



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**EVALUACION DEL QUITOSAN COMO INHIBIDOR
DE LA CORROSION EN ACEROS AL CARBON**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA :

JOSE GUILLERMO ACOSTA TRUJILLO



MEXICO D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a todas las personas que me apoyaron durante la carrera y la realización de este trabajo.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Dr. Juan Genescá Llogueras.

M. en C. Carlos Rodríguez Rivera.

M. en I. Atahualpa Oscar García Delgado.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, por ser la máxima casa de estudios, darme la oportunidad de formar parte de ella.

GRACIAS

A mis padres:

Por sus enseñanzas, por su apoyo incondicional, por su infinita paciencia, por su ejemplo en la vida y por no perder la fe en mi.

A mis hermanos Jenny, Carlos y Arturo:

Por ser los hermanos más cariñosos y comprensivos en el mundo, por que cada uno ha aportado algo a mi persona y mi ser.

A Bambú:

Por dejarme entrar a su vida y darle equilibrio a la mía. 我爱你

A mis amigos del básquet, a Fanny y Chava:

Por aceptarme como soy y por todos esos buenos momentos pasados y por los que vendrán.

A mis amigos del CELE:

Mariana, Yurik, José Luis, Ali, Silvia, Rodrigo, Rebeca, Alejandra, Oscar, Por dejarme conocerlos y compartir sueños para seguir adelante.

A todos los compañeros de la facultad:

Que me brindaron su amistad, Leonardo, Luz Ma., Gabriel, Oscar A., Iván Daniel, Maggie, Lidia, Enrique, Mitzi, Sandra, Angel O., Angel C., Javier, Ulises, Jorge P., Jorge C. y muchos más.

GRACIAS

INDICE

	Introducción	1
	Objetivo	2
1	Marco Teórico	3
1.1	Corrosión	3
1.2	Corrosión Química	3
1.3	Corrosión Electroquímica	3
	Tabla 1.3.1 Posibles reacciones en el cátodo	4
1.4	Celdas Galvánicas	5
1.5	Protección Catódica	6
	Figura 1.5.1 Diagrama de Pourbaix para Hierro	7
	Tabla 1.5.1 Serie electroquímica de los metales	7
	Tabla 1.5.2 Potenciales de disolución de diferentes metales en suelos y agua de mar respecto a los electrodos de Cu / CuSO ₄ saturado y Ag/AgCl	9
1.6	Ensayos de Corrosión	10
1.7	Curvas de Polarización	10
1.8	Resistencia a la Polarización (Rp)	12
1.9	Método de extrapolación de Tafel	15
1.10	Impedancia	18
	Tabla 1.10.1. Elementos comunes de un circuito	20

	Figura 1.10.1. Diagrama de Argand	20
	Figura 1.10.2. Circuito de Randles	21
1.11	Inhibidores	22
	Figura 1.11.1. Efectos de los inhibidores Anódico, Catódico y Mixto sobre las curvas de polarización	23
1.12	Quitosan	25
	Figura 1.12.1. Formula química del chitosan	25
2	Diseño Experimental	27
2.1	Técnicas Experimentales	27
2.2	Pruebas de solubilidad	28
2.2.1	Condiciones de trabajo	28
2.3	Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa (CD)	29
2.3.1	Curvas de Tafel	29
2.3.1.1	Material	29
	Figura 2.3.1.1. Esquema del montaje del equipo para las pruebas electroquímicas	30
2.3.1.2	Condiciones de Trabajo	30
2.3.2	Resistencia a la Polarización (R_p)	31
2.3.2.1	Material	31
2.3.2.2	Condiciones de trabajo	31
2.4	Técnicas Electroquímicas de Corriente Alterna (CA)	31

2.4.1	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	31
2.4.1.1	Material	31
2.4.1.2	Condiciones de Trabajo	32
2.5	Eficiencias	32
3	Resultados y análisis de resultados	33
3.1	Solubilidad	33
	Tabla 3.1.1. Gramos de Chitosan sin disolver de pH 1 a 7	33
	Tabla 3.1.2. Gramos de Chitosan sin disolver de pH 8 a 14	33
	Gráfica 3.1.1. pH Vs peso remanente de chitosan	34
	Gráfica 3.1.2. Gramos de chitosan disueltos de pH 1 a 14	35
	Tabla 3.1.3. Porcentaje de pérdida de peso del chitosan	35
3.2	Curvas de Tafel	36
	Gráfica 3.2.1. Curva de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 sin inhibidor	36
	Gráfica 3.2.2. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 con inhibidor	37
	Gráfica 3.2.3. Comparación de las curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 con y sin inhibidor	38
	Gráfica 3.2.4. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=1 sin inhibidor	39

	Gráfica 3.2.5. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=1 con inhibidor	40
	Gráfica 3.2.6. Comparación de las curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=7 con y sin inhibidor	41
3.3	Resistencia a la Polarización (R_p)	42
	Gráfica 3.3.1. Resistencia a la polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y pH=7	42
	Gráfica 3.3.2. Segmento de la gráfica de R_p	43
	Tabla 3.3.1. Velocidades de corrosión para las pruebas de R_p	44
3.4	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	45
	Gráfica 3.4.1. Diagrama de Nyquist Impedancia imaginaria (Z'') contra Impedancia real (Z')	45
	Gráfica 3.4.2. Diagrama de Nyquist a pH=7 con y sin el uso de inhibidor a una escala isométrica	46
	Gráfica 3.4.3. Diagrama de Nyquist a pH=1 con y sin el uso de inhibidor a una escala isométrica	47
	Tabla 3.4.1. Resultados de las pruebas de impedancia al utilizar el circuito de Randles	47

	Tabla 3.4.2. La velocidad de corrosión calculada con el uso de circuitos eléctricos equivalentes	48
3.5	Eficiencias	49
	Tabla 3.5.1. Eficiencia del inhibidor en las pruebas de Rp	49
	Tabla 3.5.2. Eficiencia del inhibidor en las pruebas de EIS	50
4	Conclusiones	51
5	Bibliografía	52
6	Apéndice	55

Introducción

El uso de acero en la vida diaria del hombre se ha vuelto indispensable, su desarrollo va de la mano con el avance de la humanidad. Al mismo tiempo el problema de la corrosión se ha intentado controlar. Una técnica para hacer más lenta la velocidad de corrosión es el uso de inhibidores. Los inhibidores de la corrosión son todas aquellas sustancias y compuestos que, en cantidades muy pequeñas, hacen más lento el proceso de corrosión. Algunos de estos inhibidores son muy contaminantes por lo que es necesario utilizar sustancias o compuestos que no alteren o contaminen el medio ambiente. El presente trabajo intenta demostrar las aplicaciones que tiene el compuesto orgánico quitosan o quitosan como un inhibidor de la corrosión. Es importante hacer notar que el quitosan es un compuesto orgánico que se encuentra en la naturaleza, por lo tanto, su uso es más benigno a comparación de otros inhibidores y el costo del mismo es muy bajo, todo esto con el fin de evitar tener problemas de contaminación o alteración del medio. Este proyecto analiza el uso del compuesto orgánico quitosan para disminuir el efecto corrosivo sobre el acero en particular y así demostrar su posible utilización en la industria.

Objetivo

- Evaluar mediante pruebas electroquímicas el uso del compuesto orgánico chitosan como un inhibidor de la corrosión en acero.

1 Marco Teórico

1.1 Corrosión

La corrosión se puede definir como el deterioro de un metal debido a la reacción de éste con el medio que lo rodea, dando como resultado la oxidación del metal. La corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química, por esto, puede ser regida por las leyes establecidas de la física y de la química. ⁽¹⁾

La corrosión ha sido clasificada en dos tipos:

- Corrosión química.
- Corrosión electroquímica.

1.2 Corrosión Química

La corrosión química o seca se refiere a la reacción de los metales con el oxígeno (oxidación) y otros gases en ausencia de humedad.

1.3 Corrosión Electroquímica

La corrosión electroquímica o húmeda requiere la presencia de humedad o de un electrolito. El tipo de corrosión más frecuente se produce a temperatura ambiente por la reacción de los metales con el agua, ésta puede provenir de la humedad del medio ambiente o estar en disoluciones acuosas de sales, ácidos o bases. ⁽²⁾

La corrosión es de naturaleza electroquímica es la más frecuente y resulta de la formación de infinidad de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, en caso de no estar sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera para lo cual se necesita una humedad relativa del aire del orden del 70%.

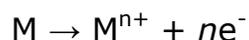
El proceso de disolución de un metal en un ácido es también un proceso

electroquímico. Las burbujas que aparecen sobre la superficie metálica (hidrogeno en estado gaseoso) revelan la existencia de cátodos, mientras en los ánodos se disuelve el metal. Es imposible diferenciar entre una zona anódica y una catódica a simple vista, ya que éstas se presentan en una escala microscópica y cambian continuamente de posición.

Reacciones

Las reacciones que se llevan a cabo son:

En el ánodo



la reacción corresponde a una reacción de oxidación, donde el metal (M) cede o pierde un electrón, al hacer esto pasa de un estado basal a un estado iónico, en este caso al de un catión (ion con carga positiva).

En el cátodo

las posibles reacciones en el cátodo se muestran en la tabla 1.3.1.

Tabla 1.3.1 Posibles reacciones en el cátodo

Reacción	pH	Medio	Tipo de Reacción
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	<4	Ácido	Reducción
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	<4	Ácido	Reducción
$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$	>4	Neutro y Alcalino	Reducción
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	>4	Neutro y Alcalino	Reducción

Se observa que en el cátodo se llevan a cabo las reacciones de reducción, en otras palabras, donde se consumen los electrones para la formación de distintas especies.

Al observar la reacción de oxidación que se lleva a cabo en el ánodo se comprende mejor el proceso de la corrosión y la importancia de controlar la velocidad con la que un metal reacciona con su medio para evitar que éste se oxide.

La fuerza motora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su misma existencia. La degradación de los metales manufacturados para regresar a su estado inicial, o dicho de otra forma la energía que se requiere para transformar un mineral en un producto final como el acero, es el motor que propicia el regreso del producto a su estado más bajo de energía o inicial, similar al de los minerales, mediante un proceso natural, mejor conocido como corrosión. Es por esto que es inevitable que el metal regrese a su estado original. El estado más natural es también el estado de más baja energía, en el cual, por lo general se encuentran los elementos mezclados entre sí formando minerales. La corrosión y la formación de óxidos es la tendencia termodinámica de los metales a volver a su estado natural. La corrosión representa un enorme desperdicio de recursos y de esfuerzo humano.

1.4 Celdas Galvánicas

La corrosión de naturaleza electroquímica es un proceso natural que requiere de 4 componentes:

- Ánodo
- Cátodo
- Un contacto eléctrico entre el ánodo y el cátodo y
- Un electrolito

A este arreglo se le conoce como celda galvánica ⁽³⁾.

Uno de los electrodos de la celda galvánica es conocido como ánodo. Este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar el proceso de corrosión y en la cual se liberan los electrones como consecuencia del paso del metal en forma de ion al electrolito. El otro electrodo es llamado cátodo y corresponde a la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies o iones que se encuentran en el electrolito. ^(2,4) Eliminando alguno de los componentes de la celda galvánica se puede prevenir la corrosión. Esto puede parecer muy fácil de realizar en la teoría, pero en la práctica es muy difícil de llevar a cabo por las diferentes variables que pueden afectar la estructura a proteger.

1.5 Protección Catódica

La protección catódica se basa en la existencia de un potencial de inmunidad y consiste en llevar el potencial del material a proteger a este valor de potencial para detener la corrosión, por ejemplo el diagrama de Pourbaix considera para el sistema hierro-agua, el potencial de inmunidad es -0.62V vs el electrodo normal de hidrógeno (ENH).⁽²⁾

Considerando un espécimen de acero al carbón el cual es sumergido en ácido clorhídrico (HCl) con una concentración de 1 M, se observa que el acero se disolverá con desprendimiento de hidrógeno (H_2). El potencial de corrosión del espécimen quedará entre los potenciales de equilibrio correspondientes al electrodo de H_2 y Fe^{2+} .

Como se muestra en el diagrama de la Figura 1.5, se observa que mediante un cambio de potencial se puede prevenir la corrosión. Esto se logra aplicando una corriente catódica a la estructura a proteger. El potencial del acero será desplazado en dirección negativa (catódica) hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal, termodinámicamente, se encuentra estable.

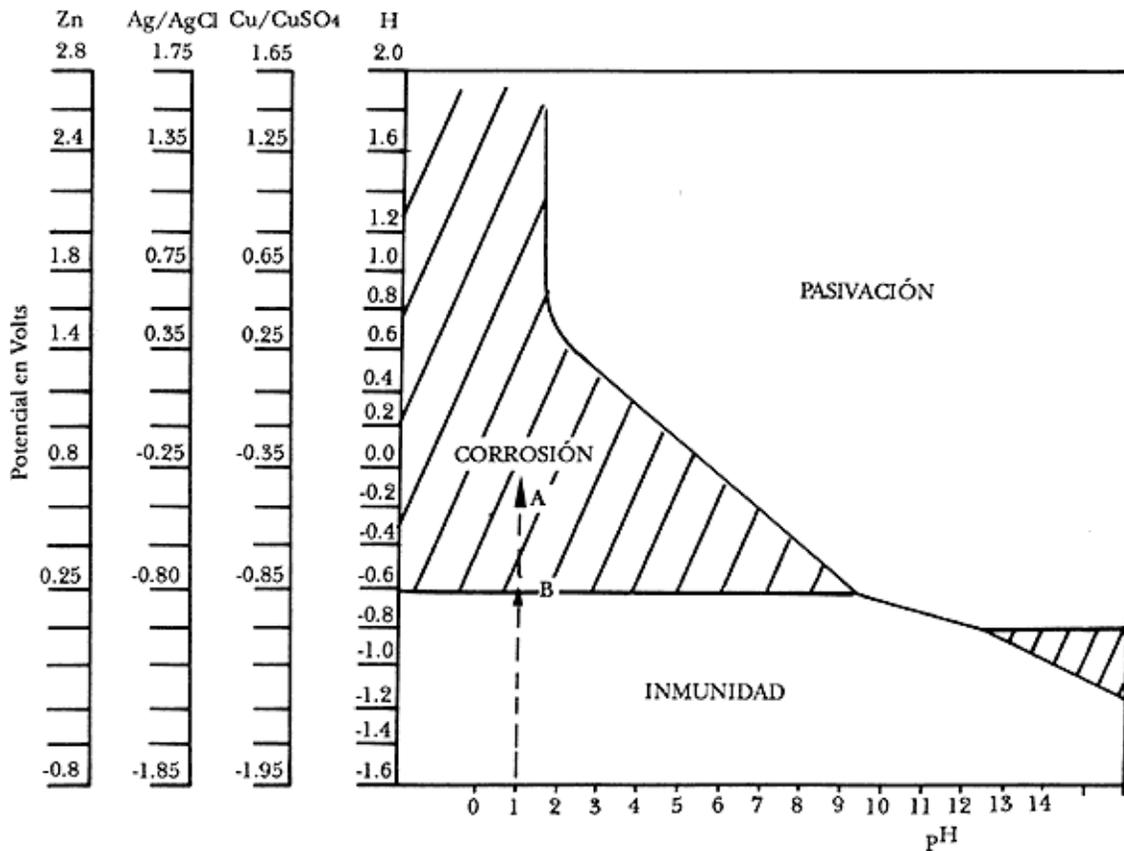


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para Hierro-H₂O⁽²⁾.

Para provocar este desplazamiento de potencial en dirección negativa y evitar su corrosión, se debe unir eléctricamente con un metal que tenga un potencial de reducción más negativo. Ejemplos de estos metales se muestran en la Tabla 1.5 de la serie electroquímica.

Tabla 1.5. Serie electroquímica de los metales. ⁽²⁾

<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial E°, V A 25°C</i>
Li + / Li	Li + 1e⁻ ⇌ Li	-3.045
K⁺ / K	K⁺ + 1e⁻ ⇌ K	-2.925
Cs⁺ / Cs	Cs⁺ + 1e⁻ ⇌ Cs	-2.923
Ba²⁺ / Ba	Ba²⁺ + 2e⁻ ⇌ Ba	-2.9
Sr²⁺ + Sr	Sr²⁺ + 2e⁻ ⇌ Sr	-2.89
Ca²⁺ / Ca	Ca²⁺ + 2e⁻ ⇌ Ca	-2.87

Na⁺ / Na	Na⁺ + 1e⁻ ⇌ Na	-2.714
Mg²⁺ / Mg	Mg²⁺ + 2e⁻ ⇌ Mg	-2.37
Al³⁺ / Al	Al³⁺ + 3e⁻ ⇌ Al	-1.66
Mn²⁺ / Mn	Mn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Mn	-1.18
Cr²⁺ / Cr	Cr²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cr	-0.913
V³⁺ / V	V³⁺ + 3e⁻ ⇌ V	-0.876
Zn²⁺ / Zn	Zn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Zn	-0.762
Cr³⁺ / Cr	Cr³⁺ + 3e⁻ ⇌ Cr	-0.74
Fe²⁺ / Fe	Fe²⁺ + 2e⁻ ⇌ Fe	-0.44
Cd²⁺ / Cd	Cd²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cd	-0.402
In³⁺ / In	In³⁺ + 3e⁻ ⇌ In	-0.342
Co²⁺ / Co	Co²⁺ + 2e⁻ ⇌ Co	-0.277
Ni²⁺ / Ni	Ni²⁺ + 2e⁻ ⇌ Ni	-0.25
Sn²⁺ / Sn	Sn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Sn	-0.136
Pb²⁺ / Pb	Pb²⁺ + 2e⁻ ⇌ Pb	-0.126
Fe³⁺ / Fe	Fe³⁺ + 3e⁻ ⇌ Fe	-0.036
H⁺ / H₂	2H⁺ + 2e⁻ ⇌ H₂	0.000
Cu²⁺ / Cu	Cu²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cu	0.337
Hg²⁺ / Hg	Hg²⁺ + 2e⁻ ⇌ 2 Hg	0.789
Ag²⁺ / Ag	Ag²⁺ + 1e⁻ ⇌ Ag	0.799
Hg²⁺ / Hg	Hg²⁺ + 2e⁻ ⇌ Hg	0.857
Pd²⁺ / Pd	Pd²⁺ + 2e⁻ ⇌ Pd	0.987
Pt²⁺ / Pt	Pt²⁺ + 2e⁻ ⇌ Pt	1.19
Au³⁺ / Au	Au³⁺ + 3e⁻ ⇌ Au	1.5

Al metal que tiene un valor de potencial más negativo, que tiende a reaccionar muy fácilmente, que se oxida liberando electrones, se le conoce como ánodo. Para poder proteger algún material, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de

corrosión en un electrolito dado. Así se previene totalmente su disolución (protección catódica completa) o al menos disminuirá la velocidad de corrosión (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circule a través de la celda galvánica formada, en la superficie del material protegido catódicamente, tendrá lugar desprendimiento de H₂ o la reacción de reducción de O₂. ^(Tabla 1)

A continuación se agrupan en la Tabla 1.5.1 una serie de valores relativos a los potenciales de disolución de distintos metales y aleaciones en suelos y en agua de mar frente a dos electrodos de referencia.

Tabla 1.5.1. Potenciales de disolución de diferentes metales en suelos y agua de mar respecto a los electrodos de Cu / CuSO₄ saturado y Ag/AgCl. ⁽²⁾

Metales o aleaciones	E°vs Cu/CuSO ₄ saturado en V	E°vs Ag/AgCl
Magnesio y sus aleaciones	-1.35	-1.5 a -1.7
Zinc y sus aleaciones	-1.1	-0.8 a -1.5
Aluminio	-1.2	-0.75 a -1.75
Acero al carbón	-0.46	-0.4 a -0.5
Plomo	-	0.104
Bronce	-	0.40 a -0.30
Acero inoxidable	-	0.40 a -0.10

1.6 Ensayos de Corrosión

Los ensayos de corrosión se pueden clasificar en⁽⁵⁾:

- Ensayos de rutina para comprobar el logro de un determinado estándar de calidad del metal o del corrosivo.
- Ensayos de comparación de diferentes metales, para seleccionar el más apropiado para un determinado fin.
- Estimación de la vida de un metal en condiciones de servicio dadas.
- Determinación de los diferentes tipos de medio ambiente y condiciones en las cuales puede usarse satisfactoriamente un determinado metal.
- Pruebas para la obtención de aleaciones nuevas, con una resistencia a la corrosión adecuada o máxima.
- Ensayos para el estudio del mecanismo de la corrosión, en general, o de un metal o aleación determinado.

Los ensayos de corrosión en el laboratorio son utilizados para una gran variedad de propósitos y el tipo de ensayo de corrosión que puede ser establecido para su utilidad depende generalmente del resultado final. Muchas veces, el uso de dos o más métodos podrá eliminar muchas de las dudas que se originan cuando se emplean métodos individuales.⁽⁶⁾

1.7 Curvas de Polarización

La determinación y el estudio de las curvas de polarización son fundamentales en los trabajos de corrosión ya que para predecir las velocidades de corrosión de un sistema, hay que conocer la cinética de cada una de las reacciones que lo componen. Las curvas de polarización muestran la relación existente entre el potencial del electrodo y la densidad de corriente, también llamadas curvas E (mv) vs i (mA/cm²).⁽⁷⁾ Existen cuatro métodos de obtención de curvas de polarización:⁽⁸⁾

1. Galvanostático estacionario.
2. Potenciostático estacionario.
3. Galvanodinámicos.
4. Potenciodinámicos.

Galvanostáticas

Es una técnica simple, que consiste en aplicar una corriente constante al sistema de estudio, a diferentes intervalos y midiendo el potencial en cada caso. Esta técnica solo puede usarse cuando la variación de E Vs I es monótona y por tanto no es adecuada en estudio de metales susceptibles a la pasivación.

Potenciostáticas

Consiste en aplicar un potencial constante al sistema en estudio y registrar la respuesta en corriente en el estado estacionario. ⁽⁷⁾

Galvanodinámicas y Potenciodinámicas.

Estos dos métodos son iguales a los anteriores con la diferencia de que se perturba al sistema a intervalos constantes sin permitir que el mismo entre en reposo o estado estacionario.

Lo que se intenta hacer con las curvas de polarización es entender qué es lo que pasa con un sistema electroquímico al aplicarle un sobre potencial mediante una variación E - I que se representa gráficamente en coordenadas semilogarítmicas. La forma de las curvas depende de varios factores como el signo del potencial que se aplica con respecto al potencial de electrodo, el comportamiento del metal, el electrolito en el cual se encuentran, etc.

1.8 Resistencia a la Polarización (Rp)

La Resistencia a la Polarización (Rp) o Polarización Lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. El conocimiento de las limitaciones y de sus ventajas y bondades, resultará en un uso correcto y una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos.

Generalidades

Cuando un sistema metal-electrolito es desplazado del potencial mixto o de corrosión aplicando potenciales en un rango muy cercano a su potencial de reposo ($\pm 5 - 10\text{mV}$)⁽⁹⁾ se establece una relación casi lineal entre la densidad de corriente y el potencial. Esta relación lineal cerca del potencial de reposo, se representa matemáticamente por la ecuación desarrollada por Stern y Geary⁽⁷⁾, que toma el nombre de los investigadores, y se presenta a continuación:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (1)$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)] \quad (2)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ecu. 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})⁽¹⁰⁾, es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación 2 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de

Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento Tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable. Se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan alrededor de 60 y 120 mV/década⁽⁷⁾, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor.⁽¹¹⁾ Así se obtiene una $B=26\text{mV}$ que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener estos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y estos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer y Wagner-Traud.

La técnica electroquímica llamada Resistencia a la polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por ese motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la R_p es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda mejor que técnicas de corriente directa (CD), el uso de técnicas de corriente alterna (CA) como el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y

la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (Ec. De Butler-Volmer), en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la R_p también se ha definido como:

$$R_p = (\partial E / \partial I)_{I \rightarrow 0} \quad (3)$$

$$(1/R_p) = (\partial I / \partial E)_{E_{\text{corr}}} \quad (4)$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

Difusión

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos en el cátodo, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión).⁽¹¹⁾ En esas condiciones lo mejor sería no emplear esta técnica, pero la tentación de utilizar un método tan rápido y sencillo es muy grande y se ha realizado una aproximación que se muestra a continuación. No es ocioso recordar al lector que se trata de una aproximación y los resultados obtenidos con ella, solo pueden ser un indicativo de los valores de velocidad de corrosión que se tendrían determinados por otros métodos más adecuados en las condiciones planteadas.

Cuando hay control difusional se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. La ecuación de Stern-Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{\text{corr}} = b_a / (2.303 R_p) \quad (5)$$

Ventajas de la R_p

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica de bajo costo.
- Para aplicar la metodología no hace falta personal altamente especializado.

Limitaciones de la Rp

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.

1.9 Método de extrapolación de Tafel

Técnica de extrapolación de Tafel o de Intersección

La extrapolación de las rectas de Tafel anódicas y catódicas correspondientes a una reacción de corrosión controladas por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de intercambio, $i_{\text{intercambio}}$ en el potencial $E = E_{\text{equilibrio}}$

Coefficiente de Tafel

Si la concentración tanto de reactivos como productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer toma la forma:⁽¹¹⁾

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (6)$$

Donde β_a y β_c son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (7)$$

Esta ecuación se aplica a las reacciones en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. Esta situación se conoce como control por activación o control activacional y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación, η_a .⁽¹²⁾ El valor de los coeficientes de Tafel, β_a y β_c , depende del mecanismo de las reacciones que tiene lugar en los electrodos, los cuales comprenden muy a menudo diversas etapas. Sin embargo, no es necesario conocer este mecanismo para poder utilizar la ecuación de Butler-Volmer, ya que ésta describe la cinética del proceso de transferencia de cargas de una manera global, independientemente del mecanismo, a partir de 3 magnitudes fácilmente medibles: j_0 , β_a y β_c . Las siguientes fórmulas definen los coeficientes de Tafel anódico (β_a) y catódico (β_c).⁽¹²⁾

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln j_a} \quad \beta_c = -\frac{dE}{d \ln |j_c|} \quad (8)$$

Rectas de Tafel

Las rectas de Tafel anódicas y catódicas están descritas por la ecuación de Tafel.

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos j_0 , β_a y β_c , es recomendable una presentación gráfica en la cual la densidad de corriente se presente en una escala logarítmica, con el fin de poner en evidencia la relación lineal existente entre $\log j$ y el sobrepotencial, η , especialmente cuando este último, en valor absoluto, tiene un valor grande.

Se denomina región o dominio de Tafel anódico (zona Tafeliana), aquella región en la cual el potencial corresponde a $\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$. La ecuación se convierte en

$$j = j_a = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (9)$$

Tomando logaritmos se obtiene:

$$\eta = -\beta_a \ln j_0 + \beta_a \ln j \quad (10)$$

Pasando a logaritmo base diez y definiendo las constantes de Tafel anódicas, a_a y b_a se obtiene la ecuación de Tafel de una reacción anódica, también llamada recta de Tafel anódica:

$$\eta = a_a + b_a \log j \quad (11)$$

$$a_a = -2.303\beta_a \ln j_0 \quad (12)$$

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (13)$$

De manera análoga, para el *dominio catódico de Tafel*, $\frac{\eta}{\beta_c} \ll 1$:

$$j = j_c = -j_0 \log j \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (14)$$

$$\eta = \beta_c \ln j_0 - \ln |j| \quad (15)$$

Lo cual permite expresar las constantes de Tafel catódicas, a_c y b_c de la ecuación de Tafel de una reacción catódica:

$$\eta = a_c + b_c \log j \quad (16)$$

$$a_c = -2.303\beta_c \ln j_0 \quad (17)$$

$$b_c = -2.303\beta_c \quad (18)$$

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor de potencial de equilibrio, permite determinar el valor de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , Figura 1.5. El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel, β_a y β_c .

1.10 Impedancia

Es un método electroquímico el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial contra tiempo y corriente tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias.

En el caso de los estudios de corrosión, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E = IR \tag{19}$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohm. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente. ⁽¹³⁾

$$E = IZ \tag{20}$$

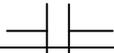
En esta ecuación la Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s-1).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (21)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de CA y la amplitud de señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1). Los diferentes componentes eléctricos que ayudan al estudio de la impedancia están descritos en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10. Elementos comunes de un circuito⁽¹³⁾

Elemento	Representación	Impedancia
Resistor		$Z=R$
Capacitor		$Z=1/j\omega C$; $\omega=2\pi f$
Inductor		$Z=j\omega L$; $\omega=2\pi f$

Donde ω es la frecuencia angular y f es la frecuencia expresada en Hertz (Hz). Una impedancia puede estar definida en forma gráfica como un Vector de magnitud Z y un ángulo ϕ formado con el eje de las abscisas.

En el diagrama de Argand (figura 1.10) se observan las impedancias capacitivas en la parte superior del eje imaginario.

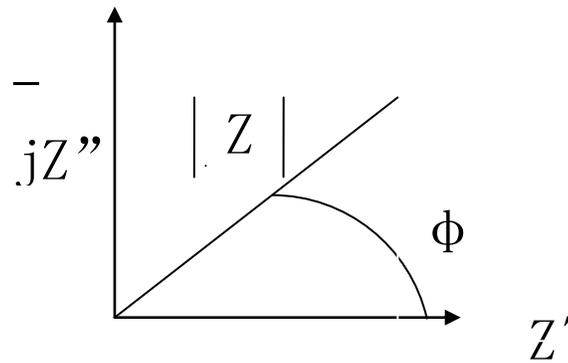


Figura 1.10. Diagrama de Argand ⁽¹⁴⁾

Circuitos Equivalentes

La impedancia de una interfase corroyéndose se representa por medio de un diagrama de circuito equivalente, el cual es una combinación de elementos de circuitos eléctricos básicos con un significado físico del sistema en cuestión, es decir, que dichos elementos se comportan de manera similar a la superficie del electrodo que se está corroyendo. ⁽¹⁵⁾

El más común de los circuitos equivalentes fue propuesto por Randles (figura 1.10.1).

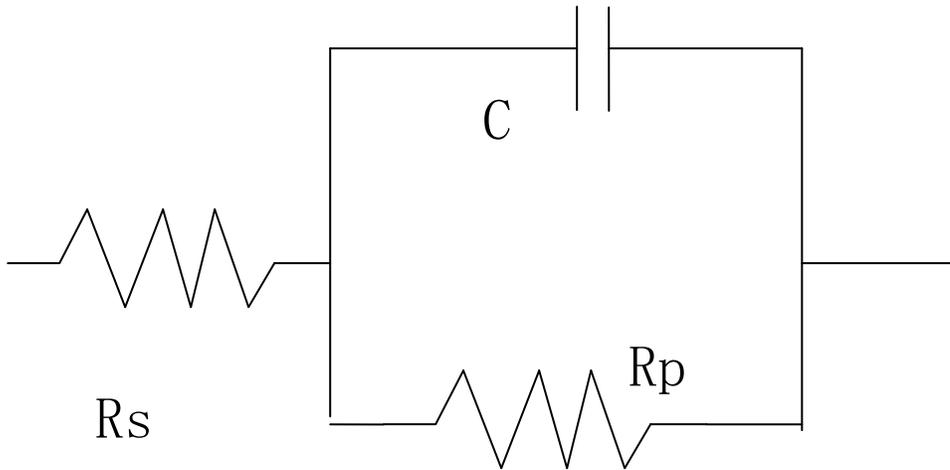


Figura 1.10.1. Circuito de Randles. ⁽¹⁶⁾. Donde:
 R_p =Resistencia a la polarización, la interfase corroyéndose;
 R_s =Resistencia de la solución; C =Capacitancia

Aunque cada uno de estos elementos se asocia a diferentes fenómenos electroquímicos. El capacitor (C) se asocia a la doble capa electroquímica resultado del ordenamiento de iones cargados y dipolos orientados ⁽¹⁴⁾ mientras que por medio de R_p se determina la velocidad de corrosión de manera indirecta.

1.11 Inhibidores

Los inhibidores son sustancias agregadas en pequeñas cantidades a una solución corrosiva en contacto con un metal, con la propiedad de disminuir considerablemente la velocidad de corrosión. ⁽¹⁷⁾ Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de las aguas, a efectos de un mejor control de la corrosión.

El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar en la

superficie misma de los electrodos (el metal a proteger) un compuesto insoluble, que puede ser un compuesto químico o materia orgánica, con el objeto de polarizar la pila de corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión.

Los inhibidores se pueden clasificar por su forma de actuar, su naturaleza, en función de su capacidad de pasivar el metal, en función de su mecanismo de actuación. ⁽¹⁸⁾ La clasificación que manejamos esta en función de la reacción que inhibe. ⁽¹⁹⁾

- Inhibidores anódicos
- Inhibidores catódicos
- Inhibidores mixtos

Inhibidores anódicos: Se encuentran en formas de aniones que reaccionan con los cationes provenientes de la oxidación del metal formando un compuesto insoluble. Ejemplos: hidróxido sódico, carbonato, silicato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc.

Inhibidores catódicos: El catión del inhibidor forma sobre los cátodos locales un hidróxido insoluble. Ejemplos: sulfato de Zinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

Inhibidores mixtos: Actúan sobre los ánodos y cátodos. Por ejemplo, el bicarbonato cálcico, forma carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos. En la figura 1.11 una representación de la acción de los inhibidores en una gráfica de curvas de Polarización.

Actualmente, los inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de tipo mixto, por ejemplo, el sistema

cromato/polifosfato de zinc. En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de óxido formada sobre el acero, los inhibidores anteriores no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica (moléculas orgánicas) que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción.

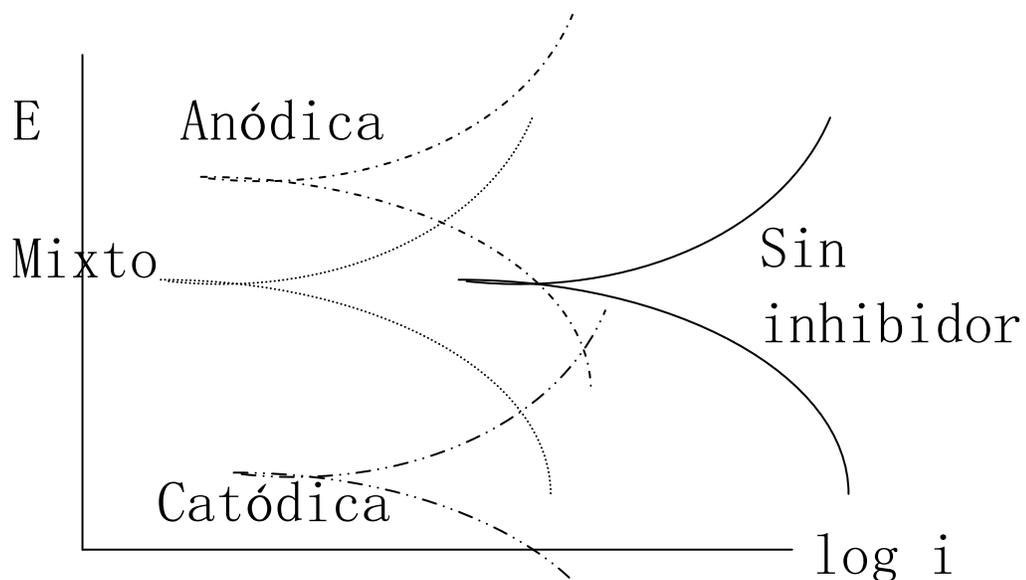


Figura 1.11. Efectos de los inhibidores Anódico, Catódico y Mixto sobre las curvas de polarización.

Hay que tener muy presente cuando se emplean estos inhibidores que los procesos de adsorción, muy a menudo son muy específicos y están afectados por muchos factores, como la temperatura, la velocidad de flujo del medio y las impurezas presentes en la superficie metálica. Todos estos factores deben ser evaluados cuidadosamente, antes de recomendar el uso de un inhibidor de adsorción.

1.12 Quitosan

El Chitosan o Quitosan es un compuesto natural, no tóxico, biodegradable, polímero de alta densidad molecular.⁽²⁰⁾ Derivado de los exoesqueletos de camarones y cangrejos. Se obtiene mediante la deacetilación de la quitina, polímero de N-acetilglucosamina, dando un polímero de glucosamina.⁽²¹⁾ La fórmula química del chitosan se muestra en la figura 1.12. El Chitosan es portador de carga positiva, lo que le confiere la capacidad de unir sustratos cargados negativamente, como sustancias tóxicas, metales pesados, grasas y aceites

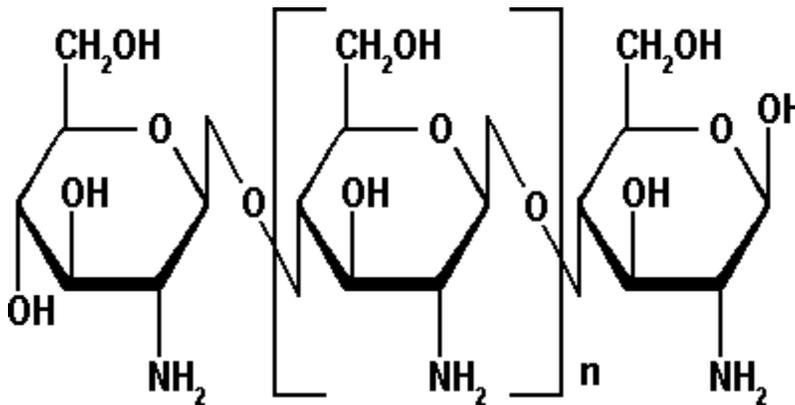


Figura 1.12. Fórmula química del chitosan

El chitosan, o quitosan, es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β-(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada).⁽²⁰⁾ Esta sustancia tiene una gran cantidad de aplicaciones comerciales y biomédicas. El grupo amino en el chitosan tiene un valor pKa que ronda los 6,5 y por esta razón, el chitosan posee una ligera carga positiva y es soluble en medios ácidos o en soluciones neutras con dependencia de carga del pH, el chitosan es un bioadhesivo y puede ligarse negativamente a las superficies cargadas negativamente tales como las

membranas mucosas. Debido a esta propiedad física, permite el transporte de fármacos polares a través de las superficies epiteliales, siendo además biocompatible y biodegradable. El uso y efectividad del quitosán en las aplicaciones depende del conocimiento de las propiedades físico químicas del mismo como grado de desacetilización, cristalinidad, viscosidad, solubilidad y peso molecular.^(22,23)

Solubilidad

Es difícil poder disolver el quitosán en muchos solventes debido a la presencia de fuertes puentes moleculares entre los grupos acetilo.⁽²¹⁾ El quitosán no es soluble a pH neutro. Se usa un pH por debajo de 6.5 para la disolución del mismo en solución acuosa.^(24,25)

2 Diseño Experimental

2.1 Técnicas Experimentales.

El chitosan utilizado en los experimentos se obtuvo en una presentación comercial para ingesta humana en forma de pastillas, debido a el uso que se le da como un compuesto orgánico con alto contenido de fibra se le usa como un inhibidor del apetito y reductor de peso. Se usa en esta presentación gracias a que el 70% de la pastilla contiene chitosan y el otro 30% solo contiene calcio y fosforo. Después de obtener el chitosan se realizan pruebas de solubilidad para determinar el pH en el cual el chitosan presenta mejor solubilidad mediante pruebas de pérdida de peso. Todo lo anterior con el fin de obtener los parámetros a los cuales se corren las pruebas electroquímicas de corriente directa y corriente alterna para el estudio de la corrosión. Las técnicas que se utilizan en este proyecto fueron:

- la Técnica de Polarización Potenciodinámica
- Resistencia a la Polarización
- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para evaluar la velocidad de corrosión se usa:

- un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7
- un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=1 (con HCl para alcanzar la acidez deseada)

Al utilizar NaCl para las soluciones se tiene un electrolito fuerte debido a que todo el NaCl presente en la disolución se encuentra en forma de iones, completamente ionizado. Para obtener un electrolito de NaCl al 3% en peso se necesitan 30 gramos de NaCl por litro, de los cuales 18.19g son de Cl⁻. La solución a pH=1 tiene un aporte extra de iones Cl⁻ debido a la suma de HCl para alcanzar este pH. Los gramos de Cl⁻ para

alcanzar el pH=1 son:

$$pH = 1 \rightarrow [H^+] = 0.1M \rightarrow [Cl^-] = 0.1M$$

$$0.1 \frac{\text{mol}}{\text{litro}} * \frac{58.5g}{1\text{mol}} = 5.85 \frac{g}{\text{litro}}$$

El contenido extra de Cl^- a pH=1 no es tan grande como para afectar las pruebas. Es importante mencionar que las pruebas no cuentan con una fuerza iónica constante.

La adición del inhibidor se realiza de la siguiente forma: Al estar listo el electrodo de trabajo (las placas de acero) y tener el chitosan disuelto, el electrodo de trabajo se sumergirá en esta solución de inhibidor por algunos segundos (10 a 15 segundos) y después se monta en la celda donde se corren las pruebas electroquímicas.

2.2 Pruebas de solubilidad

Para determinar el pH en el cual el chitosan presenta mejor solubilidad se realizan pruebas a diferentes valores de pH y temperatura.

2.2.1 Condiciones de trabajo

Se pesa la pastilla de chitosan para obtener su peso inicial. Se preparan soluciones de NaOH para soluciones básicas y soluciones de HCl para soluciones ácidas. Las condiciones de trabajo para las pruebas son:

- tiempo de agitación = 30 minutos
- temperatura: ambiente (alrededor de 25°C) y 50°C

Al término del tiempo de agitación se filtra la solución y el remanente sólido se seca y se pesa. Se calcula el porcentaje de pérdida de peso con la siguiente fórmula:

$$\% \text{pérdida de peso} = (\text{Peso inicial} - \text{Peso final}) / \text{Peso inicial} * 100$$

2.3 Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa (CD)

2.3.1 Curvas de Tafel

Una vez establecidas las condiciones de temperatura y solubilidad para el quitosán se escoge el material que sirve como electrodo de trabajo, la celda y el equipo. Se utilizan placas de acero al carbono 1010 para realizar las pruebas.

2.3.1.1 Material

- Placas de acero 1010 2cm×2cm (espesor ≈1mm)
- Celda de plexiglás con orificio para el electrodo de trabajo (área de trabajo=0.785cm²)
- Electrodo de grafito
- Electrodo de referencia de calomelanos (ECS)
- Electrolito NaCl al 3% en peso a pH=7
- Electrolito NaCl al 3% en peso a pH=1 (con HCl)
- Equipo Gillac

El equipo se monta como muestra la figura 2.3.1.1. Se recomienda checar las conexiones, el electrodo de referencia y correr un aprueba de calibración en el equipo antes de empezar con las pruebas.

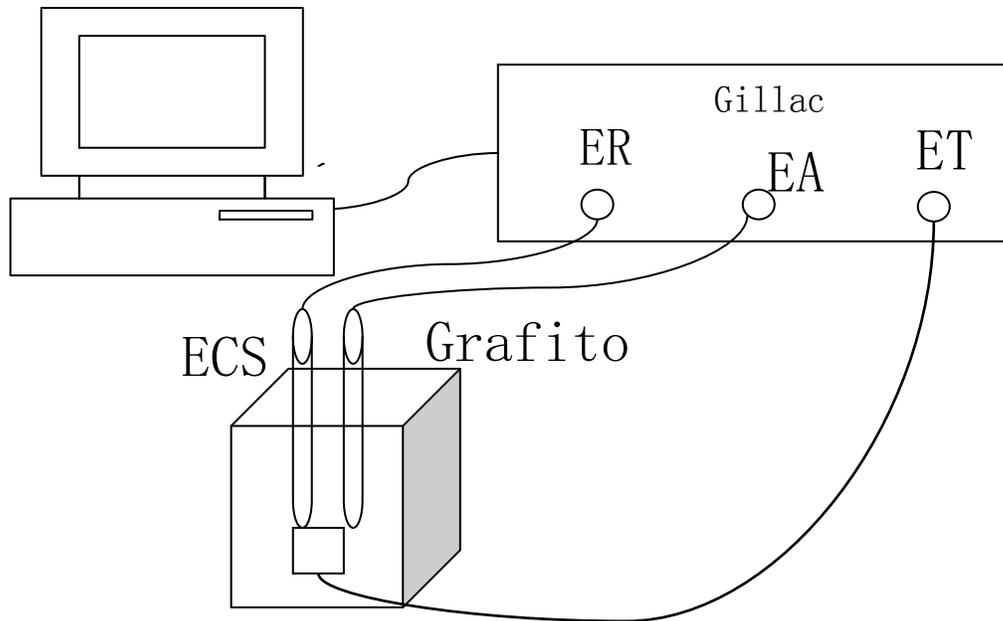


Figura 2.3.1.1. Esquema del montaje del equipo para las pruebas electroquímicas de corriente alterna.

2.3.1.2 Condiciones de trabajo

Se realizan las pruebas de polarización de -600mv (sentido catódico) a 600mv (sentido anódico) a partir del potencial de reposo. Se realizan barridos a diferentes velocidades para observar si la velocidad puede ser una variable que afecte las curvas. Si la velocidad de barrido es una variable que no afecta las curvas se recomienda usar una velocidad de barrido de 60 mV/min o cercana a esta. El tiempo de estabilización del sistema varía de 30 a 60 minutos por lo que se toma el tiempo más grande de 60 minutos. Después de trazar las curvas puede observarse el E_{corr} nuevamente pues a veces se desplaza del valor inicial.

2.3.2 Resistencia a la Polarización (Rp)

2.3.2.1 Material

El material y el equipo es el mismo utilizado en las pruebas de curvas de Tafel.

2.3.2.2 Condiciones de trabajo

Por tratarse de una técnica de baja perturbación y bajo campo se toman valores de $\pm 20\text{mV}$ a partir del potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 60 mV por minuto. Utilizando la Ecuación de Stern y Geary (ecuación 1 y 2) podemos obtener la densidad de corriente. Los valores de las pendientes anódica y catódica son los valores encontrados en las pruebas de rectas de Tafel para cada rama.

Para obtener el valor de R_p utilizamos la ecuación 3 recordando tomar valores cercanos a $i \rightarrow 0$. Con el valor de densidad de corriente y utilizando factores de conversión obtenemos el valor de la velocidad de corrosión.

2.4 Técnicas Electroquímicas de Corriente Alterna (CA)

2.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se basa en el uso de una señal de corriente (CA) que se aplica a un electrodo y determinando la respuesta de corriente.

2.4.1.1 Material

El material y el equipo es el mismo utilizado en las pruebas de curvas de Tafel y R_p .

2.4.1.2 Condiciones de trabajo

- Intervalo: 10^4 a 10^{-2} Hz
- Amplitud 10 mV (bajo campo)

Al obtener los datos de las pruebas, se utiliza software para dar interpretación a los datos utilizando circuitos equivalentes. El circuito equivalente que se utiliza en el estudio es el de Randles (figura 1.10.1). Con los datos del circuito equivalente se obtiene el valor de la resistencia a la polarización del acero y la resistencia del electrolito.

2.5 Eficiencias

Para calcular la eficiencia del inhibidor utilizamos la siguiente fórmula

$$\frac{Vel\ de\ corr_{Sin\ inhibidor} - Vel\ de\ corr_{Con\ inhibidor}}{Vel\ de\ corr_{Sin\ inhibidor}} \times 100$$

3.0 Resultados y Análisis de resultados

3.1 Solubilidad

Peso inicial de la pastilla: 1.455g

Las pruebas de pH=7 a pH=1 (con HCl) se muestran en la tabla 3.1.1. Las pruebas de pH=8 a pH=14 (con NaOH) se muestran en la tabla 3.1.2. El porcentaje de pérdida de peso se muestra en la tabla 3.1.3.

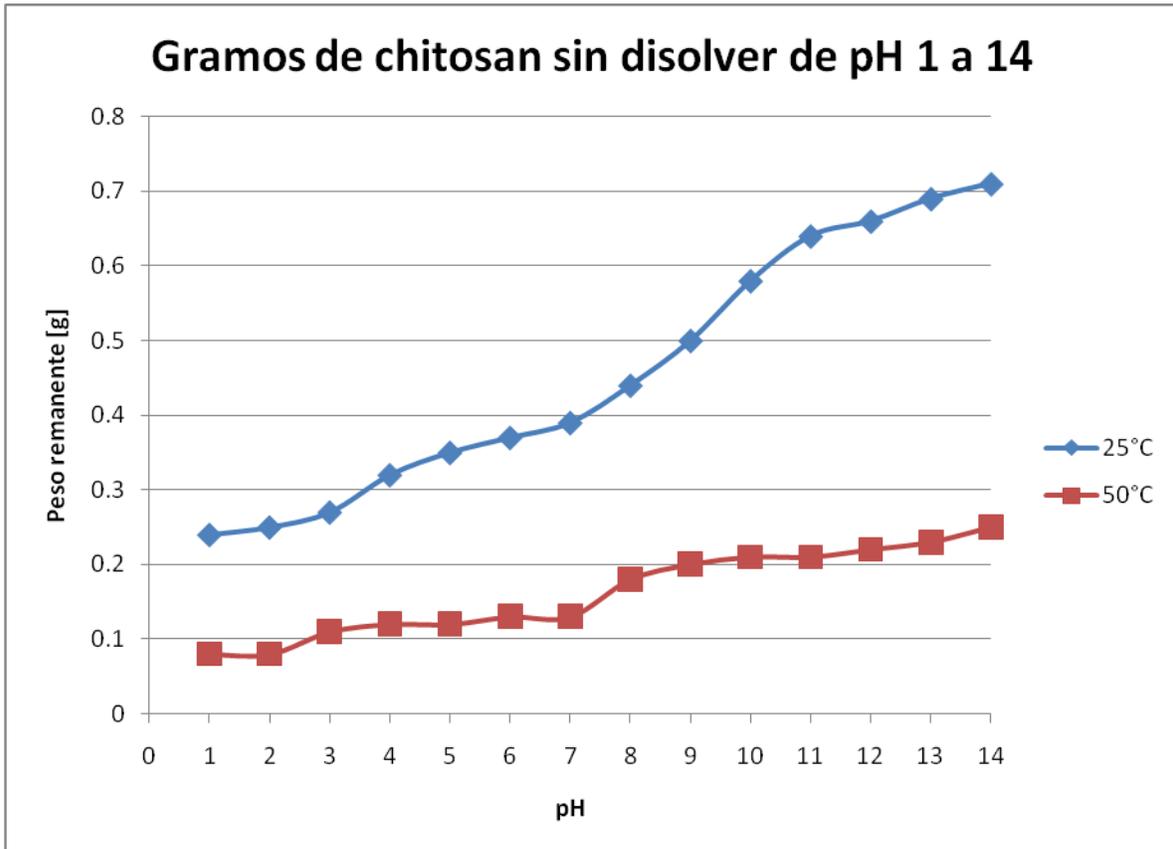
**Tabla 3.1.1. Gramos de Chitosan sin disolver
en soluciones de pH 1 a 7**

T(°C)	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
25°C	0.24	0.25	0.27	0.32	0.35	0.37	0.39
50°C	0.08	0.08	0.11	0.12	0.12	0.13	0.13

**Tabla 3.1.2. Gramos de Chitosan sin disolver
en soluciones de pH 8 a 14**

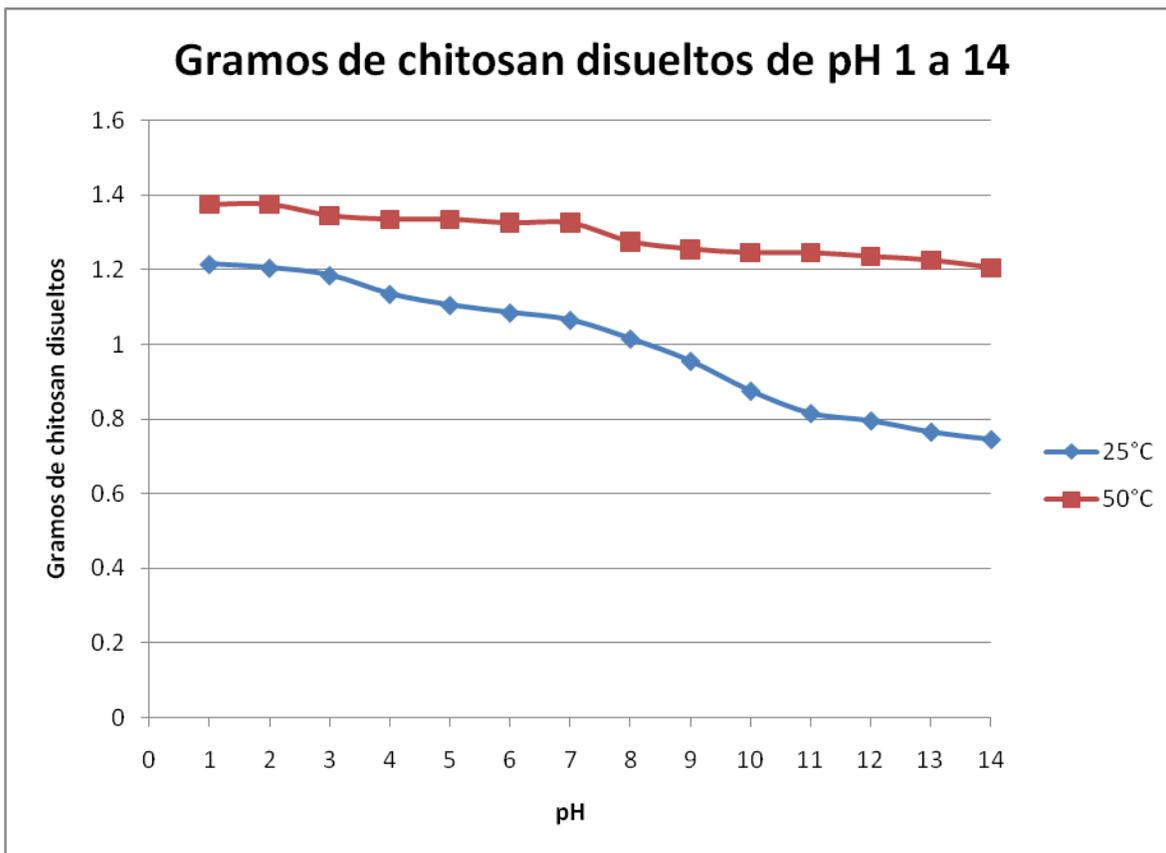
T(°C)	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12	pH=13	pH=14
25°C	0.44	0.50	0.58	0.64	0.66	0.69	0.71
50°C	0.18	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.25

En la gráfica 3.1.1 se muestra el peso remanente en gramos en función del pH obtenido de las pruebas de solubilidad a temperatura ambiente y 50°C.



Gráfica 3.1.1. pH vs peso remanente de chitosan. En la gráfica se presentan las pruebas a temperatura ambiente (25°C) y 50°C.

En la gráfica 3.1.2 se tiene los gramos de chitosan disueltos en soluciones de pH 1 a 14, se observa que la solubilidad del chitosan aumenta al aumentar la acides de las soluciones.



Gráfica 3.1.2. Gramos de quitosano disueltos en soluciones de pH 1 a 14

Tabla 3.1.3. Porcentaje de pérdida de peso del quitosano

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
25°C	82	82	80	77	74	73	72	68	63	57	54	52	50	48
50°C	94	94	92	91	91	90	91	87	86	85	85	84	83	82

Se observa que el quitosano a pH básicos presenta una solubilidad baja y a pH ácidos presenta una mayor solubilidad. También se observa que a

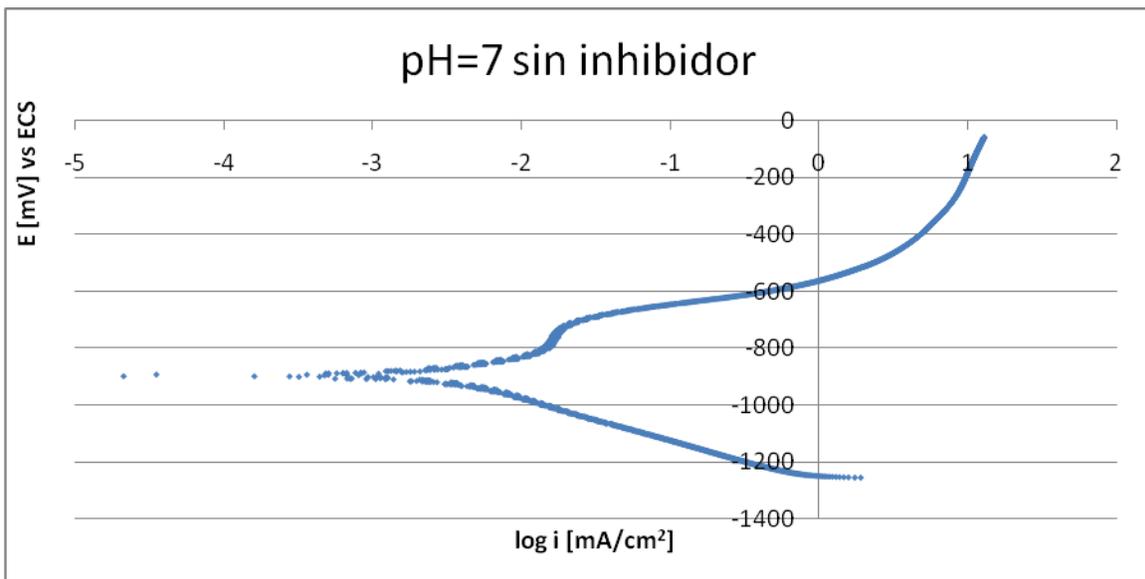
mayor temperatura hay mejor disolución.

Para las pruebas electroquímicas se disuelve el chitosan a pH=1, por presentar la mejor solubilidad, y temperatura ambiente, ya que el 82% del chitosan a temperatura ambiente se disuelve.

3.2 Rectas de Tafel

Pruebas a pH=7 sin inhibidor

En la gráfica 3.2.1 se observa la curva de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso sin inhibidor a una velocidad de barrido de 60 mV/min. En la gráfica 3.2.1 se observa el valor del potencial de corrosión (E_{corr}).

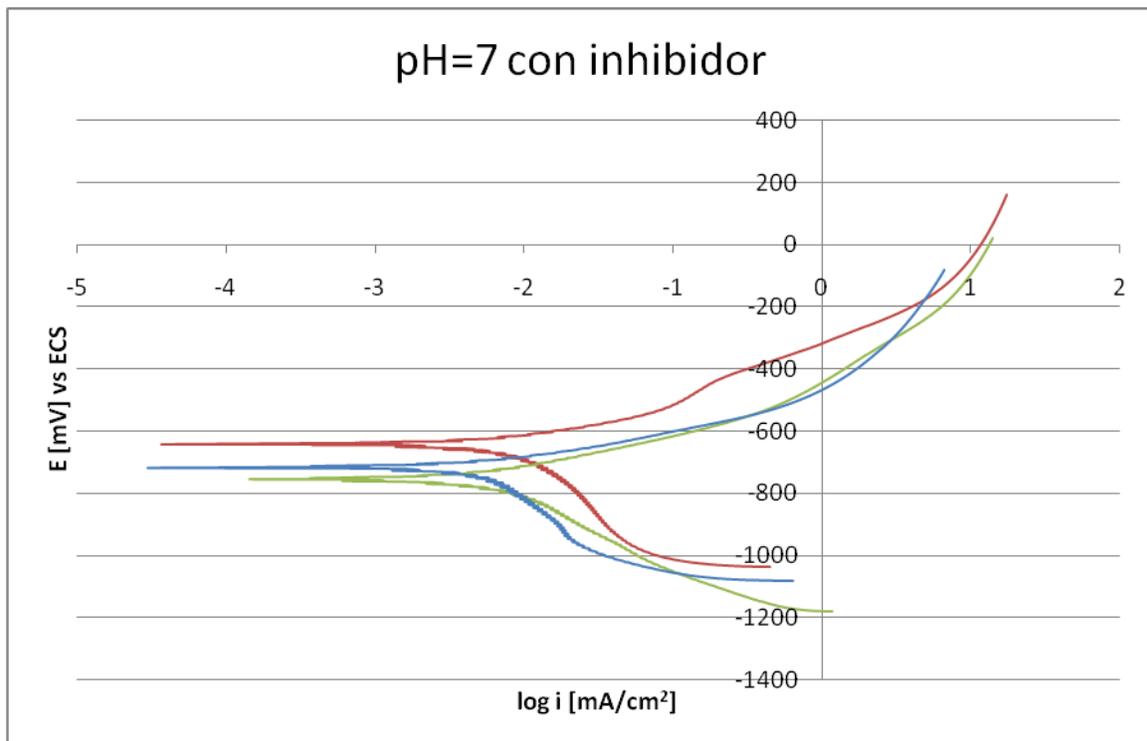


Gráfica 3.2.1. Curva de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 sin inhibidor

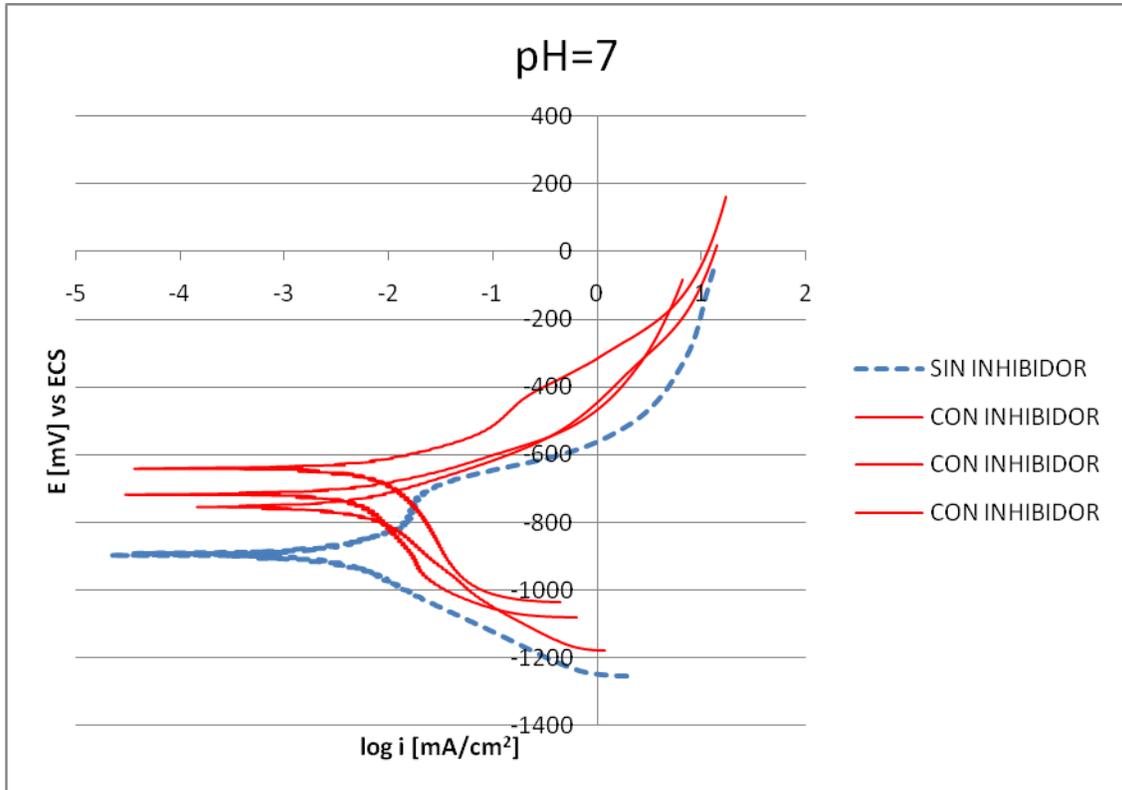
El E_{corr} encontrado a $\text{pH}=7$ sin el uso de inhibidor es de -898.75 mV respecto al ECS.

Pruebas a $\text{pH}=7$ con inhibidor

En la gráfica 3.2.2 se observan 3 pruebas realizadas al acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a un $\text{pH}=7$ con inhibidor, se puede apreciar que las pruebas con inhibidor han desplazado el potencial de corrosión en dirección anódica. El E_{corr} de las curvas de Tafel se encuentra entre -600 y -800 mV vs ECS.



Gráfica 3.2.2. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a $\text{pH}=7$ con inhibidor

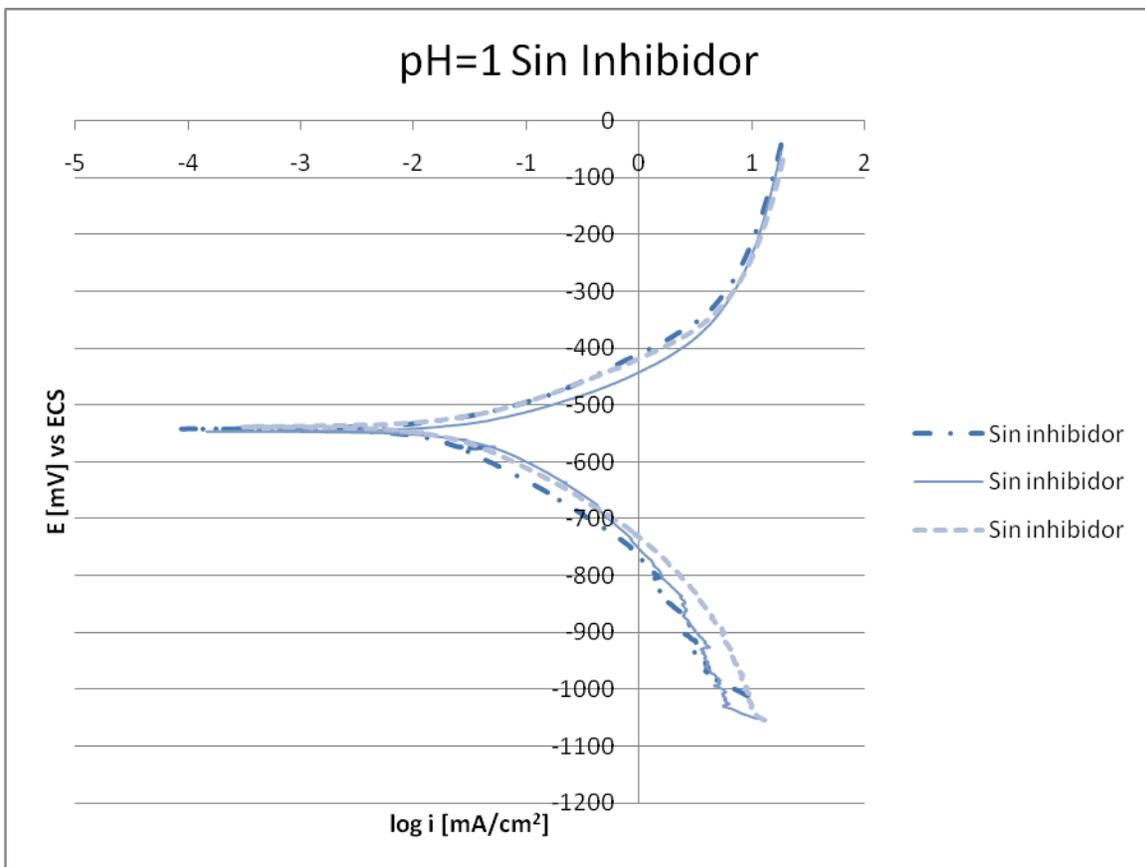


Gráfica 3.2.3. Comparación de las curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 con y sin inhibidor

En la gráfica 3.2.3 se observa que el uso del inhibidor desplaza el E_{corr} en dirección anódica. También se observa una diferencia en la forma de las ramas tanto anódica como catódica. Esto puede indicar que el inhibidor es mixto debido a que modifica ambas ramas de la curva.

Pruebas a pH=1 sin inhibidor

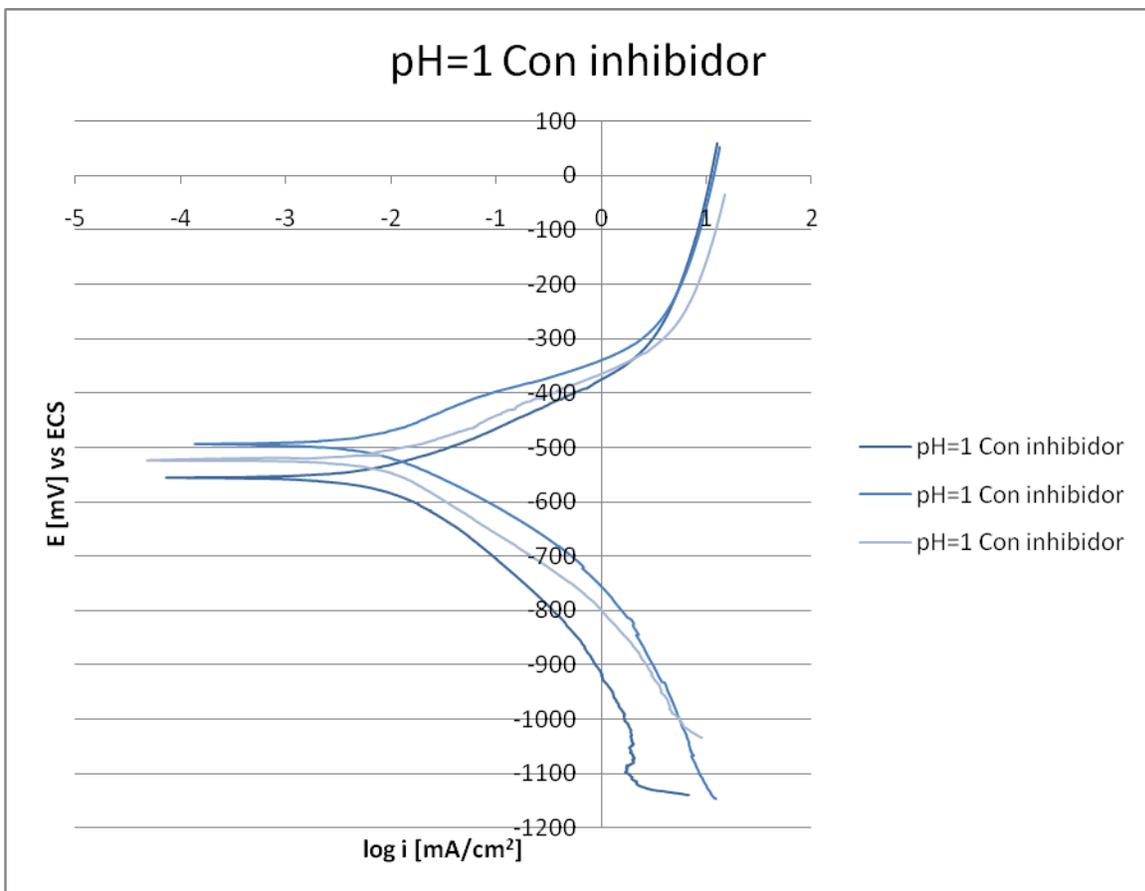
Las pruebas a pH=1 sin inhibidor se observan en la gráfica 3.2.4. Las 3 curvas tienen casi el mismo E_{corr} (-540 mV con respecto al ECS) y las diferencias entre los valores de las ramas catódicas y anódicas es pequeña.



Gráfica 3.2.4. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=1 sin inhibidor

Pruebas a pH=1 con inhibidor

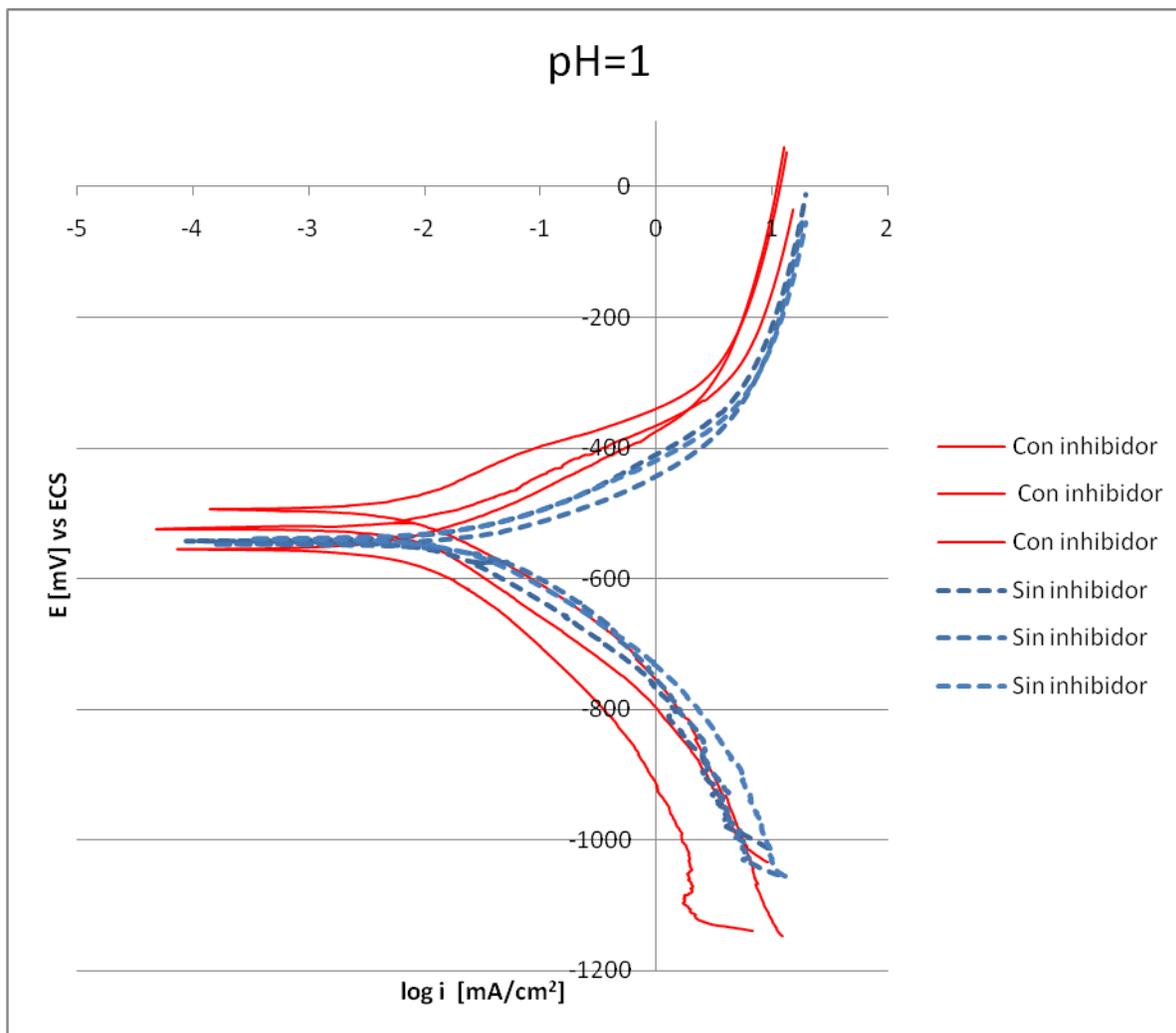
Las pruebas a pH=1 con inhibidor se observan en la gráfica 3.2.5. Las 3 curvas reportan E_{corr} con valores muy cercanos (entre -500 y -554 mV con respecto al ECS) y los valores de las ramas catódicas y anódicas son muy similares.



Gráfica 3.2.5. Curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=1 con inhibidor

Al observar la gráfica 3.2.6 se observa el efecto del inhibidor al desplazar el E_{corr} y al abrir las ramas anódica y catódica a comparación de las

pruebas sin inhibidor.



Gráfica 3.2.6. Comparación de las curvas de polarización del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y HCl a pH=7 con y sin inhibidor

En la gráfica 3.2.6 se observa como las ramas de las curvas con inhibidor están más abiertas que las ramas de las curvas sin inhibidor, lo que indica que el inhibidor utilizado es de tipo mixto. El inhibidor trabaja sobre el área de los electrodos ocasionando el desplazamiento del E_{corr} y la modificación

en la forma de las ramas anódica y catódica.

3.3 Resistencia a la Polarización (R_p)

Pruebas a pH=7 sin inhibidor

Se utilizan valores reportados para sistemas activacionales para las pendientes anódica (b_a) y catódica (b_c)⁽⁷⁾. Si estos valores no son iguales a los reales, son por lo menos del mismo orden de magnitud.

$$b_a = 120$$

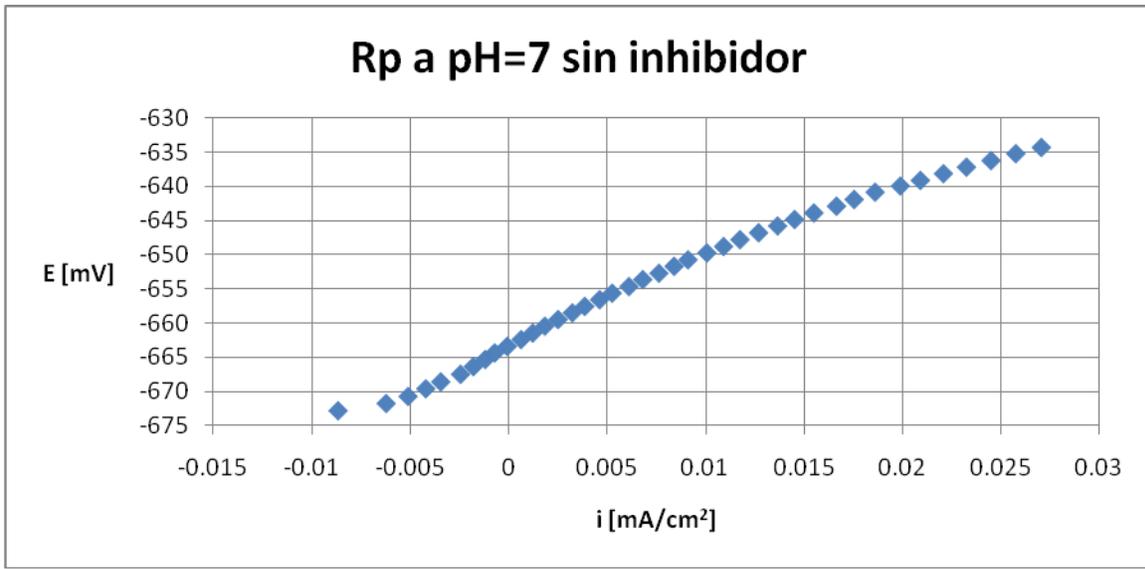
$$b_c = |-120|$$

Sustituyendo valores y recordando tomar el valor absoluto de la rama catódica.

$$B = \frac{120 \times 120}{2.303(120 + 120)}$$

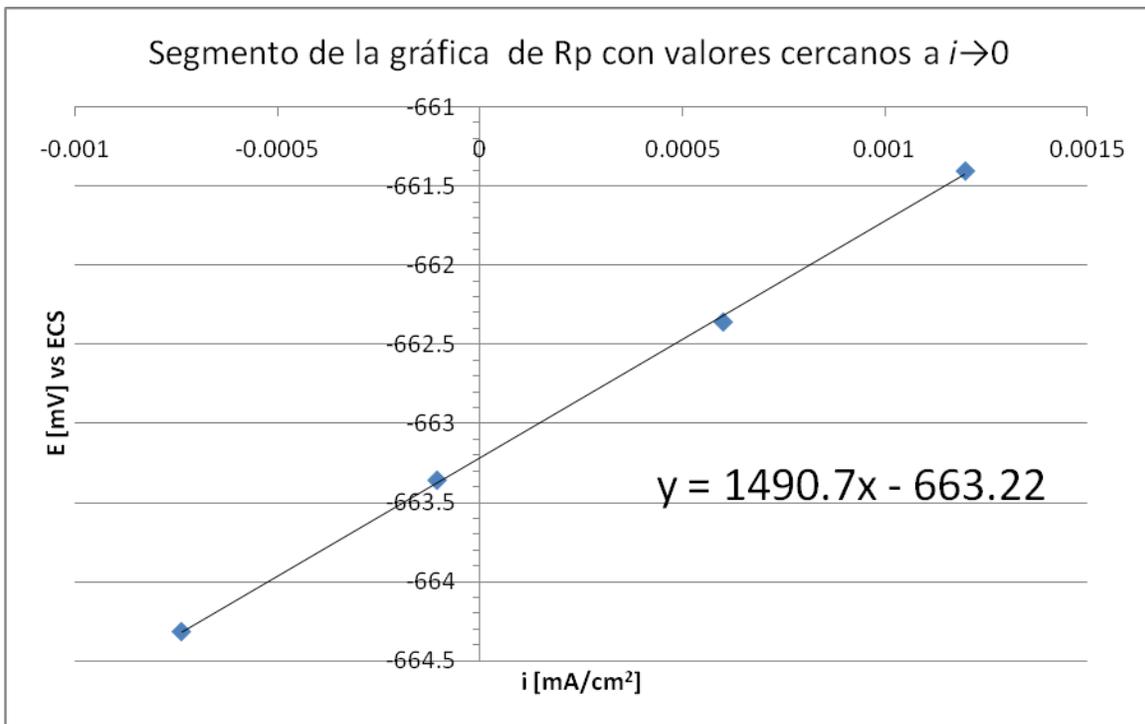
$$B = 26\text{mV}$$

La gráfica 3.3.1 muestra la prueba de resistencia a la polarización (R_p).



Gráfica 3.3.1. Resistencia a la polarización (R_p) del acero en un electrolito de NaCl al 3% en peso y pH=7

Como se ve en la gráfica 3.3.1 no se obtiene una línea completamente recta, por lo que tomaremos valores más pequeños para el Δy y Δx con el fin de tener un pequeño segmento de la gráfica que se pueda considerar como una línea recta como se ve en la gráfica 3.3.2.



Gráfica 3.3.2. Segmento de la prueba de resistencia a la polarización del acero en electrolito de NaCl al 3% en peso a pH=7 tomando valores muy cercanos a cero para la densidad de corriente.

Al tomar valores cercanos a cero el valor de la R_p es:

$$R_p = 1490.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Sustituyendo ambos valores en la ecuación i_{corr}

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \left[\frac{\text{mV}}{\Omega \cdot \text{cm}^2} \right] = \frac{26}{1490.7} = 17.44\text{E} - 3 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

Utilizando factores de conversión

$$17.44\text{E} - 3 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \times \frac{1\text{A}}{10^3\text{mA}} \times \frac{1\frac{\text{C}}{\text{s}}}{1\text{A}} \times \frac{1\text{eq}}{96500\text{C}} \times \frac{1\text{mol}}{2\text{eq}} \times \frac{55.847\text{g}}{1\text{mol}} \times \frac{1\text{cm}^3}{7.874\text{g}} \times \frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} \\ \times \frac{3600\text{s}}{1\text{hr}} \times \frac{24\text{hr}}{1\text{dia}} \times \frac{365\text{dias}}{1\text{año}} = 0.2021 \text{ mm/año}$$

$$V_{\text{corr}} = 0.2021\text{mm/año}$$

Las velocidades de corrosión encontradas para las pruebas de resistencia a la polarización se muestran en la tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Velocidades de corrosión para las pruebas de Rp

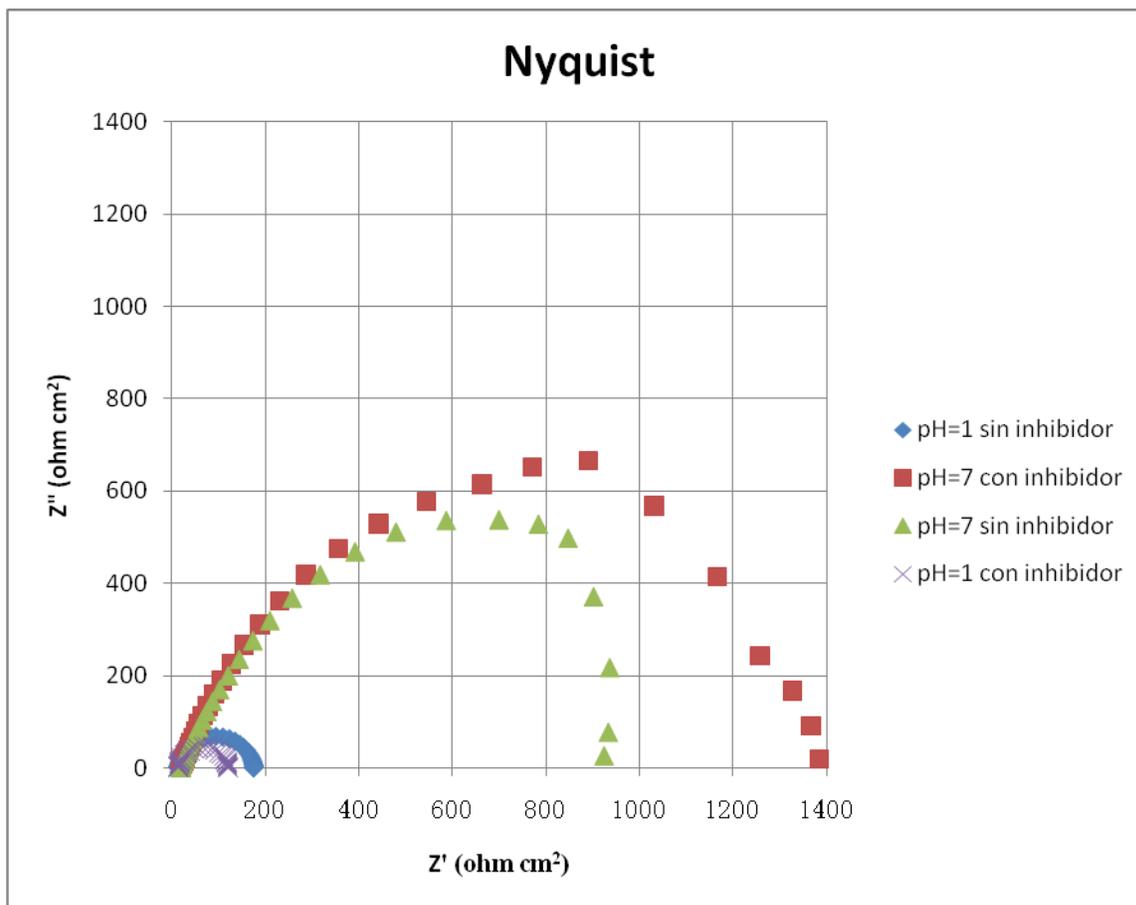
pH	1		7	
	Sin	Con	Sin	Con
Rp[ohm cm ²]	2432.7	2636.7	1490.7	2385.5
B [mV]	26	26	26	26
i _{corr} [mA/cm ²]	0.01069	0.00986	0.01744	0.01090

Velocidad de corrosión[mm/año]	0.12386	0.11428	0.20213	0.12631
-----------------------------------	---------	---------	---------	---------

Al comparar los resultados de R_p de las pruebas con y sin inhibidor se observan valores más grandes con el uso de inhibidor que sin este. El inhibidor se encuentra trabajando sobre el área del electrodo de trabajo, debido a esto aumenta el valor de la R_p . Las velocidades de corrosión calculadas con inhibidor, son más bajas tanto en medio ácido como en medio neutro en todas las pruebas. Es necesario comentar que el uso de la técnica de resistencia a la polarización no se recomienda cuando se usa inhibidores que trabajen sobre el área de los electrodos donde se llevan a cabo las reacciones de reducción y oxidación respectivamente, pero el inhibidor que se utiliza no tiene una alta resistencia.

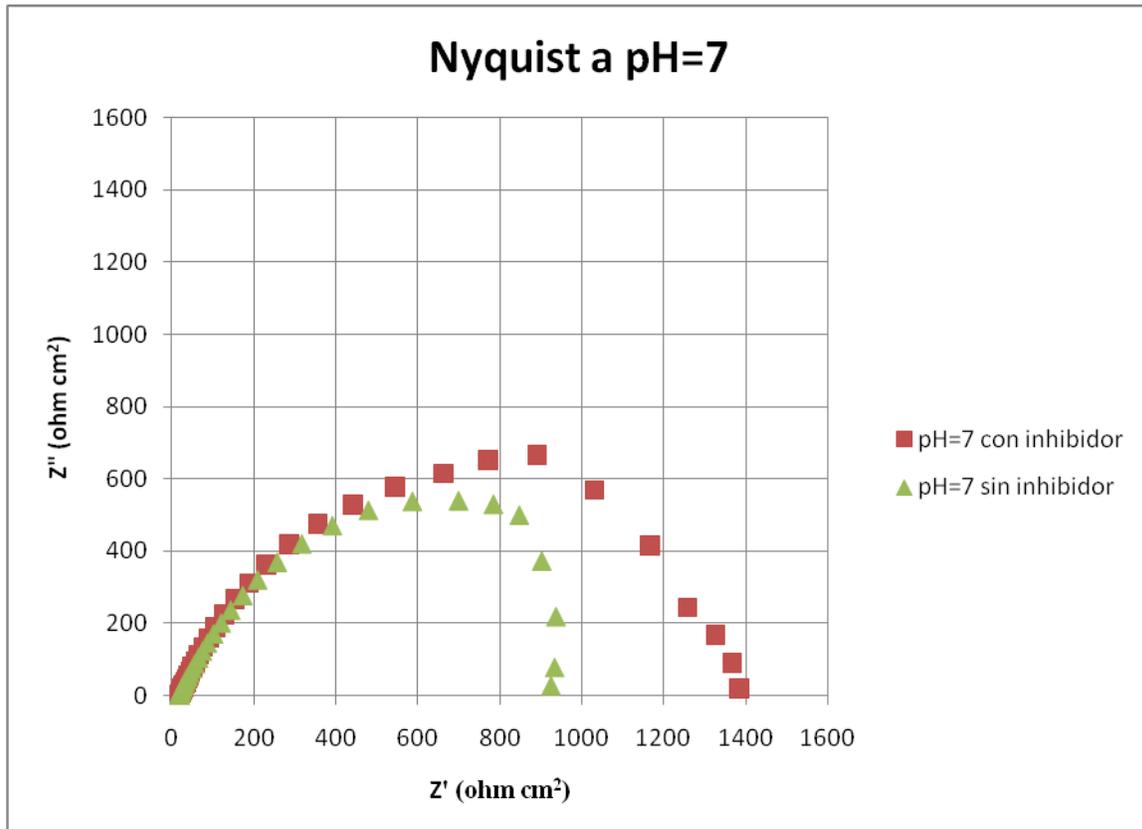
3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La gráfica 3.4.1 muestra el diagrama de Nyquist con los resultados de las pruebas de impedancia



Gráfica 3.4.1. Diagrama de Nyquist Impedancia imaginaria (Z'') contra Impedancia real (Z')

En la gráfica 3.4.2 se presenta el diagrama de Nyquist para las pruebas a pH=7 en una escala isométrica. En la gráfica 3.4.3, también a una escala isométrica, a pH=1 se muestra el diagrama de Nyquist.

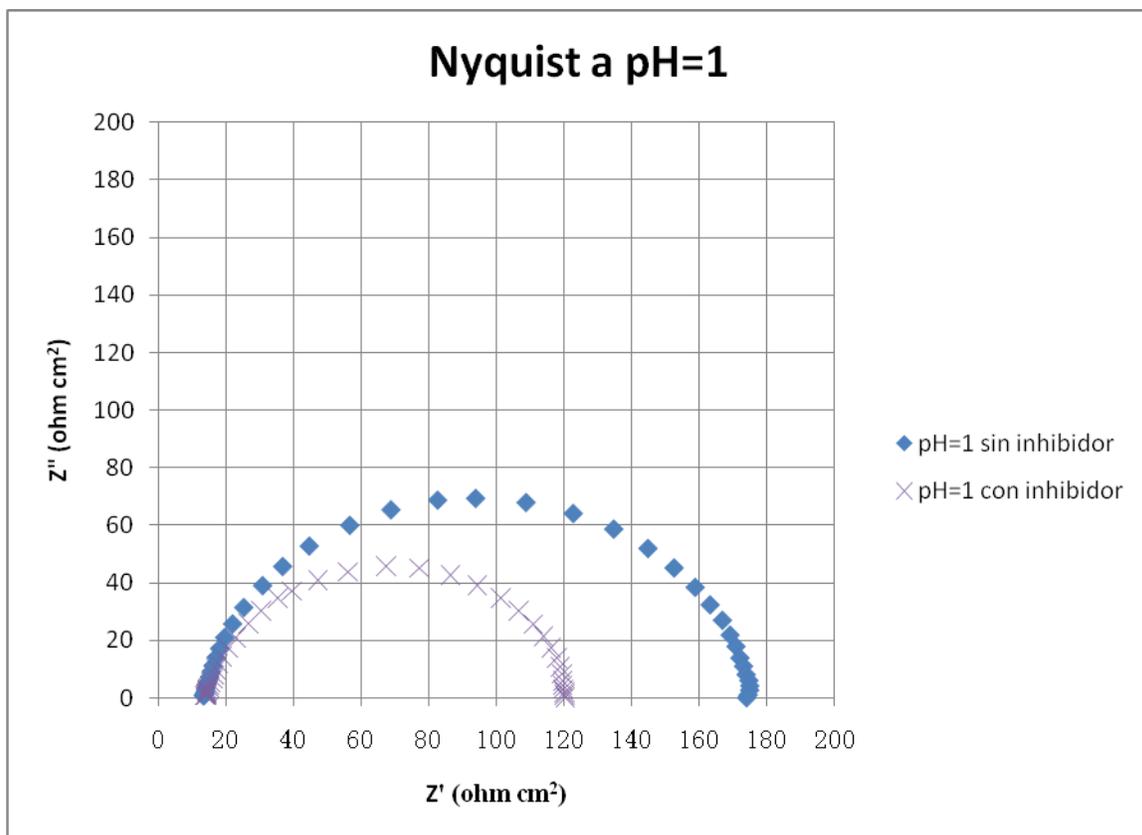


Gráfica 3.4.2. Diagrama de Nyquist a pH=7 con y sin el uso de inhibidor a una escala isométrica

En el diagrama de Nyquist de la gráfica 3.4.2 se observa un semicírculo que indica que el comportamiento es capacitivo. Se aprecia la transferencia de carga, lo que implica una resistencia a nivel de doble capa. El no obtener un semicírculo bien definido se puede deber a la existencia de varios procesos como otra resistencia, a una doble capa que al principio

de la prueba tiene ciertas características, pero al avanzar la prueba esta doble capa se modifica debido a la presencia de procesos que cambian en función del tiempo.

En la gráfica 3.4.3 se obtienen semicírculos muy bien definidos, que comparados con un circuito eléctrico de una resistencia y un capacitor en paralelo, concuerdan con un comportamiento capacitivo.



Gráfica 3.4.3. Diagrama de Nyquist a pH=1 con y sin el uso de inhibidor a una escala isométrica

Utilizando circuitos eléctricos equivalentes, específicamente el circuito de Randles (figura 1.10.1) donde se tiene en paralelo una resistencia y un capacitor, se obtienen los valores de la tabla 3.4.1

**Tabla 3.4.1. Resultados de las pruebas de impedancia
al utilizar el circuito de Randles.**

Condición	Rs (ohm)	C (F cm ⁻²)	Rp (ohm cm ²)
pH=1 sin inhibidor	14.86	5.1103E-5	207.2
pH=1 con inhibidor	14.99	6.3056E-5	98.41
pH=7 sin inhibidor	22.14	0.00027993	945.8
pH=7 con inhibidor	22.13	0.00036238	1201

En la Tabla 3.4.1 se observan los valores de la resistencia a la polarización obtenida mediante la técnica EIS. Al comparar las pruebas se ve que el uso del inhibidor aumenta el valor de la Rp, en el caso de pH=7, mientras que en el caso de pH=1 la disminuye. Esto indica que el inhibidor que se está utilizando trabaja directamente sobre el área del electrodo de trabajo y no sobre el electrolito. En el caso particular de pH=7 trabaja como un inhibidor de la corrosión. En el caso de pH=1 trabaja como un acelerador de la corrosión. Una ventaja de esta técnica es la de poder separar la resistencia del electrolito de la resistencia a la polarización del electrodo de trabajo a diferencia de la técnica de Rp, que no separa las contribuciones. La capacitancia en el caso de pH=7 resulta más alta de lo esperado, pues una capacitancia de doble capa debería encontrarse en el orden las

decenas de microfaradios, como sí ocurre en el pH=1 (cabría esperar que aquí las piezas estén activas todo el tiempo, y efectivamente las piezas se veían opacas al finalizar el ensayo). A pH=7 los valores de capacitancia son mayores, pero esto se puede explicar a partir de la manera en que se aplicó el quitosan sobre la superficie, pues no toda el área queda descubierta favoreciendo un ataque localizado, que por lo breve del ensayo, no quedó completamente de manifiesto.

Tabla 3.4.2. La velocidad de corrosión calculada con el uso de circuitos eléctricos equivalentes.

Condición	R _p (ohm cm ²)	V _{corr} [mm/año]
pH=1 sin inhibidor	207.2	1.45424
pH=1 con inhibidor	98.41	3.06188
pH=7 sin inhibidor	945.8	0.31859
pH=7 con inhibidor	1201	0.25089

Al comparar las velocidades de corrosión calculadas a pH=7, se observa una disminución de la velocidad de corrosión con el uso de inhibidor que sin éste. En las pruebas a pH=1 se observa que la velocidad de corrosión aumenta con el uso de inhibidor, lo que indica que en estas condiciones el

inhibidor promueve la corrosión. Como se ha encontrado en la literatura el uso de inhibidores, bajo ciertas condiciones, puede promover la corrosión en lugar de controlarla.

3.5 Eficiencias

Resistencia a la Polarización (R_p)

**Tabla 3.5.2 Eficiencia del inhibidor
en las pruebas de R_p**

pH	%
1	8
7	37

En la técnica de Resistencia a la Polarización (R_p), el inhibidor redujo la velocidad de corrosión a pH=7 y a pH=1, reportando la mayor eficiencia a pH=7. Aunque también se reporta eficiencia a pH=1, ésta es muy baja.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Tabla 3.5.3 Eficiencia del inhibidor

en las pruebas de EIS

pH	%
1	0
7	21

En la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), la eficiencia a pH=7 es del 21%. A pH=1 no hay eficiencia lo que indica que el inhibidor a este pH está favoreciendo la corrosión. Esto se debe a la existencia de otros procesos presentes a este pH favorecido por el chitosan aumentando la velocidad de corrosión.

4 Conclusiones

- En las curvas de Tafel el chitosan modifica el E_{corr} y las ramas anódica y catódica a pH=1 y a pH=7, por lo que puede asumirse que es un inhibidor mixto.
- En Resistencia a la Polarización (R_p) tanto a un pH=7 como a pH=1 el uso del inhibidor reduce la velocidad de corrosión. En el caso de pH=7 la eficiencia es del 37% por lo tanto su uso como inhibidor es aceptable con restricciones. A pH=1 la eficiencia solo llega al 8%, debido a esto el uso del chitosan como inhibidor a este pH no es recomendable.
- En las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) el chitosan acelera la velocidad de corrosión a pH=1 mientras que a pH=7 sí inhibe la corrosión hasta en un 21%.
- Con base en los resultados se puede concluir que el chitosan sí reduce la velocidad de corrosión en el acero 1010 a pH=7.
- A pH=1 se necesitan más pruebas para determinar qué procesos ocurren en medios ácidos.

Bibliografía

1. J. Ávila, J. Genescá: "Mas allá de la herrumbre II". La Ciencia desde México, #79. Fondo de Cultura Económica. México D.F. 1989.
2. J. Ávila, J. Genescá: "Mas allá de la herrumbre I". La Ciencia desde México, #9. Fondo de Cultura Económica. México D.F. 1986.
3. Skoog D., West M and Holler. J. Química Analítica. Mc Graw-Hill. Colombia.1999. pp 619.
4. S. Feliu y M.C. Andrade: "Corrosión y protección Metálicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1991, vol. 1; pp. 25-52.
5. Champion, F. A., "Ensayos de Corrosión", Editorial URMO, 1970, pp 15, 16.
6. S. Feliu y M.C. Andrade: "Corrosión y protección Metálicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1991, vol. 2; pp. 107-152.
7. Y. Meas, J. Uruchurtu, F. J. Rodríguez: "Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". ed. J. Genescá. Diciembre 2002. pp. 9-52.
8. R. C. Vázquez, F. J. Rodríguez, y J. Genescá. "Ensayos electroquímicos de ánodos galvánicos de aluminio" Rev. Iber. Corrosión y protección. 1991; pp. 52-56.
9. Scully. R. J. En: Corrosión/88. Symposium. The Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates: A Review. Houston. 1998. Paper No. 304.
10. Z. Nagy, "DC Electrochemical Technique for the Measurement of Corrosión Rate", en Modern Aspects of Electrochemistry, No. 25, Editado por John O'M. Bockris et al,

- Plenum Press, New York, 1993.
11. N. Fontana, M. Greene, "Corrosion Engineering", Mc Graw Hill, 1966.
 12. J.M. Malo, J. Uruchurtu, "Termodinámica y Cinética de la Corrosión", IMICORR, México, 1995.
 13. Silverman. D. C. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian (Editor). NACE. 1986. pp 332.
 14. Bastidas J. M., Feliu S., Morcillo M., 1986. "El Método de la Impedancia Faradaica para el estudio de la Corrosión". Parte I. Revista de Metalurgia. 22: pp 120-129.
 15. K. Callow M., Dawson J. L. "Corrosion Rates for Impedance Measurements: An Introduction." Br. Corros J. 1980.15: pp 20-25
 16. Cottis R., Turgoose S. "Electrochemical Impedance and Noise; serie Corrosion Testing made Easy". Syrett B.C. (editor) NACE International. USA. 1999.
 17. Sastri. V. S. "Corrosion Inhibitors: Principles and Applications". Ed. Wiley. 1998. pp 903.
 18. Damdorenea. J. "Inhibidores Orgánicos de la Corrosión". Revista de Metalurgia". Madrid. 1987. 23 (5): 309-384.
 19. Feliu. S. "Fundamentos de la Corrosión". Alambra. S. A. España. 1968. pp 214
 20. P. A. Sandford, "Chitosan: Commercial Uses and Potential Applications, in Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry Physical Properties and Applications", T. A, G S Braek, P. Sandford, Editor. 1988. Elsevier Applied Science: London
 21. M. Rinaudo and A. Domard, "Solution Properties of Chitosan, in Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry Physical Properties and Applications", T. A. G S Braek, P Sandford, Editor. 1988, Elsevier Applied Science: London.
 22. E. Piron, M. Accominotti, and A. Domard, "Langmuir", 1997.

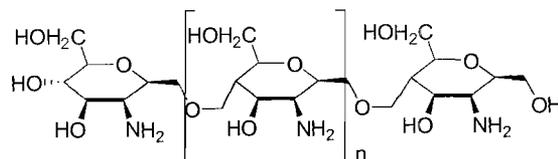
13: pp 1653-1658.

23. C. Milot, J. McBrien, S. Allen, and E. Guibal, "Journal of Applied Polymer Science", 1998. 68: pp 571-580.
24. T. Sumaga and S.M. Jimenez, "Journal of Materials Science", 1999. 34: pp 79-87.
25. T. Sumaga and M. Cook, "Progress in Organic Coatings", 2000. 38: pp 79-87.

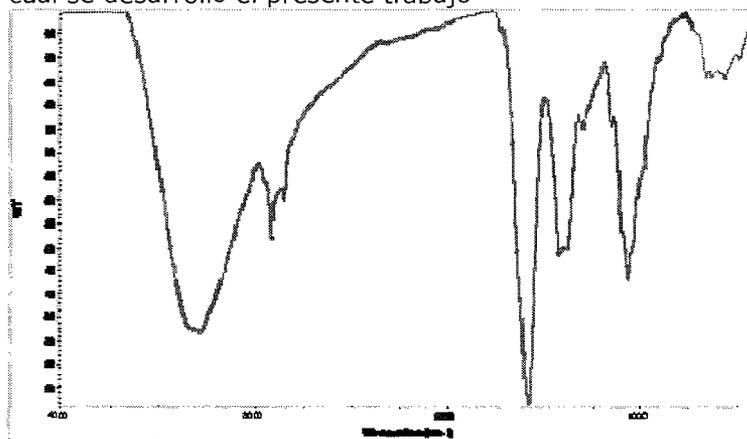
Apéndice

Dado que existe la posibilidad de que el quitosán comercial contenga la sal gluconato de sodio, que estaría enmascarando los resultados del presente trabajo, se realizaron estudios de espectroscopia de infrarojo (FT-IR) con la finalidad de poder determinar a priori la composición del material. Dichos espectros muestran bandas características de cada compuesto que se detallan a continuación.

Chitosan:



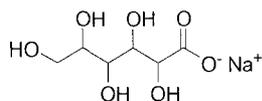
Éste muestra una estructura polimérica con alcoholes (OH-), aminas primarias (NH₂-) y éteres (-O-) como grupos funcionales. A continuación se muestra el espectro de FT-IR de una muestra de quitosán comercial con el cual se desarrolló el presente trabajo



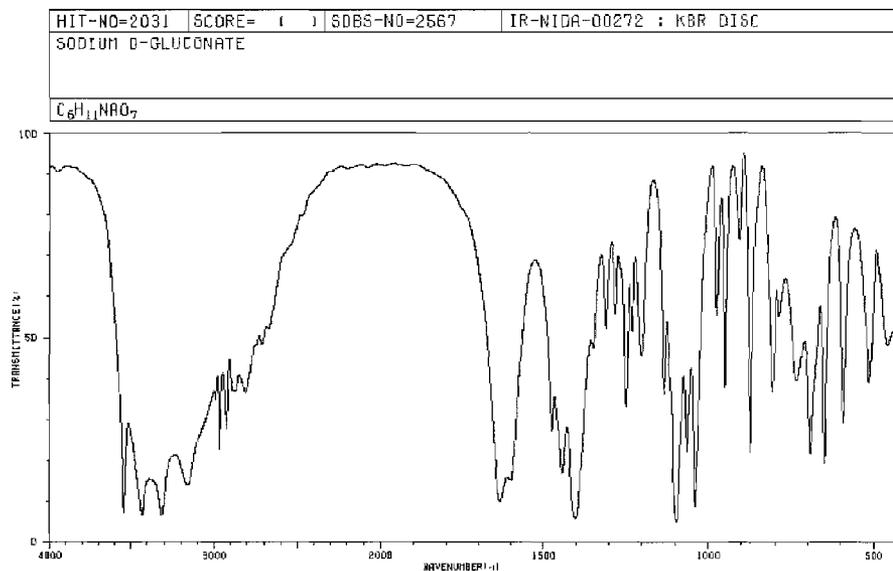
Las absorciones características son:

Banda de absorción	Región (cm ⁻¹)
OH-	3200-3600 señal intensa
NH ₂ -	3200 señal débil
-O-	1070 señal débil

Gluconato de sodio:



Sal sódica compuesta de un esqueleto de 6 carbonos con dos grupos funcionales: 5 alcoholes (OH) y un grupo carbonilo (-C=O). El espectro correspondiente es:

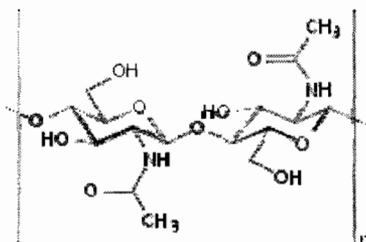


Las absorciones características son:

Banda de absorción	Región (cm ⁻¹)
OH-	3200-3600 señal intensa
NH ₂ -	3200 señal débil
-C=O	1600-1680

Al comparar los 2 espectros y sus respectivos grupos funcionales se observa que la banda del grupo carbonilo (-C=O) en aproximadamente 1600 cm⁻¹ es común en los 2 espectros, sin embargo, dado que el quitosano no tiene grupos carbonilo en su estructura no se esperaría que presente tal banda. Existen dos posibilidades que justificarían la existencia de dicha absorción:

- a) Que en la formulación comercial del chitosan se use al gluconato de sodio como aditivo y por lo tanto este presente en la muestra comercial.
- b) Que el grupo carbonilo este presente en la estructura del chitosan debido a una reacción incompleta en su obtención, ya que como se sabe la síntesis del chitosan es a partir del compuesto polimérico llamado quitin¹, dicho compuesto contiene un grupo amida (-HNC=O-) formado por un carbonilo unido a una amina.



Comercialmente lo que se le hace al quitin es des-acetilarlo, es decir, eliminar el grupo $\text{CH}_3\text{-C=O}$ para obtener finalmente el chitosan. De acuerdo a la literatura esta reacción no se lleva a cabo al 100%, por lo que de no tener una purificación exhaustiva los grupos amida remanentes estarán presentes en el chitosan y darán lugar a la banda del carbonilo en el espectro FT-IR.

Con estos datos no es posible discernir la procedencia de la banda del carbonilo por lo que es necesaria una caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón ($\text{RMN-}^1\text{H}$) para poder determinar si este carbonilo proviene de la sal de gluconato sódico o esta presente en la estructura del chitosan resultado de una des-acetilación incompleta.

1 Shahidi, F. and Synowiecki, J. "Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards" . *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, **39**, 1527-1532