



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PROTECCIÓN DE HIERRO GRIS CON INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE
ORIGEN NATURAL”**

TESIS DE LICENCIATURA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

CORTÉS PIÑA JORGE ARTURO



CD. MX.

AÑO: 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Profesor: Sergio López León

SECRETARIO: Profesor: Araceli Espinoza Vázquez

1er. SUPLENTE: Profesor: Paola Roncagliolo Barrera

2° SUPLENTE: Profesor: José Fernando Flores Álvarez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Corrosión y Protección
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, U.N.A.M., Edificio D.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Araceli Espinoza Vázquez

Firma

SUSTENTANTE (S):

Cortés Piña Jorge Arturo

Firma

DEDICATORIAS:

AGRADECIMIENTOS:

Al Proyecto CONACyT de Ciencia Básica 239938 por los recursos otorgados.

INDICE

RESUMEN	i
Hipótesis	ii
Objetivos	iii
1.- BASES TEÓRICAS	1
1.1 - ¿Qué es la corrosión?.....	1
1.1.1 General.....	2
1.1.2 Altas Temperaturas.....	5
1.2 Localizada.....	7
1.2.1 Corrosión por picadura.....	7
1.2.2 Corrosión por Fisuras o “Crevice”.....	9
1.2.3 Corrosión Microbiológica.....	11
1.3 Inhibidores de corrosión	14
1.3.1 Inhibidores de corrosión de origen natural	15
1.4 El hierro a través de la historia y el arte	27
1.4.1 Hierro gris	28
1.5 Técnicas Electroquímicas para la evaluación de los inhibidores de la corrosión	20
1.5.1 Potencial de corrosión vs Tiempo.....	21
1.5.2 Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIS).....	21
1.5.3 Curvas de polarización (Extrapolación de Tafel).....	26
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.1 Selección, caracterización y preparación de las muestras metálicas utilizadas	31
2.2 Preparación de los medios agresivos.....	33
2.3 Preparación de los inhibidores de origen natural seleccionados	33
2.3 Instrumentación.....	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
3.1 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en de NaCl 3% (m/m) mediante EIS.....	37
3.1.1 Evaluación de la variación de concentración de Cafeína en NaCl 3% (m/m)	37
3.1.2Evaluación de la variación de concentración de Perezona en NaCl 3% m/m.....	39
3.1.3 Evaluación de la variación de concentración de Fenil-cumarina (Glucósido) en NaCl 3% m/m..	41

3.2 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en Na ₂ SO ₄ 0.05M mediante EIS.....	50
3.2.1 Evaluación de la variación de concentración de Cafeína en Na ₂ SO ₄ 0.05M.	50
3.2.2 Evaluación de la variación de concentración de Perezona en Na ₂ SO ₄ 0.05M.....	51
3.2.3 Evaluación de la variación de concentración de Fenil-Cumarina (Glucósido) en Na ₂ SO ₄ 0.05M.	53
3.3 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en NaCl 3% m/m y Na ₂ SO ₄ 0.05M mediante curvas de polarización.....	59
3.4 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en y Na ₂ SO ₄ 0.05M mediante curvas de polarización.....	62
4. Conclusiones.....	67
5. Bibliografía	67

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1. 1 Escultura con problemas de corrosión	1
Figura 1. 2 Tuberías sometidas a corrosión	2
Figura 1. 3 Embarcación sometida a corrosión	3
Figura 1. 4 Influencia del espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica ^[4]	5
Figura 1. 5 a Tipos de picaduras y 1.5 b Metal con severo caso de picaduras	9
Figura 1. 6 Barandal expuesto a corrosión por crevice en la cavidad entre ambas piezas	11
Figura 1. 7 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor anódico ^[16]	18
Figura 1. 8 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor anódico ^[16]	19
Figura 1. 9 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor anódico ^[16]	20
Figura 1. 10 Representación de un espectro de impedancia electroquímica mediante el Diagrama de Nyquist ^[23]	22
Figura 1. 11 Representación de un espectro de impedancia electroquímica mediante el diagrama de Bode ^[23]	23
Figura 1. 12 Circuito equivalente más sencillo ^[23]	25
Figura 1. 13 Gráfica de una curva de polarización y su estructura ^[26]	27

CAPITULO 2

Figura 2. 1 a y 2.1 b Metalografía a 100x del hierro gris utilizado sin ataque en diferentes zonas de la placa.....	32
Figura 2. 2 a y 2.2 b Metalografía a 100x del hierro gris utilizado con ataque en diferentes zonas de la placa.....	32
Figura 2. 3 Estructuras químicas de los inhibidores naturales utilizados Perezona, Cafeína y 4-Fenil-Cumarina	34
Figura 2. 4 Montaje de la celda electroquímica con el potencióstato Gill AC	35

CAPITULO 3

Figura 3. 1 a Diagrama de potencial vs tiempo y 3.1 b Diagrama de Nyquist de cafeína en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m.....	38
Figura 3. 2a Diagrama de bode-impedancia y 3.2b Diagrama de bode ángulo de cafeína en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m	39
Figura 3. 3 a Diagrama de potencial vs tiempo y 3.3 b Diagrama de Nyquist de perezona en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m	40

Figura 3. 4 a Diagrama de bode- impedancia y 3.4b Diagrama de bode-ángulo de perezona en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m	41
Figura 3. 5 a Diagrama de potencial vs tiempo y 3.5b Diagrama de Nyquist de glucósido en hierro gris inmerso en NaCl 3% (m/m).....	42
Figura 3. 6a Diagrama de bode-impedancia y 3.6b Diagrama de bode-ángulo de glucósido en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m	43
Figura 3. 7 Circuitos Eléctricos equivalentes con: a) sin inhibidor y b) con inhibidor	43
Figura 3. 8 Variación de la eficiencia de inhibición de los inhibidores estudiados en el hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m.....	46
Figura 3. 9 Isotherma de adsorción con el modelo de Langmuir de cafeína, perezona y glucósido como inhibidor de la corrosión en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m	48
Figura 3. 10 a Diagrama de potencial vs Tiempo y 3.10b Diagrama de Nyquist de cafeína en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05 M.	50
Figura 3. 11 a Diagrama de bode-impedancia y 3.11b Diagrama de bode-ángulo de cafeína en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05M	51
Figura 3. 12 a Diagrama de potencial vs tiempo y 3.12b Diagrama de Nyquist de perezona en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05M.	52
Figura 3. 13 a Diagrama de bode-impedancia y 3.13 b Diagrama de bode-ángulo de perezona en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05 M.	53
Figura 3. 14 a Diagrama de potencial vs tiempo y 3.14b Diagrama de Nyquist de glucósido de la fenil-cumarina en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05M.	54
Figura 3. 15 a Diagrama de bode-impedancia y 3.15b Diagrama de bode-ángulo de glucósido de la fenil-cumarina en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05M.	55
Figura 3. 16 Variación de la eficiencia de inhibición de los inhibidores estudiados en el hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05 M	57
Figura 3. 17 Isotherma de adsorción con el modelo de Langmuir de cafeína, perezona y glucósido como inhibidor de la corrosión en hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05 M.....	58
Figura 3. 18 Curvas de polarización del hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m a diferentes concentraciones a) cafeína b) glucósido y c) perezona	60
Figura 3. 19 Curvas de polarización del hierro gris inmerso en Na ₂ SO ₄ 0.05 M a diferentes concentraciones a) Cafeína b) glucósido y c) perezona	63

RESUMEN

Durante muchos años el hombre ha tratado de evitar el deterioro de los materiales (específicamente metales), con la intención de prolongar su vida útil lo más posible, esta lucha lo ha llevado a enfrentarse a uno de sus más grandes rivales que aún no logra vencer, se trata de la corrosión.

El ámbito histórico y artístico se ha enfrentado a la corrosión de diferentes maneras para poder preservar lo mejor posible sus piezas más importantes, usando diferentes técnicas y sustancias. Una técnica utilizada es el uso de inhibidores, los cuales deben presentar una eficiencia de inhibición mínima del 90% para ser aceptable.

Otro aspecto importante no solo en materia histórica y artística, es el impacto ambiental, ya que este es un creciente requisito en cualquier tipo de proceso, lo cual nos lleva a la propuesta de usar inhibidores de origen natural, de tal manera que al obtenerlos y usarlos, el impacto en el medio ambiente sea mínimo y también cumpla con bajos costos.

Teniendo como objetivo principal el evaluar el efecto de la concentración de diferentes inhibidores de origen natural, determinando su eficiencia de inhibición en diferentes medios corrosivos, (cloruros y sulfatos), y de esta manera analizar que inhibidor es el más apropiado para proteger la superficie metálica.

En este trabajo se presentan los resultados y su análisis obtenidos de las pruebas conocidas como Potencial contra tiempo, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curva de polarización (CP), aplicadas a una placa de hierro gris, con un diámetro de exposición de 1 cm a sustancias corrosivas (NaCl 3% m/m y Na₂SO₄ 0.05M), usando como inhibidores naturales la cafeína, perezona, y 4-fenilcumarina en las concentraciones de: 0, 20, 50 y 100 ppm. Así como un análisis termodinámico para determinar la energía y tipo de adsorción de las sustancias ya mencionadas.

Hipótesis

- La perezona y la 4 Fenilcumarina (glucósido) tendrán mejor eficiencia al inhibir la corrosión, que la cafeína.
- El mecanismo de adsorción de los inhibidores de corrosión evaluados en esta tesis será fisisorción, de acuerdo a su energía libre de Gibbs de adsorción.

Objetivos

- Determinar la eficiencia de inhibición de la cafeína, perezona y 4- fenilcumarina (glucósido) en presencia de cloruros y sulfatos, para proponerlos como inhibidores de corrosión en piezas históricas de hierro gris.
- Determinar el tipo de adsorción y la energía de adsorción de cada uno de los inhibidores en los medios mencionados para proponer un mecanismo de protección.



Bases teóricas



Capítulo 1

1.- BASES TEÓRICAS

1.1 - ¿Qué es la corrosión?

La palabra corrosión se deriva del latín "corrosus" que significa roído. La corrosión se puede definir como la destrucción gradual de un material, sustancia o entidad, generalmente por solución u otros aspectos atribuidos a un proceso electroquímico. [1]

(Figura 1.1), es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. En el fenómeno de corrosión se produce la migración de material metálico en presencia de una solución (electrolito). Generalmente en corrosión, los metales actúan como ánodo, mientras que el medio electrolítico actúa como cátodo. Esta situación genera el proceso de corrosión. Este intercambio de iones metálicos genera una diferencia de potencial que da lugar a que los iones metálicos sean depositados en el electrolito. Existen diferentes tipos de corrosión dependiendo del ambiente al que esté expuesto el material y se puede clasificar en dos tipos corrosión, uniforme y localizada:



Figura 1. 1 Escultura con problemas de corrosión

1.1.1 Corrosión Uniforme

La pérdida de material metálico a causa de la corrosión puede ocurrir en varias formas, la más común de ellas es la corrosión uniforme o generalizada, y es aquella corrosión que se produce con el adelgazamiento uniforme, producto de la pérdida regular del metal superficial. A su vez, esta clase de corrosión se subdivide en otras ^[2] como: corrosión atmosférica y corrosión a altas temperaturas.

1.1.1.1 Corrosión Atmosférica

Para hablar de esta clase de corrosión es mejor dividirla según ambientes. Los principales ambientes atmosféricos corrosivos son: industrial y marino.

- **Industriales**

Son los que contienen compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos que pueden promover la corrosión de los metales. En adición, los ambientes industriales contienen una gran cantidad de partículas aerotransportadas como lo son: O_3 , NO_2 , polvo, hollín, etc, lo que produce un aumento en la corrosión (Figura 1.2).



Figura 1. 2 Tuberías sometidas a corrosión

- Marinos

Esta clase de ambientes se caracterizan por la alta presencia de cloruros, un ion particularmente perjudicial que favorece la corrosión de muchos sistemas metálicos, se caracteriza por la alta salinidad en todo el medio ambiente cercano a las costas (Figura 1.3).



Figura 1. 3 Embarcación deteriorada por corrosión

Grandes cantidades de metal de automóviles, puentes o edificios están expuestas a la atmósfera y por lo mismo se ven atacados por oxígeno y agua. La severidad de esta clase de corrosión se incrementa cuando la sal, los compuestos de sulfuro y otros contaminantes atmosféricos están presentes. La corrosión atmosférica transcurre por un mecanismo de naturaleza electroquímica donde el electrolito está constituido por una película de humedad, bajo la película del electrolito la mayoría de los metales se corroen por un proceso catódico de reducción de oxígeno. El proceso de corrosión atmosférica es suma de los procesos parciales de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma una capa de electrolito en la superficie de un metal. Los principales promotores de la corrosión atmosférica son: precipitaciones acuosas (lluvia, neblina o nieve), condensación de humedad y cambios de temperatura ^[3].

Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica. Por debajo de un determinado nivel de HR no es probable la corrosión, pues no existe película apreciable de electrolito sobre el metal. Generalmente la corrosión de hierro y otros metales es insignificante a humedades relativas por debajo del 60-80%. Aun cuando la HR exceda de este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además contaminada. A partir de un cierto nivel de acidez, es posible que el SO_2 de las atmósferas contaminadas se comporte como oxidante, capaz de imprimir una fuerte aceleración al proceso catódico. Los cloruros marinos disueltos en la capa de humedad elevan considerablemente la conductividad de la película de electrolito sobre el metal y tienden a destruir eventuales películas pasivantes. Así pues, entre los factores externos que determinan primariamente la intensidad del fenómeno están: 1) la vida de la película de electrolito sobre la superficie del metal, 2) la composición química de la atmósfera (en mayor proporción el oxígeno del aire), y 3) la temperatura ambiente. La participación de gran número de otros factores es generalmente secundaria ^[4].

La característica atmosférica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión es la humedad, que es el origen del electrolito necesario en el proceso electroquímico.

La Figura 1.4 muestra la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que en espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. Al aumentar el espesor disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la polarización

catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que alcanza un nivel máximo, que disminuye después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno en la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

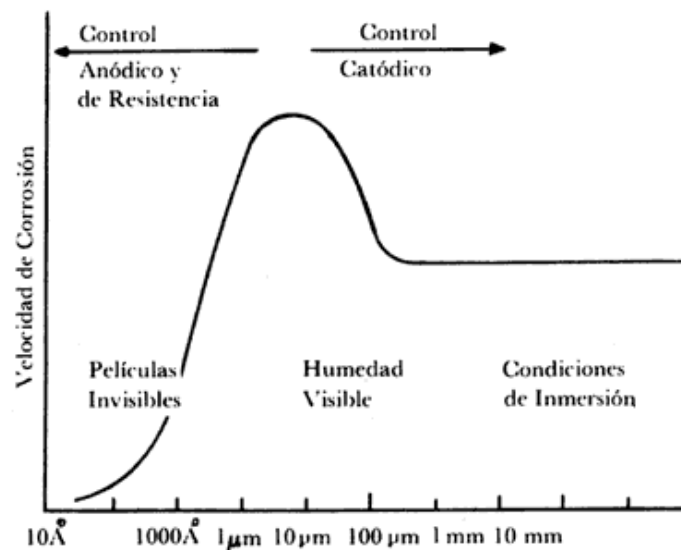


Figura 1. 4 Influencia del espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica ^[4].

1.1.1.2 Corrosión a Altas Temperaturas

Algunos metales expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin la necesaria presencia de un electrolito. Este tipo de corrosión es conocida como corrosión por altas temperaturas.

Generalmente esta clase de corrosión depende directamente de la temperatura. Actúa de la siguiente manera: al estar expuesto el metal al gas oxidante, se forma una pequeña capa sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas en esas condiciones de temperatura. Esta capa o “empañamiento” actúa como un electrolito

“sólido”, el que permite que se produzca la corrosión de la pieza metálica mediante el movimiento iónico en la superficie. La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura, la película superficial típicamente aumenta como un resultado de la reacción en las interfaces óxido/gas u óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido. Para un óxido no poroso el transporte iónico a través de la costra es la velocidad que controla el proceso. La estabilidad termodinámica y ciertos rasgos morfológicos de la costra formada son factores claves que determinan la resistencia de una aleación a un medio ambiente específico. [5]

El crecimiento inicial de la película es comúnmente rápido. Si la costra es un sólido no poroso y cubre totalmente la superficie del metal, la velocidad de reacción decrecerá. La subsecuente velocidad de corrosión dependerá de mecanismos de transporte, los cuales pueden ser debido a potenciales eléctricos o gradientes de concentraciones entre otras, y de este modo seguir una o varias leyes de velocidad.

Cuando un proceso de difusión es controlante de la velocidad la cinética usualmente sigue una ley de parabólica, y esta progresivamente decrece con el tiempo, se forma una capa compacta y continua, si la costra es porosa o no cubre completamente la superficie se tiene una velocidad de forma lineal.

1.2 Corrosión Localizada

La segunda forma de corrosión es aquella en donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas. Al igual que la General/Uniforme, la corrosión localizada se subdivide en otros tipos de corrosión.

1.2.1 Corrosión por picadura

La picadura es una forma de ataque corrosivo localizado que produce hoyos pequeños en un metal. Este tipo de corrosión es muy destructivo para las estructuras de ingeniería si provoca perforación del metal. Sin embargo, si no existe perforación, a veces se acepta cierto número de picaduras en los equipos de ingeniería. Frecuentemente la picadura es difícil de detectar debido a que los pequeños agujeros pueden ser tapados por los productos de la corrosión. Asimismo, el número y la profundidad de los agujeros pueden variar enormemente y por eso la extensión del daño producido por la picadura puede ser difícil de evaluar. Como resultado, la picadura, debido a su naturaleza localizada, frecuentemente puede ocasionar fallos inesperados.

La corrosión por picadura se desarrolla solo en presencia de especies agresivas como los iones cloro. La severidad de la picadura tiende a variar logarítmicamente con la concentración del cloro, este es un anión ácido fuerte, y muchos cationes metálicos muestran una considerable solubilidad en este tipo de aniones, ya que por ser relativamente pequeño y de alta difusividad interviene con la pasivación natural.

La picadura es considerada como un proceso de naturaleza auto catalítica una vez que la perforación empieza a crecer, las condiciones desarrolladas son tales que promueven el crecimiento de la perforación. Las reacciones catódicas y anódicas que comprenden

la corrosión están separadas espacialmente durante la picadura. El medio inmediato a la perforación tiende a agotar los reactantes catódicos como el oxígeno, lo cual permite que las reacciones catódicas se desarrollen en otras partes de la superficie del metal expuesto, donde hay mayor concentración de reactantes. En la zona cercana a la perforación empieza a aumentar la concentración de cationes metálicos y especies aniónicas como el cloro, el cual emigra a la perforación manteniendo la carga neutral por balance de cargas asociadas a la concentración del catión. El pH en la picadura es bajo debido a la hidrólisis del catión y la ausencia de reacciones catódicas locales. El ácido clorhídrico generado es muy agresivo para prácticamente todos los metales y por lo tanto las picaduras tienden a propagarse.

Las perforaciones a menudo crecen por debajo de la superficie del metal. Los poros a menudo están cubiertos. Esta situación puede hacer la detección extremadamente difícil, lo que conlleva a pasar por alto la severidad del ataque y llevar al material a una falla catastrófica. Las perforaciones de corrosión tapadas se pueden visualizar mediante agitación ultrasónica la cual revelará la dimensión del daño.

Los mecanismos de penetración que inician la picadura involucran el transporte de aniones agresivos a través de la película pasivadora hacia la interface metal/óxido. La migración aniónica puede ser asistida por un campo eléctrico en la película. El crecimiento de la picadura depende de la composición del material, concentración del electrolito y potencial eléctrico. El fenómeno de transferencia de masa característica de picadura, influye en la cinética de crecimiento, a través de la concentración de electrolitos en la perforación. La estabilidad de este proceso depende de la mantención de la composición

del electrolito y el potencial en el fondo de la picadura que debe ser lo suficientemente alto para evitar una repasivación (Figura 1.5 a y 1.5b).

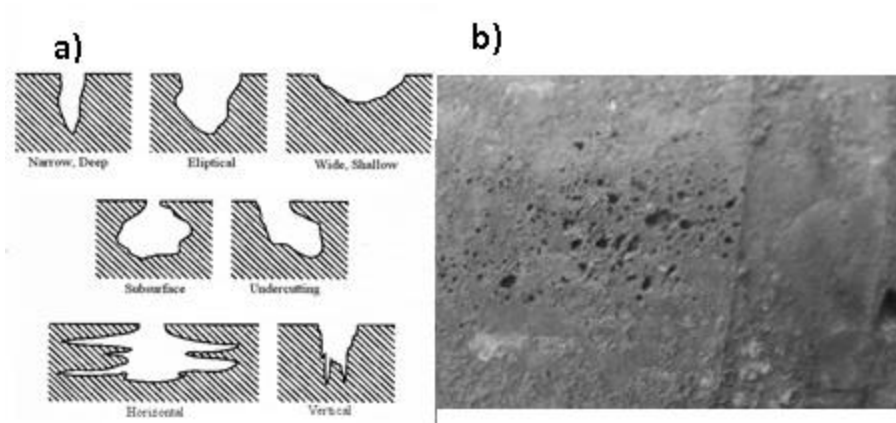
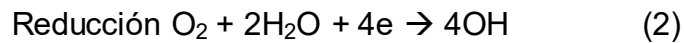
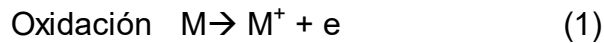


Figura 1. 5 a Tipos de picaduras y **1.5 b** Metal con severo caso de picadura

1.2.2 Corrosión por Fisuras o “Crevice”

La corrosión por crevice o por fisuras es la que se produce en pequeñas cavidades o huecos formados por el contacto entre una pieza de metal igual o diferente a la primera, o más comúnmente con un elemento no- metálico. En las fisuras de ambos metales, que también pueden ser espacios en la forma del objeto, se deposita la solución que facilita la corrosión de la pieza. Se dice en estos casos, que es una corrosión con ánodo estancado, ya que esa solución, a menos que sea removida, nunca podrá salir de la fisura. Además, esta cavidad se puede generar de forma natural producto de la interacción iónica entre las partes que constituyen la pieza.

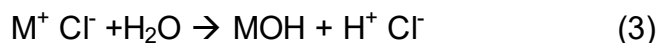
El mecanismo básico de corrosión por crevice (Figura 1.6), considera un metal M en contacto con una solución salina, en presencia de oxígeno. En este proceso produce la disolución del metal M y la reducción de iones de oxígeno e hidróxido.



Inicialmente la reacción ocurre uniformemente sobre toda la superficie, incluyendo el interior de las grietas. Cada electrón producido durante la formación del ion metálico es inmediatamente consumido por el oxígeno mediante una reacción de reducción. Por cada ion metálico que ingresa a la solución se produce un ion hidroxilo.

Después de un corto tiempo, el oxígeno presente en la grieta formada se agota, entonces la reducción del oxígeno se detiene. Esto no detiene el proceso corrosivo ya que el área de la grieta es muy pequeña respecto al área expuesta por lo tanto la corrosión sigue.

El agotamiento del oxígeno tiene una influencia indirecta muy importante, la cual aumenta proporcionalmente al tiempo de exposición del metal con el electrolito, ya que al agotarse se detiene la reacción de reducción del oxígeno, aunque la disolución del metal M continúa mediante el proceso de reducción del agua. Esto suele producir un exceso de iones positivos en la solución, la cual es necesario equilibrar con la migración de iones cloro a la grieta. Esto da como resultado el aumento de iones de metal clorado en la zona mediante la siguiente reacción:



La ecuación muestra una solución acuosa típica donde el metal clorado se disocia en un hidróxido insoluble y un ácido libre. Estos productos de hidrólisis están presentes dentro de la grieta y son los responsables de aumentar la tasa de disolución del metal M. Para que ocurra este tipo de corrosión por fisuras, aparte de estar en presencia de iones cloro, es importante la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito, ya que este compuesto es un pre-requisito para que las reacciones catódicas ocurran.



Figura 1. 6 Barandal expuesto a corrosión por crevice en la cavidad entre ambas piezas

1.2.3 Corrosión Microbiológica

Es aquella corrosión en la cual organismos biológicos son la única causa de la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado. La corrosión microbiológica se produce generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotantes, una serie de organismos microbiológicos en particular las bacterias, hongos y algas han sido asociados a los daños de corrosión en los sistemas de aguas. Por lo mismo, es una clase común de corrosión. Los organismos biológicos presentes en el

agua actúan en la superficie del metal, acelerando el transporte del oxígeno a la superficie del metal, el cual aumenta y produce el proceso de la corrosión.

Estos microorganismos pueden influir en la corrosión por efectos tales como celdas de aireación diferencial, la producción de especies corrosivas: minerales, ácidos orgánicos, amoníaco y la reducción del sulfato a sulfuro.

Los diferentes tipos de microbios tienden a actuar de manera sinérgica en la corrosión de los materiales, sus interacciones suelen ser de naturaleza compleja. Muchos ingenieros se sorprenden al ver que la actividad de los microorganismos puede conducir a una grave degradación de los materiales de distintas construcciones.

Un método para que estos casos ocurran, implica procesos biológicos, donde los organismos pueden producir un flujo de electrones, o modificar el medio ambiente local. Algunos de estos procesos se describen a continuación.

1- Depósitos:

Los depósitos de microorganismos en la superficie de un metal es un caso particular ya que, pueden ser considerados como depósitos inertes en la superficie, protegiendo el área debajo del electrolito.

Una celda de aireación diferencial se puede considerar, incluso para una pequeña colonia de microorganismos. El área directamente debajo de la colonia se convertirá en el ánodo y la superficie metálica fuera de la zona de contacto apoyará la reducción de la

reacción del oxígeno y se convertirá en el cátodo. La disolución del metal se producirá en el depósito de los microorganismos.

Algunas bacterias reductoras de sulfuro producen sulfuro de hidrógeno, las bacterias que producen ácido sulfúrico con frecuencia producen daños en tuberías de alcantarillados. También las bacterias anaeróbicas en presencia de oxígeno contribuyen con las actividades corrosivas.

2- Del producto a la corrosión:

Los depósitos microbianos pueden producir los componentes que van a cambiar el medio ambiente local y por lo tanto inducirá a la corrosión. Ambos ácidos inorgánicos y orgánicos se pueden producir el inicio de la corrosión cuando se producen la colonia de los microorganismos en la interface metálica. La producción de ácidos inorgánicos también puede desembocar en la producción de hidrógeno, que puede contribuir a la fragilización por hidrógeno del metal colonizado.

3- Bacterias reductoras de sulfato:

En condiciones anaeróbicas, algunas bacterias pueden reducir el ion sulfato para producir oxígeno y el ión sulfuro. El ión sulfuro se combina con los iones ferrosos para formar sulfuro de hierro. La superficie del metal se disuelve. El oxígeno producido reacciona con el hidrógeno para formar moléculas de agua. Los iones de hidrógeno se producen, junto con los iones hidroxilo, por la descomposición del agua, y los electrones para formar hidrógeno atómico de los iones de hidrógeno que son producidas por la oxidación del hierro atómico. La reacción es por lo tanto en varias etapas, la disociación

del agua y las reacciones anódicas bacterianas. La fuente de electrones es la oxidación del metal, mientras que el sumidero de electrones es la reducción de los iones de hidrógeno

1.3 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son materiales que producen disminución en la pérdida de metal debida a ataques de corrosión. Estos inhibidores disminuyen las velocidades de reacción de oxidación, reducción o ambas. Así mismo, pueden formar una barrera protectora contra los agentes corrosivos sobre el metal, ya sea adsorbiéndose sobre la superficie libre del material, o bien combinándose con los productos de corrosión iniciales. Actualmente, el campo de desarrollo de inhibidores de corrosión se encuentra en una etapa de evaluación de diferentes compuestos. Se puede decir que la definición de inhibidor es: “Una sustancia que disminuye la velocidad de corrosión de un material cuando es agregada a un ambiente en concentraciones pequeñas”.^[1]

El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado por mucho tiempo, una solución a los daños por la corrosión en la industria, sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes la selección de un inhibidor es una tarea difícil. La cantidad de diferentes inhibidores es muy grande y la selección dependerá del material que se quiere proteger, la naturaleza del ambiente corrosivo y las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos. Los inhibidores de corrosión se usan ampliamente en muchas industrias, sin embargo, la composición química de los inhibidores no es de conocimiento público, aunque se sabe que los compuestos cíclicos con heteroátomos son los más utilizados en la industria ^[6].

A través del tiempo se han descubierto diferentes tipos de inhibidores, clasificándolos por su naturaleza, por la forma en la que altera el medio y en la que altera el mecanismo, se pueden clasificar en:

Naturaleza

- Orgánicos
- Inorgánicos

Mecanismo

- Anódico
- Catódico
- Mixto

1.3.1 Inhibidores de corrosión de origen natural

Considerando que los inhibidores posean una esencia química de origen natural, que no sean tóxicos y biodegradables para asegurar una compatibilidad con el medio ambiente. Resulta de gran importancia el estudio de métodos de protección de materiales metálicos que disminuyan los costos de mantenimiento y que constituyan un menor riesgo al medio ambiente.

Diversos estudios ^[7-13] muestran que los extractos de plantas tienen actividad inhibitoria de corrosión para los diferentes materiales metálicos frente a diferentes medios agresivos, por lo que son considerados inhibidores ecológicos de la corrosión. Este tipo de compuestos pueden llegar a ser inhibidores efectivos. Por otro lado, la selección y estudio de estos inhibidores de corrosión ha sido basada en el empirismo más que en estudios sistemáticos del comportamiento o características químicas. A continuación, se enlistan algunas sustancias estudiadas que fueron usadas como inhibidores naturales de

corrosión en los cuales utilizan concentraciones altas (>150 ppm con eficiencias de inhibición menores del 80%):

- Mosto o Vinaza, obtenido de la destilería “Hatuey”^[7]
- Extractos Líquidos de taninos de la “Casuarina equisetifolia”^[7]
- Ginko biloba ^[8]
- Pectina ^[9]
- Bejuco de agua (Ptychotis verticillata) ^[10]
- Spirulina Platensis ^[11]
- Havarí Nuga o la peluca Banyan ^[12]
- La gobernadora ^[12]
- El árbol del Elefante ^[13]

El estudio de los mecanismos de acción de los inhibidores de corrosión ha tenido relevancia últimamente, ya que, se busca llevar a cabo la formulación de nuevos inhibidores de corrosión adecuados a la industria.

1.3.2 Inhibidores Orgánicos e Inorgánicos

a) Orgánicos

En la actualidad podemos encontrar inhibidores de acuerdo a su composición química, ya que está relacionada con su eficiencia, su estructura espacial molecular, densidad de carga, y su afinidad para la superficie metálica. Este tipo de inhibidores se adsorben en la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal, su nivel de protección depende

tanto de su concentración, que conduzca a una cobertura de la superficie, como la fuerza de atracción entre el metal y el compuesto ^[14].

b) Inorgánicos

Consisten usualmente en sales cristalinas como cromato de sodio, fosfato o molibdatos. Los aniones negativos de estos compuestos son los involucrados en la reducción de la corrosión del metal. Sin embargo, es importante señalar que la utilización de los cromatos, para el control de corrosión, está disminuyendo por su toxicidad ^[15].

1.3.4 Inhibidores anódicos, catódicos o mixtos

Estas sustancias tienen la facultad de bloquear la actividad de la reacción anódica o de la reacción catódica o de ambas a la vez.

a) Anódico

Son los más eficaces de todos ya que desarrollan capas pasivantes que detienen el ataque. Es muy probable que la protección se deba a un efecto combinado de la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica y la formación de capas de óxidos sobre la misma (Figura 1.7). En cantidades insuficientes aumenta el peligro de corrosión ya que actúan como despolarizantes catódicos, es decir, el potencial del cátodo se desplaza hacia valores más negativos ^[16].

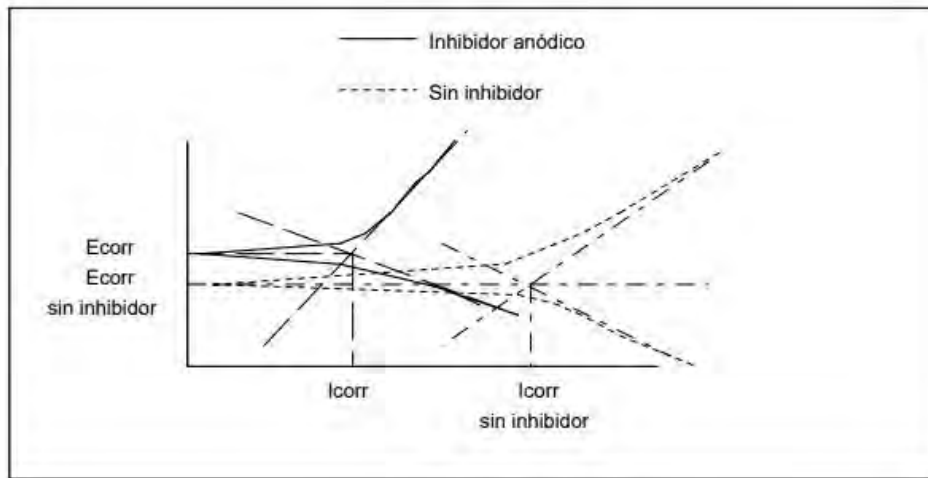


Figura 1.7 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor anódico ^[16].

c) Catódico

Estos inhibidores producen un proceso de polarización parcial catódico (Figura 1.8). Las causas por las cuales reducen la velocidad de la corrosión parecen ser: la recombinación de hidrógeno atómico a molecular, la precipitación en las áreas catódicas, captación del oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas.

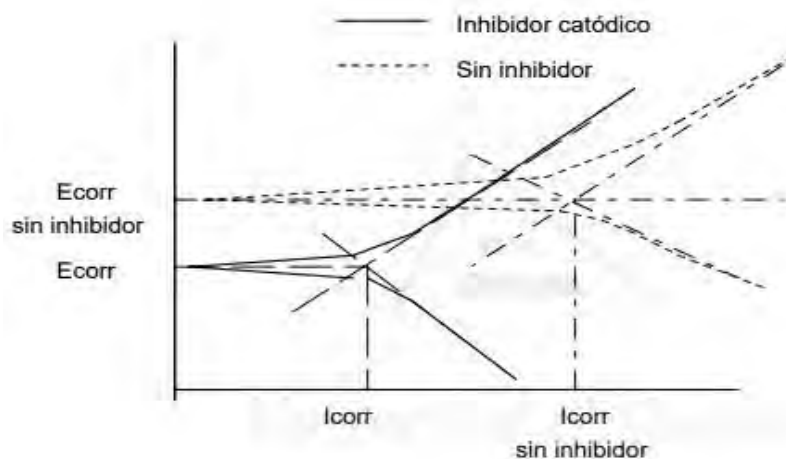


Figura 1. 8 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor catódico ^[16].

d) Mixtos

Estos inhibidores incrementan la resistencia óhmica del electrolito, controlando eléctricamente el desarrollo de uno o ambos procesos (anódico y catódico), como regla general afectan la superficie entera cuando se adicionan en concentraciones suficientes. Usualmente se designan como formadores de película, protegen el metal formando una película hidrofóbica sobre la superficie metálica (Figura 1.9). Por ejemplo, el bicarbonato de calcio, forma carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos.

La eficiencia de estos compuestos, se relaciona a la extensión a la cual se adsorben y cubren la superficie del metal. La efectividad depende por tanto de la composición química, de su afinidad a la superficie metálica y a la composición química, de su afinidad a la superficie metálica y a la composición del medio. Debido a que la formación de la película es un proceso de adsorción, la temperatura y presión son factores importantes ^[17].

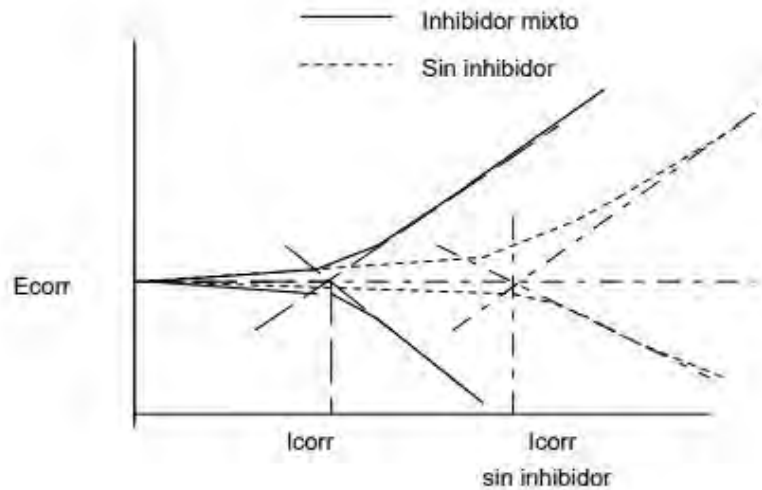


Figura 1. 9 Variación de una curva de polarización después de que actúa un inhibidor mixto ^[16].

Una vez definida que es la corrosión y que son los inhibidores, así como su clasificación, podemos pasar al siguiente problema de esta investigación y es ¿Cómo se evalúa la efectividad de un inhibidor?

1.4 Técnicas Electroquímicas para la evaluación de los inhibidores de la corrosión

Para saber que técnicas se pueden usar en conjunto, para analizar si al agregar el inhibidor al medio corrosivo la velocidad de corrosión disminuye, aumenta, o se queda prácticamente igual. Esto dará un parámetro para decidir si dichas sustancias pueden ser utilizadas para proteger la superficie metálica o si vale la pena usarlas ^[19].

De acuerdo a la norma NRF-205-PEMEX-2009, se menciona que el inhibidor debe disminuir en un 90% la velocidad de corrosión a bajas concentraciones (< 50 ppm) y tiempos de inmersión largos.

Para poder verificar el efecto de los inhibidores de origen natural las principales técnicas electroquímicas son:

1.4.1 Potencial de corrosión vs Tiempo

Esta técnica electroquímica mide la variación de potencial de corrosión a circuito abierto (OCP) con respecto al tiempo. El potencial que se obtiene en esta técnica indica el comportamiento de un metal en un medio agresivo con un electrodo de referencia ^[20].

1.4.2 Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente extendida en distintos campos científicos. La EIS es una técnica no destructiva cuando se realiza a OCP, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda senoidal de potencial (a distintas frecuencias) y del registro de la respuesta de intensidad de dicho sistema. Así, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase ^[21].

Al ser la impedancia un número complejo se puede representar en dos tipos de coordenadas: cartesianas y polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia. Por tanto, la respuesta de un sistema a una perturbación senoidal se puede emplear para calcular la impedancia como función de la frecuencia de perturbación. En muchos materiales y sistemas

electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos, de estos procesos se obtienen dos tipos de diagramas [22]:

Diagrama de Nyquist: (Figura 1.10), donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

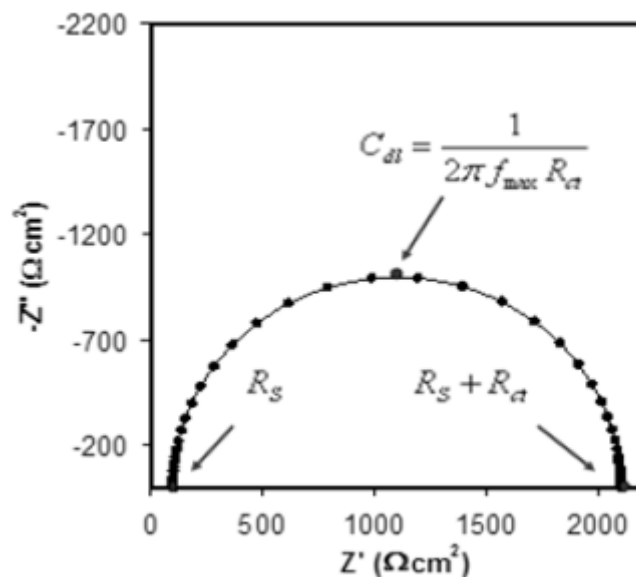


Figura 1. 10 Representación de un espectro de impedancia electroquímica mediante el Diagrama de Nyquist [23]

Diagramas de Bode (Figura 1.11): donde se representa por un lado el módulo de la impedancia en función de la frecuencia, en coordenadas logarítmicas, y por otro lado el desfase en función de la frecuencia, en coordenadas semilogarítmicas. La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

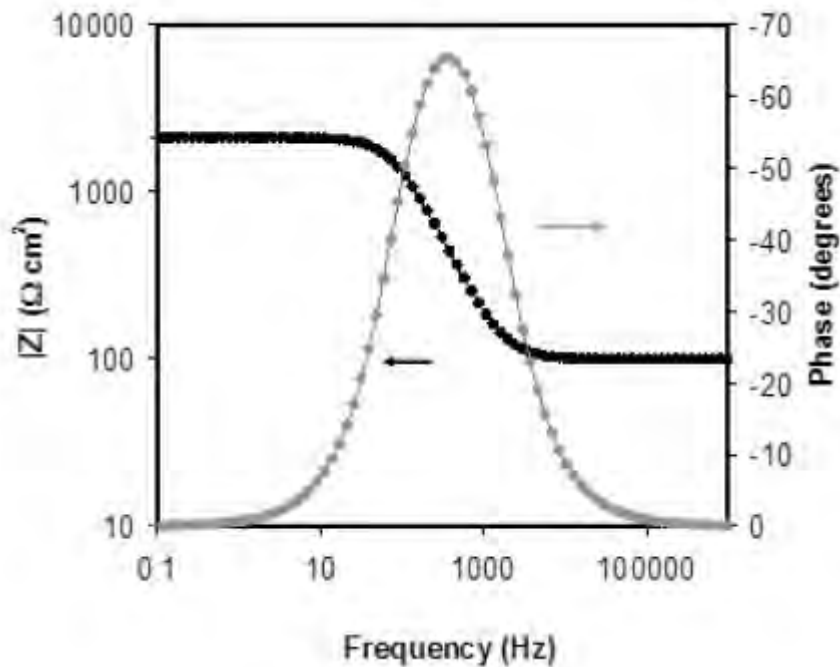


Figura 1. 11 Representación de un espectro de impedancia electroquímica mediante el diagrama de Bode ^[23]

Existen varias técnicas disponibles para obtener el espectro de impedancia electroquímica. El método más preciso para medir impedancia electroquímica es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se

multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido electroquímico aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador. La interpretación del espectro de impedancia electroquímica requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo. Como cualquier función de transferencia de un sistema existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales ^[23]:

- Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo, a partir de la cual se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez se pueden relacionar con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber

si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que, si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de un conjunto de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 1.12:

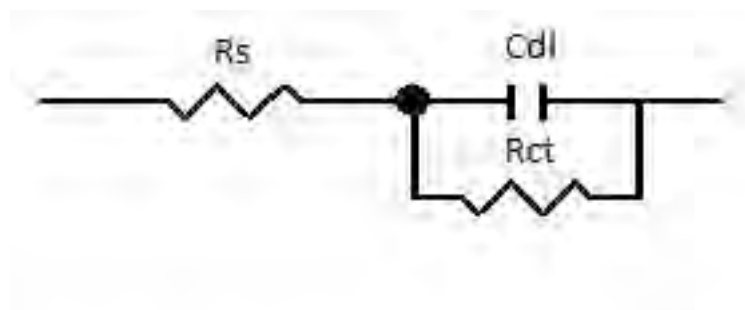


Figura 1. 12 Circuito equivalente más sencillo ^[23]

En la Figura 1.12 se representa el circuito equivalente más sencillo al que se pueden ajustar los datos, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. El análisis de estos sistemas electroquímicos básicos se puede representar por un circuito equivalente en forma de resistencias en serie (R_s) conectadas a una capacitancia y a una resistencia en paralelo (C_{dl} y R_{ct}). La resistencia en serie representa la resistencia del electrolito cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. La resistencia en paralelo es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito.

1.4.3 Curvas de polarización (Extrapolación de Tafel)

El método de extrapolación de Tafel describe la cinética de un proceso corrosivo controlado únicamente por la transferencia de carga. Se basa en la extrapolación de una zona lineal o de Tafel en un diagrama experimental E vs $\log i$.

El diagrama de Tafel describe el flujo de corriente que varía linealmente con la magnitud del potencial de equilibrio. El flujo de corriente representa o indica la cinética del proceso de corrosión debida a las reacciones de oxidación o reducción.

El análisis de esta técnica se obtiene de la ecuación de Butler-Volmer la cual describe la cinética del proceso de corrosión debido a la transferencia de carga. De esta ecuación se puede obtener una que describe el proceso anódico y catódico, teniendo esta información se puede realizar una aproximación de alto campo, es decir que, la polarización aplicada es alta en el sentido anódico y catódico. De aquí se obtienen dos rectas una anódica y una catódica las cuales al intersectarse nos proporcionan los siguientes datos:

Potencial de corrosión (E_{corr}): Potencial de una superficie sometida a un proceso corrosivo en un electrolito. Es el potencial en el cual la corriente pasa de ser catódica a anódica.

la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})^[24]: Densidad de corriente que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión. Los parámetros han sido obtenidos de las curvas de polarización aplicando el criterio de la intersección, el cual se obtiene mediante la extrapolación de la zona lineal con las pendientes anódica y catódica, como se muestra en la figura 1.13^[25].

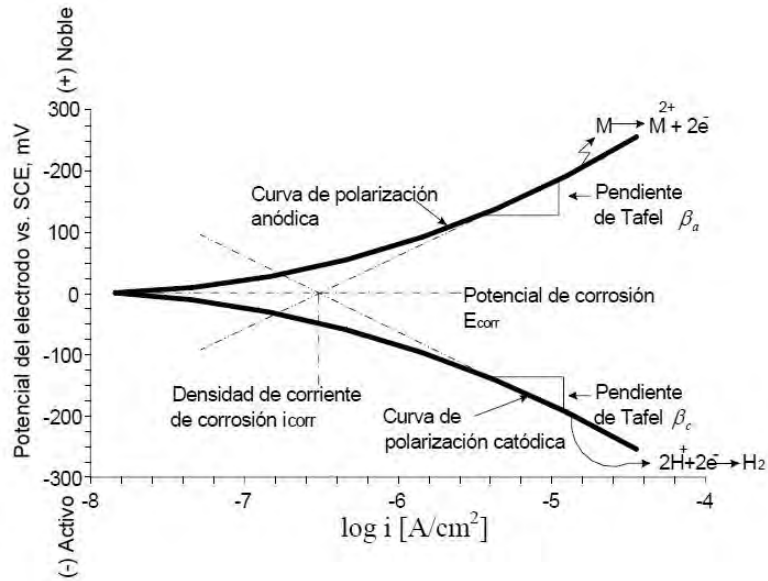


Figura 1. 13 Gráfica de una curva de polarización y su estructura [26].

1.5 El hierro a través de la historia y el arte

La forja de hierro, descubierta por los hititas a mediados del segundo milenio antes de Cristo, se propagó por toda Europa un milenio más tarde, a causa del influjo de griegos, fenicios y otros pueblos. En la cultura de la Téne el uso del hierro tuvo un incremento extraordinario. Se usaba para hacer armas y utensilios para la agricultura, así como para la decoración. En la Edad Media se usaba como elemento protector de las puertas, hasta evolucionar hacia la constitución de elementos decorativos. Comenzó de gran importancia en el gótico y el renacimiento su uso en rejas.

En la escultura moderna también se ha incorporado la forja. Y aunque el hierro se usa para muchas cosas que no tienen nada que ver con el arte, escultores como Pablo Gargallo o Juli González, con sus nuevas técnicas de trabajo del hierro, consiguieron ennoblecer el hierro e incorporarlo en el arte de vanguardia.

Para hacer esculturas, el hierro se usa mediante distintas técnicas de trabajo. La más utilizada es el repujado. Pero también existe la soldadura eléctrica y la soldadura autógena.

El repujado consiste en golpear chapas o varillas de hierro, en frío o en caliente, para darle las formas que se buscan. Cuando se trata de chapas también se utiliza la palabra batido que remite al movimiento que se realiza al batir manualmente la crema de leche.

La soldadura eléctrica se utiliza fundiendo un electrodo de hierro en las superficies que se desean unir, por obra del paso de corriente eléctrica. Se caracteriza por efectuar una unión sólida y rígida. Esto permite unir objetos de hierro diversos (chatarra, piezas preformadas mediante el método anterior etc). La soldadura autógena es el tipo de soldadura que permite generar una escultura por aporte, técnica similar a la que se practica con arcilla. La fortaleza de la soldadura es menor que la lograda por la soldadura eléctrica, pero tiene la ventaja de permitir la creación de obras más plásticas.

1.5.1 Hierro gris

Las fundiciones de hierro son aleaciones de hierro carbono del 2 al 5%, cantidades de silicio del 2 al 4%, del manganeso hasta 1%, bajo azufre y bajo fósforo. Se caracterizan por que se pueden vaciar del horno cubilote para obtener piezas de muy diferente tamaño y complejidad, pero no pueden ser sometidas a deformación plástica, no son dúctiles ni maleables y poco soldables, pero sí maquinables, relativamente duras y resistentes a la corrosión y al desgaste ^[18].

Las fundiciones tienen innumerables usos y sus ventajas más importantes son:

- Son más fáciles de maquinar que los aceros.
- Se pueden fabricar piezas de diferente tamaño y complejidad.
- En su fabricación no se necesitan equipos ni hornos muy costosos.
- Absorben las vibraciones mecánicas y actúan como autolubricantes.
- Son resistentes al choque térmico, a la corrosión y de buena resistencia al desgaste.

De acuerdo con la apariencia de su fractura, las fundiciones pueden ser grises, blancas, atruchadas, aunque también existen las fundiciones maleables, nodulares y especiales o aleadas ^[18].



DESARROLLO EXPERIMENTAL



Capítulo 2

En este capítulo se describe los pasos utilizados para la selección y preparación de las muestras utilizadas, así como las de los inhibidores ya mencionados.

2.1 Selección, caracterización y preparación de las muestras metálicas utilizadas

Se procedió a tomar una serie de placas pequeñas provenientes de una barra entregada por el laboratorio de corrosión, la cual fue fundida en el laboratorio de fundición de la Facultad de Química, el espesor y dimensiones no eran de mucha importancia, solo que tuviera una superficie mayor a 1.0 cm, ya que, ese es el diámetro al que van a estar expuestas al medio agresivo. Posteriormente, se seleccionó una para realizar un análisis metalográfico, con la intención de verificar que las placas eran de hierro gris.

Una vez obtenida una placa del metal a analizar, se procedió con el análisis metalográfico, el cual consistió en realizar un desbaste con lijas de agua de diferentes tamaños de grano los cuales fueron: 240, 320, 400 y 600, haciendo un desbaste perpendicular a las líneas de corte generadas al obtener las placas, empezando con la lija de menor número de grano. Posteriormente, se usó la siguiente lija y se repitió el procedimiento hasta llegar a la lija de número 600 ^[27].

Una vez terminado el desbaste se hizo el pulido con un paño grueso y fino para eliminar las líneas generadas por el desbaste; también se usó la alúmina para facilitar dicho pulido (Figura 2.1 a y 2.1 b). Finalmente, se hizo el ataque químico con el reactivo Nital 3 (Figura 2.2 a y 2.2 b), el cual revela la microestructura de grano con ferrita y perlita características del hierro gris ^[28].

Figura 2. 1 a y 2.1 b Metalografía a 100x del hierro gris utilizado sin ataque en diferentes zonas de la placa

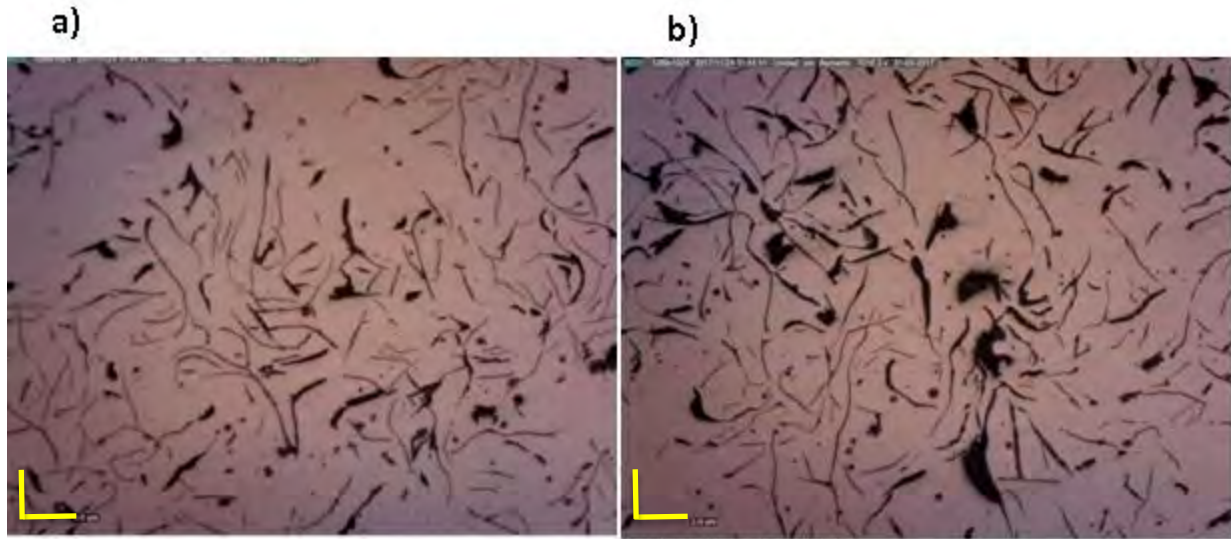
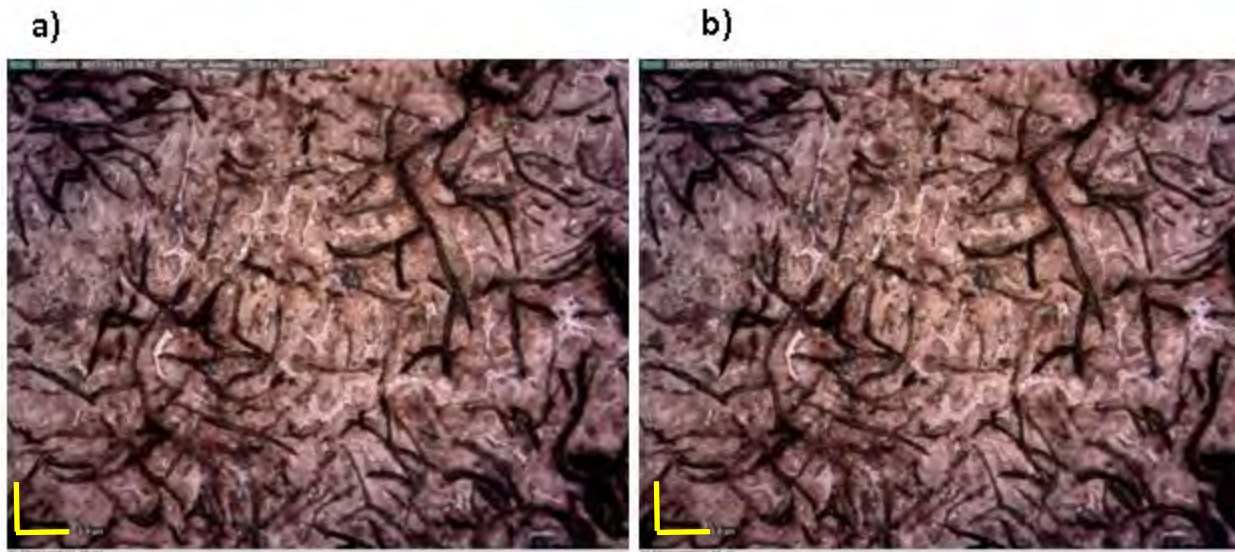


Figura 2. 2 a y 2.2 b Metalografía a 100x del hierro gris utilizado con ataque en diferentes zonas de la placa



2.2 Preparación de los medios agresivos

Se prepararon las soluciones de NaCl 3% m/m para simular un ambiente marítimo y Na₂SO₄ 0.05M para un ambiente urbano, mediante la siguiente regla de cálculo:

$$30\text{g de NaCl en } 1000\text{ml de H}_2\text{O} = \text{NaCl } 3\% \quad (4)$$

$$\left(\frac{0.05 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1\text{l}}\right) \left(\frac{142.04 \text{ gNa}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}\right) = 7.1\text{gNa}_2\text{SO}_4 \quad (5)$$

Por lo que se tomaron 30 g de NaCl pesados en una balanza analítica, los cuales se disolvieron totalmente en 1000 mL de agua destilada usando un matraz aforado para garantizar la precisión de la disolución. En el caso del Na₂SO₄ se hizo el mismo procedimiento y en la regla de cálculo se tomaron únicamente 7.1g de esta sustancia para obtener una concentración 0.05 M esta concentración es lo suficientemente concentrada para permitir el paso de la carga y, a su vez, lo suficientemente diluida para evitar que sea demasiado corrosiva.

2.3 Preparación de los inhibidores de origen natural seleccionados

Las estructuras químicas de los inhibidores de origen natural cafeína **1**, perezona **2** y 4-fenilcumarina (glucósido) **3**, se muestran en la (figura 2.3); se utilizaron concentraciones de 0, 20, 50 y 100 ppm, respectivamente. Partiendo de una solución 0.01M de estos inhibidores, posteriormente se disolvieron en etanol para preparar 5 mL de solución con inhibidor. Finalmente, hacer el cálculo de equivalencia para determinar los mililitros necesarios para obtener el inhibidor en las concentraciones seleccionadas.

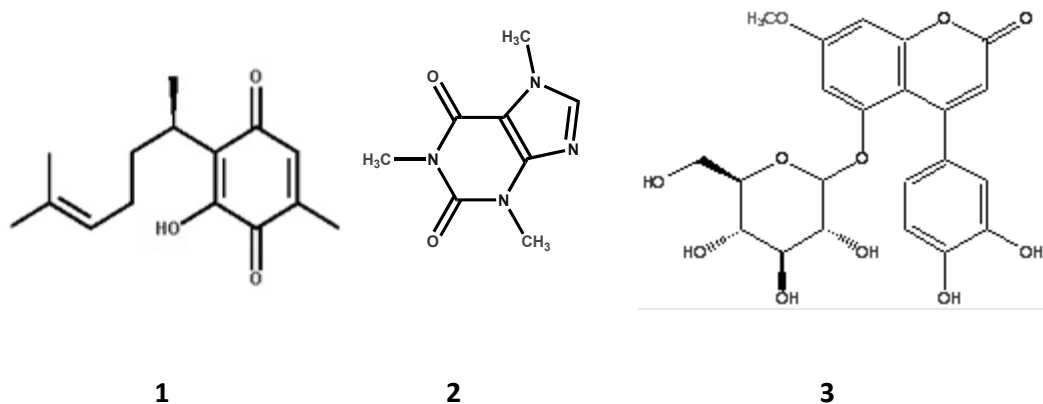


Figura 2. 3 Estructuras químicas de los inhibidores naturales utilizados **1)** Perezona, **2)** Cafeína y **3)** 4-Fenil-Cumarina

2.3 Instrumentación

El equipo utilizado para las pruebas constó de una celda electroquímica de acrílico de forma cubica en la cual el diseño es de un orificio en la parte inferior en la que se coloca la placa de hierro gris a analizar expuesta a un área de 0.7854 cm^2 , y dos orificios en la tapa superior por los cuales se introdujeron: un contra-electrodo que es una barra de grafito y un electrodo de referencia (calomel y Ag/AgCl). También se requirió un potencióstato galvanostato Gill AC (figura 2.4) y la ayuda del software adquisidor de datos Parallel 4 Sequencer.

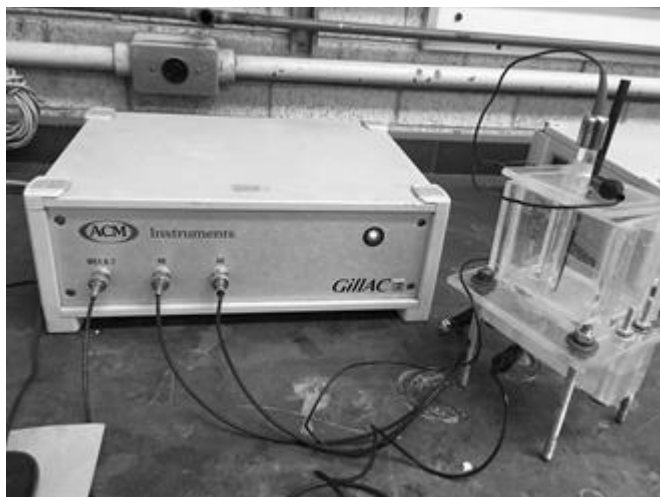


Figura 2. 4 Montaje de la celda electroquímica con el potencióstato Gill AC

2.4 Pruebas electroquímicas

Se colocó la placa en una celda electroquímica de tres electrodos, en el cual la placa de hierro gris se usó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia que depende del ambiente que se quiere simular: calomel para ambiente urbano (Na_2SO_4 0.05M) y Ag/AgCl saturado para el ambiente marítimo (NaCl 3% m/m) y un contra electrodo de grafito; agregando las concentraciones (0, 20, 50 y 100 ppm) de los inhibidores como cafeína, perezona y 4-fenilcumarina (glucósido).

La secuencia de las pruebas se realizó por duplicado con la ayuda de un potencióstato galvanostato Gill AC y el programa adquisidor de datos "Parallel 4 sequencer" y fue la siguiente:

- Potencial vs Tiempo [con una duración de 1800 segundos y una lectura por segundo]
- Impedancia Electroquímica [amplitud de 20 mV e intervalos de frecuencia de 10^4 a 10^{-2} Hz]

- Curvas de Polarización [barrido de -500 a 500 mV con V de barrido de 1mV/s]



RESULTADOS



Capítulo 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en de NaCl 3% (m/m) mediante EIS

A continuación, se muestran los resultados de los tres inhibidores estudiados (figura 3.1 a figura 3.3) en el medio corrosivo de cloruros: el diagrama de Potencial vs tiempo (lado izquierdo) y diagrama de Nyquist (lado derecho).

3.1.1 Evaluación de la variación de concentración de Cafeína en NaCl 3% (m/m)

La variación de potencial a circuito abierto (OCP) del hierro gris en presencia de los inhibidores cafeína (figura 3.1 a), perezona (Figura 3.2 a) y glucósido (figura 3.3 a) y en comparación con la referencia (Blanco) se representa gráficamente. Los potenciales de circuito abierto son medidos y se mantuvieron estables con respecto al tiempo para todas las soluciones.

La clasificación de un compuesto como un inhibidor del tipo anódico o catódico es factible cuando el desplazamiento del OCP es de al menos 85 mV en relación con la solución en blanco ^[29]. Sin embargo, a partir de las Figuras 3.1a, 3.2a y 3.3a, el cambio positivo en E_{corr} es menor que 70 mV o en algunos casos mucho menor, con el aumento de la concentración de inhibidor. Este cambio positivo en E_{corr} es demasiado pequeño para una clasificación razonable basada en los resultados de OCP.

Por otro lado, en la figura 3.1b, se muestra el diagrama de Nyquist correspondientes al hierro gris inmerso en la solución corrosiva de cloruro de sodio a las diferentes concentraciones del inhibidor cafeína. Se puede observar que el valor Z_{real} incrementó cuando la concentración es hasta 50 ppm, atribuyéndose a que el material para esta concentración es la óptima; ya que a 100 ppm disminuye el valor de Z_{real} lo cual nos indica que el hierro gris es más susceptible a corroerse.

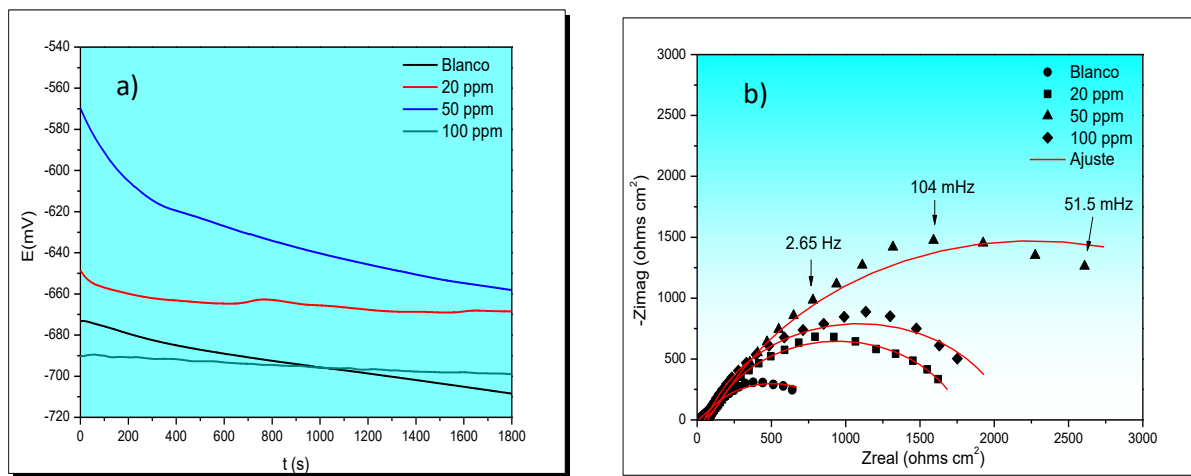


Figura 3. 1 a Diagrama de potencial vs tiempo y **3.1 b** Diagrama de Nyquist de cafeína en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

En el diagrama de Bode de la Figura 3.2a (Módulo de la Impedancia vs Frecuencia), se observa que conforme se incrementa la concentración de la cafeína, el valor máximo es a 50 ppm en comparación con el blanco (casi por un orden de magnitud), siendo esta la mejor concentración para inhibir el proceso de corrosión de este sistema.

Por otro lado, en el grafico del Ángulo de Fase vs log de la Frecuencia (Figura 3.2b) se observa que en presencia del inhibidor se observa una constante de tiempo (pico máximo) en el mismo intervalo de frecuencias (a frecuencias intermedias), en el cual los

procesos están acoplados, ya que la reacción de corrosión está controlada por la transferencia de carga.

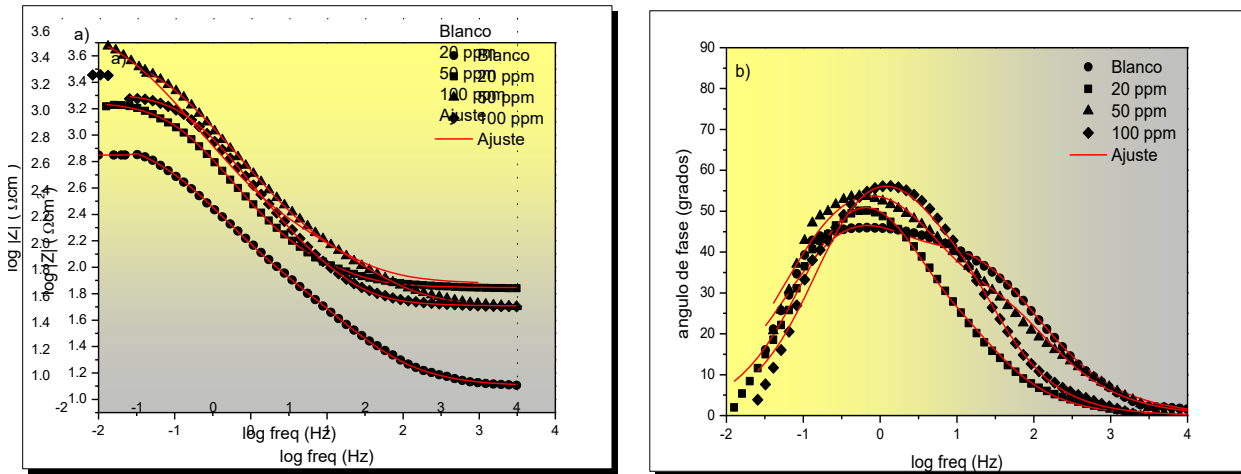


Figura 3. 2a Diagrama de bode-impedancia y **3.2b** Diagrama de bode ángulo de cafeína en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

3.1.2 Evaluación de la variación de concentración de Perezona en NaCl 3% m/m

Haciendo un comparativo del diagrama de Nyquist de la figura 3.1b con el de la figura 3.3b, se puede notar que desde 20 ppm el diámetro del semicírculo es mayor en presencia de la perezona ($Z_{real} \sim 3000 \Omega\text{cm}^2$), ya que la cafeína solo alcanzó ($Z_{real} \sim 2000 \Omega\text{cm}^2$).

Estructuralmente, la perezona es una molécula más sencilla con la presencia de heteroátomos de oxígeno y dobles enlaces que mejoran la adsorción del inhibidor a la superficie del hierro gris.

Sin embargo, en el diagrama de Nyquist correspondiente a la evaluación de la perezona (Figura 3.3b), se observa un aumento continuo en el valor de Z_{real} ($\sim 4500 \Omega\text{cm}^2$), a 100 ppm. Además, que la forma del semicírculo está alargada y por lo tanto se atribuye a la

presencia de dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y a la otra a las moléculas adsorbidas del inhibidor [30].

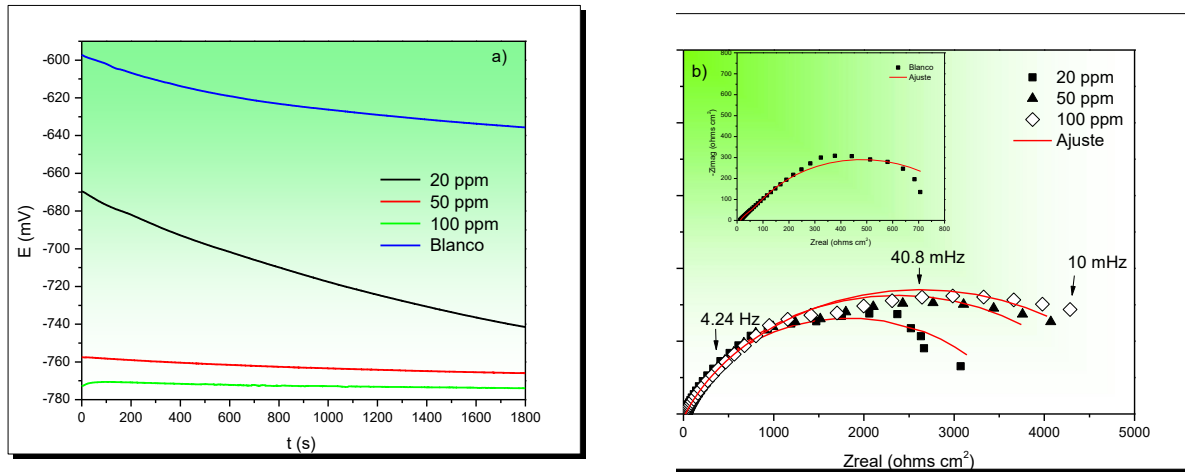


Figura 3. 3 a Diagrama de potencial vs tiempo y **3.3 b** Diagrama de Nyquist de perezona en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

A continuación, se muestran los diagramas de Bode correspondientes a la perezona como inhibidor de la corrosión en el hierro gris inmerso en NaCl 3% (m/m). En la figura 3.4a se observa que en presencia del inhibidor aumenta el módulo de la impedancia aproximadamente en medio orden de magnitud con respecto al blanco. Por otro lado, en la figura 3.4b se observa que la curva del ángulo de fase es muy ancha en todas las concentraciones evaluadas, por lo que están involucradas dos constantes de tiempo. Además, de que el ángulo de fase para 20 ppm alcanzó los 70° en comparación con las demás concentraciones, por lo que atribuye que para esta concentración se tiene que la superficie del hierro gris no presenta tanta rugosidad, lo que favorece la adsorción del inhibidor.

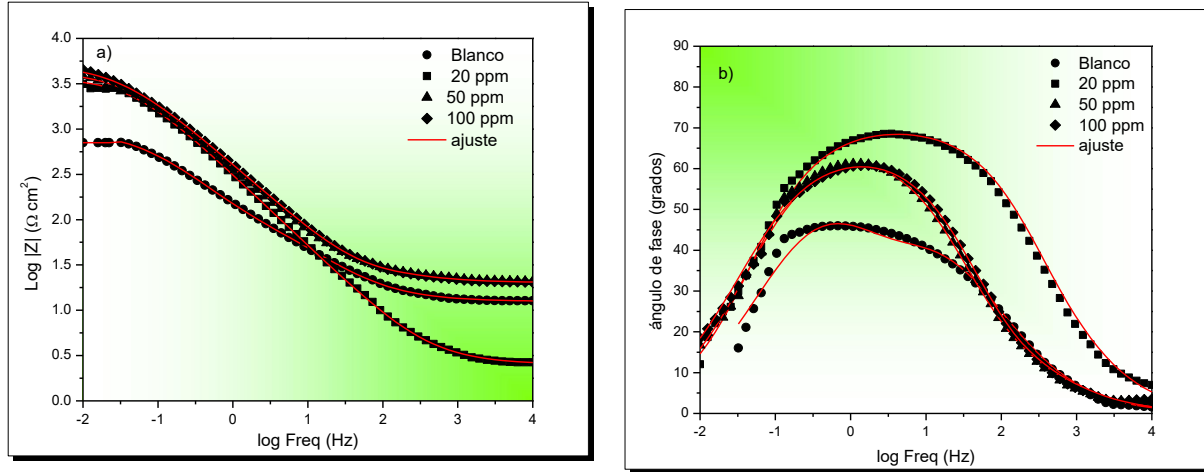


Figura 3. 4 a Diagrama de bode- impedancia y **3.4b** Diagrama de bode-ángulo de perezona en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

3.1.3 Evaluación de la variación de concentración de Fenil-cumarina (Glucósido) en NaCl 3% m/m

Por último, se evaluó al glucósido de la fenil cumarina en las mismas condiciones. Se observa en la figura 3.5b se observa que el mayor diámetro del semicírculo es a 20 ppm. Sin embargo, a 50 ppm la resistencia de la solución se incrementa notablemente, atribuyéndose a que ocurre una modificación entre el medio corrosivo y el inhibidor (descomposición), ya que, el valor de Z_{real} disminuye en comparación con el de 20 ppm. En general, el glucósido de la fenil cumarina se observa que promueve la corrosión, ya que el diámetro del semicírculo disminuye a mayor concentración.

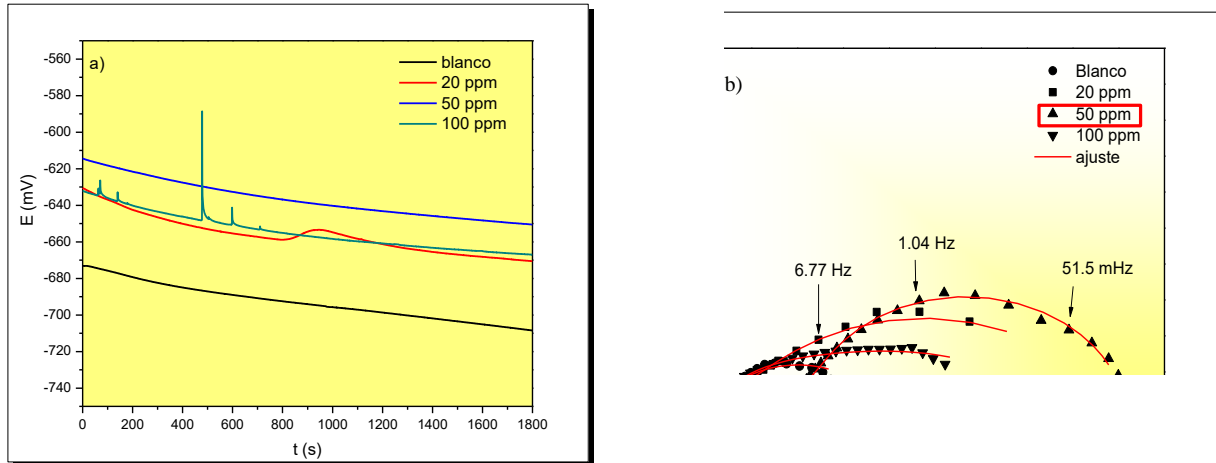


Figura 3. 5 a Diagrama de potencial vs tiempo y **3.5b** Diagrama de Nyquist de glucósido en hierro gris inmerso en NaCl 3% (m/m).

En la Figura 3.6a se presentan los diagramas de Bode del glucósido de la fenil cumarina. Para el módulo de impedancia se observa que, a una concentración de 100 ppm el cambio de pendiente es más pronunciado que a las demás concentraciones. La diferencia en la impedancia a 100 ppm con las demás concentraciones (20 y 50 ppm) es de aproximadamente de medio orden de magnitud, por lo que está es la mejor concentración para utilizarlo como inhibidor de corrosión bajo estas condiciones.

En el diagrama de ángulo de fase vs log de la frecuencia (Figura 3.6b), se observa que las concentraciones de 0, 20 y 100 ppm del glucósido como inhibidor de corrosión muestran un ángulo máximo más o menos a 45° y en el mismo intervalo de frecuencias (intermedias), debido a que es menor de 90° se atribuye a la rugosidad del material ^[31].

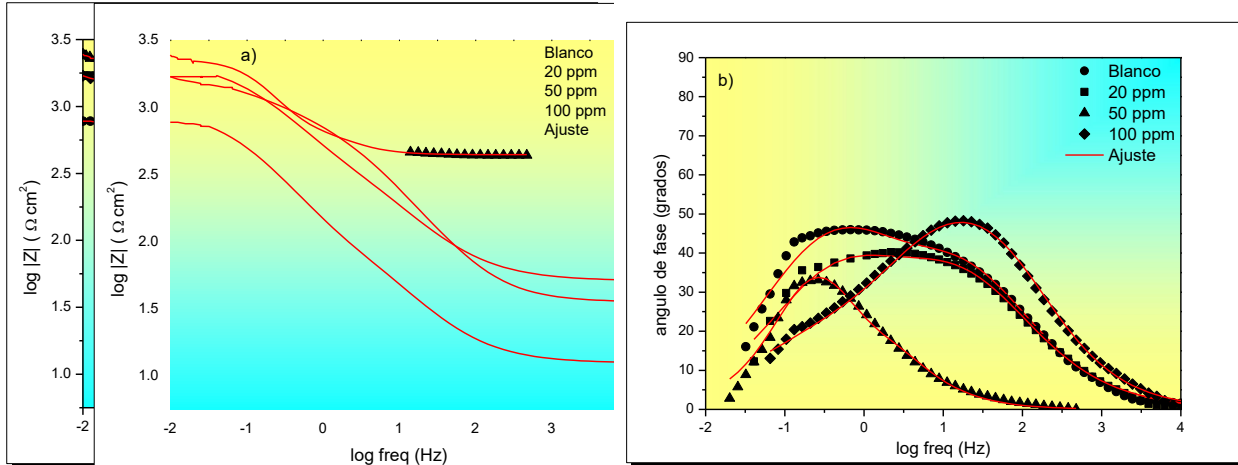


Figura 3. 6a Diagrama de bode-impedancia y **3.6b** Diagrama de bode-ángulo de glucósido en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

Mediante la simulación con los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 3.7a y 3.7b se calcularon los parámetros electroquímicos presentados en la Tabla 1, tanto para el sistema sin inhibidor y para los tres inhibidores de corrosión utilizados en medios de cloruros. Por otro lado, se empleó un circuito eléctrico equivalente “RRQRQ” para el sistema que contiene las diferentes concentraciones de los inhibidores (figura 3.7b). Los cuales involucran: Resistencia a la solución (R_s), Resistencia a la Transferencia de carga (R_{ct}) y Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}), Resistencia de las moléculas orgánicas (R_{mol}) y Capacitancia de las moléculas orgánicas (CPE_{mol}).

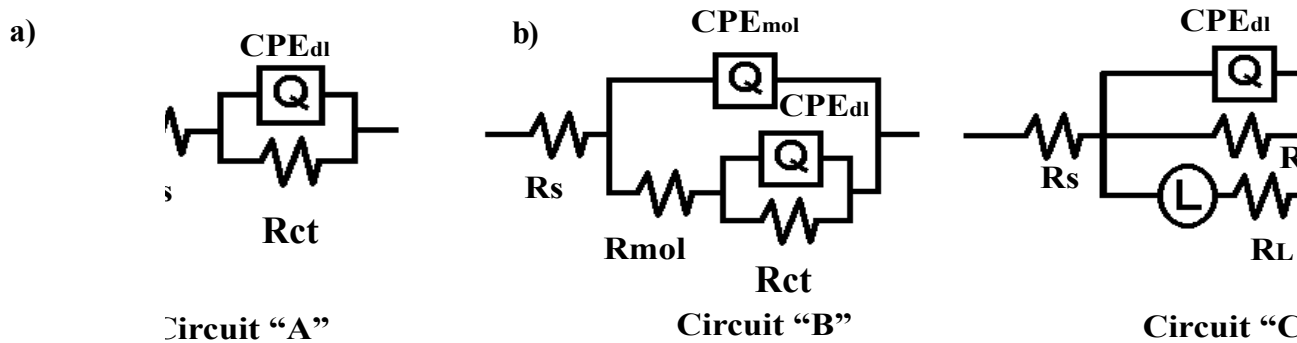


Figura 3. 7 Circuitos Eléctricos equivalentes con: a) sin inhibidor y b) con inhibidor

Los diagramas de Nyquist de los tres inhibidores orgánicos evaluados en ambos medios fueron simulados con los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 3.7a y 3.7b, observando que en todos los casos nos describe un buen ajuste utilizando estos circuitos, debido a que la línea roja es muy próxima a los valores experimentales para cada una de las concentraciones estudiadas.

El valor de la eficiencia de inhibición (EI) puede ser obtenido mediante la ecuación 6 [32]:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} \times 100 \quad (6)$$

Donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

Una vez realizado los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes, en la tabla 1, se muestran los resultados para las diferentes concentraciones de la cafeína, perezona y el glucósido del hierro gris. Se puede observar que la capacitancia disminuye en presencia del inhibidor, lo cual es un comportamiento favorable, ya que indica que la película adsorbida no permite tan fácilmente el paso de las especies agresivas (incluyendo el agua) hacia la superficie metálica, es decir, se tiene una mayor eficiencia protectora por parte del inhibidor de corrosión [33,34] y por lo tanto los valores de R_{mol} y CPE_{mol} no son muy grandes.

La resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) aumenta hasta utilizar una concentración de 50 ppm para el caso de la cafeína y perezona. Mientras que para el glucósido de la fenil cumarina ocurre un efecto contrario, lo cual indica que el inhibidor no se adsorbe en la superficie metálica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos mediante EIS a diferentes concentraciones para el hierro gris en NaCl 3% (m/m).

Inhibidor	C (ppm)	R_s (Ωcm²)	n	C_{dl} (μFcm²)	R_{tc} (Ωcm²)	R_{mol} (Ωcm²)	R_{total} (Ωcm²)	EI (%)
Blanco	0	10.62	0.81	4291.6	729.1	75.85		-
Cafeína	20	70.08	0.82	535.4	1589	138.8	1727.8	57.8
	50	49.98	0.79	368.2	4180	197.6	4377.6	83.3
	100	50.89	0.83	218.1	1707	350.1	2057.1	64.6
Perezona	20	2.6	0.8	350.1	3656	7.366	3663.4	80.1
	50	20.7	0.8	272.9	4313	16.08	4329.1	83.1
	100	20.2	0.7	426.1	5217	23.87	5240.9	86
Glucósido	20	51.2	0.8	531.8	1338.0	670.0	2008.0	63.7
	50	447.2	0.8	728.8	1397.0	443.0	1840.0	60.4
	100	35.4	0.7	987.7	1076.0	792.7	1868.7	61.0

Para observar con mayor claridad el comportamiento de los inhibidores en la figura 3.8 se muestra la comparación. Para todas las concentraciones el mejor inhibidor de la corrosión en estas condiciones es la perezona. Por otro lado, esta gráfica indica que es más viable utilizar 20 ppm en vez de 50 ppm por cuestión de economía. Sin embargo, para tener una segunda alternativa en la protección del hierro gris también se podría utilizar a la cafeína a 50 ppm, ya que, también ofrece la misma protección.

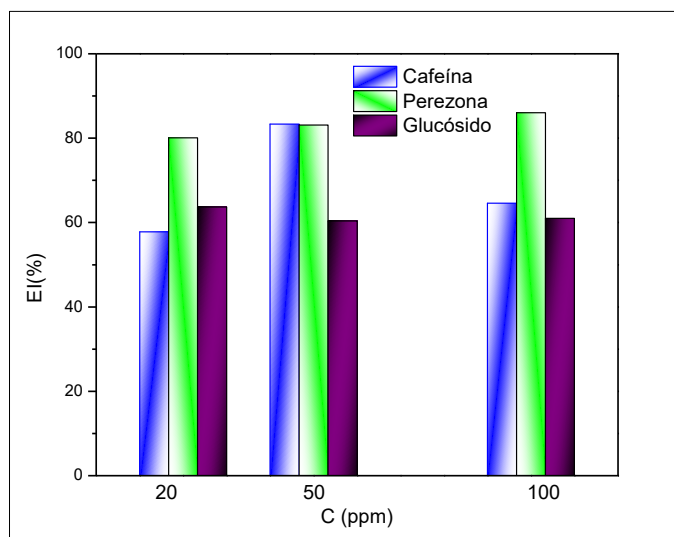


Figura 3. 8 Variación de la eficiencia de inhibición de los inhibidores estudiados en el hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

Con los datos obtenidos de eficiencias de inhibición, se puede decir que la perezona a 20 ppm o cafeína a 50 ppm sería la mejor opción para la protección de una pieza de origen artístico o histórico si estos se encuentran expuestos a un medio agresivo donde haya cloruros (marítimo).

3.1.4 Proceso de adsorción de los inhibidores en NaCl 3% (m/m)

A fin de obtener más información sobre el modo de adsorción de los inhibidores estudiados sobre la superficie de hierro gris, los datos experimentales han sido probados con varias isotermas de adsorción [35,36].

$$K_{ads} C = e^{f\theta} \quad \text{Modelo de Temkin} \quad (7)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (8)$$

$$C^{1/n} k_{ads} = \theta \quad \text{Modelo de Freundlich} \quad (9)$$

$$C k_{ads} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{f\theta} \quad \text{Modelo de Frumkin} \quad (10)$$

- a) Isoterma de Langmuir: como una adsorción en monocapa (monomolecular) en la cual gracias al equilibrio adsorción-desorción no hay formación de monocapas y es determinada mediante la ecuación 8.
- b) Isoterma de Freundlich (ecuación 9): en este tipo de isoterma no hay un recubrimiento limite y se propone un tipo de adsorción multi molecular además que no funciona a presiones altas
- c) Isoterma de Temkin (ecuación 7): Se utiliza para sistemas en los cuales la entalpía de adsorción es inversamente proporcional a θ , es decir, decrece linealmente con θ ; este factor no se tiene en consideración en la isoterma de Langmuir.
- d) Isoterma de Frumkin (ecuación 10) se utiliza en conjunto con la isoterma de Langmuir y se utiliza cuando hay interacciones laterales en las moléculas del adsorbato.

Donde k es la constante de equilibrio del proceso de adsorción del inhibidor, f es la constante de interacción de las moléculas del inhibidor adsorbidas en la superficie del metal y C es la concentración.

Los valores de cobertura fraccionarios (Θ) a diferentes concentraciones del inhibidor se puede estimar usando de la eficiencia del inhibidor como se muestra en la ecuación 11:

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (11)$$

El valor del coeficiente de correlación (R^2) es empleado para determinar el mejor modelo de ajuste de adsorción para los diferentes inhibidores estudiados. Se observó que la isoterma de adsorción de Langmuir se ajusta mejor (Figura 3.9).

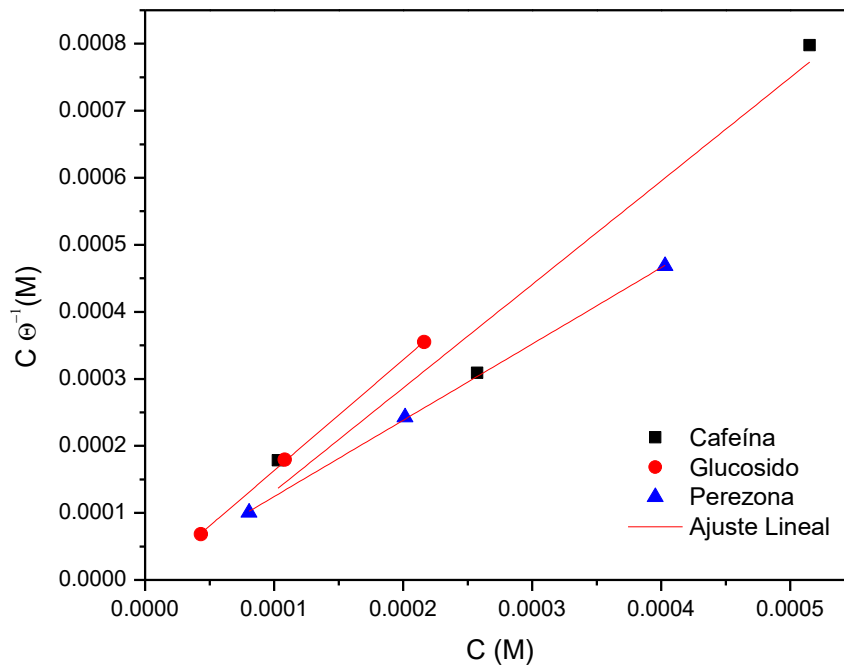


Figura 3. 9 Isotherma de adsorción con el modelo de Langmuir de cafeína, perezona y glucósido como inhibidor de la corrosión en hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m

Después de obtener la k_{ads} es importante determinar la energía estándar de adsorción de Gibbs (ΔG°_{ads}), ecuación 12, para establecer el mecanismo de adsorción que siguen los compuestos como inhibidores de la corrosión mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln k_{ads} \quad (12)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y K_{ads} es la constante de equilibrio.

Varios autores ^[37-41] han reportado que si la ΔG°_{ads} es menor de -20 KJ/mol está llevando a cabo un proceso de fisorción, caso contrario, ocurre cuando el valor de ΔG°_{ads} alrededor de -40 KJ mol⁻¹ o más negativo es consistente con el intercambio de carga entre el metal y la molécula inhibidora (quimisorción).

De acuerdo a la tabla 2, se puede observar que solamente el glucósido sigue un proceso combinado en el hierro gris, mientras que la cafeína y la perezona el proceso de adsorción es fisorción de acuerdo a la energía libre de Gibbs.

Tabla 2. Análisis termodinámico de los inhibidores en el hierro gris inmerso en NaCl 3% (m/m).

Compuesto	ΔG°_{ads} (KJ mol⁻¹)	R²	Proceso de adsorción
Cafeína	-33.69	0.9684	Fisorción-quimisorción
Perezona	-35.26	0.9999	Fisorción-quimisorción
Glucósido	-38.92	0.9998	Fisorcion-quimisorción

3.2 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en Na_2SO_4 0.05M mediante EIS

3.2.1 Evaluación de la variación de concentración de Cafeína en Na_2SO_4 0.05M.

Las Figuras 3.10b, 3.12b y 3.14b se muestran los diagramas de Nyquist para los compuestos orgánicos como inhibidores de la corrosión inmersos en Na_2SO_4 0.05M

La Figura 3.10b muestra el diagrama de Nyquist del hierro gris con y sin inhibidor, observando que a 0 ppm alcanzó un valor de Z_{real} de $\sim 1000 \Omega \text{ cm}^2$, el cual es ajustado con el circuito eléctrico equivalente de la figura 3.7a.

Con el compuesto cafeína, Figura 3.10b, se puede observar que hay un aumento continuo en el valor de Z_{real} alcanzando valores máximos de $\sim 5000 \Omega \text{ cm}^2$, además la forma del semicírculo se ve alargado, lo cual se atribuye a que hay la presencia de dos constantes de tiempo involucradas, una se relaciona a la resistencia a la transferencia de carga y otra a la película del inhibidor [42].

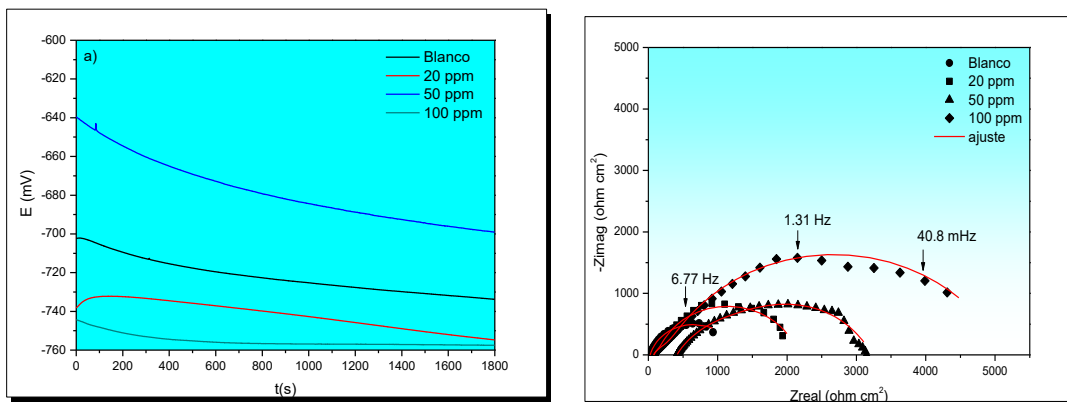


Figura 3. 10 a Diagrama de potencial vs Tiempo y **3.10b** Diagrama de Nyquist de cafeína en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05 M.

La figura 3.11a representa el gráfico de Bode de cafeína en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05M: a) módulo de Log impedancia vs Log Frecuencia, donde se puede

observar que cuando se incrementa la concentración de la cafeína es valor de $\log |Z|$ es mayor y por lo tanto disminuye la velocidad de corrosión. En la figura 3.11b El ángulo de fase máximo para un sistema ideal podría ser de 90° , respectivamente con una resistencia de solución igual a 0. En el trabajo desarrollado no se observa un comportamiento ideal, lo cual se podría atribuir a que la superficie del electrodo tiene rugosidad y por lo tanto disminuye el valor del ángulo de fase [43]. Por otro lado sin inhibidor se observa una sola constante de tiempo y en cambio para las diferentes concentraciones se observa una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias.

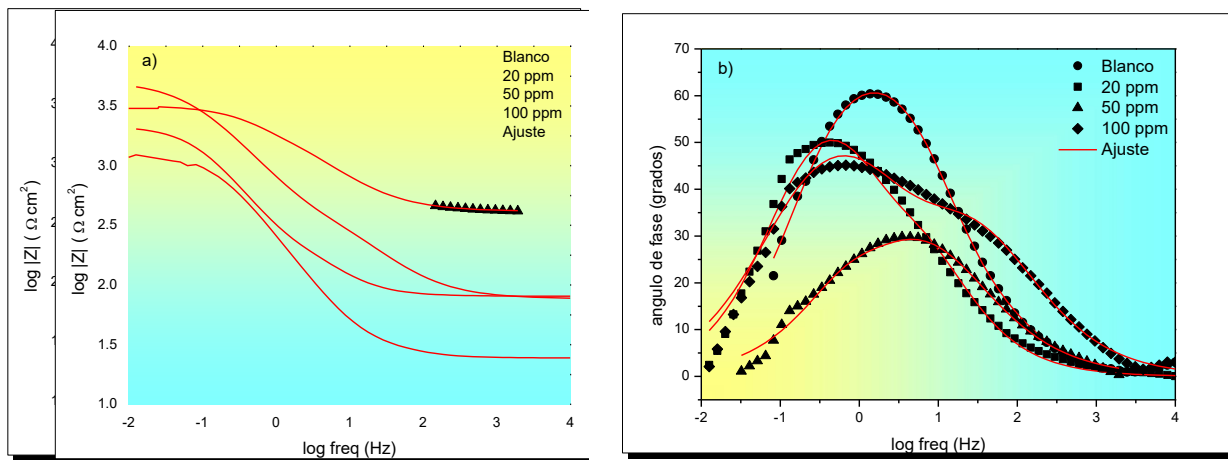


Figura 3. 11 a Diagrama de bode-impedancia y **3.11b** Diagrama de bode-ángulo de cafeína en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05M

3.2.2 Evaluación de la variación de concentración de Perezona en Na_2SO_4 0.05M.

Cuando se tiene las diferentes concentraciones de la perezona se observa un comportamiento de una disminución gradual en el valor de Z_{real} de hasta $\sim 1250 \Omega \text{ cm}^2$ (figura 3.12 b), atribuyéndose a un proceso de adsorción- desorción más rápidamente en la superficie metálica, lo que significa que el inhibidor no se adsorbe en la superficie.

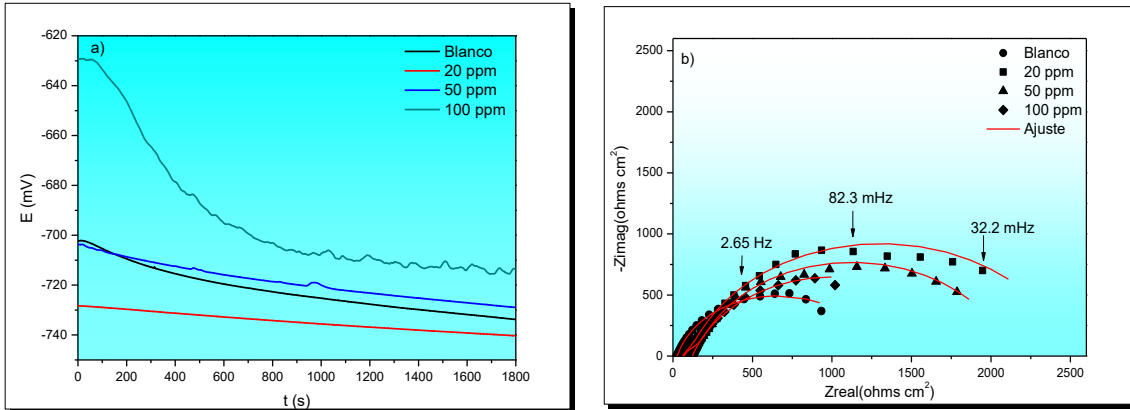


Figura 3. 12 a Diagrama de potencial vs tiempo y **3.12b** Diagrama de Nyquist de perezona en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05M.

Para los diagramas de Bode (Figura 3.13a) se puede observar que la mayor pendiente de la curva corresponde a una concentración de 100 ppm de inhibidor.

El diagrama de ángulo de fase (Figura 3.13b) pone énfasis sobre las constantes de tiempo, lo que ayuda a ver mejor los fenómenos asociados al cambio de pendiente que se pudieron haber notado. En presencia de la perezona como inhibidor de corrosión hay un ligero desplazamiento hacia frecuencias más bajas y cierto ensanchamiento en la curva de 20 ppm con respecto a las demás concentraciones, es decir, el incremento de la constante de tiempo a esta concentración con respecto al blanco. Esto significa que se forma una película protectora sobre el sustrato metálico lo cual se relaciona con una mejor eficiencia de inhibición a esa concentración.

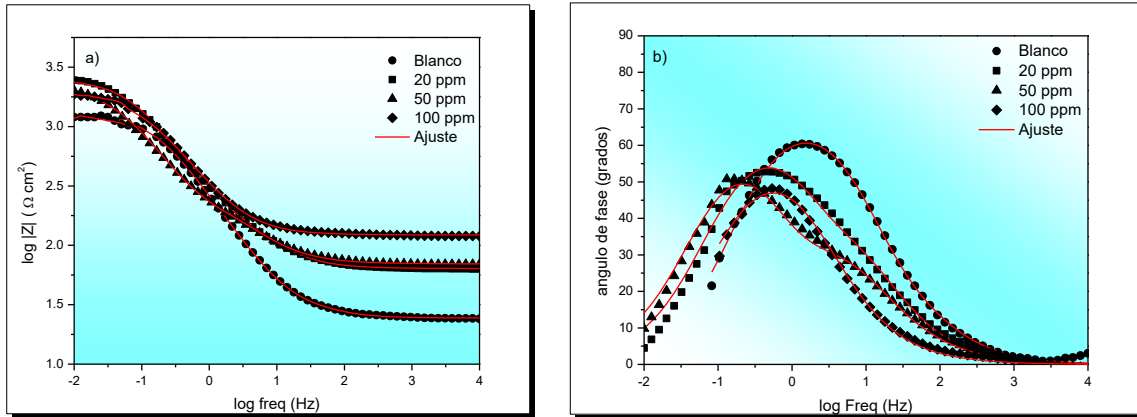


Figura 3. 13 a Diagrama de bode-impedancia y **3.13 b** Diagrama de bode-ángulo de perezona en hierro gris inmerso en Na₂SO₄ 0.05 M.

3.2.3 Evaluación de la variación de concentración de Fenil-Cumarina (Glucósido) en Na₂SO₄ 0.05M.

En la figura 3.14b para el glucósido de la fenil cumarina presentó un aumento en el valor de Z_{real} (~2900 Ωcm²) a mayor concentración.

Para este sistema el mejor inhibidor de la corrosión es la cafeína utilizando una concentración de 100 ppm, ya que los demás inhibidores mostraron una pobre inhibición de la corrosión ($EI < 60\%$)

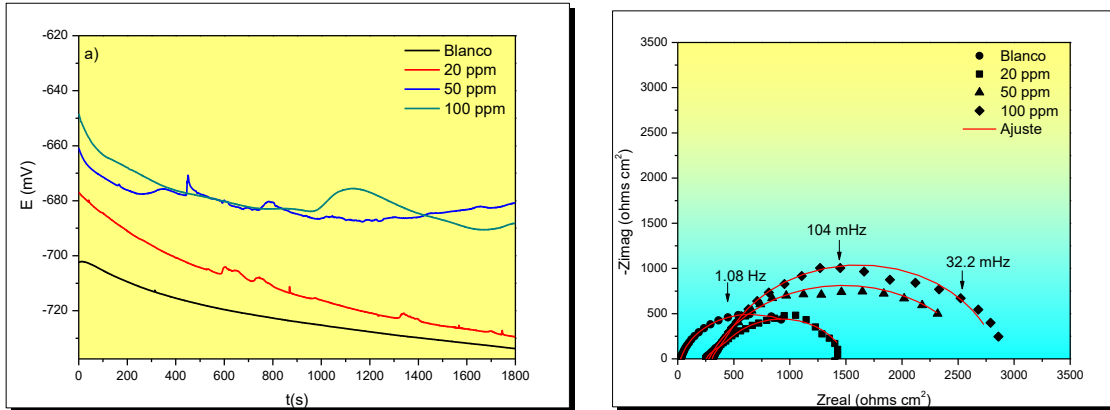


Figura 3. 14 a Diagrama de potencial vs tiempo y **3.14b** Diagrama de Nyquist de glucósido de la fenil-cumarina en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05M.

Finalmente, en el diagrama de bode Figura (3.15a) se presenta una gran similitud y proximidad entre las curvas con 50 y 100 ppm de inhibidor del glucósido de la fenil cumarina, además de observar un aumento en comparación la que no tienen inhibidor [44].

Por otro lado, en la figura 3.15b, las curvas tienen una constante de tiempo en el rango de frecuencias intermedias a bajas en presencia del inhibidor. Para 50 y 100 ppm no existen grandes diferencias en los diagramas. El valor del ángulo de fase para todas las concentraciones es muy similar ($30 - 40^\circ$), lo que indica que la superficie del metal en presencia de este inhibidor es menos homogénea.

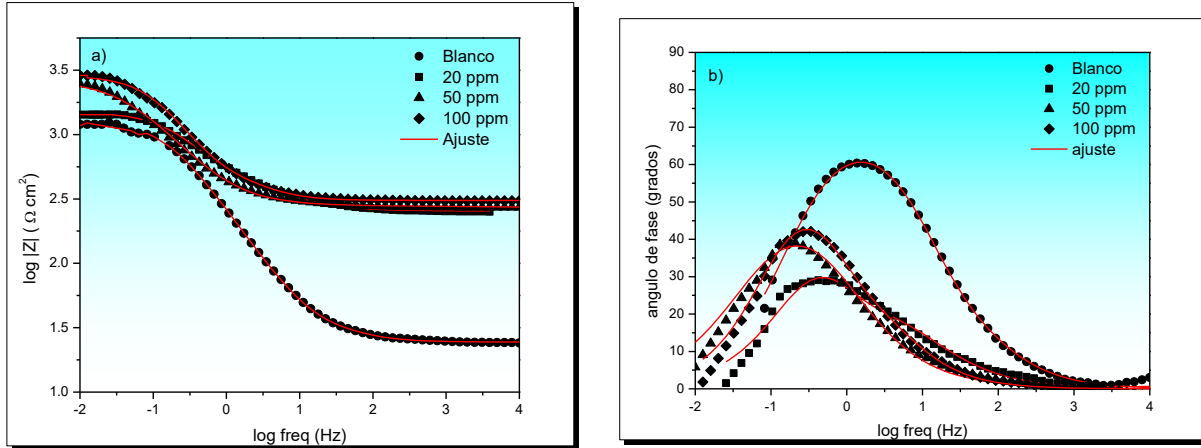


Figura 3. 15 a Diagrama de bode-impedancia y **3.15b** Diagrama de bode-ángulo de glucósido de la fenil-cumarina en hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05M.

Utilizando la Ec. (6) podemos obtener los resultados del hierro gris con los inhibidores de cafeína, perezona y glucósido en Na_2SO_4 0.05M mostrados en la Tabla 3. Se puede observar que el compuesto de la cafeína en comparación con el blanco, la resistencia a la transferencia de carga va aumentando y la capacitancia de la doble capa disminuye cuando se va agregando la concentración del inhibidor. Tendencia que no sucede en la perezona hasta las 100 ppm para los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica, caso contrario ocurre para los valores de la resistencia a la transferencia de carga (aumento de la concentración).

Tabla 3. Parámetros electroquímicos mediante EIS a diferentes concentraciones para el hierro gris en Na₂SO₄ 0.05M.

Inhibidor	C (ppm)	R _s (Ωcm ²)	n	C _{dl} (μFcm ²)	R _{tc} (Ωcm ²)	R _{mol} (Ωcm ²)	R _{total} (Ωcm ²)	EI (%)
Blanco	0	24.8	0.8	1177.2	1327.0		1327.0	-
Cafeína	20	80.2	0.8	573.3	1837.0	297.6	2134.6	37.8
	50	413.0	0.7	90.0	1867.0	933.2	2800.2	52.6
	100	76.7	0.7	294.6	4509.0	523.1	5032.1	73.6
Perezona	20	62.6	0.9	1499.9	1846.0	468.5	2314.5	42.7
	50	69.8	0.8	1425.8	1816.0	256.5	2072.5	36.0
	100	122.3	0.8	121.4	1741.0	30.3	1771.3	25.1
Glucósido	20	254.7	0.8	789.8	868.0	385.9	1253.9	-
	50	272.0	0.9	1901.4	1763.0	415.6	2178.6	39.1
	100	305.7	1.0	1004.5	1885.0	601.2	2486.2	46.6

En la Figura 3.16, se muestra el comparativo de la eficiencia de inhibición en función de la concentración para la cafeína, perezona y el glucósido en medio de sulfatos. Se observa claramente el comportamiento de la cafeína para inhibir la corrosión, ya que a mayor concentración mayor eficiencia de inhibición. Caso contrario ocurre con la perezona, ya que la *EI* disminuyó cuando se agregó más cantidad del inhibidor.

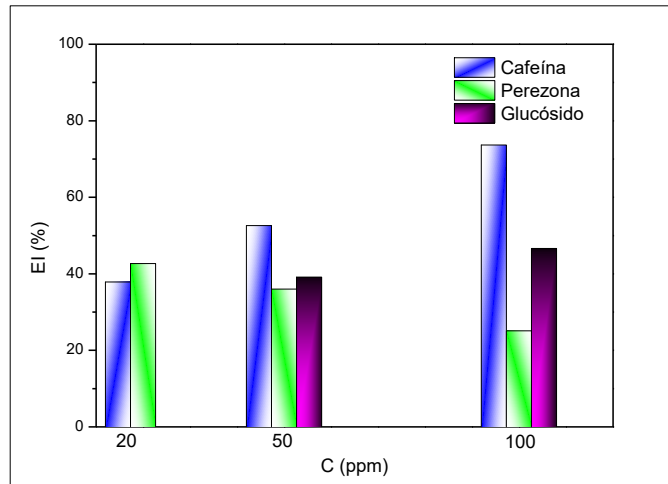


Figura 3. 16 Variación de la eficiencia de inhibición de los inhibidores estudiados en el hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05 M

Una vez obtenido los porcentajes de eficiencia para las pruebas de impedancia en sulfatos, se puede observar que en este medio agresivo los inhibidores presentan una pobre inhibición de la corrosión ($E.I < 80$). Si existe una protección al material, pero es muy pequeña, haciendo que la cafeína a 100 ppm sea la concentración que mejor inhibición presento con un 73% de eficiencia, se podrían realizar estudios a otras concentraciones para saber si realmente la cafeína puede ser utilizada como inhibidor para la preservación de esculturas o artefactos históricos de hierro gris en un ambiente urbano o que contenga sulfatos.

3.2.4 Proceso de adsorción de los inhibidores en Na_2SO_4 0.05M

En la figura 3.17, se muestra el ajuste utilizando el modelo de Langmuir, en el cual tiene un comportamiento lineal de acuerdo al coeficiente de correlación que es cercano a 4 (tabla 2), lo que demuestra que el proceso de adsorción de la cafeína, perezona y

glucósido como inhibidores de la corrosión presenta una interacción del inhibidor con la superficie metálica.

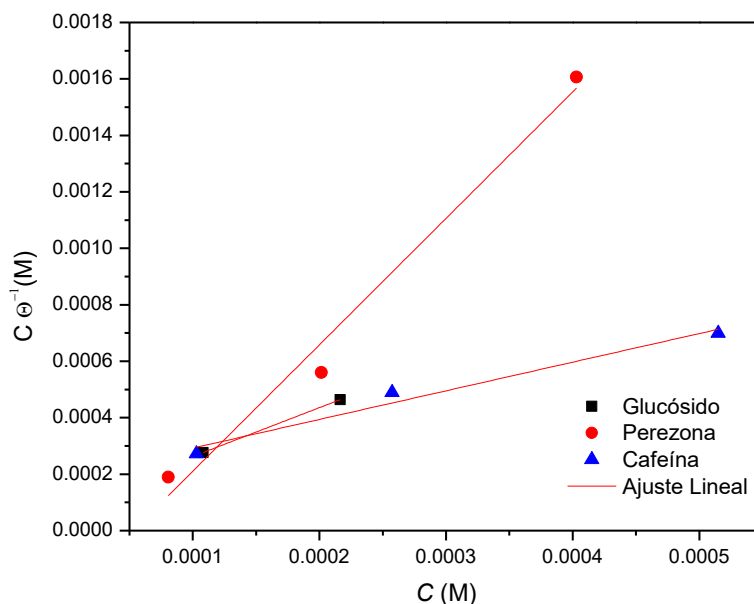


Figura 3. 17 Isotherma de adsorción con el modelo de Langmuir de cafeína, perezona y glucósido como inhibidor de la corrosión en hierro gris inmerso en Na₂SO₄ 0.05 M

En la Tabla 4, se muestran los parámetros termodinámicos para los tres inhibidores, cabe mencionar que la ΔG°_{ads} es menor de -20 KJ/mol, lo que de acuerdo a la literatura se está llevando a cabo un proceso de fisorción.

Tabla 4. Análisis termodinámico de los inhibidores en el hierro gris inmerso en Na₂SO₄ 0.05M.

Compuesto	ΔG°_{ads} (KJ mol ⁻¹)	R ²	Proceso de adsorción
Cafeína	-28.46	0.9768	Fisorción-quimisorción
Perezona	-28.50	0.9845	Fisorción-quimisorción
Glucósido	-30.27	1	Fisorción-quimisorción

3.3 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en NaCl 3% m/m y Na₂SO₄ 0.05M mediante curvas de polarización

En este segmento se muestran los resultados y análisis de resultados obtenidos de la prueba de curvas de polarización, primero para los tres inhibidores seleccionados en un ambiente salino (NaCl 3% m/m) y posteriormente un ambiente de sulfatos (Na₂SO₄ 0.05M).

- **NaCl 3% m/m**

Se puede apreciar en las tres figuras que la densidad de corriente ($\log i$) se desplaza hacia la izquierda (valores más negativos), lo cual indica que todos los inhibidores están reduciendo la velocidad de corrosión. En todos los casos se genera un fenómeno de pseudo-pasivación en la rama anódica. En la figura 3.18(a) de cafeína inmersa en cloruros, se puede observar que las pruebas en las que se agregó las diferentes concentraciones de este inhibidor se desplazan hacia la izquierda y hacia abajo, por lo que el inhibidor se comporta de manera catódica y previene la corrosión. En la figura 3.18(b) de glucósido en cloruros, se aprecia que todas las curvas se desplazan a la izquierda con valores de densidad de corriente menor, por lo que el inhibidor protege la superficie metálica. En el caso de las concentraciones de 20 y 50 ppm, la curva se desplaza hacia valores más positivos, por lo que actúa de manera anódica y en el caso de 100 ppm se desplaza a valores negativos de manera catódica, este fenómeno se debe a la concentración del inhibidor. Por último, en la figura 3.18(c) en presencia de perezona en cloruros, todas las curvas se desplazan hacia la izquierda, a valores de

densidad de corriente más negativos por lo que previene la corrosión y se repite el fenómeno en el cual a las concentraciones de 50 ppm se desplaza a potenciales anódicos y en las concentraciones de 20 y 100 ppm el potencial permanece prácticamente igual [45].

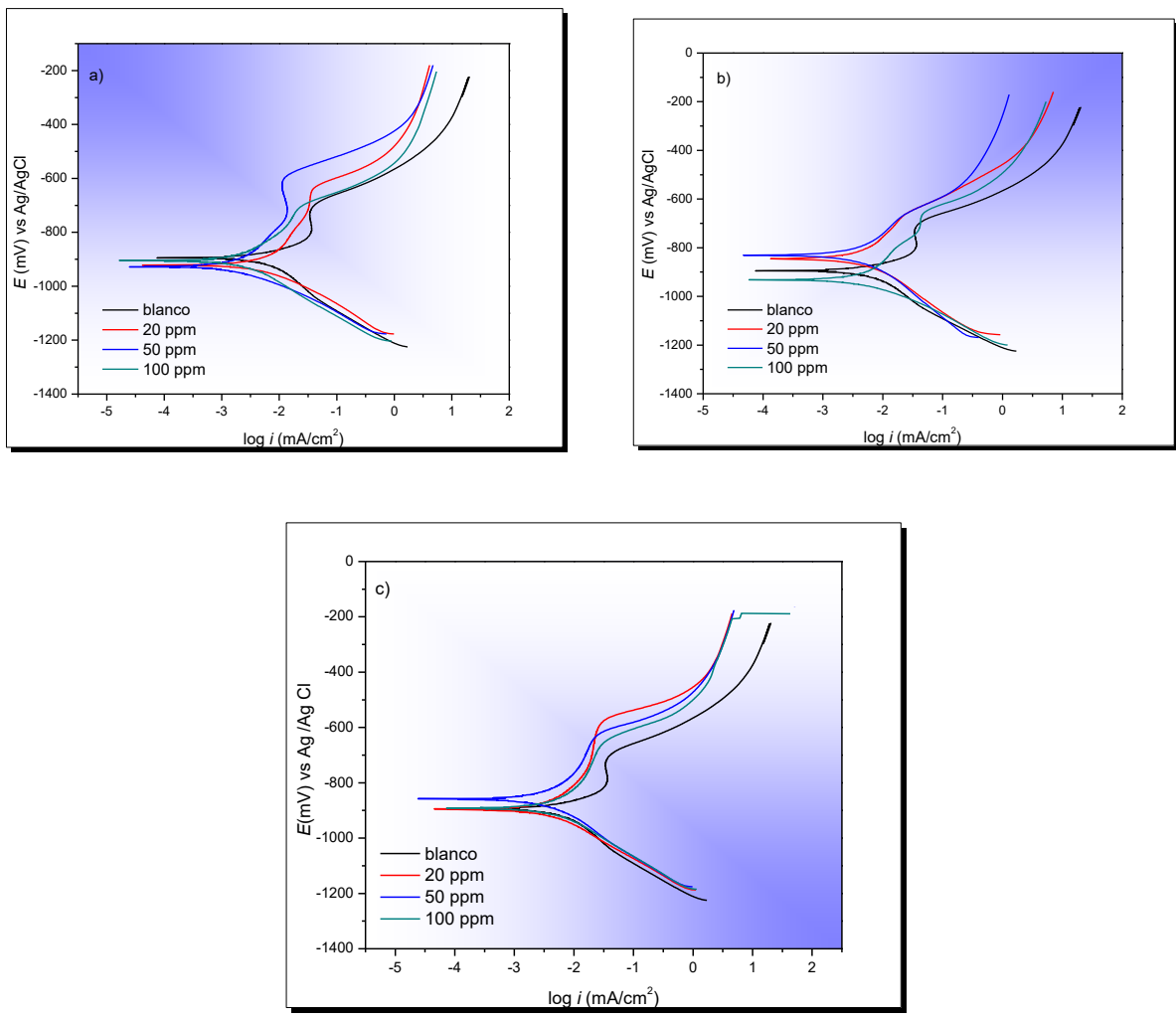


Figura 3. 18 Curvas de polarización del hierro gris inmerso en NaCl 3% m/m a diferentes concentraciones a) cafeína b) glucósido y c) perezona

En la tabla 5 muestra los valores obtenidos de las curvas de polarización de un software de simulación (Ec-lab) como son el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (i_{corr}), pendientes anódicas (b_a) y catódicas (b_c), así como la eficiencia de inhibición calculada con la ecuación 13. Por lo que se puede comprobar lo dicho en el análisis de las curvas de polarización en el sentido que las gráficas se desplazan a valores más pequeños en la i_{corr} , lo que nos permite hacer el cálculo de la eficiencia de inhibición mediante la ecuación (13).

$$\% \text{ eficiencia de inhibición} = \frac{i_{corr \text{ sin inhibidor}} - i_{corr \text{ con inhibidor}}}{i_{corr \text{ sin inhibidor}}} \times 100 \quad (13)$$

Una vez calculados las eficiencias de inhibición con esta técnica se puede ver que la concentración del inhibidor que mejor actuó fue la cafeína a una concentración de 20 ppm con un *EI* del 77.9%.

Posteriormente, a eso se calculó la velocidad de corrosión para la muestra en blanco y el inhibidor con mejor eficiencia de inhibición en mili pulgadas por año (mpy) mediante la siguiente ecuación 14:

$$V_{corr} = i_{corr} A/cm^2 \frac{1 C}{1A * s} * \frac{1 eq Fe}{96500 C} * \frac{1 mol Fe}{2 eq Fe} * \frac{56 g Fe}{1 mol Fe} * \frac{1 cm^3}{7.86 g Fe} * \frac{1 in}{2.54 cm} * \frac{1000 mp}{1 in} * \frac{36000s}{1 hora} * \frac{24 horas}{1 dia} * \frac{365 dias}{1 año} \quad (14)$$

$$V_{corr} \text{ Blanco en NaCl 3\% m/m} = 2.38 \text{ mpy}$$

$$V_{corr} \text{ Cafeína en NaCl 3\% m/m} = 0.5041 \text{ mpy}$$

Este resultado muestra la efectividad como inhibidor de la cafeína a 20 ppm de concentración para hierro gris en solución salina.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante las curvas de polarización de los inhibidores del hierro gris inmerso en NaCl 3% (m/m).

Inhibidor	C (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	EI (%)
Blanco	0	-891.3	5.2	94.3	159.8	
Cafeína	20	-907.0	1.1	335.6	132.7	77.9
	50	-924.3	2.6	266.0	107.9	49.9
	100	-910.1	2.7	207.0	131.4	48.0
Glucósido	20	-846.0	3.9	231.2	138.9	23.6
	50	-825.5	4.4	233.4	184.4	14.2
	100	-929.3	3.2	148.5	88.1	37.1
Perezona	20	-896.5	3.3	184.8	119.8	36.0
	50	-857.9	3.9	241.7	153.8	24.4
	100	-892.3	4.6	214.6	130.7	10.0

3.4 Evaluación electroquímica de los inhibidores en hierro gris inmersos en y Na_2SO_4 0.05M mediante curvas de polarización

• Na_2SO_4 0.05M

Se observa que todas las gráficas tienen un fenómeno de pseudo- pasivación en la rama anódica, de hecho, se observa que el comportamiento es muy similar a los resultados obtenidos en las curvas de polarización en medio salino, ya que, en ciertos casos se comporta de manera anódica y otros de manera catódica. Todos los casos muestran un desplazamiento hacia la izquierda a excepción del caso de la Figura 3.19 (c) en el cual no hay eficiencia de inhibición a la concentración de 20 ppm de perezona.

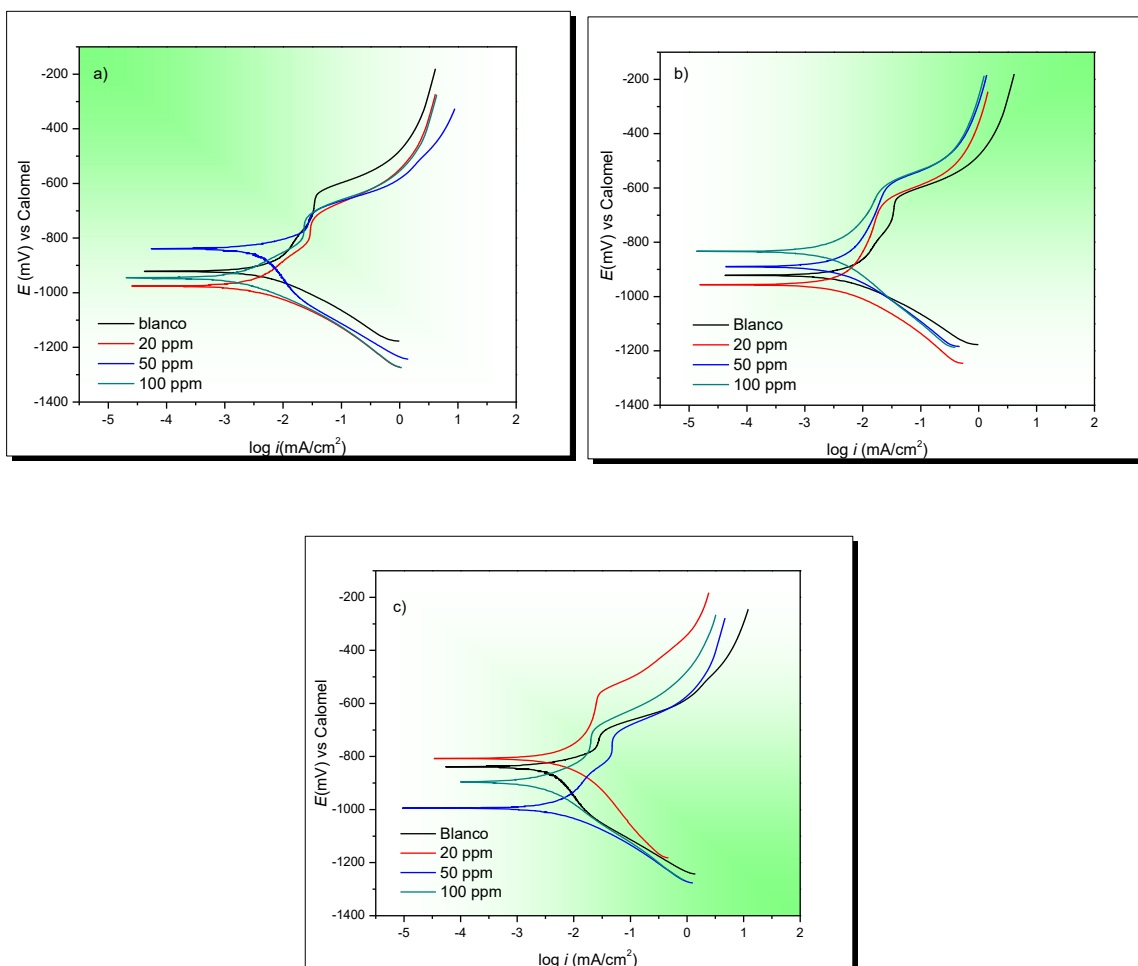


Figura 3. 19 Curvas de polarización del hierro gris inmerso en Na_2SO_4 0.05 M a diferentes concentraciones a) Cafeína b) glucósido y c) perezona

En la tabla 6 se puede apreciar que los resultados obtenidos por el mismo software adquisidor de datos Ec Lab el cual proporciona los datos de las i_{corr} al igual que los valores de las pendientes anódicas y catódica. Se observa que la eficiencia de inhibición en este medio fue baja, lo que indica que realmente ninguno de estos compuestos podría ser utilizado como inhibidor de hierro gris en presencia de este tipo de medios agresivos, ya que, la mejor eficiencia de inhibición la obtuvieron la cafeína y perezona a

una concentración de 100 ppm y una eficiencia de inhibición de 62.2 y 62.3% respectivamente

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante las curvas de polarización de los inhibidores del hierro gris inmerso en Na₂SO₄ 0.05M

Inhibidor	C (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA / cm²)	b_a (mV dec⁻¹)	b_c (mV dec⁻¹)	EI (%)
BLANCO	0	-865.8	7.3	207.4	158.6	-
CAFEÍNA	20	-840.3	3.6	124.5	243.8	51.0
	50	-974.2	3.7	224.6	107.7	49.2
	100	-942.6	2.7	173.9	116	62.2
GLUCÓSIDO	20	-953.4	5.1	417.4	140.5	29.5
	50	-895.1	4.9	375	148.7	32.4
	100	-833.0	3.2	251.6	180.2	56.4
PEREZONA	20	-808.6	8.2	408.2	212.3	-
	50	-933.4	6.2	257.7	117.9	15.2
	100	-897.2	2.7	133.1	148.8	62.3

Con los resultados obtenidos de curvas de polarización para el medio agresivo de sulfatos se puede apreciar que las eficiencias de inhibición tan bajas indican que estas sustancias no puedan usarse como inhibidor para proteger esculturas o artefactos históricos de hierro gris.

Mediante la ecuación 14 se calculó la velocidad de corrosión para el blanco y los inhibidores que presentaron mejor eficiencia de inhibición arrojando los siguientes resultados en mili pulgadas por año (mpy):

Vcorr blanco en Na_2SO_4 0.05 M = 3.34 mpy

Vcorr cafeína y perezona a 100 ppm en Na_2SO_4 0.05 M= 1.23 mpy



Conclusiones y Bibliografía



4. Conclusiones

Se encontró que la efectividad de los inhibidores depende de la concentración y de la adsorción de los sitios activos que tienen en la estructura química.

Mediante EIS los mejores resultados en el medio de cloruros se dieron a una concentración de 50 ppm para la cafeína y perezona alcanzando una *EI* del 83%, siendo el menos efectivo el glucósido con un 60% a la misma concentración.

Por otro lado, se encontró que el mecanismo de adsorción del inhibidor con respecto al valor de la energía libre de Gibbs es un proceso combinado (fisisorción-quimisorción) de acuerdo a la isoterma de Langmuir.

Para la prueba de curva de polarización, la cafeína presentó la mejor eficiencia de inhibición del hierro gris a 20 ppm ($EI \sim 77.9\%$) para el medio de cloruros. No obstante, en solución de sulfatos la mejor eficiencia de inhibición de la cafeína y perezona a 100 ppm alcanzó un 62.2 y 62.3 % respectivamente.

5. Bibliografía

- [1] Nathan C., Corrosion Inhibitors- Introduction. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas pág. 15-17.
- [2] González J. A., Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión McGraw Hill, 1a Edición New York pág. 35 (1978).
- [3] Tejeda L. P., Meza P. J., *Informador Técnico (Colombia)* 78 (2), pág. 155, (2014).
- [4] Chico B., De la Fuente D., Simancas J. y Morcillo M., *Corros. Sci.*, pág. 47, (2008).
- [5] <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/OXIDACION-ALTATEMPERATURA.PDF>
fecha de consulta 28 de marzo del 2018
- [6] Campo G. C. “inhibidores de corrosión” agrupación mexicana de ingenieros en corrosión A.C primeras jornadas técnicas de ingeniería de corrosión pág. 225 (1999).
- [7] Ojeda E., Hing R., *Tec. Química*, vol. XXVI, No 3, (2006).
- [8] Singh A., Lin Y., Liu W., Kuanhai D., Pan J., Huang B., Ren C., Zeng D., *J. Tai. Inst. Chem. Eng.*, 45 pág. 1922 (2014).
- [9] Savior A., Obot I. B., Madhankumar A., Gasem Z. M., *RSC Adv.*, 124 pág. 284 (2015).
- [10] Wang Z., Gong Y., Jing C., Huang H. Li H., Zha S., Gao F., *Corros. Sci.*, 113 pág 64 (2016).
- [11] Kama C., Sethurman M., *Arab. J. Chem.*, 5 (2) pág. 159 (2012).

- [12] Raja P., Qureshi A., Rahim A., Awang K., Mukhtar M. and Osman H., *J. Mat. Eng. Perform.*, 22 (4), pág 1074 (2012).
- [13] García R., Inhibidores de Corrosión de Acero en medios ácidos a partir de extractos naturales. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Baja California pág. 132-146 (2006).
- [14] Pozos R. “Evaluación de la inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 mediante una cefalosporina de primera generación en medio ácido” Tesis de maestría UAM Azcapotzalco pág. 85 (2014).
- [15] Javadiana S., Yousefia A., Neshatib J., *Appl. Surf. Sci.*, pág. 674– 681(2013)
- [16] Gómez S. “Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado” Tesis de doctorado, Universidad de Alicante pág. 45-54 (2014).
- [17] Rodríguez L. “Aloe vera como inhibidor de corrosión del acero al carbono en soluciones salino- acéticas” Tesis de licenciatura UNAM pág. 63-66 (2016).
- [18] http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Fundiciones.pdf fecha de consulta 2 de mayo del 2018
- [19] Estupiñán F. H. “Corrosión por picaduras de aceros inoxidables 316 y dúplex 2205 empleando ruido electroquímico en soluciones que contienen el ion Cl⁻. Tesis de Doctorado, CIMAV Chihuahua, pág. 20 (2012).
- [20] <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF> fecha de consulta 25 febrero 2018

[21] -<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>. fecha de consulta 25 de febrero del 2018

[22] Báez S., Tristancho J., Yesid D., Peña B., *Dyna*, pág. 144 (2004).

[23] Giñón V. “Estudio de la influencia de la polarización anódica y catódica sobre el comportamiento electroquímico de níquel, cromo y aceros inoxidables en LiBr” Tesis de doctorado Universidad Politécnica de Valencia pág. 46-53 (2011).

[24] Andrade M.C., “Corrosión y protección metálicas vol. 1, consejo superior de investigaciones científicas, España CSIC, pág. 314 (1991).

[25] Fontana M.G. “Corrosion Engineering” editorial McGraw Hill, 3ª edición, pág 457 (1987).

[26] Muñoz E.A. “Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidables usados en prótesis e instrumental médico” Tesis de maestría Universidad Autónoma del estado de México, pág. 79 (2008).

[27] Preparación metalográfica <https://www.feandalucia.ccoo.es/docu/p5sd8732.pdf>
fecha de consulta 05 julio 2018

[28] ASM Handbook “Metallography and Microstructures” vol. 9 pág. 2034 (2004).

[29] Cruz D., González R., Negrón G., Lomas L., Gutiérrez A., Palomar M, Romero M., Santillán R., Uruchurtu J., *RSC Adv.*, pág. 1217 (2015).

[30] Deng Q., Shi H., Ding N., Chen B., He X., Liu G., Tang Y., Long Y. and Chen G., *Corros. Sci.*, **57** pág. 220. (2012).

- [31] Mourya P., Singh P., Rastogi R.B, Singh M.M, *Appl. Surf. Sci.*, 380 pág 141. (2016)
- [32] Espinoza A., García S., Rodríguez F.J., *J. Anual. Bional. Tech.*, pág. 273 (2015).
- [33] Kuznetsov Y. I., Andreev N.N., Ibatullin K.A., and Oleinik S.V., *Prot. of Met.*, 38(4), pág. 322, (2002).
- [34] Vigdorovich V.I., Sinyutina S.E., Tsygankova L.E., and Kichigin V.I., *Russ. J. of Appl. Chem.*, 79(5), pág. 761, (2006).
- [35] De Souza F., Gonçalves R., Spinelli A., *Braz J., Chem. Soc.*, 25(1) pág. 81, (2014).
- [36] Chauhan L.R., Gunasekaran G., *Corros. Sci.*, 49, pág. 1143, (2007).
- [37] Faustin M., Maciuk A., Salvin P., Roos C., Lebrini M., *Corros. Sci.*, 92, pág. 287, (2015).
- [38] Nofrizal S., Rahim A., Saad B., Bothi P., Shah A.M., and Yahya S., *Metall. and Mat. Transact. A*, 43A, pág. 1382, (2012).
- [39] Palomar M., Romero M., Herrera H., Abreu M.A., Likhanova N., Uruchurtu J., Juárez J.M.. *Corros. Sci.*, 54, pág. 231, (2012).
- [40] Yadav M., Sharma D., Sarkar T.K., *J. Mol. Liq.*, 212 pág 451, (2015).
- [41] Yadav M., Srkar T.K., Purkait T. *J. Mol. Liq.*, 212 pág. 731, (2015).
- [42] Saranya J., Sounthari P., Parameswari K., Chitra S., *Measurement*, 77 pág. 175, (2016).
- [43] Lee H., Rahim A.A., Gan C. Y., Saad B., Salleh M, Umeda M., *Measurement*, 109 pág 334, (2017).

[44] Alvarado J., Veloz M., Martínez R., Evaluación de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. Tesis de Maestría Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, pág. 98 (2011).

[45] Saha S. K., Dutta A., Ghosh P., Sukul D. and Banerjee P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 pág. 5679 (2015).