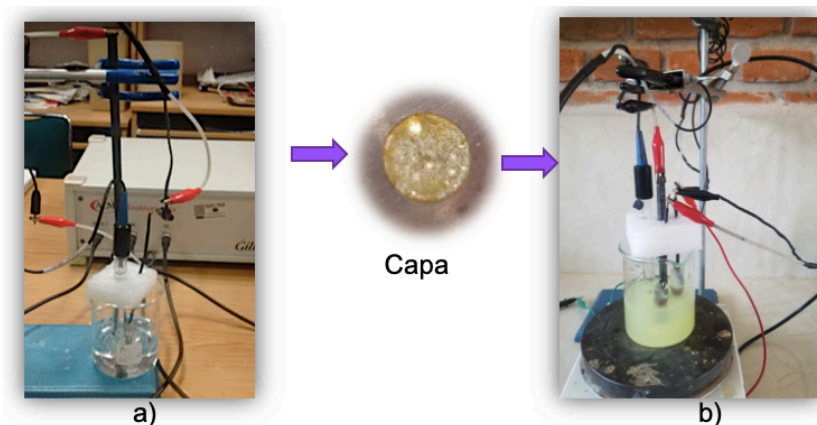


Figura 10. Obtención de las capas pasivas por medio de a) la polarización del electrodo de trabajo en presencia del inhibidor, posteriormente b) lectura de ruido electroquímico de la capa pasiva en medio ácido durante 24h.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.5 Obtención de los inhibidores.

Los metabolitos naturales Boldina (BL), Crisina (CR) y Naringenina (NG) que se representan en la figura 11, se compraron en Sigma Aldrich con pureza grado reactivo.

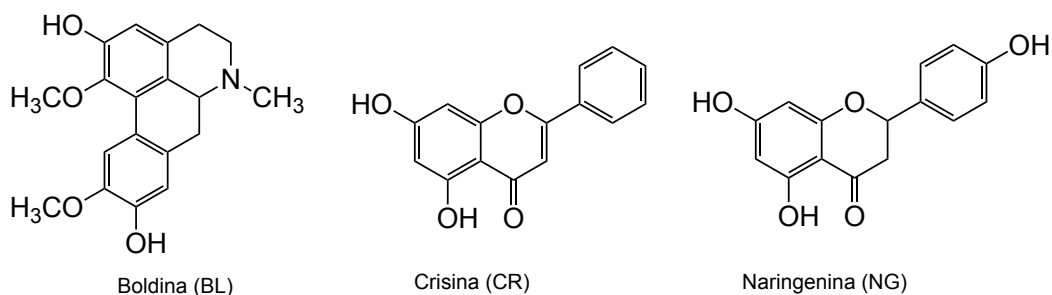


Figura 11. Estructuras de los compuestos orgánicos naturales

Los derivados (E)-N-(2-(3-(tiofen-2-il)acriloil)fenil)acetamida (A1), (E)-1-(4-fluorofenil)-3-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona (A2), (E)-1-(4-fluorofenil)-3-(tiofen-2-il)prop-2-en-1-ona (A3), 2-(tiofen-2-il)quinolin-4(1H)-ona (B1) y 2-(4-fluorofenil)-4H-cromen-4-ona (B2), fueron sintetizados en el laboratorio, los resultados de la síntesis se mencionan en la sección 4.1.

## RESULTADOS

### 4. Resultados

#### 4.1 Síntesis de inhibidores

Diversos autores coinciden que los inhibidores de la corrosión que han presentado mejores eficiencias contienen en su estructura química átomos como oxígeno, nitrógeno y azufre en diversos grupos funcionales; así como dobles enlaces que pueden ser conjugados o bien, en anillos aromáticos (Ayyannan, Karthikeyan, Vivekananthan, Gopiraman, & Rathinavelu, 2013; Deng et al., 2011; Leçe, Emregül, & Atakol, 2008; F. Zhang et al., 2012).

Tomando en cuenta que las chalconas y los flavonoides, que son compuestos de origen natural, presentan características químicas como las anteriores, actualmente tiene una valoración significativa para su aplicación en el área de la ingeniería.

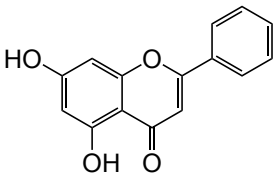
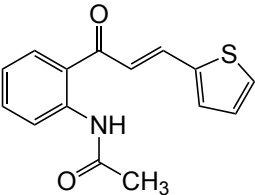
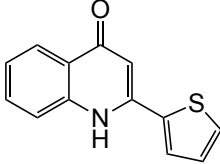
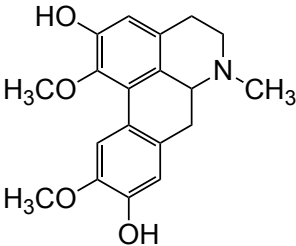
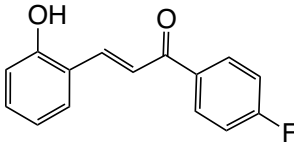
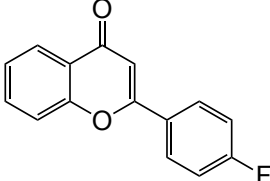
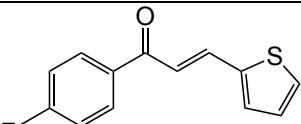
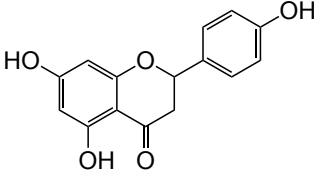
Por lo anterior, es que la síntesis orgánica ha centrado esfuerzos en desarrollar estrategias efectivas para la síntesis de compuestos bioactivos de este tipo (Nammalwar y Bunce, 2014).

En esta sección se presentan los resultados de la síntesis de las chalconas y de los derivados tipo chalcona y flavonoide, que fueron propuestos para evaluar su eficiencia como inhibidores de la corrosión.

La tabla 5 muestran las estructuras químicas de todos los compuestos: los naturales (Boldina y Crisina) y los compuestos químicos sintéticos.

RESULTADOS

Tabla 5. Compuestos seleccionados para su síntesis

Metabolito secundario	Chalcona/derivado de chalcona	Derivado de flavonoide
 <p>Crisina</p>	 <p>(E)-N-(2-(3-(tiofen-2-il)acriloil)fenil)acetamida <b>(Derivado A1)*</b></p>	 <p>(E)-N-(2-(3-(tiofen-2-il)acriloil)fenil)acetamida <b>(Derivado B1)*</b></p>
 <p>Boldina</p>	 <p>(E)-1-(4-fluorofenil)-3-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona <b>(Derivado A2)*</b></p>	 <p>2-(4-fluorofenil)-4H-cromen-4-ona <b>(Derivado B2)*</b></p>
	 <p>(E)-1-(4-fluorofenil)-3-(tiofen-2-il)prop-2-en-1-ona <b>(Derivado A3)*</b></p>	 <p>Naringenina <b>(Derivado B3)</b></p>

\* Los detalles de la síntesis se describen en el Anexo 1.

Los derivados A1 y A2 corresponden a análogos de chalcona donde uno de sus anillos aromáticos fue sustituido por un anillo de tiofeno, en el derivado A1 en el anillo aromático se adicionó un átomo de nitrógeno en funcionalidad de amida; y el derivado A3 incluye un átomo de flúor en posición *para* en su anillo de benceno. El derivado A2 corresponde también a una chalcona y presenta en su estructura un grupo funcional OH en uno de sus anillos aromáticos y en

## RESULTADOS

otro de sus anillos, posee un átomo perteneciente al grupo de los halógenos, particularmente flúor.

El derivado B1 es un análogo de flavonoide, B2 es de tipo flavonoide y finalmente, el derivado B3 es un flavonoide reportado presente en la naturaleza, conocido como Naringenina (Pérez-Ramírez, González-Dávalos, Mora, Gallegos-Corona, y Reynoso-Camacho, 2017). Por consiguiente, no fue necesario sintetizar este derivado (ver sección 2.3.1). Los detalles de la síntesis se pueden ver en el anexo 1.

### 4.1.1 Derivado A1

El compuesto A1 fue obtenido mediante la síntesis reportada en 2013 por Dhiman y colaboradores, con un rendimiento máximo de 25%. La caracterización de A1 se realizó como lo sugieren Dhiman y colaboradores enfocándose en las constantes de acoplamiento ( $J$ ) propios del doble enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado (Figura 12) que demuestra el acoplamiento de los reactivos. En la tabla 6 se muestran la señal característica reportada de la caracterización de este compuesto.

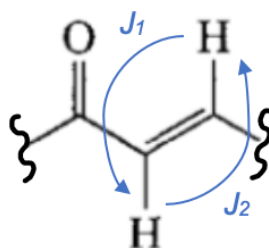


Figura 12. Representación de las constantes de acoplamiento  $J$  del doble enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado característico de los derivados A1, A2 y A3.

## RESULTADOS

Tabla 6. Constantes de acoplamiento de RMN de H<sup>1</sup> que corroboran la formación de un doblete de un doble enlace de una adición 1,4 al carbonilo

Constantes de acoplamiento reportadas	Constantes de acoplamiento obtenidas
J = 15.50 - 15.60 hz (G. Singh et al., 2012)	7.94 (d, J=15.1 Hz, 2H) 7.36 (d, J=15.2 Hz, 2H)

### 4.1.2 Derivado A2

El método para la obtención de la chalcona A2 con mejor rendimiento (62%) fue obtenido una vez que se consideró el mecanismo de la reacción aldólica (Grossman, 2003) en presencia de dos carbonilos enolizables (ver anexo 1). El sólido amarillo obtenido fue caracterizado por RMN H<sup>1</sup>, en la tabla 7 se muestran las señales y las constantes de acoplamiento obtenidas corroboradas con lo reportado en la literatura.

Tabla 7. Señales de RMN de H<sup>1</sup> que corroboran la obtención del compuesto A2, comparadas con lo reportado.

Señales reportadas	Señales obtenidas
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	RMN <sup>1</sup> H (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )
δ 10.36 (s, 1H),	δ 8.29 (s, 1H),
8.26–8.21 (m, 2H),	8.18 (d, J=15.8 Hz, 1H),
8.15 (d, J=15.8 Hz, 1H),	8.07–8.03 (m, 2H)
7.93–7.88 (m, 2H),	7.70 (d, J=15.8Hz, 1H),
7.43–7.30 (m, 3H),	7.28 – 7.23 (m, 2H),
7.01–6.90 (m, 2H)	6.99 – 6.91 (m, 4H).
(Yin et al., 2012)	

## RESULTADOS

### 4.1.3 Derivado A3

El rendimiento máximo de la reacción para la síntesis del derivado A3 como producto único de reacción fue de 98% en un tiempo de 40 minutos. Las señales de RMN  $^1\text{H}$  que corroboran la obtención de este derivado se enlistan en la tabla 8.

Tabla 8. Señales de RMN de  $\text{H}^1$  que corroboran la obtención del compuesto A3, comparadas con lo reportado

Señales reportadas	Señales obtenidas
RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ 8.03–8.08 (dd, $J=8.4$ Hz, 2H),	$\delta$ 8.03 (dd, $J = 8.8, 5.4$ Hz, 2H),
7.94 (d, $J= 5.6$ Hz, 1H),	7.94 (d, $J =15.3$ Hz, 1H),
7.43 (d, $J=4.8$ Hz, 1H),	7.42 (d, $J =5.1$ Hz, 1H),
7.37 (d, $J=3.0$ Hz, 1H),	7.36 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H),
7.29 (d, $J=15.6$ Hz, 1H),	7.29 (d, $J= 15.3$ Hz, 1H),
7.15–7.21 (dd, $J=8.4$ Hz, 2H),	7.19 – 7.4 (m, 2H),
7.11 (t, $J=4.2$ Hz, 1H)	7.19 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz, 1H).
(Zheng, Jiang, Chen, Ye, & Piao, 2011)	

### 4.1.4 Derivado B2

El derivado B2 se sintetizó utilizando el compuesto A2 como materia prima. La obtención del producto se muestra por medio de la comparación de la señal que corrobora la presencia del heterociclo formado (singulete en 6.7 ppm) y las constantes de acoplamiento RMN de protón propias del compuesto B2 se muestran en la tabla 9.

## RESULTADOS

Tabla 9. Constantes de acoplamiento y señal singulete de RMN de H<sup>1</sup> que corroboran la obtención del compuesto B2, comparadas con lo reportado.

Señales reportadas	Señales obtenidas
NMR (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz)	NMR <sup>1</sup> H (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )
δ: 8.26 (dd, <i>J</i> =1.7, 8.1 Hz, 1H),	δ 8.24 (dd, <i>J</i> = 1.2, 7.9 Hz, 1H),
7.85 (d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 1H),	7.86 (d, <i>J</i> =3.6 Hz. 1H),
7.45, (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H),	7.43 (t, <i>J</i> =7.5 HZ, 1H),
6.79 (s, 1H)	6.76 (s, 1H)
(Sashidhara, Kumar, & Kumar, 2012)	

### Sumario

- Se realizó la síntesis de los compuestos A1, A2, A3 y B2.
- Se obtuvo el compuesto A1 con un rendimiento máximo del 23%, además, el costo de las materias primas fue muy elevado, por lo que no se consideró viable para su estudio como inhibidor de la corrosión.
- Se logró optimizar la reacción para la síntesis de compuesto A2 de acuerdo con los pasos del mecanismo de reacción resultado como mejor base el KOH. El mejor rendimiento de la síntesis de A2 fue de 62 %. Se obtuvieron en total 1.048 g del compuesto A2 puro. Este derivado A2 fue seleccionado para su estudio como inhibidor de la corrosión por ser un compuesto de fácil obtención y de bajo costo.
- La síntesis del compuesto A3 permitió rendimientos de hasta 95% del compuesto puro, en un tiempo de 40 minutos. En total se sintetizaron 2.913 g del derivado A3 para las pruebas electroquímicas.



## RESULTADOS

- Se realizó la síntesis preliminar del compuesto B1. En el caso del derivado B2 se logró observar la formación del heterociclo por medio de RMN de  $^1\text{H}$ . El catalizador óptimo para la síntesis de B2 fue el cloruro de estaño. El disolvente y la temperatura óptimos para la síntesis de B2 fue Tolueno a 100 °C. Debido a la complicada identificación del compuesto B2 que dificulta su purificación exigiendo mayor inversión en tiempo y consumibles para su obtención como producto puro, se descartó este compuesto para las pruebas como inhibidor de la corrosión, ya que no se consideró viable por los tratamientos de purificación posteriores a la síntesis.

Una vez obtenidos los derivados, se seleccionaron las chalconas que mostraron síntesis más sencillas y de bajo costo, así como los mejores rendimientos y pureza, las chalconas A2 ((*E*)-1-(4-fluorofenil)-3-(2-hidroxifenil)prop-2-en-1-ona) y A3 ((*E*)-1-(4-fluorofenil)-3-(tiofen-2-il)prop-2-en-1-ona). Por tanto, estas chalconas fueron los derivados elegidos para su estudio como inhibidores de la corrosión para cobre y acero en medio ácido, además del derivado de flavonoide Naringenina que está disponible comercialmente.

## RESULTADOS

### 4.2 Pruebas electroquímicas para cobre en medio ácido

En esta sección se presentan los resultados y la discusión de las pruebas electroquímicas utilizadas sobre el estudio de los metabolitos secundarios naturales Boldina (BL) y Crisina (CR), en comparación con el efecto de la corrosión en presencia de los derivados seleccionados por sus rendimiento y pureza (A2 y A3), así como el flavonoide naringenina, derivado de flavonoide que se obtuvo comercialmente. Los resultados de las pruebas que se muestran en esta sección se realizaron en medio ácido a temperatura ambiente.

#### 4.2.1 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIE) para cobre

En las figuras 13 a 17, se muestran los gráficos de Nyquist y Bode de la EIE de los cinco sistemas (en presencia de Boldina, Crisina, Naringenina, A2 y A3) a temperatura ambiente en condiciones de atmósfera abierta para el cobre en medio ácido.

En el caso de 0 ppm, se observa en la región de alta frecuencia un semicírculo deprimido atribuido a la disolución del cobre (Mendonça *et al.*, 2017). Además, en la región de baja frecuencia, presenta una impedancia de Warburg, (llamada así en honor a su autor), que indica un proceso de corrosión controlado por difusión. Este proceso consiste en el transporte por difusión de una especie electro-activa a la superficie del metal (MacDonald, 2006; Ravari, Dadgarinezhad, y Shekhshoaei, 2009) o viceversa.

D. M. Amin y K. Khaled afirman que cuando se trata de un proceso de difusión puro, éste puede llevarse a cabo por la reducción de oxígeno disuelto en la solución. Por consiguiente, esta difusión puede controlar generalmente la

## RESULTADOS

velocidad de la reacción de corrosión (Amin y Khaled, 2010). Además de la difusión de cobre a 0 ppm, este fenómeno es observado también a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist en presencia de los inhibidores.

En las pruebas de impedancia de cobre en ausencia de inhibidor, así como cobre en presencia de 20 ppm de Boldina (Figura 13a), 20 ppm de Crisina (Figura 14a) y también en las diferentes concentraciones de Naringenina (Figura 15a) y A3 (Figura 16a), se distinguen dos constantes de tiempo corroboradas en las pendientes de los diagramas de Bode y los dos semicírculos presentes en los diagramas de Nyquist (figuras 13b, 14b, 15b y 16b). La primera constante de tiempo se atribuye a la disolución del cobre, proceso rápido que se observa en la región de alta frecuencia; y la segunda constante de tiempo es representada por un semicírculo en la región de baja frecuencia, proceso lento posiblemente ocasionado por el transporte de masa mediante la difusión de oxígeno disuelto en el electrolito sobre la superficie del cobre.

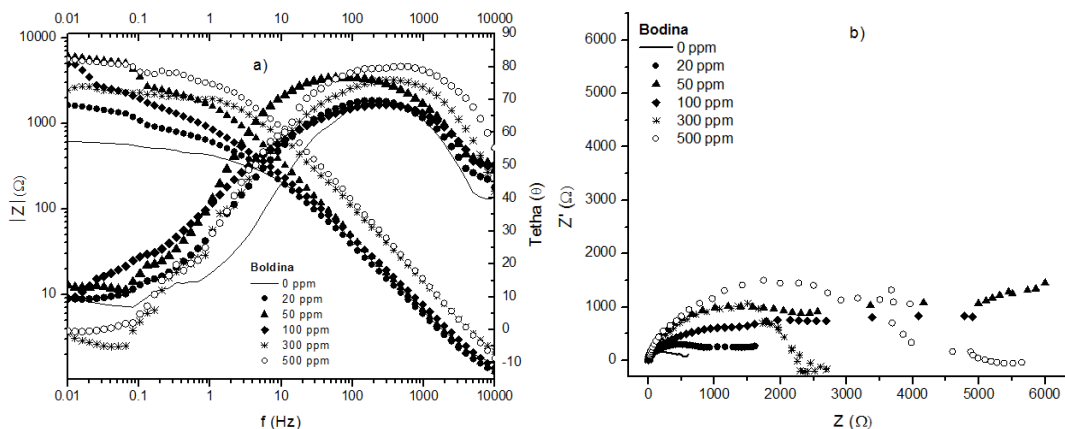


Figura 13. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en atmósfera abierta.

RESULTADOS

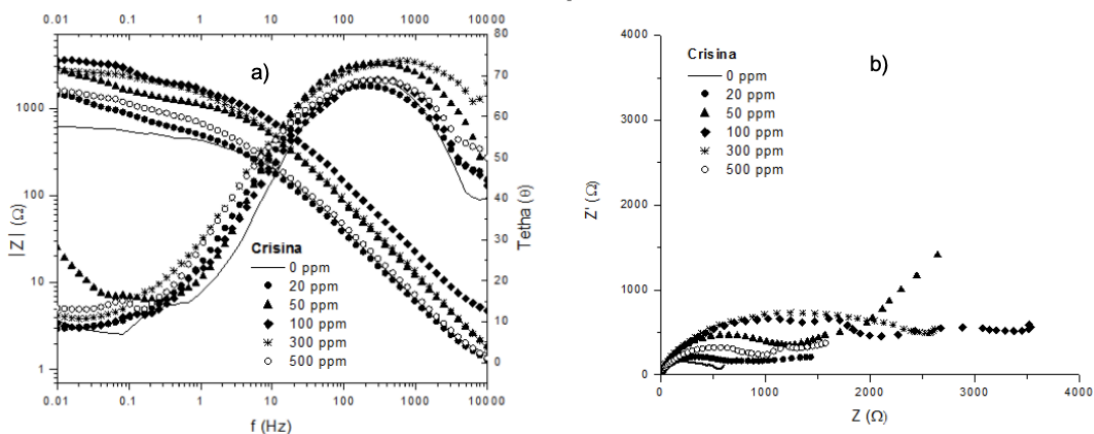


Figura 14. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $H_2SO_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en atmósfera abierta.

Por otro lado, en los diagramas de Nyquist y Bode del cobre en presencia de concentraciones altas de Boldina y Crisina, se observa en la región de baja frecuencia una tercer constante de tiempo, que puede estar relacionada con la adsorción del inhibidor. Conforme aumenta la concentración de Boldina (300 ppm y 500 ppm), se favorece el comportamiento capacitivo disminuyendo la difusión de oxígeno disuelto.

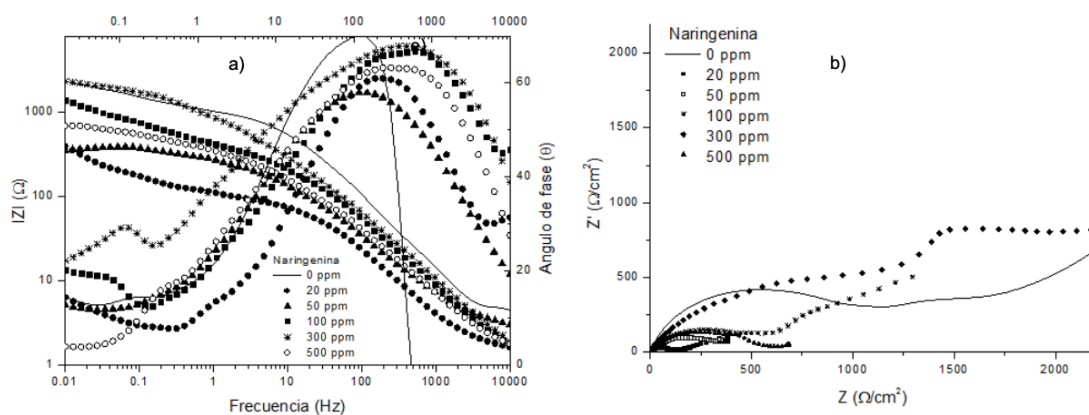


Figura 15. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $H_2SO_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en atmósfera abierta.

## RESULTADOS

De igual forma, el fenómeno causado por una tercer constante de tiempo en bajas frecuencias posiblemente por la adsorción del inhibidor sobre la superficie, es observado en el sistema con diferentes concentraciones del derivado A2 y en presencia de 50 y 100 ppm de A3 (Figuras 16 y 17).

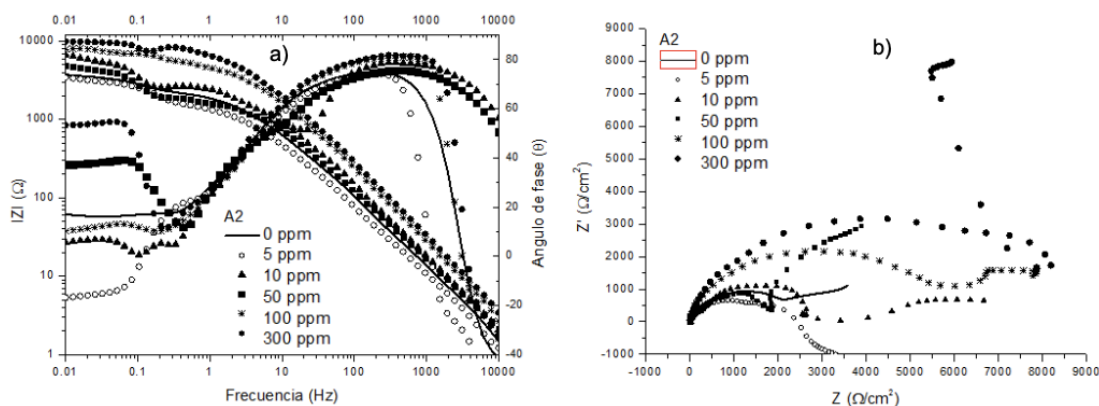


Figura 16. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de A2 en atmósfera abierta.

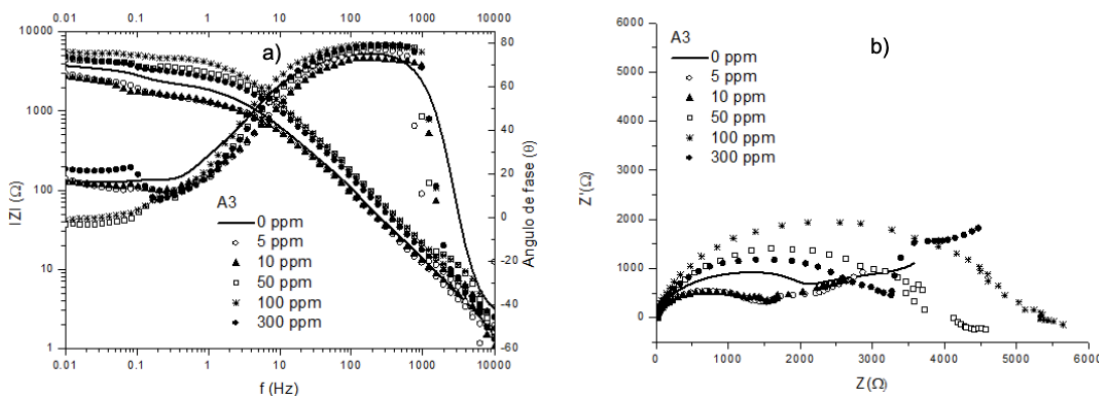


Figura 17. Diagramas de a) Bode y b) Nyquist de las pruebas de EIE para el cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera abierta.

Las curvas con la menor concentración (20 ppm) para Boldina, Crisina, y las diferentes concentraciones de Naringenina y A3 se ajustan al mismo circuito equivalente que el blanco (Figura 18). Donde  $R_s$  es la resistencia a la solución,  $R_{ct}$  representa la resistencia a la transferencia de carga,  $W$  representa la

## RESULTADOS

impedancia difusional de Warburg y CPE es el elemento de fase constante relacionado con la capacitancia de la doble capa.

El CPE es empleado para compensar la desviación de los datos experimentales debido a la rugosidad del metal o debido a heterogeneidades de la superficie (Mendonça *et al.*, 2017), comparado con el comportamiento de un capacitor ideal de un electrodo con una superficie homogénea (Jorcin, Orazem, Pébère, y Tribollet, 2006).

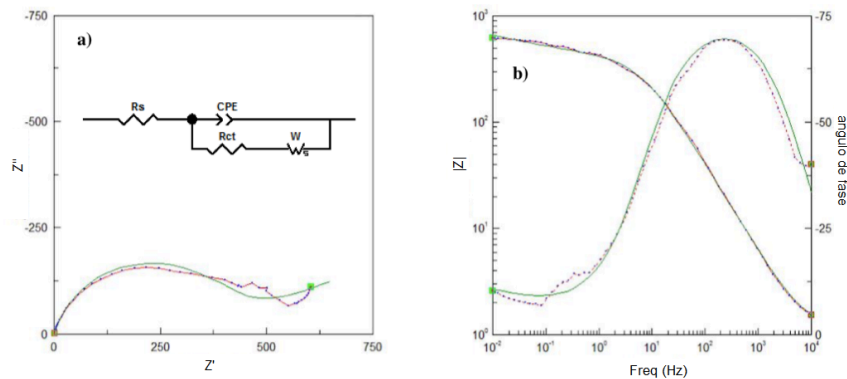


Figura 18. Ejemplo de ajuste del circuito eléctrico equivalente utilizado para los datos experimentales de EIE para el cobre en medio ácido a 0 ppm.

Por otro lado, el circuito equivalente constituido por tres constantes de tiempo se observa en la figura 19, donde  $R_s$ ,  $R_{ct}$ , CPE expresan los mismos elementos que el circuito de la figura 18. Adicionalmente, el parámetro  $R_{inh}$  representa la resistencia de la doble capa formada por el inhibidor,  $CPE_{inh}$  es el elemento de fase constante ajustado para representar la capacitancia de la doble capa adsorbida del inhibidor, y  $W$  es el componente de Warburg relacionado con el proceso de difusión.

Las EIE del cobre en presencia de Boldina y Crisina (50, 100, 300 y 500 ppm) y todas las concentraciones de A2 muestran, tres constantes de tiempo,

## RESULTADOS

ajustándose al circuito equivalente de la figura 19, donde se muestra como ejemplo el ajuste para cobre en presencia de 50 ppm del derivado A2.

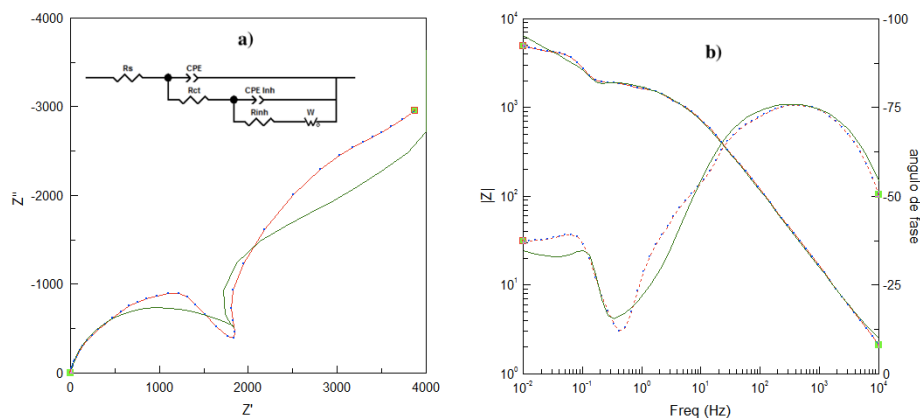


Figura 19. Ejemplo de ajuste del circuito eléctrico equivalente utilizado para los datos experimentales de EIE para el cobre en medio ácido en presencia de 50 ppm de A2

Las tablas 10 a 14 muestran los parámetros electroquímicos calculados a partir del ajuste de circuitos equivalentes. Las mejores eficiencias para esta técnica se obtuvieron en presencia de 50 ppm de Boldina con 81% (tabla 10) y 300 ppm de A2 con 86% (tabla 13).

Cabe señalar que el componente de difusión  $W$  es causado por el gradiente de concentración y migración de iones debido a la fuerza del campo magnético. Por tanto, cuando dicha migración es obstaculizada por ejemplo, por las moléculas del medio, el valor de  $W$  aumenta sus valores y el proceso de difusión se vuelve muy lento. No obstante, si la impedancia se vuelve dominada por el componente difusional, toma forma de semicírculo, manifestando así la libre difusión de especies electro-activas que se lleva a cabo a la superficie del electrodo (Macdonald, 1992).

## RESULTADOS

En presencia de boldina, se ve claramente una dependencia entre la concentración y la difusión, ya que conforme aumenta la concentración de 50 ppm a 500 ppm, la resistencia del coeficiente de difusión  $W$  también aumenta. Dicha dependencia puede ser causada por que la migración de iones de la difusión es obstaculizada por las moléculas de boldina adsorbidas en la superficie de cobre.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.

Boldina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{inh}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^n$ )	$n_{inh}$	$R_{inh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	%E
0	1.2	81.5	0.87	0.488	-	-	-	823.5	-
20	0.1	164.6	0.79	0.845	-	-	-	699.3	42
50	0.8	78.4	0.87	2.577	2651.4	0.54	2798	0.4	81
100	0.5	167.0	0.78	1.802	582.0	0.12	$7.42\text{E}^{-07}$	6.1	73
300	1.3	35.6	0.87	2.258	3560.0	0.42	$1.26\text{E}^{-08}$	147.4	78
500	1.0	17.0	0.94	1.762	40.7	0.85	1769	1508.0	72

En los parámetros electroquímicos correspondientes a los ensayos con crisina (tabla 11), se observó que la  $R_{inh}$  incrementó su valor conforme aumentó la concentración hasta 300 ppm. Además el CPE disminuyó de acuerdo con el aumento de la eficiencia. Los valores de  $n$  se mantuvieron similares al blanco.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Crisina

Crisina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{inh}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^n$ )	$n_{inh}$	$R_{inh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	%E
0	1.2	81.5	0.87	0.488	-	-	-	823.5	-
20	0.7	186.9	0.78	0.656	-	-	-	640.0	25
50	1.1	44.3	0.87	0.963	1485.6	0.51	4249	24.2	49
100	2.9	31.8	0.83	1.353	861.3	0.26	10049	11.6	64
300	0.4	44.3	0.85	1.320	968.0	0.20	2428	24651	63
500	1.1	70.8	0.87	0.038	1600.0	0.16	2008	14.0	-



## RESULTADOS

Para el cobre en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Naringenina en la tabla 12 se observan los resultados de los parámetros electroquímicos, donde se muestra que los valores más bajos de  $n$  fueron obtenidos en presencia de este compuesto debido a que la rugosidad de la superficie, posiblemente porque Naringenina favoreció la disolución de la superficie de cobre en medio ácido, favoreciendo la difusión de iones, por lo que los valores de  $W$  en presencia de las diferentes concentraciones de Naringenina fueron menores en comparación con el blanco. Los valores de CPE para este compuesto fueron mayores que el blanco, posiblemente por la ausencia de adsorción del flavonoide sobre el metal.

Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina.

Naringenina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	%E
0	13.0	54.8	0.86	1.164	1974.0	-
20	1.4	206.0	0.82	0.090	277.0	-
50	2.4	229.0	0.72	0.0316	143.8	-
100	0.7	6158.0	0.72	0.0316	81.7	-
300	1.1	120.0	0.78	1.172	976.4	1
500	1.0	215	0.75	0.408	228.6	-

De acuerdo con el aumento de concentración de A2, la impedancia se vuelve dominada por el elemento difusional ya que en general  $W$  disminuyó sus valores de resistencia. Además, la  $R_{inh}$  aumentó de acuerdo con el aumento de la eficiencia.

## RESULTADOS

Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones del derivado de chalcona A2.

A2 (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{inh}$ ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n_{inh}$	$R_{inh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	%E
0	13.9	43.4	0.85	0.917	-	-	-	51.6	0
5	7.1	33.3	0.96	0.874	331.4	0.68	1475	3305.0	-
10	0.7	25.4	0.88	2.577	5133.0	0.96	2854	6667.0	64
50	1.1	30.0	0.88	1.495	684.6	0.96	1800	469.7	39
100	9.2	8.4	0.98	1.759	250.3	0.17	5419	127.6	48
300	8.6	9.3	0.95	6.364	643.0	0.81	8278	0.9	86

Los valores de CPE menores se observaron en presencia del derivado A3 (tabla 14), posiblemente por la adsorción del inhibidor sobre el cobre, causando una reducción en la constante dieléctrica y un crecimiento en el espesor de la película de la doble capa (Shahabi et al., 2015).

Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación del circuito equivalente a partir de los datos experimentales en presencia de diferentes concentraciones del derivado de A3.

A3 (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^n$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\text{K}\Omega/\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	%E
0	13.9	43.4	0.85	0.917	51.6	0
5	6.9	43.4	0.90	1.570	2196.0	41
10	6.7	43.9	0.89	1.511	1930.0	39
50	11.6	14.8	0.96	3.320	457.0	72
100	16.3	15.8	0.95	4.338	5661.0	79
300	9.4	17.9	0.95	2.790	5702.0	67

En el caso de 500 ppm de Crisina (tabla 11), se observa una concentración crítica, es decir, la eficiencia disminuyó cuando las concentraciones aumentaron. El mismo comportamiento de concentración crítica es observado en presencia de 300 ppm de A3 (tabla 14). G. Quartarone *et al.*, propone que los factores causantes del decremento de la eficiencia pueden darse por la

## RESULTADOS

descomposición del inhibidor en el medio ácido, o bien, porque el mismo inhibidor favorece la disolución del metal para formar quelatos u otros productos de oxidación con los iones metálicos, que, a su vez, son absorbidos por la interface (Quartarone, Bellomi, y Zingales, 2003).

Pese a que el flavonoide Naringenina y el compuesto A3 se ajustaron al mismo circuito equivalente (figura 18), A3 mostró mejores eficiencias en comparación con el flavonoide Naringenina y de acuerdo con los valores de la impedancia de Warburg ( $W$ ) mostrados en la tabla 14, la impedancia de Warburg fue mayor para A3 posiblemente por la interacción del compuesto con la superficie de cobre dificultando la libre difusión de iones, por lo que se observa en las gráficas que en presencia de A3, la parte difusional se hace paralela con el eje de las 'x'. Además, los valores de la resistencia a la solución aumentaron en presencia de A3, posiblemente por la formación de una película protectora.

### 4.2.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica para cobre

Analizando el blanco de cobre de acuerdo con lo reportado en algunos trabajos sobre las reacciones anódicas y catódicas del cobre en medio ácido, se puede apreciar en la figura 20 las zonas donde ocurren las reacciones de reducción de oxígeno (zona III); reducción y difusión de oxígeno a potenciales más negativos (zona II) (Lu, Xu, Wang, y Kong, 2009). En la zona catódica la disolución de oxígeno ocurre en una zona que comprende una parte de la parte Tafeliana (zona IV), que si esta es alterada por alguna reacción adicional del inhibidor en cuestión, no resulta posible tener con precisión una extrapolación de Tafel, para el cálculo de las velocidades de corrosión (Amin y Khaled, 2010; Khaled, 2008).

## RESULTADOS

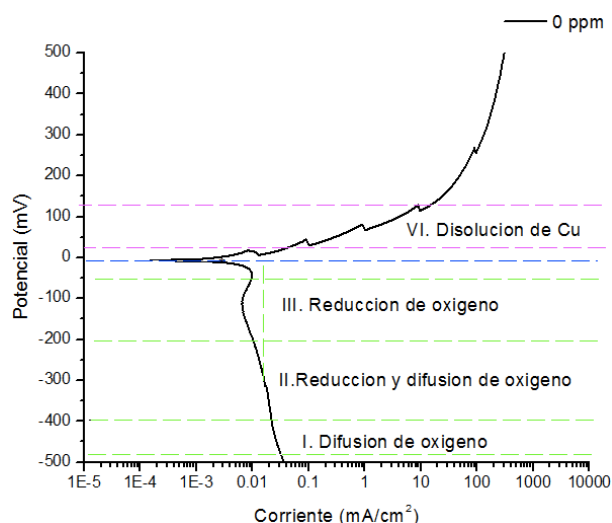


Figura 20. Zonas de las reacciones de cobre en medio ácido en condiciones aireadas modificado de: Y. Lu et al 2009; M. A. Amin y K. F. Khaled 2010).

En las figuras 21 a 25 se pueden apreciar las curvas de polarización obtenidas en presencia de diferentes concentraciones de los inhibidores. Se observa un  $E_{\text{corr}}$  que se desplazó a potenciales más activos en los experimentos en presencia de Boldina, Crisina y A3. En el caso de las curvas con naringenina, se aprecia un desplazamiento a potenciales más positivos. Mientras que en el caso de los ensayos con A2, el potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  no se obtuvo modificación en ninguna de las concentraciones.

Las curvas catódicas en presencia de los metabolitos secundarios Boldina y Crisina (Figura 21 y 22) muestran corriente límite con una ligera modificación conforme aumenta a concentración respecto al blanco, acelerando la corriente límite en las concentraciones de 20, 50, 300 y 500 ppm. Siendo en ambos casos la concentración de 100 ppm el ensayo que presentó un valor de corriente límite menor.

## RESULTADOS

Por otro lado, las curvas catódicas para 500 ppm de Crisina, 300 ppm y 500 ppm de Boldina, aceleraron la velocidad de la corriente de corrosión mostrando una curvatura que se desplaza hacia mayor densidad de corriente alrededor de -100 mV, por consiguiente, se puede asumir que existe difusión de iones de cobre por la disolución de la superficie del metal.

Quartarone y colaboradores afirman que cuando la corriente limite es mayor en presencia del inhibidor, puede ser causado por una reacción adicional que involucre al inhibidor (Quartarone *et al.*, 2003). Este proceso también se puede apreciar en la figura 23 en presencia de las diferentes concentraciones de Naringenina.

La variación de la concentración no domina las reacciones catódicas para cobre en presencia de los compuestos sintetizados A2 y A3 (figuras 24 y 25), ya que se la reacción catódica se mantiene constante independientemente del incremento de la concentración.

De acuerdo con lo sugerido por McCafferty, la reducción de oxígeno disuelto en el medio es la reacción que domina la velocidad de corrosión en las reacciones catódicas, por tanto, la concentración de oxígeno disuelto influye en el comportamiento de la rama catódica (McCafferty, 2005).

Las curvas anódicas en presencia de Crisina, Naringenina y las concentraciones bajas de Boldina, permanecieron sin modificación comparando con el blanco. Sin embargo, en presencia de A3 (figura 25), es posible apreciar una zona de pasivación y por lo tanto una ligera reducción de corriente límite. Este mismo comportamiento es observado en presencia de 300 y 500 ppm de Boldina (figura 21).

RESULTADOS

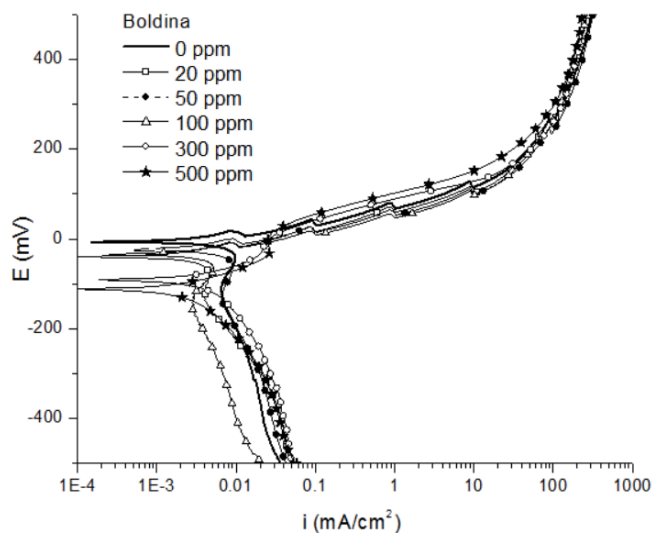


Figura 21. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

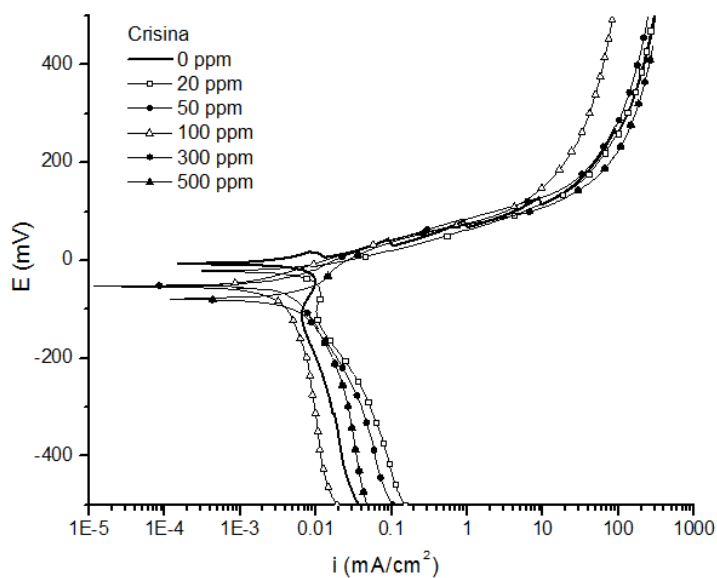


Figura 22. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

RESULTADOS

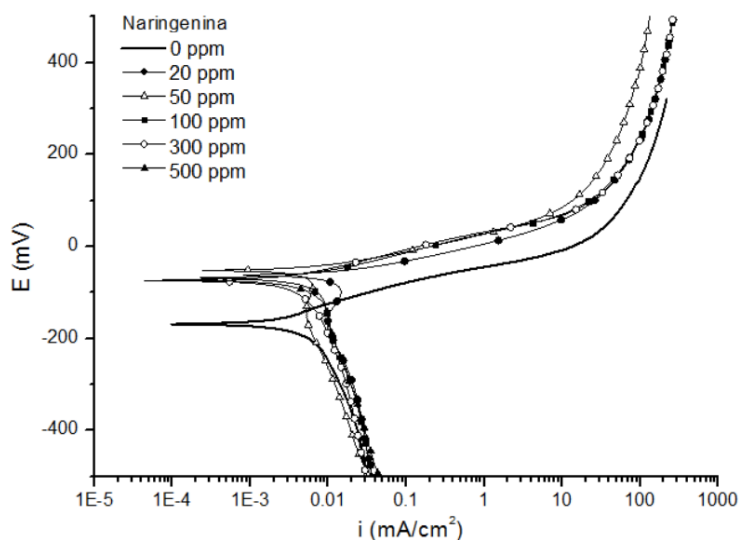


Figura 23. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

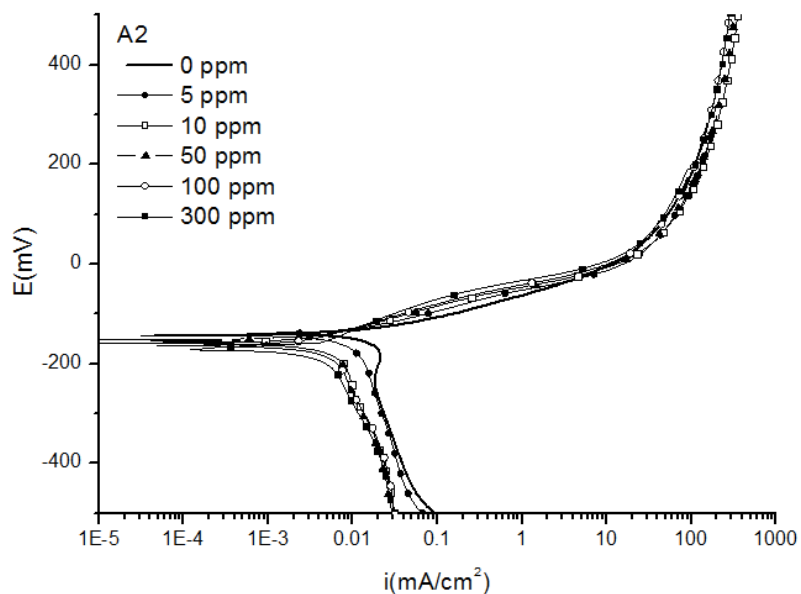


Figura 24. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A2 en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

## RESULTADOS

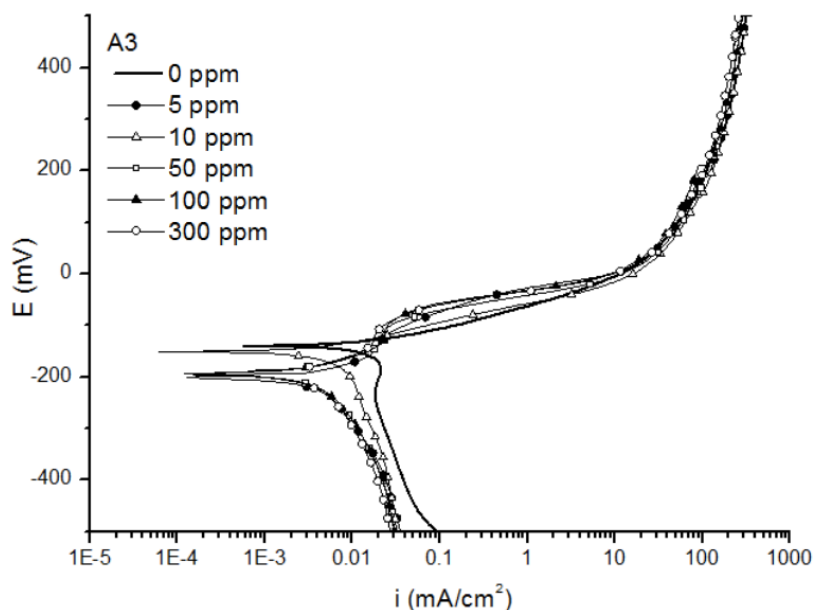


Figura 25. Curvas de polarización potenciodinámica de cobre en presencia de diferentes concentraciones del derivado A3 en medio ácido a temperatura ambiente en atmósfera abierta.

Las eficiencias por esta técnica se calcularon con la extrapolación de la pendiente anódica y el potencial de corrosión, es recomendable calcular las eficiencias de sistemas que presentan corriente límite en la curva catódica con la siguiente fórmula (McCafferty, 2005).

$$I_{\text{corr}} = ba / (2.303) R_p \quad \text{Ec. 24}$$

Ya que de la curva catódica se puede obtener el valor de corriente límite. Sin embargo, las pendientes anódicas calculadas para las curvas en presencia de Crisina y en presencia de A2 (tabla 15), permanecieron en un rango de 40 mV. De lo anterior puede considerarse que existe difusión de iones de cobre como fenómeno dominante.



## RESULTADOS

Los potenciales de corrosión más negativos fueron obtenidos en presencia de los derivados A2 y A3, posiblemente causado por la reacción de reducción de oxígeno en la zona catódica, manteniendo el metal en un estado activo. Sin embargo, en las zonas catódicas (figura 24 y 25) se observa una reducción de la velocidad de corrosión posiblemente por la presencia de los óxidos de cobre.

Tabla 15. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Boldina en medio ácido, en atmósfera abierta.

<b>Boldina (ppm)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>-E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>\beta_a</math> (mV/dec)</b>	<b><math>R_p</math> (K<math>\Omega</math>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>%Ei</b>
0	0.015	6.05	41.63	1.17	-
20	0.005	37.27	31.50	2.79	68
50	0.004	25.45	38.81	4.21	74
100	0.004	32.77	37.13	3.84	73
300	0.003	90.90	60.71	8.50	80
500	0.002	112.52	70.89	13.38	53

Tabla 16. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido, en atmósfera abierta.

<b>Crisina (ppm)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>-E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>\beta_a</math> (mV/dec)</b>	<b><math>R_p</math> (K<math>\Omega</math>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>%Ei</b>
0	0.016	6.05	41.63	1.17	-
20	0.011	20.95	44.72	1.76	29
50	0.003	47.71	48.46	6.38	79
100	0.001	50.77	44.72	14.94	92
300	0.003	78.71	52.04	7.29	80
500	0.004	76.13	52.06	6.46	77

## RESULTADOS

Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina en medio ácido, en atmósfera abierta.

Naringenina (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ (K $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	%Ei
0	0.007	149.38	44.64	2.98	-
20	0.015	60.47	37.12	1.08	-
50	0.010	51.95	39.97	1.70	-
100	0.005	69.37	43.45	3.56	18
300	0.005	71.01	50.22	4.55	26
500	0.005	71.01	52.06	4.81	28

Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A2 en medio ácido, en atmósfera abierta.

A2 (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ (K $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	%Ei
0	0.009	139.85	45.09	2.30	-
5	0.007	142.32	45.91	2.77	15
10	0.002	157.91	42.91	9.81	78
50	0.003	150.67	43.67	6.12	64
100	0.002	160.55	50.55	10.45	75
300	0.001	159.74	42.74	13.26	83

Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de cobre en presencia de diferentes concentraciones de A3 en medio ácido, en atmósfera abierta.

A3 (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ (K $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	%Ei
0	0.009	139.85	45.09	2.30	-
5	0.004	201.00	74.40	3.56	53
10	0.003	147.00	42.20	6.11	65
50	0.003	194.00	104.00	15.57	66
100	0.003	194.00	92.00	15.37	69
300	0.003	194.00	65.00	11.29	71

## RESULTADOS

De acuerdo con el mecanismo general de disolución del cobre que ocurre en dos pasos, el primero ocurre rápidamente mientras que el segundo paso es el que limita la velocidad de la disolución debido a que los iones de cobre permanecen en la superficie y no se difunden rápidamente en la solución:



Por tanto, cuando la pendiente anódica es menor o igual a 37 mV, es propio de la disolución de cobre en ácido sulfúrico, tal como se observa en las concentraciones de 20 ppm a 100 ppm de Boldina en la tabla 15, así como 20 ppm de Crisina y también 20 ppm (tabla 16) y 500 ppm de Naringenina (tabla 17). Sin embargo, cobre en presencia de A2, A3 y las concentraciones altas de Boldina mostraron pendientes anódicas mayores a 40 mV, lo que indica que la corriente anódica es independiente del proceso de difusión de los iones de cobre (White, 1981).

En los sistemas en presencia de A2 y A3 se puede observar que conforme la  $E_{corr}$  se vuelve más negativa, la pendiente anódica es mayor a 40 mV, posiblemente por la adsorción de los derivados que impiden la libre difusión de los iones de oxígeno en la superficie metálica.

Finalmente, Naringenina no mostró eficiencias para cobre en medio ácido, por lo que no se consideró para las pruebas siguientes.

### 4.2.3 Pruebas de ruido electroquímico para cobre

En esta sección se reportan los resultados de ruido electroquímico a potencial libre de la exposición de cobre en medio ácido en presencia de los inhibidores que presentaron eficiencias (Boldina, Crisina, A2, A3). Debido a las bajas

## RESULTADOS

eficiencias de Naringenina en las pruebas de EIE y curvas de polarización potenciodinámica, este compuesto no se consideró para las pruebas de ruido.

En la figura 26 se presentan los espectros de la técnica de ruido electroquímico en potencial y en corriente para el cobre en las series de tiempo de 24h. Las oscilaciones de la variación de la corriente para el derivado A3 (figura 26a) se alejaron de cero inclinándose a valores más negativos conforme transcurrió el tiempo. Lo anterior puede atribuirse a la formación de una capa porosa de óxidos (Reichert, 1996).

En comparación con las corrientes registradas por el sistema sin inhibidor, así como en presencia de 100 ppm de Boldina, y también 100 ppm de A2, se observan oscilaciones sin un patrón en específico cercanos a cero, que se atribuye a corrosión uniforme (Legat y Govekar, 1996).

El análisis espectral de la corriente (figura 26b), permite distinguir que el sistema de cobre sin inhibidor y los sistemas en presencia de boldina y también en presencia de 100 ppm de A2, muestran una sola pendiente a lo largo de la frecuencia, comportamiento típico de corrosión generalizada. Sin embargo, el espectro correspondiente al derivado A3 permite observar un cambio en la pendiente, tal como ocurre en un sistema donde existe corrosión localizada .

## RESULTADOS

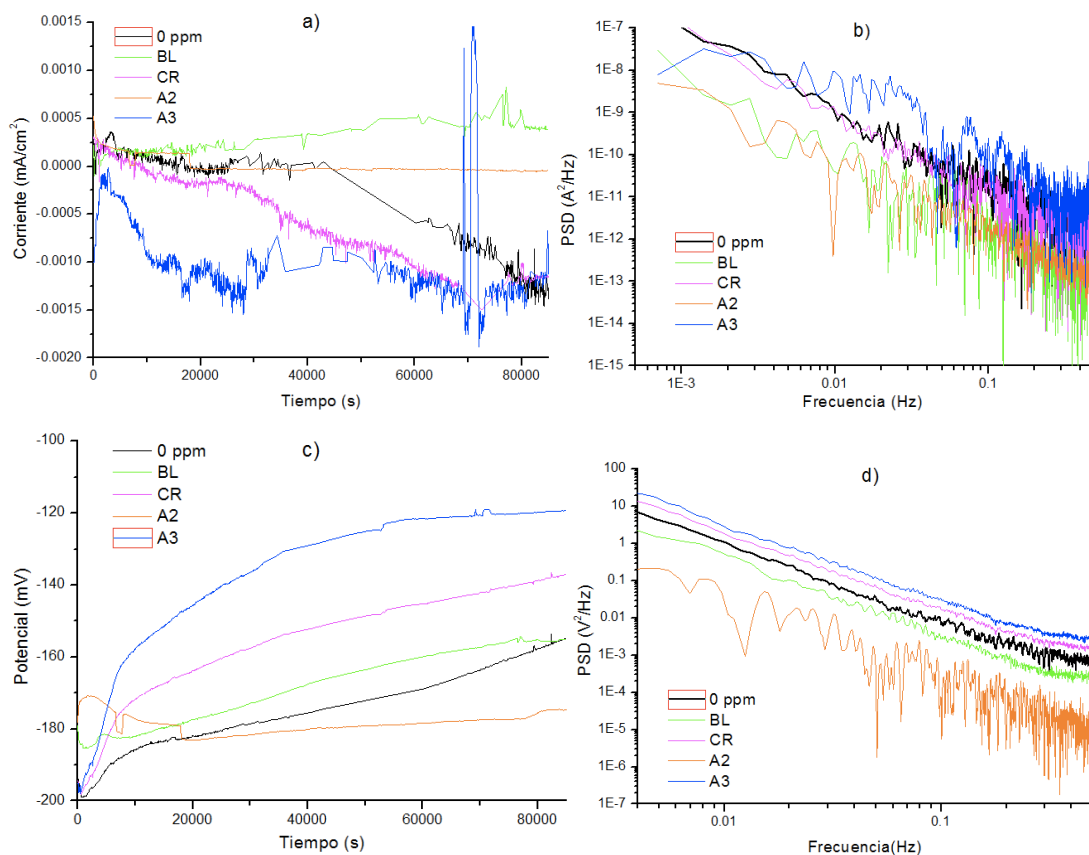


Figura 26. Gráficas de ruido en corriente para los diferentes sistemas con 100 ppm de cada uno de los inhibidores (Boldina, Crisina, A2 y A3) durante 24 horas, a) gráficas de ruido en corriente, b) gráfica de corriente en dominio de la frecuencia, c) gráfica de ruido en potencial y d) gráfica de potencial en dominio de la frecuencia.

En la figura 26c es posible observar en el ruido en potencial fluctuaciones suaves típicas del proceso de corrosión generalizada. El sistema con A3 presentó los valores de voltaje más negativos, debido a la activación de la superficie del metal por influencia de las reacciones del compuesto. En el caso de las otras series de tiempo se observan comportamientos similares a potenciales cercanos al sistema en ausencia de inhibidores. El espectro en dominio de la frecuencia se observa una sola pendiente, ya que no se

## RESULTADOS

presentan cambios a lo largo de la frecuencia donde se confirma el proceso de corrosión generalizada (Hladky, K., y Dawson, 1982; Homborg *et al.*, 2012).

En la tabla siguiente (tabla 20) se muestran los valores de  $R_n$  calculados tomando en cuenta el área de la superficie expuesta ( $0.28 \text{ cm}^2$ ), con la finalidad de obtener los valores de resistencia al ruido análogos a los resultados de las curvas de polarización y la EIE (Mansfeld y Sun, 1999).

Los valores de resistencia al ruido aumentan conforme aumenta la eficiencia. Después de un periodo de 24 horas, es posible apreciar que el inhibidor que permaneció con mayor eficiencia fue el alcaloide boldina con un 66%. El compuesto con menor eficiencia durante este periodo fue el derivado A2 (30%).

Tabla 20. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico en presencia de 100 ppm de cada uno de los inhibidores (Boldina, Crisina, A2 y A3) durante 24 h.

Sistema	$R_n$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	E (%)
0 ppm	6.38	-
Boldina	18.84	66
Crisina	8.19	21
A2	9.16	30
A3	12.84	50

Finalmente, complementando con las técnicas electroquímicas (EIE y polarización potenciodinámica), en función de la concentración, en la figura 27 se muestran las eficiencias calculadas por estas dos técnicas. Donde se corrobora que el compuesto que mostró eficiencias mayores a 80% en ambas técnicas fue el alcaloide natural Boldina con sus mejores eficiencias en la

## RESULTADOS

técnica de EIE a 50 ppm (81%), y en curvas de polarización potenciodinámica a 300 ppm con 80%. Adicionalmente en la técnica de ruido electroquímico después de 24h se mantuvo con la mayor resistencia al ruido y una eficiencia de 66% en una concentración de 100 ppm.

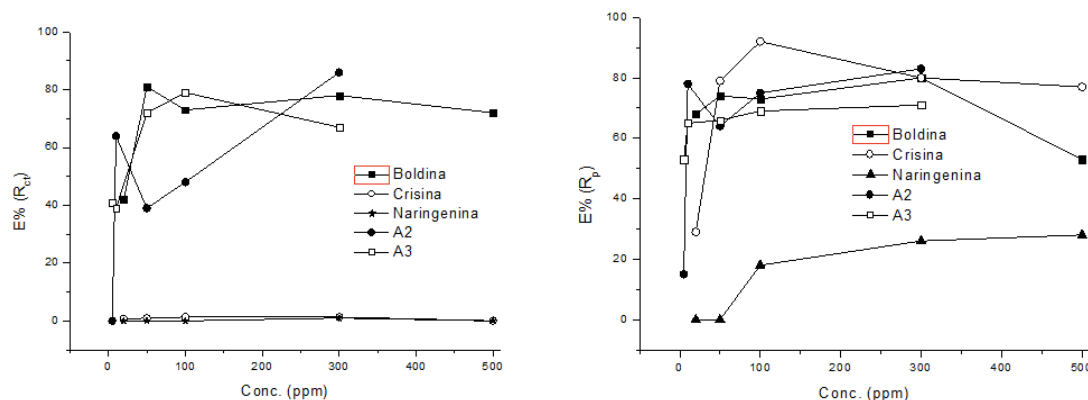


Figura 27. Eficiencias de inhibición en función de la concentración para cobre en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores eficiencias obtenidas de a) EIE y b) CPP.

En el caso de derivado A2 también de obtuvieron eficiencias las mejores eficiencias la concentración de 300 ppm siendo 86% en EIE y 83% en curvas de polarización potenciodinámica.

### 4.2.4 Isotermas de Adsorción para cobre

Considerando al alcaloide Boldina como mejor inhibidor para el cobre en medio ácido, los datos de las curvas de polarización se ajustaron a cinco diferentes isotermas de adsorción (Figura 28).

Omitiendo la concentración de 500 ppm considerada como una concentración crítica que no sigue el patrón del resto de las concentraciones, debido a que

## RESULTADOS

la interacción y comportamiento de la eficiencia en esta concentración difiere del resto (Quartarone *et al.*, 2003). Por tanto, la isoterma de mejor ajuste fue Frumkin con  $R^2=0.85$ , modelo que asume una superficie plana y homogénea, pero con interacciones laterales significativas entre las moléculas que se adsorben sobre el electrodo.

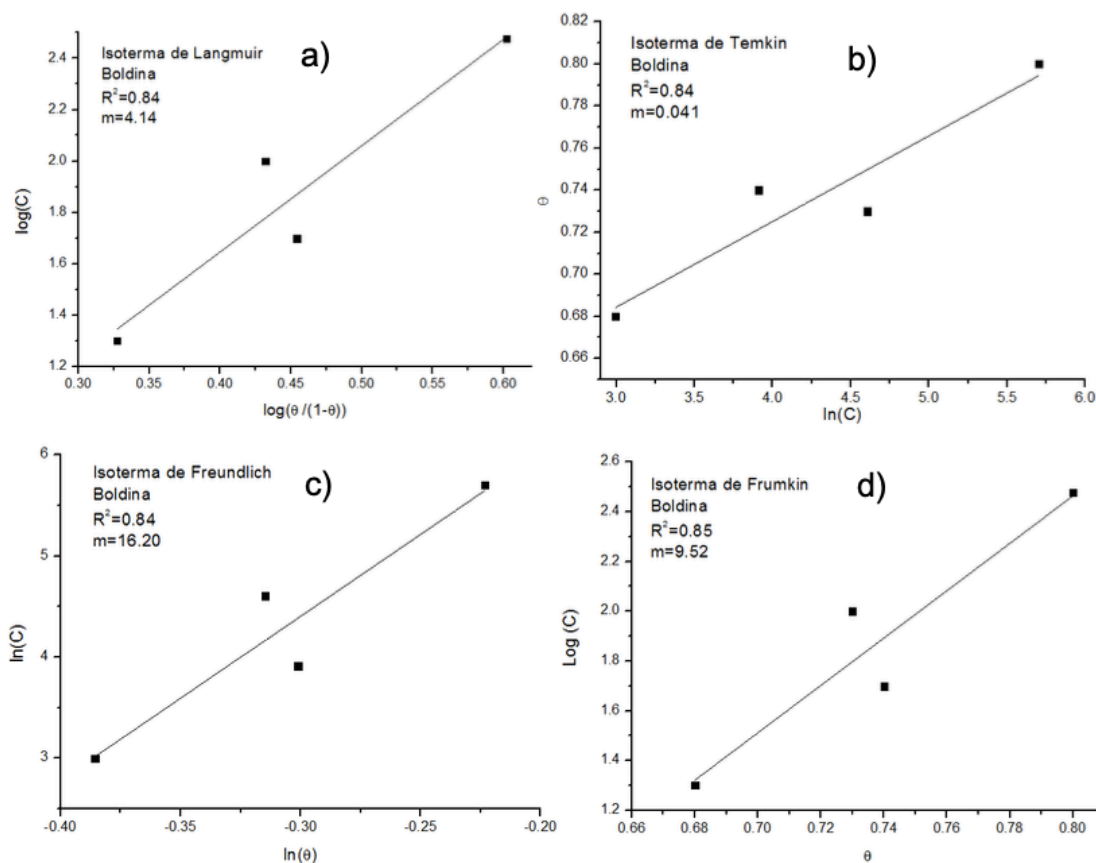


Figura 28. Isotermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Freundlich y d) Frumkin para cobre en emdrio ácido en presencia de Boldina.

En el caso de esta isoterma se presentan ajustes cuando el proceso es por medio de electro-adsorción, es decir, una quimisorción de especies orgánicas de la solución acuosa sobre un electrodo metálico, controlado por el potencial (Quiroz *et al.*, 1995).



## RESULTADOS

Quiroz *et al.* menciona que la dependencia del grado de cobertura en el modelo de Frumkin, se debe a un cambio en la energía de la capacitancia de la doble capa, producida cuando las moléculas de agua son desplazadas por moléculas con anillos aromáticos de constante dieléctrica menor que no cambian su configuración. Dichos anillos aromáticos interaccionan con la superficie del metal por medio de sus orbitales  $\pi$ . Fenómeno que posiblemente ocurre en presencia de Boldina, por que contiene dos anillos aromáticos y dos anillos sencillos que le permiten conservar una estructura plana y favorecen la interacción de los orbitales  $\pi$ .

Como el modelo de Frumkin es una derivación del modelo de Langmuir, es posible comparar las pendientes obtenidas en estos dos modelos. Cuando la pendiente de la isoterma de Frumkin es más inclinada que la pendiente del modelo de Langmuir, el valor de la constante de interacción  $f$  es positiva, e indica atracciones laterales entre las moléculas del inhibidor (Bastidas, Gómez, y Cano, 2005). En la tabla 21 se muestra que el valor obtenido de  $f$  para la concentración máxima es un valor positivo que confirma la interacción entre las moléculas de boldina.

Tabla 21. Parámetros termodinámicos para cobre en medio ácido en presencia de Boldina, A2 y A3, utilizando los modelos de isotermas que mejor se ajustaron.

Inhibidor	Modelo	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (mol <sup>-1</sup> )	-ΔG <sub>ads</sub> (KJmol <sup>-1</sup> )	f
Boldina	Frumkin	0.85	3116.56	39.89	7.5
	Langmuir	0.84	1126.15	27.37	-
Crisina	Virial	0.64	765.90	26.42	-
	Parson				
A2	Langmuir	0.96	281.01	23.93	-
A3	Langmuir	0.71	1142.77	27.4	-

## RESULTADOS

La figura 29 muestra los ajustes de las diferentes isothermas para las diferentes concentraciones de Crisina omitiendo de igual forma la concentración crítica (500 ppm). Sin embargo, los valores de  $R^2$  de los ajustes muestran un alto margen de error debido a la dispersión de los datos de Crisina, por lo que se asume que podrían existir fenómenos de diferentes procesos de adsorción, quimisorción o transporte de masa.

Complementando con los resultados de las pruebas de EIE (ver sección 4.2.1) donde se corrobora la existencia de al menos tres procesos diferentes, entre ellos el proceso difusivo de transporte de masa o iones que probablemente en este sistema la adsorción o quimisorción no sea uno de los procesos dominantes y no es posible verlos con el grado de cobertura de la superficie ( $\theta$ ). Sin embargo, S.S Abdel-Rehim y colaboradores sugieren que en la técnica de EIE el comportamiento decreciente de la doble capa al adicionar el inhibidor, es indicativo de un proceso de adsorción (Abdel-Rehim, Khaled, y Abd-Elshafi, 2006). Fenómeno que ocurre en el caso del flavonoide Crisina (ver sección 4.2.1 tabla 11).

RESULTADOS

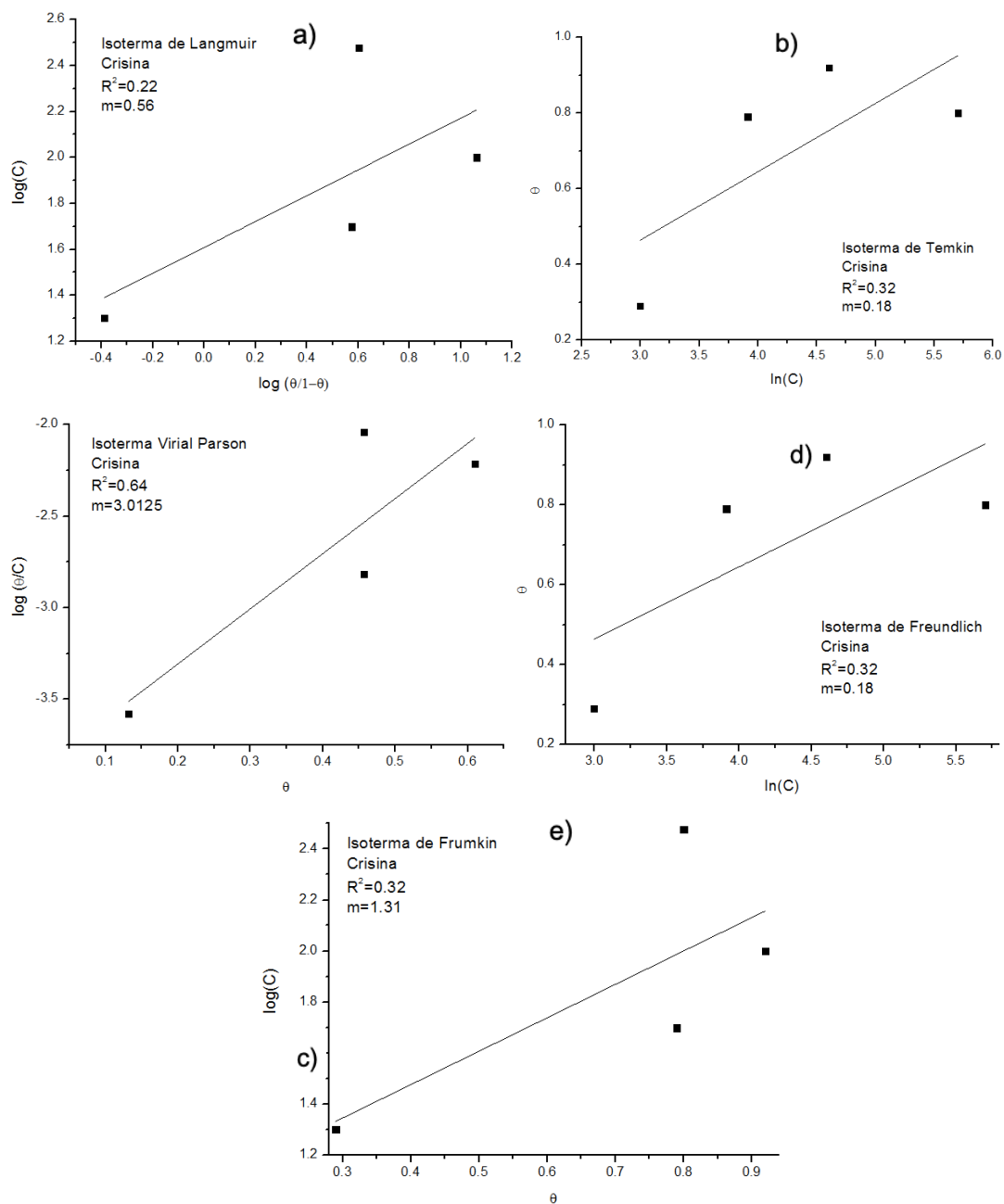


Figura 29. Isotermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Virial Parson, d) Freundlich y e) Frumkin para cobre en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido.

Para el derivado A2, se realizó el ajuste con cinco isotermas diferentes (figura 30), de las cuales cuatro mostraron valores de ajuste cercanos. Sin embargo,

## RESULTADOS

la concentración de 10 ppm con una eficiencia de 78%, fue omitida en los cálculos, debido a que esta concentración ocasiona dispersión en los datos evitando el ajuste en los modelos de las isotermas.

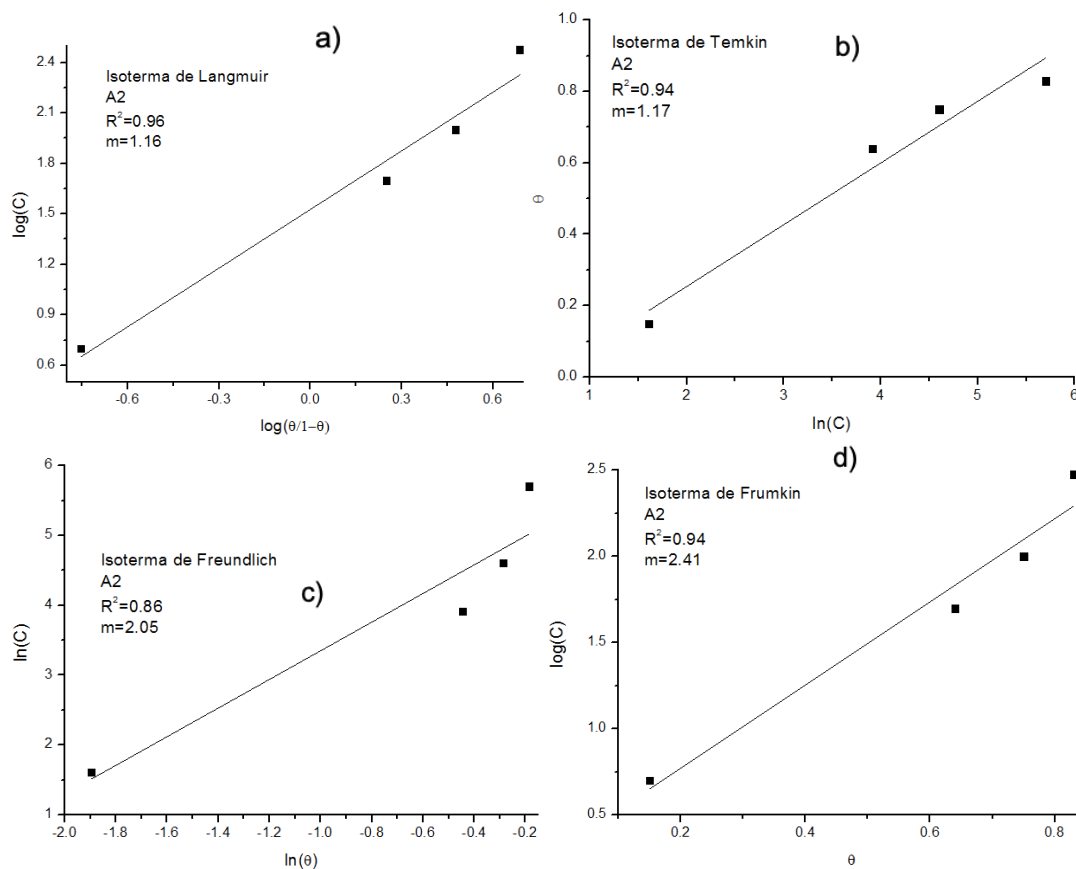


Figura 30. Isoterma a) Langmuir, b) Temkin, c) Freundlich, y d) Frumkin ajustadas para los grados de cobertura en presencia de 5, 50, 100 y 300 ppm del derivado de chalcona A2 para cobre en medio ácido.

El derivado A2 presentó el mejor ajuste para el modelo de Langmuir con un valor de  $R^2=0.96$  (tabla 21), donde la energía de adsorción  $-\Delta G_{ads} = 23.93 \text{ KJmol}^{-1}$ , que indica un proceso mixto de fisisorción y quimisorción (A. Singh *et al.*, 2014).

### RESULTADOS

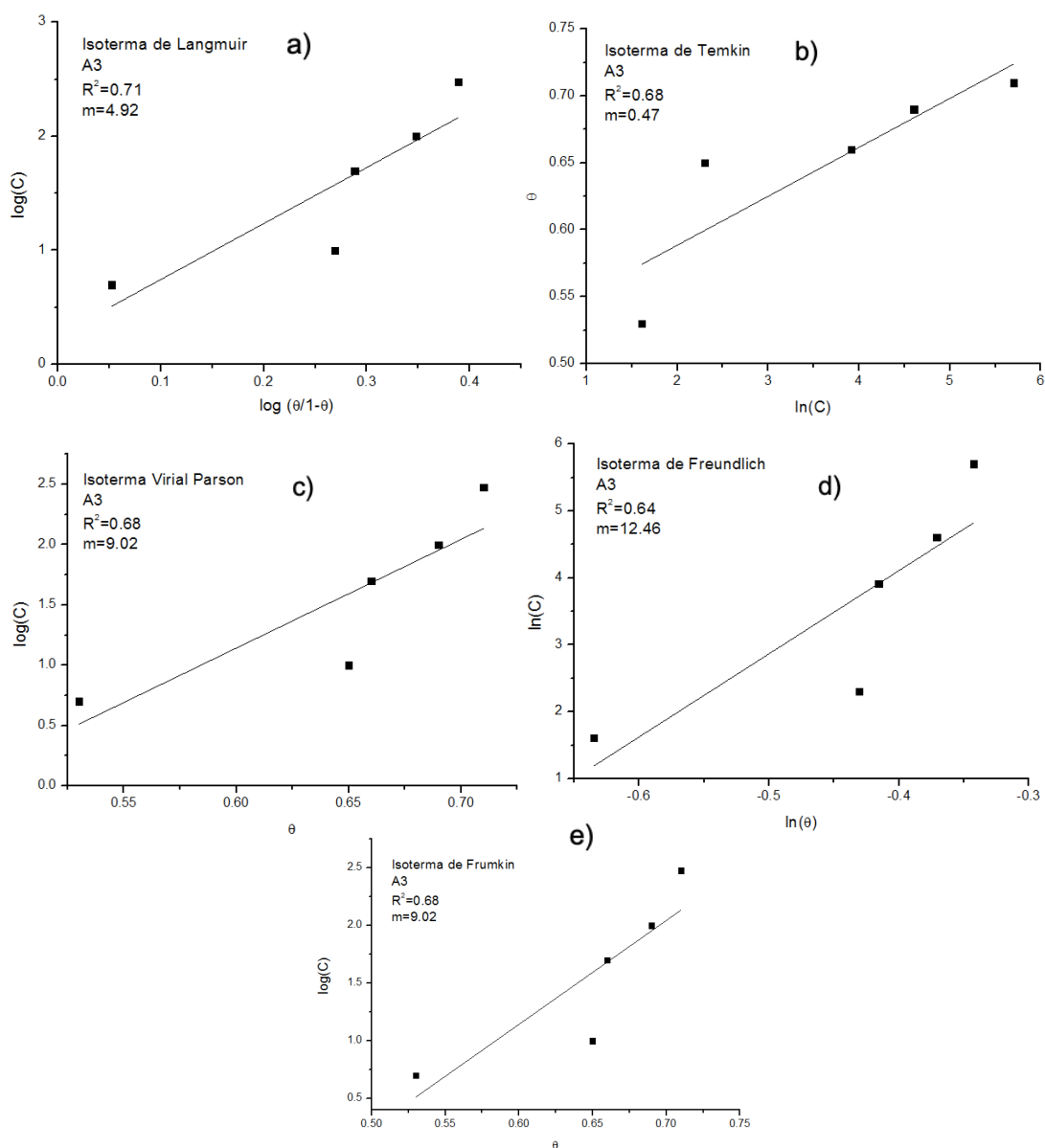


Figura 31. Diferentes isothermas de a) Langmuir, b) Temkin, c) Virial Parson d) Freundlich y e) Frumkin ajustadas para los grados de cobertura en presencia de 5, 50, 100 y 300 ppm del análogo de chalcona A3 para cobre en medio ácido en atmósfera abierta.

## RESULTADOS

El compuesto A3 no presenta dispersión en los grados de cobertura, las isothermas se calcularon a partir de todos los datos experimentales de las concentraciones, siendo el modelo de Langmuir (Figura 31) el que mejor ajuste presentó con una  $R^2 = 0.71$  y una energía libre de adsorción de  $-\Delta G_{ads} = 27.40$   $\text{KJmol}^{-1}$ , que indica un proceso mixto entre fisisorción (adsorción) y quimisorción.

## RESULTADOS

### 4.3 Acero dulce en medio ácido

#### 4.3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para acero

Las figuras 32 a 36 muestran los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos de la impedancia global para los diferentes sistemas de acero en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en presencia de los diferentes compuestos orgánicos evaluados como inhibidores. El comportamiento de acero tanto en presencia como en ausencia de los inhibidores orgánicos no presentó modificaciones en los componentes observados por la técnica de impedancia. En todos los casos se observó un semicírculo deprimido en la región de alta frecuencia, seguido de un elemento inductivo a bajas frecuencias (Uruchurtu-Chavarin, 1991).

Es conocido que los elementos capacitivos son ocasionados por diversos tipos de procesos que ocurren sobre las superficies metálicas, ya sea la heterogeneidad superficial, procesos de adsorción como la relajación de especies adsorbidas como pueden ser  $\text{H}^+_{\text{ads}}$  o compuestos orgánicos (Noor, 2009; D. K. Yadav *et al.*, 2010).

El elemento inductivo presente, que se desvía de conservar una forma de semicírculo y más bien tiende a ser paralelo al eje real (eje  $x$ ), ha sido estudiado por Lorenz y Mansfeld, quienes describen que este fenómeno inductivo es observado en el acero en ácido sulfúrico y depende de la naturaleza del ácido, los aditivos, el tiempo y el potencial. Por tanto, este semicírculo inductivo puede desaparecer después de largas horas de inmersión entre 24 a 48 horas (Lorenz y Mansfeld, 1986).

RESULTADOS

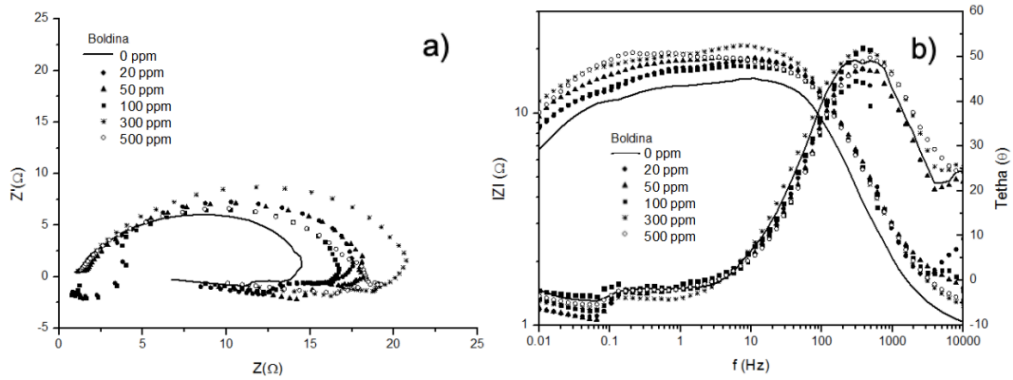


Figura 32. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Boldina.

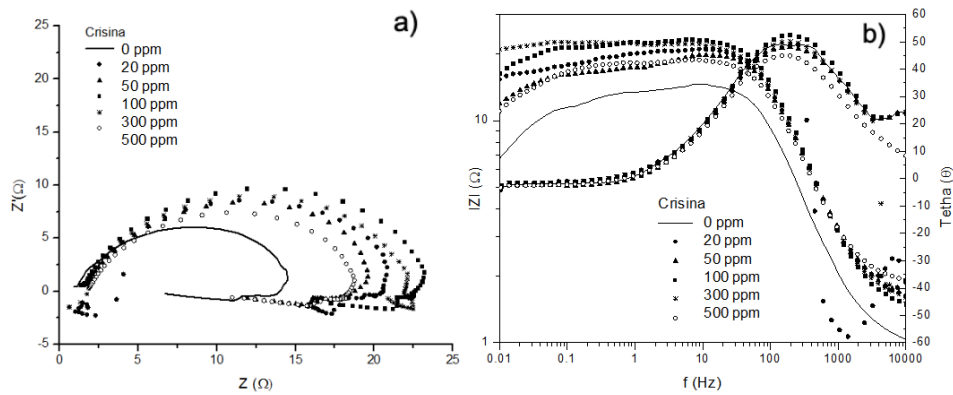


Figura 33. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Crisina.

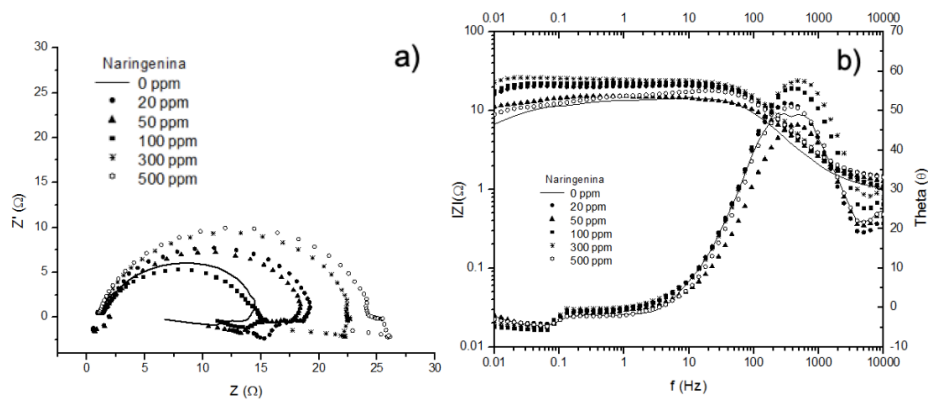


Figura 34. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de Naringenina.



RESULTADOS

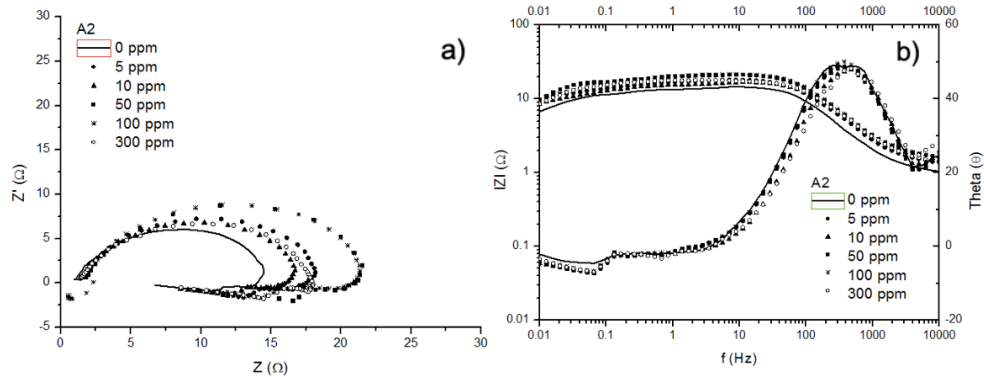


Figura 35. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones del derivado A2.

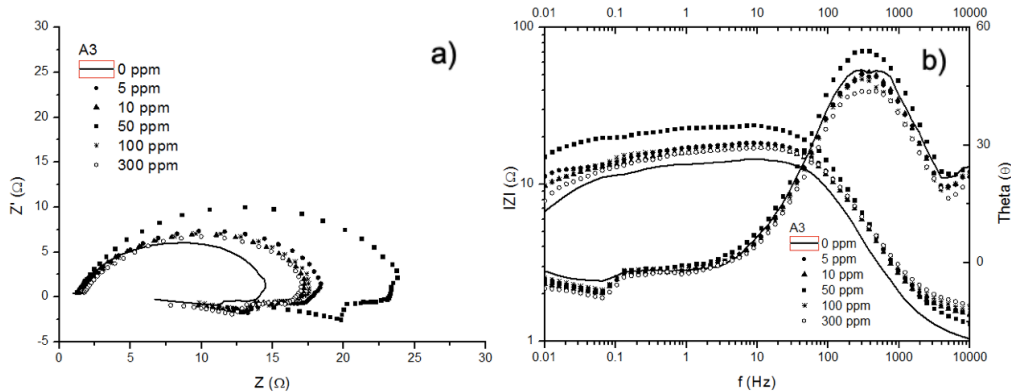


Figura 36. Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para acero dulce en presencia de las diferentes concentraciones de A3.

El circuito equivalente al que fueron ajustados los datos de EIE, es presentado en la Figura 37, con el ensayo de acero en medio ácido en presencia de 300 ppm de Boldina como ejemplo. Esta misma simulación se realizó con todos los datos experimentales obtenidos de la EIE. En el circuito equivalente el elemento designado  $R_s$  representa la resistencia a la solución,  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa, el efecto ocasionado por los compuestos orgánicos en la región de alta frecuencia que representa el semicírculo deprimido es  $R_{ct}-C$ .  $R_L-L$  que está en paralelo y se relaciona con el proceso de

## RESULTADOS

relajación por medio de la adsorción de las especies en el electrolito sobre la superficie de acero (Poorqasemi, Abootalebi, Peikari, y Haqdar, 2009).

Cuando se presenta un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, es posible calcular la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) por medio de la ecuación siguiente (Cheng, 1998).

$$R_p = \frac{R_L \times R_{ct}}{R_L + R_{ct}} \quad \text{Ec. 25}$$

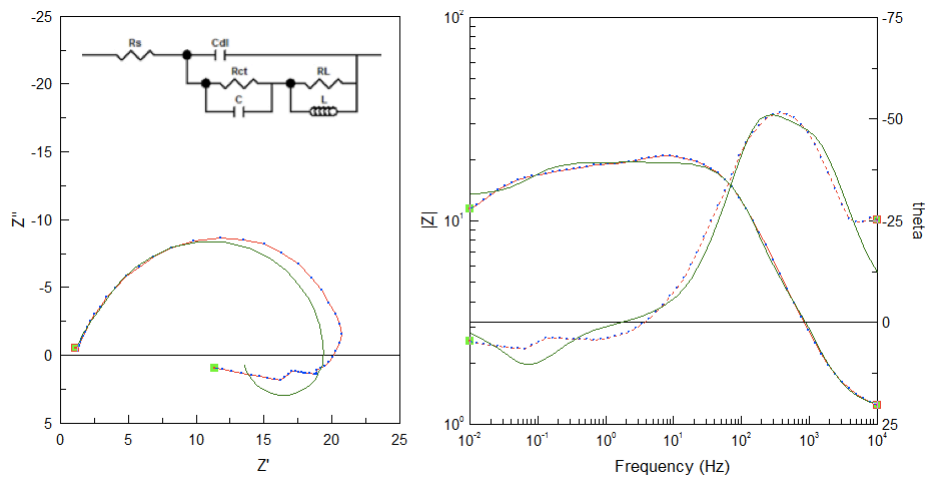


Figura 37. Circuito eléctrico equivalente simulado de los ensayos de EIE para acero en medio ácido.

Además, la eficiencia de inhibición puede calcularse a partir del parámetro de la  $R_p$  descrito en la ecuación 26 (Noor, 2009).

$$EI (\%) = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) \times 100 \quad \text{Ec. 26}$$

Donde  $R_p^0$  y  $R_p$  son las resistencias de polarización en ausencia y presencia de los inhibidores respectivamente.

## RESULTADOS

Los parámetros de EIE calculados se enlistan en las tablas 22 a 26, donde en general se observa que conforme aumentaron los valores de  $R_{tc}$  y la concentración, la  $R_L$  generalmente aumenta, posiblemente por la adsorción de especies inhibitoras en forma de nódulos gruesos sobre los sitios activos causando un desorden en la heterogeneidad de la superficie, lo cual puede ser observado a bajas frecuencias (Chassaing & Wiart, 1984; Wiart, 1990). También se puede observar que la  $C_{dl}$ , en presencia de los derivados A2 y A3, los valores fueron menores con respecto al blanco. Las mejores eficiencias para el acero en medio ácido a la inmersión se obtuvieron en el sistema que contenía el alcaloide Boldina, donde 300 ppm fue la eficiencia mayor (65%). 100 y 300 ppm de Crisina también presentaron el mismo porcentaje de eficiencia. La mejor eficiencia en presencia de A2 fue de 52 % a 100 ppm y en el sistema con A3, la mejor concentración fue 50 ppm con una eficiencia de 64%.

Tabla 21. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.

Boldina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$C$ ( $\mu F/cm^2$ )	$R_L$ ( $\Omega/cm^2$ )	$L$ (Henri/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega$ )	EI (%)
0	1.07	92.64	7.89	1280	5.19	11.80	3.1	-
20	1.34	168.00	18.36	64000	16.04	14.43	8.6	63
50	1.79	81.84	13.31	1512000	14.98	134.80	7.0	56
100	3.28	117.00	11.58	1857000	10.23	61.64	5.4	42
300	1.41	82.50	18.67	1255000	17.08	164.70	8.9	65
500	1.43	55.52	16.01	1320000	15.88	150.90	8.0	61

## RESULTADOS

Tabla 22. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Crisina.

Crisina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_L$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$L$ (Henri/ $\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	EI (%)
0	1.07	92.64	7.89	1280	5.19	11.80	3.1	-
20	3.50	140.00	10.43	151000	14.40	22.27	6.0	48
50	1.83	75.20	11.73	149000	16.13	28.26	6.8	54
100	1.65	72.49	15.88	247000	20.36	80.09	8.9	65
300	2.15	90.00	17.22	129000	18.64	47.09	9.0	65
500	2.13	86.31	10.73	229000	15.65	38.62	6.4	51

Tabla 23. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de Naringenina.

Naringenina (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_L$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$L$ (Henri/ $\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	EI (%)
0	1.07	92.64	7.89	1280	5.19	11.80	3.1	-
5	1.90	82.24	16.76	1.77	14.36	182.00	7.7	60
10	2.36	102.86	15.61	1.79	13.03	126.00	7.1	56
50	1.44	92.08	10.48	112.12	12.65	19.17	5.7	45
100	1.06	54.87	16.69	50.77	8.49	43.90	5.6	44
300	1.03	58.06	13.61	76.69	9.15	467.70	5.5	43

## RESULTADOS

Tabla 24. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de A2.

A2 (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	C ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_L$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	L (Henri/ $\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	EI (%)
0	1.07	92.64	7.89	1280	5.19	11.80	3.1	-
5	1.54	72.65	8.08	89.19	8.54	16.91	4.2	25
10	1.41	57.12	8.50	85.44	7.20	8.02	3.9	20
50	1.66	59.99	11.73	110.84	8.75	12.97	5.0	38
100	2.17	82.31	10.38	88.28	17.99	83.17	6.6	52
300	1.36	53.15	9.85	88.56	6.76	14.69	4.0	22

Tabla 25. Parámetros electroquímicos de EIE ajustados con el circuito equivalente para los ensayos en presencia de diferentes concentraciones de A3.

A3 (ppm)	$R_s$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	C ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$R_L$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	L (Henri/ $\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	EI (%)
0	1.07	92.64	7.89	1280	5.19	11.80	3.1	-
5	1.48	62.71	10.87	82.42	5.02	5.90	3.4	9
10	1.45	68.35	9.70	86.22	5.08	8.33	3.3	6
50	1.45	81.81	15.05	190.16	20.08	59.51	8.6	64
100	1.66	80.00	6.68	20.81	9.18	35.36	3.9	19
300	1.89	88.34	7.85	222738	13.77	24.58	5.0	37

### 4.3.2. Polarización potenciodinámica para acero

El efecto de los compuestos orgánicos sobre acero en medio ácido por medio de la técnica de polarización potenciodinámica es observado en la figura 38 para el alcaloide Boldina. Para las concentraciones de 20, 50 y 100 ppm se obtuvieron valores de  $E_{\text{corr}}$  más negativos con respecto al blanco. A mayores concentraciones (300 y 500 ppm) el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) no fue tan negativo, por lo que se puede suponer que la evolución de hidrógeno no es

## RESULTADOS

afectada. No obstante, la reacción catódica si es afectada y, en consecuencia, se disminuye la velocidad de corrosión. Esto puede ser debido a la adsorción del compuesto orgánico sobre los sitios activos del acero, reduciendo el número de sitios activos para llevar a cabo la reacción catódica sin alterar el mecanismo de reacción (Harvey, Walsh, y Nahlé, 2018).

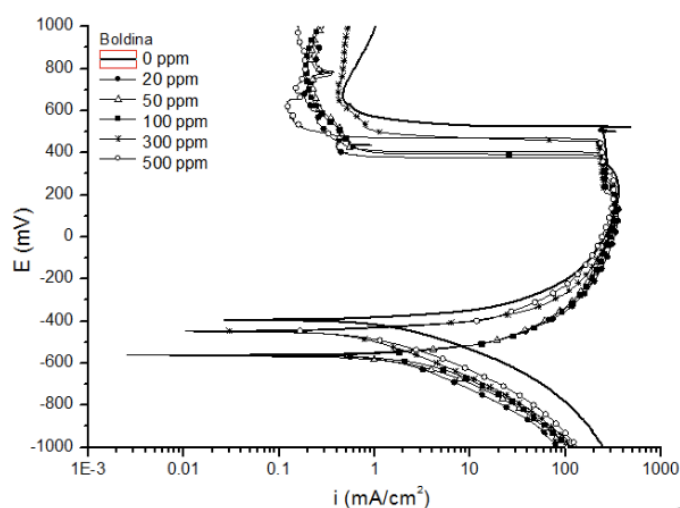


Figura 38. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.

Las curvas de polarización para el acero en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Crisina (Figura 39) presentaron un ligero cambio en el potencial de corrosión hacia valores más activos, además, la rama catódica en presencia de las diferentes concentraciones del inhibidor presentó menor densidad de corriente con respecto al blanco. En presencia de Crisina también se observa un cambio en la rama anódica, y conforme el potencial aumentó a valores positivos, se promovió la formación de dos densidades de corriente de pasivación, la primera entre 200 mV y la segunda a 400 mV, que conforme se llevó a cabo el barrido a potenciales más positivos

## RESULTADOS

de 400 mV a 1000 mV, la capa formada evoluciona disminuyendo la densidad de corriente al menos una década con respecto al blanco, posiblemente por la adsorción del flavonoide.

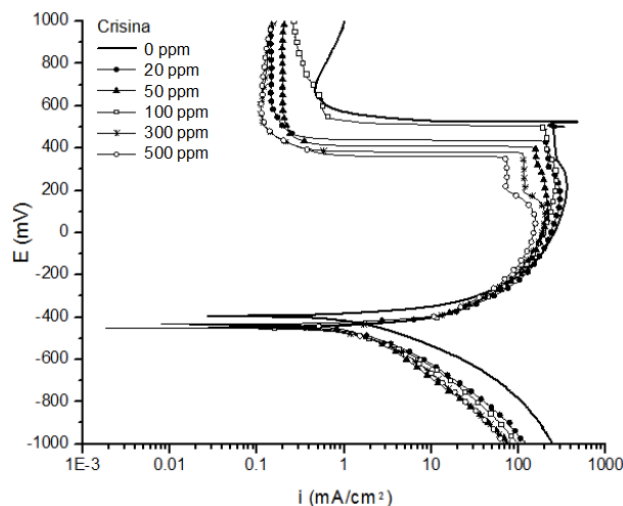


Figura 39. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Crisina.

En la figura 40, el flavonoide naringenina a bajas concentraciones (5, 10, 50 y 100 ppm) presentó un comportamiento parecido cuando existe adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie metálica, donde el potencial de corrosión es más negativo con respecto al blanco. Conforme aumentó la concentración, (100 ppm y 300 ppm) el potencial de corrosión  $E_{corr}$  alcanzó valores menos negativos que las concentraciones bajas, asimismo, los valores de la densidad de corriente disminuyeron en mayor proporción en altas concentraciones. Además, en la zona anódica se observan densidades de corrientes de pasivación entre 400 mV a 1000 mV donde los menores valores de estas densidades de corriente de pasivación se obtuvieron a 100 ppm y 300 ppm.

## RESULTADOS

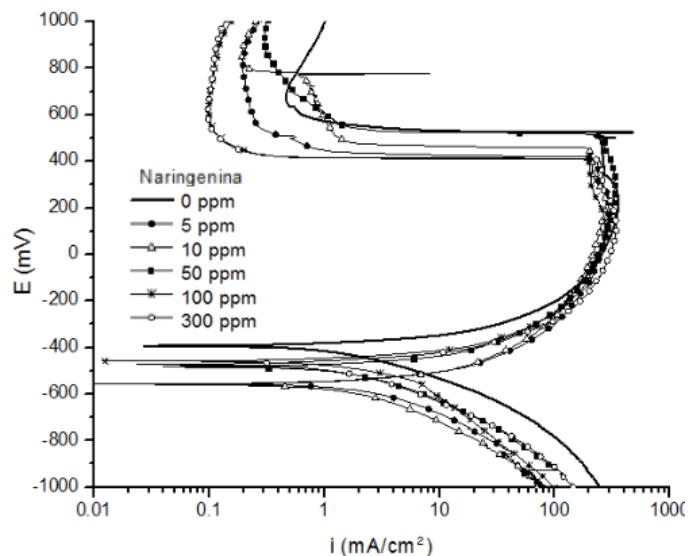


Figura 40. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones del flavonoide Naringenina.

Los derivados A2 (Figura 41) y A3 (Figura 42) muestran un desplazamiento en los valores de  $E_{corr}$  a potenciales negativos en todas sus concentraciones, influyendo a la reacción catódica del sistema acero-ácido sulfúrico, disminuyendo la densidad de corriente. La zona de pasivación con menor densidad de corriente se presentó entre 400 mV y 100 mV que mantuvo en valores cercanos al valor de la rama anódica del blanco.



## RESULTADOS

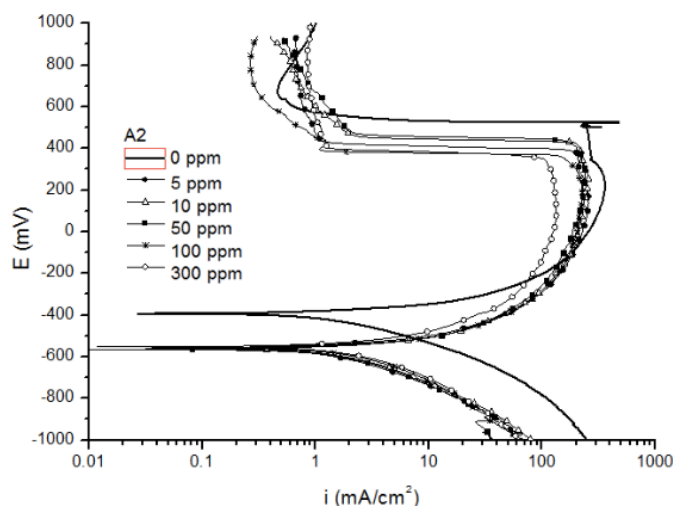


Figura 41. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de A2.

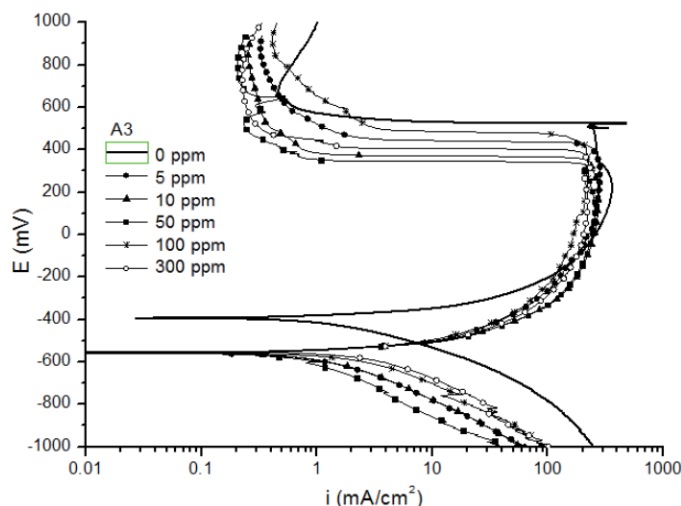


Figura 42. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas de las pruebas de acero en ácido sulfúrico en presencia de diferentes concentraciones de A3.

En las tablas 27 a 31 se muestra los parámetros obtenidos de los ensayos de las curvas de polarización para los diferentes inhibidores, donde las eficiencias fueron calculadas de acuerdo con la fórmula de la ecuación 27, utilizando la pendiente catódica, ya que no es posible observar la pendiente anódica en la zona de Tafel. Esto tomando en cuenta que la velocidad de reacción de la

## RESULTADOS

curva anódica para el caso de acero en ácido sulfúrico es igual que la velocidad de la curva catódica (McCafferty, 2005; Moreland y Rowlands, 1977).

$$i_{corr} = b_c (2.303)R_p \quad \text{Ec. 27}$$

Tabla 26. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Boldina.

<b>Boldina (ppm)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>-E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>\beta_c</math> (mV/dec)</b>	<b><math>R_p</math> (mΩ/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ei (%)</b>	<b>CR (mm/yr)</b>
0	1.90	393	218	3.78	-	2.20E <sup>-05</sup>
20	1.30	558	181	3.12	32	1.51E <sup>-05</sup>
50	1.40	566	167	3.64	26	1.62E <sup>-05</sup>
100	1.60	562	131	5.30	16	1.86E <sup>-05</sup>
300	0.54	443	172	1.36	72	6.26E <sup>-06</sup>
500	0.70	445	171	1.78	63	8.12E <sup>-06</sup>

Tabla 27. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Crisina.

<b>Crisina (ppm)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>-E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>\beta_c</math> (mV/dec)</b>	<b><math>R_p</math> (mΩ/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ei (%)</b>	<b>CR (mm/yr)</b>
0	1.90	393	218	3.78	-	2.20E <sup>-05</sup>
20	1.41	556	171	3.58	26	1.63E <sup>-05</sup>
50	1.71	558	188	3.96	10	1.98E <sup>-05</sup>
100	1.29	482	176	3.17	32	1.50E <sup>-05</sup>
300	1.20	456	87	5.97	37	1.39E <sup>-05</sup>
500	1.19	471	141	3.66	37	1.38E <sup>-05</sup>

## RESULTADOS

Tabla 28. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de Naringenina.

Naringenina (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ (mΩ/cm <sup>2</sup> )	Ei (%)	CR (mm/yr)
0	1.90	393	218	3.78	-	2.20E <sup>-05</sup>
5	1.79	492	143	5.42	6	2.08E <sup>-05</sup>
10	1.48	492	154	4.16	22	1.72E <sup>-05</sup>
50	1.23	455	93	5.73	35	1.43E <sup>-05</sup>
100	0.96	472	168	2.49	49	1.11E <sup>-05</sup>
300	1.04	485	161	2.81	45	1.21E <sup>-05</sup>

Tabla 29. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de A2.

A2 (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ (mΩ/cm <sup>2</sup> )	Ei (%)	CR (mm/yr)
0	1.90	393	218	3.78	-	2.20E <sup>-05</sup>
5	1.10	557	172	2.78	42	1.28E <sup>-05</sup>
10	1.20	558	169	3.09	37	1.39E <sup>-05</sup>
50	1.26	564	170	3.23	34	1.46E <sup>-05</sup>
100	1.37	555	165	3.61	28	1.59E <sup>-05</sup>
300	1.47	553	165	3.88	23	1.70E <sup>-05</sup>

Tabla 30. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para acero en medio ácido con diferentes concentraciones de A3.

A3 (ppm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$-E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ (mΩ/cm <sup>2</sup> )	Ei (%)	CR (mm/yr)
0	1.90	393	218	3.78	-	2.20E <sup>-05</sup>
5	0.81	555	188	1.87	57	9.39E <sup>-06</sup>
10	0.80	555	178	1.95	58	9.28E <sup>-06</sup>
50	0.57	557	194	1.28	70	6.61E <sup>-06</sup>
100	1.59	556	167	4.14	16	1.84E <sup>-05</sup>
300	2.13	556	179	5.17	-	2.47E <sup>-05</sup>

## RESULTADOS

Un inhibidor puede ser clasificado como anódico o catódico, dependiendo del cambio de  $E_{\text{corr}}$  comparado con el blanco. (Da Rocha *et al.*, 2012; Ebadi, Basirun, Khaledi, y Ali, 2012; S. H. Zhang, Qi, Kuang, y Xu, 2014). Es decir, si la diferencia de  $E_{\text{corr}}$  en presencia del inhibidor, es más de 85 mV con respecto al blanco, se puede clasificar como inhibidor de tipo catódico. La diferencia de los valores de  $E_{\text{corr}}$  del derivado A3 con respecto al blanco muestran un desplazamiento alrededor de 165 mV. Por tanto, este derivado puede clasificarse como inhibidor de tipo catódico.

Asimismo, el derivado A2, poseen una diferencia en el valor de  $E_{\text{corr}}$  con respecto al  $E_{\text{corr}}$  del sistema sin inhibidor, mayor a 85 mV, que, de acuerdo con lo mencionado en la literatura, este comportamiento es típico de los inhibidores catódicos (Al-Otaibi *et al.*, 2012; Fouda, Rashwan, y Abo-Mosallam, 2014).

La mejor eficiencia para el acero en presencia de los distintos inhibidores fueron: boldina 72% a 300 ppm; crisina 37 % a 300 y 500 ppm; naringenina fue de 49% a 100 ppm; el derivado A2 42% a 5 ppm y el derivado A3 mostró 73% de eficiencia a 50 ppm.

### 4.3.3 Ruido electroquímico para acero

En esta sección se reportan los resultados de ruido electroquímico a potencial de la exposición de acero en medio ácido en presencia de los inhibidores que presentaron eficiencias (Boldina, Crisina, Naringenina, A2 y A3). El análisis de las lecturas obtenidas por esta técnica se graficaron una vez removida la tendencia (Cottis, 2001). En la figura 43 se presentan los espectros de la

## RESULTADOS

técnica de ruido electroquímico en potencial y en corriente para el acero en las series de tiempo de 24 h.

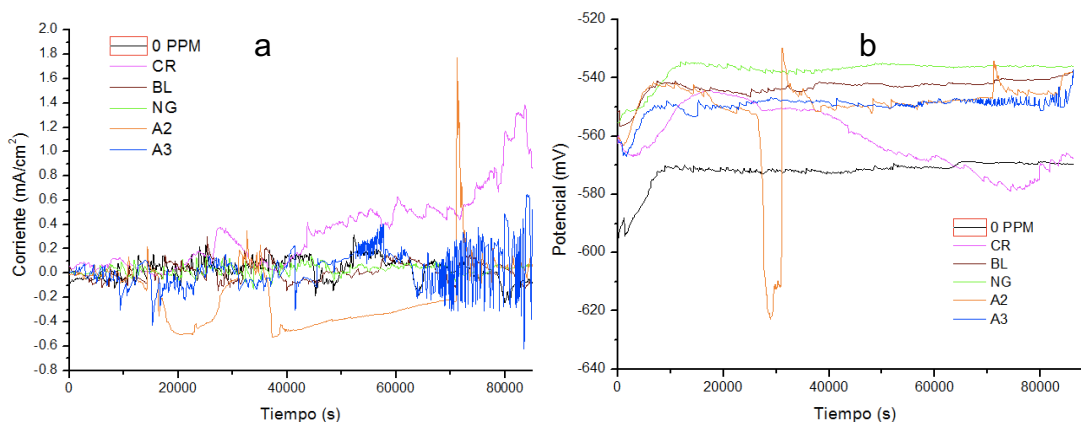


Figura 43. Gráficas a) de ruido en corriente y b) en potencial para el acero en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores: Boldina (BL), Crisina (CR), Naringenina (NG), derivados A2 (A2) y derivados A3 (A3).

El registro de la variación de la corriente (Figura 43a) con 100 ppm de Crisina mostró oscilaciones espontáneas que incrementan constantemente el valor de la corriente, este patrón de ruido en corriente puede ser descrito como un “continuo incremento seguido de ligeras caídas” siendo el sistema en presencia de Crisina el que presentó un aumento mayor en la corriente con respecto a los otros. Este patrón de crecimiento gradual de la corriente puede indicar la presencia de picaduras que están en continuo crecimiento (Kim, 2007). Este comportamiento es corroborado en la curva de ruido en potencial donde las oscilaciones espontáneas registradas durante el ensayo, tienden hacia valores de potencial más activos a través del tiempo, corroborando la disolución del metal (Hladky, Dawson, y Centre, 1981).

Boldina y Naringenina, presentaron oscilaciones en corriente ligeramente estables con transitorios anódicos y catódicos uniformes cercanos a cero, con

## RESULTADOS

amplitud en un rango de  $\pm 0.2$  mA/cm<sup>2</sup>. Este comportamiento puede ser asociado con la formación de una capa pasiva en la que se forman pequeñas picaduras inestables que rápidamente son re-pasivadas (Cafissi *et al.*, 2011; Dawson, 1996). El gráfico de ruido en potencial permite notar que alrededor de los primeros 10,000 segundos el potencial alcanza valores más nobles presentando oscilaciones espontáneas anódicas y catódicas de menor amplitud, características de iniciación de picaduras inestables o metaestables que son re-pasivadas, manteniendo en promedio un potencial más noble.

Finalmente, el derivado A3 (curva azul figura 43a) después de 60,000 segundos aumentó la amplitud de sus transitorios en un rango de  $\pm 0.4$  mA/cm<sup>2</sup>, que puede deberse al rompimiento de la capa pasiva y la generación de picaduras sobre la superficie metálica, comportamiento que es observando también en el espectro de ruido en potencial con fluctuaciones con mayor amplitud que corroboran la etapa de crecimiento estable de las picaduras en el acero.

En presencia del derivado A2 la curva de ruido en corriente se mantuvo en valores negativos, lo que sugiere que el proceso de corrosión fue dominado por la reacción catódica. Además, alrededor de los 30,000 segundos la aparición de una caída pronunciada en el ruido en potencial, puede deberse a corrosión por hendidura a medida que la grieta activa polariza la superficie externa pasiva (Cottis, 2001). También se observó una baja amplitud en los transitorios de ruido en corriente, que pueden relacionarse con una película protectora estable hasta los 70000 segundos. Transcurrido este tiempo, un rompimiento de la película ocasionó un pico que presentó la mayor amplitud alcanzando 1.9 mA/cm<sup>2</sup>.

## RESULTADOS

### 4.3.3.2 Ruido en resistencia ( $R_n$ )

El Ruido en Resistencia ( $R_n$ ), es un tipo de análisis en dominio del tiempo que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión en determinado tiempo (Mansfeld y Sun, 1999; T. Zhang, Shao, Meng, y Wang, 2007). Es decir, entre mayor sea el valor de la  $R_n$ , menor velocidad de corrosión se obtiene.

La  $R_n$  fue obtenida mediante la división de los datos de ruido en potencial entre los datos de ruido en corriente (Bierwagen, Mills, Tallman, y Skerry, 1996; Kearns *et al.*, 1996). En la figura 44, se observan los diferentes sistemas para acero en medio ácido, donde se identifican en general tres diferentes estados de corrosión. En el primer estado de corrosión entre 0 a 50 000 segundos de inmersión, para el caso del blanco se observa una pasivación donde los valores de la  $R_n$  muestran oscilaciones de gran amplitud que varían entre  $2 \times 10^3$  y  $9 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ , lo que sugiere la formación de una capa pasiva de óxidos en un estado metaestable que ocasiona múltiples oscilaciones de gran amplitud por la re-pasivación de la película. En presencia del alcaloide BL se observa este mismo comportamiento en el primer estado de corrosión, con valores de  $R_n$  en el mismo rango de amplitud.

El flavonoide CR en el primer estado de corrosión (de 0 a 50000 segundos) no alcanzó valores altos de  $R_n$  (de  $1 \times 10^3$  a  $1.5 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ ), además, se observa una curva uniforme con oscilaciones bajas que puede atribuirse a la disolución anódica del acero por corrosión uniforme debido a la desorción de Crisina. Sin embargo, el sistema de acero en presencia del flavonoide Naringenina muestra transitorios de la resistencia al ruido en un rango de  $2 \times 10^3$  a  $3 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ , este comportamiento sugiere que en presencia de este flavonoide existe corrosión por picadura y re-pasivación.

## RESULTADOS

Para las probetas de acero sumergidas en presencia de los derivados A2 y A3, se observó este mismo comportamiento con valores de resistencia entre  $1 \times 10^3$  y  $1 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$  donde el crecimiento repentino de la corriente genera amplios transitorios que nuevamente desaparecen una vez que la corriente regresa a su valor inicial una vez que la superficie del electrodo se pasiva nuevamente (Gabielli y Keddum, 1992).

Por otro lado, la segunda etapa de corrosión se encuentra entre los 50 000 y 70 000 segundos de inmersión donde en el caso del blanco, y en presencia de BL, CR y A3 se obtuvieron los picos con valores de resistencia más altos, lo que indica que es el periodo de tiempo donde se registran los valores de velocidad de corrosión más bajos, probablemente a que la capa de óxidos cubre un área mayor. El comportamiento del sistema con el derivado A2 no mostró esta etapa de corrosión, puesto que en este periodo se aprecia una forma estable de la señal sin transitorios, conservando un valor de  $R_n$  constante de  $1 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ , que indica una alta velocidad de corrosión comparable con el blanco, causada por corrosión uniforme y la agresividad del medio.

En último lugar, después de los 70 000 segundos de exposición se observa el tercer estado de corrosión. Para el acero en ausencia de inhibidor, la  $R_n$  en los diferentes sistemas decrece posiblemente por la degradación de la película que da lugar a la corrosión uniforme, por la ausencia de las oscilaciones. En presencia de los inhibidores BL y CR, aun se observan picos de valores de  $R_n$  altos en esta tercera etapa.



RESULTADOS

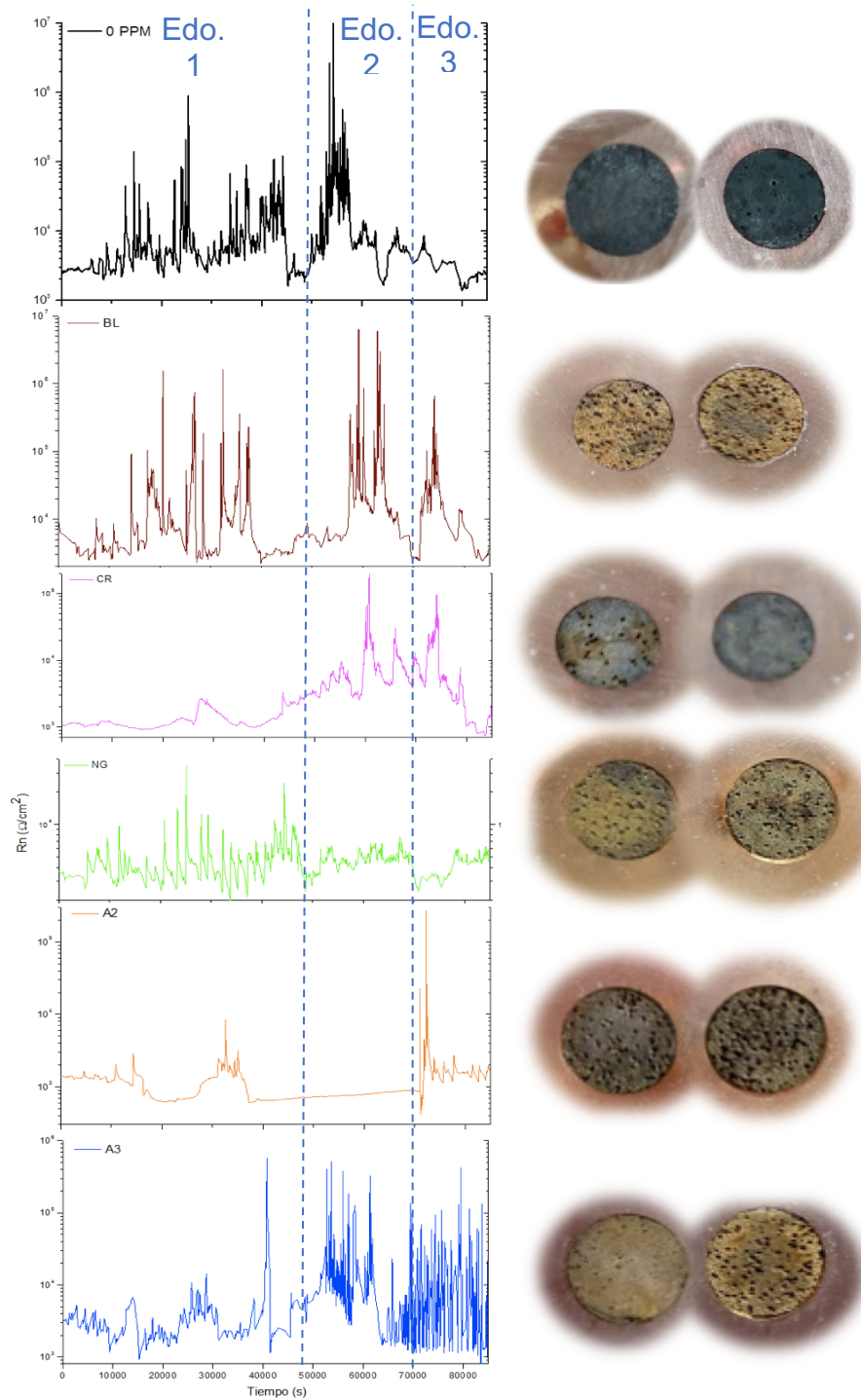


Figura 44. Espectros de Ruido en Resistencia (Rn) para acero en medio ácido.

## RESULTADOS

Se observó una disminución en la amplitud de los transitorios y en el valor de la resistencia al ruido en los sistemas para el acero en presencia de naringenina, así como de A2; sin embargo, el sistema con naringenina permaneció con valores alrededor de  $5 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$  valores que son mayores a los obtenidos en comparación con el blanco ( $2 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ ). En particular, el derivado A3, durante este último periodo de tiempo tuvo un cambio en el patrón de la frecuencia y amplitud de los transitorios, haciendo oscilaciones entre  $1 \times 10^3$  y  $1 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ . Este comportamiento corrobora que en la última etapa la capa formada entre el inhibidor y los óxidos del acero presentó corrosión localizada y crecimiento de picaduras.

La  $R_n$  global se calculó con la ecuación 11, donde  $\sigma_v$  representa la desviación estándar de los datos de la prueba de ruido en potencial y  $\sigma_I$  representa los valores obtenidos de la prueba de ruido en corriente (Reichert, 1996). Una vez obtenido el parámetro de  $R_n$  del proceso global es posible calcular la tasa de penetración en milésimas de pulgada por año (MPY) para el acero de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$MPY = \frac{9289}{Rn\left(\frac{5}{\sqrt{2}}\right)} \quad \text{Ec. 28}$$

En la figura 44 se muestran las imágenes de la inspección visual de las probetas una vez terminadas las pruebas después de 24 horas de inmersión, en las que es posible apreciar que los sistemas fueron dominados por corrosión localizada, por corrosión uniforme o una mezcla de ambos tipos, corrosión mixta. Por consiguiente, fueron calculados los índices de localización ( $IL$ ), a partir de la ecuación 12 tomando en cuenta los valores de  $IL$  para el acero (tabla 32) (Mansfeld y Sun, 1999).

## RESULTADOS

Tabla 31. Valores para determinar el tipo de corrosión para un sistema con acero.

Tipo de Corrosión	Valores de IL	
	Máy.	Min.
Localizada	1	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

En la tabla 33 se enlistan los parámetros de análisis de las pruebas de ruido electroquímico obtenidos para el acero en presencia de los diferentes inhibidores. Donde el flavonoide naringenina fue el inhibidor con un  $IL$  menor, lo que le permitió alcanzar una eficiencia con respecto al blanco de 50% después de 24 horas de inmersión.

El derivado A2 muestra el segundo valor más bajo en cuanto al  $IL$  y una eficiencia despreciable del 2%. Estos parámetros, permiten asumir que la eficiencia de inhibición de estos compuestos orgánicos es mediante la formación de una película entre los óxidos de hierro y el inhibidor, que a través del tiempo (24 h), la película más compacta obtenida, fue en presencia de naringenina. Las milésimas de pulgada por año (MPY) se relacionaron directamente con el  $IL$ , debido a que mayor disolución del metal en zonas localizadas, mayo pérdida de este.

EL derivado A3 presentó un  $IL = 0.89$ , valor atribuido a corrosión localizada (ver tabla 32) y un valor de 124.773 MPY lo que corrobora la pérdida de material causado por la corrosión localizada. Además, en el caso del flavonoide crisina, se observó un valor de 80.236 MPY y un  $IL$  de 0.533 con el que se corrobora el tipo de corrosión localizada por la superficie pasivada.

## RESULTADOS

Tabla 32. Parámetros obtenidos de los ensayos de ruido electroquímico en potencial y en corriente para acero en medio ácido en presencia de los diferentes inhibidores.

Inhibidor	$R_n$ ( $m\Omega/cm^2$ )	E (%)	MPY	IL	$\beta$ $V/V^{2*}Hz^{1*}$ $dec^{-1}$	$\beta$ $I/A^{2*}Hz^{-1*}$ $dec^{-1}$	Estado de Corrosión
0 PPM	14.84	-	49.589	0.524	1.04	0.78	Picaduras
CR	9.17	-	80.236	0.533	0.93	1.02	Picaduras
BL	11.32	-	65.01	0.669	2.18	0.90	Pasivo
NG	29.92	50	24.588	0.226	1.02	0.89	Picaduras
A2	15.23	2	48.313	0.619	1.26	1.31	Picaduras
A3	5.90	-	124.773	0.828	0.89	0.90	Picaduras

### 4.3.3.3 Análisis espectral del ruido electroquímico

Existen diversas formas para analizar los espectros de ruido. En este trabajo, se utilizó el método de la transformada de Fourier (FFT) para obtener la representación del registro del tiempo en dominio de la frecuencia en un espectro de densidad de potencial (PSD, por sus siglas en inglés) que se muestran en la figura 45.

Los espectros de corriente y potencial para el blanco y Boldina permanecieron en rangos de amplitud similares, indicando que el proceso de corrosión (corrosión mixta) en ausencia y en presencia de BL no cambió. Se aprecian además dos pendientes en el espectro PSD del potencial, la pendiente más pronunciada (*roll-off*) en altas frecuencias causada por la corrosión localizada y a bajas frecuencias una forma del espectro casi perpendicular (ruido blanco) con el eje x que indica corrosión generalizada (Legat y Govekar, 1996).

## RESULTADOS

El proceso de corrosión que dominó al sistema de acero con Crisina fue corrosión uniforme tal como lo muestra la forma del espectro en la figura 45a, y la forma del espectro de potencia de las lecturas del ruido en potencial (figura 45b) que permaneció con una sola pendiente en alta y baja frecuencia, y con valores de amplitud menores, tal como es característico de un proceso dominado por corrosión uniforme.

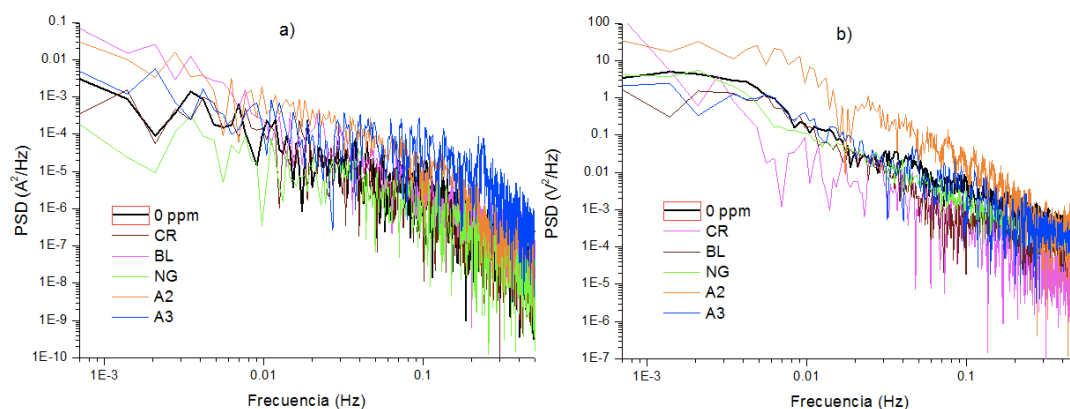


Figura 45. Gráficas de densidad espectral de a) ruido en corriente y b) ruido en potencial para los diferentes sistemas de acero en medio ácido en presencia de boldina (BL), Crisina (CR), naringenina (NG), derivado A2 (A2) y derivado A3 (A3).

El inhibidor Naringenina presentó los espectros en corriente y en potencial con transitorios de baja amplitud, lo que corrobora que su índice de localización (0.226) en comparación con los otros inhibidores fue menor debido a la pasivación que disminuyó la disolución del metal en un 50% de acuerdo con E%.

El espectro de densidad espectral (PSD) de la corriente del derivado A3 en altas frecuencias posee señales con valores de amplitud más altos en comparación con los otros sistemas, ya que el acero en medio ácido en presencia de A3 generó diversas picaduras que con el transcurso del tiempo crecieron disolviendo el metal en determinadas zonas de la superficie.

## RESULTADOS

Finalmente, con estas pruebas se corrobora la pasivación del metal con los compuestos orgánicos sobre la superficie de acero. Por consiguiente, en este trabajo se estudió por medio de ruido electroquímico el comportamiento de estas capas pasivas en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) una vez formadas.

### 4.3.4 Ruido electroquímico de las capas pasivas en acero

En esta sección se presentan los resultados de la técnica de ruido electroquímico de las películas pasivas formadas por medio de pruebas potencioestáticas (ver sección 3.4).

Las películas formadas en presencia de Boldina, así como la película formada en presencia de CR, permanecieron con valores de corriente y transitorios similares al blanco. Lo que puede indicar que estas películas pasivas pueden ser degradadas a potencial libre por el medio agresivo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el acero.

La disminución de la corriente (6 décadas) para la capa formada por la pasivación del acero en presencia de Naringenina, tuvo lugar en los primeros 7 600 segundos (2h aproximadamente), posteriormente hasta los 21 500 segundos (6 h aproximadamente) la corriente permaneció dos décadas menor con respecto al blanco. A partir de este tiempo, se registraron transitorios y valores de corriente similares al blanco, lo que indica que la capa fue degradada por el medio agresivo después de 21 500 segundos (6 horas) de inmersión. Además, la curva de ruido en potencial de Naringenina registró valores de potencial más negativos con transitorios de corta amplitud, probablemente por la degradación de la capa pasiva.

## RESULTADOS

En el caso de la película de óxidos formada en presencia de A2, se observaron dos períodos cortos de tiempo de disminución de la corriente aproximadamente seis décadas, no obstante, el resto de tiempo de la prueba, las oscilaciones registradas permanecieron en el mismo rango que el blanco.

Se puede observar en la figura 46a que la presencia de la película pasiva de A3 disminuyó la corriente al menos seis décadas durante los primeros 20 000 segundos (5.5 h), posteriormente la muestra recuperó valores similares a los del blanco hasta los 43 500 segundos siguientes (6.6 h). Una vez transcurrido este tiempo, disminuyó nuevamente la corriente siete décadas hasta los 70 000 segundos, es decir un periodo de 7.35 horas, finalmente la corriente se mantuvo entre dos y seis décadas menos con respecto al blanco. Lo anterior debido probablemente a la ruptura de la película y posible regeneración de ésta.

Durante el tiempo de la prueba de la película de A3, se registraron transitorios anódicos y catódicos debido a la repasivación de zonas localizadas de la superficie. Asimismo, la gráfica del ruido en potencial permaneció con valores más nobles con respecto al blanco, con presencia de transitorios de gran amplitud en los tiempos donde la película mostró cambios importantes en los valores de la corriente.

## RESULTADOS

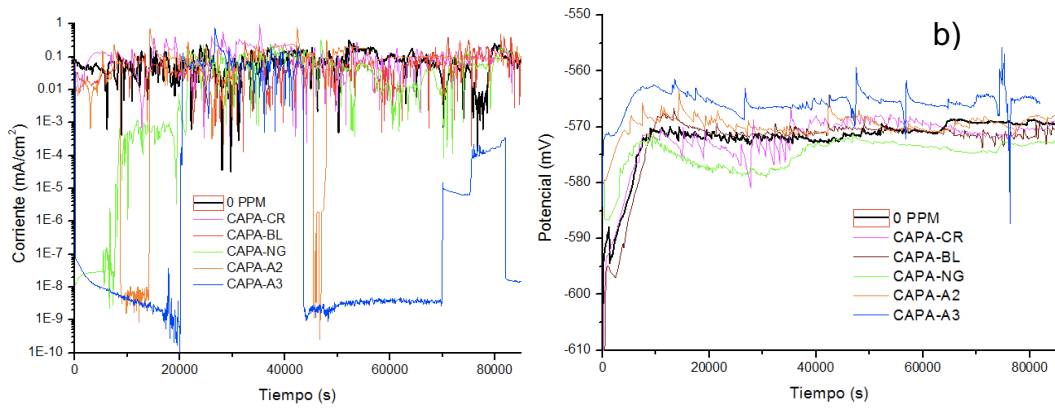


Figura 46. Curvas de ruido en a) corriente y b) potencial, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M para la inmersión durante 24 h de las capas pasivas formadas sobre la superficie de acero.

La figura siguiente (figura 47) muestra las imágenes de la inspección visual de las probetas al término de la prueba de 24 horas, y la resistencia al ruido. Esta última permaneció en función de la corriente debido a que los valores de potencial no mostraron cambios marcados como en el caso de la corriente. Es posible apreciar que las zonas con mayor resistencia tienen lugar en los instantes donde los valores de corriente cayeron varias décadas.



**RESULTADOS**

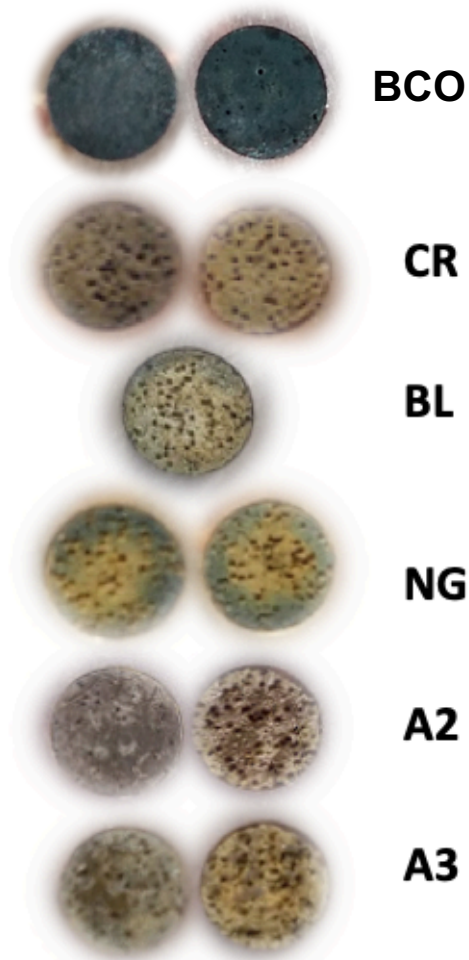


Figura 47. Imágenes de la inspección visual de las probetas una vez terminada la prueba.

La  $R_n$  global de las diferentes películas pasivas se observa en la tabla 34, que, para este caso de las capas pasivas, Boldina muestra la mayor eficiencia (30%), por tanto, el menor valor de MPY (34.905) al término de las 24 h de inmersión en el medio agresivo. Sin embargo, presenta un alto IL que puede significar que las picaduras generadas no consiguieron repasivarse con el tiempo. Sin embargo, en el caso de A2 se obtuvo el mayor valor de PMY = 148.586 y el menor valor de IL = 0.449, que sugiere que pese a la corrosión

## RESULTADOS

localizada que se llevó a cabo en esta superficie, parte de este pudo haber habérse re-pasivado.

Tabla 33. Parámetros obtenidos de las pruebas de ruido electroquímico en medio ácido durante 24 h de las superficies de acero pasivadas en presencia de cada uno de los inhibidores.

Capa	Rn ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	E(%)	MPY	IL	Bv/V <sup>2</sup> *Hz- 1*decada-1	BI/V <sup>2</sup> *Hz- 1*decada-1	Estado de Corrosión
0 PPM	14.84	-	49.588	0.524	1.04	0.78	Picaduras
CR	11.24	-	65.480	0.784	1.11	0.77	Picaduras
BL	21.08	30.00	34.905	1.123	0.97	0.79	Picaduras
NG	10.83	-	67.962	1.598	1.07	1.04	Picaduras
A2	4.95	-	148.586	0.449	1.10	0.91	Picaduras
A3	15.25	3.00	48.246	0.611	1.12	0.75	Picaduras

Finalmente se muestran las gráficas de densidad espectral del ruido electroquímico (Figura 48) de cada una de las capas pasivas, en la que se puede apreciar que se encuentran en un mismo rango de amplitud con respecto al blanco en cuanto al espectro del ruido en corriente.

En general las pendientes de las gráficas de densidad espectral de ruido en potencial permitieron distinguir las dos pendientes, una a frecuencias altas, atribuido a la corrosión localizada y otra más a frecuencias bajas (más inclinada), fenómeno característico de la corrosión generalizada (Pistorius, 2009; Reichert, 1996). No obstante, en el caso del espectro del ruido en potencial, se observa que A2 y A3 muestran valores de voltaje menores en la zona de baja frecuencia debido a que fueron los dos sistemas con potenciales más nobles con respecto al blanco.

## RESULTADOS

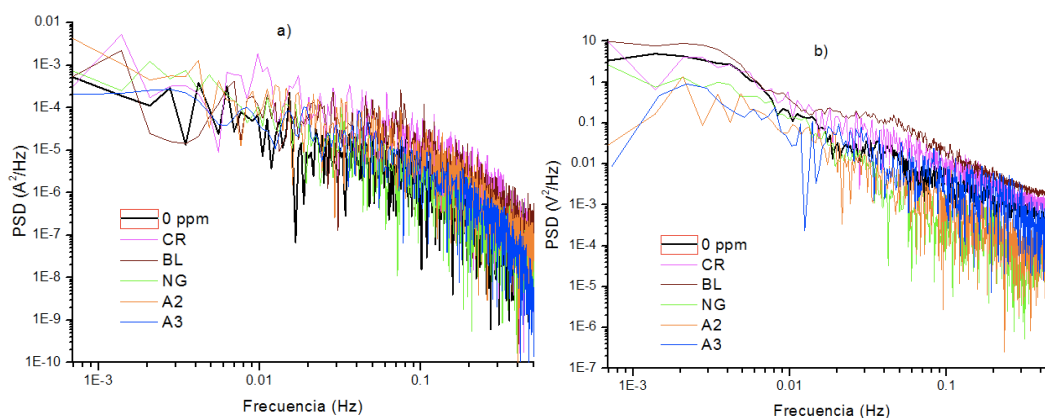


Figura 48. Gráficas de densidad espectral de a) ruido en corriente y b) ruido en potencial para las películas de acero en medio ácido pasivado en ausencia 0 ppm) y presencia de boldina (BL), Crisina (CR), naringenina (NG), derivado A2 (A2) y derivado A3 (A3).

### 4.3.5 Isotermas de adsorción para acero

Con la finalidad de conocer sobre la actividad o selectividad de los compuestos orgánicos que presentaron las mayores eficiencias, se calcularon las isotermas de adsorción de acuerdo con los principales modelos aplicados en los estudios de corrosión en soluciones acuosas. En la figura 49 se muestran los modelos de las isotermas que se ajustaron a las eficiencias obtenidas para el alcaloide Boldina, donde muestra ajuste nuevamente con el modelo de Frumkin con  $R^2 = 0.85$  (igual que en el caso de cobre ver sección 4.2.4) que describe un estado de superficie homogénea con interacciones laterales significativas entre otras moléculas de boldina que se adsorben sobre el electrodo de acero (Quiroz *et al.*, 1995). Sin embargo, en este sistema de acero con boldina en medio ácido, también se obtuvo que el modelo de Frumkin se ajusta con un valor de coeficiente de correlación  $R^2 = 0.85$ . Según lo reportado por Jevremovic y colaboradores, el parámetro de interacción  $\alpha$  del modelo de Frumkin está relacionado con el factor de heterogeneidad del modelo de Temkin por la siguiente relación:

$$f = -2\alpha \quad \text{Ec. 29}$$

## RESULTADOS

Donde este parámetro de interacción  $a$  puede describir fenómenos de interacción ( $a = 0$ ), atracción  $a > 0$ , o repulsión  $a < 0$  (Jevremović *et al.*, 2016). En la tabla 35 se enlistan los valores de la constante de equilibrio y de la energía, donde el valor obtenido del parámetro de interacción de Frumkin  $a = -6.02$  sugiere que entre las moléculas de boldina y la superficie de acero existen interacciones repulsivas, ocasionadas por el momento dipolar propio de la estructura de boldina que es influenciado por la electronegatividad de sus grupos funcionales (ver figura 61 de la sección 4.4).

El valor de  $\Delta G_{ads}$  dado por el modelo de Frumkin es de  $-\Delta G_{ads} = 26.77$  KJ/mol, y en el caso de la energía libre de Gibbs obtenida por medio del valor de la pendiente del modelo de Temkin fue de  $-\Delta G_{ads} = 19.42$  KJ/mol. La relación entre estas dos isotermas donde la de Temkin muestra un valor mejor que la de Frumkin suceda cuando existe adsorción en monocapas mayormente heterogéneas con interacción entre las moléculas que la forman. De acuerdo con los valores anteriores puede concluirse que el proceso de adsorción entre boldina y la superficie de acero incluye ambos tipos: fisisorción y quimisorción donde el proceso es principalmente gobernado por la fisisorción (F. Zhang *et al.*, 2012).

## RESULTADOS

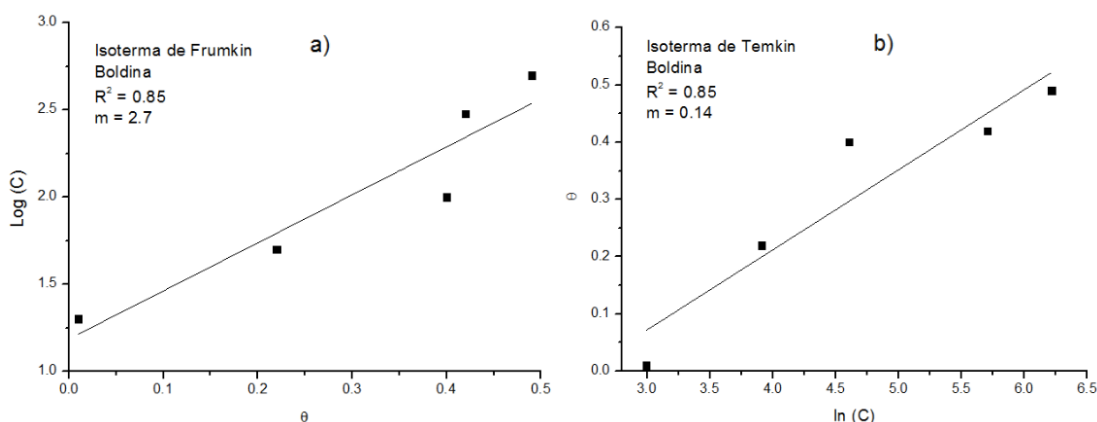


Figura 49. Isothermas de a) Frumkin y b) Temkin para acero en medio ácido en presencia de diferentes concentraciones de Boldina.

La figura 50 muestra los modelos de Temkin y Langmuir que se ajustaron con el mismo valor del coeficiente de correlación  $R^2 = 0.76$  al acero en las diferentes concentraciones de Crisina. Para la energía libre  $\Delta G_{ads}$  calculada por el modelo de Langmuir fue  $-26.40$  KJ/mol y la energía  $\Delta G_{ads}$  de acuerdo con el modelo de Temkin fue de  $-16.98$  KJ/mol. Los valores experimentales ajustados a estos modelos demuestran que el proceso espontáneo de adsorción ocurrido entre Crisina y acero se lleva a cabo por ambos, fisorción y quimisorción, siendo la fisorción el proceso dominante.

En la tabla 35 también se muestran los valores de las constantes de equilibrio  $K_{ads}$ , que de acuerdo con la diferencia de los valores puede deberse a la interacción molecular entre las moléculas adsorbidas, por tanto, a través del modelo de Temkin es posible calcular el factor heterogéneo de la superficie del metal ( $f$ ). Si  $f > 0$ , indica que existe repulsión mutua entre las moléculas de Crisina (Obi-Egbedi y Obot, 2011).

## RESULTADOS

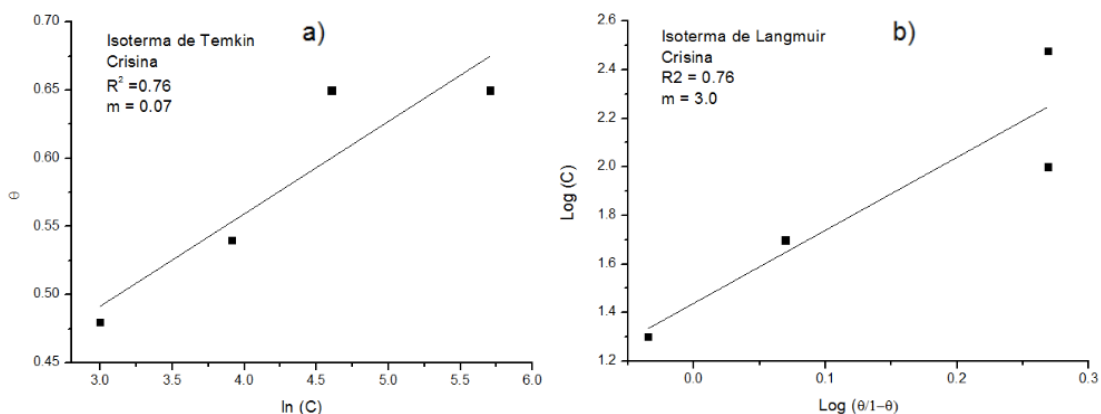


Figura 50. Isothermas de a) Temkin y b) Langmuir para acero en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en medio ácido.

Las isothermas ajustadas para los datos experimentales de acero en presencia del derivado A2 (Figura 51) fueron Freundlich que es una desviación de la isoterma de Langmuir tomando en cuenta el hecho de que la superficie no es uniforme y que pueden existir interacciones entre las moléculas adsorbidas. Este fenómeno ocurre probablemente por la adsorción en multicapas (Krishnaveni y Ravichandran, 2014; S. Martinez y Štern, 2001). Este hecho es confirmado con la isoterma Virial que describe la adsorción móvil de un substrato sobre una superficie energéticamente homogénea (Nikitas, 1985). “*Virial*” es derivado del latín “*fuera*”, por tanto, la ecuación de estado de esta isoterma está relacionada con la presión, volumen y la temperatura (Bockris, 1995), dando lugar a diversos coeficientes (Gus’Kov, Kudasheva, y Bogolyuk, 2013; Łukomska y Sobkowski, 2006) que representan las interacciones entre los constituyentes de las partículas, como pueden ser las fuerzas intermoleculares de sustancias iónicas o polares que no sólo interactúan lateralmente, sino también en otros planos, en este caso generando multicapas.

## RESULTADOS

Los valores de  $\Delta G_{ads}$  para este derivado muestran valores entre 28 y 29 KJ/mol (tabla 35). Lo que puede indicar que esta interacción iónica incluye fisisorción y quimisorción.

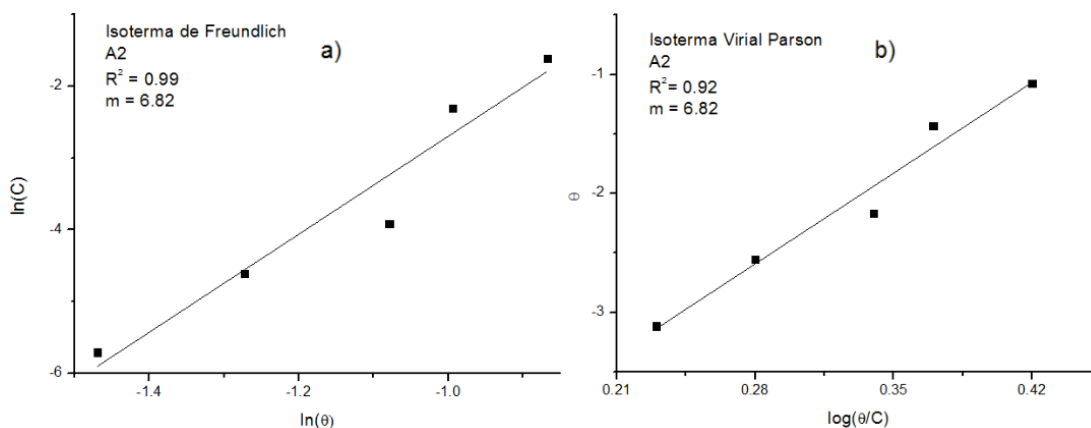


Figura 51. Isotermas de a) Freundlich y b) Virial Parson para acero en presencia de diferentes concentraciones del derivado A2 en medio ácido.

La isoterma del modelo de Langmuir fue el mejor ajuste para las eficiencias de acero en presencia de las diferentes concentraciones de A3. La figura 52 muestra los valores de  $R^2$  y de la pendiente con la cual se calculó la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads} = 28.01$  KJ/mol) que puede describirse como un proceso mixto de fisisorción y quimisorción.

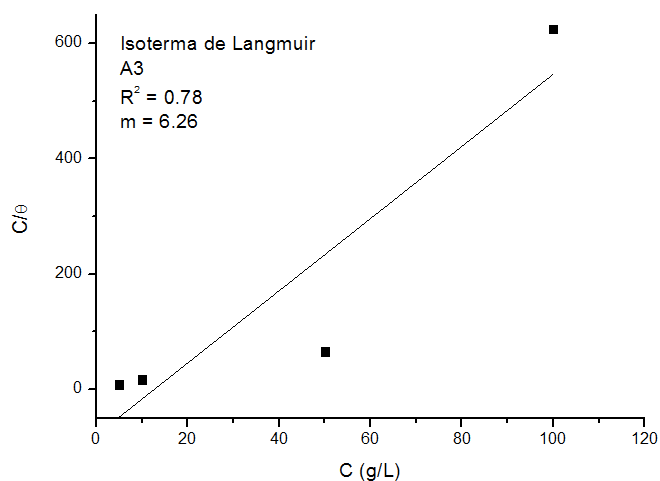


Figura 52. Ajuste de la isoterma de Langmuir para acero en presencia de diferentes concentraciones del derivado A3 en medio ácido.

## RESULTADOS

Tabla 34. Valores de  $K_{ads}$ ,  $\Delta G_{ads}$ ,  $f$  y  $a$  obtenidos mediante los modelos de las isothermas ajustadas a los diferentes inhibidores para acero en medio ácido.

Inhibidor	Modelo	$R^2$	$K_{ads}$ ( $\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $\text{KJmol}^{-1}$ )	$f$	$a$
Boldina	Temkin	0.85	45.5	19.42	2.0	-0.5
	Frumkin	0.85	883.9	26.77	12.48	-6.24
Crisina	Langmuir	0.76	762.72	26.40	-	-
	Temkin	0.76	17.03	16.98	13.13	-
A2	Freundlich	0.99	1650.92	28.32	-	-
	Virial	0.96	2624.04	29.34	-	-
A3	Langmuir	0.78	1454.01	28.01	-	-

### 4.3.6 Pruebas suplementarias para acero

#### 4.3.6.1 Acero en presencia de Crisina a diferentes potenciales.

En este proyecto se realizaron pruebas potencioestáticas para estudiar en particular los procesos de pasivación o rompimientos de capas pasivas observadas con las técnicas anteriores para el acero, y que a su vez dan lugar a la corrosión localizada. Tomando como referencia el efecto de las tres mejores concentraciones del flavonoide Crisina y en tres importantes zonas a diferentes potenciales obtenidas en las pruebas de polarización potenciodinámica (figura 53). Se realizaron pruebas potencioestáticas tomando para cada una, un potencial fijo referente a cada zona: estado activo (-453 mV), primera zona de pasivación (+216 mV) y segunda zona de pasivación (+600 mV), para las tres mejores concentraciones de Crisina (50, 300 y 500 ppm) con la finalidad de observar la evolución de la película pasiva con respecto al tiempo (Tamayo-Sepúlveda y Vásquez-Arroyave, 2017).



## RESULTADOS

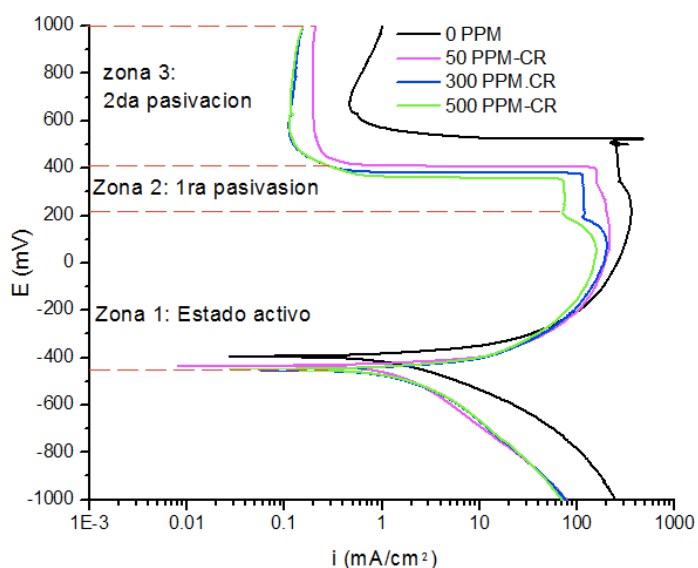


Figura 53. Curva de polarización potenciodinámica que muestra las tres diferentes zonas obtenidas para el acero en presencia de 0, 50, 300 y 500 ppm de crisina.

Las curvas potencioestáticas a un potencial fijo de -453 mV (estado activo) presentadas en la Figura 54, permitieron observar que a un potencial que favorece la disolución del acero, la concentración de 50 ppm de Crisina durante las primeras siete horas generó un proceso inestable durante la formación de la capa pasiva con el inhibidor. Después de la séptima hora de exposición disminuyó la corriente siete órdenes de magnitud con respecto al blanco, que además se mantiene por ocho horas. Transcurrido este tiempo, la corriente aumentó y se alcanzaron nuevamente valores de corriente similares al blanco posiblemente por la degradación de la capa adsorbida después de 15 horas. Esta concentración de 50 ppm de Crisina resultó ser la mejor con respecto al tiempo debido a que bajo estas condiciones de estado activo del acero, el inhibidor fue adsorbido fuertemente sobre la superficie disminuyendo considerablemente la corriente.

La concentración de 300 ppm de Crisina mantuvo generalmente una corriente de corrosión de aproximadamente tres y seis décadas menos con respecto al

## RESULTADOS

blanco, la cual logró mantenerse durante las 20 horas de la prueba. Los valores constantes de corriente a 300 ppm corroboran el comportamiento del acero en presencia de Crisina a la inmersión, donde la eficiencia en las pruebas de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámica fueron de 65% y 37% respectivamente (ver secciones 4.3.1 y 4.3.2).

Por otro lado, a la mayor concentración de Crisina (500 ppm), se observó una gráfica de forma suave en el transcurso de las 24 horas, con transitorios de baja amplitud que posiblemente son ocasionados por la adsorción de Crisina sobre la superficie de acero. Pese a la adsorción de este flavonoide sobre la superficie metálica se obtuvieron valores de corriente dentro del mismo rango que los valores obtenidos en el blanco, ya que probablemente cuando se aumenta la concentración de Crisina la adsorción en el estado activo del metal es más débil que a bajas concentraciones.

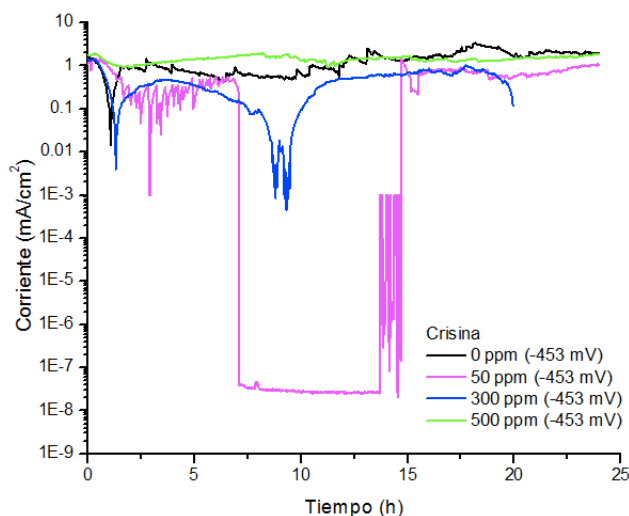


Figura 54. Pruebas potencioestáticas para el acero en medio ácido en ausencia y en presencia de 50, 300 y 500 ppm de Crisina a un potencial de -453 mV.

Las curvas potencioestáticas para acero en presencia de Crisina en la primera pasivación (+216 mV) durante 24 horas (Figura 55), mostraron que en estas

## RESULTADOS

condiciones la concentración que mantiene cinco órdenes de magnitud menores con respecto a la curva sin inhibidor se alcanzó con 300 ppm. A esta concentración se observan seis transitorios por el aumento de la corriente en pequeños instantes probablemente debidos al desprendimiento de la capa pasiva, la cual inmediatamente se repasivó y estabilizó.

La concentración de 50 ppm muestra claramente el comportamiento de corrosión por picadura en una película pasiva. El proceso de corrosión por picaduras puede dividirse por diferentes eventos, como el de la iniciación de la picadura, picaduras inestables, picaduras metaestables o picaduras estables (Frankel y Sridhar, 2008).

En la figura 55 en las primeras cinco horas de exposición se dio lugar a la formación de la capa pasiva. Después de este tiempo se presentaron transitorios anódicos y catódicos por la iniciación de las picaduras en la capa (dos horas siguientes), las cuales no se repasivaron generando diversas fluctuaciones con alta frecuencia por las picaduras inestables. Después de las diez horas de inmersión, las picaduras mostraron una etapa de crecimiento aumentando la amplitud de los transitorios que continuaron con la misma frecuencia (Hladky *et al.*, 1981; Klapper, Goellner, Burkert, y Heyn, 2013). La curva a una concentración de 500 ppm de Crisina pese a que no muestra transitorios de corrosión localizada, los valores de corriente registrados se mantuvieron en el mismo orden de magnitud que el blanco.

RESULTADOS

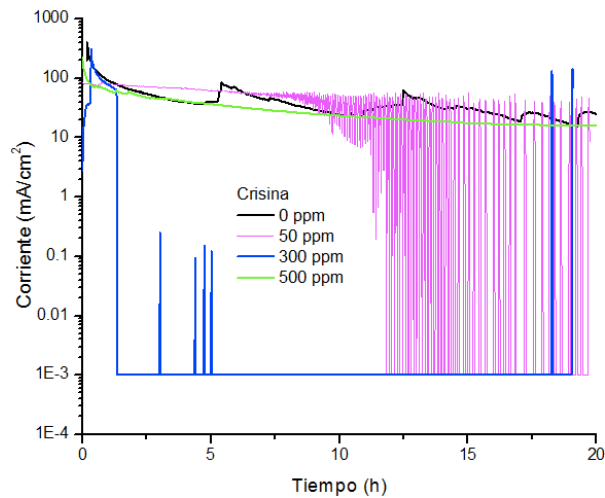


Figura 55. Curvas potenciostáticas para el acero en medio ácido en ausencia y en presencia de 50, 300 y 500 ppm de Crisina a un potencial de +216 mV.

Las pruebas electroquímicas en ausencia de oxígeno en presencia de Crisina, no mostraron efecto inhibitorio sobre la superficie de acero, tal como se muestra en la figura 56. Lo que permite corroborar que el flavonoide Crisina es afectado tanto por el pH (Pina, Maestri, y Balzani, 1999) como por el oxígeno disuelto en el medio para activar sus sitios activos para ejercer el efecto quelante propio de los flavonoides (Acker y Balen, 1998).

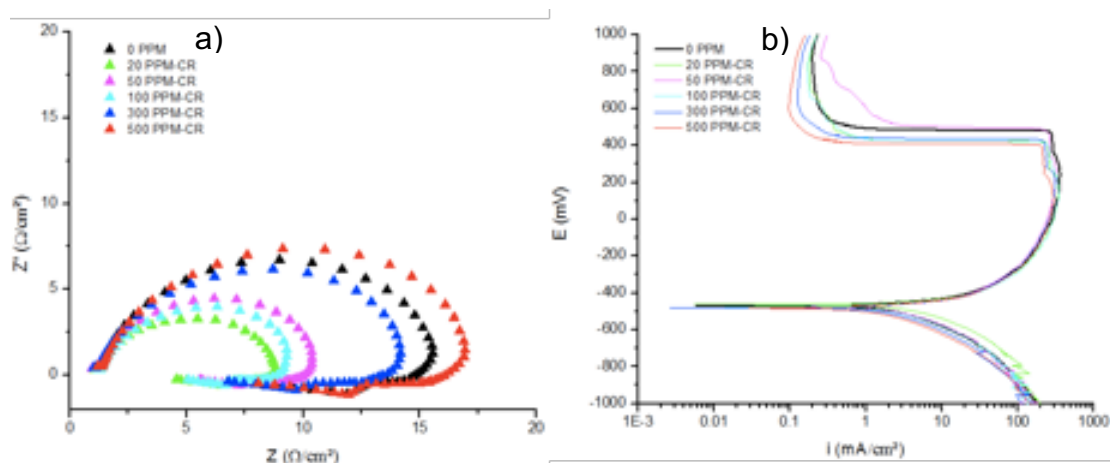


Figura 56. Curvas de a) Nyquist y b) CPP para acero en presencia de diferentes concentraciones de Crisina en  $H_2SO_4$  0.5 M en ausencia de oxígeno disuelto

## RESULTADOS

### 4.3.6.2 Acero en presencia de A3 (convertidor de corrosión)

Los convertidores de óxidos son formulaciones químicas que se pueden aplicar a superficies corroídas, estos convertidores causan su pasivación y eliminación de posibles ataques posteriores después de la aplicación de un recubrimiento, en los que la concentración, tiempo de reacción y condiciones influyen en la aplicación e **Potencial crítico de pasivación (+500 mV)** grosor de la película de óxido que posea el sustrato (Cc de pasivación; y Puga, 2010). Tomando en cuenta los resultados de las pruebas de la técnica de ruido electroquímico para el acero en presencia del derivado A3 (ver sección 4.3.4). se realizaron las siguientes pruebas potencioestáticas para corroborar las funciones del inhibidor como convertidor de corrosión. De acuerdo con el comportamiento del acero en medio ácido en ausencia del inhibidor, existe un potencial de +500 mV que es el potencial crítico de pasivación, en el que se genera la capa pasiva (Figura 57), este potencial fue tomado como referencia para observar el comportamiento de A3 una vez promovido el estado de pasivación, en la superficie de acero en medio ácido.

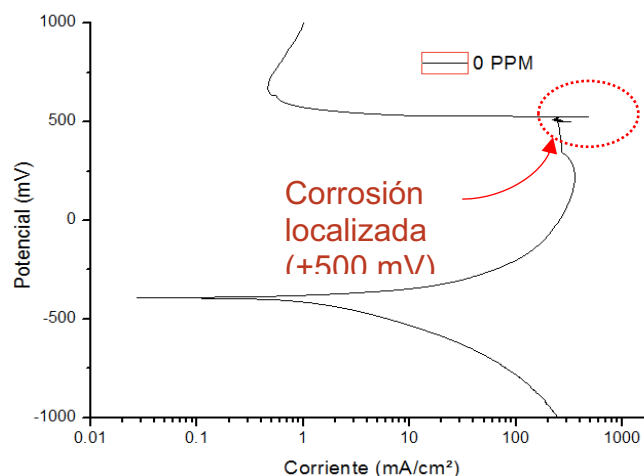


Figura 57. Curva de polarización de acero en  $H_2SO_4$  0.5 M a temperatura ambiente, donde se observa un valor de potencial crítico de pasivación +500 mV.

## RESULTADOS

Por tanto, para probar la efectividad del derivado A3, fue necesario provocar en una superficie de acero ( $0.28 \text{ cm}^2$ ) una capa de óxidos propios del metal, Se sumergió una probeta de acero en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M durante 16 horas a potencial libre, y a continuación se realizó una prueba potencioestática con un potencial fijo de +500 mV.

La figura 58 muestra que durante los primeros 1000 segundos, se formaron transitorios característicos de rompimiento de la capa pasiva (corrosión localizada) sobre una película de óxidos. Una vez obtenido este estado, se adicionaron 100 ppm del derivado A3 a la celda. Claramente se puede apreciar en la figura 58 que al adicionar el inhibidor A3, la corriente disminuyó tres ordenes de magnitud formando una curva de forma suave por la ausencia de transitorios de eventos localizados. Por tanto, esta prueba permitió corroborar que el derivado A3 actúa sobre los productos de corrosión del acero formando una capa compacta y protectora más estable.

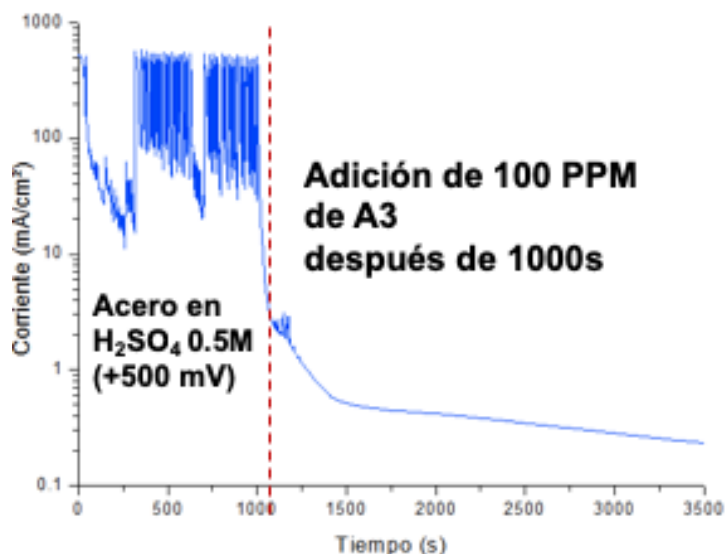


Figura 58. Curva potencioestática de acero (expuesta previamente a la corrosión en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M durante 16h, a un potencial de +500 mV antes y después de adicionar 100 ppm de A3..

## RESULTADOS

### 4.3.6.3 Acero en presencia de A2 (recubrimiento)

Las isothermas que mejor se ajustaron para el sistema de acero en presencia del derivado A2 fueron el modelo de Freundlich y la isoterma Virial, que indican la presencia de interacciones iónicas y la formación de multicapas sobre el sustrato. Las pruebas suplementarias se realizaron con el objetivo de corroborar su efectividad como película sobre la superficie de acero. Por tanto, se preparó una solución del derivado con acetato de etilo (2 mg/mL) y se formó una capa sólida de A2 sobre la superficie de una probeta de acero mediante dos inmersiones en la solución. Una vez recubierta la probeta (Figura 59), fue puesta en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y se realizaron dos pruebas electroquímicas (EIE y curvas de polarización potenciodinámica), para observar el efecto de la capa de A2 en la corrosión del acero en medio ácido.

En la figura 59b se presentan los diagramas de Nyquist donde se observa que el recubrimiento A2-2 posee un semicírculo capacitivo de mayor tamaño, sin embargo la parte inductiva a bajas frecuencias también muestra una gran longitud. Por tanto, las proporciones de ambas pruebas son similares. La diferencia de escala puede deberse a la heterogeneidad de la capa y la variación del espesor, factores que no fueron controlados durante la deposición de A2 sobre la probeta.

## RESULTADOS

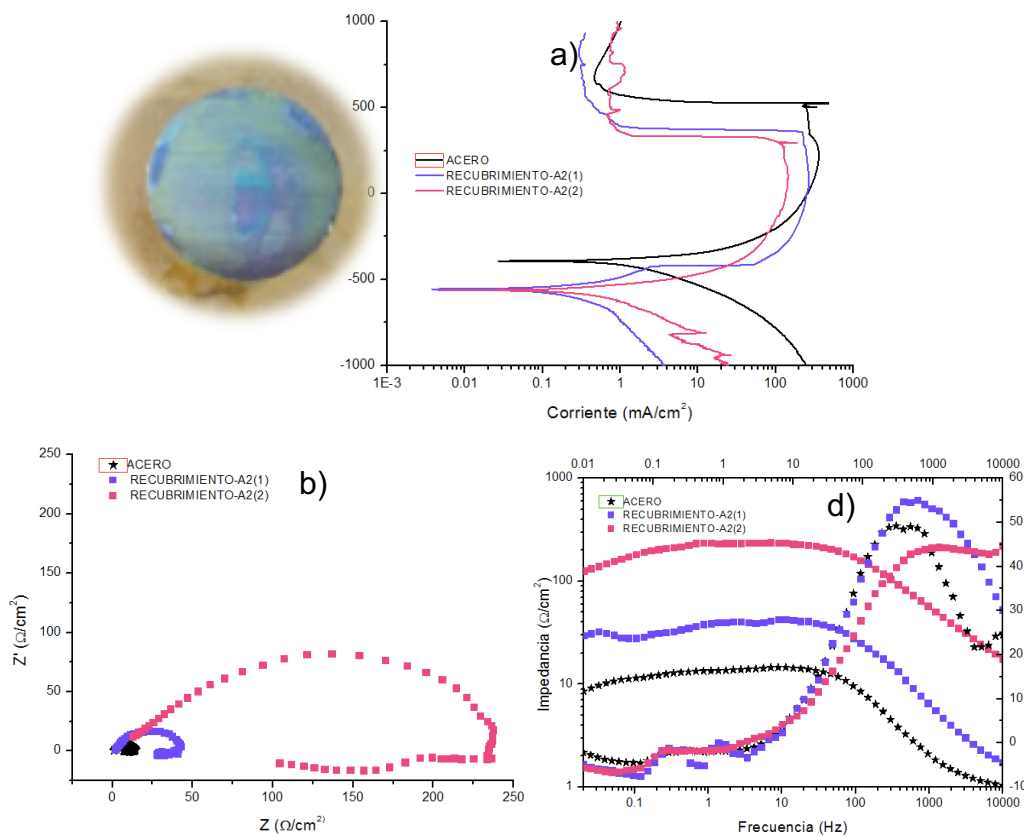


Figura 59. Efecto de a) la película de A2 sobre la superficie de acero en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Por medio de b) curvas de polarización potenciodinámica c) EIE. Se realizó por duplicado (Recubrimiento-A2(1) y Recubrimiento-A2(2)).

Pese a que el proceso para la obtención de la capa de A2 sobre la superficie de acero no fue mediante un proceso estandarizado de fabricación de películas inhibidoras de la corrosión, mediante las eficiencias máximas obtenidas en la técnica de EIE (94%) y CPP (80%) (tabla 36), es posible observar un efecto en la disminución de la corrosión del acero. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Ramaganthan y colaboradores, quienes en 2015 reportaron el mecanismo de inhibición de tres derivados de tipo chalcona que formaron una capa protectora sobre la superficie metálica (Ramaganthan *et al.*, 2015).



### RESULTADOS

Tabla 35. Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) para acero en presencia de A2 como película.

Técnica	EIE			CPP		
	$R_{tc}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu Fcm^{-2}$ )	%E	$I_{corr}$ ( $mA/cm^2$ )	$-E_{corr}$ (mV)	%Ei
Acero	5.79	288.24	-	1.61	392	-
REC <sub>A2(1)</sub>	32.29	101.40	80.00	0.32	557	80
REC <sub>A2(2)</sub>	91.86	16.52	94.00	0.46	563	71

## RESULTADOS

### 4.4 Cálculos químico-cuánticos

Con la finalidad de estudiar la interacción entre las moléculas y la superficie metálica para proponer un posible mecanismo de inhibición de los compuestos orgánicos probados, la tabla 21 enlista los resultados de las mejores eficiencias a la inmersión en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Las moléculas se pueden ordenar de mayor a menor eficiencia como sigue:

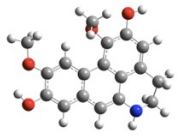
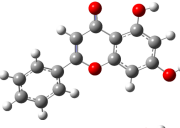
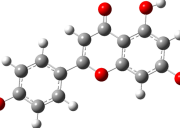
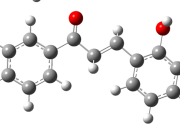
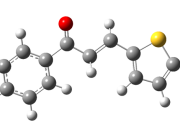
Eficiencia para acero:  $\text{BL} > \text{A3} > \text{CR} > \text{A2} > \text{NG}$

Eficiencia para cobre:  $\text{A2} > \text{BL} > \text{CR} > \text{A3} > \text{NG}$

La energía de los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas evaluadas fueron simulados utilizando el cálculo de DFT con ayuda del software Gaussian 05 (B3LYP/6-31G(d)).

## RESULTADOS

Tabla 36. Resultados experimentales de las pruebas electroquímicas por la técnica de EIE y resistencia a la polarización. Para el acero y cobre en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a temperatura ambiente, con diferentes inhibidores orgánicos.

Inhibidor	Concentración (ppm)		Eficiencia (%)				Estructura optimizada*
	Acero	Cobre	Acero		Cobre		
			EIE	CPP	EIE	CPP	
BL	300	300	65	72	78	80	
CR	300	100	65	37	64	92	
NG	300	500	49	43	1	28	
A2	50	300	52	42	86	83	
A3	50	100	64	70	79	69	

\*Átomo azul marino representa nitrógeno (N), Átomo rojo representa oxígeno (O), Átomo amarillo representa azufre (S), Átomo azul representa flúor (F), Átomo gris representa carbono (C).

Los resultados obtenidos sobre los conformeros más estables simulados en cuanto a la menor energía total, se pueden ordenar de la siguiente forma: A2 < CR < NG < BL < A3 (tabla 38).

Algunas investigaciones sugieren que cuando los valores de energía total (E) son mayores, suelen corresponder directamente con el compuesto que

## RESULTADOS

presenta la mayor inhibición. En el caso de las chalconas probadas como inhibidores, no siempre se cumplen este hecho (L. Guo *et al.* 2017). Sin embargo el análogo de chalcona A3 posee el mayor valor de E y también la mayor eficiencia para el acero. Por ende, en este caso se cumple la afirmación de que a mayor energía total mayor eficiencia se obtiene.

Tabla 37. Parámetros químico-cuánticos calculados en fase acuosa.

Parámetro	BL	CR	NG	A2	A3
Total -E (eV)	28,620.95	23,905.66	25,952.54	22,544.56	29,225.86
HOMO (eV)	-4.78	-8.51	-5.95	-6.13	-6.11
LUMO (eV)	-0.73	-5.39	-1.62	-2.31	-2.35
- $\Delta E$ (eV)	4.05	3.12	4.32	3.82	3.76
$\mu$ (Debye)	4.79	5.36	3.76	3.67	5.28
$\eta$ (dureza)	2.08	1.56	2.16	1.91	1.88
$\sigma$ (suavidad)	0.48	0.64	0.46	0.52	0.53

La estructura optimizada del HOMO y LUMO de la boldina permite observar que existen similitudes en la distribución de los orbitales debido a que la energía se encuentra distribuida casi uniforme alrededor de los anillos. Sin embargo, el valor de  $E_{\text{HOMO}}$  es la energía que frecuentemente se asocia con la habilidad de una molécula para donar electrones (Obi-Egbedi y Obot, 2011).

Los resultados de las energías de HOMO y LUMO de la figura 60, confirman que el flavonoide que presentó mayor energía fue la Crisina, no obstante, presenta la  $\Delta E$  menor. Los derivados A2, A3 y la naringenina presentan valores similares, tanto en las energías de HOMO y LUMO, como en la  $\Delta E$ , que puede corresponder a la similitud de las nubes electrónicas de las estructuras (V. Ramkumar *et al.* 2015).

RESULTADOS

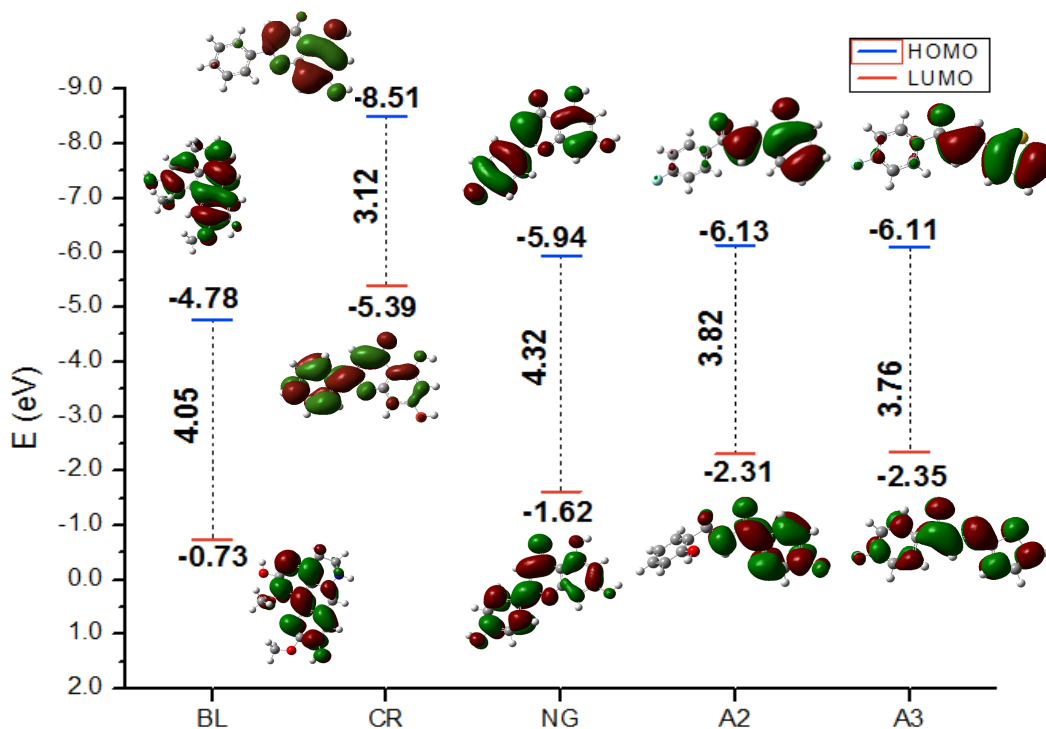


Figura 60. Diagrama de la simulación de los orbitales HOMO, LUMO y  $\Delta E$  de BL, CR, NG A2, y A3.

En términos de  $\Delta E$ , parámetro que determina el índice de reactividad entre las moléculas, donde el menor valor implica mayor velocidad en las reacciones químicas (Gece, 2008), es posiblemente una de las razones por las cuales los sistemas en presencia de crisina ( $\Delta E = 3.12$  eV), y A3 ( $\Delta E = 3.76$  eV), mostraron buena eficiencia. En particular se observó que ambos mostraron afinidad a los productos de corrosión del acero, mejorando la inhibición.

Otro parámetro importante relacionado con la  $\Delta E$  es la dureza química ( $\eta$ ). Que se obtiene mediante la ecuación 23 y la suavidad química ( $\sigma$ ), se calcula de la ecuación siguiente 22.

## RESULTADOS

Una molécula que presenta alta dureza química ( $\eta$ ) también presenta una  $\Delta E$  elevada y poca reactividad; y una molécula con menor  $\Delta E$  es propio de una molécula suave que pueden ceder electrones fácilmente (B. Ramaganthan *et al.* 2015; R: Missa *et al.* 2008).

Según lo anterior, la adsorción ocurre cuando la  $\sigma$  presenta el mayor valor y es posible complementar la eficiencia de en la inhibición de la corrosión por la correlación de la  $\sigma$  para la Crisina, A2 y A3 quienes poseen los valores de más altos  $\sigma$  obtenidos a partir de las isotermas de adsorción (ver sección 4.3.5).

Tomando en cuenta las similitudes estructurales, es posible realizar comparaciones entre los flavonoides CR y NG, así como de los derivados de chalcona A2 y A3. Para los derivados también se observa un valor de suavidad química ( $\sigma$ ) que podría indicar que existe adsorción sobre la superficie metálica en presencia de estos compuestos.

El número de electrones transferidos ( $\Delta N$ ) es otro parámetro relacionado con la reactividad y permite explicar las tendencias de enlaces de quimisorción y se puede calcular mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Me} - \chi_{inh}}{2(\eta_{inh})} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde  $\chi_{Me}$  y  $\chi_{inh}$  son la electronegatividades absolutas del metal y del inhibidor (S. G. Bratsch, 1988), y los valores teóricos del hierro y del cobre son:  $\chi_{Fe} = 4.82$  eV y  $\chi_{Cu} = 3.46$  eV (Kokalj, 2012; Lgaz *et al.*, 2017).

## RESULTADOS

Se ha reportado que una molécula transfiere electrones cuando  $\Delta N > 0$ . En cambio, si la molécula no tiene la capacidad de transferir electrones,  $\Delta N < 0$  (H. Lgaz *et al.* 2017).

En la tabla 39 se muestran los valores de  $\Delta N$  para cada uno de los inhibidores, los cuales fueron positivos para todos los casos. La crisina posee la mayor capacidad para transferir electrones en cobre y en acero, corroborando su suavidad química donde también posee el mayor valor. Además, A2 y A3 muestran alta capacidad de transferir electrones en la superficie de acero.

Por otro lado, la boldina muestra mejor capacidad para transferir electrones en la superficie de cobre que en acero, posiblemente su estructura química tiene mayor afinidad por este metal, razón por la cual las mejores eficiencias de boldina se obtuvieron en cobre.

Tabla 38. Valores calculados de  $\Delta N$  para acero y cobre.

$e^-$ donados ( $\Delta N$ )	BL	CR	NG	A2	A3
Fe	0.65	3.78	1.99	2.37	2.41
Cu	0.79	2.20	0.30	0.41	0.42

Adicionalmente, existe otra opinión en la literatura sobre el estudio del efecto de inhibición de compuestos orgánicos en corrosión, que depende del momento dipolar. La interacción *dipolo-dipolo* por la orientación de la molécula influye en su adsorción sobre la superficie metálica. Es decir, a un momento dipolar mayor, se aumenta la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. Sin embargo, existen factores que pueden afectar el momento dipolar, como el agua del medio (A. Kokalj 2010).

## RESULTADOS

En la figura 61 se muestra el vector *dipolo-dipolo* para cada una de las moléculas. Asimismo, el momento dipolar da información sobre la dirección en la que puede ocurrir el proceso de inhibición. Moléculas con un alto valor dipolar, tienden a formar fuertes interacciones *dipolo-dipolo* con el metal, por lo que esto resulta en una adsorción sobre la superficie, que puede estar vinculado con la eficiencia (Ramaganthan et al., 2015)

Tomando en cuenta la dirección del vector *dipolo-dipolo*, se concluye el siguiente orden:  $A3 > CR > BL > NG > A2$ , lo que muestra el nuevamente crisina y A3 como los inhibidores con mayor momento dipolar. Entonces, se puede asumir que las eficiencias en para estos dos compuestos también esta relacionada con la dirección del dipolo negativo favoreciendo su interacción con la superficie metálica.



## RESULTADOS

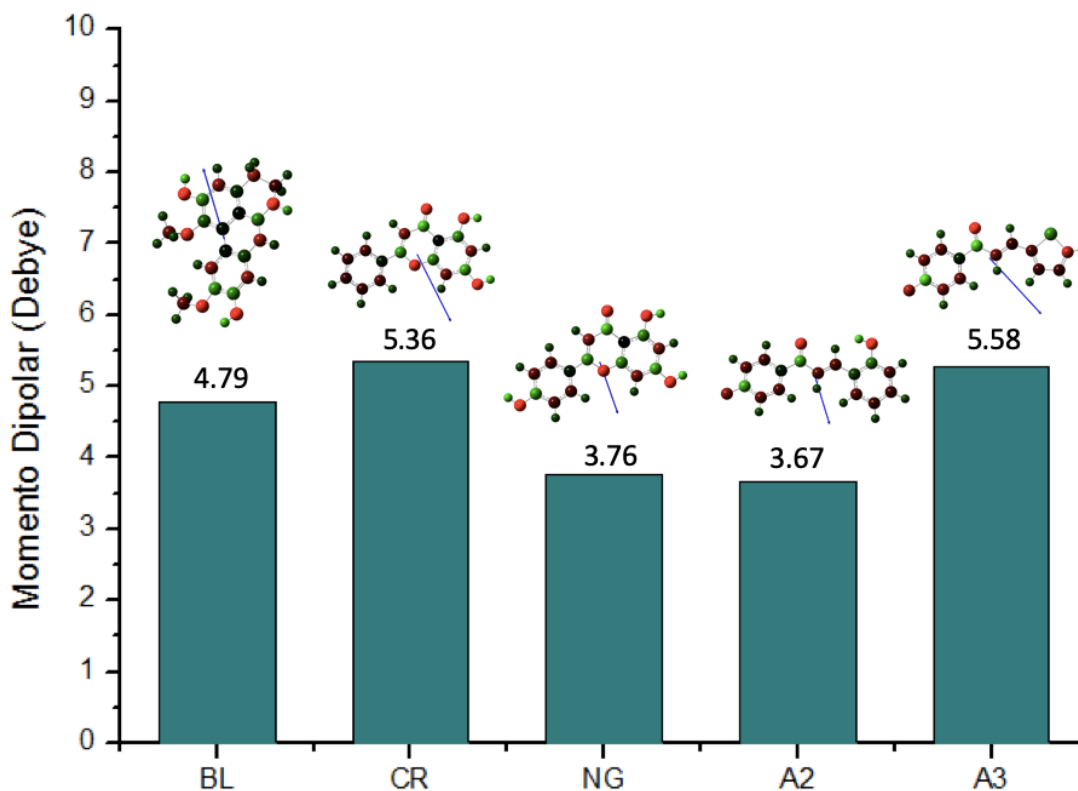


Figura 61. Valores de los Dipolos moleculares de BL, CR, NG, A2 y A3, la punta del vector representa el dipolo positivo.

Cabe destacar que éstos compuestos orgánicos tienden a ser estructuras planas debido a los anillos con dobles enlaces. La boldina posee cuatro anillos, dos de ellos aromáticos, donde los grupos funcionales  $-OH$  y  $-OCH_3$  se distribuyen y un tercer heteroátomo de nitrógeno incluido en otro de sus anillos, todos ellos le proporcionan un momento dipolar grande (4.79 Debyes). La distribución de los grupos funcionales y el momento dipolar de la boldina posiblemente es el factor causante de las interacciones laterales atractivas y repulsivas entre mismas moléculas de boldina una vez que, éstas se han adsorbido sobre la superficie metálica, tal como lo muestra el parámetro de interacción del modelo de Frumkin en el sistema acero-boldina (ver sección 4.3.5) y en el sistema cobre-boldina donde las isothermas también arrojaron

## RESULTADOS

información sobre las interacciones entre las moléculas de boldina (sección 4.2.4).

Pese a que A2 y A3 mostraron similitud en los parámetros químico-cuánticos, difieren notablemente en el momento dipolar. Aunque ambos poseen un anillo de *p*-fluorobenceno unido a un carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, el segundo anillo es diferente. A3 posee un anillo de tiofeno en el cual su heteroátomo de azufre influye en la dirección del vector dipolo-dipolo, por la diferencia de electronegatividades entre el azufre y el oxígeno del carbonilo dando un valor  $\mu$  de 5.58 debyes.

### 4.5 Ecotoxicidad de los derivados sintetizados

La toxicidad puede ser medida utilizando el parámetro de Concentración Letal 50 (LC<sub>50</sub>), donde la concentración del compuesto a evaluar cause una mortalidad del 50% de los organismos, o donde la concentración cause efectos adversos en los organismos, ya sea en su crecimiento, vida media, etc. (R. Martínez et al., 2014).

El grado de toxicidad puede ser clasificado de acuerdo con los valores de LC<sub>50</sub> donde las categorías se mencionan en la tabla siguiente.

Tabla 39. categorías de toxicidad de compuestos químicos de acuerdo con la LC<sub>50</sub>. Tomado de R. Martínez et. al 2014.

Categoría	LC <sub>50</sub>
Súper-tóxico	5 mg/Kg de peso o menos
Extremadamente tóxico	5 – 50 mg/Kg
Altamente tóxico	50 – 500 mg/Kg
Moderadamente tóxico	0.5 – 5 g/Kg
Ligeramente tóxico	5 – 15 g/Kg
Prácticamente no-tóxico	Mas de 15 g/Kg

## RESULTADOS

La toxicidad de los compuestos orgánicos puede ser medida con especies del grupo de las algas, o crustáceos, así como parásitos, donde cada técnica establece sus propios parámetros según sea la especie empleada.

La *Artemia salina leanch* es un bioindicador de toxicidad de sustancias solubles en agua. Para este proyecto se empleó *A. salina* como biosensor para determinar la concentración media letal de A2 y A3.

La incubación de la artemia se llevó a cabo en un litro de agua destilada, donde se agregaron 38 g de sal de acuario. Esta solución se mantuvo a una temperatura de 25 a 30 °C con saturación de oxígeno con una bomba de aire. Una vez alcanzada la temperatura se adicionaron 0.1g de quistes de artemia que se dejaron eclosionar durante 48 horas.

Una vez obtenidas las artemias, se hicieron alícuotas con aproximadamente 10 artemias. Se evaluaron concentraciones de 100 y 50 ppm de los inhibidores. Los ensayos se realizaron por triplicado para cada uno de los derivados, el blanco y el testigo. El resultado del conteo de la mortandad obtenida durante 24 horas se presenta en la tabla 41.

Tabla 40. Resultados del conteo de artemias durante 24 horas.

		1	2	3
Blanco	A	2/10	3/7	2/10
Testigo	B	2/7	3/7	4/7
50 ppm A2	C	2/8	6/8	3/6
100 ppm A2	D	5/7	7/9	3/10
50 ppm A3	E	8/8	7/8	7/8
100 ppm A3	F	11/11	7/9	7/8

## RESULTADOS

Se determinó el porcentaje de mortalidad de las artemias y se calculó el valor promedio para A2, A3 y el blanco. Con el valor de las larvas muertas en el blanco, se corrigió la mortalidad final (Carballo et al., 2002) empleando la siguiente ecuación:

$$\% M_c = \% M_t - \% M_b \quad \text{Ec. 31}$$

Donde  $\% M_c$  es el porcentaje de mortalidad corregida,  $M_t$  es la mortalidad del tratamiento y  $M_b$  es la mortalidad en el blanco.

Los resultados de la mortalidad corregida se muestran en la tabla 42, donde los derivados mostraron efecto tóxico sobre *A. Salina*.

Tabla 42. Efecto de la mortalidad de A2 y A3 sobre *A. Salina*

Concentración (ppm)	% de Mortalidad corregida	
	A2	A3
50	24.1	56.8
100	47.1	64.5

A3 muestra mayor toxicidad, con 50 ppm se eliminó a más del 50% de la población de crustáceos, mientras que con 100 ppm de la chalcona A2 se está cerca de eliminar el 50% de la población. El porcentaje de mortandad con 50 ppm de A2 se encuentra por debajo del 50%. Por tanto, según las categorías de toxicidad de la tabla 40, los derivados en concentraciones de 50 a 100 ppm son “altamente tóxicos”.

Es importante señalar que en el sistema de cobre en presencia de 10 ppm de A2, las eficiencias obtenidas mediante EIE y CPP fueron de 64% (tabla 13) y 78% (tabla 18) respectivamente. Estos resultados sugieren en trabajos futuros

## RESULTADOS

ampliar el estudio de A2 a 10 ppm o concentraciones menores con la expectativa de comprobar si A2 pudiera ser un inhibidor eficaz y moderada o ligeramente tóxico.

### 5. Mecanismos de inhibición

Tomando como referencia los resultados de las técnicas electroquímicas (EIE, curvas de polarización potenciodinámica, ruido electroquímico), las isothermas de adsorción y los cálculos químico-cuánticos, a continuación se describen los mecanismos de inhibición propuestos para los diferentes compuestos orgánicos estudiados.

#### 5.1 Crisina

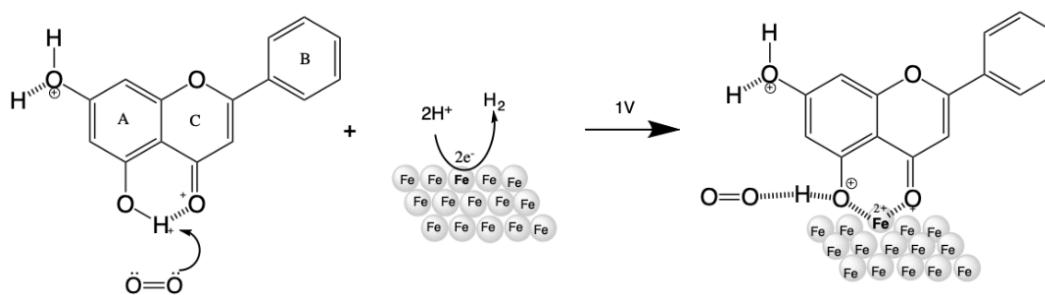


Figura 62. Esquema propuesto para representar la adsorción de crisina sobre la superficie de acero en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera abierta a potenciales positivos.

El mecanismo de inhibición para el flavonoide Crisina se atribuye al grupo OH del anillo A debido a su proximidad con el grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), del anillo C (figura 62). En un estudio previo de P. Janeiro y colaboradores se plantea que la activación del grupo OH se lleva a cabo por la des-protonación de éste. Por tanto, la actividad inhibitoria de Crisina es dependiente del pH del medio (Janeiro, Corduneanu, y Brett, 2005). En pHs cercanos a cero donde el flavonoide se encuentra protonado por el medio, como es el caso del electrolito

## RESULTADOS

utilizado en este trabajo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M), la des-protonación del grupo OH, uno de los responsables de la inhibición, es ocasionada por el oxígeno disuelto en el electrolito. Este hecho se corrobora con los resultados de las pruebas en ausencia de oxígeno de en el sistema acero-crisina (ver sección 4.3.6.1.), donde no se observó inhibición del flavonoide puesto que en un medio protonado y en ausencia de oxígeno, el grupo OH del anillo A de Crisina, en el carbonilo del anillo A, no interactúan con los iones metálicos. Por consiguiente, se puede asumir que uno de los factores necesarios para la activación de Crisina es el oxígeno disuelto en el electrolito, cuando se halla en atmósfera abierta. También es importante mencionar que, la actividad inhibitoria de la Crisina no solo depende del pH y del oxígeno disuelto, sino también del potencial necesario para que los electrones de los grupo OH y C=O interactúen con el radical metálico, pues es necesario 1 V de energía aproximadamente para obtener una fuerte adsorción de la crisina sobre el electrodo (Janeiro et al., 2005).

Loa anterior se confirmó a través de las curvas de polarización potenciodinámica (ver sección 4.3.2) y las pruebas potencioestáticas de acero en presencia de crisina (ver sección 4.3.6.1), donde a potenciales positivos se observó una reducción de la densidad de corriente, también se corroboró que la evolución de hidrógeno de la reacción catódica no se modificó en presencia de crisina. Así que, es posible asumir que la reacción de oxidación del acero no cambió.

Con referencia a las condiciones mencionadas es posible proponer un mecanismo de inhibición para el sistema acero-crisina en medio ácido representado en la figura 62, donde los grupos OH de crisina protonados por el pH del medio, el grupo hidroxilo del anillo A es activado por el  $\text{O}_2$  disuelto

## RESULTADOS

en el electrolito en atmósfera abierta. Por otro lado, la evolución de hidrógeno favorece la formación de  $\text{Fe}^{2+}$ . Finalmente, cuando el potencial se vuelve muy positivo (aproximadamente 1V), la crisina se adsorbe fuertemente sobre la superficie de acero formando un complejo con el ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

Las isothermas de éste sistema se ajustaron al modelo de Langmuir y su derivación a la isoterma de Temkin, donde ésta última permitió calcular un factor de interacción ( $f$ ) propio de la repulsión entre moléculas de crisina (ver sección 6.3.5). El momento dipolar determinó que la zona con mayor carga parcial negativa en la estructura de crisina se encuentra entre el grupo  $\text{C}=\text{O}$  del anillo C y el grupo  $\text{OH}$  del anillo A más cercano al carbonilo.

Es posible argumentar que la interacción de Crisina sobre la superficie metálica se lleva a cabo de forma lateral, permitiendo la posibilidad de alojar un ion  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual posee un radio iónico de 0.76 Å (König y Watson, 1970), mientras que, por los anillos de crisina, la distancia entre los grupos  $\text{OH}$  y  $\text{C}=\text{O}$  es 2.82 Å aproximadamente. Donde la posición perpendicular hacia la superficie metálica y la forma plana propia de la estructura de crisina, permiten la repulsión posiblemente por la posición del anillo B.

### 5.2 Chalcona A2

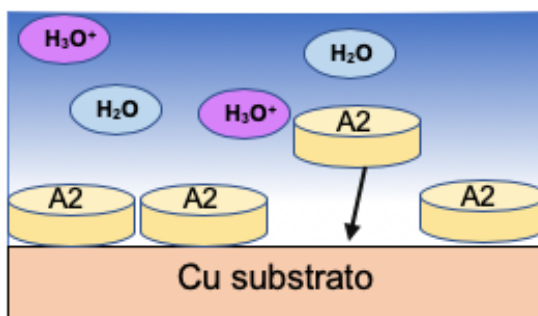


Figura 63. Representación esquemática de la interacción de A2 sobre la superficie de cobre en medio ácido.

## RESULTADOS

Los metales de transición como el Fe y Cu pueden unirse a ligandos dando compuestos de coordinación o complejos. Existen ligandos duros y suaves. Dentro de los ligandos duros se encuentran el H<sub>2</sub>O y el ion F<sup>-</sup>, por su baja polarización, donde casi todos los metales forman complejos con ellos. En cambio, los ligandos blandos insaturados más polarizables son Br, I, fenilo, y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entre otros. Todos los metales de transición pueden formar complejos si se encuentran en un estado de oxidación suficientemente bajos, porque los ligandos blandos tienen baja densidad electrónica y bajo carácter electrón-donador (Avery y Tobin, 1993; M. B. Smith y March, 2006).

Según los resultados de los cálculos químico-cuánticos, el valor de  $\Delta N$  obtenido para A2 fue de 2.37 para el Fe y 0.41 para el Cu, siendo valores positivos que indican la capacidad para donar electrones.

Las chalconas han demostrado su eficiencia inhibitoria debido a su interacción plana con la superficie de los metales (Figura 64). Esta adsorción paralela se ha considerado como una interacción de tipo donador-aceptor de electrones con la superficie metálica por medio de los electrones  $\pi$  negativos de las chalconas (Guo et al., 2017).

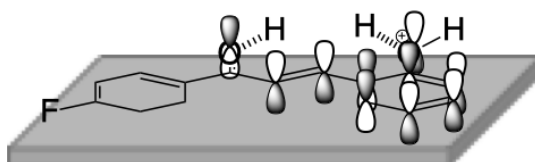


Figura 64. Representación esquemática de la orientación plana de A2 en la interacción con la superficie metálica.

Para la propuesta de la interacción de la chalcona A2 en el caso de cobre como substrato en medio ácido, se consideraron los siguientes aspectos.



## RESULTADOS

- Las pruebas de polarización potenciodinámica para cobre en presencia de A2 permitieron observar que el potencial de corrosión no se modificó, lo que sugiere que el mecanismo de corrosión del sustrato metálico no cambió en presencia de A2.
- En las pruebas de EIE, fue necesario agregar un elemento más al circuito equivalente para representar la adsorción del inhibidor sobre la superficie ya que obtuvo una resistencia causada por el inhibidor.
- Las isotermas de adsorción mostraron un valor de 23.93 KJ/mol al mejor ajuste con la isoterma de Langmuir que sugiere adsorción en una superficie homogénea.

La eficiencia en la inhibición de la corrosión para cobre en presencia de A2 fue de 83% con 300 ppm. Considerando la representación de la figura 63, se sugiere que el mecanismo de inhibición fue mediante la interacción plana de los orbitales  $\pi$  negativos sobre cobre  $\text{Cu}^0$  pues no se modificó el  $E_{\text{corr}}$ .  $\text{Cu}^0$  posee un radio atómico de 1.35 Å cuando se encuentra en un arreglo cristalográfico (Slater, 1964) que puede considerarse como un radio atómico grande. La eficiencia en la inhibición del sistema cobre-A2 puede ser atribuido al tamaño de los anillos, posibilitando la capacidad de interactuar con un átomo de cobre de radio grande, por medio de la interacción plana del A2 con los orbitales que, pese a su bajo carácter donador, son afines al  $\text{Cu}^0$  que en su estado más bajo de oxidación actúa como un metal de transición blando.

## RESULTADOS

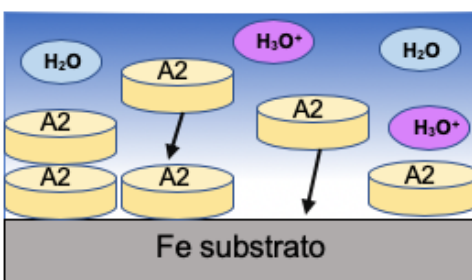


Figura 65. Representación esquemática de la adsorción de A2 sobre la superficie de acero en medio ácido.

Para el mecanismo de inhibición del sistema acero-A2 se tomó en consideración lo siguiente:

- El potencial de corrosión obtenido en las curvas de polarización potenciodinámica fue más negativo en presencia de la chalcona A2.
- Los dos mejores ajustes en las isothermas de adsorción fueron los modelos de Frumkin y la isoterma Virial.
- Las pruebas de EIE mostraron que el mecanismo de corrosión del acero no cambió en presencia de las diferentes concentraciones de la chalcona A2

Según la superficie metálica representada en la figura 65 es posible concluir que la chalcona A2 disuelta en el medio corrosivo, interacciona de forma paralela-iónica con los electrones del anillo que posee energías HOMO mayores con los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  una vez que éste es oxidado por los iones  $\text{H}^+$  del electrolito. No obstante, cuando A2 se deposita como película sobre la superficie de acero (ver sección 4.3.6.3) antes de la inmersión en el medio ácido, A2 presenta mayor adsorción disminuyendo la velocidad de corrosión del  $\text{Fe}^0$ . A través de la interacción paralela (Figura 66) donde posiblemente se

## RESULTADOS

forman multicapas debido a la distribución de los orbitales HOMO y LUMO alrededor de los anillos y al estado suave del  $\text{Fe}^0$ , por su menor estado de oxidación que mejora la interacción superficial con los orbitales de A2.

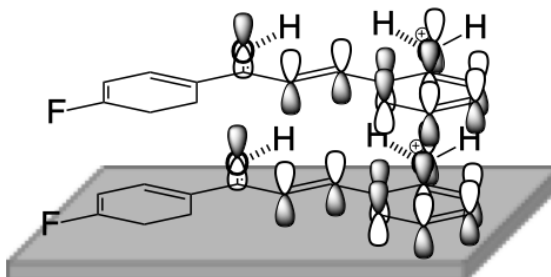


Figura 66. Representación de la interacción paralela entre las moléculas A2 y la superficie de acero.

### 5.3 Chalcona A3

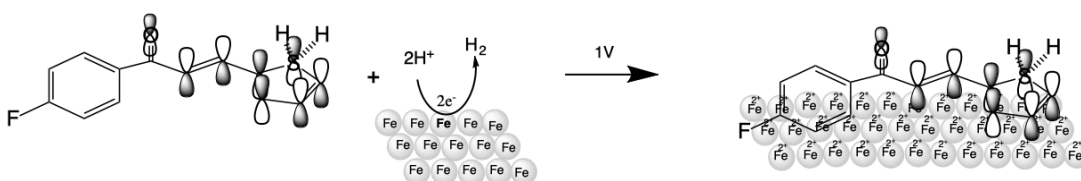


Figura 67. Esquema propuesto para la representación de la interacción de A3 por adsorción sobre la superficie de acero en medio ácido a potencial positivo.

Los ligandos que poseen átomos de S normalmente se coordinan fuertemente con átomos de radio atómico pequeño (Hancock y Martell, 1989). El radio atómico del ion  $\text{Fe}^{2+}$  es pequeño debido a su estado de oxidación, el radio atómico favorece la interacción de A3 con  $\text{Fe}^{2+}$  una vez que se aplican potenciales positivos para alcanzar las condiciones óptimas de la interacción de A3 (Figura 67). A potenciales de corrosión a la inmersión, se observó una

RESULTADOS

adsorción y desorción de la superficie por el átomo de S del anillo de tiofeno al alcanzar potenciales positivos favorece la interacción con los sitios activos de la superficie, es decir, las zonas con  $\text{Fe}^{2+}$ . La interacción propuesta de A3 en la superficie metálica se muestra en la figura 68.

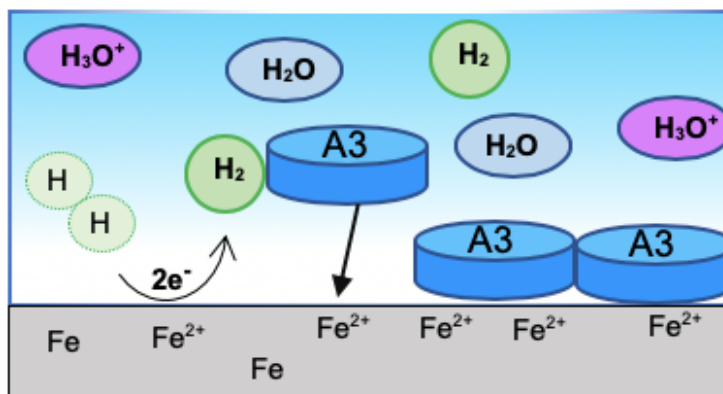


Figura 68. Representación esquemática de la interacción de A3 sobre la superficie con iones  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tomando en cuenta los valores de  $\Delta N = 2.41$  para acero, se demuestra la fuerte interacción entre el anillo de tiofeno y el ion  $\text{Fe}^{2+}$  que por sus dimensiones pueden coordinarse de forma estable una vez que el Fe ha sido oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  por los  $\text{H}^+$  del medio (Gomma, 1998).

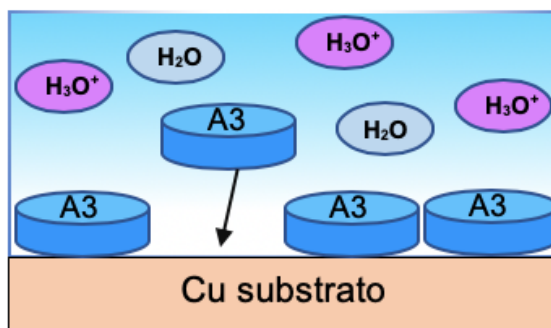


Figura 69. Representación esquemática de la adsorción de A3 sobre la superficie de cobre en medio ácido.

## RESULTADOS

El derivado A3 también mostró eficiencia a la inmersión para el sistema con cobre. Las curvas de polarización potenciodinámica permitieron observar que el potencial de corrosión en presencia de las diferentes concentraciones de este inhibidor cambió a valores más negativos, cuando el metal cambia su estado de oxidación a uno mayor, donde el radio del ion  $\text{Cu}^{1+}$  es de  $0.69 \text{ \AA}$ , se vuelve lo suficientemente pequeño para poder ser coordinado con el anillo de tiofeno del derivado A3 de forma paralela, por medio de los orbitales  $\pi$  negativos (lóbulos grises figura 67). Las interacciones llevan a cabo por el átomo de S, con las partes donadoras del resto del anillo de tiofeno y del oxígeno del carbonilo adyacente. Además, el derivado A3 sobre la superficie de cobre actúa como un ligando suave que se coordina a potenciales de corrosión positivos, con lo que se considera buen inhibidor cuando se disuelve en el medio agresivo.

### 5.4 Boldina

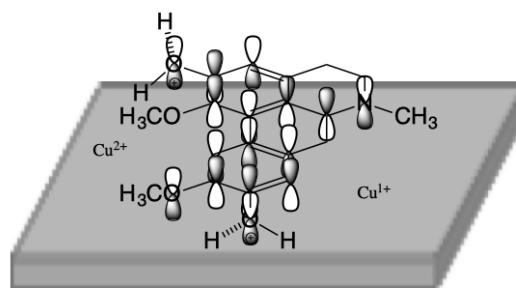


Figura 70. Representación esquemática de la orientación de boldina mediante su adsorción sobre la superficie de cobre en medio ácido.

La boldina es una molécula de mayor peso molecular, sin embargo, es una molécula plana constituida por dos anillos aromáticos con sustituyentes OH, N y  $\text{COCH}_3$ , que le permiten una distribución electrónica uniforme alrededor de toda su estructura, tal como lo muestra el momento dipolar (Figura 61), donde a mayor momento dipolar, mayor atracción de iones positivos

## RESULTADOS

(Ramagathan et al., 2015). De acuerdo con los resultados experimentales de las técnicas electroquímicas, éste alcaloide mantuvo las mejores eficiencias para cobre, a través de adsorción tanto física como química.

La adsorción de la boldina es llevada a cabo entre los electrones  $\pi$  y los orbitales  $d$  libres de la superficie metálica (Obi-Egbedi y Obot, 2011). Posiblemente la boldina acepta electrones provenientes de la superficie metálica de cobre y, por otro lado, cede electrones por medio de los grupos OH de de sus anillos aromáticos. Además, su estructura también contiene un átomo de N que influye en las interacciones con el metal y en conjunto influyen a que su momento dipolar sea fuerte favoreciendo una buena atracción intermolecular.

En la literatura se menciona que a medida que la  $\Delta E$  disminuye (Cortés-Arriagada, Dreyse, Salas, y González, 2018; Kokalj, 2010), la reactividad de las moléculas aumenta, característica que permite la eficiencia en la inhibición de la corrosión. La boldina es una molécula blanda con alta reactividad que tiene la capacidad de ofrecer electrones a un sistema aceptor, por medio de un proceso de adsorción. El número de transferencia de electrones  $\Delta N$  calculado para estos materiales fue mayor para el sistema Cu-boldina, es decir, la eficiencia es influenciada parcialmente por quimisorción tal como lo demuestra el valor de la  $\Delta G_{ads}$  de la isoterma (24.5 KJ/mol).

El segundo paso de la reacción de oxidación de cobre en medio ácido es caracterizado como un proceso lento. De la misma forma, la quimisorción es un proceso lento. Este hecho permite concluir que Boldina puede ser adsorbida sobre los sitios  $Cu^{1+}$  y  $Cu^{2+}$  de la superficie como se muestra en la figura 71.

RESULTADOS

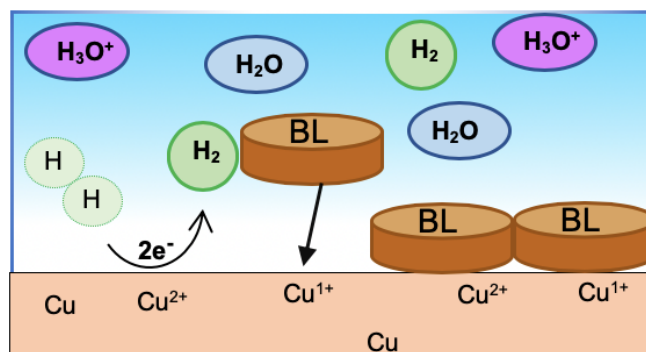


Figura 71. Representación esquemática de la adsorción de boldina sobre la superficie positiva de cobre.

## CONCLUSIONES

### 6. Conclusiones

#### 6.1 Cobre

- Cobre en presencia de 300 ppm de Boldina mostró una eficiencia máxima de 81%, actuando principalmente por quimisorción. Los grupos responsables de la eficiencia fueron OH, C=O, N y los anillos aromáticos que se adsorben paralelamente sobre la superficie de cobre con una  $\Delta G_{ads} = 39.89$  KJ/mol que se ajustó al modelo de Frumkin presentando un factor de interacción que indica repulsión entre moléculas de Boldina.
- La mejor eficiencia del sistema cobre-crisina fue de 64 % en EIE y 92% en las curvas de polarización potenciodinámica. El mejor modelo de la isoterma de adsorción fue la isoterma Virial, que indica la interacción iónica entre especies del adsorbato como del adsorbente. Los átomos responsables de la eficiencia de Crisina fueron los átomos de oxígeno.
- El derivado A2 mostró una eficiencia de 86% (en EIE) y 83% (en CPP) con 300 ppm. Que actúa mediante un mecanismo de adsorción física en posición paralela a la superficie de cobre, interactuando con fuerzas débiles propias de un mecanismo de fisorción, como lo indicó su  $\Delta G_{ads} = 23.93$  KJ/mol, mostrando mayor afinidad por el  $Cu^0$ . Los átomos a los que se puede atribuir la propiedad inhibitoria son los grupos OH, C=O y fenilo. Además A2 obtuvo el menor valor de  $LC_{50}$  a 50 y 100 ppm en las pruebas de ecotoxicidad.



## CONCLUSIONES

- En presencia de A3 el cobre las mayores eficiencias de inhibición de la corrosión fueron 79% mediante EIE y 69% por curvas de polarización potenciodinámica a 50 ppm. El valor de la  $\Delta G_{ads}$  calculada fue de 27.4 KJ/mol sugiere que la adsorción de A3 fue principalmente por fisisorción y parcialmente quimisorción. Los valores de la  $\Delta N$  fueron positivos, esto indica que la interacción entre los átomos de cobre se llevó a cabo por los electrones  $\pi$  de los anillos y del heteroátomo de azufre en el anillo de tiofeno.

### 6.2 Acero

- Acero en presencia de 300 ppm de Boldina mostró una eficiencia máxima de inhibición de 80% en las CPP, y 78% en las pruebas de EIE. Según las isothermas de adsorción, este alcaloide se adsorbe por fisisorción sobre la superficie de acero de forma homogénea generando repulsión entre mismas moléculas de boldina adsorbidas. La interacción de BL sobre cobre fue por medio de los orbitales negativos y los grupos OH, N y COCH<sub>3</sub>.
- Las mejores eficiencias de Crisina a la inmersión (64% en EIS y 92 % en CPP) se obtuvieron a una concentración de 100 ppm, por medio de un proceso mixto de fisisorción y quimisorción. Además, las técnicas de ruido permitieron demostrar que la Crisina puede adsorberse fuertemente sobre la superficie de acero a potenciales positivos formando coordinaciones con el Fe<sup>2+</sup>.
- El derivado de chalcona A2 presentó eficiencias de 52% en EIS y 42% en CPP a una concentración, por medio de interacciones iónicas con el

### CONCLUSIONES

Fe en su estado de oxidación. Sin embargo, recubriendo la superficie de acero con A2 se alcanzaron eficiencias de 80%. A2 interacciona paralelamente con la superficie de acero permitiéndole la formación de multicapas.

- En presencia de 50 ppm de A3 en el sistema con acero, las mejores eficiencias fueron 64% en EIE y 70% en CPP. A potencial libre, la isoterma de adsorción permitió definir que el principal proceso de adsorción fue fisorción. Los cálculos químico-cuánticos mostraron que el mecanismo de inhibición de A3 fue mediante la interacción paralela de los orbitales de sus anillos. Las pruebas potencioestáticas permitieron observar que A3 reacciona con el hierro una vez que este se encuentra en un estado oxidado, adsorbiéndose fuertemente a potenciales positivos logrando disminuir la corriente de corrosión considerablemente.

## RECOMENDACIONES

### 7. Recomendaciones

Los resultados preliminares sobre los compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión descritos en este trabajo sugieren los siguiente:

- Estudio de la capacidad inhibitoria de A2 como recubrimiento y en concentraciones menores a 50 ppm para su eco-toxicidad.
- Estudio de la capacidad inhibitoria de A3 y Crisina como convertidores de óxidos en corrosión atmosférica.

Estudio de la capacidad inhibitoria de Crisina, Boldina, Naringenina, A2 y A3 en medio neutro y básico.

## BIBLIOGRAFÍA

### 8. Bibliografía

- (standard), A. S. T. M. (1994). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. In *Annual Book of ASTM standards* (pp. 416–422).
- Abdel-Rehim, S. S., Khaled, K. F., & Abd-Elshafi, N. S. (2006). Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative. *Electrochimica Acta*, *51*(16), 3269–3277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.018>
- Acker, S. A. B. E. Van, & Balen, G. P. Van. (1998). Influence of Iron Chelation on the Antioxidant Activity of Flavonoids, *56*(98), 935–943.
- Afia, L., Salghi, R., Bammou, L., Bazzi, E., Hammouti, B., Bazzi, L., & Bouyanzer, a. (2014). Anti-corrosive properties of Argan oil on C38 steel in molar HCl solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, *18*(1), 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.008>
- Al-Amiery, A. a., Kadhum, A. A. H., Alobaidy, A. H. M., Mohamad, A. B., & Hoon, P. S. (2014). Novel corrosion inhibitor for mild steel in HCL. *Materials*, *7*, 662–672. <https://doi.org/10.3390/ma7020662>
- Al-Otaibi, M. S., Al-Mayouf, a. M., Khan, M., Mousa, a. a., Al-Mazroa, S. a., & Alkathlan, H. Z. (2012). Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry*, *7*(3), 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.015>
- Ameer, M. A., & Fekry, A. M. (2011). Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound. *Progress in Organic Coatings*, *71*(4), 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.04.001>
- Amin, M. A., & Khaled, K. F. (2010). Copper corrosion inhibition in O<sub>2</sub>-saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, *52*(4), 1194–1204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.035>
- Argaman, N., & Makov, G. (1998). Density Functional Theory -- an introduction, *69*(2000), 68–79. <https://doi.org/10.1119/1.19375>
- Avery, S. V., & Tobin, J. M. (1993). Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Applied and Environmental Microbiology*, *59*(9), 2851–2856.
- Ayyannan, G., Karthikeyan, K., Vivekananthan, S. S., Gopiraman, M., & Rathinavelu, A. (2013). Chemical and electrochemical investigations of high carbon steel corrosion inhibition in 10 % HCl medium by quinoline chalcones. *Ionics*, *19*(6), 919–932. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0812-y>
- Babu, B. R., & Thangavel, K. (2005). The effect of isomers of some organic compounds as inhibitors for the corrosion of carbon steel in sulfuric acid.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52(4), 219–225.  
<https://doi.org/10.1108/00035590510603256>
- Banjarnahor, S. D. S., & Artanti, N. (2014). Antioxidant properties of flavonoids, 23(4), 239–245.
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Theory, Experiment, and America* (Vol. 177). Retrieved from <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=StDjdRnT72AC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Supersymmetry:+Theory,+Experiment,+and+Cosmology&ots=VfJ4xl4eAq&sig=sh9EfE3rqkdk6iEI0Jxpbqt9oFg>
- Bastidas, D. M., Gómez, R. R., & Cano, E. (2005). The isotherm slope. A criterion for studying the adsorption mechanism of benzotriazole on copper in sulphuric acid. *Revista de Metalurgia*, 41(2), 98–106.  
<https://doi.org/10.3989/revmetalm.2005.v41.i2.192>
- Benali, O., Selles, C., & Salghi, R. (2014). Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Anacyclus pyrethrum* L. extracts. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 259–268. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0960-8>
- Bierwagen, G., Mills, D., Tallman, D., & Skerry, B. (1996). Reproducibility of Electrochemical Noise Data from Coated Metal Systems. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications* (Vol. 12, pp. 427–427–19). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International.  
<https://doi.org/10.1520/STP37975S>
- Blanc, G., Gabrielli, C., & Keddam, M. (1975). Measurement of the electrochemical noise by a cross correlation method. *Electrochimica Acta*, 20(9), 687–689. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)90069-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)90069-9)
- Bockris, J. (1995). *Modern Electrochemistry 1A* (Vol. 1). <https://doi.org/10.2136/sssaj1974.03615995003800050004x>
- Bosch, R. W. (2001). Electrochemical frequency modulation: a new electrochemical technique for online corrosion monitoring. *Corrosion*, 57(1), 60–70. <https://doi.org/10.5006/1.3290331>
- Bouklah, M., Hammouti, B., Aouniti, A., Benkaddour, M., & Bouyanzer, A. (2006). Synergistic effect of iodide ions on the corrosion inhibition of steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by new chalcone derivatives. *Applied Surface Science*, 252(18), 6236–6242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.026>
- Brad, A. J. . F. L. F. (Department of C. and B. U. of T. at A. (2009). *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc (2nd ed.). New York. <https://doi.org/10.1021/ed060pa25.1>
- Bradford, S. (2001). *Corrosion control*.
- Cafissi, A., Invernizzi, A. J., & Trasatti, S. P. (2011). Electrochemical Noise as a Powerful Tool for Studying Corrosion Processes. *Corrosion Reviews*, 25(1–2), 233–246. <https://doi.org/10.1515/corrrev.2007.25.1-2.233>

## BIBLIOGRAFÍA

- Chassaing, E., & Wiart, R. (1984). Epitaxial growth and electrode impedance of copper electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 29(5), 649–660. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87124-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87124-8)
- Chee, C. F., Buckle, M. J. C., & Rahman, N. A. (2011). An efficient one-pot synthesis of flavones. *Tetrahedron Letters*, 52(24), 3120–3123. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.04.022>
- Cheng, X. (1998). Electrochemical Impedance Spectroscopy of Copper Deposition on Silicon from Dilute Hydrofluoric Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(1), 352. <https://doi.org/10.1149/1.1838259>
- Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Vely, A. (2004). Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, 221(2), 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.012>
- Collazo, A., Nóvoa, X. R., Pérez, C., & Puga, B. (2010). The corrosion protection mechanism of rust converters: An electrochemical impedance spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6156–6162. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.084>
- Cortés-Arriagada, D., Dreyse, P., Salas, F., & González, I. (2018). Insights into the luminescent properties of anionic cyclometalated iridium(III) complexes with ligands derived from natural products. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118(17). <https://doi.org/10.1002/qua.25664>
- Costa, J., Znini, M., Lahhit, N., Majidi, L., Bouyanzer, A., Paolini, J., & Desjobert, J.-M. (2011). Evaluation of the inhibitive effect of essential oil of *Lavandula multifida* L., on the corrosion behavior of C38 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. *Research on Chemical Intermediates*, 38(2), 669–683. <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0407-7>
- Cottis, R. A. (2001). Interpretation of Electrochemical Noise Data, 57(3), 265–285.
- Da Rocha, J. C., Ponciano Gomes, J. A. C., D'Elia, E., Gil Cruz, A. P., Cabral, L. M. C., Torres, A. G., & Monteiro, M. V. C. (2012). Grape pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 11941–11956.
- Dangroo, N. A., Dar, A. A., & Dar, B. A. (2014). An efficient protocol for domino one pot synthesis of 1,2,3-triazoles from natural organic acids and phenols. *Tetrahedron Letters*, 55(49), 6729–6733. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.09.123>
- Dar, M. A. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*, 63(4), 227–233. <https://doi.org/10.1108/00368791111140431>

## BIBLIOGRAFÍA

- Dariva, C., & Galio, A. (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In *Developments in Corrosion Protection*. InTech. <https://doi.org/10.5772/57255>
- Das, J., & Ghosh, S. (2011). A new synthesis of flavones and pyranoflavone by intramolecular photochemical Wittig reaction in water. *Tetrahedron Letters*, 52(52), 7189–7194. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.10.134>
- Dawson, J. L. (1996). Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications? In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications* (Vol. 1277, pp. 3–33). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP37949S>
- Deng, S., Li, X., & Fu, H. (2011). Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 53(2), 822–828. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.019>
- Díaz-Cardenas, M. Y., Lagunas-Rivera, S., Salinas-Bravo, V. M., Gonzalez-Rodríguez, J. G., Valladares-Cisneros, M. G., & Lopez-Sesenes, R. (2017). Peumus boldus extract as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M sulfuric acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 257–268. <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1369167>
- Dieter Landolt. (2007). *Corrosion and surface chemistry of metals* (EPFL Press).
- Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1142/9781860943829>
- Dummer, N. M. (2014). 4(5)-Methylbenzotriazole: A review of the life-cycle of an emerging contaminant. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 13(1), 53–61. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9318-y>
- Ebadi, M., Basirun, W. J., Khaledi, H., & Ali, H. M. (2012). Corrosion inhibition properties of pyrazolyindolenine compounds on copper surface in acidic media. *Chemistry Central Journal*, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-163>
- Eduok, U. M., Umoren, S. a., & Udoh, a. P. (2012). Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.006>
- Fouda, A. E. A. S., Rashwan, S. M., & Abo-Mosallam, H. a. (2014). Aqueous extract of coriander seeds as green corrosion inhibitor for 304 stainless steel in Hydrochloric Acid solutions. *Journal of the Korean Chemical Society*, 58(1), 25–32. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2014.58.1.25>
- Frankel, G. S., & Sridhar, N. (2008). Understanding localized corrosion. *Materials Today*, 11(10), 38–44. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70206-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70206-2)
- Fu, H., Zhang, Y., Wang, X., Han, Y., Peng, X., Efferth, T., & Fu, Y. (2014).



## BIBLIOGRAFÍA

- Synthesis and Anti-Tumor Activity of Novel Aminomethylated Derivatives of Isoliquiritigenin, 17715–17726.  
<https://doi.org/10.3390/molecules191117715>
- Gabrielli, C., & Keddam, M. (1992). Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion. *Corrosion*, 48(10), 796–811.
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50(11), 2981–2992.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>
- Glenn, W. S., Runguphan, W., & O'Connor, S. E. (2013). Recent progress in the metabolic engineering of alkaloids in plant systems. *Current Opinion in Biotechnology*, 24(2), 354–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.003>
- Gomma, G. K. (1998). Corrosion of low-carbon steel in sulphuric acid solution in presence of pyrazole-halides mixture. *Materials Chemistry and Physics*, 55(3), 241–246. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00155-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00155-2)
- Greisiger, H., & Schauer, T. (2000). On the interpretation of the electrochemical noise data for coatings. *Progress in Organic Coatings*, 39(1), 31–36.  
[https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00096-5)
- Grossman, R. B. (2003). *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*. *Journal of Chemical Education* (Vol. 80). New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/b97257>
- Guo, L., Qi, C., Zheng, X., Zhang, R., Shen, X., & Kaya, S. (2017). Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method. *RSC Advances*, 7(46), 29042–29050. <https://doi.org/10.1039/c7ra04120a>
- Gus'Kov, V. Y., Kudasheva, F. K., & Bogolyuk, G. B. (2013). Second virial coefficients of adsorption isotherms of organic molecules on porous polymers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(5), 879–881.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024413050105>
- Halliwell, B., Aeschbach, R., Löliger, J., & Aruoma, O. I. (1995). The characterization of antioxidants. *Food and Chemical Toxicology*, 33(7), 601–617. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(95\)00024-V](https://doi.org/10.1016/0278-6915(95)00024-V)
- Halliwell, Barry. (1990). How To Characterize a Biological. *Free Radical Research Communications*, 9(1), 1–32.  
<https://doi.org/10.3109/10715769009148569>
- Hammer, B., & Nørskov, J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In *Experimental Neurology* (Vol. 144, pp. 71–129). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4)
- Hancock, R. D., & Martell, A. E. (1989). Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, 89(8), 1875–1914. <https://doi.org/10.1021/cr00098a011>



## BIBLIOGRAFÍA

- Harrison, N. M. (2003). An Introduction to Density Functional Theory. In C. R. A. Catlow (Ed.), *NATO science series., Series III., Computer and systems sciences* (pp. 45–70). Tokyo, Ohmsha: IOS Press ; Ohmsha. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/e9ab/b9c7cfdccafe700e5e7aac9fa47ec863a0ed.pdf>
- Harvey, T. J., Walsh, F. C., & Nahlé, A. H. (2018). A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>
- Hladky, K., & Dawson, J. L. (1982). The measurement of corrosion using electrochemical 1f noise. *Corrosion Science*, 3(22), 231–237. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X\(82\)90107-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(82)90107-X)
- Hladky, K., Dawson, J. L., & Centre, P. (1981). the Measurement of Localized corrosion suing electrochemical Noise \*, 21(4), 317–322.
- Homborg, A. M., Tinga, T., Zhang, X., Van Westing, E. P. M., Oonincx, P. J., De Wit, J. H. W., & Mol, J. M. C. (2012). Time-frequency methods for trend removal in electrochemical noise data. *Electrochimica Acta*, 70, 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.062>
- Hooshmand Zaferani, S., Sharifi, M., Zaarei, D., & Shishesaz, M. R. (2013). Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 652–657. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>
- Hosseini, M., Mertens, S. F. L., Ghorbani, M., & Arshadi, M. R. (2003). Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 800–808. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00390-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5)
- Huang, J., Qin, J., Tang, H., Liu, Z., Lan, W., & Wang, H. (2013). Synthesis and biological evaluation of 1, 3-dihydroxyxanthone mannich base derivatives as anticholinesterase agents. *Chemistry Central Journal*, 7(1), 78. <https://doi.org/10.1186/1752-153x-7-78>
- Issa, R. M., Awad, M. K., & Atlam, F. M. (2008). Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils. *Applied Surface Science*, 255(5 PART 1), 2433–2441. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.155>
- Janeiro, P., Corduneanu, O., & Brett, A. M. O. (2005). Chrysin and (±)-taxifolin electrochemical oxidation mechanisms. *Electroanalysis*, 17(12), 1059–1064. <https://doi.org/10.1002/elan.200403216>
- Jevremović, I., Singer, M., Nešić, S., & Mišković-Stanković, V. (2016). Electrochemistry of carbon dioxide corrosion mitigation using tall oil diethylenetriamine imidazoline as corrosion inhibitor for mild steel. *Materials and Corrosion*, 67(7), 756–768. <https://doi.org/10.1002/maco.201508629>

## BIBLIOGRAFÍA

- Ji, G., Anjum, S., Sundaram, S., & Prakash, R. (2015). Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 90, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.002>
- Jorcin, J. B., Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8–9), 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>
- Karunakaran, V., & Balachandran, V. (2013). Experimental and computational study on molecular structure, natural bond orbital and natural hybrid orbital analysis of non-linear optical material trans-3-(o-hydroxyphenyl-1-phenyl)-2-propen-1-one. *Journal of Molecular Structure*, 1053, 66–78. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.08.057>
- Kearns, J., Eden, D., Yaffe, M., Fahey, J., Reichert, D., & Silverman, D. (1996). ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications* (Vol. 12, pp. 446-446–25). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP37976S>
- Keleş, H., & Keleş, M. (2014). Electrochemical investigation of a schiff base synthesized by cinnamaldehyde as corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium. *Research on Chemical Intermediates*, 40(1), 193–209. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0955-5>
- Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=l0dO5o6YDeMC>
- Khadraoui, a., Khelifa, a., Hamitouche, H., & Mehdaoui, R. (2013). Inhibitive effect by extract of Mentha rotundifolia leaves on the corrosion of steel in 1??M HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-1014-y>
- Khaled, K. F. (2008). Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, 255(5 PART 1), 1811–1818. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.030>
- Kim, J. J. (2007). Wavelet analysis of potentiostatic electrochemical noise. *Materials Letters*, 61(18), 4000–4002. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.004>
- Klapper, H. S., Goellner, J., Burkert, A., & Heyn, A. (2013). Environmental factors affecting pitting corrosion of type 304 stainless steel investigated by electrochemical noise measurements under potentiostatic control. *Corrosion Science*, 75, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.005>
- Kohchi, C., Inagawa, H., Nishizawa, T., & Soma, G. I. (2009). ROS and Innate

#### BIBLIOGRAFÍA

- immunity, 822, 817–821. Retrieved from <http://ar.iijournals.org/content/29/3/817.full>
- Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974–12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- Kokalj, A. (2010). Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance. *Electrochimica Acta*, 56(2), 745–755. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.065>
- Kokalj, A. (2012). On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chemical Physics*, 393(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.10.021>
- König, E., & Watson, K. J. (1970). The Fe–N bond lengths, the “ionic radii” of iron (II), and the crystal field parameters (10Dq) in a high-spin and low-spin [FeII–N6] complex. *Chemical Physics Letters*, 6(5), 457–459. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(70\)85191-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)85191-0)
- Kringstein, P., & Cederbaum, A. I. (1995). Boldine Prevents H U M a N Liver Microsomal Lipid. *Science*, 18(3), 559–563.
- Krishnaveni, K., & Ravichandran, J. (2014). Influence of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on copper corrosion in HCl medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 735, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.09.032>
- Lang, F., Zewge, D., Houpis, I. N., & Volante, R. P. (2001). <Bromoamino.Pdf>, 42, 3251–3254.
- Leçe, H. D., Emregül, K. C., & Atakol, O. (2008). Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. *Corrosion Science*, 50(5), 1460–1468. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2008.01.014>
- Legat, A., & Govekar, E. (1996). A Comparison of Spectral and Chaotic Analysis of Electrochemical Noise. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications* (pp. 129-129–13). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP37956S>
- Lgaz, H., Subrahmanya Bhat, K., Salghi, R., Shubhalaxmi, Jodeh, S., Algarra, M., ... Essamri, A. (2017). Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.124>
- Lorenz, W. J., & Mansfeld, F. (1986). Interface and interphase corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 31(4), 467–476. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80111-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80111-6)
- Lu, Y., Xu, H., Wang, J., & Kong, X. (2009). Oxygen reduction mechanism on

## BIBLIOGRAFÍA

- copper in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Electrochimica Acta*, 54(15), 3972–3978.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.019>
- Łukomska, A., & Sobkowski, J. (2006). Adsorption of thiourea on monocrystalline silver electrodes in neutral solution. *Electrochimica Acta*, 51(11), 2247–2254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.076>
- MacDonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8–9), 1376–1388. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>
- Macdonald, J. R. (1992). Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20(3), 289–305. <https://doi.org/10.1007/BF02368532>
- Malo, J. M., Uruchurtu, J., & J. Genescá. (2002). La tecnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. *UNAM*, 1–22.
- Mansfeld, F., & Sun, Z. (1999). Technical note: Localization index obtained from electrochemical noise analysis. *Corrosion*, 55(10), 915–918. <https://doi.org/10.5006/1.3283926>
- Markhali, B. P., Naderi, R., Mahdavian, M., Sayebani, M., & Arman, S. Y. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media. *Corrosion Science*, 75, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.010>
- Martinez, R., Olivares-Xomelt, O., & V. Likhanov, N. (2014). Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors. In *Developments in Corrosion Protection* (pp. 471–537). InTech. <https://doi.org/10.5772/57252>
- Martinez, S., & Štern, I. (2001). Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(9), 973–978. <https://doi.org/10.1023/A:1017989510605>
- Mazimba, O., Masesane, I. B., & Majinda, R. R. (2011). An efficient synthesis of flavans from salicylaldehyde and acetophenone derivatives. *Tetrahedron Letters*, 52(50), 6716–6718. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.09.147>
- McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47(12), 3202–3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>
- Mclaughlin, M. C., Alan, M. A., & Zisman, S. (1998). *Aqueous Cleaning Handbook Aqueous Cleaning Handbook A GUIDE TO CRITICAL-CLEANING PROCEDURES, TECHNIQUES, AND VALIDATION*. (Morris-Lee Publishing Group, Ed.). Rosemont, New Jersey.
- Melidou, M., Riganakos, K., & Galaris, D. (2005). Protection against nuclear DNA damage offered by flavonoids in cells exposed to hydrogen peroxide: The role of iron chelation. *Free Radical Biology and Medicine*, 39(12), 1591–1600. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2005.08.009>

## BIBLIOGRAFÍA

- Mendonça, G. L. F., Costa, S. N., Freire, V. N., Casciano, P. N. S., Correia, A. N., & de Lima-Neto, P. (2017). Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. *Corrosion Science*, 115, 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012>
- Mistry, B. M., Sahoo, S. K., Kim, D. H., & Jauhari, S. (2015). Tetrazolo[1,5-a]quinoline-4-carbaldehyde and its Schiff base on mild steel as corrosion inhibitor in 1-M HCl solution: Electrochemistry, theoretical and SEM surface analysis. *Surface and Interface Analysis*, 47(6), 706–718. <https://doi.org/10.1002/sia.5767>
- Moreland, P. J., & Rowlands, J. C. (1977). Technique and instrumentation for polarisation resistance measurements: Report prepared for the European federation of corrosion working party on 'physicochemical testing methods of corrosion-fundamentals and application.' *British Corrosion Journal*, 12(2), 72–79. <https://doi.org/10.1179/bcj.1977.12.2.72>
- Muthukrishnan, P., Jeyaprabha, B., & Prakash, P. (2014). Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis Suaveolens leaves. <https://doi.org/10.1007/s40090-014-0005-9>
- Nammalwar, B., & Bunce, R. A. (2014). Recent syntheses of 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines, 2,3-Dihydro-4(1H)-quinolinones and 4(1H)-Quinolinones using domino reactions. *Molecules*, 19(1), 204–232. <https://doi.org/10.3390/molecules19010204>
- Nepal, K. K., Yoo, J. C., & Sohng, J. K. (2010). Biosynthetic approach for the production of new aminoglycoside derivative. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110(1), 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2010.01.005>
- Nikitas, P. (1985). A critique of the adsorption isotherms used in electrochemical processes involving the adsorption of organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81(8), 1767–1787. <https://doi.org/10.1039/F19858101767>
- Noor, E. A. (2009). Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al-Cu alloy in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2–3), 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.065>
- O'Brien, P., Carrasco-Pozo, C., & Speisky, H. (2006). Boldine and its antioxidant or health-promoting properties. *Chemico-Biological Interactions*. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2005.09.002>
- Obi-Egbedi, N. O., & Obot, I. B. (2011). Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, 53(1), 263–275.



## BIBLIOGRAFÍA

- <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.020>
- Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., & Umoren, S. a. (2012). Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.002>
- Okafor, P. C., Uwah, I. E., Ekerenam, O. O., & Ekpe, U. J. (2009). <IT>Combretum bracteosum</IT> extracts as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Pigment & Resin Technology*, 38, 236–241. <https://doi.org/10.1108/03699420910973323>
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. (The Electrochemical Society Series, Ed.). New Jersey: John Wiley & Sons. Retrieved from <http://w.electrochem.org>
- Pérez-Ramírez, I. F., González-Dávalos, M. L., Mora, O., Gallegos-Corona, M. A., & Reynoso-Camacho, R. (2017). Effect of *Ocimum sanctum* and *Crataegus pubescens* aqueous extracts on obesity, inflammation, and glucose metabolism. *Journal of Functional Foods*, 35, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.05.028>
- Pina, F., Maestri, M., & Balzani, V. (1999). Photochromic flavylum compounds as multistate/multifunction molecular-level systems. *Chemical Communications*, (2), 107–114. <https://doi.org/10.1039/a805522j>
- Pistorius, P. (2009). The Effect of Some Fundamental Aspects of the Pitting Corrosion of Stainless Steel on Electrochemical Noise Measurements. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, 12, 343–343–16. <https://doi.org/10.1520/stp37969s>
- Poorqasemi, E., Abootalebi, O., Peikari, M., & Haqdar, F. (2009). Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions. *Corrosion Science*, 51(5), 1043–1054. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.001>
- Pourbaix, M. (1974). Applicatios of eletrochemistry in corrosion science and ind practice, 14(May 1973).
- Quartarone, G., Bellomi, T., & Zingales, A. (2003). Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *Corrosion Science*, 45(4), 715–733. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00134-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00134-8)
- Quartarone, G., Bonaldo, L., & Tortato, C. (2006). Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5 M sulfuric acid solutions. *Applied Surface Science*, 252(23), 8251–8257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.051>
- Quiroz, M. A., Cordova, F., Salgado, L., Viniegra, M., Meas, Y., & Diaz, G. (1995). The Frumkin model applied to the adsorption process of benzene on a Pt electrode from sulfuric acid solutions. *Revista Mexicana de Física*, 41(3), 386–395.
- Ramagathan, B., Gopiraman, M., Olasunkanmi, L. O., Kabanda, M. M.,

## BIBLIOGRAFÍA

- Yesudass, S., Bahadur, I., ... Ebenso, E. E. (2015). Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies. *RSC Advances*, 5(94), 76675–76688. <https://doi.org/10.1039/c5ra12097g>
- Ravari, F. B., Dadgarinezhad, A., & Shekhshoei, I. (2009). Investigation on two salen type schiff base compounds as corrosion inhibition of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Gazi University Journal of Science*, 22(3), 175–182.
- Ravari, F. B., Mohammadi, S., & Dadgarinezhad, A. (2012). Corrosion inhibition of mild steel in stimulated cooling water by blends of molybdate, nitrite and picrate as new anodic inhibitor. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59(4), 182–189. <https://doi.org/10.1108/00035591211242014>
- Reichert, D. (1996). Electrochemical Noise Measurement for Determining Corrosion Rates. In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications* (pp. 79-79–11). 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP37952S>
- Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & sons, Inc. Wiley & sons, Inc. Hoboken.
- Saji, V. S. (2010). A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1), 6–12. <https://doi.org/10.2174/1877610801002010006>
- Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review. *Progress in Organic Coatings*, 9(2), 165–236. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80009-X)
- Sashidhara, K. V., Kumar, M., & Kumar, A. (2012). A novel route to synthesis of flavones from salicylaldehyde and acetophenone derivatives. *Tetrahedron Letters*, 53(18), 2355–2359. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.02.108>
- Schläger, S., & Dräger, B. (2016). Exploiting plant alkaloids. *Current Opinion in Biotechnology*, 37, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.003>
- Schmitt, G. (1984). Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *British Corrosion Journal*, 19(4), 165–176. <https://doi.org/10.1179/000705984798273100>
- Shahabi, S., Norouzi, P., & Ganjali, M. R. (2015). Electrochemical and theoretical study of the inhibition effect of two synthesized thiosemicarbazide derivatives on carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution. *RSC Advances*, 5(27), 20838–20847. <https://doi.org/10.1039/c4ra15808c>

## BIBLIOGRAFÍA

- Shahid, M. (2011). Corrosion protection with eco-friendly inhibitors. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/4/043001>
- Singh, A., Ahamad, I., & Quraishi, M. a. (2012). Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.029>
- Singh, A., Lin, Y., Ebenso, E. E., Liu, W., Pan, J., & Huang, B. (2014). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Gingko biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO<sub>2</sub> saturated 3 . 5 % NaCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.034>
- Singh, G., Nepali, K., Singh Bedi, P. M., Sharma, S., & Dhiman, R. (2012). Design and Synthesis of Aza-Flavones as a New Class of Xanthine Oxidase Inhibitors. *Archiv Der Pharmazie*, 346(1), 7–16. <https://doi.org/10.1002/ardp.201200296>
- Slater, J. C. (1964). Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10), 3199–3204. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
- Smith, J. M. (McGraw-hill). (1970). *Chemical engineering kinetics* (second edi). New York.
- Smith, M. B., & March, J. (2006). *March's Advanced Organic Chemistry*. (Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.), *Organic Process Research & Development* (Vol. 17). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0470084960>
- Soltani, N., Tavakkoli, N., Khayat Kashani, M., Mosavizadeh, A., Oguzie, E. E., & Jalali, M. R. (2014). Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3217–3227. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.002>
- Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009). Anticorrosive coatings: A review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(2), 135–176. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>
- Soto, C., Caballero, E., Pérez, E., & Elvira, M. (2013). Food and Bioproducts Processing Effect of extraction conditions on total phenolic content and antioxidant capacity of pretreated wild Peumus boldus leaves from Chile, 2(January), 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.06.002>
- Spencer, N. D., & Moore, J. H. (2019). A3. 10 Reactions on surfaces: corrosion, growth, etching and catalysis. In CRC Press (Ed.), *In Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry-3* (pp. 788–819). <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9780429143755>
- Tamayo-Sepúlveda, J. A., & Vásquez-Arroyave, F. A. (2017). Effect of aeration on Tafelian behavior of the carbon steel corrosion in acid sulfate medium. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (83), 36–42.



#### BIBLIOGRAFÍA

- <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n83a05>
- Tomashov, N. D. (1964). Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion. *CORROSION*, 20(1), 7t-14t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.1.7t>
- Ullah Mughal, E., Ayaz, M., Hussain, Z., Hasan, A., Sadiq, A., Riaz, M., ... Choudhary, M. I. (2006). Synthesis and antibacterial activity of substituted flavones, 4-thioflavones and 4-iminoflavones. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 14(14), 4704–4711. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.03.031>
- Umoren, S. A., Gasem, Z. M., & Obot, I. B. (2015). Date palm ( *Phoenix dactylifera* ) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62(1), 19–28. <https://doi.org/10.1108/ACMM-10-2013-1302>
- Uruchurtu-Chavarin, J. (1991). Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum. *Corrosion*, 47(6), 472–479. <https://doi.org/10.5006/1.3585281>
- Wang, H., & Zeng, J. (2009). Iodine-catalyzed efficient synthesis of chalcones by grinding under solvent-free conditions. *Canadian Journal of Chemistry*, 87(9), 1209–1212. <https://doi.org/10.1139/v09-106>
- White, J. (1981). *Electrochemical Materials Science*. (J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, & R. E. White, Eds.), *Electrochimica Acta* (Vol. 45). Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4825-3>
- Wiert, R. (1990). Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 35(10), 1587–1593. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80014-F](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80014-F)
- Yadav, D. K., Maiti, B., & Quraishi, M. A. (2010). Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 52(11), 3586–3598. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.030>
- Yadav, M., Gope, L., & Sarkar, T. K. (2016). Synthesized amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution: Electrochemical and quantum studies. *Research on Chemical Intermediates*, 42(3), 2641–2660. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2172-5>
- Yin, G., Fan, L., Ren, T., Zheng, C., Tao, Q., Wu, A., & She, N. (2012). Synthesis of functionalized 2-aryl-4-(indol-3-yl)-4H-chromenes via iodine-catalyzed domino Michael addition-intramolecular cyclization reaction. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 10(44), 8877–8883. <https://doi.org/10.1039/c2ob26642c>
- Zhang, D. Q., Gao, L. X., Zhou, G. D., & Lee, K. Y. (2008). Undecyl substitution in imidazole and its action on corrosion inhibition of copper in aerated acidic chloride media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(1), 71–76. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9401-6>

#### BIBLIOGRAFÍA

- Zhang, F., Tang, Y., Cao, Z., Jing, W., Wu, Z., & Chen, Y. (2012). Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 61, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2012.03.045>
- Zhang, S. H., Qi, Z. W., Kuang, F., & Xu, H. Y. (2014). Inhibiting the Corrosion of C38 Carbon Steel in 1 M HCl by an Environmentally Friendly Inhibitor. *Electrochemistry*, 82(7), 584–590. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.82.584>
- Zhang, T., Shao, Y., Meng, G., & Wang, F. (2007). Electrochemical noise analysis of the corrosion of AZ91D magnesium alloy in alkaline chloride solution. *Electrochimica Acta*, 53(2), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.014>
- Zheng, C. J., Jiang, S. M., Chen, Z. H., Ye, B. J., & Piao, H. R. (2011). Synthesis and anti-bacterial activity of some heterocyclic chalcone derivatives bearing thiofuran, furan, and quinoline moieties. *Archiv Der Pharmazie*, 344(10), 689–695. <https://doi.org/10.1002/ardp.201100005>
- Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, a., Paolini, J., Desjobert, J. M., Costa, J., & Hammouti, B. (2012). Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.017>

ANEXO 1

ANEXO

Síntesis del compuesto A1

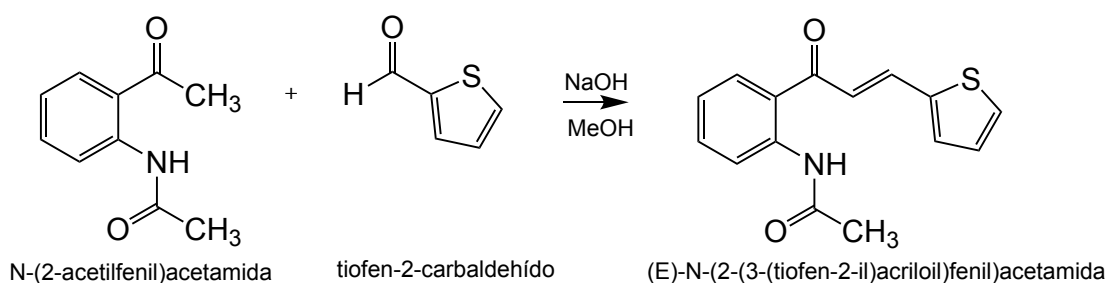


Figura 72. Esquema de reacción de la obtención del derivado A1.

Método A)

A un matraz de 100 mL se le adicionaron 0.177g de N-(2-acetilfenil)acetamida (1mmol), 20 mL de metanol, 0.1 mL de tiofen-2-carbaldehído (1mmol) y 5 mL de NaOH 5%. La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 7 h. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina (CCF). Una vez transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se vació sobre hielo frappé y se dejó en agitación durante 8 h hasta obtener un precipitado, éste se filtró y se disolvió en metanol. Finalmente se recristalizó y el sólido amarillo obtenido (0.064 g, 23% de rendimiento) se caracterizó por FFT-IR y por RMN  $^1\text{H}$  (Dhiman *et al.*, 2013).

Método b)

En un matraz de 100 mL se adicionaron 0.088g de N-(2-acetilfenil)acetamida (0.5 mmol), 5 mL de etanol y 4 mL de NaOH 2M. Posteriormente se

## ANEXO 1

adicionaron también 0.046 mL de tiofen-2-carbaldehído (0.5 mmol). La reacción se dejó en agitación durante 2h a temperatura ambiente y el curso de ésta se monitoreó por medio de Cromatografía en Capa Fina (CCF). Transcurrido este tiempo, se agregaron 20 mL de agua destilada y la reacción se dejó en el congelador durante toda la noche. El crudo de reacción se extrajo con 100 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), se secó con NaCl y se recristalizó en metanol (Zheng, Jiang, Chen, Ye, y Piao, 2011).

Los métodos *a)* y *b)* fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y resonancia magnética de protón ( $\text{H}^1$  RMN). Además los resultados de la caracterización se compararon con los resultados ya reportados en la literatura.

### Identificación por FT-IR

En la figura 73 se observa el espectro de FT-IR del derivado A1, donde se puede apreciar un pico en  $3151\text{ cm}^{-1}$  del enlace N-H del grupo acetamida. El pico en la región de  $3063\text{ cm}^{-1}$  es característico del enlace C-H de anillos aromáticos. También se corrobora la presencia del enlace carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado en  $1687\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Los enlaces C-N y C-N-H se encuentran en las bandas de  $1446$  y  $1268\text{ cm}^{-1}$  y de  $766$  a  $505$  se observan otras bandas correspondientes a las vibraciones de enlace C-N .

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3151, 3063, 1687, 1504, 1446, 1268, 1201, 1011, 766, 730, 505.

## ANEXO 1

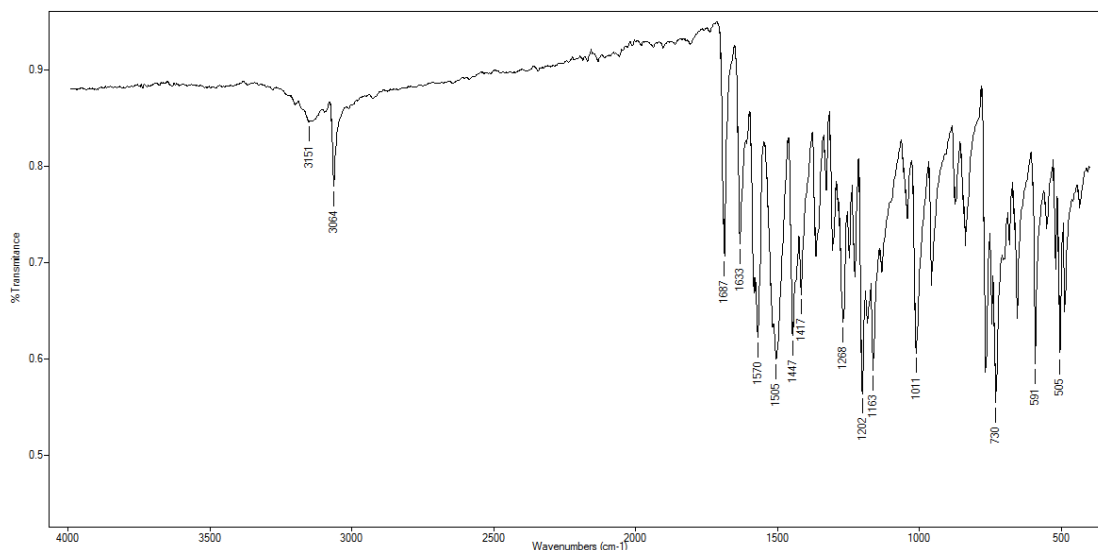


Figura 73. Espectro de FT-IR del derivado A1 (obtenido con el método a)).

### Identificación por $^1\text{H}$ RMN de A1

Las señales de la figura 74 en 7.94 y 7.36 ppm ambos con una constante  $J=15.1$  Hz ppm, corresponden a un doblete característico de un doble enlace de la adición 1,4 al carbonilo de la 4-fluoroacetofenona. De lo anterior se corrobora la obtención del compuesto A1, debido a que las señales corresponden a lo descrito por la literatura (Dhiman *et al.*, 2013).

RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.57 (s, 1H, H-3), 8.76 – 8.66 (m, 1H, H-5'), 7.94 (d,  $J=15.1$  Hz, 2H, H-5, H-6), 7.95 – 7.92 (m, 1H, H-2'), 7.57 (ddd,  $J= 8.5, 7.5, 1.5$  Hz, 2H, H-2'', H3''), 7.48–7.46 (m, 1H, H4'), 7.36 (d,  $J=15.2$ , 2H, H-5, H-6), 7.19–7.15 (m, 1H, H-3'), 7.12 (dd,  $J= 5.0, 3.7$  Hz, 1H.H-4'), 2.25 (s, 3H, H-1).

ANEXO 1

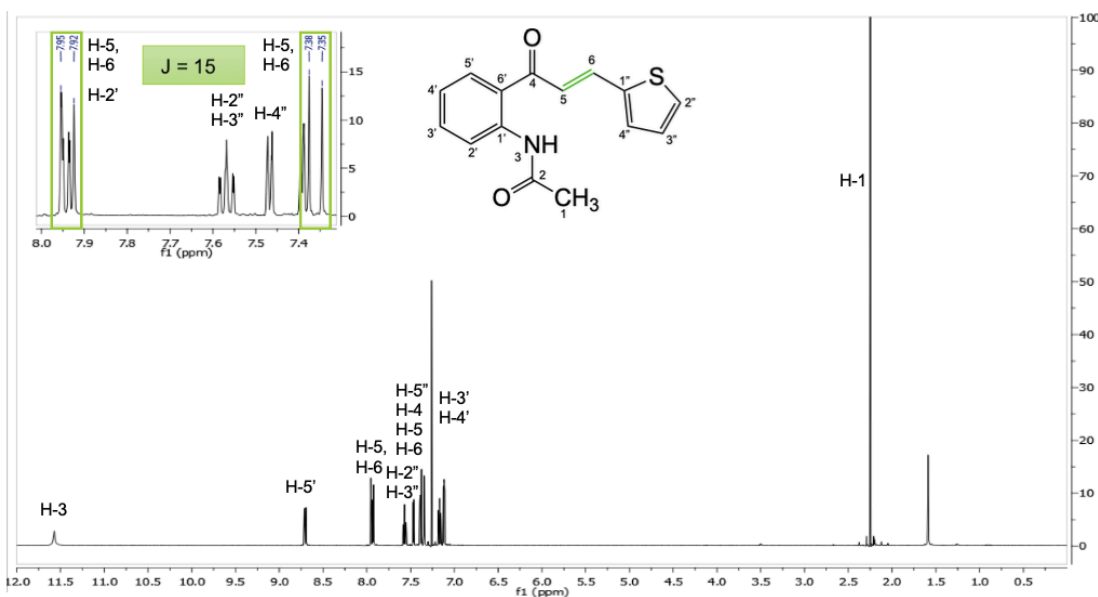


Figura 74. RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto obtenido por recristalización de la reacción 1, por el método de D. Rajni *et al.*

Comparando el espectro de A1 con el espectro del tiofen-2-carbaldehído (figura 75), una de las materias primas utilizadas en esta síntesis, es posible apreciar la ausencia de la señal característica del grupo aldehído.

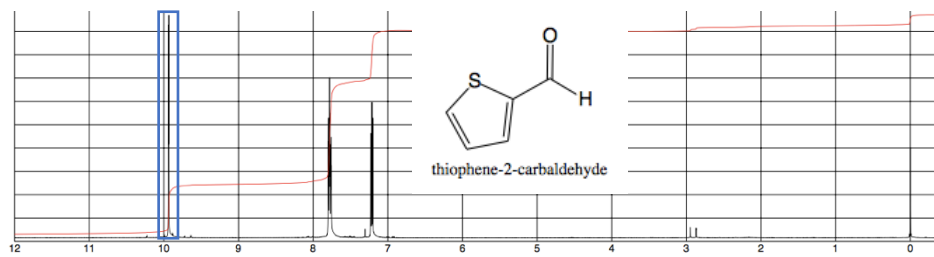


Figura 75. RMN  $^1\text{H}$  del 2-tiofencarbaldeído, compuesto utilizado para la síntesis del compuesto A2. Espectro obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF>

ANEXO 1

**Síntesis del compuesto A2**

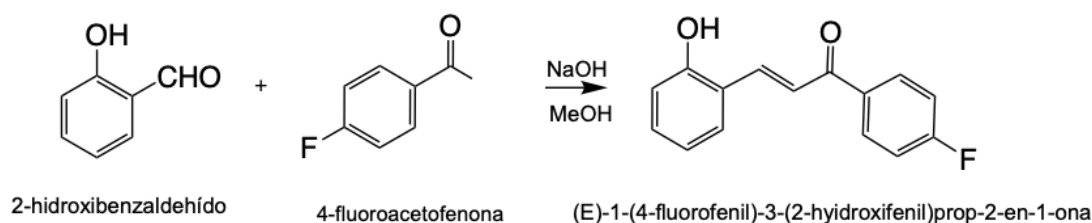


Figura 76. Esquema de reacción de la síntesis del derivado A2.

*Método c)*

En un matraz redondo de tres bocas provisto de agitación se mezclaron 0.97 mL (8 mmol) de 4-Fluoroacetofenona, 0.87 (8 mmol) mL de 2-hidroxibencilaldehído en 160 mL de Metanol. Posteriormente se adicionaron 32 mL de NaOH al 5% y se dejó en agitación y reflujo (60°C) por dos h. Transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se agregó en un vaso de precipitados con hielo frappé. Se midió el pH de la solución siendo este de 13, por lo que se ajustó a pH 7 con HCl 0.5 N. La solución cambió de naranja a color verde. Finalmente se hicieron extracciones de la fase orgánica con Acetato de Etilo (AcOEt) 3X10 mL. La fase orgánica recuperada se secó con NaCl y se evaporó el disolvente (Sashidhara, Kumar, y Kumar, 2012).

El líquido amarillo obtenido se separó en columna cromatográfica sílica gel (20.0 g de sílice por 1.0 g de crudo de reacción) y empleando hexano/ acetato de etilo (9:1) como fase móvil obteniendo tres fracciones, de las cuales una reacción fue caracterizada mediante RMN de  $^1\text{H}$ .

## ANEXO 1

### *Método d)*

En un matraz provisto de agitación se mezclaron 0.97 mL (8 mmol) de 4-fluoroacetofenona, 0.87 (8 mmol) mL de 2-hidroxibencilaldehído en 100 mL de Metanol. A continuación, se adicionaron 20 mL de una solución de NaOH al 40 % y se dejó en agitación a reflujo (60°C) durante 8 h. Transcurrido este tiempo, se dejó alcanzar la temperatura ambiente y el crudo de reacción se adicionó sobre hielo frappé. Se ajustó el pH con HCl y se dejó en agitación por 8h hasta observar un precipitado amarillo. El sólido obtenido se filtró y de disolvió en metanol, se secó con NaCl y se recristalizó (Mazimba, Masesane, y Majinda, 2011). Se obtuvieron 0.025 g de A2, equivalente al 10% de rendimiento.

### *Método e)*

En un matraz de 3 bocas provisto de agitación se mezclaron 0.97 mL (1mmol) de 2-hidroxibencilaldehído y 0.121 mL (1mmol) de 4-fluoroacetofenona en 20 mL de etanol. Posteriormente se agregaron 4 mL de KOH 10 % y se dejó a reflujo durante 3 h. El curso de reacción se monitoreó con CCF. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el crudo se adicionó sobre hielo frappé, posteriormente se neutralizó la solución y se extrajo la parte orgánica con Acetato de Etilo 3X10 mL (Yin *et al.*, 2012). Se obtuvieron 0.035 g de A2, correspondientes al 13% de rendimiento.

### *Método f)*



## ANEXO 1

En un matraz de 100 mL provisto de agitación se adicionaron 10 mL de etanol, 0.121 mL (1 mmol) de 4-fluoroacetofenona, 8 mL de NaOH 2 M y finalmente, 0.097 (1 mmol) mL de 2-hidroxibencinaldehído. La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante una hora. Después de este tiempo, la reacción se dejó en el congelador durante toda la noche. Posteriormente se hicieron extracciones de la fase orgánica con Diclorometano (Zheng *et al.*, 2011). La reacción se monitoreó por CCF. No se formó el producto A2.

### *Método g)*

En un matraz de tres bocas con agitación y refrigerante, se adicionaron 50 mL de Metanol, 0.48 mL (4 mmol) de 4-fluoroacetofenona, 10 mL de NaOH 20% y 0.42 mL (4 mmol) de benzaldehído. La reacción se dejó en agitación durante 8 h. El curso de reacción se monitoreó con CCF usando como fase móvil hexano: acetato de etilo (AcOEt) (4:1), y se reveló con I<sub>2</sub>. Finalmente, se dejó alcanzar la temperatura ambiente, y el crudo de reacción se adicionó sobre hielo frappé. La solución se neutralizó con HCl 2 M, se dejó en agitación durante 3 h. Una vez transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se filtró y se recristalizó con Diclorometano y se purificó en columna cromatográfica utilizando como fase móvil hexano: Acetato de Etilo (9:1) y se obtuvieron 0.084 g, 16% de rendimiento.

### *Método h)*

Tomando en cuenta el mecanismo de reacción (Grossman, 2003), representado en la figura 77, en un matraz de tres bocas provisto de agitación, se adicionaron 50 mL de Etanol y 5.61g (2 mol) de KOH. La mezcla se dejó en agitación a 60°. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 0.48 mL

ANEXO 1

(4 mmol) de 4-fluoroacetofenona y tres minutos después se adicionaron 0.42 mL (4 mmol) de 2-hidroxibencilaldehido gota a gota.

La reacción se dejó a reflujo (80°C) durante dos h. El curso de ésta se monitoreó por medio de CCF. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó alcanzar la temperatura ambiente y la reacción se adicionó sobre hielo frappé. Para favorecer la precipitación del producto se neutralizó con HCl (2M) y se dejó en agitación por tres horas. El sólido amarillo obtenido se filtró y se purificó en columna cromatográfica con hexano : acetato de etilo, 9:1. Se obtuvieron 0.320 g del compuesto A2, equivalente al 62% de rendimiento.

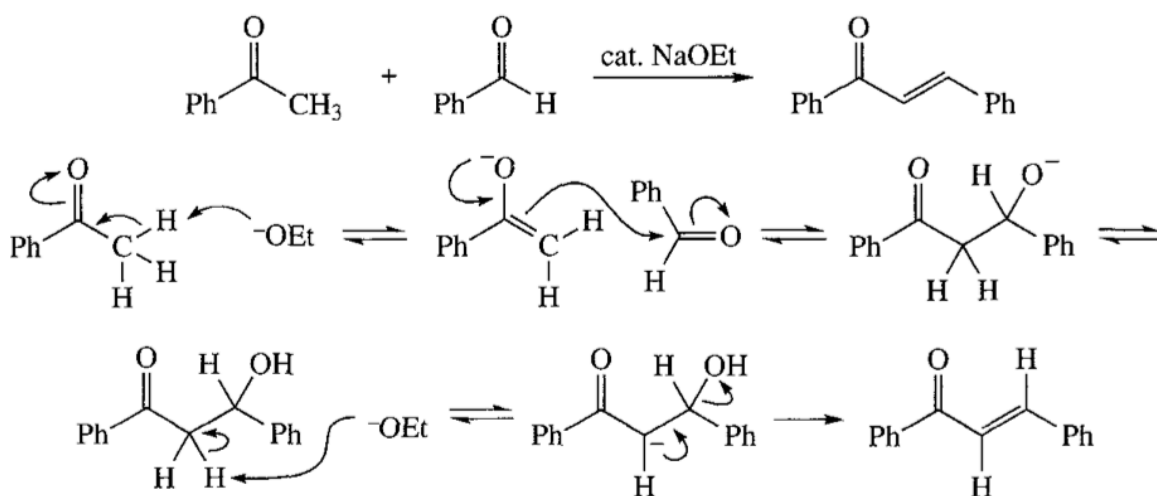


Figura 77. Mecanismo de una reacción aldólica en presencia de dos carbonilos enolizables con una base. Grossman R. B. (1999).

En la figura 78, se observa que en éstas condiciones se favorece la formación de compuesto deseado A2 en comparación con un subproducto de reacción.

## ANEXO 1



Figura 78. CCF de la reacción de A2 tomando en cuenta el mecanismo de reacción usando KOH como base.

### *Método i)*

Nuevamente considerando la teoría sobre el mecanismo de reacción (Grossman R. B.,1999). En un matraz de 3 bocas provisto de agitación se adicionaron 20 mL de Etanol y NaOH (0.52g, 13 mmol). La mezcla se puso en agitación a 60°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregó 0.48 mL) de 4-fluoroacetofenona (4 mmol) y tres minutos después se adicionaron 0.42 mL gota a gota de 2-hidroxibencilaldehído (4mmol). La reacción se dejó a reflujo (80°C) durante dos h. El curso de ésta se monitoreó por medio de CCF. Transcurrido el tiempo de reacción, se dejó alcanzar la temperatura ambiente y la reacción se adicionó sobre hielo frappé. Para favorecer la precipitación del producto se neutralizó con HCl (2M) y se dejó en agitación por tres horas. El sólido amarillo obtenido se filtró y se purificó en columna cromatográfica con hexano : acetato de etilo, 9:1. Se obtuvieron 0.044 g (9% de rendimiento) del compuesto A2.

De acuerdo con los métodos utilizados para la síntesis del compuesto A2, se concluye que el orden de adición de las materias primas, así como la base a

## ANEXO 1

emplear y el tiempo de adición de los reactivos, influye directamente en el rendimiento.

### Identificación por FT-IR

El espectro de FT-IR (Figura 79) muestra una señal ancha en  $3252\text{ cm}^{-1}$  típica del enlace O-H. Las señales entre  $2978\text{ cm}^{-1}$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace C-H de una cetona, así como los picos entre  $1334\text{ cm}^{-1}$  y  $1232\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en  $1643\text{ cm}^{-1}$  y  $1598\text{ cm}^{-1}$ , confirman la presencia de anillos aromáticos mono-sustituidos, así como los picos entre  $1166$  y  $502$  correspondientes a los anillos aromáticos.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3235, 2978, 2925, 2853, 1643, 1598, 1334, 1232, 1167.

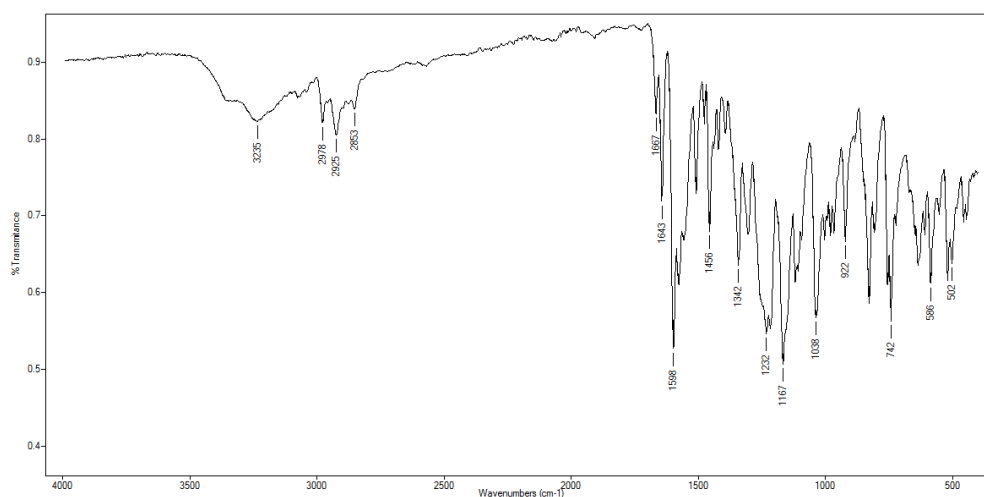


Figura 79. Espectro de FT-IT del derivado A2 obtenido con el método *h*).

Conforme a lo reportado por Yin y colaboradores quienes han sintetizado anteriormente este derivado, se observa en el espectro de la figura 80 la presencia de señales dobles características entre  $8.18\text{ ppm}$  y  $7.70\text{ ppm}$ , ambos con una constante  $J = 15.8\text{ Hz}$ . El resto de los multipletes son propios de los

## ANEXO 1

protones de los anillos aromáticos, los cuales corresponden con los reportados en la literatura (Yin *et al.*, 2012).

Cabe mencionar que las señales entre 1 y 5 ppm no son propias de la estructura del compuesto A2, sino que se deben a las trazas de acetato de etilo y diclorometano (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005) utilizados para obtener el producto del curdo de reacción.

RMN  $H^1$  (500 MHz,  $CDCl_3$ )(ppm):  $\delta$  8.29 (s, 1H, OH), 8.18 (d,  $J=15.8$  Hz, 1H, H-3), 8.07–8.03 (m, 2H, H-2'', H-6''), 7.70 (d,  $J=15.8$ Hz, 1H, H-2), 7.28 – 7.23 (m, 2H, H-3'', H-5''), 6.99 – 6.91 (m, 4H, H-3', H-4', H-5', H-6').

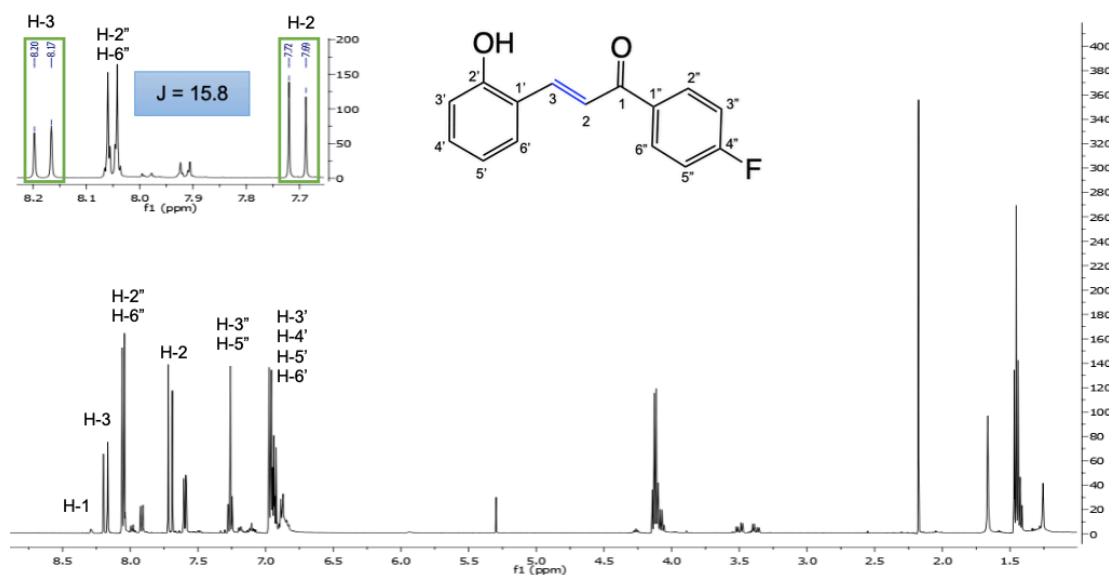


Figura 80. RMN de  $1H$  del compuesto A2 obtenido con el método c).

Verificando con los espectros reportados de las materias primas (figuras 81 y 82) no se observan señales en 11.00 y en 2.56 ppm que corresponden a los grupos cetona y aldehído. Notándose aumento en las señales en la zona de aromáticos (8 a 7 ppm).

ANEXO 1

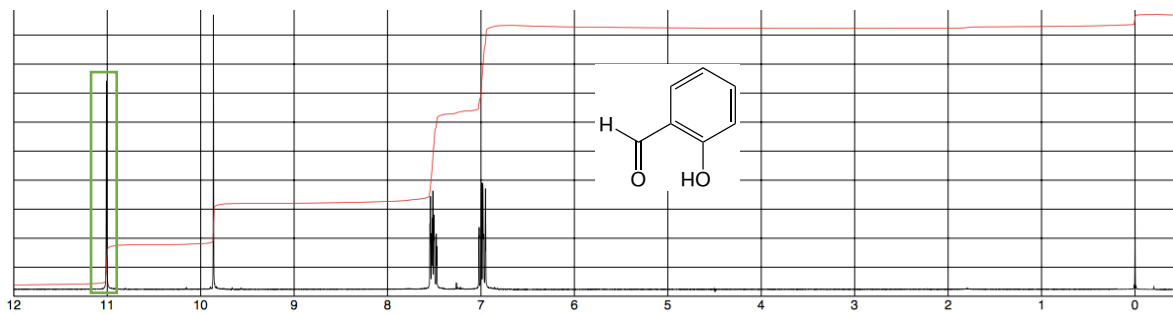


Figura 81. RMN 1H del 2-hidroxibencilaldeído, compuesto utilizado para la síntesis del compuesto A2. Espectro obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011360.PDF>

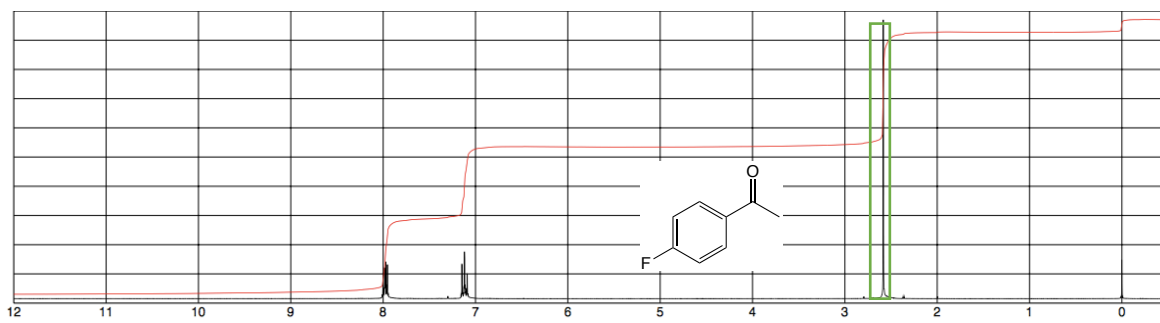


Figura 82. Espectro de RMN de 1H correspondiente a 4-fluoroacetofenona, reactivo empleado para la síntesis del compuesto A2. Obtenido de: <https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010519.PDF>

ANEXO 1

**Síntesis del compuesto A3**

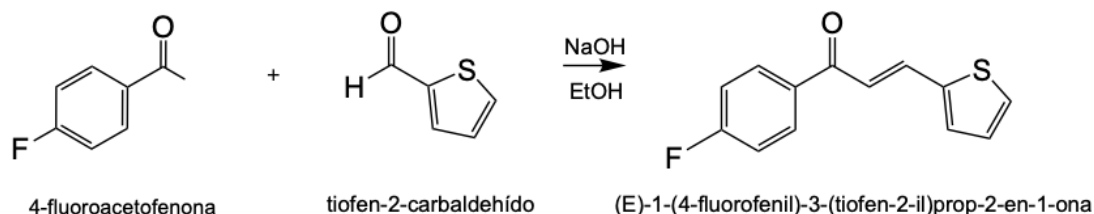


Figura 83. Esquema de reacción de la obtención del derivado A3.

*Método i)*

En un matraz de 100 mL con agitación y 20 mL de etanol, se adicionaron 4 mL de NaOH 5%, 0.12 ml (1 mmol) de 4-fluoroacetofenona. La mezcla se dejó en agitación por 5 minutos, después se agregaron 0.089 mL (1 mmol) de 2-tiofencarbaldehído. La reacción se dejó nuevamente en agitación a temperatura ambiente durante 72 h. Una vez pasado este tiempo, la reacción se dejó en el congelador durante toda la noche.

El crudo de reacción se adicionó sobre hielo frappé y el precipitado se disolvió en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y se separó en columna cromatográfica con hexano: acetato de etilo, 9:1 (Yin *et al.*, 2012). La misma reacción se llevó a cabo, reduciendo el tiempo a 40 minutos, donde el único producto formado fue el compuesto A3, es decir, este producto se obtiene puro mediante recristalización.

El mejor rendimiento de la síntesis de A3 (94%) se obtuvo ajustando el tiempo de reacción a 40 minutos. En total se obtuvieron 2.913 g para las pruebas electroquímicas.

## ANEXO 1

### Identificación por FT-IR

El pico pequeño en 1700, y las bandas en 1209 y 1153 es típico de un enlace C=O de tipo cetona. En la región de 970  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra una señal que normalmente presentan los enlaces C-H de los anillos de tiofeno. El resto de las bandas entre 822 y 483  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las señales de enlaces C-H de anillos aromáticos tipo benceno (Figura 84).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1656, 1581, 1209, 1153, 970, 822, 704, 483.

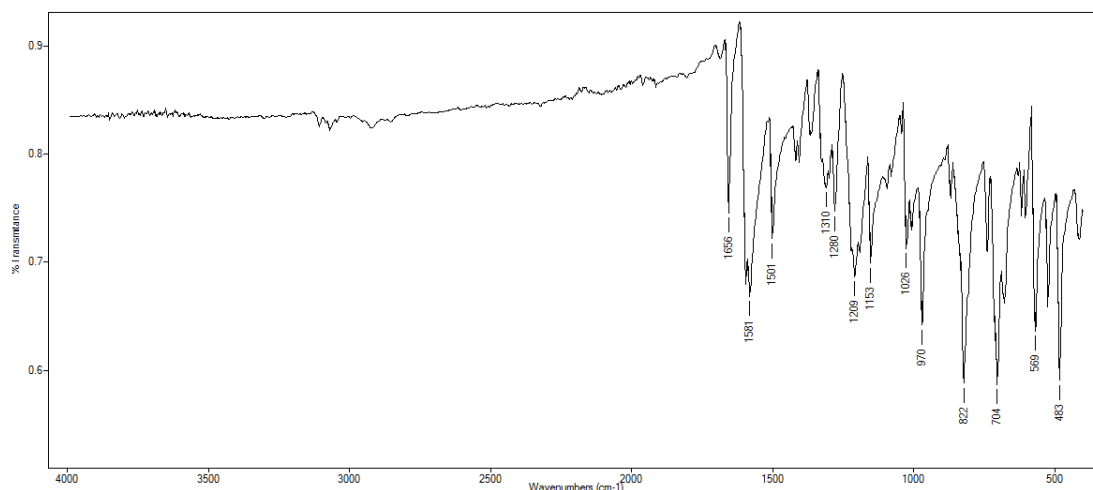


Figura 84. Espectro de FT-IR del derivado A3.

### Identificación por RMN 1H de A3

La figura 85 muestra el espectro de RMN del compuesto A3, donde la ausencia del singulete en 2.5 correspondiente al metilo de la materia prima de la 4-fluoroacetofenona (ver figura 82) y la ausencia del singulete en 10 ppm, señal correspondiente al protón del grupo aldehído proveniente del tiofen-2-carboxaldehído (ver figura 75). También se distingue una señal doble en 7.94



ANEXO 1

y 7.29 ppm con una constante de acoplamiento similar ( $J = 15.3$  Hz) que indica un doble enlace  $\alpha,\beta$ -insaturado. Por consiguiente, es posible considerar que la reacción para la formación del compuesto A3 se llevó a cabo favorablemente. Las señales corresponden con lo descrito por Z. Chang-ji *et al.*

RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm):  $\delta$  8.03 (dd,  $J = 8.8, 5.4$  Hz, 2H, H-3', H-6'), 7.94 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H, H-3), 7.42 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H-2''), 7.36 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H, H-4''), 7.29 (d,  $J = 15.3$  Hz, 1H, H-2), 7.19 – 7.4 (m, 2H, H-5', H-2'), 7.19 (dd,  $J = 5.0, 3.7$  Hz, 1H, H-3'').

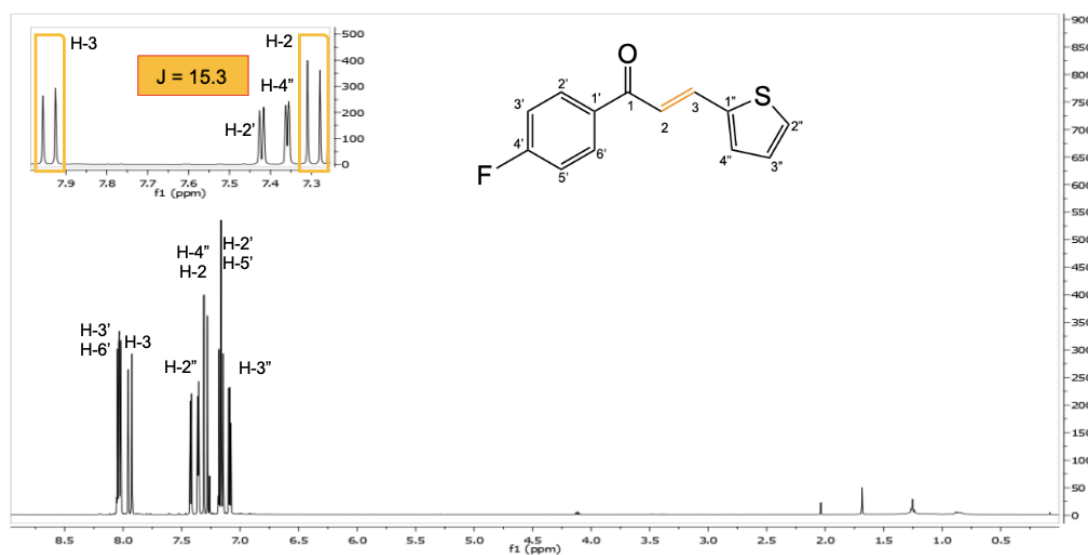


Figura 85. RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto A3.

ANEXO 1

**Síntesis del compuesto B1**

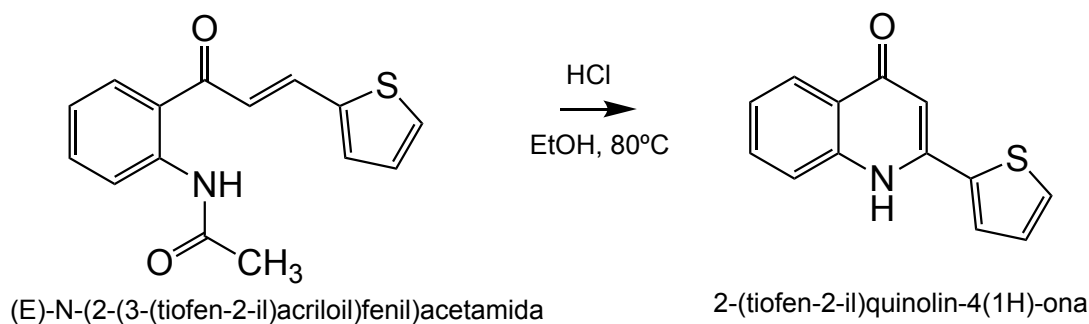


Figura 86. Esquema de la síntesis del compuesto B1 a partir del derivado A1.

*Método j)*

En un matraz de tres bocas con agitación y refrigerante, se disolvieron 0.06 g (0.3 mmol) de las aguas madres del compuesto A1 en Etanol y se adicionaron 3 mL de HCl 5%. Se dejó en agitación a reflujo por 8 h. Una vez pasado este tiempo, se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se agregaron 3 mL de Hidróxido de Amonio (NH<sub>4</sub>OH) al 5% (Dhiman, Sharma, *et al.*, 2013). Se hicieron extracciones con diclorometano 3X10 mL al crudo de reacción. Se evaporó el disolvente, y el líquido café obtenido se reservó para RMN de <sup>1</sup>H. La reacción se monitoreó por medio de CCF (figura 87). Donde se distingue un producto mayoritario ligeramente menos polar que la materia prima A1.

ANEXO 1

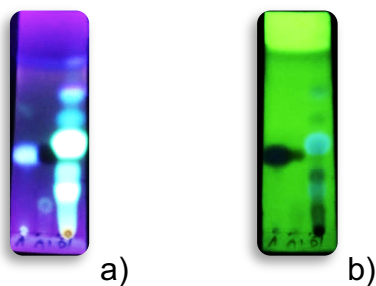


Figura 87. CCF del método J). A es la materia prima; A1 el compuesto precursor y B1 el crudo de reacción para la obtención de B1. a) CCF en UV de longitud de onda larga y b) CCF en UV de longitud de onda corta.

**Síntesis del compuesto B2**

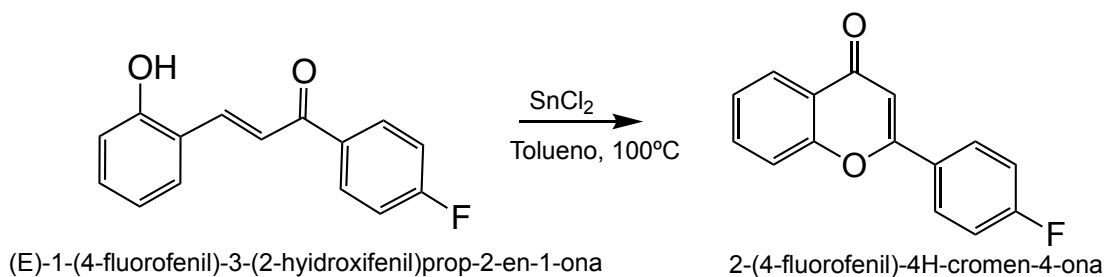


Figura 88. Esquema de la síntesis del compuesto B2 a partir del derivado A2.

*Método k)*

Una mezcla del crudo de reacción del compuesto A2 (0.045 g, 0.02 mmol) y I<sub>2</sub> (0.23 g, 10% mol) disuelto en 5 mL de DMSO se dejó a reflujo (110°C) durante 1.5 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se trató con 10 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solución al 5% (Sashidhara *et al.*, 2012). La fase orgánica se extrajo con diclorometano 3X10 mL. La reacción se monitoreó con CCF. El crudo de esta reacción se reservó ya que los remanentes de DMSO no permiten el aislamiento del producto para realizar análisis por RMN.

## ANEXO 1

### *Método l)*

En un matraz de tres bocas con agitación y refrigerante se adicionó el compuesto A2 (0.035 g, 0.1mmol) y yodo metálico (0.00126 g, 10% mol) disueltos en 5 mL de Etanol. La mezcla se dejó a reflujo (80°C) durante 1.5 h. La reacción se monitoreó con CCF. Transcurrido este tiempo se dejó alcanzar la temperatura ambiente y la reacción se trató con 10 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solución al 5% (Sashidhara *et al.*, 2012). La fase orgánica se extrajo con diclorometano 3x10 mL.

### Método m)

Se adicionó en un matraz de tres bocas del crudo de reacción 4 del compuesto A2 (0.281 g, 1.0 mmol), yodo metálico (0.00126 g, 0.1mmol) y 20 mL de etanol. La mezcla se dejó en agitación y reflujo (80°C) por 30 minutos. Transcurrido este tiempo se adicionaron 0.00126 g (1 mmol) más de yodo metálico y se dejó a reflujo por 4 h más. La reacción se trató con 10 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solución al 10%. La fase orgánica se extrajo con diclorometano 3X10 mL. El crudo de reacción se purificó en columna cromatográfica empleando Hexano: Acetato (9:1) como fase móvil. Se obtuvieron tres fracciones, las cuales fueron analizadas por RMN.

### *Método n)*

El compuesto A2 (0.051g, 1.9 mmol) puro junto con SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O (0.045g), se disolvieron en 5 mL de etanol y se dejaron en agitación a 80°C hasta que se evaporó el Etanol. Una vez sin disolvente la reacción se mantuvo a 100 °C

## ANEXO 1

durante una hora. El curso de reacción se monitoreó por medio de CCF. El crudo de reacción se disolvió en diclorometano y se filtró con sílica gel. Posteriormente se concentró en a presión reducida y se reservó el sólido obtenido.

La figura 89 muestra la CCF comparativa entre los catalizadores utilizados en las reacciones empleando en ambas etanol como disolvente, donde es posible apreciar por la intensidad de las manchas, que la formación de B2 es menor empleando  $I_2$  (método m), en comparación con las reacciones en presencia de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (método n) donde es más notable la formación de B2 evidenciando una mancha azul brillante con mayor intensidad que revela únicamente con luz UV.

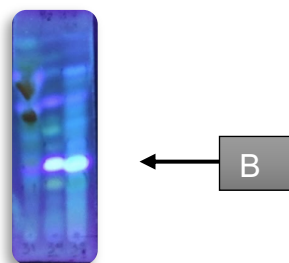


Figura 89. CCF revelada en luz UV de longitud de onda larga de la reacción con  $I_2$  correspondiente a la primera mancha; en el caso de la segunda y tercera mancha representan las reacciones empleando  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  como catalizador.

### *Método ñ)*

En un matraz de reacción de tres bocas se colocaron A2 (0.1 g, 3.8 mmol) purificado de la reacción 39, yodo metálico (0.0048 g, 10% mol) y 12 mL de tolueno y se dejó en agitación a 100 °C. Durante una hora. El curso de reacción

## ANEXO 1

se siguió por CCF. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar y se evaporó el disolvente.

### *Método o)*

Se disolvieron 0.462 g del crudo de la reacción 15 en 15 mL de tolueno, posteriormente se adicionaron 0.405 g de Cloruro de estaño di hidratado. La mezcla se puso a reflujo (100 °C) durante 1.5 h. El curso de la reacción se monitoreo por medio de CCF. Hexano:Acetato (8:2). Una vez consumida la materia prima, la reacción se dejó a temperatura ambiente, se filtró y se concentró con ayuda del rotavapor.

La figura 90 muestra claramente que la síntesis de B2 empleando tolueno y Cloruro de estaño presentan la mancha de B2 con mayor intensidad. Por ello, que se puede inferir que se favorece la formación del producto deseado bajo estas condiciones, comparado con el crudo de reacción usando I<sub>2</sub> como catalizador.



Figura 90. CCF revelada en luz UV de longitud de onda larga donde: B2 representa el producto deseado; 40 representa el crudo de reacción con I<sub>2</sub> y Tolueno); 41 y 42 corresponden a los crudos de reacción con SnCl<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O y Tolueno.

En las condiciones para la síntesis de B2 empleadas, el cloruro de estaño hidratado (SnCl<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O) y tolueno mostraron ser más eficientes para llevar a

## ANEXO 1

cabo la conversión del producto A2 a B2 en mayor proporción que los subproductos de reacción.

### Identificación por RMN 1H de B2

El espectro del compuesto B2 (figura 91) muestra cuatro de las siete señales (color rosa) características reportadas para este compuesto (Sashidhara *et al.*, 2012). Tres de las cuales corresponden a los protones del anillo unido al heterociclo: una señal doble de doble en 8.24 ppm con valores  $J = 7.9, 1.15$  Hz; una señal doble en 7.86 ppm con  $J=3.6$  y un triplete en 7.43 ppm con una constante de acoplamiento  $J=7.5$ . Asimismo, se observa un singulete en 6.76 propio del protón unido al doble enlace del anillo heterocíclico, con lo que se corrobora la presencia de la estructura tipo flavona. En el caso de las dos señales restantes (marcadas en color morado), correspondientes a los protones del grupo fluorofenil en 7.7 y 7.5, son difíciles de definir debido al traslape de las señales de ruido del espectro. Cabe mencionar que el espectro muestra señales de impurezas, posiblemente de otros subproductos de reacción y de los disolventes empleados para la extracción del compuesto B2.

ANEXO 1

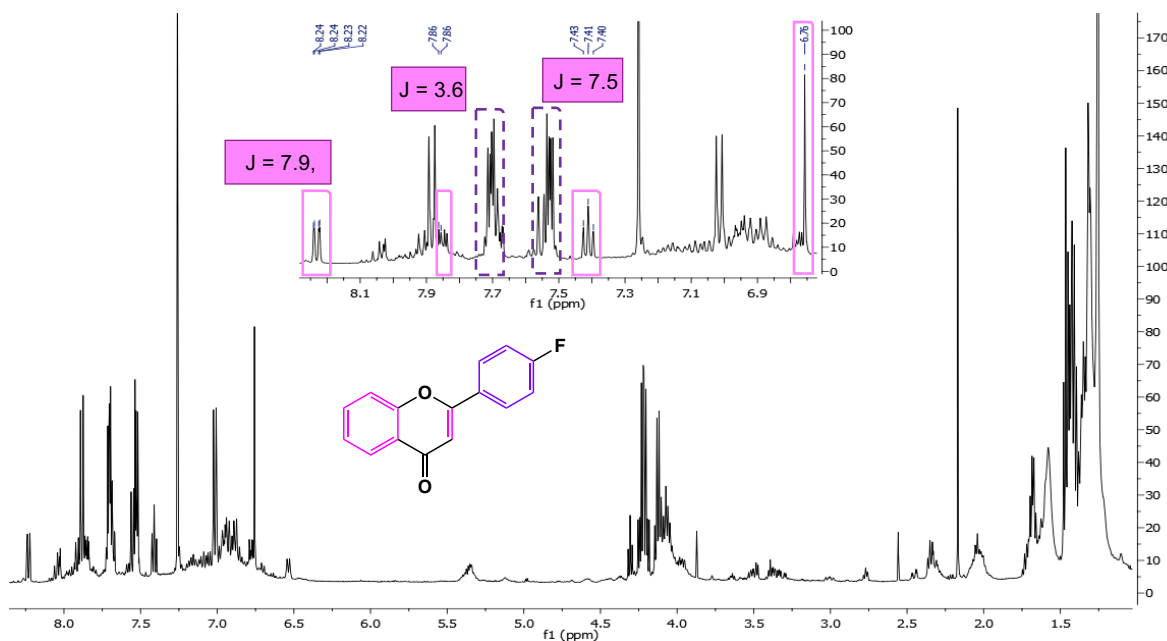


Figura 91. RMN de <sup>1</sup>H del compuesto B2. Se representan en color rosa las señales que concuerdan con lo reportado por Sashidhara et. al; en color morado las zonas de las señales reportadas no identificadas.



ANEXO 2

Journal of Materials and  
Environmental Sciences  
ISSN : 2028-2508  
CODEN : JMESCJ

J. Mater. Environ. Sci., 2019, Volume 10, Issue 10, Page 1011-1024

<http://www.jmaterenvironsci.com>

Copyright © 2019,  
University of Mohammed Premier  
Oujda Morocco



## Electrochemical and chemical quantum studies of a natural alkaloid compound: Boldine, as green corrosion behaviour on carbon steel and Copper in sulfuric acid

M. Y. Díaz-Cardenas<sup>1</sup>, M. G. Valladares-Cisneros<sup>2\*</sup>, C. Menchaca-Campos<sup>1</sup>,  
S. Lagunas-Rivera<sup>3</sup>, J. G. Gonzalez-Rodríguez<sup>1</sup>, J. Uruchurtu-Chavarín<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

<sup>3</sup>Catedra CONACyT, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México

Received 9 Aug 2019,  
Revised 24 Sept 2019,  
Accepted 25 Sept 2019

### Keywords

- ✓ Green corrosion inhibitor,
- ✓ Boldine,
- ✓ Carbon steel,
- ✓ Copper,
- ✓ Sulfuric acid.

[mg.valladares@uaem.com](mailto:mg.valladares@uaem.com);  
Phone: +527773297039;  
Fax: +527773297039

### Abstract

The green corrosion behaviour (GCB) of carbon steel and Copper (Cu) were performed in 0.5 M of sulfuric acid, using Boldine such as green corrosion (GC) inhibitor. The electrochemical analysis using different concentrations of Boldine was carried out through Potentiodynamic Polarization Curves (PPC) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Also, adsorption isotherms, corrosion rates and quantum chemical studies were estimated. The results showed that the GCB of Boldine was better for Cu than carbon steel. The GC inhibition efficiency (GCIE) for Cu through PPC was 87 % observing that Boldine acts as cathodic inhibitor. The GCIE for Cu by EIS was 89 %. The diffusion of ions in the cathodic reaction of Cu diminished by a mixture of physisorption and chemisorption process of Boldine over the metal surface obeying the Langmuir isotherm model, according to the Gibbs free energy. The quantum chemical calculations showed that Boldine favorably adsorbed on Cu surface through the electronegative density atoms such as active centers of adsorption. The theoretical conclusions are agreement with the experimental data reported.

### 1. Introduction

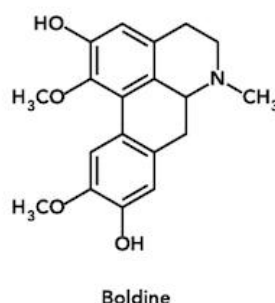
Corrosion of carbon steel and Copper during acid cleaning plays an important role in mainly industrial process. Sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO<sub>3</sub>) are the most commercially available acids, and all of these corrosive media cause metal dissolution during cleaning process [1]. Therefore, corrosion inhibitors have been a good alternative to decrease or prevent corrosion rate in metallic substrates. These substances are added in small concentrations to corrosive media to reduce metal losses. Synthetic commercial organic inhibitors containing heteroatoms in their structures were better option for the industries and, they were widely used in acid environments in the middle of the 20<sup>th</sup> century [2]. Due to some synthetic and inorganic inhibitor are toxic [3], in recent years the safety regulations are increasing and in the case of aqueous cleaners recommend preferably use of safe clean chemicals and reduce the wastes to produce in cleaning processes [4].

Therefore, great efforts have been done about searching for new corrosion inhibitors [5, 6]. It has also been studied organic substances from natural sources in different media for various metals [7-11]. In the case of extracts from plants, studies have been demonstrated that they are a good alternatives [6, 12-17]. Recently some alkaloids have been studied as corrosion inhibitors by electrochemical

## ANEXO 2

techniques, adsorption isotherms, quantum chemical studies and weight loss. The study as green corrosion inhibitor of alkaloids extract from *Retama monosperma* stems (AERMS) on carbon steel in 1 M HCl mentioned that AERMS inhibited the corrosion efficiently more than 80 % [18]. Also, the alkaloid fraction of the ethanol extract from *Costus afer* (AECA) was reported with properties as green corrosion inhibitor of mild steel in 5 M HCl by gasometric and gravimetric techniques [19].

The methanol extract of *Peumus boldus* (*P. boldus*), which in a previous report it was demonstrated to be a potential corrosion inhibitor [20], due to the presence of aromatic compounds as alkaloids. Alkaloids like Boldine and their derivatives [21] are found in the leaves of *P. boldus* and, they have been shown effective hepato-protective action also due to their antioxidant activity [22, 23]. The chemical structure of Boldine is given in Figure 1.



**Figure 1.** Chemical structure of the natural alkaloid Boldine (Molecular weight 327.37 g/mol)

Taking as reference the principal components of *P. boldus* extract, the main objective of this work is to evaluate the inhibitory effect of Boldine on the corrosion of carbon steel and Copper, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M using electrochemical techniques, adsorption isotherms and quantum calculations.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Preparation of metal electrodes

Cylindrical probes with diameter of 0.6 mm of Copper and carbon steel (0.14% C, 0.90% Mn, 0.03% P and balance Fe) with a Copper wire spot welded on them, were encapsulated in a commercial polymeric resin. The exposed area was 0.28 cm<sup>2</sup> which was abraded with 600 SiC emery paper.

### 2.2. Testing solution

It was used H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 98% analytic grade, Boldine which was purchased from Aldrich and used without further purification, and distilled water.

The corrosive media was made diluting sulfuric acid in distilled water to obtain a concentration of 0.5 M. Also, Boldine was prepared in a concentrated solution to be added in the corrosive media and obtain five different testing concentrations (0.010, 0.050, 0.100, 0.300 and 0.500 g/L). All electrochemical cells were carried out at 25 °C in open atmosphere.

### 2.3. Parameters of electrochemical tests

Potentiodynamic polarization curves (PPC) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were used. For EIS tests, the amplitude applied for the signal was 20 mV. Also, the frequency interval was of 10 KHz to 0.01 Hz. Each specimen for the PPC were taken in a potential range of ± 500 mV around the open circuit potential, with a scan rate of 1 mV/s. The values of corrosion current density for carbon steel were calculated by Tafel cathodic slope extrapolation. On the other hand, the corrosion current density for Copper was calculated by anodic Tafel slope.

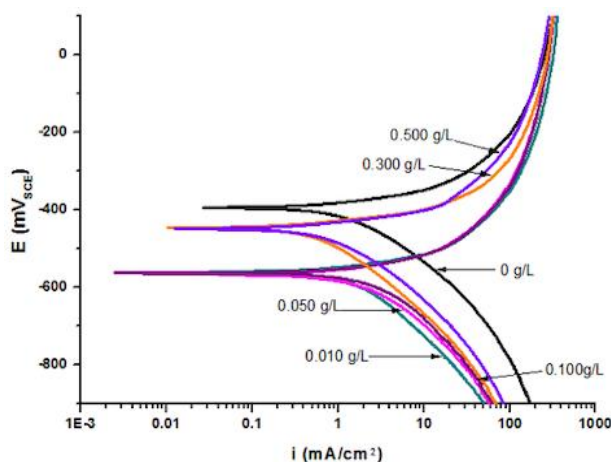
All experiments were carried out using a fully automated potentiostat/galvanostat from ACM instruments. A saturated Ag/AgCl reference electrode and graphite rod as auxiliary electrode were used. In each assay was reached a steady-state value, immersing each specimen into the solution during 20 min. All the experiments were repeated three times.

## ANEXO 2

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Potentiodynamic Polarization Curves (PPC) for carbon steel

The carbon steel behaviour on PPC curves in absence and in the presence of different concentrations of Boldine is observed in Figure 2, where the corrosion potential shifted to more negative values for low concentrations (0.010, 0.050, and 0.100 g/L). This behaviour may be due to the active state in the presence of the alkaloid, which favours the polarization of the anodic reactions, and promotes the dissolution of carbon steel [24]. The cathodic branch is reduced, and the slopes were modified in the presence of Boldine. It could be due to the alkaloid influences strongly the cathodic reduction reaction, although, Boldine can be classified as cathodic inhibitor [25].



**Figure 2.** PPC for carbon steel in the presence of different concentrations of Boldine in  $H_2SO_4$  0.5 M at 25 °C in open atmosphere.

However, carbon steel in the presence of the highest concentrations (0.300 and 0.500 g/L) showed that the cathodic  $E_{corr}$  value changed near to the blank value decreasing the polarization of the anodic reaction. Therefore, the current density is diminished as can be seen in Table 1.

The corrosion rate  $CR$  (mm/yr) values from PPC were calculated using equation 1, assuming that the whole metal surface is attacked by uniform corrosion:

$$CR = K \frac{I_{corr}}{d} EW \quad (1)$$

where  $I_{corr}$  is the corrosion current density ( $\mu A/cm^2$ ),  $d$  represents the density ( $7.874 \text{ g/cm}^3$ ),  $K$  is a constant ( $3.27 \times 10^{-3} \text{ mm g}/\mu A \text{ cm yr}$ ),  $EW$  is the equivalent weight of carbon steel [26].

Also, the corrosion inhibition efficiency percent (CIE %) was calculated with the following equation:

$$CIE \% = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100 \quad (2)$$

where  $I_{corr}$  represents the corrosion current density in the presence of Boldine and  $I_{corr}^0$  is the current density obtained from the blank sample.

Taking into account the dissolution of iron in acid solution at equilibrium, where the total cathodic rate is equal to the total anodic rate [27], the parameters were calculated with cathodic Tafel slope ( $\beta_c$ ) extrapolation [28] (see the supplementary information), due to the anodic Tafel slope is not visible due to the anodic dissolution does not displays Tafel region zone and the anodic branch presented and active/passive transition [29, 30]. Therefore, anodic curve did not present well-defined Tafel region. According to these parameters, Boldine presented the highest efficiency (71%) for carbon steel at 0.300 g/L.

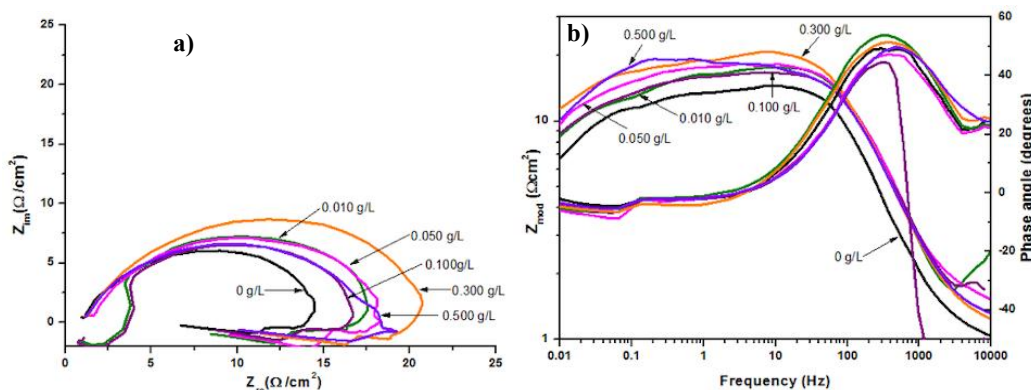
## ANEXO 2

**Table 1.** PPC Electrochemical parameters of carbon steel in the presence Boldine in acid solution at 25 °C in open atmosphere

Boldine		$I_{corr}$	$-E_{corr}$	$-\beta_c$	CR	CIE %
g/L	$\times 10^{-3}$ M	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV)	(mV/dec)	(mm/yr)	
0	0	1.9	393	218	$3.08 \times 10^{-5}$	-
0.010	0.0305	1.3	558	181	$2.08 \times 10^{-5}$	31
0.050	0.1527	1.4	566	167	$2.95 \times 10^{-5}$	26
0.100	0.3054	1.6	562	131	$3.95 \times 10^{-5}$	16
0.300	0.9163	0.5	443	172	$6.26 \times 10^{-6}$	71
0.500	0.5273	0.7	445	171	$9.74 \times 10^{-6}$	63

### 3.2. EIS measurements for carbon steel

The overall impedance for carbon steel is represented in Nyquist and Bode plots in the presence of different concentration of Boldine (Figure 3). It is possible to observe a depressed capacitive semicircle at the higher frequency range, followed by an inductive loop at low frequencies [31] in the Nyquist plots in all concentrations. This phenomenon is corroborated in the Bode plots (Figure b), where the phase angle presents at least two time constants. These can be due to more than one process occurring on the metal surface. The capacity loop in the high frequency range can be due to the heterogeneity of the surface an adsorption process [32]. Also, the inductive loop can be attributed to the relaxation of adsorbed species as  $H^+_{ads}$  [25].

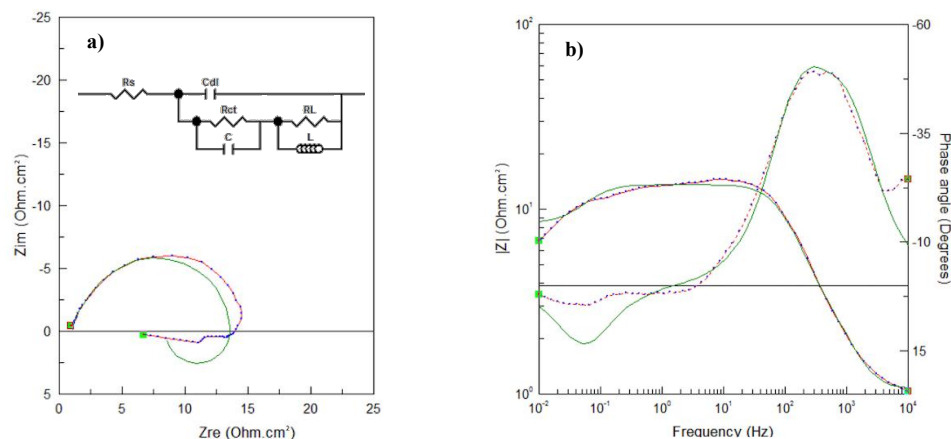


**Figure 3.** Carbon steel behaviour in  $H_2SO_4$  0.5 M and Boldine at 25 °C by EIS technique  
a) Nyquist and b) Bode plots.

The equivalent circuit presented in Figure 4, can be used to analyse and fit all impedance data obtained, because the addition of Boldine does not alters the mechanisms for the metal dissolution, that is to say, equivalent circuit fits in the same way in the presence of inhibitor and in the blank sample. As an example, it is shown experimental and simulated data for carbon steel in  $H_2SO_4$  0.5 M. According to the equivalent circuit model was obtained electrochemical parameters such as  $R_s$  that represents the solution resistance,  $C_{dl}$  is the double-layer capacitance, the effect of the organic compound for carbon steel at high frequencies represents the capacitive loop,  $R_{ct}$ -C, and RL-L are in parallel and represents the inductive loop at low frequency. According to Poorqasemi *et al.* [33] the capacitive loop is attributed to the charge transfer reaction. Also, the inductive loop (RL-L) observed at low frequencies is attributed to a relaxation process by the adsorption of ions from the electrolyte over the metal surface. Moreover, Lorenz and Mansfeld [34] suggest that the inductive loop which has not a perfect semicircle shape in low frequency is a phenomenon observed for iron in acidic media (0.5 M  $H_2SO_4$ ) that depends on the nature of the acid, the additive, time and potential. This inductive loop can disappear after log times of

## ANEXO 2

immersion. According to the suggestions made by these authors, in this work the effect of the organic compound was analysed in the first 2 hours of immersion.



**Figure 4.** Electric circuit fitted for carbon steel in  $H_2SO_4$  0.5 M in absence and in the presence of Boldine in open atmosphere: a) Nyquist and b) Bode plots (····) experimental; (—) calculated.

The parameters calculated for EIS technique according to the circuit fit can be seen in Table 2. When an inductive loop appears at low frequencies, the polarization resistance ( $R_p$ ) can be calculated from equation 3 [35].

$$R_p = \frac{R_L \times R_{ct}}{R_L + R_{ct}} \quad (3)$$

Therefore, the CIE % value was calculated from  $R_p$  data as in the following equation [25].

$$CIE \% = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) \times 100 \quad (4)$$

where  $R_p^0$  and  $R_p$  are the polarization resistance in absence and in the presence of Boldine respectively. Also, in Table 2 is observed that generally  $C_{dl}$  decreased according to the increase of the  $R_p$  value, and the more inductance  $L$  increases, the more CIE increase, obtaining the best efficiency (65%) at 0.300 g/L.

**Table 2.** EIS parameters of carbon steel in presence of Boldine in acid solution at 25 °C in open atmosphere.

Boldine		$R_s$	$C_{dl}$	$R_{ct}$	$C$	$R_L$	$L$	$R_p$	CIE
g/L	$\times 10^{-3}$ M	( $\Omega/cm^2$ )	( $\mu F/cm^2$ )	( $\Omega/cm^2$ )	( $\mu F/cm^2$ )	( $\Omega/cm^2$ )	(Henri/cm <sup>2</sup> )	( $\Omega/cm^2$ )	%
0	0	1.07	92.64	7.89	128	5.19	11.80	3.13	-
0.010	0.0305	3.09	110.00	14.69	2,517,000	10.71	82.38	6.19	49
0.050	0.1527	1.79	81.84	13.31	1,512,000	14.98	134.80	7.05	56
0.100	0.3054	3.28	117.00	11.58	1,857,000	10.23	61.64	5.43	42
0.300	0.9163	1.41	82.50	18.67	1,255,000	17.08	164.70	8.92	65
0.500	0.5273	1.43	55.52	16.01	1,320,000	15.88	150.90	7.97	61

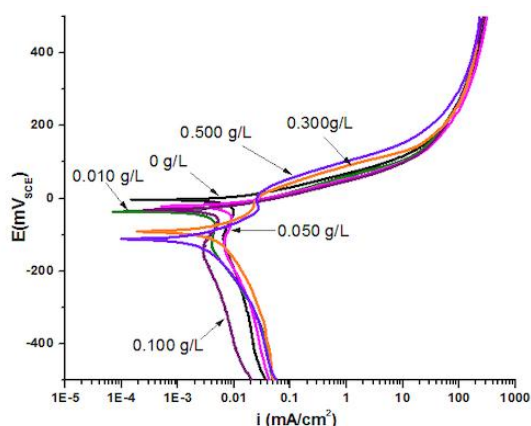
The effect of  $L$  is related to the  $R_L$ , when the latter increases  $L$  also increases. Both inductive elements represent deposition of surfaces layer. It is clear that there are interactions between Boldine

## ANEXO 2

and corrosion products. The surface layer influences parameter C, which increased with the addition of inhibitor that generally shows that the more efficiency the less C value is observed. Therefore, inductive behaviour can occur due to the stabilization of corrosion products by interactions with inhibitor molecules as well as by re-dissolutions of the passive film [36].

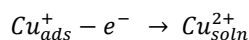
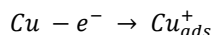
### 3.3. PPC curves for Copper

The anodic and cathodic PPCs of Cu in sulfuric acid were shown in Figure 5. The cathodic polarization curve of Copper into sulfuric acid can be divided into three regions according to the reduction of oxygen process [37]. At high overpotentials (-500 mV to -400 mV), is observed the limit current by the oxygen diffusion reaction. Overpotential between -400 mV and -200 mV, the mixed kinetic-diffusion control occurs, and the hump with the maximum current density appear from -200 mV to -50 mV. Then, the limit current of Copper at high overpotentials and the mixed kinetic diffusion control were also observed in the presence of Boldine, attributed to the diluted oxygen influences on the behaviour of the cathodic branch. However, in the presence of 0.300 g/L and 0.500 g/L, the corrosion potential shifted -100 mV more than the blank sample, consequently, the cathodic hump disappeared.



**Figure 5.** PPC of Copper in the presence of different concentration of Boldine in sulfuric acid at 25°C in open atmosphere.

On the other hand, the anodic curve in the presence of low concentrations of Boldine (0.010, 0.050, 0.100 g/L) remained unchanged. Nevertheless the presence of 0.300 and 0.500 g/L of the alkaloid reduced the anodic current density, may be due to Boldine like other organic compounds is adsorbed over the metal surface at potentials close to the  $E_{\text{corr}}$  [38]. It is known that the general mechanism of Copper dissolution in sulfuric acid is given as follows [39]:



The first step of Copper dissolution is carried out faster than the second step. The last is considered the rate limiting due to cuprous ions remain on the surface and do not diffuse into the solution, so that is not present the cathodic Tafel slope showing a vertical line from limiting current density ( $I_L$ ). The cathodic process is regularly observed for Copper in 0.5 M of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [40] and is related to the oxygen dissolved reduction [41]. Table 3 lists the electrochemical parameters from PPC, current density ( $J_{\text{corr}}$ ) and corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) were obtained from extrapolation of the anodic Tafel slope. The CIE % and CR values were calculated from  $J_{\text{corr}}$ . The anodic Tafel slope for Copper into sulfuric acid (37 mV/dec) is consistent with the diffusion of cupric ions is the dominant process [39, 42]. Also, Cu in the



## ANEXO 2

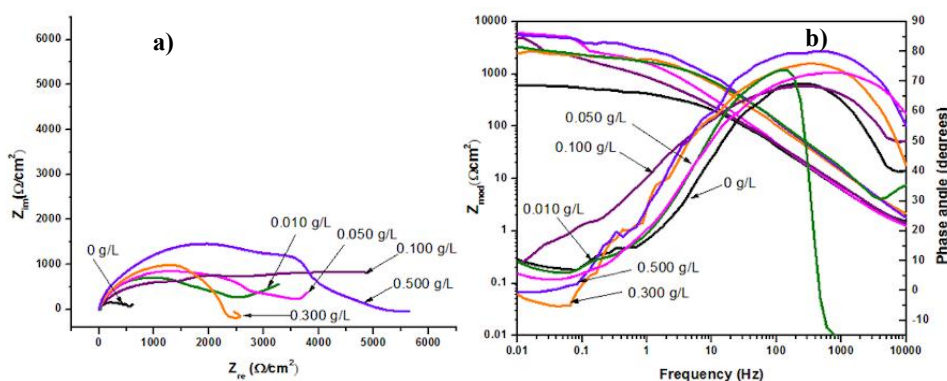
presence of low concentrations of Boldine (0.010, 0.050 and 0.100 g/L) generally remains with constant values considered as diffusion of cupric ions as the dominant process. However, a considerably increment of the anodic Tafel slopes of Boldine at high concentrations (0.300 and 0.500 g/L) is seen, this behaviour suggests the diffusion is not dominant due to the alkaloid affects the cathodic reaction changing the  $E_{corr}$  to more negative values [44]. The change in the  $E_{corr}$  value allows an inhibitor to be classified as cathodic or anodic type [45]. The change in the  $E_{corr}$  (87 mV) by the presence of Boldine it is noted at 0.300 g/L, this concentration produces an  $E_{corr}$  of 91 mV, and when the concentrations of Boldine is 0.500 g/L the  $E_{corr}$  change increases until 105 mV reaching 87 % of CIE and the CR is reduced as well. Table 3 clearly shows that increasing the concentration of Boldine, the corrosion current density ( $j_{corr}$ ) decreases, therefore, the higher efficiency was 87% at 0.500 g/L.

**Table 3.** PPC Electrochemical parameters for Cu in the presence of Boldine in acid solution at 25 °C in open atmosphere.

Boldine		$I_{Lim}$	$-E_{corr}$	$J_{corr}$	$\beta_a$	CIE	CR
g/L	$\times 10^{-3}$ M	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	%	(mm/yr)
0	0	0.004	4	0.015	37	-	$3.50 \times 10^{-4}$
0.010	0.0305	0.005	34	0.008	38	47	$1.87 \times 10^{-4}$
0.050	0.1527	0.002	21	0.007	33	53	$1.63 \times 10^{-4}$
0.100	0.3054	0.001	30	0.006	31	60	$1.40 \times 10^{-4}$
0.300	0.9163	0.005	91	0.003	59	80	$7.00 \times 10^{-5}$
0.500	0.5273	0.002	109	0.002	68	87	$4.67 \times 10^{-5}$

### 3.4. EIS measurements for Copper

It is observed a depressed semicircle in the high frequency region with one capacitive time constant in the Bode-phase diagrams (Figure 6) associated with the double electric layer and charge transfer resistance, attributed to the Copper dissolution [46].

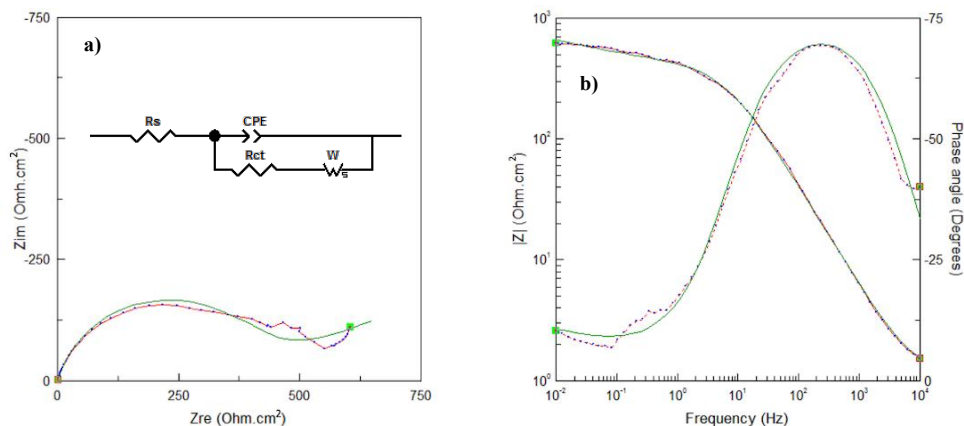


**Figure 6.** Impedance plots for Cu in the presence of Boldine in  $H_2SO_4$  0.5 M. at 25 °C in open atmosphere.  
a) Nyquist and b) Bode plot.

At low frequencies, the blank sample showed a Warburg response appeared, that indicates the diffusion controlled process can occur through the dissolved oxygen reduction reaction on Copper surface. The systems of Cu in the presence of different concentrations of Boldine presented the diffusion phenomenon at low frequencies as well. The shape in the impedance plots reminds similar throughout all tested concentrations. However, at 0.300 and 0.500 g/L in the high frequency region is clearly observed that the impedance takes semicircle shape, due to the capacitive behaviour becomes more dominant than diffusional component. It can be attributed to the adsorption of Boldine over Cu surface. Also the more increase the concentration, the more increase diameter of the capacitive semicircle.

## ANEXO 2

The equivalent circuit fit (Figure 7, representative example) shows impedance elements such as  $R_s$  represents the charge transfer resistance, CPE is the phase constant element associated with double layer capacitance [47], and  $W$  indicates the diffusional impedance.



**Figure 7.** Equivalent circuit fitted for Copper in  $H_2SO_4$  0.5 M in absence and in the presence of Boldine in open atmosphere: a) Nyquist and b) Bode plots (····) experimental; (—) calculated.

Table 4 lists the electrochemical parameters obtained from the circuit fit data, where is observed a diffusional component ( $W$ ) increase according to the impedance is influenced by the non-diffusional component [48]. Parameters as  $R_{ct}$  increases according to CPE value decreases. It can be observed when the molecules of water are replaced by organic molecules through adsorption over the metal surface, causing diminishing of the local dielectric constant and increasing the double layer thickness. The increment of the double layer is related with the surface roughness and heterogeneity that could be corroborated with the variation observed for the  $n$  value [49, 50].

**Table 4.** EIS Electrochemical parameters for Cu in the presence of Boldine in acid solution at 25 °C in open atmosphere.

Boldine		$R_s$	CPE	$n$	$R_{ct}$	$W$	CIE %
g/L	$\times 10^{-3}$ M	( $\Omega/cm^2$ )	( $\mu Fcm^2s$ )		( $\Omega/cm^2$ )	( $\Omega/cm^2$ )	
0	0	1.2	81.5	0.83	364	824.5	-
0.010	0.0305	16.7	30.9	0.91	1529	874.0	76
0.050	0.1527	0.8	70.3	0.87	2097	0.40	83
0.100	0.3054	0.5	70.3	0.88	1802	6.10	80
0.300	0.9163	1.3	35.6	0.88	2287	147.4	84
0.500	0.5273	1.0	17.0	0.94	3547	1508	89

### 3.5. Adsorption isotherms

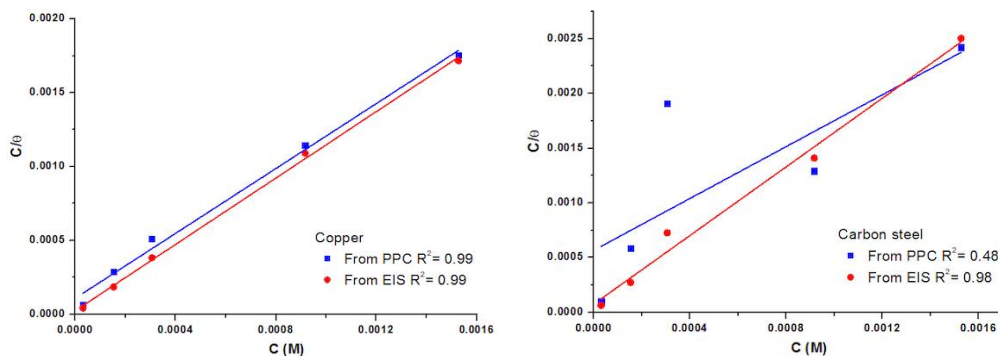
Taking into account that even the most carefully polished surfaces, are not smooth in microscopic sense, but are irregular with valleys and peaks altering over the surface. The areas of irregularity are usually susceptible to residual fields' forces. At these locations the surface atoms of the metal may attract other atoms or molecules in the surrounding gas or liquid phase, in this case molecules such as oxygen or Boldine. Therefore, two types of adsorption can occur: physical adsorption and chemisorption [51].

In this work the calculations for the adsorption isotherms were carried out using the values from PPC and EIS techniques. After to determine fits using different isotherms we were tried, as they are the most frequently used: Langmuir, Temkin, Frumkin, and Freundlich [52, 53]. The best correlation



## ANEXO 2

coefficients ( $R^2$ ) were obtained with the Langmuir model where  $C/\theta$  is plotted in function of the concentration ( $C$ ) as can be seen in Figure 8 [54, 55].



**Figure 8.** Langmuir adsorption isotherms for Copper and carbon steel calculated from PPC and EIS

The free energies of adsorption  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  were calculated by the following equation:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55.5)K_{\text{ads}} \quad (3)$$

where  $R$  is the universal constant of gases and  $T$  is the absolute temperature and, value  $55.5 \text{ M}^{-1}$  is the molar concentration of water in the solution [56].

The energies of adsorption showed in Table 5 suggest that Boldine is adsorbed over the metal surface. The physical adsorption is given when the forces attracting the fluid molecules to the solid surface are relatively weak, due to the fact that the forces involved in this process are weak. According to this fact, usually values of  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  of the order of  $20 \text{ KJ mol}^{-1}$  or lower, are consistent with a physisorption. Also, values of the order of  $40 \text{ KJ mol}^{-1}$  or higher are associated with chemisorption [57].

**Table 5.** Values of  $K_{\text{ads}}$  and  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  for carbon steel and Copper, from fitting EIS and PPC curves data according to Langmuir isotherm adsorption.

Metal	Test data	$R^2$	$K_{\text{ads}}$ $\text{M}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$ $\text{KJ mol}^{-1}$
Copper	PPC	0.99	359.72	24.55
	EIS	0.99	381.73	24.59
Carbon steel	PPC	0.48	386.30	24.72
	EIS	0.98	513.97	25.43

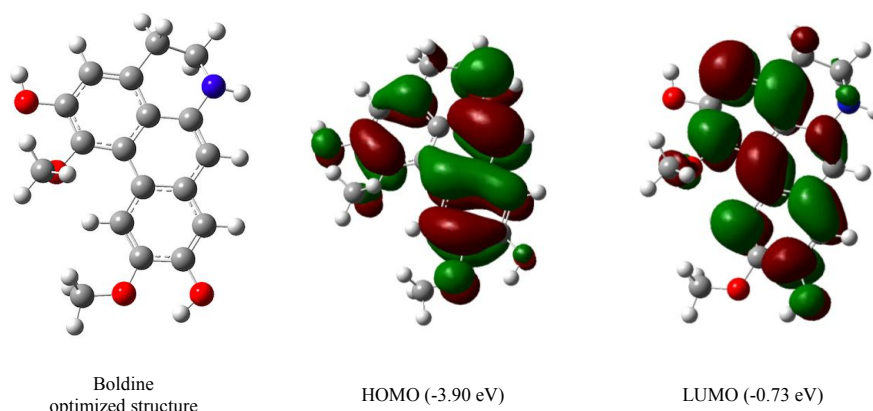
The  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  energies showed in Table 5 suggests that Boldine presented a mixed process between physisorption and chemisorption over the metal surface, either carbon steel or Copper, due to physisorption is a stage preceding chemisorption. This behaviour is observed in organic molecules which act forming chelates with the positive ions of metal [58]. The calculation of the adsorption equilibrium constant  $K_{\text{ads}}$  allowed to get the standard free energy, for Copper and carbon steel in the presence of Boldine were in both techniques, around  $-24 \text{ KJ mol}^{-1}$ ; these results confirmed that Boldine interacts on the Copper and carbon steel surface by a mixture process between physisorption and chemisorption [59].

### 3.6. Quantum chemical calculations

To corroborate the effect of Boldine over the metal surface of carbon steel and Copper, it was considered essential to study the flavonoid by quantum calculations. The optimized molecular structure is presented in Figure 9, with the highest occupied molecular orbital (HOMO), and the lowest occupied

## ANEXO 2

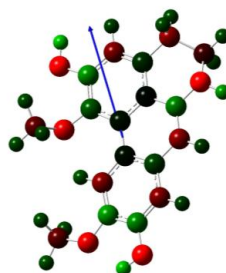
molecular orbital (LUMO) of Boldine, where is clearly observed similar molecular orbital distributions HOMO and LUMO, because they are distributed around the all rings of Boldine. Owing to the frontier orbitals are the principal factor to obtain a reaction, for a molecule  $E_{\text{HOMO}}$  is frequently associated with the ability to donate electrons.



**Figure 9.** Frontier molecular orbital density distribution for Boldine obtained using DFT at the B3LYP/6-631(d).

The adsorption of a molecule over the metal surfaces is carried out between the  $\pi$ -electrons from the heteroatoms of the inhibitor and the vacant  $d$ -orbitals of the metal surface [60]. Therefore, a molecule with higher  $E_{\text{HOMO}}$  and the lowest  $\Delta E$  ( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) is often associated with inhibition efficiency. In this work, Boldine presented the best efficiencies for Cu (89% at 0.500 g/L) agree on the adsorption and chemisorption process observed by isotherms calculations. Also, this alkaloid presented  $E_{\text{LUMO}}$  (-0.73 eV) associated with the ability to receive electrons. It suggests that Boldine accepts electrons from the metal surface through its antibonding orbitals [61]. These could be to the presence of nitrogen (N) and hydroxyl groups (OH) on the rings.

On the other hand in Table 6, the dipole moment ( $\mu$ ) is another important indicator to predict the interaction of the corrosion inhibition, due to the dipole moment gives the direction of the electronic distribution around of the molecule [62] and it is related to the total charge distribution and electronegativity. It is important to highlight that as can be seen in Figure 10, the alkaloid Boldine presents four heteroatoms of oxygen and one more heteroatom of nitrogen distributed around the rings with a dipole moment value  $\mu = 4.79$  Debye. It suggests that the distribution of the electronegative atoms into the rings corresponds to the active sites which are highly active receptor bindings because the larger the dipole moment the stronger will be the intramolecular attraction [63].



**Figure 10.** Dipole moment direction for Boldine molecule.

Others helpful properties that they can be obtained by quantum calculations are absolute hardness ( $\eta$ ) and softness ( $\sigma$ ). These parameters are related with the  $\Delta N$ , where the relationship denotes that hard

## ANEXO 2

molecules presented large  $\Delta E$  and, soft molecules have small  $\Delta E$  [64], and as  $\Delta E$  decreases the reactivity of molecule increases allowing corrosion inhibition [65]. According to the above, Boldine presented  $\Delta E = -3.17\text{eV}$  and the largest  $\eta = 1.5\text{eV}$ . These parameters suggest that Boldine is a soft molecule with high reactivity and it could offer electrons to carbon steel an acceptor system, may be by adsorption process.

**Table 6.** Molecular properties of the alkaloid Boldine obtained from DFT calculations at the B3LYP/6-631(d).

Parameter	Boldine
Total E (eV)	28620.95
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-3.90
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-0.73
$\Delta E$ (eV)	-3.17
Dipolar moment $\mu$ (Debye)	4.79
Hardness $\eta$ (eV)	1.50
Softness $\sigma$ (eV)	0.67
Electronegativity $\chi$ (eV)	2.31

The number of transferred electrons  $\Delta N$  is related with the reactivity for explaining the chemisorption bonding trends, and it can be calculated by the following equation.

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Me}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{inh}})}$$

Where  $\chi_{\text{Me}}$  is the absolute electronegativity of metal (either Fe or Cu) and  $\chi_{\text{inh}}$  represents the absolute electronegativity of alkaloid Boldine. Also  $\eta_{\text{inh}}$  is the absolute hardness of Boldine.

Taking into account the theoretical values for the metals studied in this work, the absolute electronegativity values considered for each metal are for Fe  $\chi_{\text{Fe}} = 4.28\text{eV}$  and for Cu is  $\chi_{\text{Cu}} = 3.46\text{eV}$  as suggested in the literature [66]. The value obtained of transferred electrons for Fe in the presence of Boldine was  $\Delta N = 0.65\text{eV}$  and Cu in the presence of Boldine presented  $\Delta N = 0.79\text{eV}$ , as is clearly seen, both  $\Delta N$  for Fe and Cu were positive values, it is known that  $\Delta N > 0$  means that a molecule transfer electrons. However, if  $\Delta N < 0$  the molecules cannot transfer electrons [67]. Boldine presents ability to transfer electrons, consequently these results are according to the highest  $\Delta N$  value which was obtained for Copper in presence of Boldine, also the best inhibitions efficiencies were obtained for Copper. The latter suggests the mechanism of inhibition is partially influenced by chemisorption as can be corroborated with the isotherm model.

It is possible to conclude that the green corrosion inhibition efficiency of Boldine was better on copper surface than carbon steel surface, due to two important issues: 1) the interaction between Copper and Boldine ( $\Delta N = 0.79\text{eV}$ ) was better than carbon steel and Boldine ( $\Delta N = 0.65\text{eV}$ ), these are evidenced by the value of number of transferred electrons ( $\Delta N$ ) thus allowing Boldine to have a higher affinity on the Copper surface; 2) because chemisorption is as slow process as the second step of copper dissolution reaction in acidic medium, so that Boldine can be adsorbed at the active sites of  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions on the surface.

### Conclusion

The results obtained in this study of Boldine as green corrosion inhibitor for carbon steel and Cu in 0.5 M of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in open atmosphere conditions showed that, Boldine presented more efficiency for Cu compared with carbon steel system.

According to PPC and EIS tests in open atmosphere conditions for Copper, Boldine acted as cathodic inhibitor type, being adsorbed by a mixture of physisorption and chemisorption on metal surface as suggested by the correlation of Langmuir isotherm. 0.500 g/L Boldine gives the better CIE

## ANEXO 2

for Cu (89 % by EIS and 87 % by PPC) than carbon steel (61 % by EIS and 63 % by PPC). Boldine changed from diffusional dominant process to capacitive allowing an increment for the charge transfer resistance, these were observed and corroborated by EIS technique.

The parameters calculated through DFT showed that the distribution of HOMO and LUMO energies of Boldine were uniform distributed through hydroxyl groups (OH) and nitrogen (N) atom present into the rings corroborating that the inhibition mechanism can occur through physisorption and partially chemisorption.

### References

1. G. Schmitt. *Br. Corros. J.*, 19 (1984) 165-176. <https://doi.org/10.1179/000705984798273100>
2. S. Hooshmand Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei, M. R. Shishesaz. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (2013) 652-657. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>.
3. N. M. Dummer. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 13 (2014), 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>.
4. M. C. McLaughlin, M. A. Alan, S. Zisman. *Aqueous Cleaning Handbook Aqueous Cleaning Handbook, techniques*, AI Technical Communications, USA, ISBN: 0-9723478-1-X(2005), Library of Congress Catalog Card Number 200211064.
5. P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 113-116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>.
6. G. Chen, M. Zhang, J. Zhao, R. Zhou, Z. Meng, J. Zhang. *Chem. Cent. J.*, 7 (2013) 1-7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-83>
7. M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti. *Arab. J. Chem.*, 5 (2012) 467-474. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.017>.
8. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Hamitouche, R. Mehdaoui. *Res. Chem. Intermed.*, 40 (2013) 961-972. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-1014-y>.
9. R. Goel, W. A. Siddiqi, B. Ahmed, J. Hussan. *E-Journal Chem.*, 7 (2010) S319-S329. <https://doi.org/10.1155/2010/308057>.
10. M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (2013) 4370-4381. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1088-5>.
11. N. A. Odewunmi, S. A. Umoren, Z. M. Gasem. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.014>.
12. M. A. Dar. *Ind. Lubr. Tribol.*, 63 (2011) 227-233. <https://doi.org/10.1108/00368791111140431>.
13. I. F. Pérez-Ramírez, M. L. González-Dávalos, O. Mora, M. A. Gallegos-Corona, R. Reynoso-Camacho. *J. Funct. Foods*, 35 (2017) 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.05.028>.
14. P. C. Okafor, I. E. Uwah, O. O. Ekerenam, U. J. Ekpe, *Pigment Resin Technol.*, 38 (2009) 236-241. <https://doi.org/10.1108/03699420910973323>.
15. S. A. Umoren, Z. M. Gasem, I. B. Obot. *Anti-Corrosion Methods Mater.*, 62 (2015) 19-28. <https://doi.org/10.1108/ACMM-10-2013-1302>.
16. M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S. Y. Arman. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21 (2015) 318-327. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.041>.
17. P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash. *JMEP.*, 22 (2013) 3792-3800. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0700-2>.
18. Fdil, R.; Tourabi, M.; Derhali, S.; Mouzdaahir, A.; Sraidi, K.; Jama, C.; Zarrouk, A.; Bentiss, F. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018), 358-369. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.39>
19. Uwah, I.; Ikeuba, A.; Ugi, B.; Udowo, V. *Glob. J. Pure Appl. Sci.*, 19 (2013), 23-31. <https://doi.org/10.4314/gjpas.v19i1.4>
20. M. Y. Díaz-Cardenas, S. Lagunas-Rivera, V. M. Salinas-Bravo, J. G. Gonzalez-Rodríguez, M. G. Valladares-Cisneros, R. Lopez-Sesenes, *Green Chem. Lett. Rev.*, 10 (2017) 257-268. <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1369167>
21. G. M. J. Meyer, M. R. Meyer, D. K. Wissenbach, H. H. Maurer, *J. Mass Spectrom.*, 48 (2013) 24-41. <https://doi.org/10.1002/jms.3112>.
22. P. Kringstein, A. I. Cederbaum. *Free Radic. Biol. Med.*, 18 (1995) 559-563. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(95\)91457-3](https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)91457-3).