



EL CONCEPTO PEARSON Y SU RELACIÓN CON LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Fritz Räuchle y Elmer Ramírez
Instituto de Corrosión y Protección (ICP-PUCP)
Pontificia Universidad Católica del Perú
Apartado 1761. Lima 100 - Perú

RESUMEN

Los ácidos duros se combinan preferentemente con las bases blandas, según Pearson. Este concepto se aplica a la actuación de posibles inhibidores de corrosión, confirmando la validez de esta regla. La corrosión es una reacción química que tiene lugar en la superficie metálica, lo mismo que la adsorción de los inhibidores. Parámetros como la electronegatividad y la polarizabilidad son decisivos en estos fenómenos.

INTRODUCCIÓN

Este artículo pretende relacionar conceptos netamente químicos con la eficacia de sustancias que se utilizan como inhibidores de corrosión.

Se expone primero muy detalladamente el concepto de Pearson [1] el cual explica reacciones químicas "extrañas" que a la primera vista contradicen la experiencia de un químico joven.

Este concepto es una aproximación cualitativa de reacciones típicas como son:

- * BeCl_2 reacciona con agua violentamente, echando hasta humos.
- * MgCl_2 y CaCl_2 "sólo" exhiben carácter higroscópico.
- * BaCl_2 se puede obtener a partir de su cristalización acuosa, mientras el BeCl_2 sólo se puede sintetizar en sistemas anhidros.
- * Al cristalizar el CaCl_2 a partir de una solución acuosa se obtiene siempre su hexahidrato, mientras el CaF_2 precipita "directamente" como sal pura, sin formar un hidrato.

Estas observaciones enumeradas se relacionaban primero con el cambio del radio iónico del metal alcalino-térreo, lo cual sería una explicación muy restringida a esta serie citada.

La reactividad con el agua, de los cloruros mencionados, se puede medir mediante su energía de hidratación liberada en el momento de su disolución:



Al comparar los valores de los metales alcalino-térreos con otros cationes de un radio prácticamente igual, uno se da cuenta de que no

puede ser el radio del catión causante de la fuerza de reacción. En la tabla 1 mostramos los valores de hidratación de algunos cationes metálicos.

Tabla 1. Valores de energía de hidratación en función del tamaño del catión

Radio catiónico en Angström	Catión hidratado	Clasificación del catión, según Pearson	Energía de hidratación (kcal/Mol)
1,33 1,26 Δ (%): 7,4	K ⁺ Ag ⁺	duro blando	76 112 Δ (%): 32,2
0,99 0,97 Δ (%): 2,0	Ca ²⁺ Cd ²⁺	duro blando	362 428 Δ (%): 15,4
1,13 1,10 Δ (%): 2,6	Sr ²⁺ Hg ²⁺	duro blando	327 443 Δ (%): 26,2

Está claro que el tamaño del radio no se puede relacionar directamente con la energía de hidratación liberada.

Una reacción adicional de la química del Be nos da otro acercamiento al concepto de Pearson.

El compuesto Be(NH₃)₄Cl₂ sufre rápida hidrólisis en agua estableciéndose un enlace Be-O en vez de Be-N, aunque térmicamente el complejo amonio es más estable que el complejo acuo.

Todas estas observaciones un poco "confusas" las ordenó Pearson con su concepto de: *Ácidos duros se combinan preferentemente con bases duras y ácidos blandos con bases blandas*

¿Qué son ácido y bases, según el concepto de Pearson?

Esta denominación no tiene nada que ver con la terminología tradicional de causar un cierto valor de pH en el sistema acuoso.

Pearson llama *ácidos* a especies (cationes, radicales o moléculas neutras) con una cierta electronegatividad y polarizabilidad.

En el mismo sentido, llama *bases* a especies aniónicas o moléculas que ofrecen electrones con más o menos disponibilidad para un reactante y una relativamente alta polarizabilidad.

Las especies que mencionamos en las tablas 2 y 3 en su gran mayoría no tienen nada que ver con la eficacia como inhibidores de corrosión, pero queríamos dar una visión completa de esta heterodoxa división.

De esta forma el lector puede ordenar reacciones químicas aprendidas de memoria según un principio y no según "casualidad".

Tabla 2: Clasificación de diversas especies, según Pearson [2, 3].

Ácidos duros y blandos, según Pearson		
Ácidos duros	Ácidos en el límite	Ácidos blandos
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , (Rb ⁺ , Cs ⁺) Be ²⁺ , Be(CH ₃) ₂ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , (Ba ²⁺) Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , Pu ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , VO ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , MoO ₃ ⁺ , WO ³⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ , Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , Ga ³⁺ , In ³⁺ CO ₂ , RCO ⁺ , NC ⁺ , Si ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ N ³⁺ , RPO ²⁺ , ROPO ²⁺ , As ³⁺ , SO ₃ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ Cl ³⁺ , Cl ⁷⁺ , I ⁵⁺ , I ⁷⁺ HX (comp. con puentes de hidrógeno)	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺ B(CH ₃) ₃ , GaH ₃ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ NO ⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ SO ₂	Co(CN) ₅ ³⁻ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , GaBr ₃ , GaI ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ CH ₂ , Carbenos Aceptores π: trinitrobence- no, quinonas, tetracianoet- ileno etc. HO ⁺ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , Te ⁴⁺ , RTe ⁺ Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺ , ICN O, Cl, Br, I, N, RO, RO ₂ M ⁰ , (átomos metálicos y metales macizos) p.ej., Fe ⁰

Por razones experimentales se fija como punto de referencia el compuesto de mercurio CH_3Hg^+ porque un equilibrio del tipo



se puede medir bien. Entonces la competencia entre el ácido duro H^+ y el ácido blando CH_3Hg^+ por una base influye directamente en el equilibrio. Una base dura desplaza el equilibrio hacia la izquierda y una base blanda hacia la derecha.

En la tabla 3 mostramos la clasificación de las bases.

Tabla 3. Clasificación de bases según Pearson [2, 3].

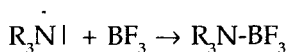
Bases duras y blandas, según Pearson		
Bases duras	Bases en el límite	Bases blandos
NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- F^- , (Cl)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , N_2 NO_2^- , SO_3^{2-} , Br	H^+ R^+ , C_2H_4^+ , C_6H_6^+ , CN^+ , RNC , CO SCN^+ , R_3P^+ , $(\text{RO})_3\text{P}^+$, R_3As R_2S , RSH , RS^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

El concepto de Pearson se refiere estrictamente a la estabilidad de interacciones entre dos duros contrapartes o dos blandas. No tienen nada que ver con la basicidad tradicional de un ion. Un ejemplo: El ion fluoruro y el ion hidroxilo son, según la tabla, bases duras. Sin embargo, el carácter básico tradicional del ion hidroxilo supera en 10^{13} veces la basicidad de F^- , si se lo mide por la aceptación del protón.

¿Como ha llegado Pearson a este novedoso concepto de explicar la reactividad de ligandos con metales?

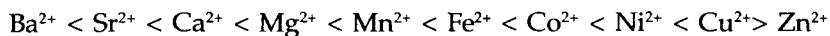
Un paso previo al de Pearson lo dio Schwarzenbach al formular su "efecto quelato", en el cual reportó la observación de que algunos metales (la llamada clase A) formaban complejos muy estables con ligandos que contenían O, N, o F. mientras otros metales (la susodicha clase B) preferían ligandos con grupos que contenían P, Se, I, o S. [4].

Otro precursor de Pearson era Lewis (del año 1923 ya) con su teoría de la reactividad entre compuestos con déficit electrónico que reaccionan con un par electrónico disponible, según el clásico ejemplo:



Un paso intermedio lo hicieron Irving y Williams [5] con su "serie de estabilidad".

Para un ligando dado la estabilidad del complejo resultante observa la siguiente secuencia:



Pearson introdujo, basándose en las teorías anteriores, dos parámetros complejos.

- la electronegatividad y la polarizabilidad.

Al grupo de especies duras, sean ácidos o bases, pertenecen partículas pequeñas, que son poco polarizables.

Ácidos blandos y bases blandas se llaman las especies que son de tamaño mayor y más fácilmente polarizables.

El principio de reactividad es simple: Ácidos duros se combinan preferentemente con bases duras y blandos con blandas.

Llaman la atención dos hechos:

1. Con un número de oxidación creciente aumenta el carácter duro de la especie. Ejemplo: I^{5+} y I^{7+} son duros y I^+ y I_2 son blandos. Fe^{3+} es duro, Fe^{2+} es más blando (caso límite) y el Fe^0 pertenece al grupo de ácidos blandos.
2. las especies pertenecientes a las bases duras casi exclusivamente provienen de las primeras filas del sistema periódico (F, O, N). Las bases blandas provienen de elementos superiores o de sistemas electrónicos π o p.

Para mostrar el estrecho nexo entre el concepto de Pearson y la polarización presentamos la tabla 4, la cual visualiza con valores cuantitativos lo que se traduce en la regla de Pearson.

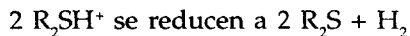
Tabla 4: Polarizabilidad a (10^{-24} cm^3) de elementos y iones de los grupos B6-B4 [6].

$H^- = 10,0$ 0^{-2} $3,88$ S^{-2} $10,2$ Se^{-2} $10,5$ Te^{-2} $14,0$ $\alpha = 7,0 - 14,0$		α				H^+		$\ll 1,0$ α
		He	Li ⁺	Be ⁺²	Be ⁺³	C ⁺⁴		
	0,2	0,03	0,01	0,003	0,001			
	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺		
	1,04	0,39	0,18	0,09	0,05	0,02		
	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺			
	3,66	1,62	0,83	0,47	0,29	0,19		
	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺		
	4,77	2,46	1,4	0,86	0,55	0,37		
	J ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	α		
	7,1	3,99	2,42	1,55	1,04			
		$\alpha = 1,4 - 10,0$			$\alpha \leq 1,0$			

1.1 La acción de los inhibidores en medios ácidos y en ausencia de oxígeno

Inhibidores característicos en este medio son los llamados inhibidores secundarios del tipo "onio". Representantes de esta clase son: fosfinas, aminas, sulfóxidos, arsinas, todos protonados que se reducen en la superficie metálica (acero) dando moléculas neutras que se adhieren fuertemente al sustrato, bloqueando de esta forma la corrosión (provocado inicialmente por el protón = hidronio).

Quiere decir, que la base blanda, por ejemplo, un tioéter originalmente protonado (en el medio ácido) reacciona con el ácido blando Fe (un átomo de hierro en la superficie del acero, que aún forma parte de la estructura reticular de la superficie del acero) dando un compuesto estable y adherente que protege el acero de un ataque posterior.



1.2 Acción de los inhibidores de corrosión en medios neutros en presencia de oxígeno

Los inhibidores utilizados bajo estas condiciones corrosivas son carbonatos, fosfatos y fosfonatos y, el más eficaz, el OH^- .

Todas estas especies son representantes de las bases duras que con el ácido duro Fe^{2+} (primer paso de la corrosión) forman capas protectoras más o menos adherentes que a su vez impiden la llegada del oxígeno al acero indispensable para la oxidación (= corrosión).

Midiendo en una fase acuosa la aceptación de oxígeno de una suspensión de hierro en forma de polvo se puede deducir la eficacia de una sustancia como inhibidor.

Cuanto más oxígeno acepta la suspensión menos eficaz es la actuación de la sustancia potencialmente inhibidora.

La combinación Fe^{2+} con F^- (base dura) debe ser bastante más eficiente que las combinaciones con Br^- y I^- (bases blandas), lo que confirman los resultados experimentales, que ofrece la figura 1 [6].

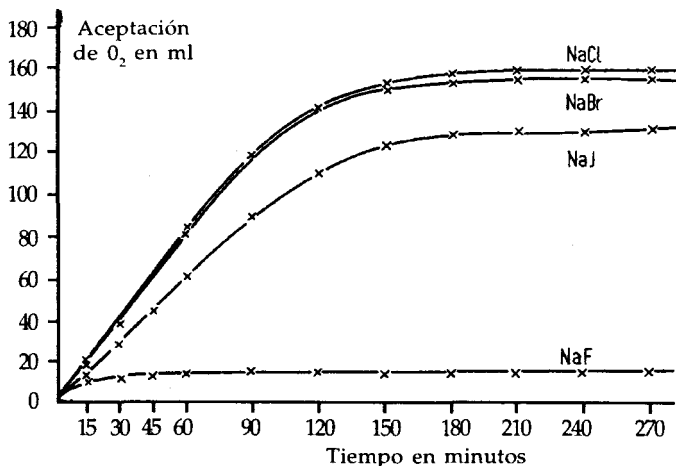


Figura 1: Velocidad de aceptación de oxígeno (equivalente a la de corrosión) de polvo de hierro en presencia de varios haluros (0,2 molar).

La explicación de los resultados experimentales es la siguiente:

El agua adsorbida (agua figura como base dura) en la superficie del acero es reemplazada por los iones cloruros y bromuros con cierta facilidad porque el metal macizo se cataloga como ácido blando, pero estando en el límite entre blando y duro. Con el ión yoduro anión bastante blando) las circunstancias cambian, porque este último no reemplaza con facilidad las moléculas de agua adsorbidas.

El ion fluoruro es una base extremadamente dura y expulsa el agua con facilidad y frena la corrosión (aceptación de oxígeno) con considerable eficacia, impidiendo la llegada de oxígeno casi al 100 %.

Los corrosionistas saben que un ambiente básico (base dura OH) reduce marcadamente la corrosión. Pearson explica este fenómeno de la misma manera que en el caso de los fluoruros.

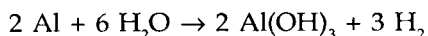
Insistimos más aún: El oxígeno neutro ("ácido duro") no es capaz de expulsar ni el ion hidroxilo ni el fluoruro, es entonces que una corrosión electroquímica no puede tener lugar.

De todas maneras hay que tener en cuenta que entre el agua y los hidroxilos por un lado y entre el agua y el ion fluoruro se forman "puentes de hidrógeno" que no permiten hablar de manera absoluta sobre el influjo de un ion o moléculas aisladas.

2. LA CORROSIÓN DEL ALUMINIO

Evitar la corrosión del aluminio como material de interés tecnológico es de por sí una tarea impostergable. Ultimamente por utilizar pigmentos de este metal en las "pinturas metálicas" ha aumentado el interés por resolver este reto.

El aluminio finamente dividido es un reactante violento cuando se trata de reaccionar de una reacción con el agua, según la ecuación:



¡El potencial normal de Al es de -1,67 voltios!

Cuando el Al se encuentra en pinturas metálicas y reacciona con el agua los tonos de la pintura cambian de color "plata" a color gris lo que equivale a una disminución apreciable en el valor óptico del objeto [7].

Combinando el concepto de Pearson [1] con el anteriormente publicado por Schwarzenbach [4] bajo el título "efecto quelato" podemos entender las siguientes observaciones experimentales, que llevan al encuentro de un inhibidor.

Se prepara una pasta de pigmento de Al que contiene, en peso, el 65% de Al y 35% de un disolvente orgánico. Se toman 5 gramos de esta pasta y se dispersan agitando en una cantidad de 100 ml de una mezcla de agua y butilglicol (1:1) (simulando condiciones de una "pintura al agua").

El pH del medio corrosivo se aumenta mediante dimetiletanolamina para estimular la corrosión, formándose aluminato. En seguida empieza la corrosión liberándose hidrógeno y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Observándose cuantitativamente la formación de hidrógeno se puede seguir el avance de esta corrosión [8]. Después de unas 2-3 semanas la pasta de aluminio está completamente consumida.

Como inhibidores para el Al se experimentaron:

8-quinolinol, cupferrona, EDTA, ácido cítrico, glucónico, oxálico (+), malónico (+), succínico y maléico. En esta serie llama la atención que los ácidos (+) mostraban buenas propiedades inhibitoras mientras los demás no. La explicación de este comportamiento no cae dentro del concepto de Pearson, sino dentro de las reglas de estereoquímica: Anillos de siete miembros no se destacan por una estabilidad termodinámica, mientras la agrupación cíclica de cinco o seis miembros sí. Son justamente el ácido oxálico y el ácido malónico que caen dentro de esta regla termodinámica. Acido oxálico forma con el catión de Al un anillo de cinco miembros mientras el malónico uno de seis.

Al^{3+} es un ácido duro, según Pearson, y no sorprende que en el trabajo que citamos [8] se llega a la conclusión de que dentro de la serie:

ácido salicílico, ácido 2-aminobenzóico, 2-aminobenzamida

sólo el ácido carboxílico actúa de inhibidor porque el ácido duro Al^{3+} no se combina preferentemente con las bases blandas grupo amino o amino/amida.

Parece que la cupferrona (n-fenil, N-nitroso hidroxilamina) contradice lo expuesto por ser un inhibidor eficaz. Pero esta "contradicción" se resuelve en el sentido de Pearson porque primero no es el nitrógeno que actúa cediendo los electrones sino el oxígeno y segundo se forma un anillo (quelato) de cinco miembros.

Compuestos heterocíclicos del tipo benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol o 2 (5 aminopentil) benzimidazol son muy buenos inhibidores para el cobre, pero fracasan frente al Al.

La siguiente figura nos da unos datos cuantitativos sobre la corrosión de una pasta de polvo de aluminio en presencia de dimetiletanolamina ($pH \cong 10$), que sirve de patrón y de 4 inhibidores, todos portadores de oxígeno y todos formadores de quelatos.

Después de 21 días se ha consumido por ejemplo, el 2,4% del Al en el caso de la cupferrona. A partir de este lapso se estabiliza la formación de hidrógeno quiere decir el inhibidor actúa a plena eficacia.

3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

La corrosión es un proceso electroquímico lo que nos permite seguir el proceso midiendo potenciales y densidades de corriente de un electrodo hecho del material en cuestion.

La eficacia de un inhibidor ϵ se puede expresar mediante el cociente:

$$\epsilon = 1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}$$

en el cual i_{corr} es la densidad de corriente que se mide en presencia de un inhibidor, e i_{corr}^0 en su ausencia.

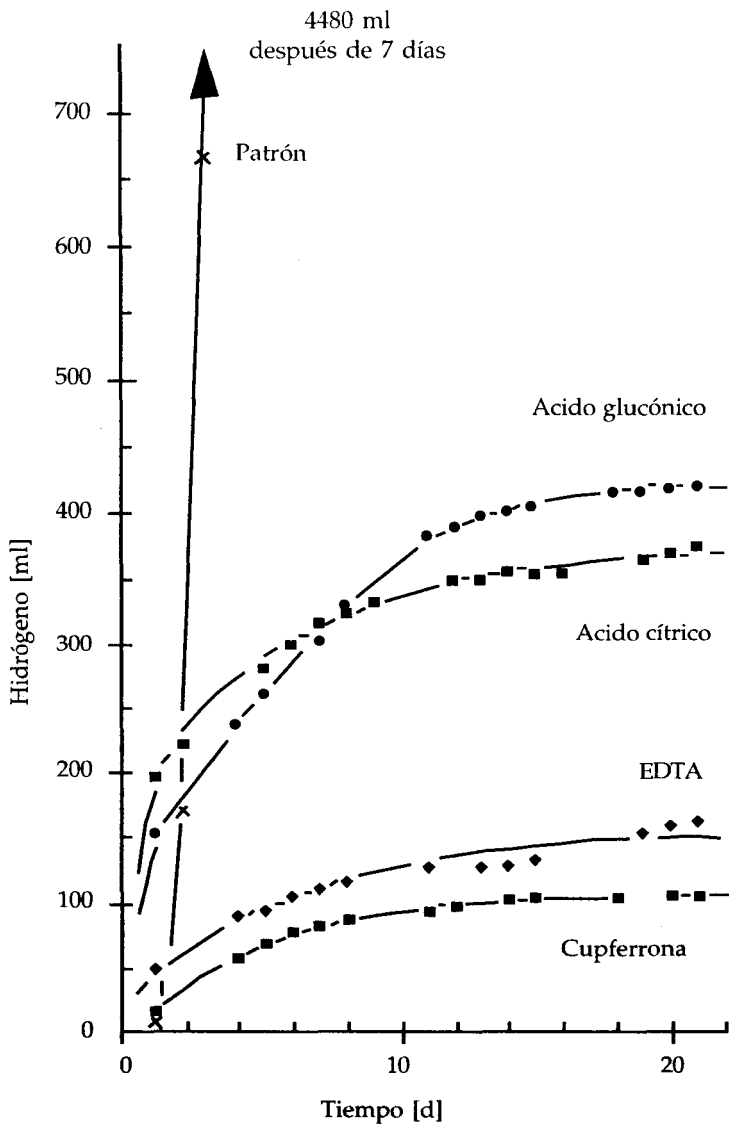


Figura 2. Formación de hidrógeno (= corrosión) de Al en una mezcla de agua/butilglicol (1:1) a un pH 10 (dimetilaminoglicol) con adición de varios ligandos de una concentración de 2.0 mmol [8].

La ecuación:

$$\log (\varepsilon/1-\varepsilon) = p'x + \alpha$$

en la cual x expresa la electronegatividad del átomo polar del inhibidor (O, N, etc.) y p' representa la pendiente de la línea; α es simplemente el intercepto.

Ahora mediante la actuación del inhibidor hemos llegado a una acoplación de la reactividad (que hemos medido antes como consumo de oxígeno o generación de hidrógeno) a una medición eléctrica, lo cual nos facilita la determinación de la eficacia del inhibidor [9].

Gráficos de electronegatividad del átomo polar versus $\log (\varepsilon/1-\varepsilon)$ son lineales para inhibidores de los grupos 4A, 5A, 6A, 7A confirmando de esta forma la validez del principio de Pearson [10].

Superficies metálicas puras se clasifican como ácidos blandos por su posibilidad de aceptar aún electrones.

El carácter blando de los metales es como sigue:



Metales de los grupos principales (B) son ácidos más duros que los de transición.

Sin embargo, debemos destacar que superficies parcialmente oxidadas, en corrosión las llamamos superficies pasivas, se clasifican, por la masiva presencia de oxígeno, como ácidos duros (comprensible por la presencia parcial de cationes metálicos) [11, 12].

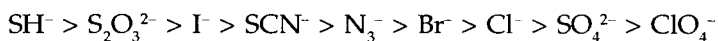
Estas medidas electroquímicas nos posibilitan colocar cualquier metal o aleación dentro de una escala de relativa dureza o blandura, siempre según Pearson. Determinando el valor p' se conoce fácilmente el poder inhibidor de una substancia.

Un ejemplo: un inhibidor para el Fe exhibe un valor 1,19, mientras para el magnesio resulta 0,09. Son dos órdenes de magnitud lo que demuestra la sensibilidad del método.

Los inhibidores se adsorben con facilidad y solidez en la superficie metálica (actuando con el estado de valencia 0 o positivo) y suprimen de esta manera la reacción redox que es la corrosión.

Aplicando el concepto de Pearson que ácidos duros reaccionan preferentemente con bases duras y ácidos blandos se combinan mejor con bases blandas, se pueden diseñar inhibidores de corrosión para cada medio agresivo.

Queremos advertir nuevamente que superficies activas se consideran como metales macizos y como tales deben ser consideradas siempre como ácidos blandos. Observando esta salvedad uno no se sorprende que en la serie [11]:



la capacidad de adsorción en el caso del hierro es máxima con el mercaptano y mínima con el perclorato lo que está plenamente de acuerdo con las tablas que anteceden.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
2. H.D. Hardt. *Die periodischen Eigenschaften der Elemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1974.
3. E. Huhee. *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 1988.
4. G. Schwarzenbach. *G. Advances Inorganic Chem. Radiochem.* **1961**, *3*, 257-271.
5. H. Irving y R. J. P. Williams. *Nature* **1948**, *162*, 746; *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
6. L. Horner. *Werkstoffe und Korrosion* **1973**, *24*, 860-863.
7. R. Besold, W. Reisser, E. Roth. *Farbe + Lack* **1991**, *97*, 311-314.
8. B. Müller. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 350-351.
9. F. H. Walters. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 29-31.
10. K. Armaki, 5th European Symp. Corrosion Inhibitors **1980**, 267-285.
11. K. Aramaki, H. Nishihara, M. Hagiwara. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1896-1901.
12. K. Aramaki, H. Nishihara, T. Mochizuki. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2427-2432.