

# Efecto de la fenformina sobre la corrosión electroquímica del hierro

A. Roig\*, P. Olcina y F. Vicente

Departament de Química-Física. Universitat de València. (Estudi General)

## RESUMEN

La voltamperometría proporciona información rápida de la evolución de electrodos de hierro sometidos a diferentes ataques químicos. En medio ácido el dicromato lo protege temporalmente, mientras que la acción protectora de la fenformina diprotonada es más persistente y eficaz, como se observa mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El Cr(VI) pasiva al hierro en medio cloruro potásico y la fenformina compleja al Fe(II) formando una capa superficial protectora contra la corrosión. En medio básico, la capa superficial la forma el cromato. Esta capa impide detectar por voltamperometría los picos del sistema  $Fe(II) + 2e \leftrightarrow Fe(O)$ . La fenformina en forma básica, forma complejos blancos insolubles que se depositan sobre la superficie del electrodo protegiéndolo de la oxidación electroquímica.

## SUMMARY

### Effect of Phenformine on the Electrochemical Corrosion of Iron

Voltammetry provides quick information about the evolution of the iron electrodes subjected to different chemical treatments. Temporarily the dichromate protects it in acid medium whereas the protective action of the diprotonated phenformine is more persistent and effective, as it is observed through Scanning Electronic Microscopy (SEM). Cr(VI) passivates iron in potassium chloride medium and phenformine complexes Fe(II) forming a surface film that protects it from corrosion. The chromate forms the surface film in basic medium. This film makes it impossible to detect by voltammetry the peaks of the  $Fe(II) + 2e \leftrightarrow Fe(O)$  system. The phenformine, in basic form, forms insoluble white complexes that settles on the electrode surface protecting it from electrochemical oxidation.

## INTRODUCCION

La fenformina es una biguanida ampliamente utilizada en gran número de aplicaciones farmacológicas e industriales (1), debido a sus propiedades electrónicas y en particular por su capacidad para formar complejos estables con metales de transición (2,3). Algunos de estos complejos se utilizan como pigmentos anticorrosivos de metales (4) y como estabilizantes de materiales poliméricos (5). Se han postulado dos mecanismos para la inhibición de la corrosión de algunos metales tecnológicos por parte de la fenformina. Uno consiste en el simple efecto de barrera debido a que esta biguanida, disuelta en medios acuosos, se adsorbe sobre los metales. El otro mecanismo está asociado a la propiedad de formar complejos con las especies iónicas metálicas producidas en el inicio del proceso corrosivo del metal.

La deslocalización electrónica en el grupo biguanido de la fenformina, que se encuentra monoprotonado en medio cloruro potásico, y no protonado en medio básico de hidróxido potásico, es la causa de su gran resistencia a la reducción. Y aunque en medio sulfúrico el grupo biguanido presenta una estructura biperamidal, siendo más electroactivo (11), su acción inhibitoria de la corrosión del hierro no está asociada a las propiedades redox de la fenformina sino a su capacidad complejante.

Desde muy antiguo se sabe que el Fe metálico se disuelve en ácido sulfúrico y que la presencia de cromato en medio básico pasiva la superficie metálica expuesta, pues se forman óxidos mixtos de Fe y Cr que forman una capa bien adherida sobre el sustrato de Fe metálico (7,8). En medio acuoso y en presencia de aire se forma óxido férrico hidratado. Pero en general, pueden coexistir sobre la superficie metálica diversos tipos de sales y óxidos, que hacen de la corrosión del Fe y sus aleaciones un campo de investigación en el que se postulan diversidad de mecanismos (9,10).

El objetivo principal de este trabajo es el de comparar, mediante el uso de la voltamperometría cíclica, el efecto que causan diversos medios acuosos sobre electrodos de Fe. Incluyendo, además, el efecto inhibitorio que origina la presencia de fenformina en las disoluciones estudiadas.

## EXPERIMENTAL

Se ha usado un generador de funciones Belpport HQ-305, un potenciostato Belpport HQ-105 y un registro X-Y Riken Denshi F-35. Como electrodo de trabajo se han utilizado tornillos de hierro ALR S.A. (paso 0,5 mm; grueso 3 mm y largo 25 mm) sobre un dispositivo plástico que deja únicamente al descubierto la cabeza del tornillo. El electrodo de referencia, Ag/AgCl ( $KCl_{sat}$ ). Como electrodo auxiliar, se ha utilizado un alambre de Pt. Se ha termostatizado con un equipo Hetofrig CB-7. Las medidas de pH se han realizado con un Crison 501. La observación de la superficie de los tornillos se ha llevado a cabo con un microscopio electrónico JEOL JSM-25S SCANNING MICROSCOPE.

Se han utilizado las siguientes sustancias para preparar disoluciones acuosas: ácido sulfúrico y cloruro potásico Probus, ácido clorhídrico Panreac, hidróxido potásico Prolabo y dicromato potásico D'Hemio. El agua ha sido bidestilada. El nitrógeno de calidad rectificado (Abelló. Oxígeno-Linde). El clorhidrato de fenformina ha sido previamente sintetizado en nuestro laboratorio (6).

Se realizaron voltamperogramas cíclicos periódicamente durante varios horas utilizando tornillos comerciales de Fe como electrodo de trabajo, sin extraerlos de las disoluciones estudiadas. Paralelamente se han mantenido tornillos en las mismas disoluciones durante varios días, observando la evolución de la superficie por microscopía electrónica de barrido. Los voltamperogramas se han registrado con el sentido catódico hacia la derecha y las corrientes catódicas hacia arriba. El barrido de potenciales se ha iniciado siempre en el sentido catódico.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha comprobado que los tornillos tratados en medio sulfúrico 0,5 M experimentan una gran pérdida de masa. Esta es menor en presencia de fenformina  $1 \times 10^{-2}$  M y disminuye más aún en presencia de Cr(VI)  $1 \times 10^{-2}$  M. (Fig. 1). Por otro lado se observa que la forma de las muescas del tornillo se mantiene en

presencia de fenformina. Efecto concordante con la disminución de cavernas en este medio, puesta de manifiesto por MEB.

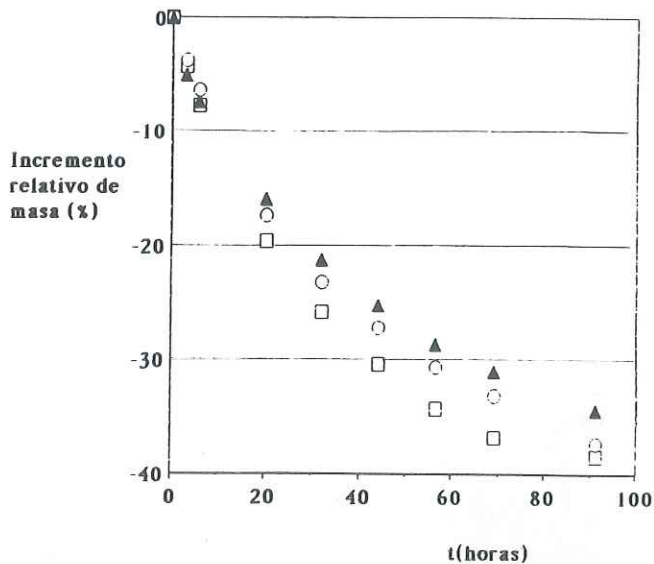


Fig. 1: Pérdida relativa de masa conforme transcurre el tiempo en medio sulfúrico. (□)  $H_2SO_4$ , 0,5 M. (▴)  $H_2SO_4$ , 0,5 M + Cr(VI), 0,01 M. (○)  $H_2SO_4$ , 0,5 M + Fenformina, 0,01 M. Incremento =  $((m - m_0)/m_0) \times 100$ .

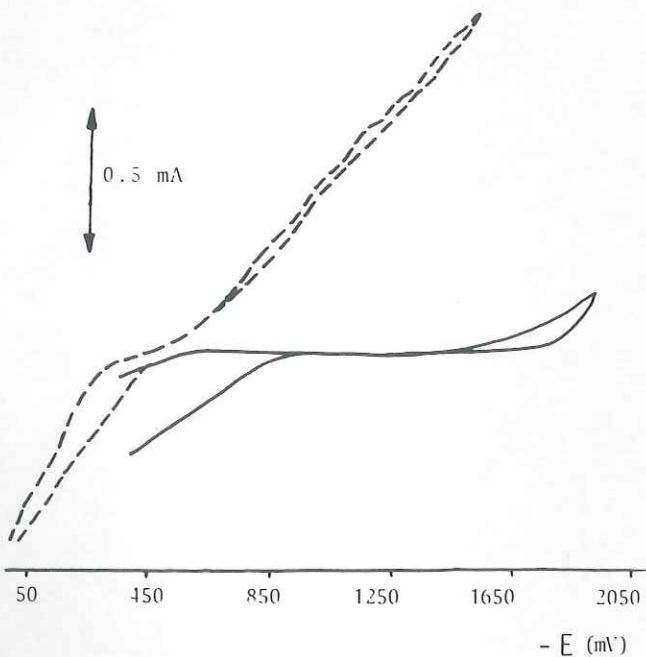


Fig. 2: Respuesta del electrodo de Fe en medio  $H_2SO_4$  0,5 M y Cr(VI) 0,01 M.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $pH_0 = 0,74$   $T = 26,5^\circ\text{C}$ . (—) Voltamperograma inicial (- - -) después de transcurridas 2 horas.

Cuando se realizan periódicamente voltamperogramas de tornillos análogos a los anteriores se observa como el Cr(VI)  $1 \times 10^{-2}$  M pasiva inicialmente la superficie del electrodo (desplazando la descarga de  $H_2$  a un valor de potencial de  $-1400 \text{ mV}$ ). A las tres horas este efecto ha dejado de producirse y a partir de  $-650 \text{ mV}$  aparece la descarga de hidrógeno con una pendiente de  $2,29 \mu\text{A}\cdot\text{mV}^{-1}$ , debido a que el Cr(VI) desaparece de la disolución por medio de la reacción:



En medio salino de KCl 0,5 M las gravimetrías realizadas durante 4 días no han proporcionado información sobre la evolución del hierro ni del papel que ejerce el Cr(VI) ni el clorhidrato

de fenformina  $1 \times 10^{-2}$  M, pero se ha podido completar por la otra técnica el carácter inhibitor de la corrosión que ejerce la fenformina en este medio (16).

Por voltamperometría se observan inicialmente cuatro picos, dos catódicos y dos anódicos (Fig. 3). El pico I se desplaza de un potencial inicial de  $-1.180 \text{ mV}$  a uno de  $-1.080 \text{ mV}$  y disminuye de altura con el tiempo, lo que pone en evidencia la disminución de Fe(II) electrorreducible. Estas variaciones permiten registrar otro pico de reducción V ( $-1.260 \text{ mV}$ ) posiblemente asociado a la adsorción de hidrógeno, antes enmascarada o la reducción de Fe(II) complejoado. El pico de oxidación IV está asociado con el pico I. Los picos II ( $-470 \text{ mV}$ ) y III ( $-780 \text{ mV}$ ) están relacionados y asociados al sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Los picos II y IV también disminuyen de altura con el tiempo (Fig. 3).

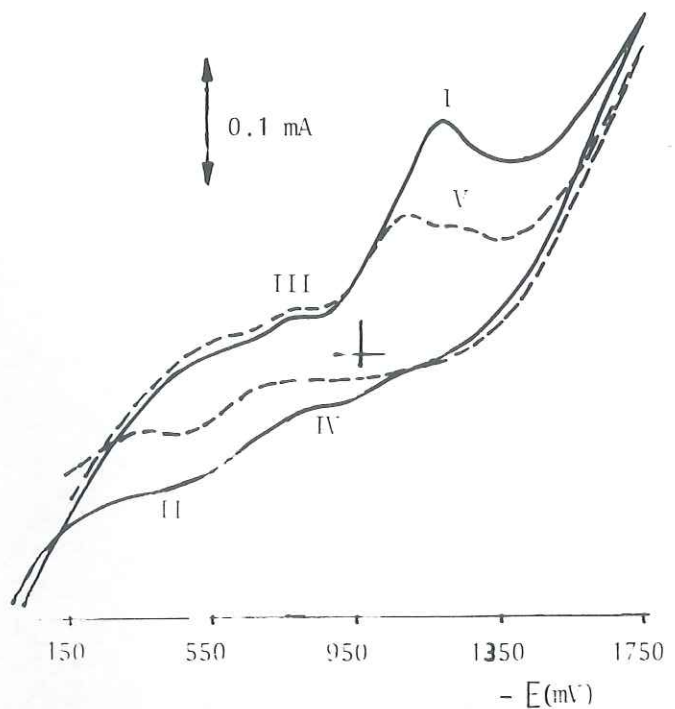


Fig. 3: Comportamiento del electrodo de Fe en medio KCl 0,5 M.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $T = 26,5^\circ\text{C}$ .  $pH_0 = 3,16$ . (—) Voltamperograma inicial. (- - -) después de transcurridas 8 horas.

La presencia de Cr(VI) disminuye el ataque de los iones cloruro en la superficie de hierro, por lo que inicialmente tan solo se observan las descargas anódica y catódica del medio disolvente (Fig. 4, voltamp. discontinuo). Sin embargo, al cabo de hora y media la magnitud del ataque superficial permite registrar un pico de reducción a  $-1.080 \text{ mV}$  (Fig. 4 voltamp. continuo) que irá desapareciendo con el tiempo, lo que nos hace pensar en la formación de óxidos mixtos de cromo y hierro que forman una capa pasivante.

Cuando en el medio existe fenformina disuelta las primeras curvas  $i$ - $E$  presentan los dos picos propios del medio clorurado. Sin embargo, con el trascurso del tiempo estos picos disminuyen de intensidad hasta llegar a desaparecer al cabo de 5 h. debido a la formación de una capa pasivante no conductora (Fig. 5).

Para registrar la oxidación y reducción del par  $\text{Fe(II)} + 2e \leftrightarrow \text{Fe(O)}$ , en medio KOH se requieren potenciales más negativos que en los casos anteriores. Se registra un pico catódico a  $-1.360 \text{ mV}$  y su asociado anódico a  $-1.270 \text{ mV}$  (Fig. 6, voltamperograma de puntos y líneas). Ambos picos aumentan de intensidad conforme transcurre el tiempo (Fig. 7), efecto atribuible al crecimiento de las capas de óxido superficiales (12, 13).

La disolución de cromato potásico en medio básico proporciona voltamperogramas carentes de picos (Fig. 6, voltamp. continuo), tanto en el barrido inicial como en los realizados a diferentes tiempos. Esta acción del ion cromato queda puesta de manifiesto gravimétricamente. Se observa un incremento de masa cero conforme transcurre el tiempo. (Fig. 8, puntos triangulares).

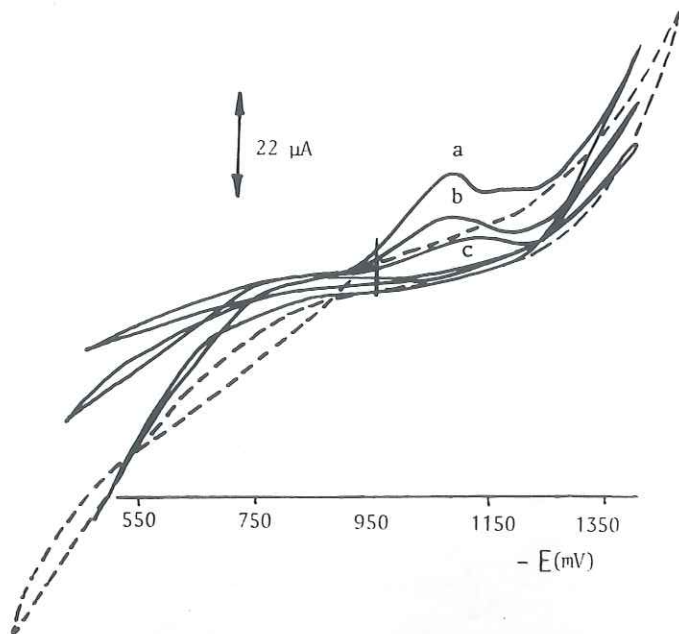


Fig. 4: Evolución con el tiempo de los voltamperogramas de Fe en medio KCl 0,5 M y Cr(VI) 0,01 M.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{pH}_0 = 3,16$ . Se observa la aparición de un pico que disminuye de intensidad conforme transcurren las horas. (---) voltamperograma inicial. (—) a) transcurridas 1 h. 20 min. b) 2 h. 40 min. c) 3 h. 45 min.

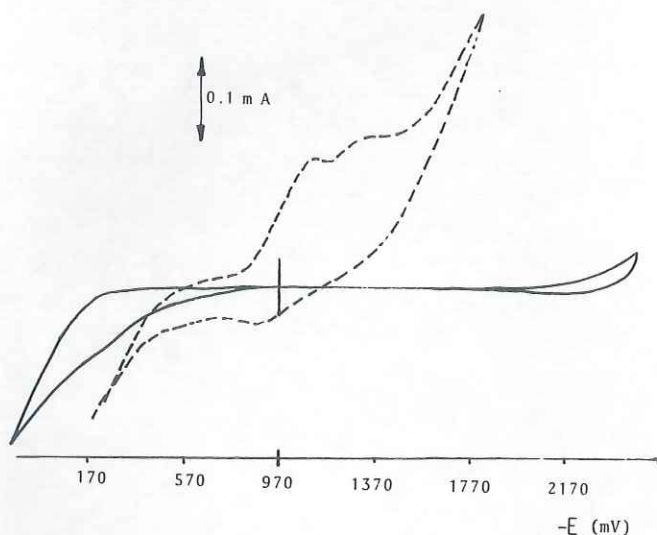


Fig. 5: Evolución con el tiempo de los voltamperogramas de Fe en medio KCl 0,5 M y fenformina 0,01 M.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{pH}_0 = 3,16$ . (---) voltamperograma inicial. (—) transcurridas 5 horas.

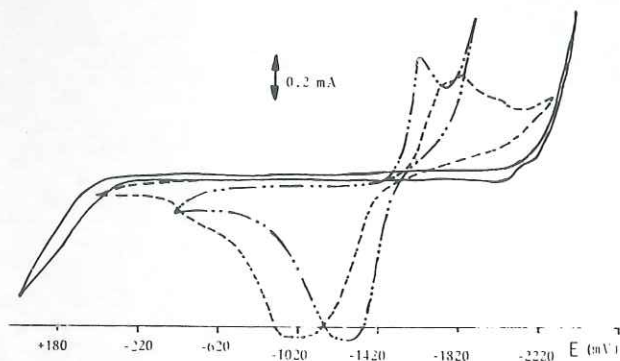


Fig. 6: Morfología de los voltamperogramas sobre electrodo de Fe en medio KOH 0,5 M.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{pH}_0 = 13,1$ . (—) KOH, 0,5 M. (—) KOH, 0,5 M + Cr(VI), 0,01 M. (---) KOH, 0,5 M + Fenformina, 0,01 M.

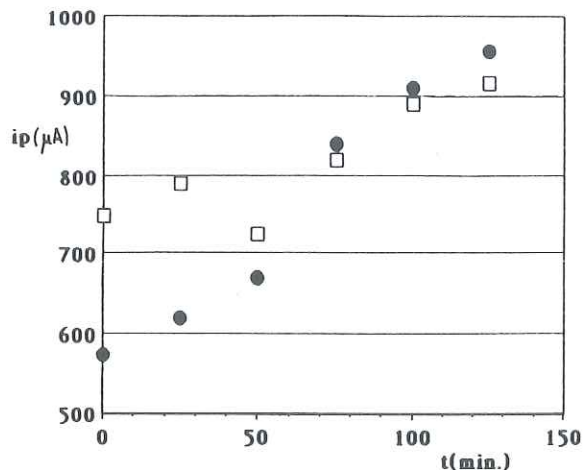


Fig. 7: Variación de la intensidad de pico con el tiempo sobre electrodo de Fe en medio KOH 0,5 M.  $T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{pH}_0 = 13,1$ . (□)  $i_p$  anódico. (●)  $i_p$  catódico.

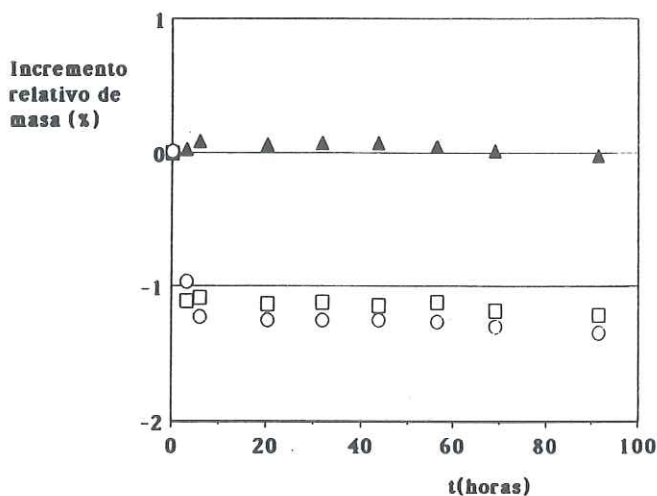


Fig. 8: Pérdida relativa de masa conforme transcurre el tiempo en medio potasa. (□) KOH, 0,5 M. (▲) KOH, 0,5 M + Cr(VI), 0,01 M. (○) KOH, 0,5 M + Fenformina, 0,01 M. Incremento =  $((m - m_0)/m_0) \times 100$ .

En el caso de que las disoluciones contengan fenformina en la misma concentración, sí que se detectan los picos anódicos y catódicos, pero parecen desdoblarse según correspondería a la existencia de Fe(II) libre y Fe(II) complejado por la fenformina (Fig. 6, línea a trazos). Lo que queda patente es el efecto de desplazamiento de la descarga anódica y catódica del electrolito además de la separación entre los potenciales de pico correspondientes al sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(O)}$ . El pico catódico se centra ahora en  $-1.820 \text{ mV}$  y el anódico en  $-1.020 \text{ mV}$ . Este hecho manifiesta la mayor dificultad de oxidar el Fe en presencia de fenformina.

La observación directa de las superficies de los tornillos tratados por vía química, durante cinco días, en cada una de las nueve disoluciones ensayadas, muestra en medio de ácido sulfúrico la disminución de cavernas sobre la superficie de hierro, detectables a 150 aumentos por Microscopía Electrónica de Barrido. En medio KCl 0,5 M, junto a las deposiciones de sal, se generan películas, tanto en el tratamiento con Cr(VI) como con fenformina. La presencia de fenformina  $10^{-2} \text{ M}$  origina una película blanca, poco conductora y protectora de la superficie metálica expuesta al ataque. En medio básico se producen unas nuevas formaciones de óxidos semiconductores sobre el electrodo cuando existen iones cromato (7), mientras que cuando hay fenformina en el medio no se detecta por MEB ningún ataque sobre la superficie expuesta. Cabe resaltar que la existencia de complejos insolubles de fenformina-hierro, se ha puesto de manifiesto por la aparición de un precipitado blanco cuando en el medio se introduce un tornillo de hierro y comienza a ser atacado por el

hidróxido potásico y haberse formado y difundido Fe(II) por el medio.

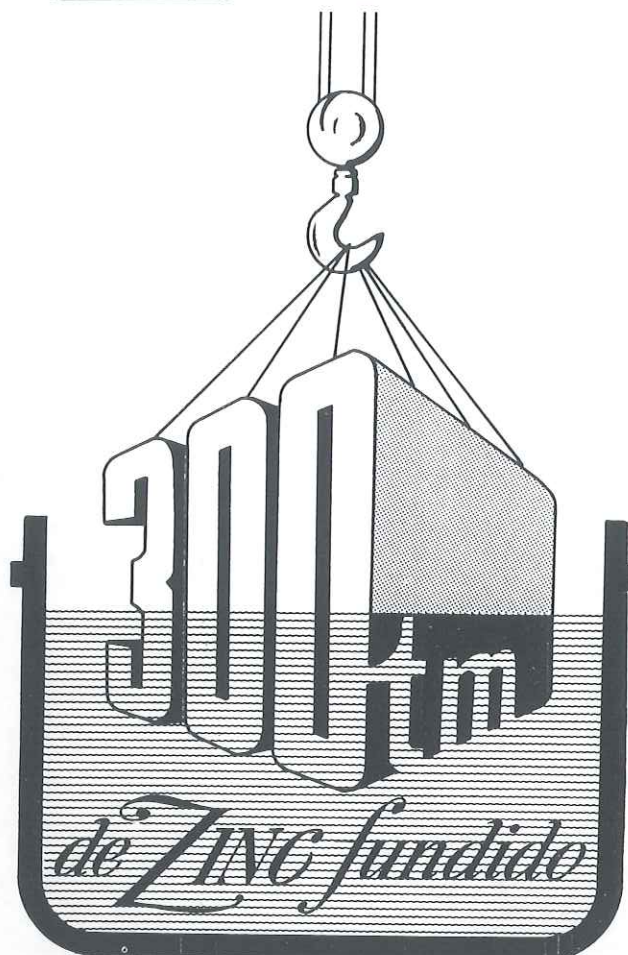
La acción protectora para frenar el proceso corrosivo de los tornillos de hierro, por parte de la fenformina, ha resultado eficaz en los diferentes medios estudiados. En sulfúrico 0,5 M la fenformina manifiesta una protección constante y mejor observable para tiempos largos, según se desprende de los datos voltamperométricos y de MEB. La menor pérdida de masa sufrida en presencia de Cr(VI) puede deberse a una compensación por deposiciones salinas. En potasa 0,5 M el Cr(VI) es más efectivo, produciendo una protección inmediata que no permite observar picos por voltamperometría. La fenformina produce una protección parcial en el tiempo. En medio KCl 0,5 M, aunque los datos gravimétricos no proporcionan información, por voltamperometría y MEB se observa que la fenformina presenta una acción protectora más eficaz que la del Cr(VI).

#### BIBLIOGRAFIA

1. Kurzer, F. y Pitchfort, D.; *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (3), 375, 1986.
2. Debabrata, S. y Chhillaranjan, S.; *J. Indian Chem. Soc.*, 54, 127, 1977.
3. Schwarzenbach, G. y Anderegg, G.; *Pharmaceutical Acta Helvetiae*, 38, 547, 1963.
4. Mukherjee, R.N., Naudi, S.D. y Roy, R.N.; *J. Inst. Fnag. (India) Part. CH*, 57 (3), 139, 1977.
5. Hardy, E.E.: U.S. Patent 2.627.504, 1953; *Chem Abstracts*, 47, 5048, 1953.
6. Sanz, C., Trijueque, J. y Vicente, F.; *Química e Industria*, 28 (3), 307, 1982.
7. Pallota, C.D., Gonnet, R. y Calvo, E.J.; *J. Electroanal. Chem.*, 241, 265, 1988.
8. Calvo, E.J. y Pallota, C.D.; *J. Electroanal. Chem.*, 198, 181, 1988.
9. Bech-Nielsen, G., Reeve, J.C. y Trifonova, U.S.; *Communications of Bulgarian Academy of Sciences*, 18(3), 428, 1985.
10. Hakasson, B., Augustson, P.E. y Bech-Nielsen, G.; *Inst. Conf. on Corros. Inhib.* Dallas, 1983.
11. Sanz, C., Trijueque, J. y Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*, 182, 483, 1985.
12. Sarasola, C., Fernández, T. y Giménez, J.; *Electrochimica Acta*, 33, 1295, 1988.
13. Fernández, Y. y Mateo, M.L.; *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, 19, 295, 1988.
14. Sankaranarayanan, M., Basha, C.A. y Vijayavalli, R.; *Bulletin of Electrochemistry*, 1 (5), 517, 1985.
15. Veeraraghavan, R. y Dambal, R.P. *J. Electrochem. Soc. India*, 31, 27, 1982.
16. A. Roig, F. Vicente, P. Olcina y J. Trijueque. p. 900, 1966. Universitat de Valencia-AIJU.



# DUERO



PARA GALVANIZACION EN CALIENTE DE  
**GRANDES PIEZAS**

#### DIMENSIONES DE LOS CRISOLES

	Horno 200 Tn.	Horno 300 Tn.
Largo	7,50 m.	12,- m.
Ancho	1,80 m.	1,60 m.
Alto	2,20 m.	2,40 m.



**DUERO**  
**GALVANIZACION GENERAL, s.a.**

Ctra. Vallecas a Villaverde, km. 1,100  
Teléf. 777 50 01 (3 líneas) - 28031 MADRID