

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
VICERRECTORIA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE
REACCIÓN ENTRE MATERIALES FÉRREOS Y EXTRACTOS
ACUOSOS DE PLANTAS**

POR
ELIZABETH GARCÍA DE SALDAÑA

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA.**

2000

DEDICATORIA

Por tu inmensa bondad, y por darme las fuerzas para finalizar este trabajo de investigación, a ti Dios te corresponde la gloria.

Es grato para mí dedicar esta tesis a mis adorados hijos Daniel Elías, Moisés Pascual y Eneerys Elizabeth, porque siempre me esperaron y me permitieron ese tiempo que les correspondía para lograr esta meta. A mi amado esposo, Nery Pascual, por tu paciencia y tolerancia al ausentarme de tu lado y llevar a veces la carga del hogar sólo. Es necesario que sepan que este es nuestro logro. Los amo.

Además dedico este trabajo a mi querido padre Eladio, por sus oraciones, a mis hermanos, y a mi suegra Erika.

AGRADECIMIENTO

Gracias Dios mi guiador y fortaleza, por darme la oportunidad de culminar este trabajo y alcanzar así una meta más en mi vida, a ti sea la gloria.

Sean mis mejores palabras de agradecimiento a mi asesor, el Doctor Juan A. Jaén O., que en todo momento a invertido su valioso tiempo y experiencia de investigador en orientarme en este trabajo...gracias... y que Dios lo recompense en salud y sabiduría.

La realización de este trabajo fue posible además porque un grupo de personas e instituciones colaboraron en alguna medida, razón por la cual deseamos hacer extensivo nuestro agradecimiento. Ellos son:

- ❖ Programa UNIPAN-BID Fase III por el apoyo financiero a través del Fondo Operativo de Investigación y Desarrollo.**
- ❖ Secretaria Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación por su aporte económico mediante el programa de estímulo de culminación de tesis.**
- ❖ Herbario de la escuela de Biología de la Universidad de Panamá, en la persona del Profesor Luis Carrasquilla.**
- ❖ Laboratorio de Química de la Universidad Tecnológica de Panamá.**
- ❖ Laboratorio de Química de la Policía Técnica Judicial de Panamá.**

- ❖ **Laboratorio de Química del Instituto de Recursos Minerales, ciudad de Panamá.**
- ❖ **Centro de Investigaciones de la Flora Panameña (CIFLORPAN).**
- ❖ **Al Profesor Sergio Quintero por su contribución en diversas etapas de nuestra investigación.**
- ❖ **Al Doctor Eduardo Véliz por su contribución en la búsqueda bibliográfica, al igual que a la Lic. Vielka R. Alvarado por su aporte.**
- ❖ **A mis colegas del Departamento de Química al ayudarme con la descarga horaria: Eulalio Alguero, Griselda C. de Sánchez, Humberto Alzola.**
- ❖ **A mis colegas del Departamento de Química Física por su apoyo desinteresado.**

A todos muchas gracias.

SECCIÓN	ÍNDICE GENERAL CONTENIDO	PÁGINA
	DEDICATORIA.....	ii
	AGRADECIMIENTO.....	iv
	RESUMEN.....	1
	SUMMARY.....	2
1	INTRODUCCIÓN.....	3
1.1	GENERALIDADES.....	4
1.2	ESTRUCTURACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS.....	10
2	REVISIÓN DE LA LITERATURA.....	12
2.1	INHIBIDORES Y TRATAMIENTOS ANTICORROSIVOS.	13
2.1.1	Inhibidores pasivantes.....	15
2.1.2	Inhibidores Orgánicos.....	18
2.1.3	Inhibidores en fase vapor.....	21
2.2	POLIFENOLES Y OTROS COMPUESTOS CON POTENCIAL ACTIVIDAD INHIBIDORA.....	22
2.3	TANINOS.....	29
2.3.1	Clasificación de los Taninos.....	32
2.3.1.1	Taninos Condensados o Catequinos.....	32
2.3.1.2	Taninos Hidrolizables o Pirogálicos.....	34
2.3.2	Química y Propiedades de los Inhibidores vegetales: Taninos.....	35
2.3.3	Taninos como Inhibidores de la Corrosión.....	37
3	ASPECTOS METODOLÓGICOS.....	40
3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	41
3.1.2	La Ley de Bragg.....	43
3.1.3	Métodos de Difracción para la Caracterización Química.....	45
	Método de Laue.....	46
	Método de Cristal giratorio o rotatorio.....	46
	Método de Polvo cristalino de Debye-Scherrer-Hull.....	47
3.1.4	Instrumentación.....	48
3.2	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER.....	53
3.2.1	Introducción.....	53
3.2.2	Mecanismo de Absorción en la Espectroscopia Infrarroja.....	54
3.2.2.1	Momento de Transición.....	54
3.2.2.2	Cambios en el momento dipolar.....	55
3.2.2.3	Reglas de Selección.....	56
3.2.2.4	Tipos de Vibraciones Moleculares.....	57
3.2.3	Instrumentación.....	59
3.2.3.1	Espectrómetros Dispersivos.....	59
3.2.3.2	Espectrómetros de Transformada de Fourier (FTIR).....	59

	El Interferómetro de Michelson.....	60
3.3	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER...	61
3.3.1	Generalidades.....	61
3.3.2	Interacciones Hiperfinas.....	64
3.3.2.1	La Interacción monopolar (H_{IS}).....	65
3.3.2.2	La Interacción Cuadrupolar (H_Q).....	68
3.3.2.3	Interacciones Magnéticas (H_M).....	70
3.3.3	Superparamagnetismo o relajación superparamagnética.	72
3.3.4	Modalidades de Trabajo	74
3.3.5	Espectrómetro Mossbauer.	76
3.3.5.1	Fuente de Radiación.....	78
3.3.5.2	Absorbente (muestra)	79
3.3.5.3	Transductor de velocidades	79
3.3.5.4	Detector.....	80
3.4	PLANTAS SELECCIONADAS.....	81
3.4.1	Procedimiento para la Obtención de los Extractos.....	82
3.4.2	Preparación de Óxidos y Oxihidróxidos de hierro.....	83
	Lepidocrocita (γ -FeOOH)	84
	Akaganeita (β -FeOOH).....	85
	Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	86
	Goetita (SPM α -FeOOH).....	88
3.5	PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.....	90
3.6	DETALLES EXPERIMENTALES EN LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	90
4	RESULTADOS..	92
4.1	REACCIONES DE SUSTANCIAS FÉRREAS CON LOS EXTRACTOS ACUOSOS DE LAS PLANTAS	95
4.2	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).....	96
4.3	CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	108
4.4	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER...	114
5	DISCUSIÓN.....	138
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	145
7	BIBLIOGRAFÍA...	148

INDICE DE FIGURAS, TABLAS Y CUADROS

FIGURA		Página
2.1	A. Estructura patrón de porfirina. B. Designación de los átomos de carbonos puentes para nomenclaturas derivadas. C. Átomos de metal que podrían ser quelados en el centro de la porfirina enlazándose a cuatro átomos de nitrógenos interiores	24
2.2	Estructuras del (a) ácido gálico y (b) del ácido elágico ..	34
3.1	Difracción de rayos X por un cristal.....	44
3.2	Tipos de vibraciones moleculares.....	58
3.3	Interacciones hiperfinas para el núcleo de ⁵⁷ Fe. a) Desplazamiento isomérico, b) Desdoblamiento cuadrupolar, c) Desdoblamiento magnético, d) Interacción electrostática y magnética.....	66
3.4	Radiaciones generadas en la deexcitación del nivel de 14 4 keV del núcleo de ⁵⁷ Fe	75
3.5	Arreglo experimental esquemático de un espectrómetro Mössbauer en la modalidad de transmisión... ..	77
4.1	Espectro IR de (a) una muestra de extracto etanólico de semilla de Palo de Agallo con (b) una de Ácido Tánico comercial. ..	94
4.2	Espectros FT-IR de los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Herrero, (d) Palo de Agallo, (e) Ácido Tánico, (f) Cedro y (g) Acacia... ..	97
4.3	Espectros FT-IR de los productos de reacción de (a) hidrólisis de una solución al 20% FeSO ₄ ·H ₂ O y con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia	98
4.4	Espectros FT-IR de los productos de reacción de (a) hidrólisis de una solución al 20% Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O y con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	99
4.5	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre el hierro metálico con los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Herrero, (d) Palo de Agallo, (e) Ácido Tánico, (f) Cedro y (g) Acacia... ..	102
4.6	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) lepidocrocita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia ..	103
4.7	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) akaganeita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico,	

	(g) Cedro y (h) Acacia.....	104
4.8	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) goetita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	105
4.9	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) goetita en nanopartículas con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	106
4.10	Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la maghemita con los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico, (e) Cedro y (f) Acacia.....	107
4.11	Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre una solución al 20% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico, (e) Cedro y (f) Acacia.....	110
4.12	Difractograma de rayos X de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y de los productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	111
4.13	Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre el hierro metálico y los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico y (e) Cedro.....	112
4.14	Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre la maghemita y los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo y (d) Cedro..	113
4.15	Espectros Mössbauer de componentes típicos de herrumbres, (a) hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de baja cristalinidad, (c) magnetita Fe_3O_4 , (d) goetita $\alpha\text{-FeOOH}$, (e) hierro metálico, (f) lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, y (g) akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$	115
4.16	Ajuste de espectros Mossbauer característicos mediante una distribución simple de desdoblamientos cuadrupolares para los dobletes centrales, correspondientes a (a) dos sitios cuadrupolares y (b) un solo sitio. A la derecha se muestran los perfiles de distribución.....	116
4.17	Posibles estructuras de los complejos hierro-tanino según Gust y Suwalski (1994), (a) mono, (b) salicilato, (c) tris y (d) bis.....	117
4.18	Espectros Mössbauer de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de y de los productos	

	de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia	119
4.19	Espectros Mössbauer de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ de y de los productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.	120
4.20	Espectros Mössbauer del (a) hierro metálico y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	121
4.21	Espectros Mössbauer de (a) lepidocrocita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia	122
4.22	Espectros Mössbauer de (a) akaganeita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	123
4.23	Espectros Mossbauer de (a) goetita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia	124
4.24	Espectros Mössbauer de (a) goetita en nanopartículas y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	125
4.25	Espectros Mössbauer de (a) magnetita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.	126
4.26	Espectros Mössbauer de (a) maghemita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	127
4.27	Espectros Mössbauer de (a) hematita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.....	128
CUADRO		
Cuadro 1	Plantas seleccionadas para este estudio.....	82
TABLA		
Tabla 4.1	Resultados experimentales de la reacción entre el hierro metálico y los diversos extractos acuosos de las plantas	

	seleccionadas.....	95
Tabla 4.2	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de una solución al 20% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	129
Tabla 4.3	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de una solución al 20% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	130
Tabla 4.4	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de hierro metálico.....	131
Tabla 4.5	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de lepidocrocita.....	132
Tabla 4.6	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de akaganeita.....	133
Tabla 4.7	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de goetita.....	134
Tabla 4.8	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de goetita en nanopartículas.....	134
Tabla 4.9	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de magnetita.....	135
Tabla 4.10	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de maghemita.....	136
Tabla 4.11	Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de hematita.....	136
Tabla 4.12	Parámetros Mössbauer de los productos de reacción de diversos taninos con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	137

RESUMEN

Los extractos acuosos de algunas plantas contienen compuestos orgánicos con diferentes grupos funcionales, que se puede esperar tengan una apreciable acción inhibitoria de la corrosión de aceros.

En tal sentido, se usó la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopia Mössbauer (EM) para investigar la reacción entre el hierro metálico, sales de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}), y algunos productos comunes en herrumbres, con extractos acuosos de plantas seleccionadas de crecimiento silvestre en Panamá *Opuntia elatior* mill. (Tuna), *Acanthocereus pentagonus* (L.) Britton (Pitahaya), *Mimosa tenuiflora* (Herrero), *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd (Palo de Agallo), *Bombacopsis quinatum* (Jacq.) Dugand (Cedro Espino) y *Acacia mangium* Willd (Acacia). También se ensayó con ácido tánico comercial. En las reacciones de los extractos acuosos con soluciones al 20% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, hierro metálico, lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) se obtiene complejos del tipo mono y bis similares a los conocidos tanatos férricos, en algunos casos con predominancia de los monocomplejos. La goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mostraron poca o ninguna reactividad. Se discuten los mecanismos de reacción y la posibilidad del uso de estos extractos en la protección de aceros contra la corrosión atmosférica.

SUMMARY

Some aqueous plant extracts contain organic compounds with different functional groups that may exert appreciable inhibiting action on the corrosion of steel.

Thus, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD) and Mossbauer spectroscopy were used to investigate the reaction of iron, iron salts (Fe^{2+} and Fe^{3+}) and some common rust components, with aqueous extracts of plants that grow wildly in Panama. The extracts were obtained from *Opuntia elatior* mill. (Tuna), *Acanthocereus pentagonus* (L.) Britton (Pitahaya), *Mimosa tenuiflora* (Herrero), *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd (Palo de Agallo), *Bombacopsis quinatum* (Jacq.) Dugand (Cedro Espino) and *Acacia mangium* Willd (Acacia). The reaction with commercial tannic acid was also studied. Tannin-iron like complexes of the type mono and bis (mainly mono in some instances) were formed as a result of the reaction of plant extracts with 20% solutions of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, metallic iron, lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) and akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$). Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) showed little or no reactivity.

Reaction mechanisms and the possibility to use the plant extracts for the protection of steel from atmospheric corrosion is discussed.

SECCIÓN 1
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

El proceso de aplicar algún tipo de recubrimiento a superficies es tan antiguo que sus inicios están unidos a los albores de la propia historia. En las cavernas paleolíticas existen dibujos que se supone son de decenas de cientos de años de antigüedad. Sobre ellos se aplicaron pigmentos que los han preservado hasta nuestros días. Los egipcios comenzaron cerca de 4000 años A.C. a usar barnices, aunque no se sabe si eran específicamente usados para proteger. Las estatuas griegas policromadas fueron comunes cerca de 300 años A.C. y existen evidencias que los romanos también usaron recubrimientos como decoración y protección. Artefactos chinos recubiertos con pinturas son, a menudo, más antiguos que aquellos encontrados en Europa Occidental [NACE (1984)]. Así pues, existe una abundante evidencia de que el hombre, desde muchos años atrás, se ha interesado en cubrir o proteger sus instrumentos, obras de arte y artículos varios para evitar en alguna medida el deterioro de los mismos.

Lo que en otros tiempos era el quehacer de los hombres comunes tratando de hacer más duradero lo que para ellos representaba algún valor, hoy día es labor de investigadores, desde exponer los metales y nuevas aleaciones a un medio corrosivo, hasta analizar y tratar de dar solución de una vida útil más larga

y minimizar el costo de los tratamientos de protección. Actualmente es prioritario para los estudiosos de la corrosión predecir en cierta manera el comportamiento a largo plazo de los materiales basándose en ensayos relativamente sencillos.

A pesar de que ha sido de interés para los investigadores, la protección de los metales contra la corrosión, no deja de ser el problema número uno en cuanto a deterioro de estructuras y de partes en el ámbito industrial y en sentido general, de un enorme significado económico para la sociedad. Poner una barrera entre un ambiente corrosivo y un material para ser protegido es un método fundamental en el control de la corrosión.

La corrosión es un problema muy complejo y para tratar de entenderle es necesario involucrar muchas disciplinas con sus especialistas. Tomar en cuenta el tipo de material según sea el caso a necesitar, ha puesto al hombre ante la posibilidad de investigar con materias primas que encuentra a su alrededor, en mezclas y tratamientos diversos que representen para el metal una posibilidad de vida útil más larga y sobre todo, que la abundancia natural sea tal que su empleo represente abaratar su uso.

El hierro y sus aleaciones son ampliamente usados en estructuras expuestas al ambiente. Al estudiar este metal, necesitamos conocer su estructura, composición química, el medio corrosivo y tener información acerca del comportamiento electroquímico de las fases que han de seguir los átomos metálicos en sus pasos de la estructura metálica al medio corrosivo [Galvele (1979)]. En la actualidad, se han logrado enormes avances en esta área acerca

de la reactividad y de la composición de estos átomos metálicos al formar las capas de herrumbres.

Al exponer una superficie metálica a la acción atmosférica, el metal y el oxígeno comenzarán a reaccionar formando óxidos que, al no ser volátiles, se acumularán sobre la superficie metálica, iniciando con la formación de núcleos y su posterior crecimiento. La película inicial que se va formando es generalmente porosa permitiendo el libre acceso de oxígeno hasta el metal, de modo que el ataque continuará hasta consumir el metal o agotar el oxígeno. En el caso del hierro y aceros, en un ambiente de este tipo se obtiene lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), además de otros óxidos y oxihidróxidos de hierro. También puede observarse akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), en ciertas condiciones. Se ha encontrado que, en general, estos compuestos no son estequiométricos y en ellos existen imperfecciones estructurales [Galvele (1979)].

Existen sustancias, denominadas inhibidores, que al ser añadidas a un ambiente particular, disminuyen la velocidad de ataque del ambiente sobre el material. La aplicación de dichos inhibidores se realiza con adición de pequeñas cantidades a líquidos, tales como ácidos, en circuitos de refrigeración y en algunos casos, los usados en embalajes metálicos son volátiles; pero independientemente de que tipo sean, pueden ser suministrados continua o alternadamente.

Los inhibidores pueden retardar la corrosión de diferentes maneras, tales como por "adsorción", formando películas que cubren el material y lo protegen

del ataque o creando una capa "pasiva" sobre la superficie del material la cual inhibe por más tiempo el deterioro. Recientes estudios [Hoffman et al. (1989)], han informado acerca de la disminución de la velocidad de corrosión por la presencia de sustancias en la capa doble, mediante un recubrimiento con películas polimoleculares orgánicas, incluyéndolas entre los inhibidores de la corrosión atmosférica. Un inhibidor puede actuar al nivel de la interfase metal-óxido o bien en la interfase película de óxido-solución; se puede incorporar a la herrumbre o bien interactuar con el metal. Al decidir sobre la utilización de inhibidores se usa como criterio determinante la factibilidad económica, tomando en cuenta las veces que aumenta la aplicación del inhibidor el tiempo de vida de la instalación y el costo de ésta. La preferencia de aplicar inhibidores frente a otros medios de protección contra la corrosión, se debe a las ventajas que presenta su uso, entre las que podemos mencionar, su sencillez, no se requieren cambios tecnológicos, no contaminan y que con su uso se pueden sustituir materiales costosos y deficitarios por otros comunes y naturales [Caro et al. (1982)].

En las preparaciones anticorrosivas o en pinturas son utilizados metales pesados de los cuales es bien conocido su efecto tóxico para el hombre y el ambiente. Entre los ampliamente usados en las fórmulas comerciales podemos señalar los siguientes: plomo rojo (Pb_2O_4), cromatos de Pb-Si ($PbSiO_3 \cdot 3PbO$, $PbCrO_4 \cdot PbO$), cromato de Zinc ($ZnCrO_4$), cromato de estroncio ($SrCrO_4$), plumbato de calcio ($CaPbO_4$), molibdatos ($Mo_4 \cdot SrMo_4 \cdot ZnMo_4$), fosfato de Zn ($ZnPO_4 \cdot 4 H_2O$). En la fabricación de muchos de estas fórmulas comerciales se

pueden obtener productos secundarios, emisiones inaceptables o formación de desechos difíciles de eliminar que representarían un riesgo para la salud humana. Es de vital importancia para aquellas áreas de tecnología moderna, incluir entre sus estrategias de ejecución la protección de la corrosión y tratamiento de la superficie de los metales, ya que no es suficiente tomar una estimación del impacto sobre el ambiente de un objeto de ingeniería dado durante su uso, sino que más bien, se deben elegir tecnologías competitivas, de modo que uno podría considerar el impacto sobre el ambiente durante todas las etapas del ciclo de vida de un producto incluyendo su fabricación, reciclaje y eliminación, puesto que los mismos son perecederos.

El interés de buscar sistemas de protección de superficies con preparados basados en productos naturales que sean más fáciles de eliminar, ha promovido la utilización de inhibidores, muchos de ellos orgánicos, extendiéndose cada día más su uso, y en muchas ocasiones preparándose en combinación con el ácido fosfórico. En la actualidad se conocen los resultados de los productos de corrosión del ácido fosfórico y el acero de carbono, realizados con el propósito de analizar el efecto penetrante de dicho ácido. Se encontró que es posible la transformación de los productos de corrosión, y el tratamiento de muestras corroídas con ácido fosfórico o con algún transformador de herrumbre resultando en la formación de una capa protectora de fosfato sobre el sustrato de metal. Estas investigaciones también se han realizado con la aplicación de ácido tánico (taninos), y ácido gálico [Gust et al. 1993]; [Galván et al. (1992)].

Este último tipo de compuestos orgánicos fue usado desde la prehistoria por los primeros hombres en el tratamiento de pieles de animales para producir cuero, el cual era posteriormente empleado en su vestimenta e indumentaria. Así, de esta forma, se inicia el uso de los taninos, considerados como materia prima prometedora, natural y de gran abundancia para sustituir a los pigmentos de metales pesados tradicionales [Landolt et al. (1993)].

La eficiencia de los taninos como inhibidores de la corrosión y su reacción con la herrumbre ha sido considerablemente controversial, de acuerdo a la literatura [Morcillo et al. (1992)]. Las preparaciones que contienen taninos también son conocidas como agentes convertidores de herrumbre, ("rust converters") [Gancedo et al. (1989)]. De hecho las capas de herrumbres expuestas a la acción de la preparación tánica experimentan conversión resultando en un cambio en su composición y estructura. Producto de esta acción habrá un incremento en la resistencia a la corrosión de la superficie protegida. A tal efecto, este proceso de conversión de la herrumbre por la acción de los taninos se manifestará físicamente por un sellamiento de la herrumbre. Usando ácido gálico como compuesto modelo de taninos, se ha estudiado la interacción con la herrumbre mediante métodos como FTIR, DRX y reducción electroquímica [Landolt et al. (1993)].

Desde el punto de vista de nuestra investigación, es de gran importancia la aplicación de extractos de plantas en las que se conoce la existencia de grupos polifenólicos y otros grupos funcionales con potencial acción inhibidora de la corrosión, además que las mismas se encuentran en nuestro país

[Woodson et al. (1958)]. En nuestro caso particular, evaluamos la acción de compuestos orgánicos polifenólicos con grupos hidroxilos (OH) en posiciones orto, que se obtienen frecuentemente de los extractos de taninos de varias plantas. Estos grupos (OH) pueden reaccionar con las sales de hierro, resultando en la formación de complejos coloreados, que también se forman por reacciones con el hierro y los productos de corrosión de aceros.

Todos los productos de reacción los sometimos a la caracterización por espectroscopía Mössbauer, como técnica fundamental, además de avalar los resultados obtenidos con dos técnicas analíticas adicionales, como lo son difracción de rayos X y espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier.

1.2 ESTRUCTURACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS.

En esta tesis decidimos trabajar con dos plantas de la familia cactácea, dos leguminosas y dos árboles maderables. De ellas se obtienen extractos acuosos que fueron debidamente liofilizados.

Preparamos, según métodos de la literatura [Schwertmann et al. (1991)], óxidos y oxihidróxidos: lepidocrocita (γ -Fe OOH), goetita (α -FeOOH), goetita de baja cristalinidad (SPM α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH), maghemita (γ -Fe₂O₃). Elegimos los productos comerciales hierro (α -Fe) y hematita (α -Fe₂O₃), y además magnetita (Fe₃O₄) proveniente de una mina de Europa. Todos los óxidos y oxihidróxidos antes mencionados se hicieron reaccionar con

soluciones de los extractos acuosos de las diferentes plantas seleccionadas con el propósito de analizar posteriormente los productos de reacción.

La sección 2, presenta una revisión de la literatura o fundamentación teórica sobre los inhibidores y tratamientos anticorrosivos, polifenoles y otros compuestos con potencial actividad inhibidora, taninos y el tratamiento de superficies de acero o sobre productos de corrosión tratados con soluciones de extractos de plantas.

La sección 3 contempla los aspectos metodológicos con la descripción general de las técnicas analíticas de espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, como métodos empleados para caracterizar los productos de corrosión, así como también la parte experimental, desde la selección de las plantas estudiadas, la obtención de los extractos acuosos, la preparación de los compuestos féreos, la obtención de los productos de corrosión, y pruebas de solubilidad.

En la sección 4, 5, 6, y 7 presenta los resultados obtenidos en nuestro estudio, además la discusión, conclusión, y bibliografía citada, respectivamente.

Esta Tesis tiene como objetivos generales los siguientes:

1. Caracterizar los complejos formados como resultado de la reacción entre las sales de hierro y componentes de herrumbres con soluciones de los extractos acuosos de las plantas estudiadas.
2. Discutir los mecanismos de reacción y la posibilidad del uso de estos extractos como inhibidores o retardantes de la corrosión de aceros.

SECCIÓN 2
REVISIÓN DE LA LITERATURA

REVISIÓN DE LA LITERATURA.

2.1 INHIBIDORES Y TRATAMIENTOS ANTICORROSIVOS.

ASPECTOS GENERALES

Un inhibidor es una sustancia química, que cuando es añadida en pequeñas concentraciones a un ambiente, efectivamente disminuye la velocidad de corrosión [Uhlig et al. (1984)]. Se define la corrosión atmosférica como un ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica. Hemos traído estas dos definiciones puesto que para tener una comprensión cabal del tema se requiere considerar algunos aspectos de significancia sobre la corrosión en general.

- Primeramente tenemos el área de significancia económica, que sería enormemente impactada si se logra reducir la pérdida de materiales por efecto de la corrosión de componentes metálicos de máquinas, tubos, estructuras de metales costosos y escasos, en todo sentido tecnológico, de gran utilidad para el hombre.
- La segunda área es el mejoramiento de la seguridad del equipo operacional, como lo son los recipientes de presión, calentadores, recipientes metálicos para materiales tóxicos, partes de aeroplanos y mecanismos de conducción automotriz, para lo cual se debe tener especial atención en el diseño de todo este equipo.

- La tercera área de interés es la conservación aplicada primeramente a las fuentes naturales de metales. Mundialmente es de todos sabido la escasez de los mismos a medida que el ser humano necesita de ellos, lo cual conlleva además la pérdida de inmensos volúmenes de agua y de energía utilizada en los diversos procesos de producción y fabricación de estructuras metálicas así como también el esfuerzo humano invertido.

Considerando, pues, estas razones, podemos ahora entender porqué es necesario buscar una solución, sino un paliativo, que nos ayude a aportar alguna contribución a este gran problema de la corrosión.

Los inhibidores pueden prolongar la vida útil del material sobre el cual son aplicados, previenen la pérdida de transferencia de calor, pueden evitar productos de contaminación, y además pueden preservar la apariencia atractiva de muchas estructuras [NACE (1999)].

En cierta forma se puede disminuir el efecto de la corrosión si se evalúa previamente el ambiente donde se va a colocar la estructura, de modo que se pueda también elegir el inhibidor que modifique el ambiente inmediato alrededor de la misma.

La disminución apreciable de la agresividad del medio corrosivo tiene explicación mediante el análisis de las alteraciones que provoca, en la interfase metal-solución, la adición del inhibidor. Aunque es común encontrar en la literatura el término pasividad, usado para denotar retardación o eliminación de la corrosión, mediante el desarrollo de una capa protectora de productos de corrosión que resultan de la acción química del ambiente en torno al metal; la

inhibición indica la disminución en la agresividad a través de la adición de inhibidores.

Al establecerse el mecanismo electroquímico de la corrosión en la mayoría de los metales, para las condiciones más comunes, se pueden sugerir medidas para restringirlo. La aplicación del inhibidor se efectúa por diferentes métodos, por ejemplo por aspersion o por inmersión, pero la inmediata evaporación de disolventes orgánicos que sigue durante el secado podría envolver la contaminación del aire; razón por la cual se están prefiriendo aquellos productos y sistemas modernos libres de dichos disolventes. El acero u objeto pintado o tratado con el producto anticorrosivo, puede desprender "cenizas" de metales pesados tales como plomo, iones de cadmio o de cromatos los cuales pueden provocar alergias, hasta que finalmente lleguen a ser reciclados o eliminados.

Los inhibidores de la corrosión se pueden clasificar en pasivantes, orgánicos, y los de fase vapor.

2.1.1 Inhibidores pasivantes

Son generalmente sustancias oxidantes inorgánicas que pasivan el metal y cambian el potencial de corrosión algunos décimos de voltios en la dirección noble. Esto es, aumentan el potencial del metal, de modo que la reacción de formación del óxido a partir del metal, termodinámicamente, entra en competencia con la reacción de disolución del metal. Uhlig (1984) considera la

pasivación de un metal como un proceso de quimisorción, a causa de lo cual, las sustancias adsorbidas disminuyen la acción corrosiva sobre el metal. Dicha quimisorción se logra por la aceptación de electrones del metal por el adsorbato.

No solamente el hierro presenta el fenómeno de pasivación, pues existen otros metales que pueden sufrir dicho proceso; en todo caso, la característica es que el fenómeno aparece por encima de un cierto potencial llamado potencial de Flade [Galvele (1979)]. En el caso del hierro, las consideraciones termodinámicas, indican que en soluciones acuosas neutras y ligeramente alcalinas este metal se encuentra en estado pasivo, y que en este caso el oxígeno constituye el medio oxidante por excelencia. La acción inhibidora ocurre con la adición de compuestos que de algún modo fortalecen la pasividad del hierro.

Dentro de este grupo, los pasivadores más ampliamente difundidos son los nitritos, cromatos y molibdatos, que constituyen los más estudiados, por lo cual tienen capacidad oxidante en el sentido termodinámico y son capaces de reducirse con facilidad. Al constituir éstos, la concentración de los agentes que aceleran el proceso anódico, debe exceder un valor crítico por debajo del cual provocan un incremento de la corrosión localizada, de esta manera, para los pasivadores más comunes: (CrO_4^{2-}) alcalinos, (NO_2^-) , (WO_4^{2-}) y (MnO_4^{2-}) se ha obtenido un valor para esta concentración crítica entre 10^{-4} y 10^{-3} M [Caro et. al (1982)]. Este valor depende de la concentración y las características de los

iones agresivos (Cl^- , SO_4^{2-} etc.), de la temperatura y del pH de las soluciones [Alexander et al. (1993)]. El efecto protector de los iones cromatos y nitritos, en solución de cloruros y sulfatos, aireadas y desaireadas, es explicado mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de corrosión} = A + B \log \frac{[\text{iones agresivos}]}{[\text{iones inhibidores}]^n}$$

donde A , b , y n son constantes.

La agresividad del ión cloruro es mayor que la del ión sulfato en soluciones aireadas, manifestándose igual dominio también en las desaireadas, aunque con menor intensidad [Uhlig et. al (1984)]. Los que requieren la presencia paralela de oxígeno, son denominados inhibidores pasivantes indirectos, como los ortofosfatos y los polifosfatos. Estos inhibidores forman una capa de óxido férrico, deteniendo momentáneamente la reacción anódica. Lentamente dicha capa se sella al precipitar el fosfato ferroso que se ha formado, provocando que se detenga la corrosión, puesto que el ión ferroso cesa su difusión, acción limitada por los productos de corrosión. Entre las desventajas del uso de estos inhibidores pasivantes, se menciona la toxicidad. Por ejemplo el cromato, cuyo efecto se intensifica debido a que el producto de la reducción, óxido de cromo, es insoluble y contribuye a la formación de la película de productos de corrosión, mientras que el nitrito favorece la corrosión de algunas aleaciones no ferrosas [Galvele (1979)]. Con el propósito de evitar en alguna medida dichas desventajas, se han desarrollado otros compuestos que al actuar favorecen

indirectamente la pasividad del hierro o el acero, con la cual provocan un exceso relativo de oxígeno en la superficie disponible para ser adsorbido y provocar la pasividad.

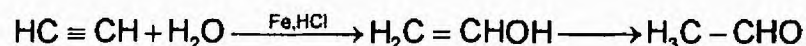
Selectivamente, los inhibidores basados en silicatos actúan efectivamente sobre la corrosión del acero, las aleaciones de aluminio, el latón y plomo. La inestabilidad de muchos de estos inhibidores, sin embargo, ocasiona dificultad ya que ellos son muy costosos y además son susceptibles al crecimiento bacteriano [Caro et al. (1982)].

2.1.2 Inhibidores Orgánicos

El carácter protector de muchos compuestos orgánicos se ha venido investigando enormemente. Tal es el caso de las aminas, que han sido ampliamente estudiadas, sobre todo aquellas que contienen cadenas lineales saturadas así como también las sales de ácidos orgánicos; estos son los dos tipos de sustancias que han presentado un mejor resultado y se cree que el mecanismo por el cual actúan es a través de adsorción al ocupar las zonas defectuosas de la capa pasiva del hierro, muy cerca de la superficie por encima de un valor crítico de pH [Caro et al. (1982)]. En comparación con las aminas alifáticas, las aminas aromáticas tienen un carácter inhibidor inferior, y esto es así puesto que el anillo bencénico interfiere con el átomo de nitrógeno. El efecto inhibidor para este tipo de compuestos puede mejorar si ocurre la saturación del anillo aromático o heterocíclico, por medio de la introducción de grupos

alquílicos donadores de electrones. También los compuestos orgánicos que contengan S y grupos OH, en cuyo caso el tamaño, forma y carga eléctrica de la molécula juegan un papel muy importante en la efectividad de inhibición. Estos compuestos resultan ser mejores inhibidores ya que son menos solubles que las aminas y además de que poseen dos pares de electrones con los que entran en coordinación, mientras que el nitrógeno de las aminas sólo dispone de un par [Uhlig et al. (1984)].

Las sustancias que poseen dobles enlaces, en forma más general, enlaces múltiples, podrían también actuar como inhibidores en solución ácida. Se ha reportado que tal inhibición probablemente es debida a la reacción:



Se ha encontrado que estos compuestos acetilénicos sufren adsorción por medio de los electrones π reversiblemente a potenciales anódicos e irreversiblemente a potenciales catódicos. El resultado es la reducción de dichos compuestos en la superficie metálica. Ellos son quimisorbidos en aquellos dobles enlaces, y si hay grupos polares como aldehídos, cetonas, etc, intensificarían la quimisorción a través de resonancia [Growcock et al. (1985)]. Estas investigaciones demuestran que a medida que crece la longitud de la cadena, se incrementa el poder protector en estos inhibidores. Además que al contener en su estructura oxígeno, en grupos funcionales como éter, éster, -OH, se incrementa la posibilidad de que el grupo acetilénico pueda polimerizarse o formar enlaces π .

El ácido benzoico ha llamado enormemente la atención a los investigadores [Caro et al. (1982)] ya que muestra un comportamiento diferente en la zona activa y en la pasiva. En el primer caso, dicho ácido, actúa como activador mientras en la zona pasiva ejerce un efecto protector, de modo que se considera que la adsorción ocurre sobre el óxido y lo estabiliza. La introducción de sustituyentes tanto electrodonadores como electroaceptores aumentan el efecto protector del benzoato, con mayor intensidad para los primeros (mayor valor absoluto de la pendiente ρ en la ecuación de Hammett), de donde se concluye que con sustituyentes electroaceptores la adsorción es débil y predomina la naturaleza física de ésta, probablemente entre los dipolos del inhibidor y la superficie metálica; y en caso de los sustituyentes donadores, el reforzamiento de la influencia de la polaridad de los sustituyentes en el carácter inhibidor podría ser atribuido a la quimisorción.

Otros compuestos orgánicos que actúan por un mecanismo de adsorción, son los azoles, algunos polímeros que contienen imidazolinas y otros compuestos nitrogenados, tanto para la corrosión del acero como para otras aleaciones en diferentes condiciones y algunos extractos de origen vegetal como el de las porciones verdes de la caña de azúcar [Caro et al. (1982); Ledovskikh et al. (1993)].

La formación de quelatos y otros complejos metálicos, es la causa de inhibición en el caso del hierro y del acero, así como también existe la posibilidad de un incremento en la velocidad de corrosión. Principalmente la quelación ocurre en presencia de dos o más grupos donadores de una molécula

simple que al reaccionar con el ión metálico forman un anillo complejo. El enlace entre los quelatos y la superficie metálica puede ser de tipo coordinado o covalente. Dependiendo de la fortaleza de este enlace y de lo compacto de la película obtenida se produce una inhibición efectiva por quelación superficial [Franiou (1970)].

Todas estas películas orgánicas preparadas con adherentes, solventes, aditivos y pigmentos pueden producir productos secundarios, emisiones peligrosas o inclusive desechos de difícil eliminación que podrían en alguna medida representar algún riesgo para la salud humana.

2.1.3 Inhibidores en fase vapor

Son sustancias de baja, pero significativa presión de vapor con propiedades inhibitorias de la corrosión. Ellos son utilizados para proteger partes críticas de maquinarias, temporalmente contra la herrumbre por humedad durante su transporte o almacenaje. Son de fácil aplicación y con la posibilidad de que el material protegido se pueda utilizar inmediatamente, pues con el uso de estos inhibidores no hay que remover aceites residuales o películas de grasas. Presentan desventaja en cuanto a que aceleran la corrosión de algunos metales no ferrosos, decoloran algunos plásticos, y requieren sellado relativamente efectivo del embalaje contra la pérdida del vapor inhibidor.

Últimamente se ha generalizado el uso de estos inhibidores, y entre los más aplicados está el nitrito de dicitohexilamonio y carbonato de

ciclohexilamonio. Esta sustancia es blanca, casi inodora, cristalina, y relativamente no-tóxica. Se mencionan con frecuencia otros compuestos como carbonato de etanolamina, entre otros cuyo vapor inhibe efectivamente la corrosión del acero [Uhlig et al. (1984), Galvele (1979), Leng et al. (1993)].

2.2 POLIFENOLES Y OTROS COMPUESTOS CON POTENCIAL ACTIVIDAD INHIBIDORA

El deseo de encontrar un inhibidor que proteja un metal en particular, ha ocasionado que muchas investigaciones tengan un carácter empírico. Existen compuestos que adicionados a pastas, grasas y aceites anticorrosivos, y pinturas, actúan como inhibidores efectivos de la corrosión de muchos metales incluidos el hierro y el acero, así como inhibidores de la corrosión atmosférica. Como consecuencia de este afán por encontrar tales sustancias, los investigadores han llegado a estudiar sustancias orgánicas con estructuras quinoideas. Los resultados permiten conocer que estos compuestos orgánicos tales como 1,4-benzoquinona, 2-metilbenzoquinona, 1,4-naftoquinona, etc, demuestran tener propiedades de inhibición de la corrosión del acero en algunos medios neutros y alcalinos [Slavcheva et al. (1993)].

Se han reportado [Gust et al. (1994)] los resultados de los estudios sobre los productos de reacción entre sales de hierro (sulfato de hierro hidratado, lepidocrocita, goetita, magnetita, acero de carbono) y compuestos polifenólicos, tales como catecol, pirogalol, ácido gálico y taninos del roble; analizados

primordialmente por espectroscopia Mössbauer. Pruebas con pH controlados, permitieron concluir que la formación de complejos entre el hierro y los compuestos polifenados dependía del pH de la solución en que se formaban. Estos complejos fueron clasificados en función del número de grupos polifenólicos que se unían al hierro, de modo que el metal podía ser mono o disustituido. Igualmente, pudieron informar que las propiedades anticorrosivas observadas sobre el acero, se debían a la formación más bien de mono-complejos. Este mismo autor en colaboración con otros investigadores, ha dedicado sus esfuerzos a analizar la relación del efecto de los polifenoles actuando como "scavengers" sobre el radical 1,1-difenil -2-picrilhidrazil y sus propiedades anticorrosivas, y que la característica predominante en estos compuestos esta relacionada con la estructura de los mismos [Gust et al. (1995)].

Otro grupo de compuestos orgánicos como lo son las porfirinas, ha sido reportado con algún efecto inhibitor de la corrosión. La estructura y naturaleza química de estas sustancias sugiere que las mismas pueden interaccionar fuertemente con la superficie metálica a través de diferentes mecanismos o formas, a saber:

- por quelación con átomos de la superficie metálica a los cuatro átomos de nitrógeno centrales.
- por coordinación de un átomo superficial al metal central de una metaloporfirina.

- por formación de complejo “sitting atop” envolviendo la porfirina y la superficie del ión metálico.
- por interacción entre orbitales moleculares pi (π) de la porfirina con orbitales “d” del metal [Longo et al. (1985)].

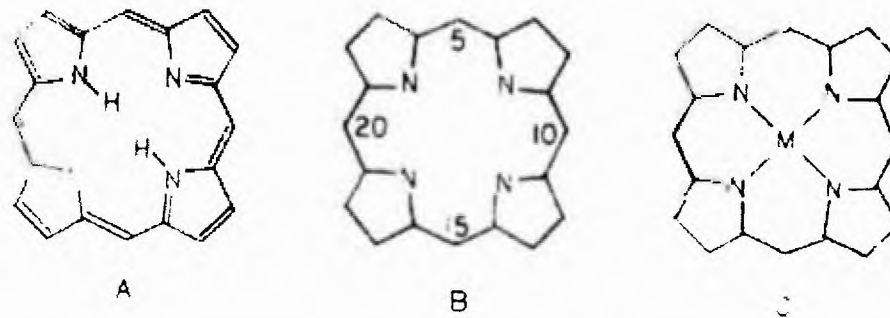


Figura 2.1 A. Estructura patrón de porfirina. B. Designación de los átomos de carbonos puentes para nomenclaturas derivadas. C. Átomos de metal que podrían ser quelados en el centro de la porfirina enlazándose a cuatro átomos de nitrógenos interiores.

La figura 2.1 ilustra estructuras de las porfirinas, las cuales son derivados formales de las porfinas (figura 2.1 A), en la cual los sustituyentes son enlazados a metilenos o puentes de átomos de carbono, posición 5, 10, 15 y 20 (figura 2.1 B). Algunos derivados metálicos incluyen Cr(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III) Rh(II) y Ru(III) (figura 2.1C).

El papel que juegan algunas sustancias orgánicas según su carga y estructura y el efecto que tienen los mismos sobre la pasivación de metales en medio neutro, también despertó el interés de muchos investigadores. El hecho conocido de que la efectividad del inhibidor está en ser adsorbido fuertemente

sobre la superficie del metal es indudable, y a la vez surge la inevitable pregunta de cuál debería ser la estructura química de un compuesto para que pueda adsorberse fuertemente en las diferentes condiciones. La motivación induce a considerar algunos modelos, basados en la similitud entre el complicado proceso disolución-pasivación y las reacciones químicas investigadas [Kuznetsov et al. (1985)].

El estudio de los mecanismos de inhibición de la corrosión del acero al carbono con compuestos orgánicos ha sido de interés, y algunos han realizado sus experiencias usando dos surfactantes, el n-undecilimidazol ($C_{14}H_{26}N_2$) y el dodecil fosfonato sódico ($Na_2C_{10}H_{21}PO_3$). La eficiencia de la inhibición es máxima cuando la concentración del inhibidor esta cerca de la concentración miscelar crítica. La presencia de una cadena hidrofóbica de 10 a 13 átomos de carbonos resultó ser la más adecuada para lograr tal eficiencia [Dabosi et al. (1990)].

El mismo grupo de investigadores incorporó un tercer surfactante, el orto-aminotiofenol, que actúo como un inhibidor de la corrosión sin cambiar el mecanismo del proceso anódico. En el caso del fosfonato dodecil sódico la inhibición de la corrosión es el resultado de una acción mezclada sobre ambos procesos anódico y catódico.

Los productos secundarios derivados de la caña de azúcar han sido materia prima para estudios de inhibición de la corrosión de los metales en medio neutro. Inicialmente se ensayó con derivados del furfural, tales como el ácido furano carboxílico, ácido 5-nitrofurancarboxílico y sus sales, entre las

que se menciona a las furfurinas y la furfurilamina. Los resultados de este estudio demostraron que los inhibidores de corrosión más efectivos del hierro y de cobre, en medio salino, eran aquellos que contenían nitrofuratos de sodio y de amonio. Estos compuestos fueron capaces de inhibir el proceso anódico, intensificar el proceso catódico y asegurar una pasividad estable [Ledovskikh et al. (1993a)]. Los productos secundarios del procesamiento de la caña de azúcar, se han empleado en mezclas de inhibidores para analizar la eficiencia del efecto protector y los resultados demostraron que las mezclas del ácido 5-nitrofurancarboxílico con un pasivador orgánico tienen un efecto similar a los derivados más efectivos del ácido benzoico y sus mezclas [Ledovskikh et al. (1993b)].

Dentro de los compuestos sulfurados, la tiourea y sus derivados han sido ampliamente estudiados. La acción de estos inhibidores comprende, por lo general, rangos de concentraciones en los que se comportan como estimulantes de la corrosión ácida al desprender ácido sulfhídrico. Algunos surfactantes contienen generalmente largas cadenas de hidrocarburos alifáticos con uno o más sitios funcionales polares, tales como grupos amino (-NH₂), hidroxilos (-OH), hidrógenosulfitos (-HSO₃), y carboxílicos (-COOH). Cuando unido al carbono enlazado al azufre se encuentra el grupo amino, el átomo de azufre tiene una posición más ventajosa para ser considerado el centro de adsorción, al favorecerse la estructura canónica $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—S}$ que facilita la interacción específica entre el átomo de azufre y la superficie del hierro. El mecanismo de inhibición es difícil de entender, según revelan estudios Mössbauer de la

velocidad de reacción. Este grupo de investigadores también ha estudiado [Choudhury et al. (1985)] otro surfactante a base del ácido N-lauril- β -aminopropiónico, encontrando que el mecanismo de inhibición es diferente al de la tiourea.

Diariamente los investigadores de esta área de la ciencia continúan buscando más y más productos que sirvan de inhibidores de la corrosión de los metales. Se ha ensayado con carboxilatos, carboxilatos sulfatados y mezclas de estos dos con o-nitrobenzoato sobre un acero en particular en medio neutro, y se han obtenido resultados que comprueban y demuestran la capacidad de estas sustancias para pasivar el hierro. Se reporta además que la eficacia de los carboxilatos sulfatados sobre los carboxilatos no sulfatados, esta en que detienen más fuertemente el proceso anódico [Podobaev et al. (1994)].

La inhibición de la corrosión se puede lograr aplicando silanos, fosfatos y compuestos orgánicos fosforados. La presencia de estos compuestos en películas protectoras presentó una disminución significativa en la velocidad de reducción de la herrumbre, tal es el caso de la γ -FeOOH que se puede reducir a una herrumbre en fase espinela, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, cambiando así la morfología del óxido y causando la pérdida de adhesión a la película orgánica [Hoffmann et al. (1989)].

Si al hombre de investigación le parecen pocos los productos naturales, o no ha encontrado el adecuado, que al ser aplicados le den resultados positivos en sus propósitos de proteger los metales en contra del deterioro por efectos de la corrosión, no desistirá en buscar vías sintéticas con tal de brindar una

solución o contribuir a frenar este problema. Tal es el caso de la síntesis de la poliamino-benzoquinona que al reaccionar en medio ácido, específicamente en H_2SO_4 1N y HCl 1N, actúa muy bien inhibiendo la corrosión del acero, y sobre todo demostró más efectividad al encontrarse en el primer ácido. La poliamino-benzoquinona es considerada como un inhibidor mezclado que actúa sobre ambos procesos, anódico y catódico. Se han realizado una diversidad de ensayos sobre este inhibidor sintético abreviado PAQ, tales como estudios de polarización potenciodinámica y mediciones de impedancia y otros, y los resultados son halagadores [Muralidharan et al. (1995)].

La aplicación de pigmentos con potencial acción anticorrosiva, también ha motivado el interés de los investigadores. La función de los pigmentos es dar una protección más prolongada a las superficies metálicas. Cuando sobre estas superficies se han colocado pinturas formuladas con una mezcla de pigmentos y se han pintado para protegerlas, la exposición al ambiente, el agua y el oxígeno y las diferentes sales se difunden a través de la pintura provocando el deterioro del metal. La elección del tipo de pigmento, entre una variedad de pinturas primarias estudiadas [Ramesh Kumar et al. (1997)] con componentes tales como asbestos, cromato de zinc, aceite mineral turpentina y secadores, en porcentajes específicos, puede hacer la diferencia en la mayor resistencia a la corrosión. Se considera que estos pigmentos presentes en la formulación de algunas pinturas pueden efectuar un efecto catalítico reduciendo la energía de activación para la formación de la capa protectora de óxidos.

En esta misma línea, un grupo de investigadores brasileños reportaron el resultado de sus investigaciones con tintas o pinturas anticorrosivas [Paiva et al. (1988)]. Se interesaron en obtener un método sencillo para llevar a cabo el control de calidad de tres materiales anticorrosivos tomando en cuenta la difusión de estos en las superficies metálicas.

Otros estudios reportan el efecto inhibitor de la corrosión sobre otros metales diferentes al hierro y al acero. Tal es el caso del aluminio en solución alcalina, que al aplicarle extractos de semillas, hojas, frutas y pieles de frutos, la presencia de algunas sustancias orgánicas en dichas materias, tales como hidróxibenceno, fenoles sustituidos, coloides y otros compuestos alifáticos como también hidroxí-aromáticos exhibieron una apreciable eficiencia de la inhibición [Saleh et al. (1983)]. Otro metal del cual se han reportado estudios sobre su corrosión es el cobre, con el propósito de resolver y explicar el mecanismo de inhibición de la corrosión de este metal por efectos de bencenotioles sustituidos y no sustituidos, analizados en medios ácidos y básicos. Los resultados fueron obtenidos por técnicas de mediciones espectrofotométricas, estudios de polarización potencioestática, y voltametría cíclica, entre otros [Sankarapavinasam et al. (1991)].

2.3 TANINOS

En la primitiva literatura francesa, la palabra "tan" denota la corteza machacada del roble, en la que se halla el principio astringente o curtiente que actúa en la fabricación del cuero [Vila (1959)].

La expresión “principio curtiente” o “principio tanante” fue empleado primeramente por Proust hacia el año de 1798. En la actualidad el principio curtiente o agente contenido en las cortezas, maderas, frutos, hojas y raíces de gran número de plantas se conoce como **tanino**.

La forma más pura del tanino, el ácido galotánico obtenido de las agallas, fue descrita por Pelouze como “una sustancia incolora, inodora, muy astringente y soluble en el agua, que posee la propiedad de combinarse con la gelatina de la sustancia de las pieles y convertirla en cuero”.

Los taninos son compuestos orgánicos complejos solubles en el agua, ampliamente distribuidos en todo el reino vegetal. Casi todo árbol o arbusto contiene algún tanino en las hojas, en las ramas, en la corteza, en la madera o en el fruto.

La sección de las sustancias polifenólicas que constituyen los taninos, consiste en aquella sustancia que puede formar puentes de hidrógeno entre los grupos fenólicos y los sitios receptores en las moléculas de colágeno de manera que se pueda obtener una estructura con enlaces cruzados con gran estabilidad y es posible sólo en moléculas de tamaño adecuado, de manera que puedan acercar los sitios adyacentes de las moléculas de colágeno y que tengan además un número suficiente de grupos hidróxilos para que ocurra la unión en varios sitios. Una molécula muy grande no puede penetrar a través de la piel en el proceso de curtición. Por esta razón se considera que el tamaño apropiado de las moléculas para una adecuada curtición sean aquellas con un peso molecular entre 500 y 3000. Los polifenoles de bajo peso molecular, aunque

son capaces de absorberse en la piel, no pueden entrelazar el colágeno, razón por la cual no son útiles para curtir [White 1958 et al. (1992)].

Los taninos así como los muchos alcaloides, terpenos, polienos, poliacetilenos y micotoxinas son consideradas como el armamento químico de defensa de las plantas, en respuesta de un efecto ecológico y ambiental. Probablemente los compuestos fenólicos fueron desarrollados para que la planta fuera desagradable al paladar debido a un mecanismo de precipitación de las enzimas salivales de los herbívoros o por la inmovilización de las enzimas que impide la invasión de los tejidos huéspedes por depredadores microbianos o parásitos. [Curtis (1981) en: Céspedes et al. (1992)]; [Beart (1985)].

Muchas especies acumulan taninos verdaderos en los tejidos donde no haya un metabolismo activo, particularmente cáscaras y corazón del árbol, en algunos casos la concentración puede ser muy alta, y las mismas tienen el propósito de proteger las partes más vulnerables de la planta. Otros taninos son sintetizados por el complejo enzimático fenolasa cuando un tejido de la planta ha sido dañado [Bienkiewics (1983)].

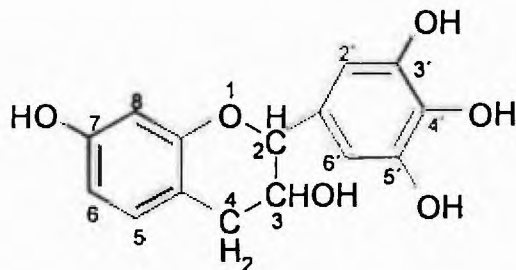
2.3.1 Clasificación de los Taninos.

Freudenberg (1929), como resultado de sus trabajos, clasificó los taninos en dos grandes grupos: taninos condensados y taninos hidrolizables, aunque ningún término que se pueda dar implica uniformidad del tipo dentro de cada grupo.

2.3.1.1 Taninos Condensados o Catequinos.

Conocidos también como taninos de flavofenoles, entre los cuales el epicatequino del quebracho es el más conocido; sus soluciones acuosas dan un precipitado negro verdoso con las sales férricas. Los extractos curtientes más importantes entran en esta categoría de taninos y se encuentran generalmente en la madera, la corteza y raíces de las plantas, entre las que podemos mencionar el catecú, quebracho [Tonello et al. (1997)], eucalipto, acacia, y mangle, entre otros.

La estructura flavonoide dominante, presente en la mimosa, ejemplo de taninos condensados, es la 3,7-dihidroxi-2-(3',4',5'-trihidroxifenil) chroman



Estos taninos presentan las siguientes propiedades:

- Tienen una masa molecular poco elevada, cerca de 300 g/mol.
- Poseen dos grupos hidróxidos vecinales.
- Sus propiedades reductoras son relativamente débiles, los taninos catequinos pueden absorber alrededor de 50 gramos de oxígeno por gramo de tanino.

- Forman flocos insolubles por calentamiento con ácido inorgánico diluido.
- Todos dan reacciones positivas de hidróxidos fenólicos.

Para los taninos condensados, diversos investigadores, han propuesto muchas estructuras no probadas, entre las cuales merecen especial atención las de los trabajos realizados por Russell (1935) [Hawley (1987)], quien logró sintetizar sustancias de propiedades cualitativamente idénticas a las de los taninos naturales. Aunque desdichadamente eran materiales amorfos, es posible que representen los tipos de compuestos que se hallan en los extractos curtientes naturales.

2.3.1.2 Taninos Hidrolizables o Pirogálicos

Los taninos hidrolizables se subdividen en dos grupos: uno cuyos taninos por hidrólisis producen ácido gálico (ácido 3,4,5-hidroxibenzoico) y glucosa, comúnmente se les llaman galotaninos y el otro comprende los elagitaninos, que dan ácido elágico y glucosa.

Los taninos de pirogalol, pueden ser fácilmente polimerizados, teniendo así una estructura de poliéster lo que permite entender la facilidad con que se hidrolizan por la acción de ácidos formando un azúcar, un polialcohol y un ácido carboxifenólico. Su núcleo bencénico está unido por átomos de oxígeno formando grandes complejos [Tonello et al. (1997)].

Las estructuras del ácido gálico y del ácido elágico se presentan en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Estructuras del (a) ácido gálico y (b) del ácido elágico.

El ácido tánico pirogálico forma parte del primer grupo, es un glucósido del ácido gálico y del ácido meta-pirogálico.

Por destilación seca, producen pirogalol; sus soluciones en el agua dan precipitados negros azulados con las sales férricas. Las propiedades más importantes que presentan son:

- Tienen una masa molecular elevada, entre 1500 a 2000 g/mol.
- Poseen muchos grupos hidroxilos fenólicos.
- Son muy reactivos.
- Poseen un poder reductor elevado: el ácido tánico puede absorber de 200 a 250 ml de oxígeno por gramo.
- El ácido tánico forma con el ión férrico un quelato altamente reticular y de coloración azulosa.

- En ambientes ácidos se hidrolizan formando azúcares y alcoholes polihidroxilados y ácidos [Franiou (1970)]; [Kirk et al. (1962)].

2.3.2 Química y Propiedades de los Inhibidores vegetales: Taninos.

Aunque los taninos naturales difieren grandemente en constitución química y en sus reacciones, todos tienen la propiedad de precipitar la gelatina de una solución y de combinarse con el colágeno y otras materias proteínicas contenidas en la piel, proceso usado en la curtición del cuero. Otra reacción que es propia de estos compuestos polifenados, es que son precipitados por muchas bases orgánicas, tales como la quinina, la morfina y por la mayor parte de las materias colorantes básicas.

En forma general, los taninos reaccionan con el oxígeno en soluciones acuosas, formando quinonas y otros productos de oxidación. Otra característica general que presentan es que actúan como agentes acomplejantes para iones férricos, formando un quelato ligeramente soluble generalmente de color azul oscuro, mientras que con el ion ferroso el complejo formado es incoloro y soluble. Este último en presencia del aire se oxida rápidamente a ión férrico y se precipita [Landolt et al. (1993)].

La posibilidad de que los taninos actúan como "convertidores de herrumbres" (rust converters), probablemente por un mecanismo de conversión del óxido activo en una capa de óxido protector, más estable, presumiblemente magnetita [Landolt et al. (1993)]; [Seavell (1992)]. Otros autores [Ross et al.

(1978)]; [González et al. (1988)] han propuesto que los taninos son inhibidores de la corrosión para el acero, mientras que hay quienes no observaron cambio al aplicar soluciones de taninos sobre el hierro o acero [Morcillo et al. (1992)].

De acuerdo a los resultados de diversas pruebas, los taninos naturales dan con el agua soluciones desde el color de ámbar claro hasta el rojo oscuro, lo que indica la variedad de materia colorante en los taninos. Son susceptibles al cambio de pH, lo que hace que el color de cada solución de tanino y el color que éste comunica al cuero pueden ser aclarados o oscurecidos disminuyendo o aumentando el valor de pH. Al aumentar el pH, los taninos forman compuestos que se oxidan y se oscurecen rápidamente, pasando por los colores naranja y castaño hasta el negro; esta característica de producir reacciones coloreadas de los taninos es de gran importancia en su identificación y clasificación.

La extracción del tanino de los materiales crudos por medio del agua es relativamente sencilla. Todos los taninos vegetales son susceptibles de destrucción por el calor, y por lo tanto, cada material que contiene tanino posee una temperatura óptima de extracción. La proporción en que puede ser extraído el tanino de cualquier material que lo contenga depende de varios factores, entre ellos el volumen, la temperatura del agua de extracción y del tiempo que el material está en extracción.

Todos los taninos vegetales son fermentables con destrucción del tanino, formación de ácidos y ordinariamente de azúcares.

Las propiedades más importantes de los materiales vegetales que contienen tanino son la extensión en que se combinan con las sustancias de las

pieles, lo que se llama valor de fijación del tanino o valor de formación del cuero, y la rapidez de esta combinación. En la actualidad, la importancia de estos materiales naturales ha alcanzado otros campos de aplicación, con conocidos intereses de preservación del medio ambiente menos contaminado, y más protegido del deterioro causado por la corrosión.

Podemos mencionar el nombre común que reciben algunos árboles cuya corteza es fuente de taninos, algunos de los cuales abundan en nuestras tierras panameñas: Acacia, Mangle, Roble, Eucalipto, Abeto, Pino, Alerce, Sauce, Quebracho.

2.3.3 Taninos como Inhibidores de la Corrosión.

Los taninos han sido propuestos como inhibidores de la corrosión para sistemas de aguas de enfriamiento pero su eficiencia parece ser limitada [Landolt et al. (1993)]. Algunos autores han considerado a los taninos como agentes pasivantes, aunque hay alguna controversia al respecto [Galvan et al. (1992)].

Químicamente es posible que los taninos formen complejos ferrosos y que estos aumenten la velocidad de corrosión, pero también es posible que estos se oxiden formando un complejo férrico ligeramente soluble, el cual puede precipitarse depositándose sobre la superficie y exhibir efecto inhibidor. Se supone que este complejo, que realmente es un quelato, no está unido a la superficie metálica ni física ni químicamente, simplemente cubre con un

precipitado que actúa como una barrera de difusión para el oxígeno [Seavell (1992)].

E. Knowles y T. White (1958) estudiaron el uso de los taninos como material de protección anticorrosiva. Este grupo de investigadores trabajó con soluciones de extractos de taninos aplicadas a artículos de hierro y sus conclusiones indican que realmente este grupo de compuestos actúan como protectores de dicho metal.

Franiou (1970), propone una explicación sobre la formación de un quelato entre el ion férrico y el ácido salicílico y el quelato a partir del ion férrico y tanino. El quelato férrico-salicílico se puede formar debido a la presencia del grupo carboxílico e hidróxido del ácido, aunque existe limitación a que se forme una sola molécula sin extensión. Igualmente ocurre al formarse un quelato entre el ion férrico y el epicatequino que posee grupos hidróxi-fenólicos. Al formarse el quelato entre el ion férrico y el tanino, participan tres moléculas de este último, distribuyéndose espacialmente de modo que una misma molécula puede reaccionar con otros átomos, existiendo la posibilidad de formar un sistema reticular uniendo entre sí a todos los átomos de hierro. Este mismo autor, considera que el mecanismo de acción que permite al ácido tánico actuar como un estabilizador del óxido, contempla su débil viscosidad y su alto poder penetrante. Estas propiedades físicas y químicas le permiten actividad a mayor profundidad con las capas estratificadas del óxido formándose así el quelato férrico-tánico.

Seavell (1992), motivado por la utilización de taninos de producción vegetal reporta sus resultados del estudio de las propiedades anticorrosivas de la Mimosa (*Acacia meamsii*), perteneciente al grupo de los taninos condensados, cuando es utilizada como pintura primaria sobre el acero. Después de realizar un estudio muy amplio, este investigador explica en forma general que la Mimosa puede servir como pintura primaria primordialmente donde exista retraso en la protección de la preparación de la superficie y la siguiente aplicación de pintura y además puede ser empleada como un pretratamiento, especialmente cuando la pintura se hace en condiciones de humedad relativa muy alta.

SECCIÓN 3
ASPECTOS METODOLÓGICOS

ASPECTOS METODOLÓGICOS

En esta sección presentamos una descripción de los métodos empleados en nuestro trabajo, desde la selección de las plantas estudiadas, su tratamiento para preparar los extractos acuosos, hasta su utilización con los óxidos de hierro y el posterior análisis de los productos de reacción.

Se describen los fundamentos, instrumentación y aplicabilidad de cada una de las tres técnicas, a saber: la difracción de rayos X, la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, y la espectroscopia Mössbauer.

3.1 DIFRACCION DE RAYOS X

3.1.1. Introducción

Después del descubrimiento de los rayos X por Roentgen en 1895, se desarrollaron tres tipos de aplicaciones fundamentales que usan esta radiación. La primera y más antigua de ellas es la radiografía que hace uso del hecho de que la absorción relativa de los rayos X es una función del número atómico promedio y de la densidad de la materia. A partir de este principio se desarrolló el amplio espectro de métodos de diagnósticos que actualmente se utiliza en medicina y en la industria, principalmente [Skoog et al. (1992)].

Los primeros intentos de confirmar la dualidad onda-partícula de los rayos X se frustraron por las dificultades experimentales de manejar longitudes

de ondas extremadamente cortas en aquella época. No fue sino hasta 1913, en que Von Laue realizó su trabajo clásico de difracción de rayos X por un monocristal, confirmando la naturaleza ondulatoria de la materia. A partir de este experimento se desarrolló el campo de la cristalografía de rayos X. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

La tercera aplicación, la espectrometría de rayos X, también tuvo sus orígenes en los comienzos de este siglo, pero las aplicaciones rutinarias se establecieron recién en la segunda mitad de este siglo.

Una característica única de los cristales es el arreglo ordenado de sus átomos situados como un motivo alrededor de puntos reticulares que se pueden describir por un número de elementos de simetría (planos, ejes, puntos). Como resultado de la simetría, al especificar la posición de un cierto número de átomos las posiciones de los otros se generan por las características de simetría. Existen planos de átomos dentro de los cristales que se pueden caracterizar por los interceptos con los llamados ejes de simetría. Estos interceptos usualmente se expresan por sus valores recíprocos hkl (índices de Miller) y se convierten en números enteros. Por ejemplo, un plano que tiene los índices 210 intercepta el eje a en $1/2$, al eje b en $1/1$ y corre paralelo al eje c.

El fenómeno de difracción de rayos X por cristales resulta del proceso de dispersión de los rayos X por los electrones de los átomos sin cambio en su longitud de onda. Un haz difractado es producido por este fenómeno de difusión sólo cuando ciertas condiciones geométricas se satisfacen, que pueden ser expresadas en dos maneras equivalentes: la ley de Bragg o las ecuaciones de Laue.

La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para identificar las diferentes fases cristalinas contenidas en un material. En ocasiones éste es el único método disponible para determinar cuál de las diferentes fases polimórficas se encuentra presente en una muestra, por ejemplo, carbón o como grafito o diamante. Con la difracción de rayos X pueden diferenciarse fácilmente óxidos como FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄, ó materiales presentes en mezclas tales como KBr + NaCl, KCl + NaBr, o bien mezclas. Otra posibilidad de la difracción de rayos X se encuentra en la identificación de las diferentes formas de hidratación de una muestra.

3.1.2 La ley de Bragg.

W.L. Bragg demostró en 1913 que la posición de los haces de rayos X difractados por un cristal podía explicarse considerando un modelo muy simple en el que los rayos X se reflejan especularmente en los diferentes planos atómicos del cristal. Los haces difractados se encuentran sólo en posiciones especiales que corresponden a interferencias constructivas de los rayos X

reflejados en los planos cristalinos paralelos. La deducción de la ley de Bragg se puede obtener del esquema de la Figura 3.1.

Consideremos en un cristal una serie de planos atómicos paralelos, regularmente espaciados una distancia d . Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa, tal como se ilustra en la Figura 3.1.

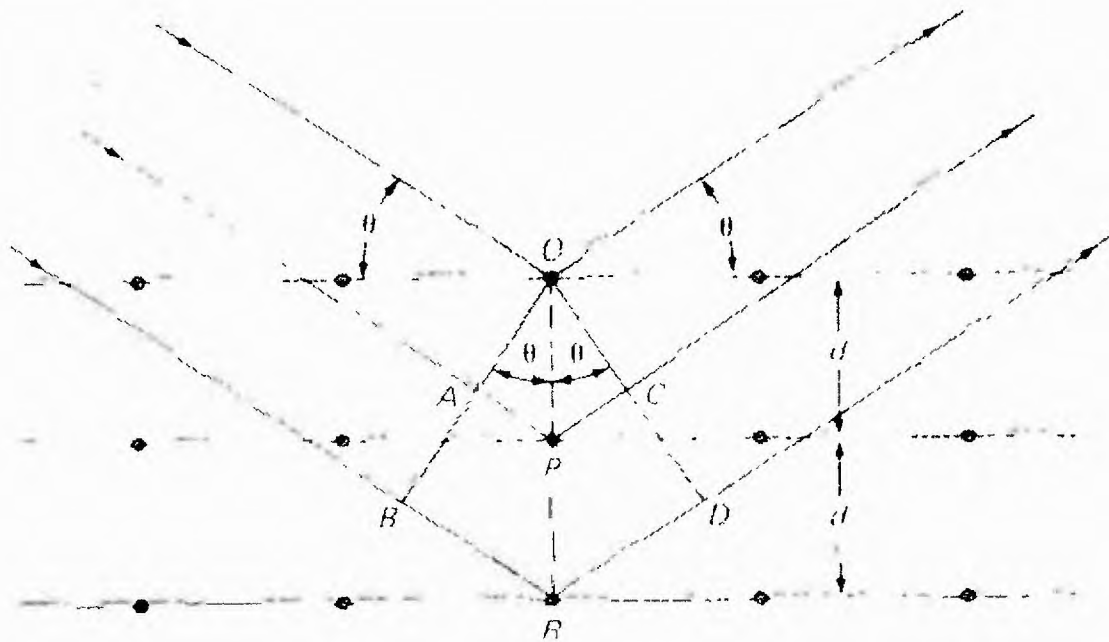


Figura 3.1 Difracción de rayos X por un cristal

El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

Los requisitos para la difracción de rayos X son:

(1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

La diferencia de camino de los rayos reflejados en planos adyacentes es $2d \sin \theta$; cuando esta magnitud es un número entero n de longitudes de onda se observa un refuerzo de la radiación reflejada en planos sucesivos. La condición de reflexión constructiva es, por tanto: $2d \sin \theta = n \lambda$, que constituye la ley de Bragg.

3.1.3 Métodos de Difracción para la Caracterización Química.

La ley de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$, de la difracción, requiere una relación entre θ y λ ; es decir, los rayos X de longitud de onda que inciden sobre un cristal bajo un ángulo arbitrario no se reflejarán por regla general. Una consecuencia importante de la ley de Bragg es que las longitudes de onda de los rayos incidentes deben satisfacer la condición $\lambda \leq 2d$ para que se produzca la reflexión de Bragg. Esta condición se satisface en los métodos de difracción habituales utilizados en el análisis de estructuras cristalinas.

Los métodos que se explicarán a continuación son los que se emplean corrientemente en los laboratorios de investigación y de ellos comentaremos las características principales.

- **Método de Laue**

Un cristal simple se mantiene fijo frente a un haz de radiación X formado por un espectro continuo de longitudes de onda. El cristal selecciona y difracta los valores discretos de λ para los cuales existen planos de espaciado d y ángulo de incidencia que satisfacen la ley de Bragg. Este método es conveniente para la determinación rápida de la orientación y las simetrías de un cristal, así como para el estudio del grado de imperfección cristalina después de un tratamiento mecánico o térmico.

- **Método de cristal giratorio o rotatorio.**

Un cristal simple gira alrededor de un eje fijo en un haz de rayos X monocromáticos. Los haces reflejados aparecerán como manchas sobre las superficies de los conos de difracción, los cuales resultan coaxiales según el eje de rotación. Todos aquellos puntos de la red que estén en cualquier capa de la misma que sea perpendicular al eje de rotación, cortarán al círculo de la esfera de reflexión. Si se varía la posición del cristal a lo largo de diferentes ejes, se podrá determinar la distribución completa de los puntos de la red recíproca (índice de Miller). Por supuesto que cuando se trata de cristales cúbicos, será suficiente un solo posicionamiento del cristal, pero pueden requerirse dos o más orientaciones si el cristal de la muestra posee una simetría inferior.

Este método es preferible en la determinación de la estructura de un monocristal.

- **Método de Polvo cristalino o de Debye- Scherrer- Hull.**

El método de polvo, ideado independientemente por Debye, Scherrer y Hull, es, seguramente, el de mayor utilidad en las aplicaciones de los rayos X. En un experimento de difracción de rayos X de polvo cristalino se hace incidir un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda λ sobre un conjunto de un gran número de pequeños cristales de grado fino, caracterizados por un conjunto de familias de planos paralelos con determinadas distancias entre ellos. Contenido en un capilar de paredes delgadas, es situado en una posición fija frente al haz. En la interacción de los rayos X con cada cristal, los electrones de cada átomo en la estructura dispersan las ondas. La superposición de ondas dispersadas por los átomos individuales origina la difracción, la intensidad en cualquier dirección depende si las ondas dispersadas están en fase. Solamente en ciertas direcciones todas las ondas se combinan con interferencia constructiva (intensidad máxima). Estas direcciones están determinadas por las características del sistema cristalino (tamaño y forma de la celda unitaria), y se relacionan a las distancias interplanares, los valores d , y al ángulo θ de Bragg (2θ = ángulo entre el haz incidente y el difractado), produciéndose un cono continuo de rayos difractados por aquellos gránulos cristalinos que se encuentran orientados de tal modo que los planos reticulares forman con el haz un ángulo incidente que satisface la ecuación de Bragg. Si se fotografían en una cinta angosta de película, tales imágenes aparecen como líneas casi verticales dispuestas a cada lado de una mancha central brillante debida al haz

no difractado, aunque dichas líneas son porciones de arcos de círculo cuyo centro es el punto focal del haz de rayos X. Cada par de líneas equidistantes a la derecha y a la izquierda de la mancha central corresponde a un solo máximo de difracción, estando el número de máximos limitado por la ley de Bragg.

El patrón de difracción que se obtiene de una muestra en polvo es un gráfico de las intensidades difractadas respecto al ángulo de Bragg θ . Los patrones de difracción obtenidos de diversos sólidos son característicos de las sustancias consideradas y de ellos se calculan los espaciamientos interplanares d mediante la ecuación de Bragg. Por esta razón, el método de difracción de rayos X de Debye-Scherrer-Hull se emplea frecuentemente en análisis químicos cualitativos y cuantitativos para identificar y evaluar tanto sustancias puras como mezclas.

3.1.4 Instrumentación.

Los instrumentos que se usan en estas aplicaciones contienen componentes que son análogos en funcionamiento a los cinco componentes de los instrumentos empleados en medidas espectroscópicas ópticas; estos componentes incluyen una fuente de rayos X (tubo), con detector de rayos X (normalmente un contador proporcional o de centelleo), una plataforma movable para la muestra y los controles electrónicos computarizados.

- **Fuentes:** Existen tres tipos de fuentes, usadas ampliamente para generar los rayos X, ellas son:

1. **Tubos:** son tubos a alto vacío en el que se monta un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo sólido. El ánodo normalmente consiste en un bloque pesado de cobre con un blanco de metal dispuesto sobre o empotrado en la superficie del cobre. Los materiales del blanco incluyen metales como el tungsteno, el cromo, el cobre, el molibdeno, el rodio, la plata, el hierro y el cobalto.

Las herrumbres son normalmente estudiadas con radiación de CoK_α ó FeK_α .

La radiación del CuK_α es menos apropiada ya que las muestras férricas absorben fuertemente esta radiación disminuyendo la intensidad y dando un alto fondo por la radiación fluorescente. Se usan monocromadores secundarios entre muestra y detector para evitar el enmascaramiento por la radiación fluorescente. La intensidad de los anchos picos de los compuestos amorfos se puede aumentar usando radiación MoK_α .

2. **Radioisótopos:** Se utilizan diversas sustancias radiactivas como fuentes, las cuales son encapsuladas para prevenir la contaminación del laboratorio y se recubre de modo que se absorba radiación sólo en determinadas direcciones. La mayor parte de las mejores fuentes radiactivas dan espectros de líneas simples; mientras que algunas dan un espectro continuo. Entre los radioisótopos más empleados están: Fe-55, Co-57, Cd-109.

3. Fuentes de fluorescencia secundaria: En algunas aplicaciones, el espectro de fluorescencia de un elemento que ha sido excitado por radiación de un tubo de rayos X sirve como fuente para estudios de absorción y fluorescencia.

- **Filtros:** Generalmente es deseable utilizar un haz de rayos X con intervalos de longitudes de onda restringido. Con esta intención, se utilizan tanto filtros como monocromadores, en la región del visible.

1. Filtros para haces de rayos X: La Línea K_{β} y la mayoría de la radiación continua de la emisión de un blanco de molibdeno se elimina con un filtro de zirconio que tiene un grosor de cerca de 0.01 cm. La línea K_{α} pura es útil con fines analíticos.

La elección de las longitudes de onda que pueden obtenerse con esta técnica está limitada por el número relativamente pequeño de combinaciones blanco-filtro que pueden usarse.

2. Dispersión de la longitud de onda con monocromadores: El monocromador consiste en un par de colimadores del haz, que tiene la misma finalidad que las rendijas en un instrumento óptico y en un elemento dispersante. Este último es un cristal simple montado sobre un *goniómetro* o sobre una placa rotatoria que permite la variación y la determinación precisa del ángulo θ entre la cara del cristal y el haz incidente colimado. A partir de la ecuación $n \lambda = 2d \text{ sen } \theta$, es evidente que a cualquier ángulo elegido con el goniómetro, sólo se difractan unas pocas longitudes de onda ($\lambda, \lambda/2, \lambda/3 \dots$

λ/n , donde $\lambda = 2d \sin \theta$).

Los colimadores de los monocromadores de rayos X normalmente consisten en una serie de placas o tubos de metal poco espaciados que absorben todos los haces de radiación excepto los paralelos.

En un monocromador equipado con un cristal plano la pérdida de intensidad es alta, ya que el 99% de la radiación es suficientemente divergente como para ser absorbida en los colimadores. Se puede tener un aumento de las intensidades (al menos en un factor de diez) utilizando una superficie de cristal curvada que permita no sólo difractar sino también enfocar el haz divergente desde la fuente hacia la salida del colimador.

El intervalo de longitud de onda útil de un cristal se determina por la distancia d entre los planos del mismo y los problemas asociados con la detección de la radiación cuando 2θ se acerca a cero o a 180 grados. Cuando el monocromador se sitúa a un ángulo 2θ que sea muy inferior a 10 grados, la cantidad de radiación policromática dispersada por la superficie llega a ser prohibitivamente elevada.

- **Detectores de rayos X:** Los primeros equipos de rayos X utilizaban emulsiones fotográficas para la detección y medida de la radiación. Sin embargo por razones de conveniencia, velocidad y precisión, los instrumentos modernos están equipados generalmente con detectores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica. Se pueden encontrar tres tipos de transductores: detectores rellenos de gas, contadores de

centelleo y detectores de semiconductor. Cuando la radiación X pasa a través de un gas inerte como el argón, xenón o criptón, tienen lugar interacciones que producen un gran número de iones gaseosos positivos y de electrones (pares iónicos) por cada fotón de rayos X. Existen tres tipos de detectores de radiación X, denominados, Cámaras de ionización, Contadores Proporcionales y Tubos Geiger.

- **Identificación y Cuantificación:** de los datos de los ángulos e intensidades se obtienen las posiciones de los picos de difracción (espaciados) y las intensidades relativas. Cada fase tiene un conjunto de valores característicos d que se pueden encontrar en archivos de difracción para muestras en polvo (e.g. JCDs mineral powder diffraction file). Los difractómetros son muy usados para el análisis cualitativo y cuantitativo y en problemas de inspección y control de materiales industriales. Permiten una medida mucho más precisa de las intensidades que las que pueden lograrse sobre películas, por lo que son de interés, en el análisis de estructuras cristalinas, estudios de las microtensiones existentes en los metales deformados en frío, determinaciones del tamaño de grano a partir del ancho de las rayas y estudio de texturas. Los valores de espaciados e intensidades del difractograma, son tabulados para las especies cristalinas.

Puesto que los diagramas de polvo contienen muchas reflexiones y los valores de d y las intensidades I pueden cumplir un rango amplio, no es sorprendente que el diagrama de polvo sea una característica única para

cada sustancia en la misma forma que una huella digital lo es para un ser humano, por esta razón el estudio de los diagramas de difracción de fases o compuestos desconocidos ofrece un medio muy poderoso de identificación cualitativa.

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER

3.2.1 Introducción.

La espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura molecular. Las aplicaciones de tipo analítico convierten a esta técnica en una poderosa herramienta para los investigadores.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de ondas comprendidas entre 0.7 y 500 μm ó, número de onda, entre 14000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} (2.5 a 50 μm). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0.01 y 0.1 Å, y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de 10^{12} a 10^{14} Hz.

El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda o del número de ondas de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama un *espectro infrarrojo*. La región del espectro en que aparece una absorción de radiación se llama banda de absorción; la frecuencia o número de ondas del pico de máxima absorción, llamada frecuencia de la banda, así como la intensidad o porcentaje de absorción, son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente.

Para estudiar la intensidad de las líneas de un espectro IR hay que conocer dos cosas: la probabilidad de transición entre los niveles considerados, que depende de los momentos de transición, y la población relativa de dichos niveles, dada por la ley de distribución de Boltzmann.

3.2.2 MECANISMO DE ABSORCIÓN EN LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

3.2.2.1 Momento de Transición

En las moléculas poliatómicas, lo mismo que en las diatómicas, el mecanismo de absorción de radiación infrarroja tiene lugar mediante un dipolo eléctrico oscilante, por lo que sólo las vibraciones normales que den lugar a una variación del momento dipolar de la molécula, llamadas *vibraciones activas en infrarrojo*, absorben, por resonancia, toda o parte de la radiación infrarroja

incidente cuya frecuencia coincida con la de vibración. Por el contrario, las vibraciones normales que no producen un cambio del momento dipolar, llamadas *vibraciones inactivas* o *transiciones prohibidas en infrarrojo*, no pueden absorber radiación infrarroja.

Cada vibración normal, excepto las degeneradas, es independiente de las demás. Por ello todas las vibraciones normales activas pueden dar lugar a bandas de absorción en el espectro infrarrojo, cada una con su frecuencia adecuada. El conjunto de las frecuencias de las vibraciones normales recibe el nombre de *frecuencias fundamentales*, y sus respectivas bandas de absorción en el espectro infrarrojo se llaman *bandas fundamentales*.

Cuando se trata de radiación ultravioleta y visible, se pueden producir las transiciones electrónicas, no así en la radiación infrarroja la cual no es suficientemente energética, razón esta que la hace limitarse en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

3.2.2.2 Cambios en el momento Dipolar

Al absorber radiación infrarroja una molécula, puede experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación y vibración. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de carga

alrededor de una molécula tal como el cloruro de hidrógeno no es simétrica, ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por tanto, el cloruro de hidrógeno posee un momento dipolar significativo, y por ello se dice que es una molécula polar. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre ambos centros de carga. Dado que la molécula de cloruro de hidrógeno vibra, se produce una fluctuación regular del momento dipolar lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular; como consecuencia se absorbe la radiación. De manera análoga, la rotación de moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una fluctuación dipolar periódica que puede interactuar con la radiación.

Cuando se trata de especies homonucleares como el O_2 , N_2 , o Cl_2 , el momento dipolar no se altera durante la vibración o la rotación y, en consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo.

3.2.2.3 Reglas de Selección

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuánticos corresponden a la región del infrarrojo medio.

La energía para una transición del nivel de energía 1 al 2, o del nivel 2 al 3, debería coincidir con la de la transición del 0 al 1. La teoría cuántica demuestra que las únicas transiciones que pueden tener lugar son aquellas en las cuales en número cuántico vibracional cambie en una unidad; es decir, la denominada regla de selección establece que $\Delta v = \pm 1$. Dado que los niveles vibracionales están igualmente espaciados, para una vibración molecular determinada sólo tendría que observarse un pico de absorción.

3.2.2.4 Tipos de Vibraciones Moleculares

Los átomos no se encuentran fijos relativamente en una molécula, sino que fluctúan constantemente debido a un gran número de vibraciones. Para una molécula simple diatómica o triatómica es sencillo definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción, mientras que para las moléculas poliatómicas el análisis se hace difícil a causa del gran número de centros vibracionales y además a la ocurrencia de interacciones entre varios centros que deben tomarse en cuenta.

Existen dos tipos básicos de vibraciones:

- Las de tensión.
- Las de flexión.

Una vibración de tensión indica un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje entre los dos átomos.

Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y pueden ser de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo, y de torsión.

La Figura 3.2 presenta esquemáticamente los distintos tipos de vibraciones.

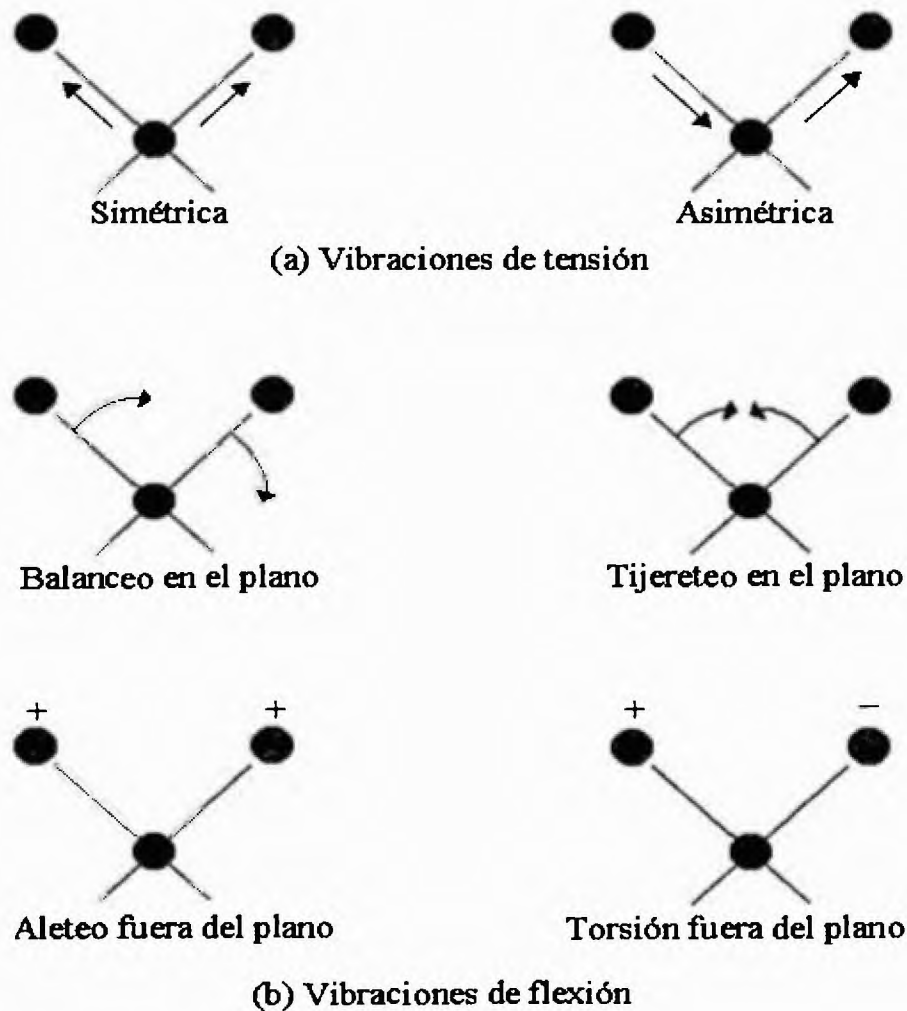


Figura 3.2 Tipos de vibraciones moleculares.

(Nota: + indica un movimiento del plano de la página al lector; el - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector).

3.2.3 Instrumentación.

Los espectrómetros IR convencionales son del tipo dispersivo y constan básicamente de una fuente de radiación, un monocromador (constituido por una red de difracción, que dispersa la radiación incidente en sus componentes espectrales, y un sistema de rendijas que selecciona la componente a cuya frecuencia se pretende medir) y un detector.

3.2.3.1 Espectrómetros Dispersivos

Los detectores utilizados en infrarrojo requieren que el sistema dispersivo sea del tipo llamado monocromados, esto es, que permitan seleccionar finos haces de radiación, de pequeño intervalo de frecuencia, que se hacen incidir sucesivamente sobre el detector.

La mayoría de los espectrógrafos de infrarrojo actuales utilizan como medio dispersivo dos o más redes de difracción, que se cambian entre sí automáticamente, con lo que se consigue mayor poder de resolución que con los prismas utilizados en los modelos antiguos.

3.2.3.2 Espectrómetros de Transformada de Fourier (FTIR)

En los últimos años los espectrómetros convencionales se están reemplazando por espectrómetros de transformada de Fourier (FTIR),

en los que el monocromador se ha sustituido por un interferómetro de Michelson, que presenta las siguientes ventajas:

1. La información procedente de todas las frecuencias del espectro se registra simultáneamente, lo que reduce considerablemente el tiempo de adquisición de datos.
2. La intensidad del haz no está limitada por las rendijas del monocromador.
3. Las frecuencias del espectro se miden con mayor precisión.

- **El Interferómetro de Michelson.**

El dispositivo usado para modular la radiación óptica, es un interferómetro de diseño similar al primero que describió Michelson, a finales del siglo XIX. Este es un dispositivo que divide un haz de radiación en dos haces de casi igual potencia y, a continuación, los recombina de tal forma que las variaciones de intensidad del haz recombinado pueden medirse en función de las diferencias de longitud de las trayectorias de las dos mitades.

El haz de radiación de la fuente se colima e incide en un divisor de haz, el cual transmite alrededor de la mitad de la radiación y refleja la otra mitad. Los haces gemelos resultantes se reflejan en espejos, uno de los cuales es fijo y el otro móvil. Para fines analíticos sólo se emplean las dos mitades que atraviesan la muestra hacia el detector, aunque las otras dos mitades también contienen la misma información acerca de la fuente.

El movimiento horizontal del espejo móvil hará fluctuar de manera predecible la potencia de la radiación que llega al detector. Cuando los dos espejos equidistan del divisor, las dos partes del haz recombinado estarán totalmente en fase y la potencia será máxima. Para una fuente monocromática, el movimiento en cualquier dirección del espejo móvil, en una distancia exactamente igual a un cuarto de la longitud de onda cambiará la longitud de la trayectoria del correspondiente haz reflejado en una mitad de la longitud de onda (un cuarto de longitud de onda en cada dirección).

La diferencia $2(M-F)$ de los caminos de los dos haces se denomina *retardo* δ . Una gráfica de la potencia de salida del detector frente a δ se denomina *interferograma*; para la radiación monocromática, el interferograma toma la forma de una curva coseno, en vez de seno porque la potencia siempre es máxima cuando δ es cero y los dos caminos son idénticos.

La radiación que llega del detector después de pasar por un interferómetro Michelson, suele ser de frecuencia mucho menor que la de la fuente.

3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

3.3.1 Generalidades.

En 1958, cuando estudiaba la absorción de fotones γ en el ^{119}Ir en función de la temperatura, R.L. Mössbauer [Gütlich et al. (1978)] encontró que la absorción resonante aumentaba al enfriar la fuente y el absorbente. Bajo las

condiciones específicas del experimento citado se producía absorción resonante sin pérdida de energía. Dicho descubrimiento le valió a su descubridor el premio Nobel de Física en 1961.

El efecto Mössbauer es conocido alternativamente como absorción (o emisión) nuclear resonante libre de retroceso. El efecto representa una sonda nuclear para explorar la estructura de la materia a la escala del átomo. Está pues basado en las propiedades nucleares que dependen de la disposición de los electrones alrededor del núcleo.

Este efecto consiste en la emisión y absorción de fotones γ (gamma) sin pérdida energética por retroceso nuclear o por excitación fonónica. La minimización del retroceso nuclear y de la excitación fonónica necesarios para la detección del efecto Mössbauer, así como la influencia que ejercen sobre éste determinados factores, entre los que destacan la vida media del estado excitado, la masa nuclear y a abundancia isotópica natural, explican que el citado efecto sólo se observe en sólidos y para transiciones de energía en el rango $E_\gamma < 130$ KeV, y que se encuentre restringido a un número limitado de casos (una centena de transiciones nucleares, correspondientes a 90 isótopos de tan sólo 45 elementos químicos). En la transición de 14,4 KeV del ^{57}Fe la viabilidad del efecto Mössbauer es muy alta. Por ello y por la importancia tecnológica del hierro, en un alto porcentaje de los trabajos de espectroscopía Mössbauer, se estudian compuestos o materiales férreos.

Como la anchura de línea experimental de la radiación Mössbauer es muy pequeña (9.2×10^{-9} eV, en ^{57}Fe), la absorción resonante se destruye por los

cambios en la energía de los niveles nucleares originados por las interacciones del núcleo con su entorno. En espectroscopía Mössbauer, para restablecer la resonancia, la energía de la radiación γ se modula por efecto Doppler; esto es, moviendo la fuente Mössbauer (fuente radiactiva) respecto del absorbente. Por esta razón, los espectros Mössbauer vienen dados por registros de intensidad de radiación (número de cuentas) frente a velocidad Doppler ($1\text{mm/s} = 4.8 \times 10^{-8} \text{ eV}$ para ^{57}Fe). Consecuentemente, un espectro Mössbauer permite la cuantificación de las interacciones hiperfinas. En líneas generales, está espectroscopía suministra información sobre el estado de oxidación, distribución de los átomos en los diferentes sitios de la red y su correspondiente entorno (coordinación, simetría, etc.), y algunas propiedades relacionadas con las interacciones magnéticas (temperatura de ordenamiento magnético, superparamagnetismo, magnetismo en superficie, etc.). Cada especie química da lugar a un espectro Mössbauer característico y el espectro de una mezcla es igual a la suma de los espectros individuales de las especies presentes en la misma. En primera aproximación, la contribución espectral de cada especie es proporcional a su concentración relativa en la muestra. El cálculo de estas concentraciones implica la deconvolución del espectro.

Las partes principales de un espectrómetro Mössbauer son: una fuente Mössbauer acoplada a un transductor de velocidad y un sistema de detección y registro de radiación γ , sincronizado con el movimiento de la fuente. El problema básico es el control preciso del movimiento de la fuente en sincronía con el conteo radiactivo, problema instrumental de fácil solución en la actualidad.

3.3.2 Interacciones Hiperfinas.

Las interacciones de tipo eléctrico y/o magnético entre el núcleo y su entorno químico se conocen como interacciones hiperfinas. Las intensidades de estas interacciones son el producto de:

Parámetro nuclear x Parámetro electrónico.

Conociendo la parte nuclear del producto, se pueden deducir las propiedades de los electrones de la medición experimental de las interacciones.

El origen de las interacciones hiperfinas radica en el volumen finito del núcleo, pudiéndose usar el radio del núcleo como índice de su tamaño, expresándose muy simplemente en función de su número másico: $R \cong r_0 A^{1/3}$ fm, siendo r_0 casi constante para todos los núcleos y aproximadamente 10^{-13} cm. Este valor es, por tanto, una unidad de longitud nuclear conveniente y se llama *fermi (f)* [Cunningham, (1966)]. Según los casos se puede representar el núcleo como una esfera cargada (spin $I = 0$), un elipsoide de revolución cargado ($I > 1$) o un imán (spin $> 1/2$). Los electrones atómicos tienen interacciones específicas con cada propiedad nuclear. La espectroscopía Mössbauer permite cuantificar estas interacciones mediante la medida de tres parámetros hiperfinos, también denominados parámetros Mössbauer, estos son: el desplazamiento isomérico (IS ó δ), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ , ΔE_Q ó QS) y el campo magnético Hiperfino (H), que se muestran en la Figura 3.3 y se explican a continuación. La

interacción entre la carga nuclear y las cargas que rodean el núcleo viene descrita por el hamiltoniano H_E :

$$H_E = e \int \rho_n(r) V(r) d\tau$$

donde e es la carga del electrón, ρ_n la densidad de carga nuclear, $d\tau$ la diferencial del volumen y $V(r)$ el potencial electrostático producidos por las cargas externas al núcleo (principalmente las debidas a los electrones de la corteza, y, en menor grado, a las cargas de los átomos vecinos).

La expansión de Taylor de $V(r)$ permite obtener un desarrollo multipolar (monopolar, dipolar, cuadrupolar, etc.) de H_E . Las interacciones significativas son :

- a) la de tipo monopolar (H_{IS}) y
- b) la cuadrupolar (H_Q), luego, $H_E \cong H_{IS} + H_Q$,
- c) magnética dipolar (H_M).

En la Figura 3.3 se muestran las interacciones hiperfinas y el tipo de espectro Mössbauer resultante.

3.3.2.1 La interacción Monopolar H_{IS}

Es la interacción de Coulomb entre la carga nuclear, considerada no como carga puntual sino distribuida sobre un volumen finito, y el conjunto de cargas electrónicas (principalmente electrones "s") que penetran en el núcleo ($|\Phi(0)|^2$), su expresión es:

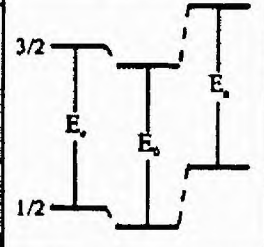
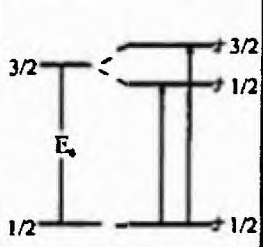
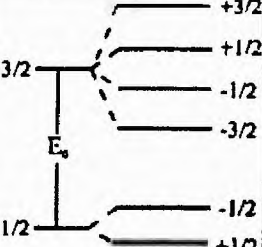
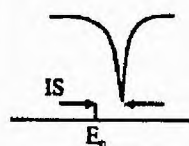
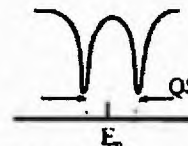
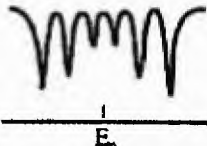
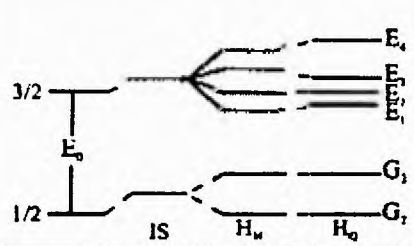
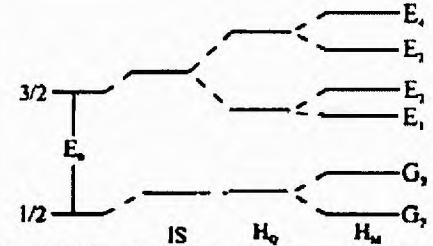
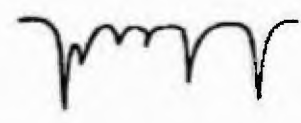
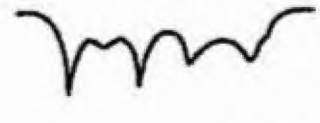
ORIGEN	ELECTROSTATICO		MAGNETICO
	(a) Desplazamiento isomérico	(b) Desdoblamiento cuadrupolar	(c) Desdoblamiento magnético
Magnitud Nuclear	(R^1)	Q	μ_n
Magnitud Atómica	$ \Phi(0) ^2$	$\eta=0$ GCE	H
Niveles de Energía y Transiciones			
Tipo de espectro Mössbauer			
ELECTROSTATICO + MAGNETICO			
	(d) IS, $H_a \ll H_m$	(e) IS, $H_m \gg H_a$	
			
			

Figura 3.3 Interacciones hiperfinas para el núcleo de ^{57}Fe . a) Desplazamiento isomérico, b) Desdoblamiento cuadrupolar, c) Desdoblamiento magnético, d) Interacción electrostática y magnética.

$$H_{IS} = (2\pi/3)Ze^2 \langle R^2 \rangle |\Phi(0)|_e^2$$

Donde Ze es la carga nuclear, $\langle R^2 \rangle$ el promedio del cuadrado del radio nuclear y $|\Phi(0)|^2$ la densidad electrónica en el núcleo. Al no depender H_{IS} del momento angular del núcleo, no produce desdoblamiento alguno en los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos (Figura 3.3a). La diferencia entre la energía de los fotones emitidos y la de los absorbidos se denomina desplazamiento isomérico IS, (δ) y su expresión es:

$$IS = \left(2\pi/3\right) Ze^2 \left\{ |\Phi(0)|_a^2 - |\Phi(0)|_c^2 \right\} (\langle R_c^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle)$$

donde $|\Phi(0)|_a^2$ y $|\Phi(0)|_c^2$ son las densidades electrónicas en los núcleos absorbente y emisor, respectivamente, y $\langle R_c^2 \rangle$ y $\langle R_g^2 \rangle$ los promedios del cuadrado del radio del núcleo en los estados excitado y fundamental, respectivamente. Cuando la diferencia ($R_c - R_g$) es positiva (caso del ^{119}Sn), un incremento en la densidad electrónica $|\Phi(0)|_a^2$ produce un aumento del valor IS; en cambio cuando esta diferencia es negativa, como en el ^{57}Fe , el incremento de la densidad electrónica disminuye el IS.

Los valores de $|\Phi(0)|_a^2$, que están determinados principalmente por la densidad de los electrones "s" en el núcleo, pueden verse afectados también por las densidades de carga de los electrones "p", "d", o "f" ("efecto de apantallamiento"). Por ejemplo, el paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} implica la adición de

un electrón 3d que apantalla el potencial nuclear de los electrones 3s disminuyendo $|\Phi(0)|_{3s}^2$, y, por tanto, en el ^{57}Fe , al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+} , disminuye $|\Phi(0)|_{3s}^2$ y, consecuentemente, aumenta el IS.

De las consideraciones anteriores se deduce que debido a la interacción descrita, el espectro Mössbauer se desplaza como un todo y que la medida de este desplazamiento, IS, proporciona información acerca del estado de oxidación y de la coordinación del átomo. Habitualmente, los IS se miden con referencia a un cero arbitrario correspondiente al IS de un compuesto determinado. En la espectroscopía Mössbauer con ^{57}Fe los IS suelen referirse al centro de simetría del espectro de α -Fe a temperatura ambiente.

3.3.2.2 La Interacción Cuadrupolar (H_Q)

Es la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico (EFG) producido cuando la distribución de cargas (electrones, iones, dipolos, etc.) alrededor del núcleo es asimétrica. El hamiltoniano que expresa esta interacción es:

$$H_Q = \left\{ e^2 q Q / 4I(2I - 1) \right\} \left[3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_x^2 + I_y^2) \right]$$

Donde $eq = |V_{zz}|$, siendo V_{zz} el EFG en la dirección z; Q es el momento cuadrupolar del núcleo; I es el espín nuclear; I_x , I_y e I_z son los operadores del espín nuclear, y η es el denominado parámetro de asimetría $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ donde los ejes x, y, z se han elegido de modo que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y

($0 \leq \eta \leq 1$). La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración $2I + 1$ de los niveles nucleares.

Para $I \leq 3/2$, los autovalores de H_Q se describen por la siguiente ecuación:

$$E_Q(m_I) = \left\{ \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right\} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^{2/3})^{1/2}$$

(siendo, $m_I = I, I-1, \dots, -I$).

En el ^{57}Fe el nivel fundamental, con $I_g = \frac{1}{2}$, no se desdobra y el excitado, con $I_e = \frac{3}{2}$, se desdobra en dos subniveles con $m_{3/2} = \pm \frac{3}{2}$ y $\pm \frac{1}{2}$, luego, las energías de perturbación son:

$$E_Q(\pm 3/2) = (e^2 q Q / 4) (1 + \eta^{2/3})^{1/2}$$

$$E_Q(\pm 1/2) = - (e^2 q Q / 4) (1 + \eta^{2/3})^{1/2}$$

Por ello, el espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de dos líneas, denominadas doblete cuadrupolar (Figura 3.3b), ambas, por lo general, de igual intensidad (cuando el factor f es anisotrópico la intensidad relativa de estas líneas puede ser diferente, este es el efecto Goldanskii-Karyagin) [Gütlich et al. (1978)]. La separación entre estas dos líneas recibe el nombre de desdoblamiento cuadrupolar QS (o ΔE_Q) y su expresión es:

$$QS = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = (e^2 q Q / 2) (1 + \eta^{2/3})^{1/2}$$

Existen dos contribuciones al EFG, esto es:

$$q = (1 - \gamma_\infty) q_{\text{red}} + (1-R)q_{\text{val}}$$

donde γ_∞ y R son los factores de Sternheimer. La primera contribución, q_{red} , es debida a las cargas exteriores al átomo y depende de la distribución geométrica de las cargas q que lo rodean, y la segunda, q_{val} , depende de la distribución asimétrica de los electrones de valencia. Esta última contribución puede variar significativamente con la temperatura, dado que para determinadas configuraciones electrónicas la población de los orbitales depende fuertemente de la temperatura. En el Fe^{3+} , cuya configuración $3d^5$ presenta simetría esférica, el término q_{val} es nulo y la contribución al EFG proviene únicamente de q_{red} . En cambio, en el Fe^{2+} , con configuración $3d^6$, existe una contribución importante de q_{val} . Si tanto la distribución de electrones de valencia como las de las cargas externas al núcleo tienen simetría cúbica, entonces q, o EFG, es nulo.

De lo anterior se deduce que el valor del QS proporciona información sobre: el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

3.3.2.3 Interacciones Magnéticas (H_M)

Los núcleos con momento magnético nuclear pueden interactuar con un campo magnético H. El hamiltoniano que describe esta interacción es:

$$H_M = -\mu \cdot H$$

(H incluye tanto el propio campo interno del sólido como otros campos externos al mismo).

Eligiendo como eje Z la dirección del campo magnético ($H = H_0 e_z$), la expresión anterior resulta:

$$H_M = -g_N \beta_N H_0 I_z$$

donde g_N es el factor nuclear de Landé y β_N el magnetón de Bohr. Los valores propios de esta interacción vienen descritos por:

$$E_M(m_I) = g_N \beta_N H_0 m_I$$

donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$

Como puede apreciarse, la interacción magnética rompe completamente la degeneración de los niveles nucleares de espín $I \neq 0$ y desdobla cada nivel en $2I+1$ subniveles igualmente espaciados, siendo $\Delta E_M = g_N \beta_N H_0$. Las transiciones permitidas entre estos subniveles están gobernadas por las reglas de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$ y $\Delta I = 1$, y sus intensidades están definidas por los correspondientes coeficientes de Clebsch-Gordan [Gütlich et al. (1975)].

En el ^{57}Fe , el nivel fundamental con $I_g = 1/2$ se desdobla en dos subniveles, y el nivel excitado con $I_e = 3/2$ en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones permitidas (es decir, aparecen seis líneas en el espectro Mössbauer correspondiente)(Figura 3.3c). Las líneas del sexteto presentan intensidades en la relación $3:x:1:1:x:3$, con $x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)$, donde θ es el ángulo entre la dirección de los fotones γ y el eje Z de cuantización. En una muestra policristalina orientada aleatoriamente la relación de intensidades es $3:2:1:1:2:3$.

Cuando la interacción cuadrupolar eléctrica y la dipolar magnética actúan simultáneamente, el análisis del espectro es más complicado (Figura 3.3d),

siendo difícil, en algunos casos, la evaluación del mismo. En el caso más simple, cuando H_0 es paralelo al eje Z del EFG y $\eta=0$, $QS=1/2 [(L_6 - L_5) - (L_2 - L_1)]$ y H_0 es proporcional a $(L_1 - L_6)$.

3.3.3.4 Superparamagnetismo o relajación Superparamagnética.

Como la energía magnética es, en general, proporcional al volumen de las partículas, para partículas muy pequeñas dicha energía puede ser del orden de la energía térmica (incluso para temperaturas inferiores a la temperatura ambiente) dando lugar a que el vector de magnetización de la partícula no este fijo a lo largo de una de las direcciones de fácil magnetización, sino que fluctúe entre dos de dichas direcciones (por ejemplo entre $\theta=0^\circ$ y $\theta=180^\circ$) con un tiempo de relajación τ_{sp} , existiendo un tamaño crítico por debajo del cual la temperatura de transición es menor que la de la misma sustancia con mayor tamaño de partícula. Este fenómeno se denomina relajación superparamagnética o superparamagnetismo [Gonser, et al. (1975)].

Mediante cálculos teóricos puede predecirse la dependencia de τ_{sp} con la temperatura T. En la práctica, se suele utilizar la siguiente relación:

$$\tau_{sp} = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$$

donde τ_0 es del orden de $10^{-10} - 10^{-12}$ s, $KV = \Delta E$ es la barrera de energía que separa dos direcciones de fácil magnetización y $k_B T$ es la energía térmica de la partícula.

El superparamagnetismo afecta de manera diferente al espectro Mössbauer correspondiente según sea el valor de τ_{sp} en relación con el "tiempo de medida" de esta espectroscopía, dado por el tiempo de la precesión de Larmor del núcleo τ_L (equivalente a la vida media del estado nuclear excitado, suele ser del orden de 10^{-7} a 10^{-9} s.), planteándose tres posibles situaciones:

- $\tau_{sp} \gg \tau_L$ (relajación muy lenta), el superparamagnetismo es poco significativo y se obtienen espectros Mössbauer magnéticos (sextetos para el ^{57}Fe).
- $\tau_{sp} \ll \tau_L$ (relajación rápida), el superparamagnetismo es significativo, los sextetos (o multipletes) colapsan en una línea, o dos en el caso que haya interacción cuadrupolar.
- $\tau_{sp} \approx \tau_L$ (relajación intermedia), se obtienen espectros complejos.

Un parámetro importante en el superparamagnetismo es la temperatura de bloqueo superparamagnético T_B , definida como la temperatura por debajo de la cual $\tau_{sp} > \tau_L$.

En la práctica, una muestra microcristalina suele presentar distribución de tamaños de partícula, y, por consiguiente, distribución de los tiempos de relajación e indefinición de la temperatura de bloqueo, coexistiendo en el espectro Mössbauer de la muestra durante un amplio intervalo de temperaturas la componente paramagnética y la componente magnética con líneas anchas. El estudio de la dependencia con la temperatura de la relación de áreas de

ambas componentes permite obtener información de la distribución del tamaño de partícula $n(V)$, o más precisamente, de la distribución de κV .

Una expresión aproximada para $n(V)$ es: $n(V) \propto (1/T) (dF_p/dT)$

donde F_p es la fracción superparamagnética que se puede obtener de la relación de áreas espectrales.

3.3.4 Modalidades de Trabajo.

En la espectroscopía Mössbauer se pueden utilizar básicamente dos modalidades o geometrías de trabajo: transmisión y reflexión.

1- Transmisión: Es el modo usual de funcionamiento en espectroscopía Mössbauer. Se detectan los fotones transmitidos a través de un absorbente delgado (muestra); es decir, sólo se registran los fotones que no han sido absorbidos por la muestra.

2- Reflexión: En esta modalidad se detecta la radiación (rayos γ , electrones de conversión Auger y rayos X fluorescentes) reemitida resonantemente por los átomos Mössbauer del absorbente. La espectroscopía Mössbauer de reflexión permite explorar la muestra a diferentes profundidades, es decir, obtener espectros correspondientes a un espesor determinado, según el poder de penetración de la radiación emergente seleccionada para su detección. Constituye, asimismo, un método de análisis no destructivo.

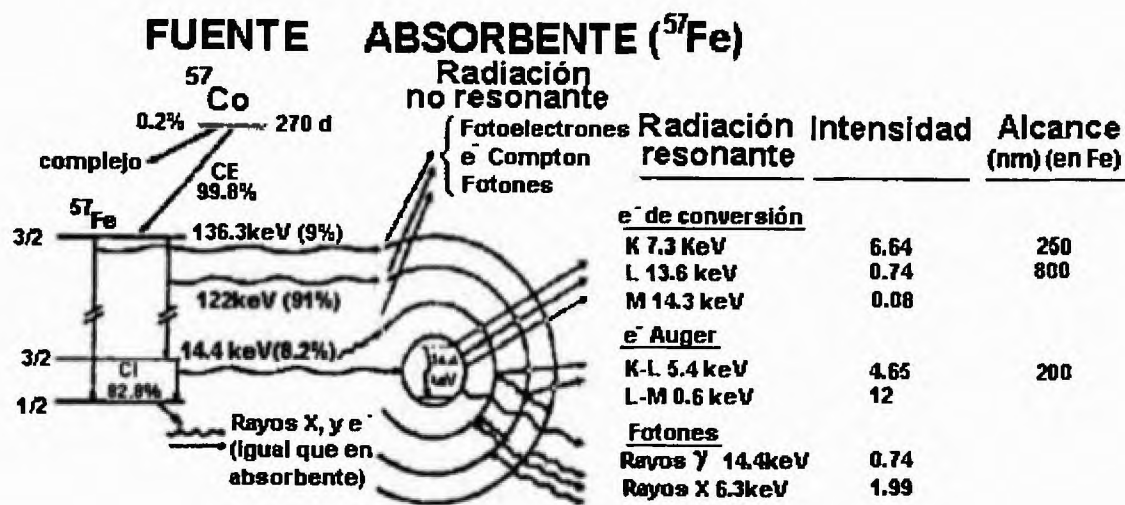


Figura 3.4 Radiaciones generadas en la deexcitación del nivel de 14.4 keV del núcleo de ⁵⁷Fe

El porcentaje de excitación por reemisión de fotones γ de 14.4 keV es sólo del 10% frente a un 90% de electrones de conversión (principalmente electrones de la capa K) emitidos resonantemente por Conversión Interna, según se aprecia en la figura 3.4. Como consecuencia del proceso de Conversión Interna se producen, además, rayos X (6.3 KeV, 7.1 keV) y electrones Auger, KLL y LMM principalmente. Cada una de las radiaciones mencionadas posee un determinado rango de alcance en el absorbente, propiedad que, como se ha citado, puede aprovecharse para explorar distintos espesores de muestra.

Cuando se detectan los rayos γ de 14.4 keV (" γ -scattering") o los rayos X de 6.3 keV ("X-scattering") se obtienen espectros de una capa superficial de espesor de 10 a 20 μm , cuyas propiedades son, en el caso de muestras

homogéneas, similares a las del volumen de la muestra. No obstante, una ventaja considerable es que para trabajar en la modalidad de reflexión no se necesita pulverizar la muestra para preparar el absorbente como ocurre usualmente en transmisión. El método basado en la detección de electrones de conversión y Auger, conocido con el acrónimo CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) es una espectroscopía de electrones que permite el estudio Mössbauer de superficies. El alcance de los electrones de conversión (principalmente de la capa K) y Auger permite el registro de espectros Mössbauer correspondientes a capas superficiales de entre 3 a 300 nm de espesor.

Cuando se detectan los electrones (de conversión y de Auger), sin análisis de su energía, la técnica se denomina ICEMS (integral- CEMS), o simplemente CEMS. Si la detección de los electrones se efectúa seleccionando la energía de los mismos, se puede establecer el intervalo de profundidad determinada. En este caso, la técnica -denominada DCEMS (Depth-selective CEMS)- es de uso muy limitado por la complejidad instrumental que implica el acoplamiento de un analizador de electrones al espectrómetro Mössbauer.

3.3.5 Espectrómetro Mössbauer.

El espectrómetro Mössbauer consta de las siguientes partes:

- Una fuente emisora de fotones.
- El absorbente (muestra).

- Un dispositivo de modulación de la energía de los fotones de la fuente, basado sobre el efecto Doppler.
 - Un detector y su equipo electrónico.
 - Equipos crioscópicos para enfriar el absorbente (a veces también la fuente).
- fuente).

En la Figura 3.5 mostramos un esquema general correspondiente al modo de operación de un espectrómetro Mössbauer.

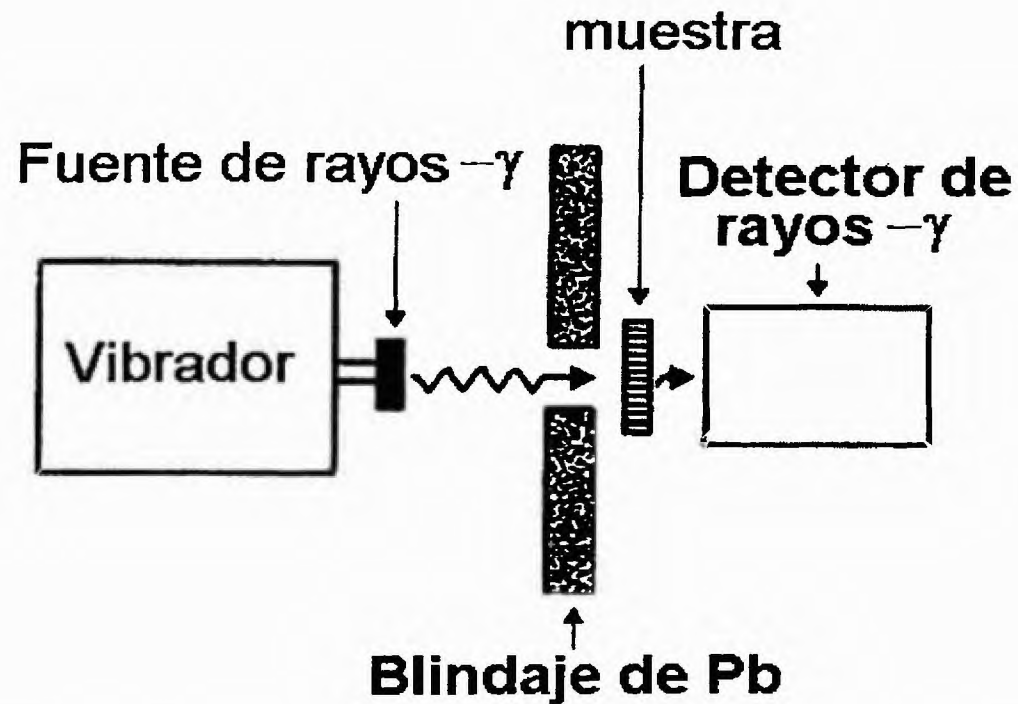


Figura 3.5 Arreglo experimental esquemático de un espectrómetro Mössbauer en la modalidad de transmisión

La fuente, el absorbente y el detector se alinean para conseguir la máxima eficacia en la detección de la radiación y para evitar efectos geométricos, como la "deriva" de la línea base, por ejemplo, que deterioran el espectro. La distancia de la muestra al detector debe ser de, al menos, cinco veces el valor del diámetro de la muestra para evitar el ensanchamiento y deformación de las líneas, así como el desplazamiento de las líneas situadas en los extremos del espectro hacia posiciones de velocidad de mayor valor absoluto. La distancia necesaria en cada caso para obtener la óptima adquisición de datos en el menor tiempo posible viene determinada, obviamente, por la actividad de la fuente y las características del absorbente (diámetro, espesor, concentración del elemento Mössbauer y de elementos de alto Z, etc.)

3.3.5.1 Fuente de radiación

La fuente contiene el precursor radiactivo del isótopo Mössbauer incorporado en una matriz adecuada. El precursor debe de estar en una sola fase y en simetría cúbica con el objeto de obtener una línea de emisión con una lorentziana lo más estrecha posible.

El precursor del ^{57}Fe es el ^{57}Co . Este último se desintegra por captura K a ^{57}Fe con un periodo de semidesintegración de 270 días, según el esquema de desintegración de la Figura 3.4. La anchura natural de línea ($\Gamma_0 = 4.67 \times 10^{-9}$ eV) de la transición de 14.4 keV, es suficiente para resolver las

interacciones hiperfinas. El ^{57}Co se incorpora en una matriz (Rh, Pd, Pt, Cr, Cu, etc.) para constituir la fuente Mössbauer.

3.3.5.2 Absorbente (muestra)

El absorbente debe contener el mismo isótopo en estado fundamental que el que produce la fuente en estado excitado y en concentración suficiente para la obtención del espectro Mössbauer. Para el ^{57}Fe , cuya abundancia isotópica natural es 2.17%, es posible bajo condiciones muy favorables (matriz de bajo Z), obtener espectros de compuestos y materiales de Fe natural con 0.1% en peso de Fe.

Para trabajar en la modalidad de transmisión es necesario preparar absorbentes delgados (5 a 10 mg/cm^2 de Fe natural). Para ello la muestra reducida a polvo puede colocarse en un portamuestras adecuado, construido en PVC o en otro material de bajo Z, o mezclarse con una resina epóxica o azúcar para formar una pastilla o, cuando se trabaja a bajas temperaturas, fijarse con grasa (o barniz conductor) entre dos hojas de papel de aluminio para conseguir que el absorbente esté a la misma temperatura que el "dedo frío" del criostato.

3.3.5.3 Transductor de velocidades

El transductor, o vibrador, es un dispositivo electro-mecánico, capaz de realizar movimientos predeterminados repetitivos impuestos por un generador de

ondas, que, además sincroniza el movimiento de la fuente con la adquisición de datos del analizador multicanal (MCA). Como se ha dicho, el transductor debe comunicar una velocidad a la fuente para modificar por efecto Doppler la energía de la radiación emitida por la misma.

La modulación del movimiento puede realizarse de tres formas diferentes de modo que la función de la velocidad frente al tiempo corresponda a los siguientes factores: velocidad constante, onda triangular simétrica o en diente de sierra (aceleración constante), onda sinusoidal.

3.3.5.4 Detector

Como es sabido, la radiación se detecta y cuantifica traduciendo la medida a pulsos de corriente que, posteriormente, pueden ser convenientemente amplificados y tratados. Los detectores de fotones γ empleados habitualmente son:

- a.) Detectores de centelleo, con cristal de NaI(Tl) de unos pocos mm de espesor para fotones de 50 a 100 keV, y de plástico para fotones de energía menor. La eficiencia de estos detectores es alta.
- b.) Semiconductor (Ge(Si), por ejemplo) que, aunque proporcionan una excelente resolución, no se usan comúnmente en espectroscopía Mössbauer por su alto costo, (tanto de venta como de mantenimiento)
- c.) Contadores proporcionales, con Xe, Kr o Ar como gas de conteo y metano o dióxido de carbono como gas de extinción. Estos contadores

son muy adecuados para fotones de $E < 40 \text{ keV}$ por lo que se usan ampliamente en las MBS del ^{57}Fe y de ^{119}Sn .

3.4 PLANTAS SELECCIONADAS.

En nuestro estudio hemos elegido trabajar con dos plantas de la familia cactáceas, dos leguminosas y dos árboles maderables. No tan sólo por la facilidad de encontrar las mismas en nuestro territorio sino también porque se ha reportado [Prato et al. (1995)] el uso que han dado algunos campesinos de Suramérica, que les resultan como protectoras contra la corrosión al aplicarlas a sus herramientas en forma rudimentaria y prácticamente empírica.

El Cuadro I, contiene una breve descripción de las plantas seleccionadas. Las muestras de Tuna y Pitahaya fueron recolectadas en la Provincia de Herrera, en los alrededores de Sarigua. Una cantidad aproximadamente de 30 kg de plantas completas, incluyendo tallos, y raíces se recolectaron (también las flores en el caso de la Tuna). La muestra de Herrero se recolectó en la región de Parita. Este es un árbol que mide aproximadamente de 5 a 7 m de altura, y de este espécimen sólo utilizamos la corteza o cáscara del tronco o tallo por su abundante resina, también una cantidad aproximada de 30 kg. Del Palo de Agallo sólo utilizamos sus semillas.

Los árboles maderables, Cedro Espino y Acacia, recolectados en Panamá Oeste, fueron procesados cuidadosamente hasta aserrines para ser tratados en nuestra investigación.

Código	Planta	Nombre popular	Sección	Tipo de extracción
OE	<i>Opuntia elatior</i> mill.	Tuna	parte aérea	acuosa
AP	<i>Acanthocereus pentagonus</i> (L.) Britton	Pitahaya	parte aérea	acuosa
MT	<i>Mimosa tenuiflora</i>	Herrero	corteza	acuosa
CC	<i>Caesalpinia coriaria</i> (Jacq.) Willd.	Palo de Agallo	semillas	etanólica
BQ	<i>Bumbacopsis quinata</i> (Jacq.) Dugand	Cedro Espino	aserrín	acuosa
AM	<i>Acacia mangium</i> Willd.	Acacia	aserrín	acuosa

Cuadro I. Plantas seleccionadas para este estudio

De cada una de estas muestras se conservó una completa, es decir, raíz, tallo y flores de tal forma que sirvieran para su clasificación taxonómica en el herbario de la escuela de Biología de nuestra Universidad.

3.4.1 Procedimiento para la Obtención de Extractos Acuosa.

La obtención de los extractos acuosa de las plantas seleccionadas se realizó de la siguiente forma:

Los materiales vegetales secos, en trozos o aserrín, se mezclaron con agua en una relación de 1:1 (en el caso de los aserrines de 3:1) en una licuadora industrial de alta capacidad. Previamente se separaron las espinas de la *Opuntia elatior* mill. y *Acanthocereus pentagonus* (L.) Britton. La mezcla

resultante fue agitada por 24 horas en baño María a una temperatura de 50°C y seguidamente fue enfriada.

La solución sobrenadante se separa por filtración sencilla, utilizando un paño de tela mantasucia. Se repiten extracciones adicionales, hasta que el filtrado sea incoloro y cada filtrado será adicionado al primero, con el propósito de reconcentrar el mismo. El extracto acuoso así obtenido se congela por debajo de 0°C aproximadamente en 48 horas, tiempo después del cual vuelve a llevarse a temperatura ambiente y este último extracto se evapora a sequedad (liofilizado o calentamiento leve al vacío).

3.4.2 Preparación de los Óxidos y Oxihidróxidos de Hierro.

El Fe^{2+} producido durante la corrosión atmosférica, se oxida a Fe^{3+} formando óxidos, oxihidróxidos y "materia amorfa", productos que, genéricamente, reciben el nombre de "herrumbre". La herrumbre cubre progresivamente la superficie metálica, y dependiendo de su naturaleza, morfología o proporción relativa de sus componentes, ejercerá una influencia más o menos decisiva en el desarrollo y evolución del proceso corrosivo [Stratmann (1990)].

Además de describir brevemente algunas características de los principales productos que constituyen las herrumbres, seguidamente explicaremos el método que utilizamos en su preparación en nuestro laboratorio.

La preparación la efectuamos, según métodos de la literatura [Schwertmann et al. (1991)]. Los óxidos y oxihidróxidos: lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH), goetita en nanopartículas (SPM α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH), maghemita (γ -Fe₂O₃) obtenidos fueron secados y almacenados debidamente hasta su utilización.

Lepidocrocita (γ -FeOOH)

Termodinámicamente es menos estable que la goethita y ambos son los constituyentes mayoritarios de la herrumbre, siendo su proporción relativa función del tiempo de exposición y de la naturaleza del medio. Su estructura es ortorrómbica. Los oxígenos tienen una configuración fcc y el Fe³⁺ ocupa sitios octaédricos [Singh et al. (1985)].

En la preparación de la lepidocrocita el arreglo experimental consiste de un vaso químico 600 ml equipado con un agitador, un electrodo de pH, un dispensador de gas, y una bureta (conteniendo NaOH 1M) con un saliente sobre la solución. La bureta debe estar conectada en una unidad de pH a través de una válvula magnética. El supridor de gas debe ser conducido a través de poros localizados cerca del fondo del vaso cerca del agitador para asegurar una distribución uniforme del gas.

Se añade 300 ml de H₂O destilada al vaso químico y disuelva 11.93 g de cristales no oxidados de FeCl₂•4H₂O (\approx 60 mmol Fe) agitando. Si los cristales tienen un tono ocre, se filtra la solución para remover cualquier precipitado de Akaganeita. Se ajusta el pH de la solución ácida a pH 6.7-6.9 con NaOH. Se

abre el supridor de aire y se ajusta la tasa de flujo a 100-300 ml/min durante la oxidación, el color de la suspensión cambia de verde azul oscuro a gris y finalmente a naranja. Los protones producidos durante la oxidación, hidrólisis de Fe^{2+} son constantemente neutralizados por el NaOH añadido de la bureta. Después del consumo de aproximadamente 120 ml NaOH, la oxidación es completa y el pH permanece constante, sin posterior adición de álcali. La reacción entera toma 1-3 horas. Se centrifuga, lava y seca el producto. Este método produce aproximadamente 6 g.

Akaganeita (β - FeOOH)

Se forma solamente en presencia de haluros [Murad et al. (1987)], y es, por lo tanto un producto típico de las "herrumbres marinas". Su estructura es tetragonal, del mismo tipo del α - MnO_2 .

El espectro Mössbauer muestra tres dobletes a 293 K y tres sextetos en el estado magnéticamente ordenado a 78 K. Para su preparación podemos mencionar dos métodos:

- Preparación por hidrólisis ácida de soluciones de FeCl_3 . Este es el procedimiento utilizado en nuestra investigación.

Método 1: Se disuelven 53.8 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 litro de agua bi-distilada (por ejemplo 0.1 M). Mantenga la disolución encerrada en un matraz de vidrio o de polietileno de 3 litro a 40°C por 8 días. Durante este período la solución dorada clara se convierte en un precipitado amarillo compacto. El pH

cae de 1.7 a 1.2 aproximadamente. El método puede producir 5 g de Akaganeita ($\approx 27\%$ rendimiento).

- Preparación por Hidrólisis del FeCl_3 parcialmente neutralizada.

Método 2: Se disuelven 26.9 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua bidestilada (solución 1M) y parcialmente neutralizada por adición de 75 ml de solución de NaOH 1M. Se forma un precipitado chocolate temporal, pero se redisuelve por agitación para dar una completa solución en reposo a temperatura ambiente por 50 horas (para formar núcleos), seguidamente se añade 20 ml de NaOH 10 M y se calienta la suspensión resultante a 70°C en un matraz de polietileno, por 8 días. Enjuague y seque el precipitado chocolatoso (negruzco).

El método produce 6 g de Akaganeita (cristales parecidos a barras), cerca de un 70% rendimiento.

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Al igual que las espinelas (maghemita y magnetita), pueden ser componentes de "herrumbres muy viejas". La hematita tiene una estructura hcp y es el óxido de hierro más estable. Resulta de gran importancia en el ámbito comercial, donde puede usarse como tintura [Graham et al. (1976)]. Para su preparación se reportan los siguientes métodos:

Método 1:

Caliente 2 litros de HNO_3 0.002 M en un matraz Duran a 98°C en un horno. Una vez que ha sido alcanzada esta temperatura, retire el recipiente del horno y

añada 16,6 g de cristales de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.002 M de Fe) sin hidrolizar, con agitación vigorosa. Tape el matraz Duran, regrese la solución al interior del horno inmediatamente y mantenga por 7 días a 98°C. Se centrifuga el sedimento rojo claro, se lava y seca.

Método 2:

Caliente 500 ml de solución 0.2 M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (sin adición de ácido) a 98°C por 7 días y luego proceda como en el método #1.

Método 3:

A 2L de HCl 0.001 ó 0.002 M, adicione 10.81 g frescos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para dar una solución 0.02 M en Fe. Se mantiene esta solución en un recipiente cerrado por 10 días.

Método 4:

La preparación de la hematita empleada en nuestra investigación la realizamos con el siguiente procedimiento.

Disuelva 40 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua bidestilada precalentada a 90°C, precipite la ferrihidrita con 300 ml de KOH 1M precalentado a 90°C. Añada 50 ml de NaHCO_3 1M precalentando a 90 °C al precipitado voluminoso de color chocolate, y mantenga la suspensión (pH = 8 a 9) en un matraz de polietileno a 90°C por 48 horas.

Método 5:

Disuelva 40 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua bidestilada, añada 300 ml de KOH 1M, prepare el volumen a 1 litro y añada 180 mg de ácido oxálico disuelto en agua (por ejemplo 0.002 M de ácido oxálico). En necesario ajustar

el pH a 6.5 con HNO_3 o KOH y calentarlo a 90°C durante 36 horas [Fisher et al. (1975)].

Durante la transformación el pH podría bajar, y para evitar esto, el sistema puede amortiguarse a pH 6.5 con 30 ml de amortiguador de imidazol 4.4 M.

Goetita en nanopartículas (spm $\alpha\text{-FeOOH}$)

Es uno de los oxihidróxidos más comunes y se encuentra en las herrumbres habitualmente en forma de cristales aciculares, con tamaños de partícula comprendido entre 4 nm y 20 nm, aproximadamente [Leidheiser et al. (1982)]. Las herrumbres “viejas” exhiben por lo general mayor tamaño de partícula. Su estructura es ortorrómbica. Los oxígenos tienen una configuración hcp y el Fe^{3+} ocupa sitios octaédricos.

Experimentalmente, la Goetita se puede preparar de las siguientes formas:

Goetita: a partir de Fe (III)

A partir de soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 M, que denominaremos (A), recién preparada por disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ no hidrolizado, en agua bidestilada, y una solución de KOH 5M, que denominaremos (B).

Coloque 100 ml de solución A en un frasco de polietileno de 2 litro y añada rápidamente y con agitación, 180 ml de solución B. Un precipitado color ladrillo (rojo-chocolate) de ferrihidrita se forma de una vez. Inmediatamente diluya la suspensión a 2 litro con agua bidestilada y mantenga en un frasco de polietileno cerrado a 70°C por 60 horas. Durante este período, la voluminosa suspensión

ladrillo de ferrihidrita es convertida a un precipitado compacto chocolate-amarillo de goetita. Este método produce 9 g de goetita.

Goetita: a partir de Fe (II)

Procedimiento: Disuelva 9.9 g de cristales inoxidados de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ó 13.9 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de H_2O destilada a través de la cual ha sido burbujeado N_2 por 30 minutos antes de manipularla para remover el oxígeno disuelto. La solución podría mantenerse en una botella de 2 litro. Adicione 110 ml de NaHCO_3 1M y reemplace la purga de N_2 por aire con una velocidad de flujo de 30 a 40 ml/min. Agítese constantemente. La oxidación es completa en un tiempo de 48 horas durante el cual el color de la suspensión cambia de verde azulado a ocre (\approx chocolate). El pH a 7 es controlado durante la oxidación por el amortiguador NaHCO_3 .

Descripción del Producto: Se produce 5-6 g de goetita con baja cristalinidad.

Comentario: La presencia de carbonato suprime la formación de lepidocrocita. Para este propósito, se requiere una razón molar de 1.5 a 2 de $(\text{HCO}_3^- / \text{Fe}^{2+})$. Una coloración naranja es indicativa de la presencia de lepidocrocita, que puede manifestarse por el bajo nivel de carbonato existente. Si la velocidad de oxidación es substancialmente más grande que el indicado arriba, se podría formar alguna lepidocrocita.

3.5 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD.

Se realizan ensayos colocando 10 mg de muestras de extractos y de productos de reacción extracto-óxido de hierro en 3.0 mililitros de agua destilada y se calientan a ebullición. Se centrifuga y se decanta en caliente. El decantado, que algunas veces toma color, es evaporado a sequedad a masa constante y pesado posteriormente. La fracción remanente también es secada a masa constante y se anota su peso.

3.6 DETALLES EXPERIMENTALES EN LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

A todos los materiales férricos sin tratamiento se les hizo espectros Mössbauer como técnica analítica fundamental para hacer la comparación posterior al tratamiento entre los extractos acuosos de las plantas seleccionadas y el hierro metálico, sales de hierro y algunos óxidos de hierro.

Una vez obtenidos dichos espectros, seleccionamos aquellos resultados que nos indicaban alguna diferencia de los originales para hacerles espectros infrarrojo y difracción de rayos-X, DRX. La caracterización de las muestras seleccionadas para DRX la realizamos en el Laboratorio de Química del Instituto de Recursos Minerales.

Para caracterizar los productos de reacción por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier se usaron 300 mg de KBr y de 1 a 2 mg del

precipitado. Los espectros fueron registrados de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} usando un espectrómetro Perkin Elmer modelo 1000, con una resolución de 4 cm^{-1} existente en el Laboratorio de Química de la Policía Técnica Judicial, y en el Laboratorio de Química de la Universidad Tecnológica de Panamá.

Los espectros Mössbauer de los precipitados fueron registrados a temperatura ambiente usando un espectrómetro de aceleración constante y con fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ de 6.25 mCi de actividad. Aplicamos el programa, NORMOS 1988, que hace uso de una combinación con procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados que supone líneas de forma lorentziana, y una distribución de campos hiperfinos y/o desdoblamientos cuadrupolares. El ajuste se hace restringiendo los sextetos de la distribución al mismo valor de desplazamiento isomérico y una anchura de línea de 0.30 mm/s .

SECCIÓN 4
RESULTADOS

RESULTADOS

La identificación taxonómica de las plantas usadas en nuestros estudios se presentó en el cuadro 3.1. Algunas de ellas pertenecen a nuestros bosques primarios, otras son especies exóticas que se introdujeron al país desde hace mucho tiempo, pero que se han adaptado muy bien al clima (o microclimas) panameño, y hoy día crecen silvestre en distintos lugares.

Es de interés resaltar que en algunas de estas especies se ha reportado un alto contenido tánico. Tal es el caso del Palo de Agallo [Céspedes et al. 1992]), del cual se reporta un 36.8 % de taninos referido a base húmeda en el fruto, mientras otros estudios reportan la totalidad del extracto etanólico de las semillas como Ácido Tánico [Barrios, 1996]. En la figura 4.1 se compara un espectro IR de una muestra de extracto etanólico de semilla de Palo de Agallo con una de Ácido Tánico comercial ($C_{76}H_{52}O_{46}$, M.W. 1701.18 g/mol). De la corteza del Herrero se han aislado [Napralert (SM), (1998)] esteroides (3-0- β -D-glucósido campesterol, ducosterol y el 3-0- β -D estigmasterol), triterpenos (mimonósido A, mimonósido B y mimonósido C) y alcaloides indólicos (5-hidroxitriptamina y N-N-dimetil triptamina). Los extractos acuosos de la corteza del Herrero producen una intensa coloración azul en su reacción con sales de hierro, por lo que se presume una composición rica en taninos pirogálicos. Ni la Tuna ni la Pitahaya, por su parte, mostraron indicios claros de presencia de

componentes tánicos. El oscurecimiento de la coloración verde que se obtienen en la reacción con Fe^{3+}

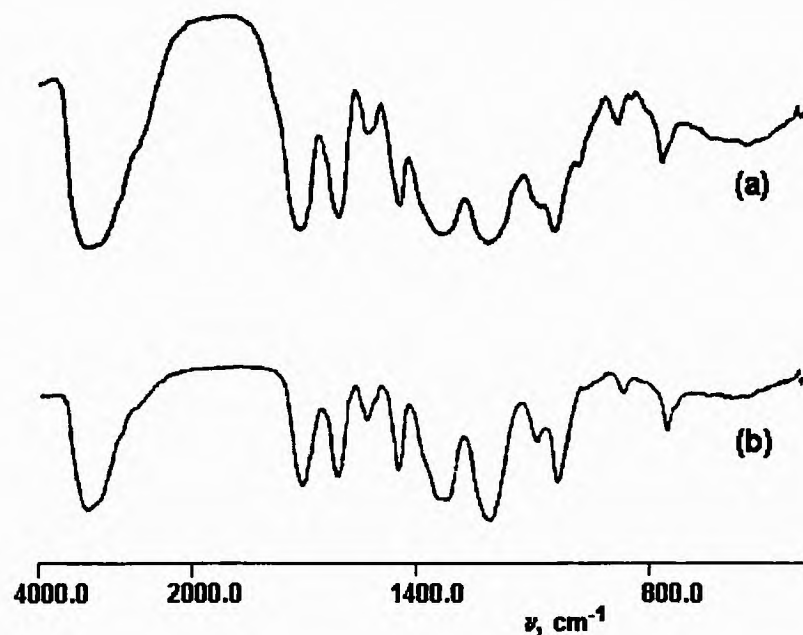


Figura 4.1 Espectro IR de (a) una muestra de extracto etanólico de semilla de Palo de Agallo con (b) una de Ácido Tánico comercial

sugiere la presencia de taninos condensados. En la Tuna se han reportado [Napralert (SM), (1998)] la presencia del flavonoide narcisina y la lactona opuntiol. Se supone la presencia de componentes con grupos funcionales capaces de reaccionar con el hierro en disolución. La Acacia posee altos porcentajes de materiales tánicos en su corteza (30 a 40 % referida a base húmeda) y frutos [Céspedes et al. 1992)]. Es de esperar que el Cedro, como otras especies de árboles maderables, también tenga cantidades importantes de material tánico.

4.1 REACCIONES DE SUSTANCIAS FÉRREAS CON LOS EXTRACTOS ACUOSOS DE LAS PLANTAS.

En muchas de las reacciones se formaron abundantes precipitados. En la tabla 4.1 se presenta el rendimiento de la reacción entre el hierro metálico y los distintos extractos acuosos y la cantidad remanente en disolución. La mayor parte del hierro que reacciona precipita en forma de complejos (c.a. 80-95 %), tal como se comprueba más adelante, aunque también existe probabilidad de intensa precipitación de algunos componentes (taninos u otros) de los extractos.

Tabla 4.1 Resultados experimentales de la reacción entre el hierro metálico y los diversos extractos acuosos de las plantas seleccionadas

Extracto	ΔpH	Rendimiento (g/g de Fe)	Hierro disuelto (mg/g de Fe)
OE	4.3-7.5	9.66	0.7
AP	4.6-7.7	9.94	4.0
MT	4.0-3.2	8.68	8.9
CC	4.5-4.5	3.38	7.2
AT	3.7-2.7	7.81	18.0
BQ	9.7-9.0	4.13	8.2
AM	7.1-7.0	5.41	10.7

La variación de los valores de pH, que se muestra en la tabla 4.1, puede proporcionar información valiosa sobre los procesos que allí ocurren. La reacción entre soluciones de $\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y los extractos acuosos ocurre con

una ligera disminución del pH (incremento en la concentración de H^+). En cambio, al usar $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ no hay prácticamente variaciones de pH. Se observa que las soluciones de Tuna, Pitahaya, Herrero, Palo de Agallo y Ácido Tánico son inicialmente ácidas, y varían en el curso de la reacción. Las cactáceas incrementan significativamente los valores de pH, en tanto que en el caso del Herrero, palo de Agallo y el Ácido Tánico se observa una ligera disminución. En las reacciones con Cedro se obtienen una muy ligera disminución, aunque llama la atención los valores francamente alcalinos. Con Acacia no se observan, o bien hay pequeños aumentos en los valores de pH, los que son neutros o ligeramente ácidos.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR).

La caracterización de las muestras de interés en nuestro estudio incluyó los espectros infrarrojos de los distintos extractos, que se muestran en la figura 4.2. Es importante anotar que las bandas características de estas sustancias o mezclas se usaron, junto con información de la literatura, en la identificación de componentes en las muestras estudiadas. No obstante, en la mayoría de los casos, los datos FT-IR no fueron suficientes para una identificación confiable.

Para muestras de Tuna y Pitahaya se obtuvieron bandas de absorción muy anchas entre 3700 y 2700 cm^{-1} , y otras cuatro centradas aproximadamente a 1600 , 1400 , 1100 y 700 cm^{-1} . La primera banda de absorción de mayor energía

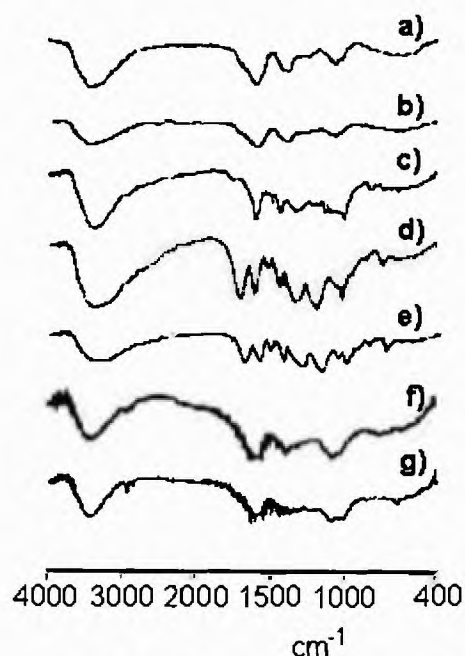


Figura 4.2 Espectros FT-IR de los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Herreró, (d) Palo de Agallo, (e) Ácido Tánico, (f) Cedro y (g) Acacia.

se puede atribuir a la presencia de grupos hidroxilo, con importantes contribuciones de agua. El Herreró y el Palo de Agallo tienen espectros mucho mejor definidos. En ellos se observa la banda de absorción debida a los hidroxilos fenólicos. El Herreró muestra picos a 1694, 1613, 1500, 1452, 1331, 1153, 1016 y 800 cm^{-1} ; en tanto que el Palo de Agallo tiene absorciones IR a 1694, 1605, 1516, 1445, 1323, 1194, 1016, 839 y 734 cm^{-1} .

Los extractos de Cedro y Acacia mostraron espectros de FT-IR con muy pobre resolución y bandas de absorción muy anchas a 1600, 1400 y 1050 cm^{-1} , además de la atribuible a grupos hidroxilos o agua. Los picos a 1694 cm^{-1} denotan la presencia de grupos carbonilos. Las absorciones entre 1620 y 1450 cm^{-1} son características de compuestos aromáticos. Varios picos o absorciones entre 700 y 1200 cm^{-1} se pueden atribuir a anillos bencénicos sustituidos.

Según se puede observar en la figura 4.3a, el precipitado que se obtiene a pH 5 luego de una reacción de hidrólisis con una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por 7 días tiene un espectro de FT-IR con bandas bien definidas en 1150 y 1016 cm^{-1} que son típicas del oxihidróxido lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) [Nasrazadami, (1997)], [Schwertmann et al. (1991)].

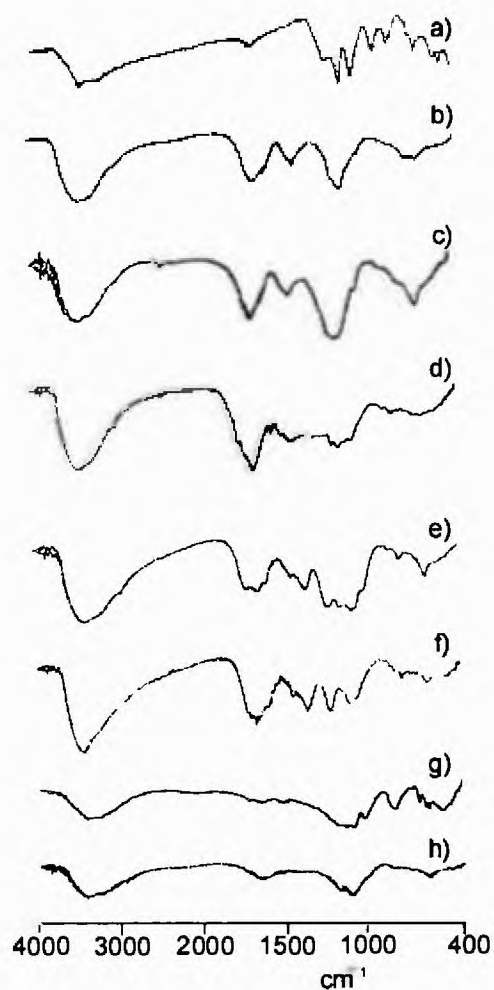


Figura 4.3 Espectros FT-IR de los productos de reacción de (a) hidrólisis de una solución al 20% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

Las dos líneas de absorción localizadas en 881 cm^{-1} y 794 cm^{-1} corresponden a la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (opcit). La banda centrada en 1611 cm^{-1} pertenece, en esta y otras muestras, a H_2O adsorbida.

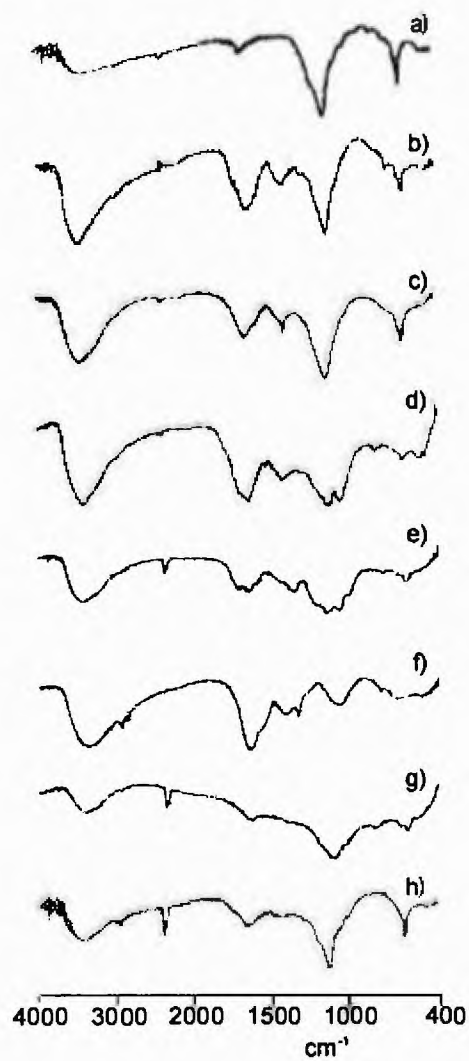


Figura 4.4 Espectros FT-IR de los productos de reacción de (a) hidrólisis de una solución al 20% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

Entre las otras bandas de absorción, destaca una a 1103 cm^{-1} que se atribuye a sulfato o un complejo de sulfato [Músic et al. (1986)], [Nakamoto et al. (1978)]. La adsorción de iones de sulfato por diferentes óxidos, hidróxidos y otros compuestos de hierro forman un complejo de sulfato con puente binuclear, con las bandas IR de mayor intensidad entre 1100 y 1140 cm^{-1} .

Es interesante observar que al usar una solución al 20% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la reacción de hidrólisis, se obtiene un producto con un infrarrojo (figura 4.4a) con importantes contribuciones de H_2O adsorbida a 1619 cm^{-1} y una banda muy ancha e intensa a 1111 cm^{-1} del complejo de sulfato. En el caso de la hidrólisis en la solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ el ion SO_4^{2-} ocupa la primera esfera de coordinación del Fe^{3+} , por lo que la reacción de hidrólisis puede conducir a la formación de sulfatos de hierro (III) básicos [Músic et al. (1986)]. Cuando se usa Fe^{2+} la especie inicialmente predominante es el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [Músic et al. (1986)], [Jaén et al. (1993)], [Kálman et al. (1988)], que en su lugar y en presencia de O_2 resultan en la formación del complejo $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH})^{2+}$ con la eventual precipitación de los oxihidróxidos de hierro (III). Algunos hombros y pequeñas absorciones a 984 , 905 y 780 cm^{-1} en el espectro FT-IR del precipitado de la reacción de hidrólisis con Fe^{3+} da idea de la presencia de oxihidróxidos, probablemente amorfos.

En las figuras 4.3b-h y 4.4b-h se pueden apreciar los FT-IR de los productos de reacción entre los extractos de las diversas plantas y las soluciones de sulfato de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Los perfiles FT-IR de los complejos productos de reacción son similares a los de los extractos secos de las plantas

[Ross et al. (1978)], [Gust, (1991)], aunque la banda entre 3600 y 2700 cm^{-1} , por la presencia de los grupos hidroxilo puede ser menos intensa, debido a la reacción entre el metal y los grupos hidroxilos. Los espectros FT-IR de los precipitados obtenidos se pueden considerar como la superposición de los perfiles de los complejos productos de reacción con aquellos de sulfatos o complejos de sulfatos coprecipitados u ocluidos durante la separación de los productos de reacción. Los sulfatos o complejos de sulfatos presentan su banda más importante de absorción en la región $1100\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$, y se observa en todos los precipitados salvo en los de los productos de reacción del extracto de Herrero y el Ácido Tánico con la solución de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Algunas características espectrales cambian notablemente, especialmente ensanchamientos y otras variaciones en la región del carbonilo, particularmente para los extractos de Herrero, Palo de Agallo y el Ácido Tánico. Estas variaciones espectrales pueden deberse a la formación y cambios en los grupos carbonilo después de la reacción de quelación.

El análisis de FT-IR de los productos de reacción insolubles, correspondientes a la reacción por 30 días entre las soluciones de los extractos de plantas y el hierro metálico, sugiere a los complejos extracto de planta-hierro como la única especie. Nuevamente, los perfiles IR fueron bastante similares a los de los extractos de plantas, tal como se aprecia en la figura 4.5, aunque también se observan los cambios en la apariencia espectral en la región del carbonilo en las muestras de Herrero y Ácido Tánico.

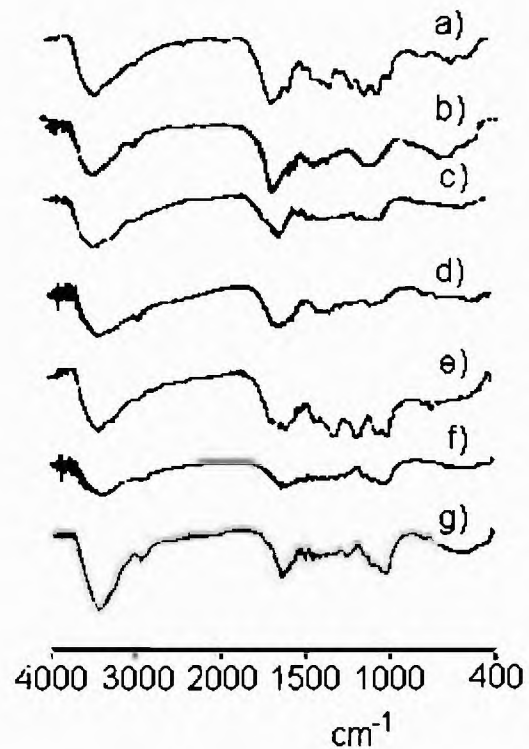


Figura 4.5 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre el hierro metálico con los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Herrero, (d) Palo de Agallo, (e) Ácido Tánico, (f) Cedro y (g) Acacia.

En las figuras 4.6 - 4.10 se presentan los espectros FT-IR de los productos insolubles luego de permitir la reacción entre los extractos acuosos de las plantas estudiadas y las sustancias férricas lepidocrocita, akaganeita, goethita, goethita en nanopartículas y maghemita también de baja cristalinidad. Los perfiles IR de las distintas muestras que reaccionaron con lepidocrocita mostraron una intensidad disminuida de las bandas características de γ -FeOOH, superpuestos a los perfiles que se pueden atribuir a los extractos propiamente dichos, o bien a complejos formados durante la reacción.

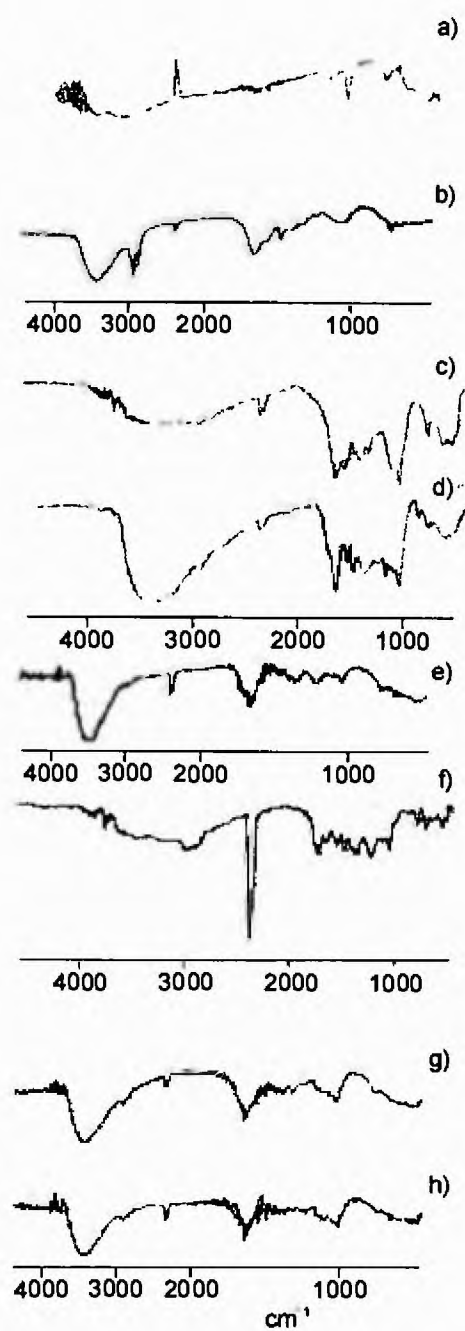


Figura 4.6 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) lepidocrocita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

La akaganeita preparada en el laboratorio mostró absorciones IR muy importantes a 1645 cm^{-1} y 651 cm^{-1} , tal como se aprecia en la figura 4.7, que usamos en la caracterización de los productos de reacción.

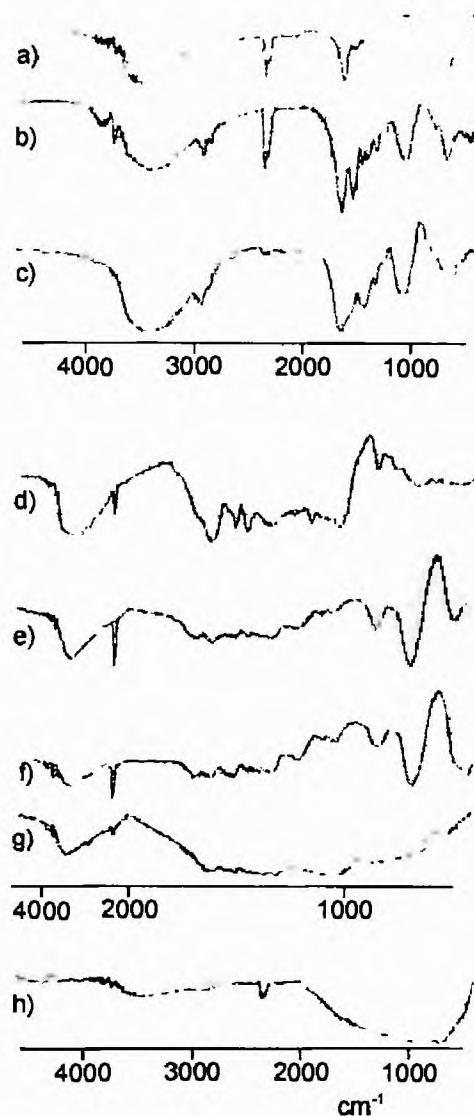


Figura 4.7 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) akaganeita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

Se detecta claramente la presencia de akaganeita en las muestras de reacciones con Tuna, Pitahaya, Palo de Agallo y Ácido Tánico. Este resultado indica una alta reactividad de la akaganeita con los extractos de Herrero, Cedro y Acacia.

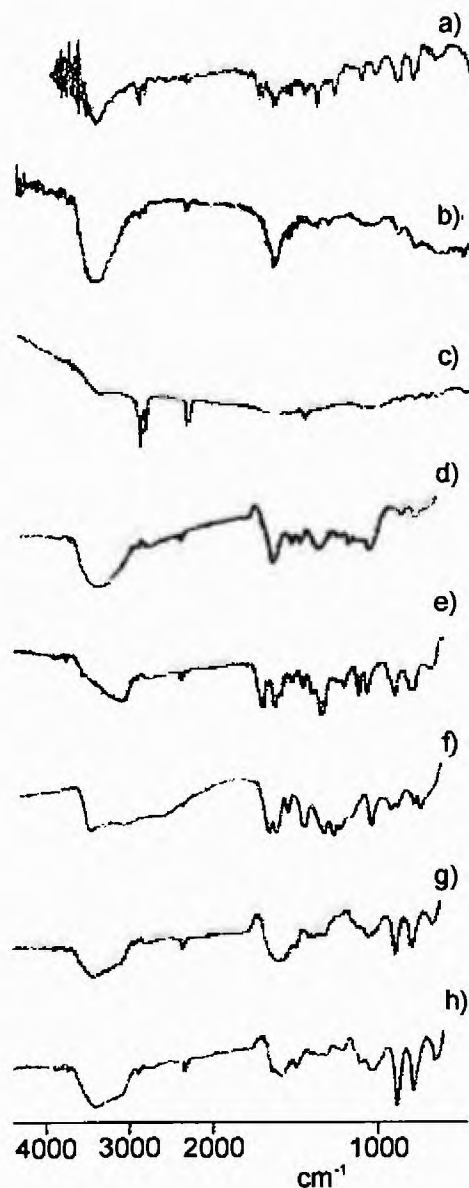


Figura 4.8 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) goetita con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

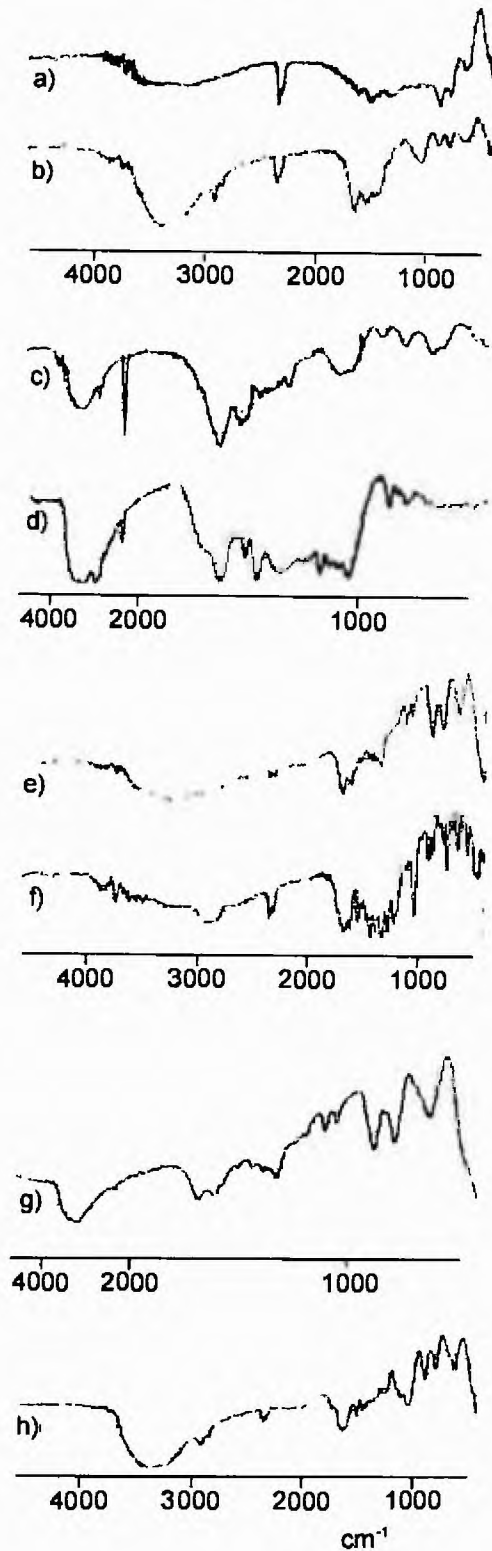


Figura 4.9 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la (a) goetita en nanopartículas con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

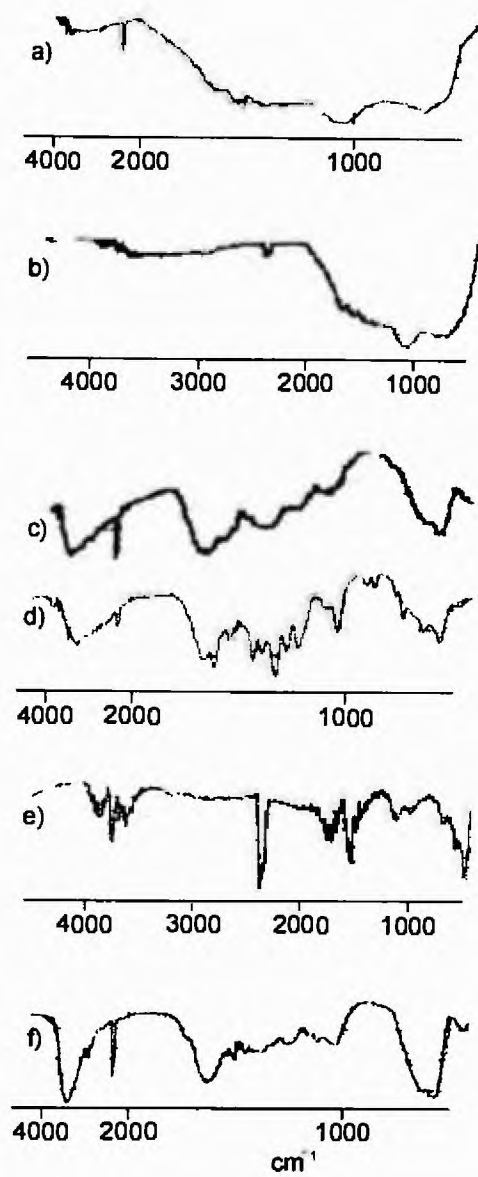


Figura 4.10 Espectros FT-IR de los productos de reacción entre la maghemita con los extractos acuosos de (a) Tuna, (b) Pitahaya, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico, (e) Cedro y (f) Acacia.

Los precipitados obtenidos tanto con goetita como con goetita en nanopartículas exhiben espectros de FT-IR (ver figuras 4.8 y 4.9) con clara presencia del oxihidróxido α -FeOOH. En este caso, el resto de las absorciones IR se atribuyen a los extractos que no se lavaron durante la separación de los productos de reacción, según se puede inferir de los resultados Mössbauer que se presentan más adelante. Un mejor análisis de la reactividad de los extractos con la goethita requiere el seguimiento de los cambios en los espectros IR luego de varios periodos de reacción [Nasrazadani, (1997)], [Gust, (1991)].

Los productos de reacción de Tuna y Pitahaya con maghemita muestran perfiles FT-IR marcadamente distintos a los de las otras muestras, tal como se aprecia en la figura 4.10, lo que sugiere la formación de complejos en estos casos. Evidencias Mössbauer que se presentan más adelante muestran claramente que ni la magnetita estequiométrica ni la hematita reaccionan significativamente con los extractos acuosos en el periodo de 30 días.

4.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X también fue usada en la caracterización de los productos de reacción estudiados. Desdichadamente, por razones de orden práctico se examinaron solamente algunas muestras seleccionadas. La figura 4.11 muestra los patrones de difracción de los precipitados obtenidos por la reacción con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por siete (7) días con los extractos acuosos de las plantas. Es interesante observar que los únicos compuestos que se logran

identificar corresponden a sulfatos ocluidos durante el proceso de separación de los precipitados, a saber:

<u>Extracto</u>	<u>Compuesto identificado</u>
Pitahaya	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cedro	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

En los precipitados con Acacia (ver figura 4.11 f) se obtienen unos picos de difracción correspondientes a un compuesto que no logro ser identificado.

Los precipitados obtenidos a partir de Herrero, Palo de Agallo, y Ácido Tánico son amorfos a los rayos X, tal como se aprecia en la figura 4.11.

De los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas por la reacción con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por siete (7) días con o sin extractos acuosos de las plantas, se identifica la sal Na_2SO_4 (ver figura 4.12) en la reacción de hidrólisis y además con los extractos de Pitahaya, Tuna, Cedro y Acacia. Seguramente la sal se forma por una reacción de neutralización con el NaOH el cual fue usado para aumentar el pH a 5 provocando así la precipitación. Su presencia evidencia un lavado poco exhaustivo. En el caso del Herrero se identifica el compuesto $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, mientras que en Palo de Agallo y Ácido Tánico se observa unos cuantos picos no identificados superpuestos a un patrón típico de una muestra amorfa. También se observan evidencias de la presencia de componentes amorfos en las otras muestras de la figura 4.12.

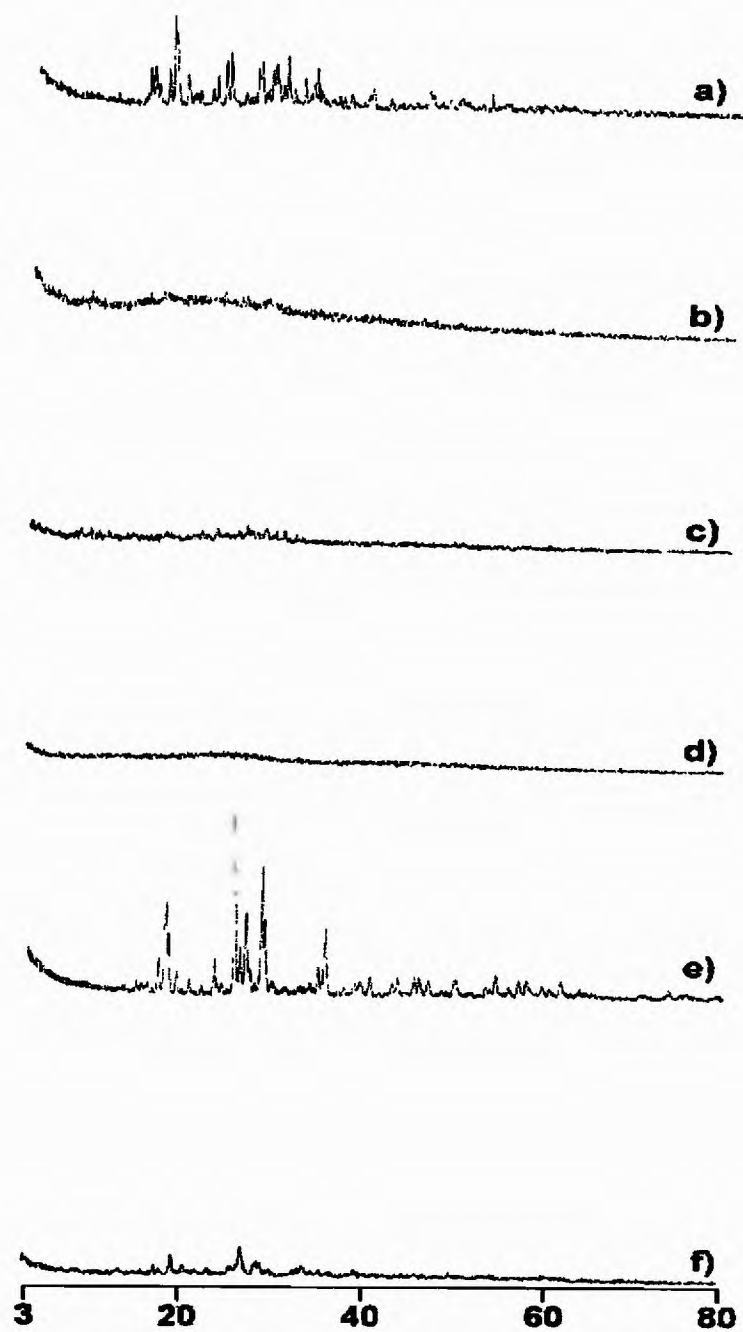


Figura 4.11 Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre una solución al 20% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico, (e) Cedro y (f) Acacia.

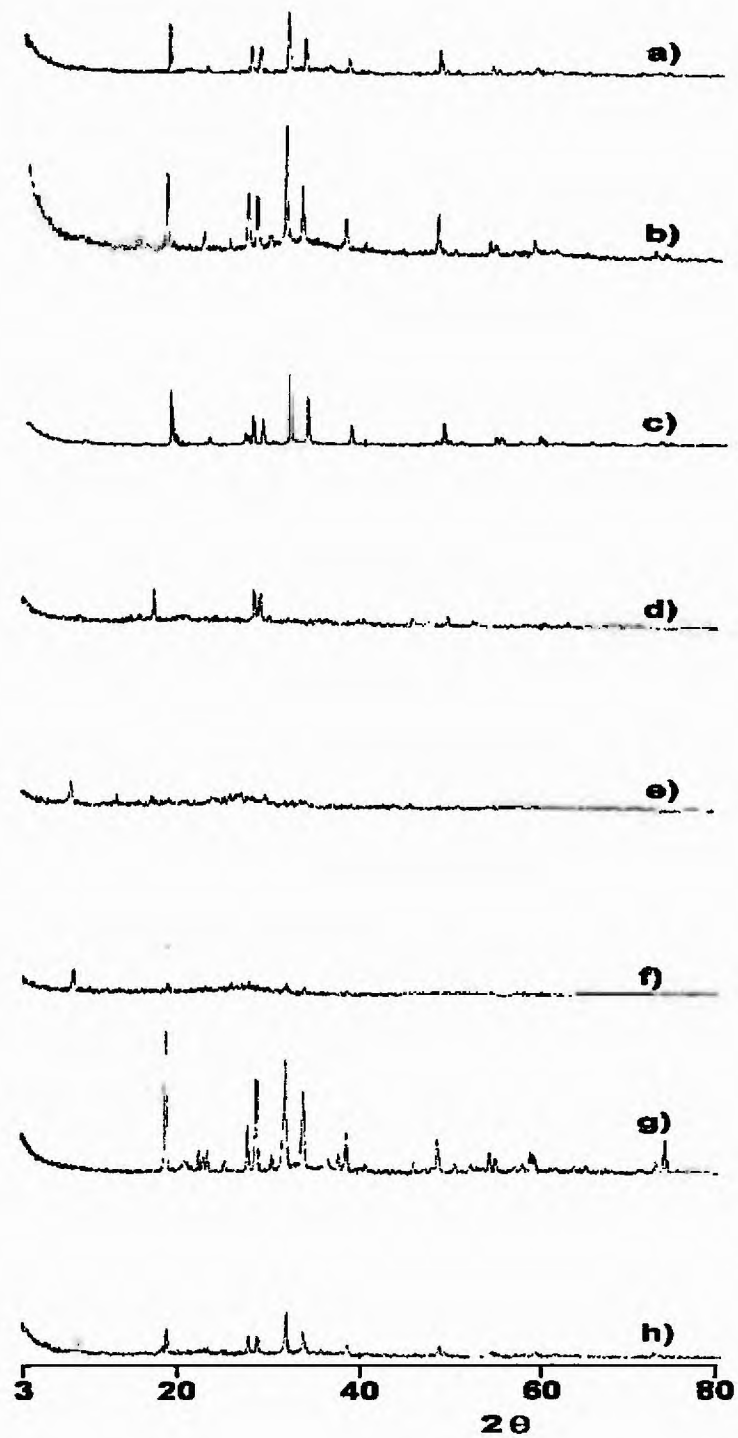


Figura 4.12 Difractograma de rayos X de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y de los productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

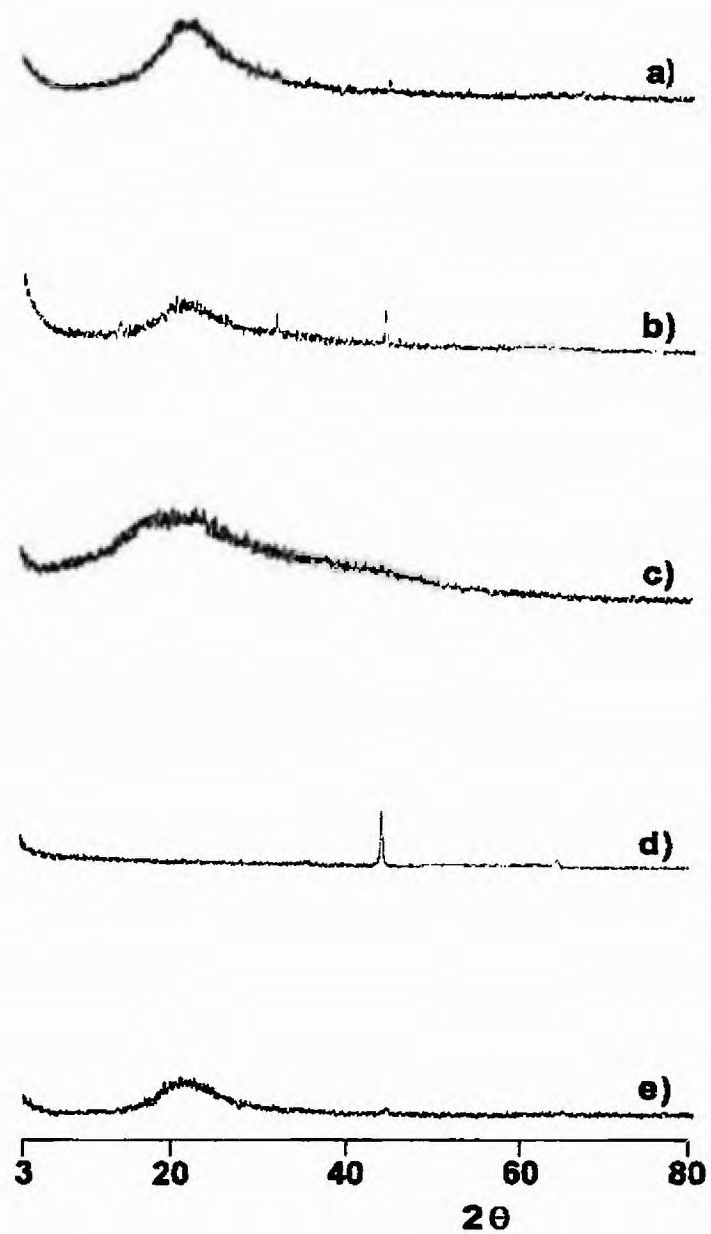


Figura 4.13 Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre el hierro metálico y los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo, (d) Ácido Tánico y (e) Cedro.

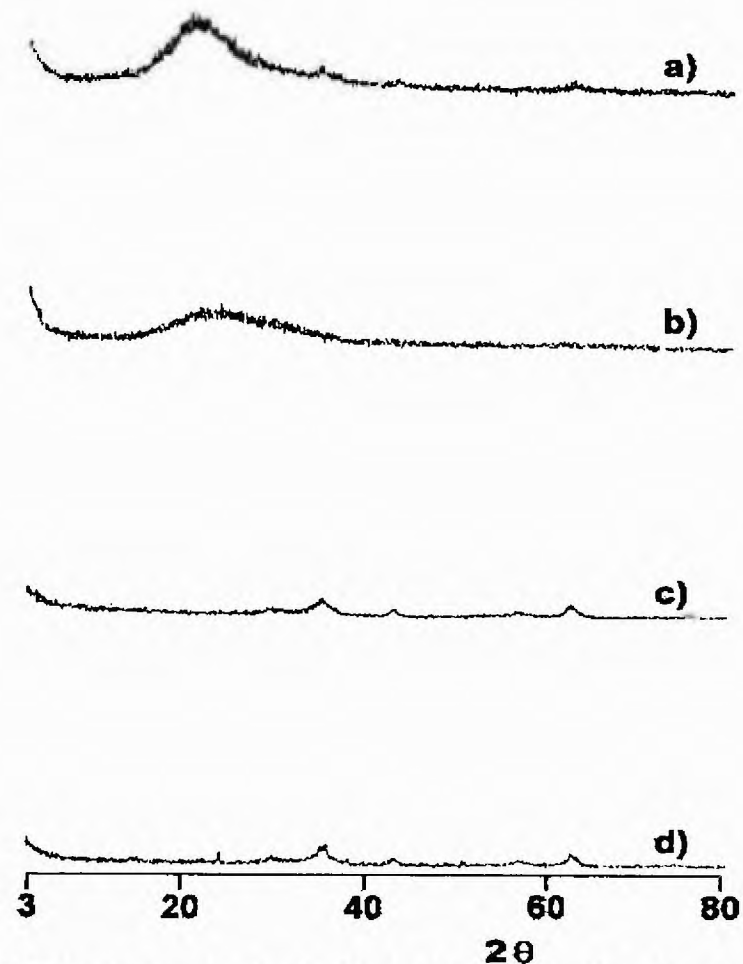


Figura 4.14 Difractograma de rayos X de los productos de reacción entre la maghemita y los extractos acuosos de (a) Pitahaya, (b) Herrero, (c) Palo de Agallo y (d) Cedro.

Los productos de la reacción por 30 días, entre el hierro metálico y los extractos acuosos de las plantas estudiadas dan patrones de difracción en los que se observa la presencia predominante de componentes amorfos en la muestra, con los picos de Fe presentes en los casos de Pitahaya y Palo de Agallo, tal como se observa en la figura 4.13. La muestra obtenida de la reacción entre maghemita con el extracto acuoso de Pitahaya sólo mostró la

presencia de componentes amorfos tal como se observa en la figura 4.14a. En la figura 4.14, el Palo de Agallo, Herrero y Cedro tienen picos atribuibles a maghemita de muy pequeño tamaño de partícula, casi amorfas a DRX.

4.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

La espectroscopia Mössbauer es una herramienta valiosa en el estudio detallado de la interacción entre los extractos acuosos de las plantas en investigación, y solución que contiene Fe^{2+} o Fe^{3+} , así como también con los del hierro metálico y sus productos de corrosión más importantes, por ejemplo, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 .

Los espectros Mössbauer de todas las muestras fueron ajustados e interpretados aceptablemente por comparación con los espectros de los materiales féreos sin reaccionar, cuyos espectros Mössbauer a temperatura ambiente se muestra en la figura 4.15. Los espectros de las muestras productos de reacción con los extractos contenían un doblete cuadrupolar que pudo atribuirse a la superposición de contribuciones de distintos compuestos o fases con parámetros Mössbauer muy similares a temperatura ambiente, por lo que el número de dobletes a tener en cuenta se determinó evaluando el perfil de distribución de desdoblamiento cuadrupolar obtenido con histogramas.

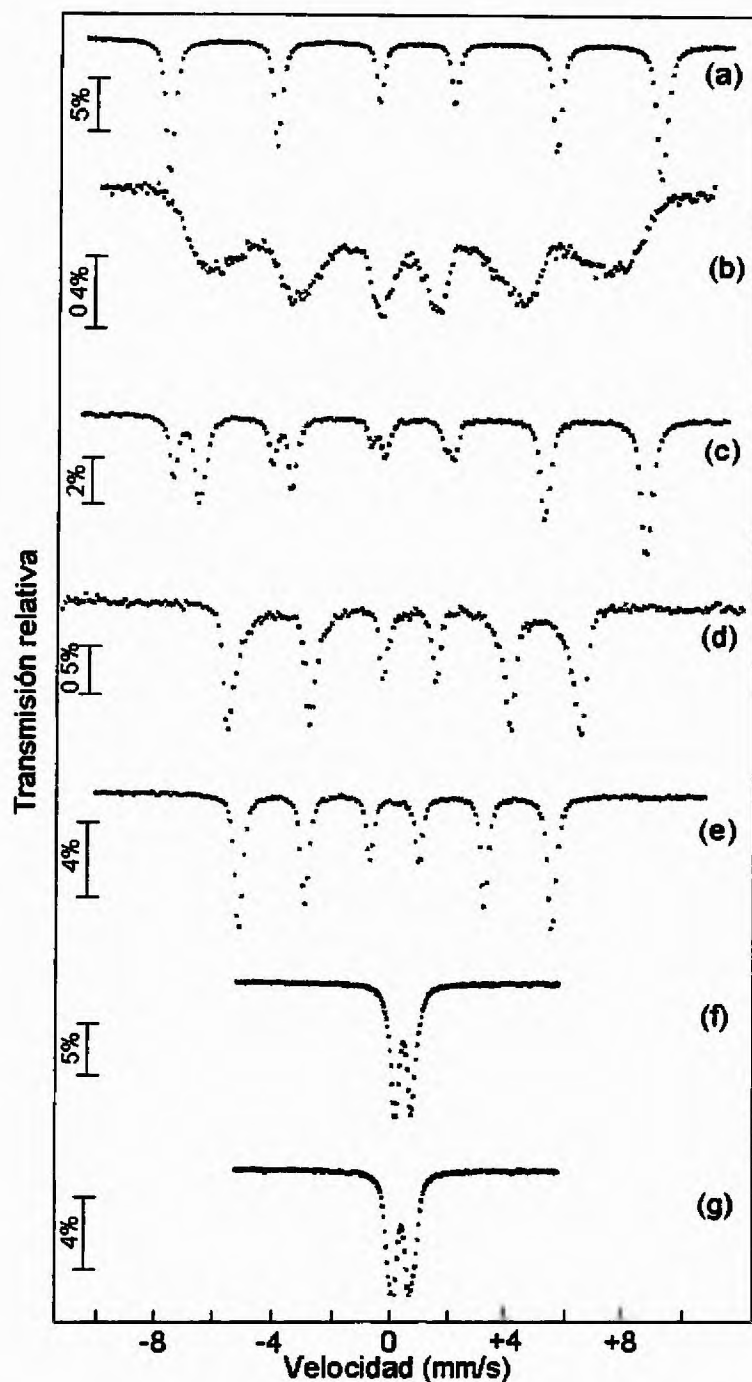


Figura 4.15 Espectros Mössbauer de componentes típicos de herrumbres, (a) hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de baja cristalinidad, (c) magnetita Fe_3O_4 , (d) goetita $\alpha\text{-FeOOH}$, (e) hierro metálico, (f) lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, y (g) akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$.

La técnica descrita se ilustra en la figura 4.16, en donde los perfiles de distribución de desdoblamiento cuadrupolares que se presentan en la parte derecha de la figura, claramente sugieren la presencia de dos sitios para el espectro (a) y uno para el espectro (b), en el aparente doblete cuadrupolar central. Esas hipótesis se usaron exitosamente en el ajuste de estos espectros. Los resultados que se obtienen de esta manera son aceptables físicamente; no obstante para la asignación se recurrió a toda la información complementaria de FT-IR y DRX.

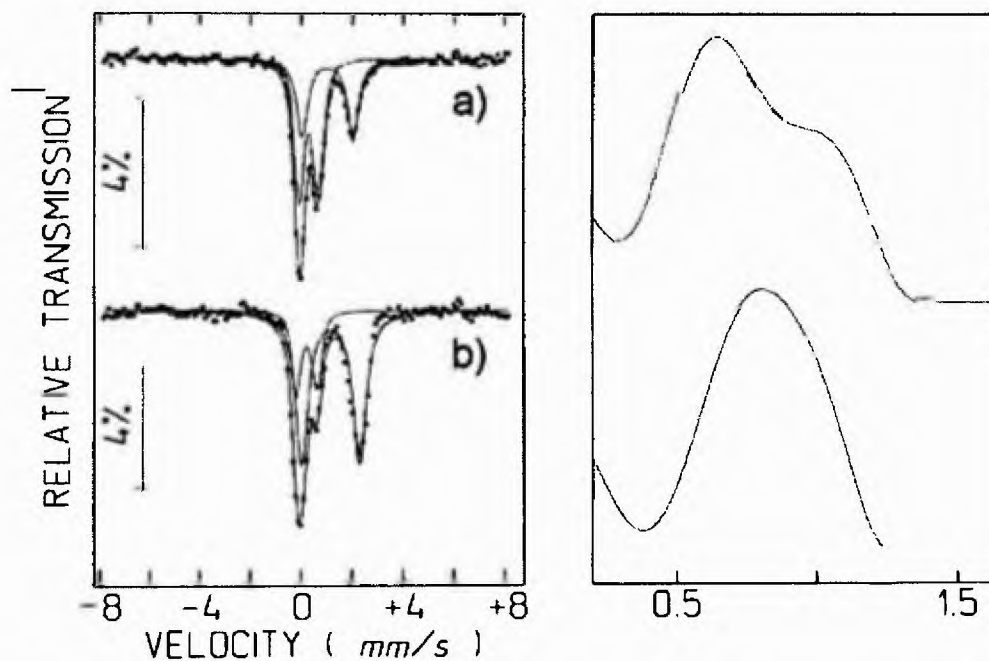


Figura 4.16 Ajuste de espectros Mössbauer característicos mediante una distribución simple de desdoblamiento cuadrupolares para los dobletes centrales, correspondientes a (a) dos sitios cuadrupolares y (b) un solo sitio. A la derecha se muestran los perfiles de distribución.

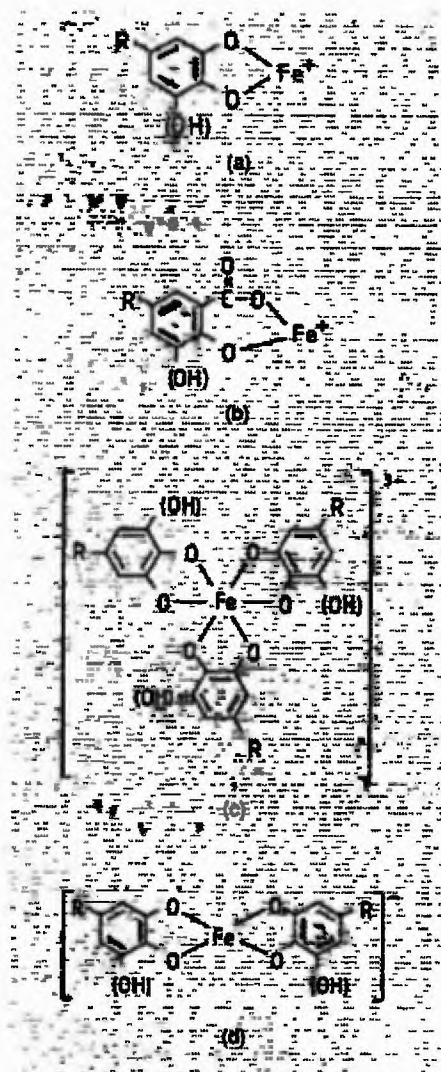


Figura 4.17 Posibles estructuras de los complejos hierro-tanino según Gust y Suwalski (1994), (a) mono, (b) salicilato, (c) tris y (d) bis.

En la interpretación del doblete que se obtiene en las reacciones en presencia de los extractos de plantas, se supone la formación de complejos de tipo mono y bis, similares a los descritos por Gust y Suwalski (1994) en el estudio de los productos de reacción de compuestos de hierro (Fe^{3+}) y polifenoles con grupos hidroxilos (OH) en posiciones orto. La estructura de los complejos hierro-tanino se presentan como complejos del tipo mono

(figura 4.17a), complejos del tipo bis (figura 4.17d), o complejos del tipo mono y bis. Por razones estructurales es poco probable la formación de complejos del modo salicilato (figura 4.17b), en tanto que los complejos tris tienen fuertes limitaciones estéricas. Es interesante observar que los parámetros Mössbauer de los distintos tipos de complejos varían muy ligeramente al cambiar los polifenoles en la reacción. Los complejos se designaron por convención como tipo CI y tipo CII, respectivamente, con parámetros Mössbauer a temperatura ambiente tipo CI I.S. = 0.43 ± 0.02 mm/s y Q.S. = 0.80 ± 0.06 mm/s, y tipo CII con I.S. = 0.44 ± 0.02 y Q.S. = 1.19 ± 0.08 mm/s.

En nuestro trabajo usamos la misma aproximación para la asignación de los componentes Mössbauer, poniendo énfasis en el desdoblamiento cuadrupolar. Las diferencias y amplios rangos en el I.S. y Q.S. se pueden explicar dada la variedad de compuestos presentes en los extractos. El desdoblamiento cuadrupolar de los componentes atribuidos a los complejos fue de 0.71 ± 0.15 mm/s para el tipo CI y 1.15 ± 0.19 mm/s para el tipo CII. En las figuras 4.18 – 4.27 se presentan los espectros Mössbauer de los productos de las reacciones estudiadas y sus parámetros Mössbauer se resumen en las tablas 4.2 – 4.11. Las dos clases de complejos se observaron en las reacciones con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, hierro metálico, $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\beta\text{-FeOOH}$. Es interesante observar, la similitud de los parámetros a 300 K obtenidos en los productos de la reacción entre el Ácido Tánico y una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con los reportados en la literatura (Gust 1994) cuando se uso el ácido gálico (GA) y taninos del roble (OT) presentados comparativamente en la tabla 4.12.

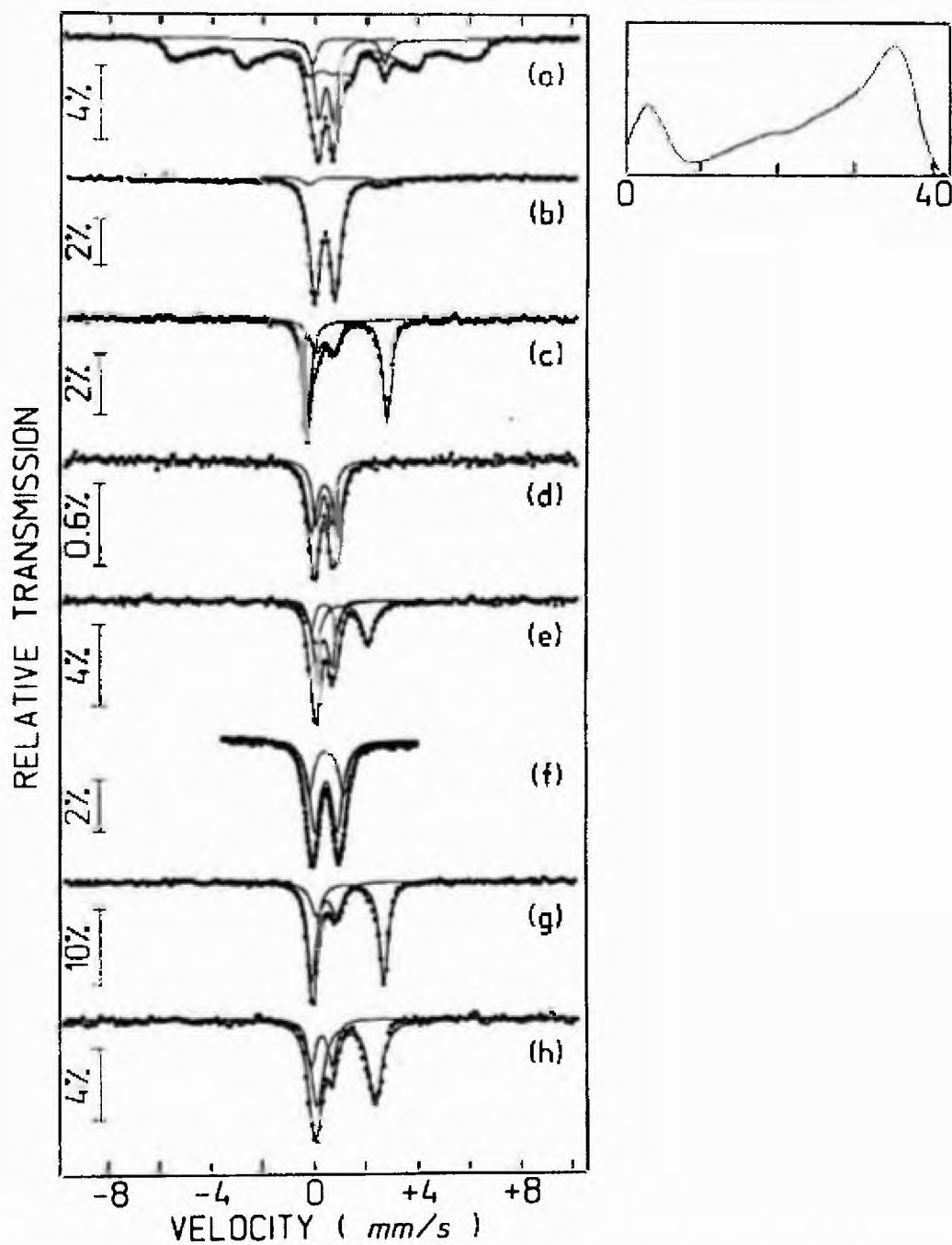


Figura 4.18 Espectros Mössbauer de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de y de los productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

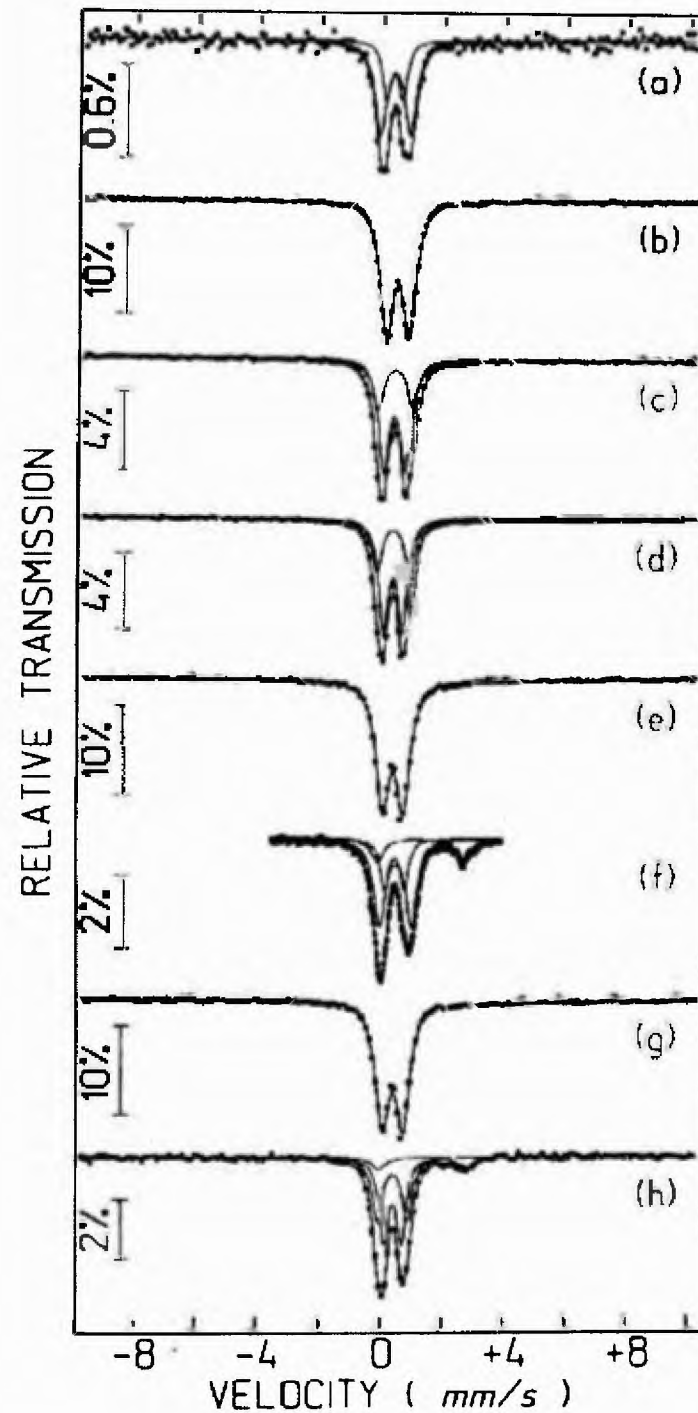


Figura 4.19 Espectros Mössbauer de (a) los productos de hidrólisis de una solución al 20% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de y de los productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

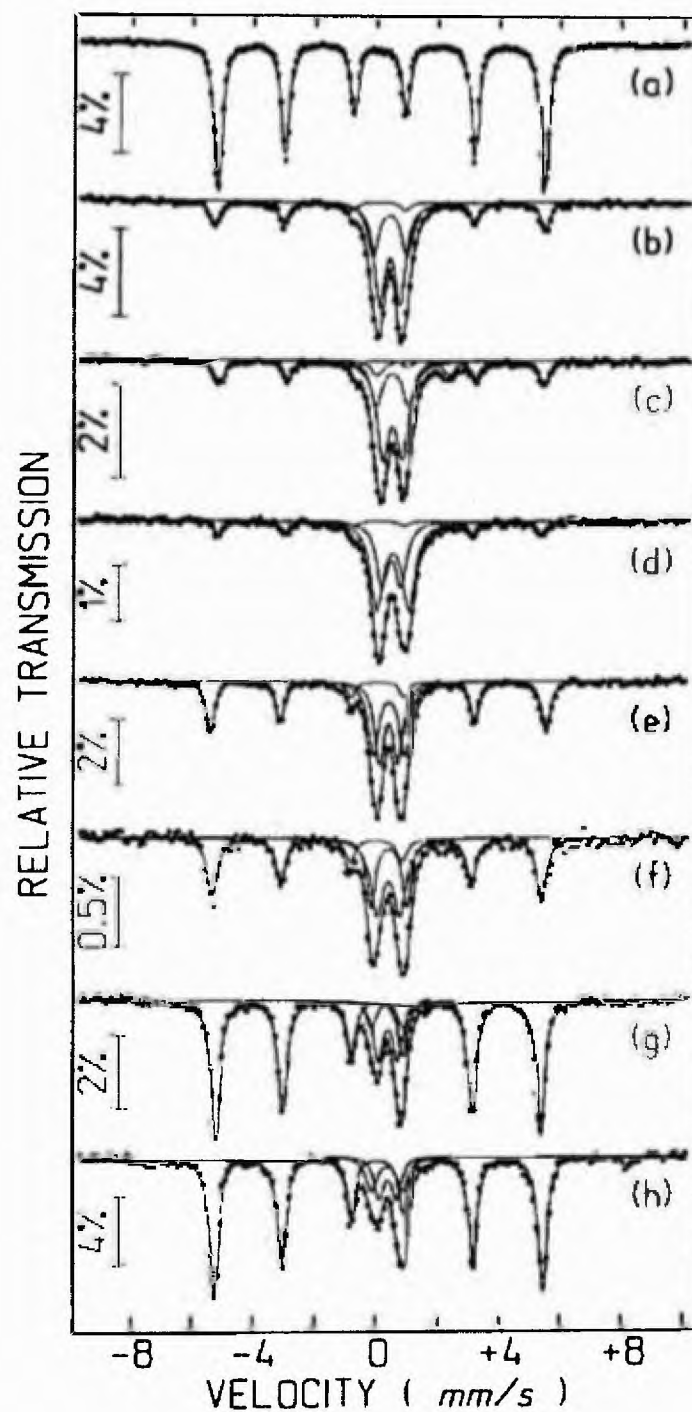


Figura 4.20 Espectros Mössbauer del (a) hierro metálico y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

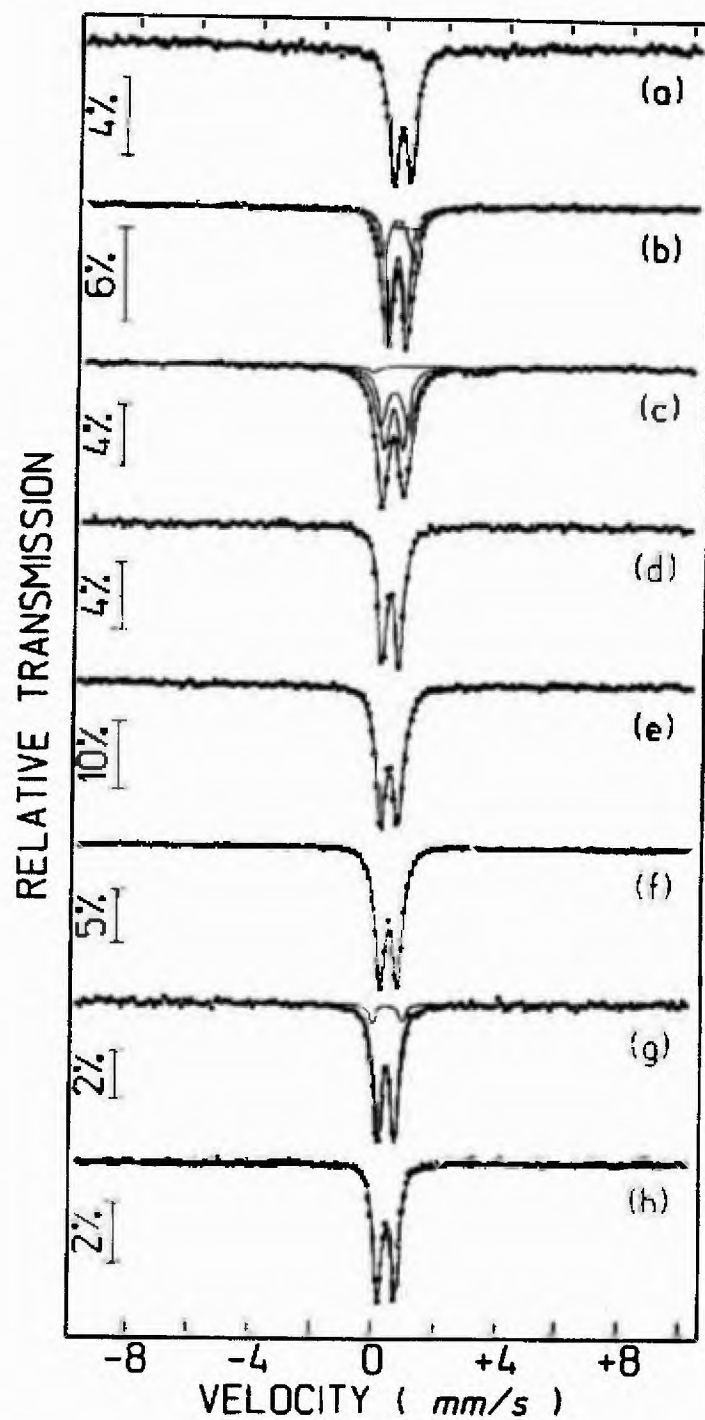


Figura 4.21 Espectros Mössbauer de (a) lepidocrocita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

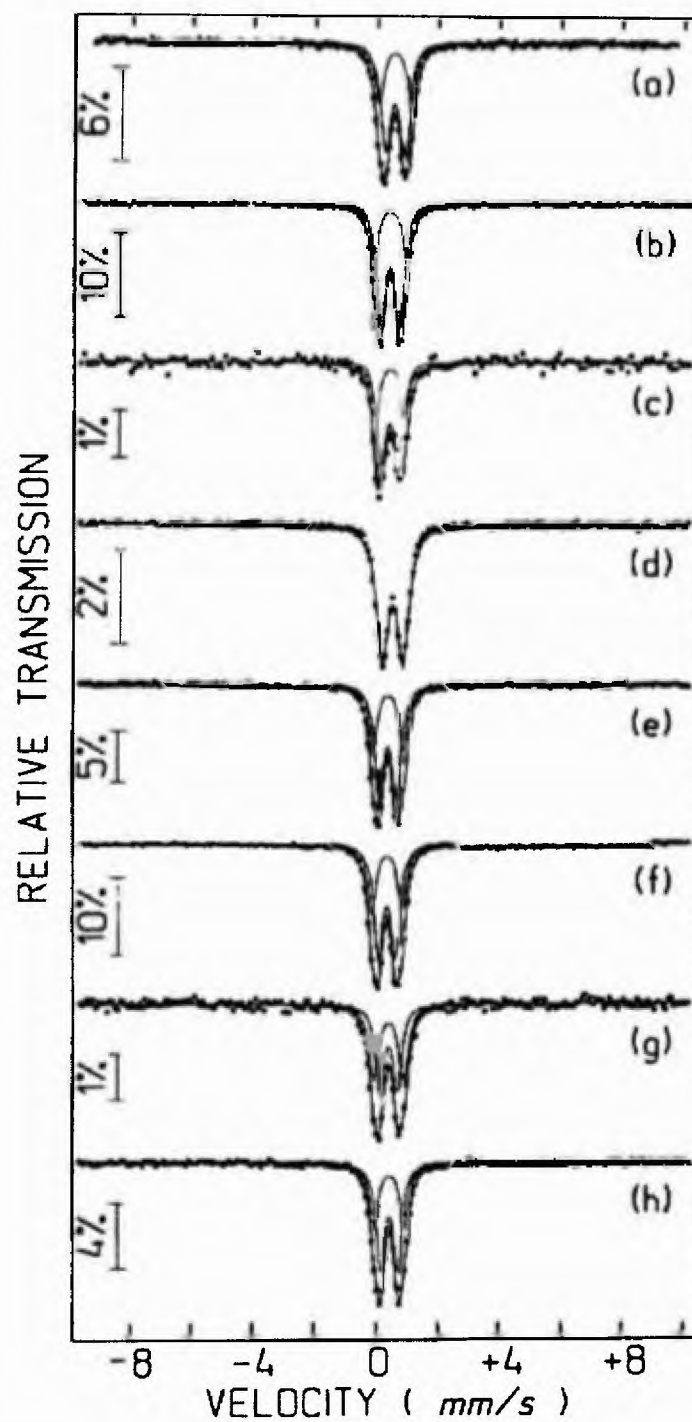


Figura 4.22 Espectros Mössbauer de (a) akaganeita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

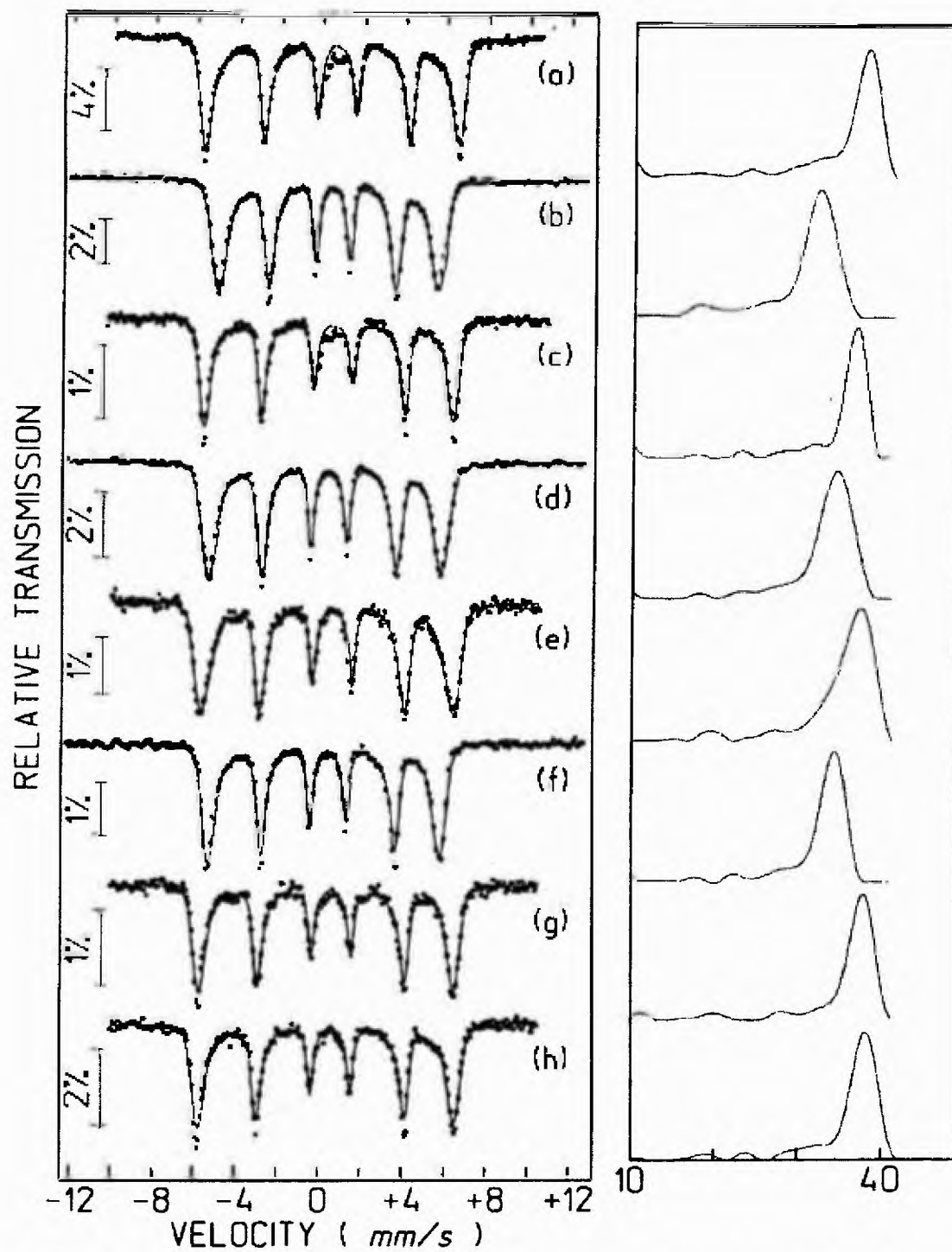


Figura 4.23 Espectros Mössbauer de (a) goetita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

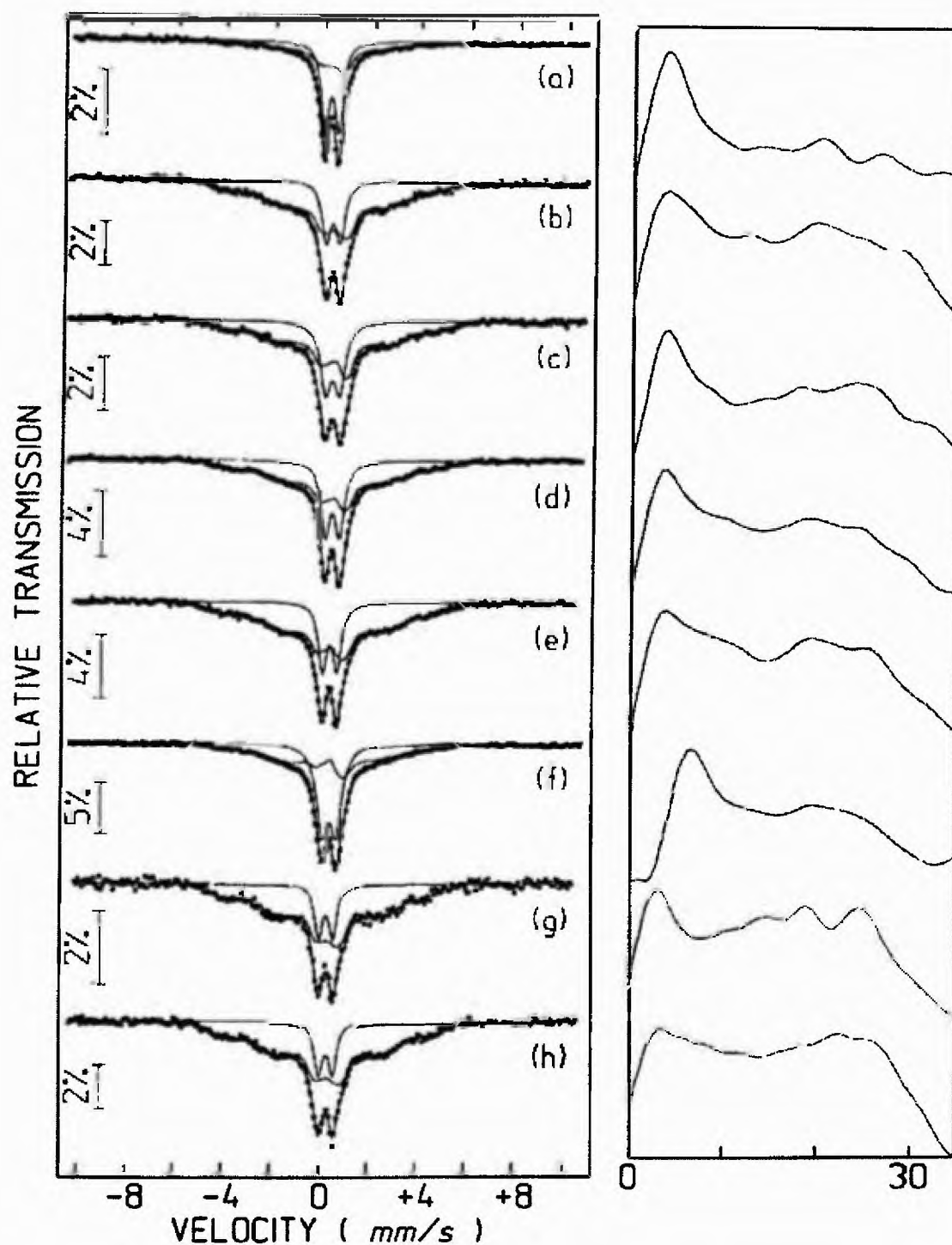


Figura 4.24 Espectros Mössbauer de (a) goetita en nanopartículas y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

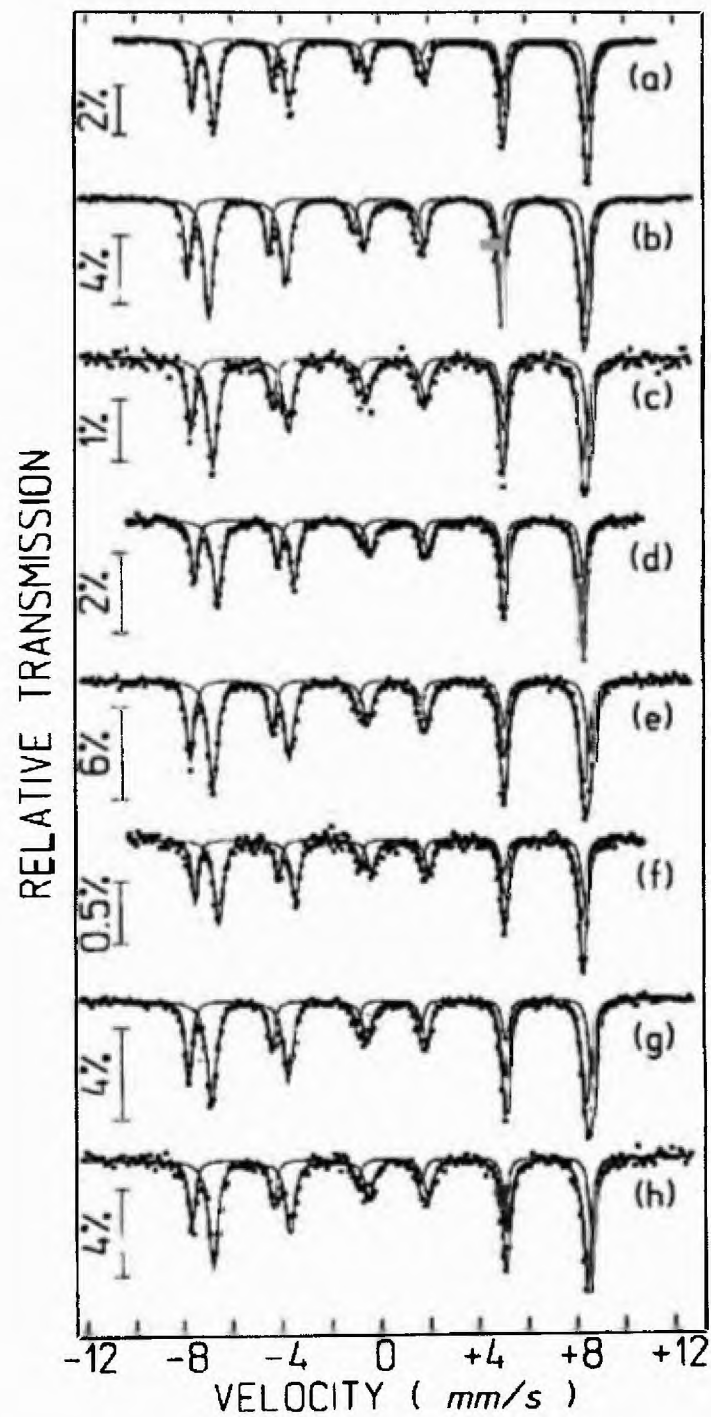


Figura 4.25 Espectros Mössbauer de (a) magnetita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

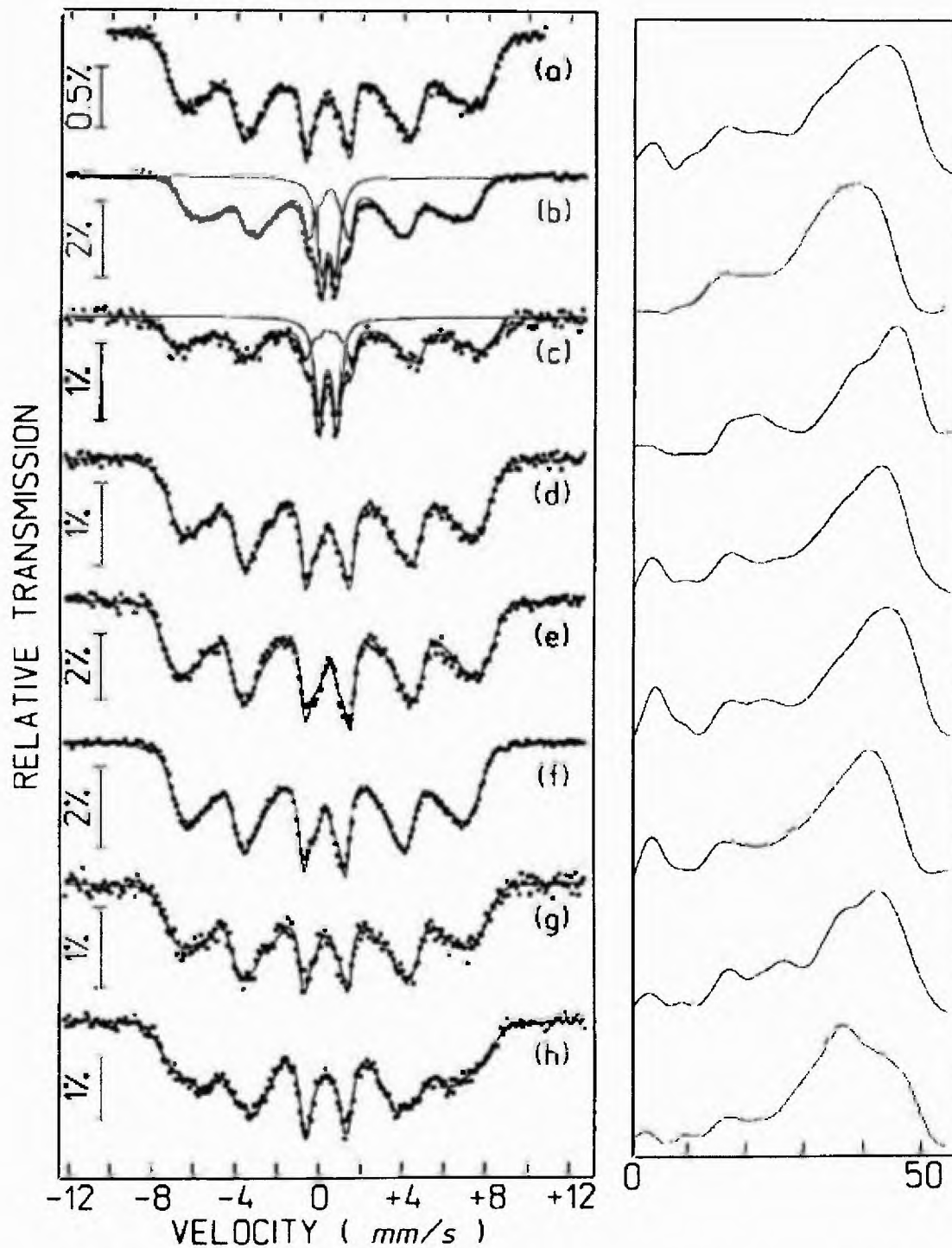


Figura 4.26 Espectros Mössbauer de (a) maghemita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

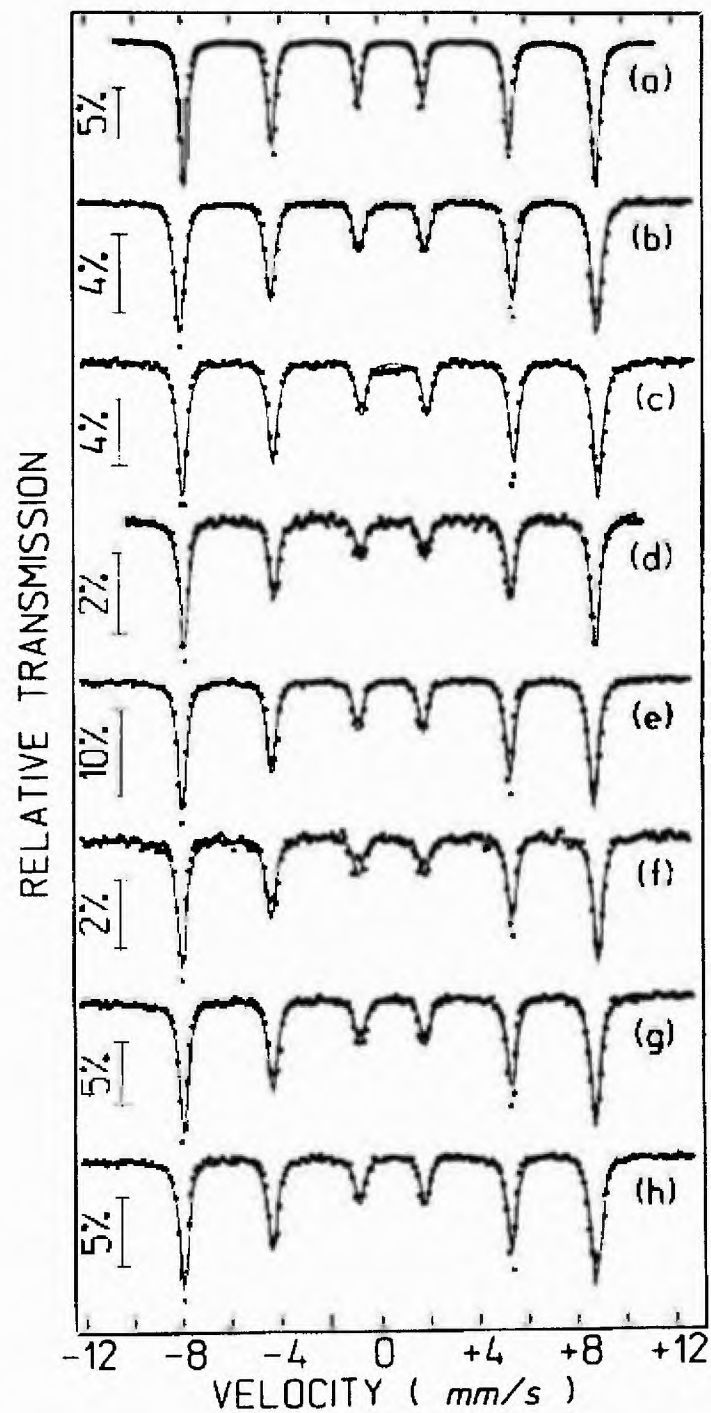


Figura 4.27 Espectros Mössbauer de (a) hematita y de sus productos de reacción con los extractos acuosos de (b) Tuna, (c) Pitahaya, (d) Herrero, (e) Palo de Agallo, (f) Ácido Tánico, (g) Cedro y (h) Acacia.

Tabla 4.2 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de una solución al 20% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)	Asignación
H ₂ O*	0.33	0.55	0.37	23.0	$\gamma\text{-FeOOH}$
	1.20	2.77	0.35	7.3	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
OE	0.31	0.80	0.48	93.0	Tipo-CI
	1.13	2.89	0.50	7.0	FeSO_4
AP	0.34	0.70	0.56	30.8	Tipo-CI
	1.18	3.09	0.36	69.2	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
MT	0.32	0.56	0.35	40.5	Tipo-CI
	0.35	0.99	0.45	59.5	Tipo-CII
CC	0.27	0.57	0.38	41.8	Tipo-CI
	0.28	1.01	0.27	16.3	Tipo-CII
	0.95	2.02	0.54	58.1	Fe^{2+}
TA	0.25	0.85	0.48	63.1	Tipo-CI
	0.26	1.33	0.45	36.9	Tipo-CII
BQ	0.42	0.78	0.52	29.3	Tipo-CI
	1.25	2.77	0.38	70.7	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
AM	0.19	0.80	0.38	25.6	Tipo-CI
	1.11	2.23	0.59	74.4	Fe^{2+}

*El área remanente (%) pertenece a un componente claramente identificado como $\alpha\text{-FeOOH}$

En las reacciones con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se observa la presencia de distintas formas de sulfato ferroso que no fueron lavadas en la separación de los precipitados. Tal cual hemos anotado previamente, se pueden formar complejos de sulfatos básicos al usar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ los cuales quedan ocluidos en los precipitados, como en el caso de la reacción con Herrero. Llama la atención la ocurrencia de compuestos de Fe^{2+} en los precipitados de las reacciones entre soluciones de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con los extractos de Palo de Agallo, Acacia y Ácido Tánico indicando un alto poder de reducción de los extractos acuosos de

Tabla 4.3 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de una solución al 20% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)	Asignación
H ₂ O	0.32	0.52	0.32	30.7	SPM-FeOOH Fe ³⁺
	0.35	0.97	0.46	69.3	
OE	0.32	0.73	0.51	100.0	Tipo-CI
AP	0.35	0.67	0.41	68.5	Tipo-CI
	0.36	1.11	0.40	31.5	Tipo-CII
MT	0.32	0.60	0.36	65.0	Tipo-CI
	0.33	1.06	0.39	35.0	Fe ³⁺
CC	0.37	0.67	0.48	46.0	Tipo-CI
	0.33	1.21	0.31	11.9	Tipo-CII
	1.09	2.05	0.65	26.0	Fe ²⁺
	1.1	2.65	0.44	16.1	FeSO ₄ ·H ₂ O
AT	0.33	0.64	0.33	24.6	Tipo-CI
	0.37	1.03	0.45	58.1	Tipo-CII
	1.17	2.77	0.50	17.3	FeSO ₄ ·H ₂ O
BQ	0.32	0.66	0.53	100.0	Tipo-CI
AM	0.31	0.56	0.36	47.3	Tipo-CI
	0.31	0.96	0.40	40.5	Tipo-CII
	1.27	2.77	0.56	12.2	Fe ²⁺

estas plantas. Es conocido que disoluciones de Ácido Tánico reducen los compuestos de Fe³⁺, tal cual lo confirma [Gust et al. (1994)] usando espectros de resonancia de espín electrónico (ESR) de polifenoles y sulfatos férricos hidratados, y de conformidad con los estudios Mössbauer que indican la ocurrencia de sulfato ferroso y fenoles férricos en el rango de pH de 1 a 4 [Gust et al. (1995)]. Los espectros Mössbauer de los precipitados separados de la reacción con $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ en nanopartículas, se pueden atribuir a un fenómeno de crecimiento de granos por un mecanismo de disolución-precipitación. La maghemita en su reacción con extractos de las cactáceas

Tabla 4.4 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de hierro metálico.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)	Asignación
OE	0.32	0.65	0.41	47.6	Tipo-CI
	0.32	1.09	0.42	27.1	Tipo-CII
AP	0.30	0.62	0.48	47.7	Tipo-CI
	0.29	1.04	0.44	22.2	Tipo-CII
	0.97	2.33	0.49	8.5	Fe ²⁺
MT	0.32	0.62	0.43	32.1	Tipo-CI
	0.37	1.05	0.51	53.6	Tipo-CII
CC	0.36	0.60	0.36	30.4	Tipo-CI
	0.37	1.01	0.41	29.6	Tipo-CII
AT	0.38	0.74	0.48	32.4	Tipo-CI
	0.40	1.16	0.35	22.2	Tipo-CII
BQ	0.34	0.62	0.37	16.0	Tipo-CI
	0.31	0.99	0.36	7.5	Tipo-CII
AM	0.33	0.56	0.36	11.2	Tipo-CI
	0.31	1.00	0.44	11.4	Tipo-CII

Tabla 4.5 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de lepidocrocita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)	Asignación
-	0.34	0.56	0.40	100.0	γ -FeOOH
OE	0.34	0.55	0.30	61.4	γ -FeOOH + Tipo-CI
	0.35	0.97	0.41	38.6	Tipo-CII
AP	0.35	0.59	0.35	47.6	γ -FeOOH + Tipo-CI
	0.37	0.93	0.51	47.4	Tipo-CII
MT	0.37	0.54	0.31	100.0	γ -FeOOH + Tipo-CI
CC	0.31	0.56	0.40	100.0	γ -FeOOH + Tipo-CI
AT	0.34	0.55	0.37	100.0	γ -FeOOH + Tipo-CI
BQ	0.34	0.54	0.30	89.8	γ -FeOOH + Tipo-CI
	0.34	0.99	0.29	10.2	Tipo-CII
AM	0.32	0.55	0.32	100.0	γ -FeOOH + Tipo-CI

Tabla 4.6 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de akaganeita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)	Asignación
-	0.37	0.59	0.39	65.8	β -FeOOH
	0.38	1.02	0.33	34.2	
OE	0.35	0.56	0.34	71.7	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH
	0.36	0.99	0.29	28.3	
AP	0.32	0.54	0.38	71.2	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH
	0.34	0.93	0.26	28.8	
MT	0.33	0.68	0.45	100.0	Tipo-CI
CC	0.32	0.54	0.34	65.5	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH + Tipo-CII
	0.33	0.97	0.30	34.5	
AT	0.31	0.54	0.34	62.6	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH + Tipo-CII
	0.31	0.97	0.32	37.4	
BQ	0.36	0.57	0.32	49.7	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH + Tipo-CII
	0.37	0.97	0.38	50.3	
AM	0.34	0.55	0.32	38.2	β -FeOOH + Tipo-CI β -FeOOH + Tipo-CII
	0.34	0.97	0.33	61.8	

Tabla 4.7 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de goetita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	H _m (T)*	Area (%)
-	0.22	-0.24	38.0	100.0
OE	0.29	-0.18	32.4	100.0
AP	0.19	-0.22	37.2	100.0
MT	0.19	-0.19	34.8	100.0
CC	0.44	-0.24	37.6	100.0
AT	0.16	-0.19	32.4	100.0
BQ	0.42	-0.23	38.0	100.0
AM	0.26	-0.22	38.0	100.0

*H_m (T) representa el campo magnético de valor máximo en la curva de distribución

Tabla 4.8 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de goetita en nanopartículas.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)
-	0.37	-0.15	-	47.9
	0.29	0.58	0.40	52.1
OE	0.38	-0.16	-	76.7
	0.33	0.58	0.45	23.3
AP	0.43	-0.17	-	68.1
	0.29	0.58	0.53	31.9
MT	0.38	-0.18	-	68.08
	0.29	0.58	0.45	31.92
CC	0.36	-0.22	-	76.4
	0.34	0.58	0.99	23.6
AT	0.15	-0.42	-	51.5
	0.33	0.58	0.57	48.5
BQ	0.35	-0.21	-	82.8
	0.30	0.58	0.38	17.3
AM	0.35	-0.16	-	82.9
	0.30	0.58	0.41	17.1

Tabla 4.9 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de magnetita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S (mm/s)	H (T)	Anchura de	
				línea (mm/s)	Area (%)
-	0.26	0.15	50.2	0.31	34.3
	0.65	0.14	46.9	0.42	65.7
OE	0.30	0.16	50.2	0.30	31.0
	0.66	0.08	46.9	0.42	69.0
AP	0.36	0.08	50.0	0.35	32.5
	0.69	0.09	46.5	0.46	67.6
MT	0.25	-0.05	49.3	0.30	33.3
	0.65	-0.01	46.1	0.42	66.7
CC	0.36	0.09	50.3	0.36	34.5
	0.71	0.08	46.7	0.44	65.5
AT	0.24	-0.05	49.4	0.30	33.2
	0.65	0.00	46.1	0.42	66.8
BQ	0.35	0.07	50.2	0.30	32.0
	0.68	0.09	46.9	0.42	68.0
AM	0.33	0.12	50.2	0.30	30.2
	0.69	0.08	46.9	0.42	69.8

Tabla 4.10 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de maghemita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Γ (mm/s)	H_m (T)*	Area (%)	Asignación
-	0.30	0.12	-	42.6	100.0	-
OE	0.37	0.05	-	39.3	79.3	-
	0.28	0.64	0.55	-	20.7	Tipo-CI
AP	0.52	0.05	-	45.0	75.2	-
	0.33	0.82	0.51	-	24.8	Tipo-CI
MT	0.30	0.08	-	42.4	100.0	-
CC	0.41	0.03	-	43.4	100.0	-
AT	0.34	0.08	-	40.6	100.0	-
BQ	0.31	0.03	-	42.0	100.0	-
AM	0.27	0.00	-	36.4	100.0	-

* H_m (T) representa el campo magnético de valor máximo en la curva de distribución

Tabla 4.11 Resultados Mössbauer de las muestras obtenidas a partir de hematita.

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	H (T)	Anchura de línea (mm/s)	Area (%)
-	0.46	-0.03	51.82	0.38	100.0
OE	0.43	-0.11	52.32	0.48	100.0
AP	0.45	-0.11	51.94	0.46	100.0
MT	0.43	-0.14	51.80	0.25	100.0
CC	0.44	-0.12	51.80	0.43	100.0
AT	0.45	-0.07	52.31	0.44	100.0
BQ	0.44	-0.12	51.80	0.44	100.0
AM	0.41	-0.12	51.81	0.45	100.0

Tabla 4.12 Parámetros Mössbauer de los productos de reacción de diversos taninos con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Extracto	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Asignación
Acido Tánico	0.33	0.64	Tipo-CI
	0.37	1.03	Tipo-CII
Acido Gálico	0.36	0.72	Tipo-CI
	0.37	1.07	Tipo-CII
Taninos del Roble	0.42	0.74	Tipo-CI
	0.42	1.18	Tipo-CII

Tuna y Pitahaya exhibe un componente que se atribuye a complejos del tipo CI, no obstante la presencia de sustancias amorfas o de muy baja cristalinidad no debe ser descartada. Por ejemplo, de la reacción de hidrólisis usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtiene un componente que se atribuye a ferrihidrita y/o cualquier otro óxido o hidróxido de baja cristalinidad [Murad et al. (1988)].

SECCIÓN 5
DISCUSIÓN

DISCUSIÓN

La formación de complejos en las reacciones estudiadas puede conducir a la formación abundante de precipitados, especialmente bajo condiciones de acidez reducida [Tonello et al. (1997)], con liberación de iones H_3O^+ . Se explica entonces la gran cantidad de precipitados que se obtienen al elevar el pH a 5; o bien que como resultado de las reacciones que ocurren en el medio, el pH sea elevado a valores superiores a 5. Los extractos acuosos de Tuna y Pitahaya tienen un alto contenido de glucósidos, tal cual se infiere por su rápida fermentación y actividad fungica.

La presencia incrementada de ácidos orgánicos promueve una alta reactividad, tal como se observa en la alta disolución del hierro por los extractos de Tuna y Pitahaya, lo que a su vez aumenta el pH. Los precipitados así obtenidos, deben provenir de las formas básicas que predominan en los ambientes de pH neutro a básico. Por otro lado, los extractos acuosos de Cedro y Acacia fueron francamente básicos o ligeramente ácidos, respectivamente, por lo que los precipitados (de color chocolate) se deben haber formado por reacciones con las formas básicas.

La ocurrencia de compuestos de Fe^{2+} en los precipitados de las reacciones de soluciones de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ con extractos de Palo de Agallo y Acacia, y con la solución de Ácido Tánico, al igual que en la reacción entre hierro metálico y el extracto de Pitahaya, muestran claramente el alto poder de reducción de los extractos de las plantas. Se conoce que las soluciones tánicas reducen los compuestos de Fe^{3+} [Gust et al. (1995)]. Experimentos de resonancia de espín

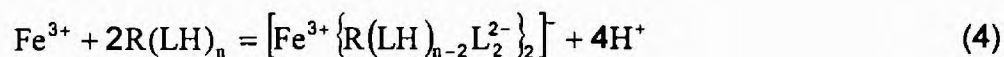
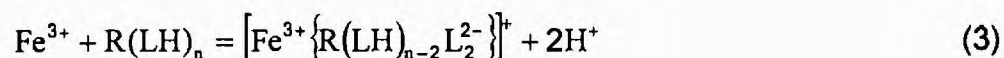
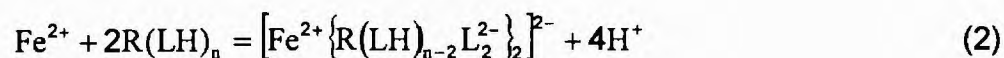
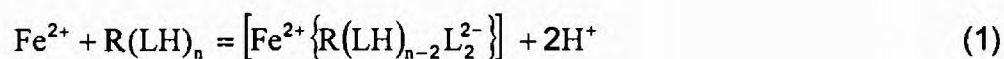
(ESR) de polifenoles y sulfatos férricos hidratados y estudios Mössbauer [Gust et al. (1994)], indican la ocurrencia de sulfato ferroso y fenolatos férricos en el rango de pH de 1 a 4.0

La presencia del hidróxido de hierro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, totalmente reducido o parcialmente oxidado, ha sido reportado [Gust et al. (1994)] en soluciones tánicas del roble. Se podría esperar, como lo proponen Ross y Francis, 1978, que el alto poder reductor de la solución tánica permita la reducción de la lepidocrocita a magnetita. No obstante, estudios IR muestran que los taninos del roble reaccionan con diferentes componentes de la herrumbre, incluyendo la lepidocrocita, obteniéndose solamente tanatos férricos en la conversión [Gust, (1991)]. Parece muy probable que las reacciones de los extractos con soluciones que contienen Fe^{2+} formen compuestos de este ión ferroso, incluyendo complejos extracto de planta- Fe^{2+} , que se oxidan con facilidad en presencia de O_2 , o bien, al disolverse con facilidad no se detecten en los precipitados. De hecho, aún cuando no se ha establecido su identidad, existen fuertes evidencias de la formación de complejos ferrosos solubles en la reacción de complejamiento con taninos [DesLauriers, (1987)]. Estos complejos solubles pueden afectar la integridad de las capas protectoras y no se obtendrían recubrimientos impermeables, inertes y protectores.

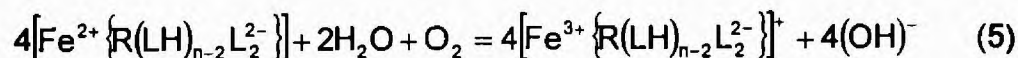
Basándonos en datos de la literatura y en nuestros resultados proponemos una serie de reacciones modelo para explicar las posibles reacciones entre los extractos acuosos de las plantas estudiadas y las diversas sustancias férreas consideradas en nuestros experimentos. Más adelante se explica la utilidad de

estas reacciones para sugerir un mecanismo de la inhibición de la corrosión atmosférica de superficies de acero ligeramente corroídas por taninos y sustancias relacionadas.

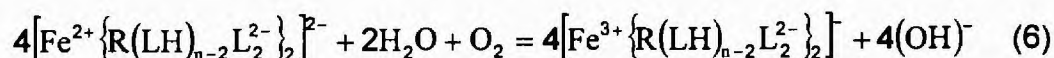
Designamos $R(LH)_n$ la parte químicamente activa de las sustancias en los extractos. Si se tratará de taninos, L correspondería a oxígeno. En las reacciones con soluciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} se forman ambos tipos de complejos, mono tipo C-I y bis tipo C-II, con predominancia de los monocomplejos y de acuerdo a las reacciones:



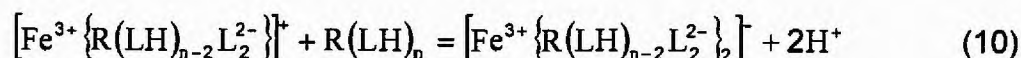
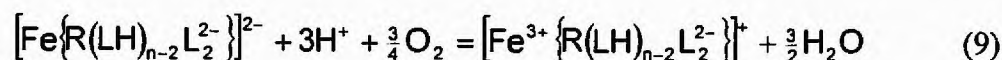
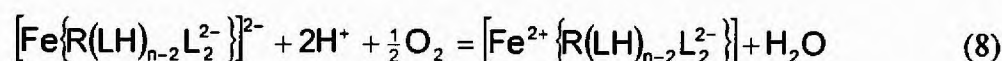
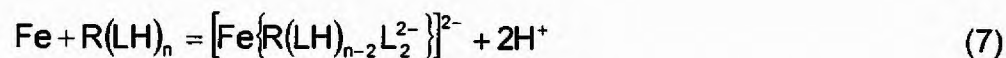
En presencia de oxígeno los complejos ferrosos se pueden oxidar para formar con facilidad los complejos insolubles con Fe^{3+} por medio de:



o también:

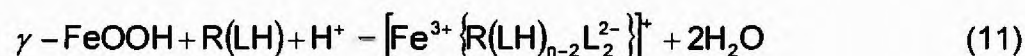


La reacción con una superficie de Fe conduce a la adsorción del tanino, o compuestos relacionados, sobre la superficie metálica, con la subsecuente formación de monocomplejos que pueden reaccionar con más $R(LH)_n$ para dar los bis complejos CII.



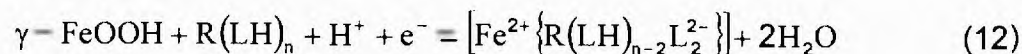
Es muy probable que la especie mono formada en la reacción (8) se oxide mediante la reacción (5).

En la reacción entre lepidocrocita y otros oxihidróxidos los extractos acuosos se forma un complejo tipo mono CI, que puede transformarse en complejos bis mediante la reacción (10).



En la ausencia de oxígeno los extractos acuosos podrían provocar la reducción de la lepidocrocita con formación de un complejo ferroso [Favre et al.

(1997)], [Favre et al (1993)], [Landolt et al (1993)] que representamos mediante la ecuación (12)



Los complejos hierro-extracto de planta se pueden formar mediante las especies básicas en las reacciones (1), (2), (3), (4) y (7), particularmente en el caso de los extractos de Cedro y Acacia

Al considerar la corrosión atmosférica del hierro y aceros, se puede establecer que, en presencia de oxígeno, la velocidad inicial de disolución del hierro debe ser alta y conducente, según las ecuaciones (7,8,y 9), a la formación de complejos. Estos complejos precipitan como quelatos férricos formando una capa aislante que aumenta la resistencia eléctrica entre sitios anódicos y catódicos de celdas de corrosión locales. Por su parte, la precipitación de complejos en la superficie de la lepidocrocita y la akaganeita forman una capa que separa a la especie FeOOH de iones ferrosos presentes en el electrolito. Esto hace que disminuya la velocidad de la reducción de la lepidocrocita, con formación de magnetita, lo que se conoce que ocurre en la corrosión atmosférica del hierro y acero [Stratmann (1990)], [Stratmann et al. (1983)], [Stratmann et al. (1990)]. Los extractos acuosos de las plantas estudiadas podrían de esta forma inhibir la corrosión atmosférica del hierro y el acero actuando sobre las reacciones parciales catódicas, particularmente sobre la formación de magnetita. Los iones ferrosos que se producen sobre la superficie metálica son

complejados por las sustancias libres de los extractos acuosos, por lo que ya no pueden participar en la formación de magnetita. La magnetita, que requiere de especies de Fe^{2+} disueltas, es un buen conductor electrónico cuya formación aumenta los sitios catódicos disponibles para la reducción del oxígeno y el aumento de la velocidad de corrosión.

Los complejos precipitados también limitan el acceso del oxígeno y de iones ferrosos a los sitios catódicos mediante un bloqueo físico.

Desde un punto de vista práctico, se espera que pinturas formuladas a base de los extractos acuosos de plantas como Herrero, Palo de Agallo, Cedro y Acacia, o bien a base de Ácido Tánico, tengan una apreciable actividad inhibidora de la corrosión de los aceros expuestos o previamente corroídos.

No se espera una inhibición sobre aceros desnudos o con cantidades importantes de contaminantes superficiales (pues permiten la formación de electrólitos y la degradación de las películas protectoras), o bien con cantidades importantes de óxidos muy estables.

SECCIÓN 6
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

La protección frente a la corrosión atmosférica que confieren los extractos acuosos de plantas a aceros está relacionada directamente con la naturaleza de los productos de reacción con el sustrato y la herrumbre. En tal sentido, en este trabajo se alcanzan las siguientes conclusiones:

- Durante las reacciones entre soluciones al 20% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con los extractos acuosos se obtienen complejos coloreados similares a los conocidos tanatos férricos, del tipo mono y bis, en muchos casos con predominancia de los monocomplejos.
- En las reacciones con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ los complejos se acompañan de distintas formas de sulfato ferroso que no se lavaron en la separación de los precipitados. También se obtienen estas sustancias en las reacciones con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, particularmente en los extractos de Palo de Agallo, Acacia y Ácido Tánico, lo que pone en evidencia el alto poder de reducción de dichos extractos.
- En las reacciones de los extractos acuosos con hierro metálico, lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y akaganerita ($\beta\text{-FeOOH}$) se obtiene las dos clases de complejos en grandes cantidades.
- Dada la poca o ninguna reactividad de las sustancias goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ningún efecto inhibitor de la corrosión con pinturas formuladas a base de taninos o de los extractos de las plantas estudiadas debe ser

atribuido a la conversión (transformación) de herrumbres a formas estables y protectoras.

- La protección con pinturas a base de taninos o de los extractos acuosos de las plantas estudiadas no se lograría sobre un sustrato de acero desnudo por la muy alta reactividad observada con el hierro metálico (especialmente de los extractos acuosos de Pitahaya y Tuna) y porque los monocomplejos formados son ligeramente solubles.
- El efecto benéfico que se puede obtener cuando se usa sustratos ligeramente corroídos se debe a la inhibición de la reacción de formación de la magnetita por reducción de lepidocrocita (y akaganeita). Del Fe^{2+} libre y de la lepidocrocita se precipitan complejos insolubles que forman películas impermeables a la humedad y el oxígeno, y que son eléctricamente aislantes
- La presencia de contaminantes, como los sulfatos, provoca la formación de electrolitos y la precipitación favorable de complejos ligeramente solubles. Si no se eliminan dichos contaminantes se disminuye, entonces, la efectividad de pinturas a base de taninos y de los extractos acuosos de las plantas estudiadas
- Considerando los mecanismos estudiados y para abatir el impacto ambiental de las formulaciones más en uso actualmente, se propone la alternativa de pinturas a base de taninos o de los extractos acuosos de Palo de Agallo, Acacia y Cedro (quizás Herrero) para la protección durante exposiciones atmosféricas de aceros precorroídos.

SECCIÓN 7
BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. ALMEIDA, E., PEREIRA, D., FIGUEIREDO, M O , LOBO, M.M. and MORCILLO, M. 1995. The Influence of The Interfacial Conditions On Rust Conversion By Phosphoric Acid. *Corr. Sci.* 39 (9) 1561-1570.
2. BARRIOS, E.A. 1996. Estudio Químico del Fruto de la *Caesalpinia Coriaria* (Jacq) Willd. II Parte Tesis. Universidad de Panamá, Panamá.
3. BEART, J.E. 1985. Plant polyphenols- secondary metabolism and chemical defense: Some observations. *Phytochemistry* 24, págs: 33- 38
4. BIENKIEWICZ, K. 1983. *Physical Chemistry of Leather Making*. Krieger, Robert Publishing Co. Flda. U.S.A. 383 págs.
5. BÓSQEZ, A , VILLALAZ, M. y ARAQUE, L de, JAÉN, J.J. 1994. Análisis Mössbauer de Productos de Corrosión Atmosférica del Proyecto MICAT-PANAMA; XXI Congreso Latinoamericano de Química. *Revista COPAQUI* 15: 191-200.
6. CARO SANABRIA, R., MONDUÍ GONZALEZ, R., BANGO BETHARTE, J y QUINTERO, R. 1982. *La Corrosión y La Industria Azucarera*. Editorial Científico-Técnica. 1st. ed, 229 págs
7. CESPEDES, R., CHACÓN, J. y MORA, L 1992. Estudio del Contenido de Extracto Tánico de Algunas Plantas en Costa Rica *Ingeniería y Ciencia Química*. 14 (2).
8. CHOONDHURY, K., DAS, D , MAJUMDAR, C.K., RAO, K.R.P.M. and ADHIKARI, M. 1985. Mossbauer Studies of Corrosion and Inhibition. *Phys. Stat. Sol.* 91(29): 29-35.
9. CURTIS (1981) EN: CÉSPEDES, R., CHACON, J., y MORA, L. (1992) Estudio del contenido de extracto tánico de algunas plantas en Costa Rica
10. DABOSI, F., DERBALI, Y., ETMAN, M., SRHIRI, A , and DE SAVIGNAC, A. 1990. Influence of Some Organic Compunds on the Corrosion Mechanism of carbon steel (XC 38) in 3% NaCl I. Dodecyl Sodium Phosphonate ($C_{10}H_{21}PO_3Na_2$) and n-undecylimidazole ($C_{14}H_{26}N_2$) Surfactants. *J. of App. Electrochem.* 21(1): 255-260.
11. DesLAURIERS, P.J. 1987. Rust. Conversion Coatings. *Materials Performance*. 26(11) : 35 – 40
12. Favre, M.; Landolt, D.; Hoffman, K.; and Stratmann, M. Infkluence of Gallic Acid on the Phase Transformation in Iron Oxide Layers Below Organic Coatings Studied with Mössbauer Spectroscopy 1998. *Corr. Sci.* 440 (4/5): 793- 803.
13. FRANIAU, R. 1970. Un Nouveau Stabilisateur de Rouille á Base d'Acide Tannique. *Chimie des Peintures* 33: 383- 391.
14. GALVÁN, J.C., FELIU Jr S., SIMANCAS, J., MORCILLO, M. BASTIDAS, J.M. and ALMEIDA, E. (1992). Effect of Treatment With Tannic, Gallic and Phosphoric Acids on the Electrochemical Behaviour Of Rusted Steel. *Electrochim. Acta.* 37(11): 1983-1985.
15. GALVELE, J.R. 1979. *Corrosión* O E.A. ed. Eva V. Chesneau. 84 págs.

16. GANCEDO, J.R., and GRACIA, M. 1989. Mössbauer Study of Some Rust Converters. *Hyperfine Interactions* N° 46, págs. 461-465.
17. HAWLEY, G.G. 1978. *Diccionario de Química y de Productos Químicos* Ed Van Nostrand Reinhold N.Y.
18. GRAHAM, M.J. and COHEN, M. 1976. Analysis of iron corrosion products using Mössbauer Spectroscopy. *Corrosion* 32 (11): 432-438
19. GROWCOCK, F.B., FREINER, W.W. and LOPP, V.R. 1985. Corrosion Inhibition of Steel in HCl By 1-Octyn-3-ol-I Kinetics. *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors (6SEIC)*, 8: 167- 172.
20. GUST, J. 1991 Application of Infrared Spectroscopy for Investigation of Rust Phase Component Conversion by Agents Containing Oak Tannin and Oxalic Acid Corrosion. *Corrosion* 47(6): 453-456
21. GUST, J., and Bobrowicz, J. 1993. Sealing and Anti-Corrosive Action of Tannin Rust Converters. *Corr. Sci.* 49 (1): 24-31.
22. GUST, J., and SUWALSKI, J. 1995. Use Mössbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds. *Corr. Sci.* 50 (5): 355- 365.
23. GUST, J., and WAWER, I. 1995. Relationship Between Radical Scavenging Effects and Anticorrosive Properties of Polyphenols. *Corr. Sci.* 51(1). 37- 44
24. GÜTLICH, P., LINK, R., and TRAUTWEIN, A. 1978. *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Ed. Springer- Verlag. 280 págs.
25. HOFFMAN, K., and STRATMANN, M. 1989 In-situ Mössbauerspectroscopic Investigations of Phase Transformations in Iron Oxide Layers Below Organic Coatings. *Berichte der Bunsen Gesellschaft Fur Physikalische Chemie*. 93: 1389-1395
26. JAÉN, J.A, ACEVEDO, E., GONZALEZ, M. 1994 Characterization of the end products of the Hydrolysis of iron in aqueous solution. *Hyperfine Interactions*. 88 : 59-64.
27. KÁLMAN, E., RADNAI, T., PÁLINKAS, G. HAJDEN, F., VÉRTES, A. 1988 *Electrochim Acta*. 33:1023.
28. KIRK, R. OTHOMER, D.F. and SCOTT, J. 1962 *Enciclopedia de Tecnología Química*
29. KUZNETSOV, Y.I., S.V., OLEYNIK, S.V., ANDREEV, N.N and VESELY, S.S. 1985 Effect of Organic Substances On The Passivation of Metals In Neutral Media. *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors (6SEIC)*. 8: 567-577.
30. LANDOLT, D., y FAVRE, M. 1993 Environment-Friendly Coatings for Steel Based on Tannins: a Critical Review and New Results. *Corr. Sci.* 34 (9): 1481-1494.
31. LEDOVSKIKH, V.M., KAMECHO HINIEBRA, H.H. 1993a. Inhibitors Based on Products of Processing Sugar Cane for Corrosion Protection of Metals in Aqueous Neutral Media I- Using Furfural Derivatives As Corrosion Inhibitors. *Kiev Polytechnic. Translated from Zashchita Metallov*. 29 (2): 210-214

32. LEDOVSKIKH, V.M KAMECHO HINIEBRA, H.H. 1993b Inhibitors Based on Products of Processing Sugar Cane for Corrosion Protection of Metals in Aqueous Neutral Media. II Methods of Efficient Development of Combined Inhibitors. Corrosion Inhibitors. Kiev Polytechnic. Translated from Zashchita Metallov. 29 (2): 215- 218.
33. LEIDHEISER, H. Jr. and SVETOZAR, M. 1982. The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer Spectroscopy. Corr Sci. 22 (12): 1089-1096.
34. LENG, A., and STRATMANN, M. 1993 The Inhibition of the Atmospheric Corrosion of Iron by Vapour - Phase Inhibitors Corr. Sci 34 (10). 1657-1683.
35. LONGO, F.R., DE LUCCIA, J.J., and AGARWALA, V.S. 1985 Porphyrins As Corrosion Inhibitors. Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors 6 (SEIC). 8: 155-166.
36. MORCILLO, M.; FELIU, S.; SIMANCAS, J.; BASTIDAS, J M., GALVAN, J.C.; ALMEIDA, M.; FELIU Jr., S. 1992 Corrosion of Rusted Steel in Aqueous Solutions of Tannic Acid. Corrosion. 48 (12): 1032-1039
37. MURAD, E. and JOHNSTON, H. 1987. Iron oxides and oxyhydroxides en Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. 2: 507- 582. Ed. Gary J Long. Plenum Pub. Co. New York-London
38. MURALIDHARAN, S., PHANI, K.L.N., PITCHUMANI, S., RAVICHANDRAN, S., and LYER, S.V.K. 1995. Polyamino-Benzoquinone Polymers: A new Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel. J. Electrochem. Soc. 142 (5): 1478- 1483.
39. NAPRALERT (SM). NATURAL PRODUCTS ALERT. (July 1,1978) (database) Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, College of Pharmacy of the University of Illinois – Chicago
40. NASRAZADANI, S. 1997 The Application of Infrared Spectroscopy to a Study of Phosphoric and Tanic Acids Interactions With Magnetite (Fe_3O_4), Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) Corr. Sci 39 (10-11): 1845-1859.
41. NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE) 1984. An Introduction Corrosion Basics, 353 págs
42. NORMOS 1988. Institut fuer Experimentalphysik 1V. Ruhr-Universitaet Bochum. Fed. Rep. Germany.
43. PAIVA, R., and SOUSA, J.A. 1988. Controle de Qualidade de Tintas Anticorrosivas por Difusão e Permeabilidade. Revista COPAQUI. 15: 209-219.
44. PODOBAEV, N.I., and LARIONOV, E.A 1994 Carboxilates and Sulfated Carboxylates as Inhibitors of Steel Corrosion in Neutral Media Protection of Metals. 31(2): 185-188.
45. RAMESH KUMAR, A.V., and NIGAM, R. K., 1997. Mössbauer Spectroscopic Study of Corrosion Products Beneath Primer Coating Containing Anticorrosive pigments. J. of Radioanal. and Nuc. Chem. 227 (1) y (2): 3-7.

46. ROSS, T. K.; Franciss, R.A. The Treatment of Rusted Steel With Mimosa Tannin. 1978 *Corr. Sci* 18: 351-361.
47. SALEH, R.M., ISMAIL, A.A. and EL HOSARY, A.A. 1983. Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances-IX. The Effect of the Aqueous Extracts of Some Seeds, Leaves, Fruits and Fruit-Peels on the Corrosion of Al in NaOH *Corr Sci*. 23 (11): 1239-1241
48. SANKARAPAPAVINASAM, S., and AHMED, M. F. 1991 Benzenethiols as Inhibitors for the Corrosion of Copper. *Journal of Applied Electrochem* 22. 390-395
49. SCALBERT, A., MONTIES, B., and FAVRE J.M. 1988. Polyphenols of *Quercus Robur*: Adult Tree and in Vitro Grown Calli and Shoots. *Phytochemistry*. 27 (11): 3483 – 3488.
50. SCHWERTMANN, U. And CORNELL, R.M. 1991 *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH Publishers, Inc., New York, NY (USA). 137 págs.
51. SEAVELL, A.J. 1992. The preparation of an Iron Tannate Anticorrosive Pigment of Commercial Potencial. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 75. 293-306.
52. SINGH, A K., ERICKSON, T., HÄGGSTON, L., and GULLMAN, J. 1985. Mössbauer and X-ray diffraction phase analysis of rust from atmospheric test sites with different enviroment in Sweeden. *Corr. Sci.* 25: 931- 945.
53. SKOOG, D. and LEARY, J J 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed. Saunders College Publishing. 760 págs
54. SLAVCHEVA, E.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S. 1993 Corrosion Inhibition of Mild Steel in Neutral Solutions by Organic Compounds with Quinoid Structure. *Brit. Corr J.* 28 (2). 125- 129.
55. TONELLO, M.L , GIÚDICE, C.A, and BENITEZ, J.C. 1997. Extraction and Characterisation of Quebracho (*Schinopsis Sp.*) Tannins. *Paints and Varnishes*. 14: 9-16
56. UHLIG, H., and REVIE, R 1984. *Corrosion and Corrosion Control*. 3st. ed J. WILLEY & SONS, INC., N.Y., 439 Págs.
57. VILA, J P 1959 *Traductor Diccionario de y Productos Químicos*. Barcelona. Ed. Reynolds Publishing Co Ed. Omega .
58. WEISER, H.W, and MILLIGAN, W.O. 1935. X- ray studies on the hydrous oxides *J. of Phy Chem* 39: 25-35.
59. WHITE, T. And KNOWLES, E. 1958. The Proteccion of Metals with Tannins. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 41: 10 – 23.
60. WOODSON, R., and SCHERY, R W. 1958) *Annals of the Missouri Botanical Garden*. 45. 184-186, 37. 280-281.