



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA INHIBICIÓN DE LA  
CORROSIÓN CON XANTINAS EN LA PROTECCIÓN DE  
HIERRO GRIS CON PARALOID-B72 EN MEDIO SALINO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**DIEGO SANCHEZ MOLINA**

**ASESOR DE TEMA**

**Dra. ARACELI ESPINOZA VAZQUEZ**



**Ciudad Universitaria. CD. MX. 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Profesor FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

**Vocal:** Profesor DAVID TURCIO

**Secretario:** Profesora ARACELI ESPINOSA VAZQUEZ

**1er Suplente:** Profesor JOSE FERNANDO FLORES ALVAREZ

**2do Suplente:** Profesor SERGIO LOPEZ LEON

**SITIO DONDE SE DEARROLLO EL TEMA:**

Laboratorio de Corrosión y Protección, Departamento de Ingeniería Metalúrgica,  
Conjunto D, Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA**

Dra. ARACELI ESPINOZA VAZQUEZ

---

**FIRMA**

**SUSTENTANTE**

DIEGO SANCHEZ MOLINA

---

**FIRMA**

# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer sinceramente a mis tías, tíos y primos por su amor y confianza, y principalmente a los que le han aportado más a mi formación personal y escolar: a mí mamá Leticia, que desde niño me inculco el valor de la responsabilidad, no dejándome faltar a clases, ni permitiéndome dejar de entregar tareas por simple flojera; a mi papá Carlos, quien siempre me demostró su amor despertándome, dándome dinero y llevándome a la escuela desde la primaria hasta la universidad; a mis hermanos Miguel y Rodrigo, quienes me enseñaron con el ejemplo a equilibrar mi mente emocional y racional, a veces siguiendo a mi corazón, sin juzgar ni sin miedo a ser juzgado y otras veces siguiendo la disciplina, la constancia, y la autenticidad, que ahora sé, son esenciales para formar un carácter fuerte, y amoroso.

En segundo lugar doy mi gratitud a, mi Dany, quien casi desde el inicio de la carrera, se volvió mi motivo para levantarme cada mañana y quedarme hasta tarde a clases, pensando en celebrar los logros de la semana a su lado cada viernes. A mis amigos: Fernanda, Axel y Felipe que iniciaron y avanzaron a mi lado, y a Sara, Zuriel y Gabriel que me ayudaron a terminar la carrera, con apoyo mutuo.

Por último a la Dra. Araceli, que desde que tome clase con ella, me mostró su apoyo y empatía, por lo cual ahora sé, no pude haber elegido a una mejor asesora, llegando ahora a ser una buena amiga. Y al Dr. Francisco, que a pesar de tratarlo muy poco, me dio el apoyo, la confianza y la oportunidad de trabajar en el área de Corrosión en la Facultad de Química de la UNAM.

Se agradece también al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco por el uso del Microscopio SUPRA 55VP.

## Índice

Hipótesis .....	2
Objetivos.....	2
1. Antecedentes y estado de arte.....	3
Fundiciones férreas.....	4
Clasificación de las fundiciones férreas. ....	4
Hierro gris. ....	7
Clasificación de las fundiciones grises.....	9
Corrosión .....	10
Termodinámica de la corrosión .....	11
Factores que influyen en el proceso de corrosión .....	13
Tipos de corrosión .....	14
Problemas de corrosión en hierro gris .....	20
La oxidación en hierro .....	20
Grafitización .....	21
Fallo de los revestimientos.....	22
Fallo mecánico.....	22
Control de la corrosión y protección de materiales.....	23
Tipos de Paraloid.....	23
Inhibidores de corrosión .....	27
Algunos tipos de inhibidores de corrosión:.....	28
Mecanismo de acción .....	30
Inhibidores que siguen el proceso de adsorción .....	31
Métodos de evaluación de inhibidores de corrosión .....	33
Pruebas electroquímicas .....	33
Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	33
Presentación de datos.....	35
Gráfico de Nyquist.....	36
Gráficos de Bode. ....	38
Análisis de Resultados.....	33
Espectroscopía de infrarrojos .....	40
2. Resumen de la metodología experimental.....	44
Materiales y métodos aplicados.....	44

3. Resultados.....	46
Efecto de la inhibición de corrosión con xantinas en la protección de hierro gris con paraloid B72 en medio salino. ....	47
I.    Potencial a circuito abierto (OCP).....	47
II.   Evaluación del hierro gris en presencia de diferentes concentraciones de cafeína y/o teofilina .....	48
III.  Evaluación del hierro en presencia de diferentes concentraciones de teofilina y cafeína con Paraloid B72.....	49
IV.  Durabilidad del sistema de protección del recubrimiento adicionando inhibidor de la corrosión .....	53
V.   Caracterización por SEM-EDS .....	55
4. Conclusiones .....	58
<i>Referencias:</i> .....	62

## Resumen

El efecto de las concentraciones de la cafeína y la teofilina como inhibidores de corrosión para un hierro gris, en combinación con un recubrimiento (Paraloid B72) en un medio salino fue evaluado mediante el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Ambos compuestos presentaron buenos resultados en cuanto a la eficiencia de la capacidad inhibidora. La cafeína mostró inhibición contra la corrosión a altas concentraciones y la teofilina a bajas, ejerciendo un efecto sinérgico con el Paraloid B72. El efecto de tiempo de inmersión también fue estudiado en ambos compuestos, mostró que el recubrimiento más estable es el sistema que contiene  $50 \text{ mg/m}^2$  de teofilina. Finalmente, se corroboró mediante SEM-EDS que la presencia de los inhibidores en la superficie metálica disminuye el proceso de corrosión como resultado de la adsorción del compuesto mediante los heteroátomos de oxígeno.

## Abstract

The effect of caffeine and theophylline concentrations as corrosion inhibitors for grey cast iron, in combination with a coating (Paraloid B-72) in a saline medium was evaluated through electrochemical impedance spectroscopy. Both compounds showed good results in regards to inhibiting capability efficiency. Caffeine showed inhibition against corrosion in high concentrations and theophylline did so in low concentrations, thus exerting a synergic effect with the Paraloid B-72. The effect of immersion time was also studied in both compounds. Results showed that the most stable coating was the system containing  $50 \text{ mg/m}^2$  of theophylline. Finally, SEM-EDS confirmed that presence of the inhibitors on the metallic surface diminishes the corrosive process as a result of compound adsorption through oxygen heteroatoms.

## **Hipótesis**

- La teofilina tendrá mejor eficiencia al inhibir la corrosión que la cafeína, con Paraloid-B72.

## **Objetivos**

- Determinar la eficiencia de inhibición de la cafeína y de la teofilina en presencia de cloruros en solución acuosa.
- Determinar el tipo de adsorción y la energía de adsorción de la cafeína y de la teofilina en medio salino.
- Evaluar la protección anticorrosiva de la cafeína y teofilina con Paraloid-B72 mediante técnicas electroquímicas.





**CAPÍTULO I:**

**Antecedentes y  
estado de arte**

## 1.1 Fundiciones férreas

Las fundiciones de hierro son aleaciones de hierro al 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 diferente tamaño y complejidad geométrica. Sin embargo, no pueden ser sometidas a deformación plástica, no son dúctiles ni maleables, son poco soldables pero sí maquinables, relativamente duras, resistentes a la corrosión y al desgaste. Son de mayor contenido en carbono que los aceros (2.5 a 4 %) y adquieren su forma definitiva directamente por colada, nunca siendo sometidas a procesos de deformación plástica ni en frío ni en caliente. En general, no son dúctiles ni maleables y no pueden forjarse ni laminarse, pero existen algunas fundiciones que son excepción, las cuales son tenaces y tienen cierta ductilidad. En este grupo de excepción se incluyen las fundiciones maleables y otras especiales como las fundiciones “dúctiles” de grafito esferoidal, cuya fabricación se ha iniciado todavía hace muy pocos años (1949) [1].

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

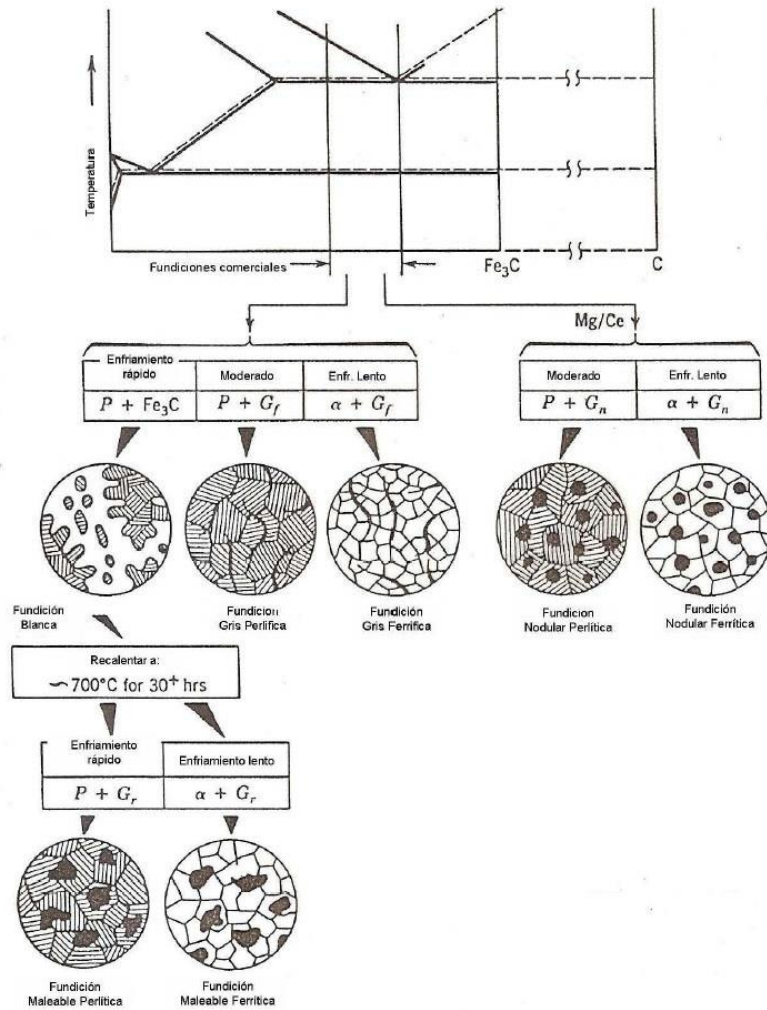
- Son más fáciles de maquinar que los aceros.
- Se pueden fabricar piezas de diferente tamaño y complejidad.
- En su fabricación no se necesitan equipos ni hornos muy costosos.
- Absorben las vibraciones mecánicas y actúan como autolubricantes.
- Son resistentes al choque térmico, a la corrosión y de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

Las fundiciones de hierro pueden presentar los mismos microconstituyentes de los aceros, y adicionalmente el eutéctico ledeburita que es un compuesto de austenita y cementita, el eutéctico ternario de cementita, ferrita y fosforo de hierro (esteadita) y el carbono en forma de láminas, nódulos o esferitas de grafito [2].

## 1.2 Clasificación de las fundiciones férreas.

Por ser muchos y muy diferentes los factores que hay que tener en cuenta para la clasificación y selección de las fundiciones, es difícil establecer una clasificación simple y clara de las mismas. La más antigua y conocida de las clasificaciones establece cuatro grupos: fundición blanca, gris, atruchada y maleable. A estos cuatro grupos se le añade en la actualidad otro grupo, el de las fundiciones especiales, en el que se pueden incluir las fundiciones aleadas que contienen elementos especiales, las fundiciones nodulares, aciculares, inoculadas (figura 1). A continuación, se muestran las fundiciones clasificadas de dos formas diferentes: primero de acuerdo a su fractura y luego, por su microestructura.



**Figura 1.** Diagrama de fase hierro carbono con rangos de composición para hierros comerciales, además de diferentes microestructuras (tamaño de grano, morfología de hojuela, roseta y nódulos de grafito, y distribución de microconstituyentes) resultado de la variación de composición y tratamientos térmicos.

### 1.2.1 Por su fractura.

El criterio es el aspecto de las fracturas que presentan al romperse los lingotes de hierro, obtenidos del alto horno colado en arena. Por el aspecto que tienen después de rotas las piezas fundidas, se clasifican en: fundición gris, blanca y atruchada.

La fundición gris contiene, en general mucho silicio, 1 a 3.8 %; la blanca poco silicio, generalmente menos del 1 %, y la atruchada tiene, comúnmente, un contenido de silicio intermedio, variable de 0,6 a 1.5 %. El color oscuro que tienen las estructuras de las fundiciones grises y atruchadas, se debe a la presencia en las mismas de gran cantidad de láminas de grafito.

El contenido en silicio de las aleaciones hierro - carbono y la velocidad de enfriamiento, tienen gran influencia en la formación de una u otra clase de fundición. Las velocidades de enfriamiento muy lentas favorecen la formación de fundición gris; el enfriamiento rápido tiende en cambio, a producir fundición blanca. Finalmente, el azufre y el manganeso ejercen también una cierta influencia contraria a la del silicio, y favorecen la formación de fundición blanca. Sin embargo, el manganeso y el azufre, cuando se encuentran formando inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso, no ejercen influencia favorable ni desfavorable en la formación de grafito, ni en la aparición de fundiciones grises o blancas.

Además de estos tres tipos de fundición, se fabrican también desde hace años las fundiciones maleables. Éstas, en lugar de obtenerse por simple fusión, como las que acabamos de citar, se obtienen en dos etapas: se fabrica la fundición blanca y luego por recocido de ésta, se obtiene la fundición maleable, en la que el grafito tiene forma nodular.

En la actualidad existen también, como ya hemos dicho antes, además de estas cuatro clases, algunos otros tipos como las fundiciones aleadas o especiales. Éstas se han comenzado a fabricar recientemente y complican algo el estudio clásico de las cuatro clases que acabamos de citar [3].

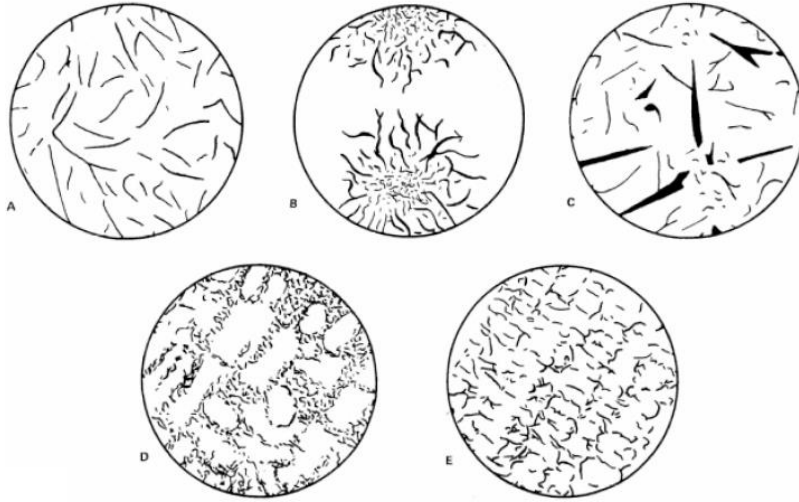
### **1.2.2 Por su microestructura.**

Las fundiciones que se obtienen en los hornos altos y en los cubilotes se pueden clasificar de acuerdo con la microestructura en tres grandes grupos:

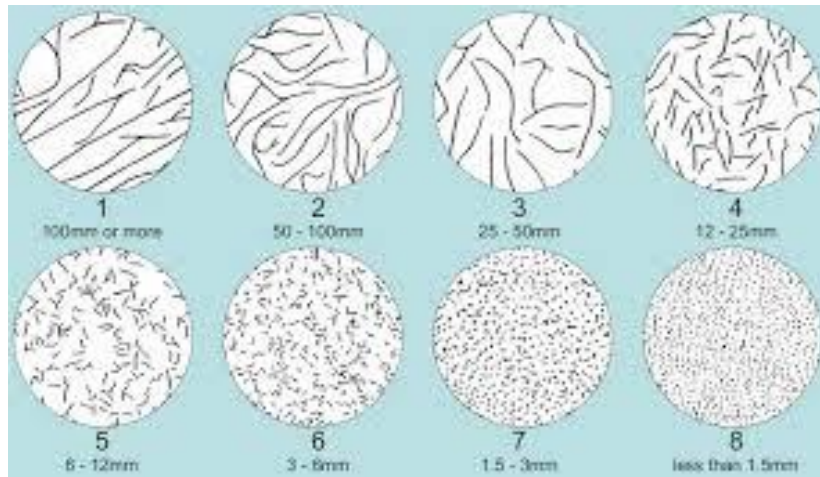
1. Fundiciones en las que todo el carbono se encuentra combinado, formando cementita y que al romperse presentan fracturas de fundición blanca.
2. Fundiciones en las que todo el carbono se encuentra en estado libre, formando grafito, las cuales son llamadas fundiciones ferríticas.
3. Fundiciones en las que parte del carbono se encuentra combinado formando cementita y parte libre en forma de grafito. A este grupo, que es el más importante de todos, pertenecen la mayoría de las fundiciones que se fabrican y utilizan normalmente, como son las fundiciones grises atruchadas, perlíticas, etc.

Es interesante señalar que en la práctica es muy difícil encontrar fundiciones en las que todo el carbono aparezca en forma de grafito, como se acaba de indicar, para las fundiciones del segundo grupo. Sin embargo, se cita esta clase de fundición que casi puede considerarse como teórica, porque creemos que señalándolas se facilita el estudio de todas las demás clases [4].

Para poder diferenciar los distintos tipos de hierro se utilizan normas (*ISO 945, AFS-ASTM*) las cuales nos ayudan a comparar microestructuras de hierros reales con microestructuras normadas que tienen una morfología específica del grafito (figura 2 y 3).



**Figura 2.** Tipos de hojuelas de grafito a 100X para un hierro gris según la norma ISO 945.



**Figura 3.** Tamaños de hojuelas de grafito a 100X para un hierro gris según la norma AFS-ASTM.

Las fundiciones de este grupo reciben el nombre de fundiciones grises ferríticas, y en ellas todo el carbono se encuentra en forma de grafito. Con un criterio amplio, también se podría incluir en este segundo grupo, aunque no encajen exactamente en él, las fundiciones maleables, cuya matriz es de ferrita y en las que el grafito se presenta en forma de nódulos.

### 1.3 Hierro gris.

Se llama así por el aspecto de su fractura, que es de color gris. Es aquella en la cual el carbono se encuentra en alto grado o en su totalidad en estado libre en forma de grafito laminar (figura 4).

La fundición gris se diferencia del acero debido a que en su microestructura hay inclusiones de grafito cuya cantidad, forma, tamaño y distribución varían dentro de unos límites muy amplios y da

lugar a diferentes fundiciones grises. Estas fundiciones son un material compuesto de grafito, y de otro material con matriz que frecuentemente está compuesto por un intermetálico cerámico (cementita), y otro material (ferrita) que es metálico [5].



*Figura 4. Microestructura general de un hierro gris*

Su colabilidad es mejor en cuanto mayor sea el contenido de carbono por ser pequeño el intervalo de temperaturas entre líquido y sólido. Algunas de ellas, las de composición eutéctica, solidifican a temperatura constante.

Las fundiciones grises dan poco rechufe, 1 % de contracción lineal aproximadamente, inferior a la de los aceros y fundiciones blancas. La pequeña contracción al solidificar se debe a que su densidad (entre 6.95 y 7.35 g/cm<sup>3</sup>, menor cuanto más carbono) es inferior a la de las fundiciones blancas (7,7 g/cm<sup>3</sup>) y a la de los aceros (7.87 g/cm<sup>3</sup>) [6].

La característica radical de las fundiciones grises es que no presentan ledeburita. En su microestructura aparece grafito, que puede ser de diversos tipos, disperso en una matriz similar a la de un acero.

El comportamiento mecánico de una fundición gris resulta parecido al de un acero con numerosas microfisuras taponadas por grafito. La cohesión entre el grafito y la matriz metálica es casi nula. Debido a la gran diferencia entre los coeficientes de dilatación del hierro y del grafito, este se despegará fácilmente de la matriz.

Lo descrito en el párrafo anterior explica varias propiedades de estas fundiciones. Por ejemplo: el color gris que presentan las fracturas, la capacidad para amortiguar vibraciones (mayor cuanto más grafito), su maquinabilidad (generalmente buena), las moderadas resistencias a tracción y bajos alargamientos, la dispersión habitual en valores de microdureza, etc.

La tenacidad de las fundiciones grises es mayor que la de las fundiciones blancas, pero por el efecto de entalla debido al grafito laminar, resulta insuficiente. Por eso, cuando se requiere un material tenaz, no debe utilizarse fundición blanca, ni tampoco fundición gris laminar.

Puede señalarse, con carácter general, que la resistencia a la tracción disminuye en las fundiciones grises laminares al aumentar el contenido de carbono. El grafito disminuye la sección real del constituyente matriz, el que aguanta el esfuerzo de tracción. Además, el efecto entalla del grafito laminar, disminuye la tenacidad.

Gracias a la buena colabilidad de las fundiciones grises es posible moldear piezas de paredes delgadas, tales como tubos para aletas con radiadores, rodetes para bombas, anillos para compresores, etc. Para una buena colabilidad, se requiere que el intervalo de solidificación sea el menor posible, o lo que es igual, altos valores de carbono equivalente.

Las fundiciones grises ordinarias presentan buena resistencia a la corrosión, superior a los aceros. Los productos de corrosión quedan apresados por el esqueleto de grafito y dificultan el deterioro de zonas más profundas.

### 1.3.1 Clasificación de las fundiciones grises.

La mayor parte del contenido de carbono en el hierro gris se da en forma de escamas o láminas de grafito, las cuales dan al hierro su color y sus propiedades deseables. El hierro gris es fácil de maquinar, tiene alta capacidad de templado y buena fluidez para el colado, pero es quebradizo y de baja resistencia a la tracción. [7]

Las fundiciones grises se pueden clasificar de varias formas, pero una de las más usuales es la clasificación por la estructura de la matriz:

- a) **Fundición gris perlítica:** Su estructura está formada de perlita con inclusiones de grafito (figura 5a), el grafito se ve en forma de vetas pequeñas). Como se sabe, la perlita contiene un 0,8 % de C, por consiguiente, esta unidad de carbono se halla en la fundición perlítica gris en estado ligado (es decir, en forma de cementita). La cantidad restante se encuentra en estado libre, o sea, en forma de grafito.
- b) **Fundición gris ferrítica:** En esta fundición la matriz es ferrita y todo el carbono que hay en la aleación está en forma de grafito (figura 5c).
- c) **Fundición gris ferrito-perlítica:** La estructura de esta fundición está formada por ferrita y perlita e inclusiones de grafito. En esta fundición la cantidad de carbono ligado es menor que el 0,8 % de C (figura 5b). [2]



**Figura 5.** Microestructura de la fundición gris: a) fundición perlítica, tomada a 200 aumentos; b) fundición ferrito - perlítica, tomada a 100 aumentos; c) fundición ferrítica, tomada a 100 aumentos.

Otro tipo de clasificación es el que se nos brinda en alguna norma, el cual se basa en las propiedades del hierro como la dureza, la resistencia a la tracción, maleabilidad, etc. Las cuales varían dependiendo de los microconstituyentes y las proporciones de estos en la microestructura (Tabla 1).

**Tabla 1.** Clasificación de hierro gris según la norma ASTM A48-41.

Clase	Resistencia a la tracción (Psi)	Dureza Brinell	Estructura
20	24000	130-180	F.P.
30	34000	170-210	F.P.G.
40	44000	210-260	P.G.
50	54000	240-280	P.G.
60	64000	260-300	B.G.

#### 1.4 Corrosión

El termino de corrosión se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos incluyendo tanto metales puros, como aleaciones de estos, mediante reacciones electroquímicas de óxido reducción [8], propiciando una pérdida de propiedades las cuales pueden ser: mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro, se debe recurrir a la separación de minerales a partir de yacimientos (menas), lo cual supone un gran aporte energético. El fenómeno de la corrosión ocurre debido a que, con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético de menor potencial, lo que les permite estabilizarse termodinámicamente [9].

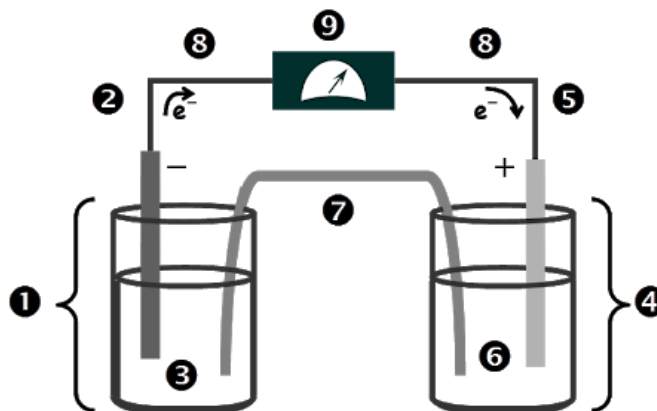
La mayoría de procesos de corrosión involucran reacciones de óxido reducción, donde para que se desarrollen estos procesos, es necesaria la existencia de tres constituyentes:

1. Electrodo (un ánodo y un cátodo)
2. Electrolito o medio conductor, que en la mayoría de casos corresponde de una solución acuosa.



3. Un conductor eléctrico entre los electrodos [10].

El esquema siguiente (figura 6) muestra de forma representativa un esquema de estos elementos, formando lo que se conoce como una celda electroquímica.



**Figura 6.** Representación de las partes de una celda electroquímica (1. Semicelda anódica, 2. Electrodo anódico, 3. Solución a anódica, 4. Semicelda catódica, 5. Electrodo catódico, 6. Solución catódica, 7. Puente salino, 8. Conductor metálico, 9. Voltímetro.)

#### 1.4.1 Termodinámica de la corrosión

La termodinámica provee parte de la estructura científica requerida para evaluar el comportamiento de la corrosión, además proporciona información sobre los productos intermedios de las reacciones complementarias parciales anódicas y catódicas, las cuales en conjunto constituyen un proceso total de corrosión. Las estructuras y características de los productos intermedios pueden controlar la existencia de la superficie del metal al ataque corrosivo [11].

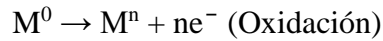
Se denomina reacción de reducción-oxidación, de óxido-reducción o, simplemente como reacción rédox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

- El agente oxidante es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado.

Las ecuaciones generales de las reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:

- En el ánodo:



- En el cátodo:



Ambas reacciones ocurren simultáneamente. Como se observa en las ecuaciones anteriores, al reaccionar el ánodo, cede electrones al sistema aumentando su número de oxidación, cambiando de su estado metálico base a cationes que se disuelven en el electrolito, siendo este el material que sufre el fenómeno de corrosión; mientras que, en el cátodo, los aniones metálicos absorben electrones disminuyendo su número de oxidación, por lo que cambian a su estado base.

El potencial electroquímico nos indica la resistencia de un material metálico a la corrosión, cuyo valor va a varias dependiendo de la composición del electrolito. Cuanto más positivo sea el valor de dicho potencial, más noble (resistente) es el material. Mientras que, en el caso contrario, cuanto más negativo sea este, más reactivo es el material a la corrosión (figura 7). La serie galvánica consiste es una tabla donde se ubican diferentes tipos de materiales respecto al potencial electroquímico de estos. La muestra representativamente una tabla de serie galvánica para algunos metales y aleaciones comunes.



**Figura 7.** Serie galvánica para algunos metales y aleación comunes [10].

Los productos que se forman a partir del proceso de corrosión, sobre la superficie del material, pueden afectar de manera negativa o positiva, las propiedades del material, dependiendo de su naturaleza y las condiciones que lo rodean. Para el caso del hierro (y otros metales), el producto que se forma se conoce como herrumbre, y tiene una menor densidad que el metal base, lo que provoca que este se desprenda de la superficie, facilitando que la corrosión continúe ocurriendo, consumiendo el material. Por otro lado, para otros tipos de metales, como el aluminio, el níquel o el cromo, los productos de la corrosión tienen una mayor densidad que el material base, formando un

capa sólida y estable sobre la superficie de este, evitando que la corrosión se extienda, protegiendo al material. Este proceso se conoce como pasivación, fenómeno que brinda la denominación de inoxidable a un material como, por ejemplo, los aceros inoxidables [12,13].

#### 1.4.2 Factores que influyen en el proceso de corrosión

A continuación, se enlistan algunos factores que tienen mayor efecto sobre el proceso corrosivo:

**Atmosfera:** El ambiente juega un papel muy importante ya que varios factores como lo son: el polvo, pH, niebla, humedad, adsorción del agua, composición química (elementos muy corrosivos como lo son el cloro o el azufre), controlan que tan agresivo será el medio al que será expuesto nuestro material metálico.

**Tiempo:** En algunos casos de corrosión existe una relación lineal. Es decir, conforme se incrementa el tiempo de exposición a cierta atmosfera se incrementa la tasa de corrosión, en otros casos la tasa de corrosión puede disminuir o permanecer en un valor constante [14].

**Potencial electroquímico:** el grado de corrosión depende fundamentalmente de la diferencia de potencial eléctrico existente entre los dos metales en contacto. Cuanto más bajo sea el potencial de un metal, más fácilmente resultara el ser corroído. Del mismo modo cuando mayor sea la diferencia de potencial entre los dos metales en contacto, mayor será la corrosión galvánica producida entre ambos.

**Formación de películas:** las capas formadas pueden tener tendencia a absorber la humedad o retenerla, incrementando la corrosión resultante de la exposición a una cierta atmosfera o a los vapores corrosivos.

**Temperatura:** Esto se debe a que se afecta la solubilidad de la sustancia más común que interviene en la corrosión, el aire. Con respecto a la disminución de temperatura en lugares húmedos, la humedad se condensa y se aloja en la superficie de los materiales acelerando la corrosión. Cuando el porcentaje de humedad en el ambiente es mayor a 80% la reacción aumenta y se acelera la corrosión, en el caso que se encuentre por debajo del 40% la velocidad de la reacción disminuye.

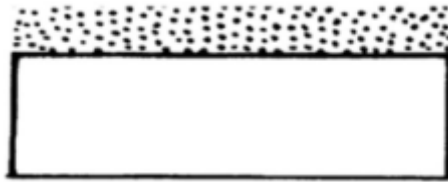
**Diseño o defectos del material:** si la estructura externa del material posee una estructura compleja, poros o grietas, por haber sido sometido a esfuerzos cíclicos de torsión, flexión, compresión o la combinación de estos, es más susceptible a la corrosión, debido a un estancamiento de humedad en estas zonas [15].

**Microorganismos:** pueden generar productos metabólicos de posible actividad corrosiva, afectando el medio circundante a la interfase metal/solución, este efecto se magnifica por la acción sinérgica de la asociación de microorganismos presentes en el medio (consorcios microbianos). El metabolismo y velocidad de crecimiento de éstos, pueden explicar por qué ciertas interfaces metal/solución pueden incrementar significativamente las velocidades de corrosión que experimentan. Los procesos metabólicos de los microorganismos son sustentados por reacciones químicas para la generación de energía, a través de la asimilación de nutrientes que se encuentran en el medio circundante [16].

### 1.4.3 Tipos de corrosión

Por otro lado, dependiendo de la naturaleza del material y de las condiciones del medio ambiente en que se desarrollen, una forma de clasificar a los tipos de corrosión es la siguiente:

**Corrosión generalizada (uniforme):** La corrosión generalizada, también nombrada como corrosión uniforme, ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea, deteriorándolo completamente. Este tipo de corrosión (Figura 8) es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar, por lo que un accidente producido por este es de rara ocurrencia. Se puede observar comúnmente en materiales, sobre todo en la industria de la construcción, a base de hierro no aleado con metales inoxidables, como el níquel y el cromo. La velocidad de corrosión para estos casos, es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas en el material, ya que, estas inducen a una variación en la energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión.



*Figura 8. Esquema de corrosión uniforme*

**Corrosión por grietas (crevice):** La corrosión por grietas es especialmente importante debido a su naturaleza de ser difícil de detectar, mientras que potencialmente destruye la integridad estructural de los metales que no se corroen en circunstancias normales.

Dado que las grietas que causan esta forma de corrosión pueden crearse fácilmente, por ejemplo, a través del espacio en una brida o debajo de un depósito.

En estas situaciones, la corrosión en grietas también puede pasar completamente desapercibida hasta el fallo. Los modelos matemáticos ayudan a comprender los mecanismos fundamentales que subyacen a la corrosión de grietas y mejoran nuestra capacidad de predecir la corrosión de grietas.

La corrosión en grietas tiene tres etapas (Figura 9): incubación, iniciación y propagación. La duración de cada etapa depende de las condiciones geométricas, metalúrgicas y ambientales y, por lo tanto, el tiempo para alcanzar cualquier etapa puede variar significativamente.

La primera etapa de corrosión en grietas es la incubación. Existen dos teorías que describen los procesos que ocurren durante la incubación que determinan la posibilidad de iniciación: la teoría crítica de la solución de grietas (CCST) y la teoría de la caída de IR (IRDT).

Tanto CCST como IRDT afirman que durante la incubación se producen niveles muy bajos de corrosión en la superficie de metales pasivos en contacto con un electrolito que se manifiesta como una pequeña corriente de fuga, a menudo llamada corriente pasiva. Este proceso ocurre tanto dentro de la grieta como en la superficie de metal exterior a la grieta.

Dependiendo de la geometría de la grieta, el oxígeno puede agotarse dentro de la grieta. El oxígeno se agotará en la grieta si se consume más rápido de lo que puede difundirse en la grieta a través de la boca de la grieta. El agotamiento del oxígeno suprime las reacciones catódicas dentro de la grieta; sin embargo, las reacciones catódicas en la superficie pueden mantener las reacciones anódicas en la grieta [17].



*Figura 9. Esquema de corrosión por grietas (Crevice)*

**Corrosión por picadura:** A diferencia de la generalizada, la corrosión está localizada y ocurre en áreas o superficies perfectamente ubicadas. Esta generalmente se da en: una zona del metal en donde es atacada más rápidamente que en otras, el ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del sistema y puede existir en el metal o en el medio corrosivo.

Es un ataque muy intenso en áreas del orden de  $\text{mm}^2$  en tanto el resto del metal permanece pasivo. La velocidad de ataque en la picadura puede ser de treinta a un millón de veces más rápida que en el resto de la superficie.

El medio corrosivo contiene ciertos aniones agresivos, en este tipo de corrosión el cloruro es el que aparece con más frecuencia y es el causante del picado, sin embargo, existen más aniones que producen la picadura, tales son los casos de: yoduros, percloratos, por mencionar algunos (figura 10). En el caso del hierro, puede mostrar picado por sulfatos, pero los cloruros son los más frecuentes, en general los iones agresivos son aniones de ácidos fuertes.

En este tipo de corrosión sucede la despasivación de una pequeña área, que se vuelve anódica, mientras que una zona desconocida pero potencialmente extensa se convierte en catódica, por ello se dice que es un proceso autocatalítico.

La oxidación del metal da lugar a: la acidez localizada, la migración de iones agresivos, y por lo tanto, a un gradiente de potencial. Se ha observado que el potencial de picado en un metal, se ve afectado en medida apreciable por la composición de la solución, debido a esto, los potenciales más bajos de picado se presentan en soluciones que contienen cloruros. Por otro lado, los potenciales son más altos en soluciones que contienen bromuros o yoduros [18].



*Figura 10. Esquema de corrosión por picadura (Pitting).*

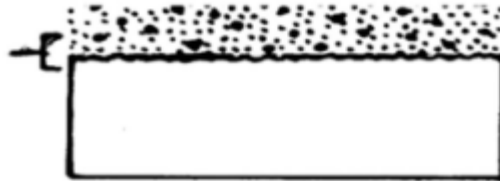
**Corrosión intergranular:** es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia de la aleación e incluso la desintegración en los bordes de grano, aunque por el aspecto externo de los materiales no se observe la corrosión (Figura 11).

La sensibilización de los metales se produce por una alteración de la microestructura de la aleación, que provoca la formación de precipitados en bordes de grano, y que modifican la composición de la aleación en estas zonas.

Ciertas aleaciones cuando se exponen a un rango de temperaturas en particular se sensibilizan y se vuelven susceptibles a la corrosión intergranular.

En una atmósfera corrosiva, las interfaces del grano de esa aleación sensibilizada se vuelven muy reactivas y se produce la corrosión intergranular, la cual se caracteriza por un ataque localizado adyacente a los límites de grano y poca o nula corrosión dentro del mismo.

Generalmente, esta corrosión se considera que es causada por la segregación de impurezas en los bordes de grano o por el enriquecimiento o el agotamiento de uno de los elementos de aleación en las zonas aledañas al de borde de grano [19].



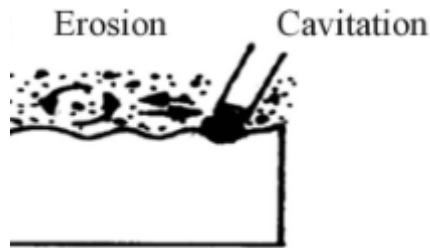
*Figura 11. Esquema de corrosión intergranular*

**Corrosión por cavitación o erosión:** la cavitación ocurre por ejemplo en bombas de agua, cuando la entrada de la bomba no suministra a la bomba fluido lo suficientemente rápido como para igualar la cantidad de fluido que se descarga desde la salida de la bomba (Figura 12). Se forman burbujas de aire dentro de la bomba en estas condiciones y posteriormente colapsan bajo presión. El fluido se precipita hacia el vacío formado cuando las burbujas colapsan y golpean la superficie del metal a velocidades muy altas. La cavitación y la corrosión funcionan para causar una degradación más rápida del equipo que la que ocurriría con la corrosión o la cavitación sola:

La corrosión por erosión es similar a la corrosión por cavitación en que el movimiento del fluido elimina la corrosión de la superficie del metal, exponiendo así el metal fresco para una mayor corrosión. La diferencia entre la corrosión por cavitación y la corrosión por erosión es que el movimiento del fluido sobre la superficie metálica corroída mejora la corrosión en lugar de que el fluido de alta velocidad incida sobre la superficie metálica. La corrosión por erosión sigue este patrón básico:

- La corrosión del metal forma óxidos e hidróxidos metálicos en la superficie del metal.
- El fluido que se mueve sobre el metal elimina los óxidos e hidróxidos exponiendo el metal fresco.
- El metal fresco se corroe.

Este proceso continúa su ciclo de principio a fin hasta que el componente metálico falla [20].



*Figura 12. Esquema de corrosión por cavitación y erosión.*

**Corrosión galvánica:** los metales desarrollan potenciales eléctricos medibles (o diferencias de potencial entre el metal y el electrodo de referencia) cuando se sumergen en una solución. Estos potenciales se denominan potenciales de circuito abierto o potenciales de corrosión. La composición de la corriente química determina el potencial electroquímico. Por lo tanto, los potenciales son una reacción del metal a su entorno y no son una propiedad intrínseca del metal (Figura 13).

Una gran diferencia de potencial entre dos metales diferentes puede causar corrosión galvánica entre los dos metales. El metal con el potencial más pequeño se corroe y actúa como ánodo. El metal con el mayor potencial no se corroe y actúa como cátodo.

Hay tres condiciones necesarias para que ocurra corrosión galvánica entre dos metales:

1. Los dos metales tienen potenciales significativamente diferentes.
2. Los dos metales están en contacto eléctrico entre sí (por ejemplo, se tocan directamente).
3. Hay un electrolito que cubre el área de contacto entre los dos metales [20].



*Figura 13. Esquema de corrosión galvánica*

**Corrosión bajo tensión:** es la fragilización y fisuramiento del material debido a la acción conjunta de un medio ambiente específico y de los esfuerzos que soporta o tiene la pieza (Figura 14).

La corrosión bajo tensión se presenta en muchas aleaciones de uso industrial, pero no se ha observado en metales puros, excepto bajo condiciones muy extremas de laboratorio, históricamente el primer caso de corrosión bajo tensión corresponde a la llamada corrosión estacional, que se presentó en cartuchos de latón conformados en frío, en atmósferas amoniacales húmedas, y aparecían con mayor frecuencia, por lo tanto, durante las épocas más húmedas del año.

El fallo estructural debido a la Corrosión Bajo Tensión (CBT o SCC), es muchas veces, imprevisible, este depende del incremento de los esfuerzos y el tiempo de falla es la suma de dos partes: un período de inducción que determina la mayor parte de la duración de la vida (días, semanas o años) y la rapidez del período de propagación, típicamente horas o minutos.

Las grietas suelen iniciarse en el punto de máxima concentración de tensiones y se propaga en planos macroscópicamente perpendiculares a la tensión aplicada, conduciendo el agrietamiento a la disminución de la sección útil del material, lo que puede dar lugar a roturas catastróficas.

Las grietas son frágiles sin deformación y el camino de las grietas es una característica del metal o aleación. Para algunas aleaciones es intergranular, para otras es transgranular y por último para otras varía dependiendo del medio y esfuerzo.

Se encuentra, frecuentemente, en ausencia de cualquier otro tipo visible de ataque corrosivo, virtualmente, todas las aleaciones son sensibles a la en un medio ambiente específico y bajo la acción de condiciones de esfuerzo.

El nivel de esfuerzo necesario para que ocurra es normalmente muy por debajo del límite elástico o de fluencia del material, y puede ser por esfuerzos residuales y/o aplicados.

Un caso particular de este tipo de corrosión es la fragilización por hidrógeno, en la cual el hidrógeno atómico penetra en el material produciendo ampollamientos, descarburación, ataque químico o fragilidad [21].

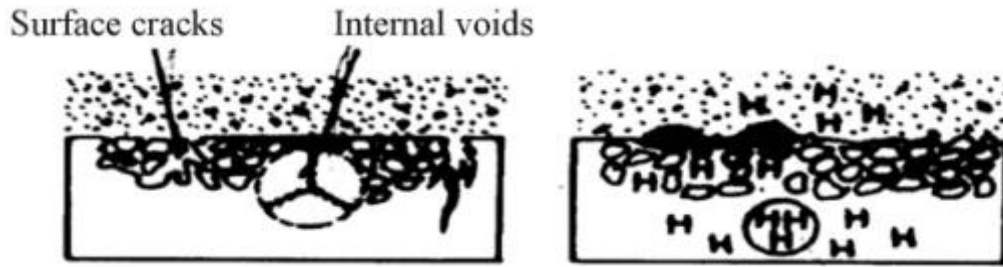


*Figura 14. Corrosión por tensión (izquierda) y corrosión por fatiga (derecha)*

**Corrosión por fragilización de hidrógeno:** proceso por el cual el hidrógeno hace que los componentes de acero sean menos resistentes a la rotura y, generalmente, mucho más débiles en cuanto a resistencia a la tracción. Aunque la fragilización tiene muchas causas, en el campo petrolero es usualmente el resultado de la exposición al ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) líquido o gaseoso.

A nivel molecular, los iones de hidrógeno se introducen entre las fronteras granulares del acero, donde se recombinan en hidrógeno molecular ( $H_2$ ), ocupando más espacio y debilitando los enlaces entre los granos (Figura 15). La formación de hidrógeno molecular puede causar fallas repentinas del metal debidas a agrietamiento cuando el metal se somete a esfuerzos de tracción. Este tipo de falla inducida por el hidrógeno se produce cuando los átomos de hidrógeno se introducen en aceros de alta resistencia. Las fallas debidas a la fragilización por hidrógeno tienen normalmente un período durante el cual no se observan daños, el cual se llama incubación, seguido por una falla catastrófica repentina [22].





**Figura 15.** Fragilización por hidrógeno (izquierda) y agrietamiento inducido por hidrógeno (derecha)

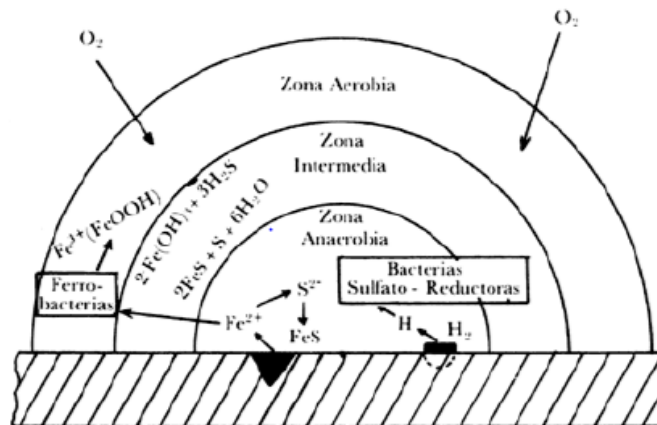
**Corrosión microbiológica:** es el deterioro de un material debido a la acción directa o indirecta de microorganismos que se encuentren presentes y en contacto íntimo con la superficie del material. Se denomina biofouling como la deposición de microorganismos, plantas, algas o pequeños animales sobre una superficie (Figura 16).

La aparición de biofouling viene ligada al desarrollo de tapices microbianos (biofilms) que irán desarrollando y acumulando elementos del medio circundante, creando los depósitos de residuos o elementos no deseados en la superficie.

Una alternativa para la aparición de biofouling se daría en situaciones donde se acumula primero una capa de materia no deseada (tanto orgánica como inorgánica) y que después será colonizada por microorganismos, que utilizan este biofouling como sustrato para adherirse y proliferar.

Las biopelículas son una mezcla compleja de células derivadas de polisacáridos, proteínas, lípidos y ácidos nucleídos. Los microorganismos y productos de sus actividades metabólicas como enzimas, exopolímeros, ácidos orgánicos e inorgánicos, así como compuestos volátiles como amoníaco, pueden afectar a las reacciones catódicas y anódicas en las superficies metálicas, alterando así los procesos electroquímicos en la intercara biopelícula-metal.

Este cambio gradual en la formación de las biopelículas puede cambiar las concentraciones químicas en la superficie del metal por que la presencia física de la biopelícula ejerce un efecto de pasivación mediante la restricción de oxígeno y de los nutrientes en el sustrato metálico. La formación de la biopelícula puede tomar desde pocos minutos hasta muchas horas, dependiendo del ambiente acuoso donde se encuentra inmerso el metal [16].



**Figura 16.** Esquema de corrosión microbiológica

## **1.5 Problemas de corrosión en hierro gris**

El hierro gris fundido es extremadamente fuerte y duradero cuando se usa apropiadamente y se protege de la exposición adversa. Es mucho más fuerte en compresión que en tensión, por lo que se encuentra comúnmente en columnas, pero no en vigas estructurales. Sin embargo, es muy susceptible a la corrosión (oxidación) cuando se expone a la humedad y tiene varios problemas típicos que normalmente se pueden identificar mediante una inspección visual. En las secciones siguientes se identificarán y examinarán los problemas más comunes que se encuentran con el hierro gris fundido.

El proceso típico de deterioro o corrosión del hierro gris fundido es un proceso de oxidación de un solo paso que comienza con la exposición al aire y la humedad y continuará (a menos que se interrumpa) hasta que el metal desaparezca. Este proceso se describe en la siguiente sección [23-24].

### **1.5.1 La oxidación en hierro**

La oxidación es la forma más frecuente y fácilmente reconocible de deterioro del hierro fundido. El hierro fundido es muy susceptible a la oxidación cuando la humedad es superior al 65%. El hierro (Fe) se combina con el oxígeno (O) en presencia de vapor de agua (H<sub>2</sub>O) para convertirse en óxido (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este proceso puede tener lugar a ritmos significativamente diferentes dependiendo de la composición del material, los tratamientos protectores aplicados y la gravedad de la exposición. Si la oxidación se produce a una velocidad rápida, puede dar lugar a un daño grave o a la pérdida total de un componente en poco tiempo; por lo tanto, la presencia de cualquier tipo de oxidación en un artefacto de hierro fundido debe alertar al observador de la presencia de un problema grave. El óxido puede producirse cuando la humedad es tan baja como el 58% en presencia de ciertos contaminantes, especialmente el dióxido de azufre, los sulfatos de amoníaco o incluso la presencia de aceites corporales por contacto. Se ha comprobado que reducir la humedad al 30% o menos es eficaz para prevenir la oxidación, sin embargo, no es una solución práctica para el hierro fundido en exteriores.

La oxidación es un problema tan común que es bastante fácil de reconocer. El óxido (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es una capa superficial de color naranja, con una textura que va de escamosa a polvorienta. Está suelto y las capas externas generalmente se desprenden cuando se frota con la mano o se cepillan. No es un depósito en la superficie. El óxido es el resultado de la combinación del hierro (Fe) con el oxígeno (O) en el aire, en presencia de humedad. La presencia de óxido significa que algún material de hierro original se ha convertido en óxido de hierro y se ha perdido irreversiblemente de la pieza de hierro fundido.

La probabilidad de producción del óxido depende generalmente de dos factores: el grado de protección superficial que se proporciona para evitar que la humedad entre en contacto con el metal, y el grado de humedad presente en el aire.

Los revestimientos protectores utilizados en el hierro incluyen ceras, pinturas y sofisticados revestimientos metálicos. Los revestimientos eficaces con mantenimiento adecuado, proporcionan

la protección más fiable contra el óxido y la corrosión del hierro fundido; sin embargo, existe una gran variedad de revestimientos disponibles, que pueden resultar confusos para los usuarios que no conocen a fondo los datos técnicos de cada tipo.

La humedad es el segundo factor que afecta a la tasa de oxidación (herrumbre) del hierro. Se acepta generalmente que la oxidación no puede comenzar a menos que la humedad relativa sea igual o superior al 65% (esta cifra puede ser inferior en presencia de contaminantes). Sin embargo, la humedad relativa no es el único factor a considerar. Una vez que la oxidación ha comenzado, pueden producirse al menos otros dos fenómenos:

Parte de la herrumbre u óxido ferroso puede llegar a hidratarse, es decir, puede contener humedad dentro de su estructura química, exponiendo así el hierro a una humedad adicional, y por otro lado, el óxido poroso puede actuar como un depósito de agua líquida, manteniéndola en contacto con el hierro y perpetuando el proceso de oxidación.

Ambas condiciones son de naturaleza microscópica e invisible a una inspección visual. Sin embargo, el personal de mantenimiento y el personal capacitado deben ser conscientes de los procesos y de la posibilidad de que éstos dañen el hierro fundido. La presencia de óxido visible es el síntoma que indica que existe un problema. Se deben adoptar medidas apropiadas para prevenir la oxidación y, cuando se produzca, corregirla con un tratamiento adecuado.

Muchos otros factores pueden afectar tanto a la corrosión como a la velocidad de la misma. El agua de mar, el aire salado, los cementos, los revoques, las cenizas, el azufre, los suelos y los ácidos pueden acelerar la corrosión del hierro. Las tasas de corrosión también pueden acelerarse cuando los detalles del hierro fundido proporcionan bolsas que pueden recoger y retener la humedad y los agentes corrosivos. En los planes de mantenimiento preventivo se deben considerar los detalles, como las grietas y las zonas empotradas, al establecer las técnicas de inspección de rutina y la frecuencia de la inspección.

### **1.5.2 Grafitización**

Como ya se mencionó anteriormente, el hierro gris fundido contiene carbono en forma de grafito en su microestructura. Está compuesto de una estructura cristalina como todos los metales; es decir, es una masa heterogénea de cristales de sus principales elementos (hierro, manganeso, carbono, azufre y silicio). Una condición que puede darse en presencia de lluvia ácida o agua de mar es la "grafitización". Los cristales de grafito estables permanecen en su lugar, pero el hierro menos estable se convierte en óxido de hierro insoluble. El resultado es que la pieza de hierro fundido conserva su forma y apariencia, pero se debilita mecánicamente debido a la pérdida de hierro. Sin embargo, la grafitización no es un problema común. Por lo general, sólo se producirá después de que el metal desnudo se deje expuesto durante períodos prolongados, o cuando las uniones fallidas permitan la penetración del agua de lluvia ácida en las superficies interiores.

Este proceso de corrosión es galvánico, en el que el carbono presente actúa como el elemento más noble (menos corrosivo) y el hierro como el elemento menos noble (más corrosivo). La composición

o microestructura del hierro afecta a la durabilidad del objeto porque la velocidad de corrosión depende de la cantidad y la estructura del grafito presente en el hierro.

### 1.5.3 Fallo de los revestimientos y mecánico

Los revestimientos de barrera son los mecanismos de protección más utilizados para el hierro fundido. Algún tipo de revestimiento (como una capa de cera, pintura o metálica) debería probablemente considerarse una característica integral del hierro fundido en servicio. La ausencia de dicho revestimiento, o un fallo en un revestimiento existente debería ser corregido.

La inspección debe incluir un examen visual de todas las superficies para determinar si existe un revestimiento, hecho que puede ser muy evidente en el caso de pinturas y revestimientos opacos pero sustancialmente menos evidentes en el caso de lacas, ceras o aceites transparentes. Las superficies que tienen el aspecto de metal en bruto deben examinarse cuidadosamente para detectar signos de oxidación. La ausencia de un revestimiento debe considerarse un problema importante y deben adoptarse medidas correctivas.

Los revestimientos pueden desgastarse, agrietarse, descascarillarse, ampollarse o despegarse, lo que indica que el revestimiento ha fallado y ya no protege al hierro fundido de la humedad. Los revestimientos fallidos pueden, de hecho, atrapar la humedad debajo de la película y acelerar la corrosión en ciertos puntos de la superficie. La inspección de la superficie debe incluir una cuidadosa comprobación de todos estos tipos de fallos en los revestimientos. Se debe hacer un registro de cualquier fallo de revestimiento que se observe para que se puedan tomar medidas correctivas. Por otro lado, las fallas mecánicas del hierro fundido son típicamente de dos tipos y son problemas relativamente comunes:

**a) Fallo estructural:** el hierro fundido puede contener varias imperfecciones debido al proceso de fabricación. Éstas pueden ocurrir debido a agujeros de aire, coladas interrumpidas, enfriamiento desigual (láminas frías), grietas y cenizas. Cuando se producen tales imperfecciones, la pieza puede debilitarse mecánicamente, a veces gravemente. Estos problemas de fabricación no suelen ser visibles en la inspección; sin embargo, existen varias técnicas no destructivas para identificar este tipo de problemas, como el uso de fluidos fluorescentes y lámparas ultravioletas, o los rayos X. Estas técnicas no destructivas requieren conocimientos y equipo especializados y, por lo general, no son factibles de utilizar por el personal de mantenimiento. Deberían ser realizadas por especialistas con experiencia.

**b) Fallo mecánico de las conexiones:** las piezas de hierro fundido más grandes son generalmente sistemas compuestos por piezas de fundición más pequeñas, conectadas mecánicamente. Uno de los fallos más comunes que se producen con estos sistemas es el fallo de los conectores o uniones. Los tornillos, abrazaderas o pernos sueltos, faltantes o rotos pueden dar lugar a componentes sueltos, fallados o faltantes. La inspección visual debe incluir el examen de las piezas de hierro fundido para detectar secciones que estén sueltas y/o desorientadas, y que tengan tornillos o pernos sueltos o faltantes. La manipulación posterior a mano, con sondas, puede indicar si una pieza fundida es una pieza discreta, unida mecánicamente, y si se encuentra o no en las primeras etapas de

funcionamiento suelto. Es especialmente importante detectar los conectores que corren el riesgo de un fallo inminente si no se corrigen. Se deben adoptar medidas correctivas en cualquiera de los dos casos, pero en el plan de tratamiento se debe tener en cuenta la gravedad del problema, las consecuencias del fallo y la naturaleza de la intervención necesaria para corregir el problema [24].

Otro problema mecánico puede ser causado por reparaciones mecánicas inapropiadas de piezas rotas. Algunas reparaciones pueden crear aberturas que permiten la penetración de agua y "bolsas" que recogen el agua, lo que puede causar problemas. Las piezas fundidas que han sido rellenadas con hormigón también son un problema potencial, ya que pueden promover la "corrosión de las grietas" debido al agua atrapada. Las inspecciones visuales deben comprobar esas condiciones y, cuando existan, el personal de mantenimiento debe planificar la corrección de los problemas y/o estar atento a los signos de deterioro.

## **1.6 Control de la corrosión y protección de materiales**

Debido a las implicaciones económicas, de seguridad y de conservación de materiales, que envuelven los efectos negativos de los procesos de corrosión, actualmente se ha investigado y desarrollado diferentes tipos de métodos para el control de este fenómeno, permitiendo proteger los materiales expuestos a este. La selección de un material resistente a la corrosión, siempre es el primer tipo de control que se debe considerar. Esto en muchas ocasiones no es posible, ya que este es limitado por:

- a) Las condiciones del medio circundante
- b) Las condiciones dimensionales y geométricas necesarias en el material en función de la aplicación requerida
- c) Un costo económico elevado. Lo cual hace que la selección de un material resistente no sea factible y/o posible, por lo que se deben considerar otros tipos de métodos para esto.

A continuación, se presentan algunos métodos de control de la corrosión, para la protección de los metales afectados principalmente el hierro gris.

### **1.6.1 Paraloid y su uso en restauración**

Los polímeros acrílicos/metacrílicos se utilizan ampliamente en muchos campos industriales diferentes, por ejemplo, como medios en la formulación de pinturas y revestimientos de superficies, así como bases para adhesivos. Una importante aplicación específica es en el sector de las pinturas para artistas y la conservación del patrimonio cultural.

Las resinas a base de poli (metacrilato de butilo) comenzaron a utilizarse como barnices para cuadros a finales del decenio de 1930, y posteriormente se han utilizado polímeros comerciales más evolucionados, que siguen empleándose, para la conservación de muchos materiales diferentes y objetos de museo. Se ha informado de tratamientos conservadores con resinas acrílicas para la madera, el papel, mosaicos, pigmentos, lacas, ámbar, fósiles, cerámica, vidrio y piedras. Tales usos explotan específicamente la buena adhesión y propiedades hidrófugas de resinas, lo que requiere al mismo tiempo una adecuada estabilidad, en particular en los casos en que las resinas son destinadas a actuar como consolidadores y/o protectores de monumentos y las obras de arte expuestas a las condiciones exteriores.

La eficiencia a largo plazo de la consolidación/protección tratamientos está principalmente influenciado por la acción directa de la luz solar en la promoción de reacciones de oxidación, cuyos efectos puede aumentar por la temperatura, la humedad y especialmente por la presencia de contaminantes atmosféricos [25].

Este polímero acrílico, puede ser encontrado con diferentes letras y numeraciones referentes a su composición. A continuación, se presentan algunos tipos de paraloid, propiedades, y cuáles son los solventes adecuados que se emplean en la restauración y preservación de piezas artísticas [26].

#### a) Paraloid B-48N

Es un copolímero de metilmetacrilato y butilacrilato. Tiene como plastificante ftalato de dibutilo.

Dentro de las ventajas que tiene este recubrimiento es que muestra una excelente adhesión a metales incluso pintados. Particularmente recomendado para cobre, hierro, estaño y aluminio. Se disuelve en Tolueno y Xileno. Por otro lado, u acabado es flexible y funciona bien al exterior, pudiendo secarse al aire o con calor.



*Figura 22. Presentación comercial del paraloid B-48N.*

#### b) Paraloid B-66

Es copolímero del metilmetacrilato y butilmetacrilato, el cual produce una película resistente. Presenta la desventaja de que este recubrimiento No se comporta bien ante cambios bruscos de temperatura (se cuartea). Amarillea y se hace insoluble con el tiempo.



*Figura 23. Presentación comercial del paraloid B-66.*

### **c) Paraloid B-67**

Es un metacrilato de isobutilo con un inhibidor de la reticulación. Por otro lado, presenta estabilidad y es resistente a la oxidación, a la luz, a la hidrólisis y al calor moderado.

Soluble en la mayoría de los alcoholes, hidrocarburos clorados, ésteres, éteres, glicoles, hidrocarburos, entre otros. Transparente, gran resistencia mecánica y reversibilidad. Compatible con las resinas acrílicas utilizadas en restauración de pintura.



*Figura 24. Presentación comercial del paraloid B-67.*

### **d) Paraloid B-82**

Es un acrílico para usos generales (Copolímero de metilmetacrilato y etilacrilato.) Presenta mayor resistencia química y duración al exterior que las resinas vinílicas, etil celulosa o cauchos. Soluble en acetona, esterres, hidrocarburos aromáticos y clorados. Este tipo de paraloid presenta el inconveniente de que se oxida con el tiempo.



*Figura 25. Presentación comercial del paraloid B-67.*

#### **e) Paraloid B-72**

El Instituto de Capacitación en Ingeniería (ICI) fue el primero que introdujo el metilmetacrilato en 1930 con el nombre de Perspex y fue comercializado posteriormente por Rohm and Haas (figura 26). Su formulación inicial consistía en un 68% de etil acrilato y 32% de metil acrilato, cambiando la fórmula en 1978 a un 70% de etil metacrilato y un 30% metil acrilato.

Según el número que tenga puede ser también una emulsión acrílica diluida en agua o en alcohol polivinílico acuoso. Se disuelve en xileno, acetona, tolueno, white spirit e alcohol isopropílico. Ligeramente soluble en etanol.

Una de las ventajas que tiene este recubrimiento es que: es el más estable de los metacrilatos. Elástico, y resistente a la oxidación, a la luz, a la hidrólisis y al calor moderado. Es transparente, gran resistencia mecánica y reversibilidad).



*Figura 26. Presentación comercial del paraloid B-72.*

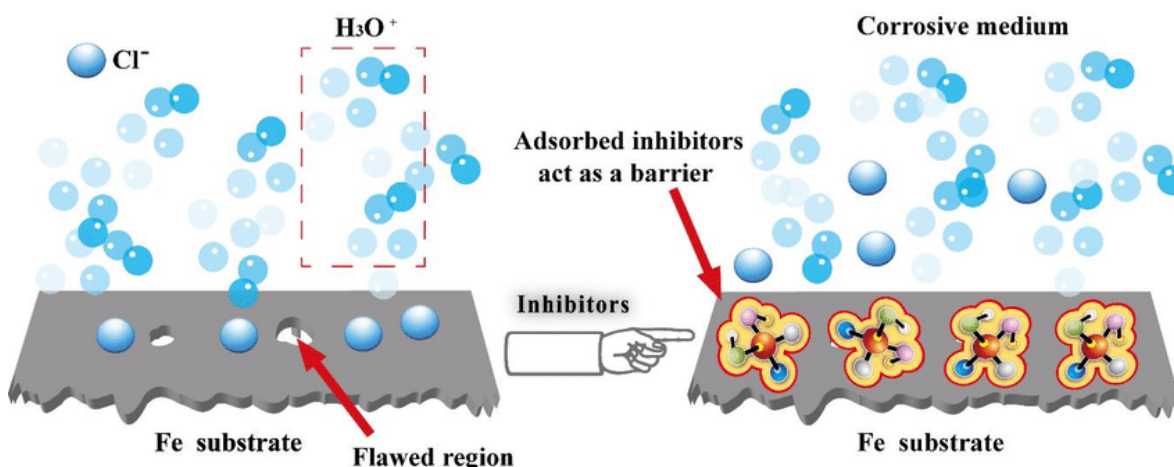
Por otro lado, se ha demostrado que en la protección de superficies metálicas con el paraloid se utilizan los inhibidores de corrosión.



## 1.6.2 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que se incorporan, en bajas concentraciones, al ambiente en que se encuentran las piezas metálicas a proteger (figura 17) [27]. Existen varios tipos de estas sustancias; los más conocidos son:

- **Los inhibidores anódicos:** también llamados pasivadores son sustancias oxidantes, por lo general, inorgánicas, que aumentan el potencial electroquímico del material por proteger, volviéndolo más noble.
- **Los inhibidores catódicos:** Los inhibidores catódicos controlan el pH del medio corrosivo, que impide que las reacciones de reducción ocurran, Estos evitan la reducción ya sea, de iones de hidrógeno en: moléculas de hidrógeno, en medios ácidos, o de oxígeno, en medios alcalinos.



*Figura 17. Efecto de un inhibidor de corrosión sobre una superficie metálica: Sin inhibidor (izquierda), con inhibidor (derecha).*

La protección de metales mediante inhibidores de corrosión constituye un método original cuyas características deseables son:

- Eficacia a baja concentración, entre 0.1 y 1.0 g/L.
- No modificadores de las propiedades físicas del medio al que se incorporan.
- Fácil manipulación.
- No tóxicos.
- Poco onerosos, para justificar su uso sobre otros métodos de protección.

Es importante hacer notar que su uso está restringido a sistemas cerrados o semi-cerrados, ya que, los inhibidores deben integrarse al medio en que se encuentra la pieza metálica a proteger.

En términos generales, los inhibidores de corrosión pueden introducirse en el medio agresivo puntualmente, es decir, en una sola aplicación, o de manera continua, mediante adiciones graduales y controladas. El método de aplicación depende de las características del material a proteger y de las condiciones a que se encuentra sometido. Mientras que la adición puntual se prefiere en sistemas

estáticos donde la temperatura es baja y la fricción de cualquier elemento con la superficie es, prácticamente nula, la adición gradual y su evaluación constante se hace necesaria en sistemas donde el flujo y la temperatura se degradan y afectan la integridad de la película protectora en la superficie metálica. Por otra parte, la estabilidad de la película define, también, la estrategia para mantener en niveles adecuados la concentración del compuesto protector [27]. En muchos textos e informes técnicos, la eficacia con que actúa un inhibidor,  $\epsilon\%$ , se expresa mediante un valor numérico que se define de la siguiente manera.

$$\epsilon\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} 100 \quad \text{ecuación (1)}$$

Según el método de medida elegido, alguno de los cuales se discutirá brevemente en la última parte del trabajo,  $A_0$  representa la pérdida de masa, la cantidad de hidrógeno formado o la intensidad de corriente de corrosión del metal inmerso, durante un cierto tiempo, en la disolución libre de inhibidor y  $A_1$ , la magnitud correspondiente cuando la disolución contiene el inhibidor de corrosión. En principio, la superficie de las muestras debe ser la misma, aunque es posible también normalizar  $A_0$  y  $A_1$  con respecto a alguna otra superficie.

$$\epsilon\% = \frac{\frac{1}{R_{tc \text{ blanco}}} - \frac{1}{R_{ct}}}{\frac{1}{R_{tc \text{ blanco}}}} 100 \quad \text{ecuación (2)}$$

Por ejemplo, la ecuación 2 se utiliza para evaluar la eficacia de inhibición, mediante el método de espectroscopia electroquímica de impedancia, en la cual se sustituyen los valores de las áreas de la ecuación 1, por el inverso de la resistencia a la transferencia de carga del blanco ( $1/R_{tc \text{ blanco}}$ ) y el inverso de la resistencia a la transferencia de carga ( $1/R_{ct}$ ), los cuales sustituyen a  $A_0$  y  $A_1$  respectivamente.

### 1.6.2.1 Tipos de inhibidores de corrosión

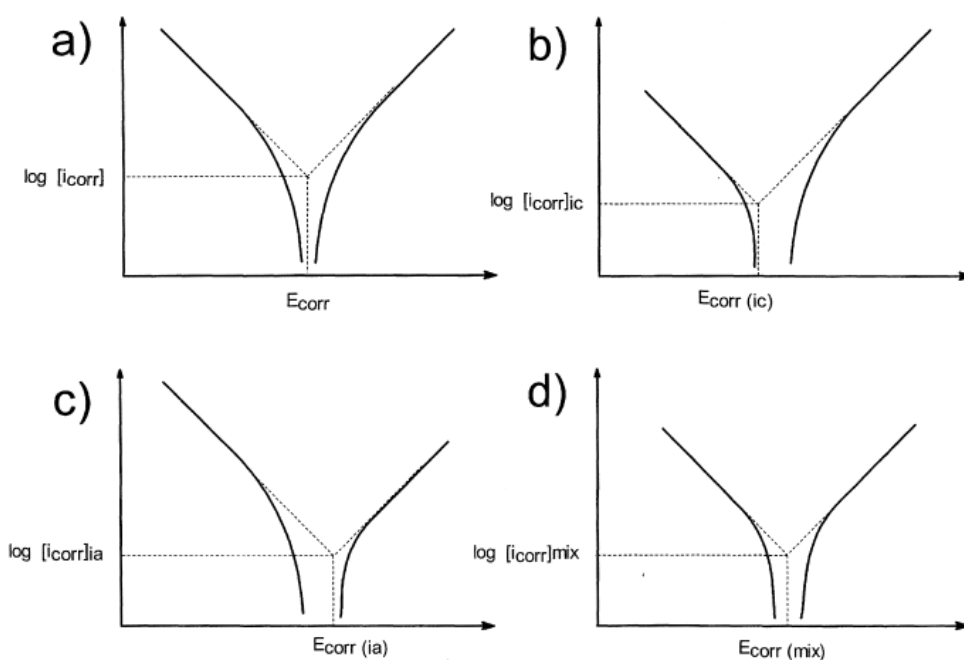
Tomando en cuenta la reacción electroquímica que bloquean, los inhibidores de corrosión se clasifican, por lo general, en anódicos, catódicos y mixtos. Los inhibidores anódicos disminuyen la velocidad de la semi-reacción anódica y los catódicos actúan disminuyendo la velocidad de la semi-reacción catódica. Mientras que ambos actúan sobre semi-reacciones específicas, los inhibidores mixtos actúan sobre ambas semi-reacciones.

#### a) Inhibidores anódicos, catódicos y mixtos

La acción de un inhibidor se puede observar en la variación del potencial de equilibrio del metal a proteger al adicionar el inhibidor al sistema. Así, mientras que un inhibidor anódico causará que el potencial se mueva hacia valores más positivos, uno catódico desplazará el potencial de corrosión hacia valores más negativos.

La observación de la figura 27 revela claramente el origen de estos desplazamientos de potencial y su relación con el efecto de inhibición en la cinética de las semi-reacciones redox relevantes. La comparación de las figuras 27a y 27c muestra cómo la adición de un inhibidor de tipo anódico produce la disminución de la corriente asociada a la disolución del metal y, consecuentemente, el desplazamiento del potencial a valores más positivos ( $E_{\text{corr(ia)}} > E_{\text{corr}}$ , donde  $E_{\text{corr(ia)}}$  Y  $E_{\text{corr}}$  representan los potenciales de corrosión en presencia y en ausencia del inhibidor anódico, respectivamente) [27].

Es importante notar que la disminución en las corrientes de los procesos redox relevantes en las figuras 27b y 27c, produce, como era de esperar, la disminución neta de la corriente de corrosión ( $[i_{\text{corr}}]_{\text{ia}}$ ,  $[i_{\text{corr}}]_{\text{ic}}$ ).



**Figura 27.** Curvas de Tafel para un sistema en: (a) ausencia y presencia: (b) de un inhibidor catódico; (c) un inhibidor anódico; (d) un inhibidor mixto.

Los inhibidores catódicos incluyen a todo aquel compuesto que pueda interferir con la reacción de reducción del proceso de corrosión. Generalmente, actúan evitando la reducción del oxígeno mediante la formación de una película superficial que impide el flujo de  $O_2$  o del producto respectivo de reducción.

En el caso de un inhibidor mixto, es decir, un inhibidor que disminuye la cinética de ambas semi-reacciones redox, el potencial no se desplaza necesariamente, puesto que ambos efectos pueden anularse, el potencial en ausencia y en presencia del inhibidor mixto es, básicamente, igual ( $E_{\text{corr(mix)}} = E_{\text{corr}}$ ), constituyendo el único efecto de la participación de éste, la disminución de la corriente neta de corrosión y, consecuentemente, el incremento substancial en la estabilidad del material.

### 1.6.2.2 Mecanismo de acción

Fischer propuso, en 1972, una descripción detallada de los mecanismos de inhibición de la corrosión y Lorenz y Mansfeld la complementaron, en 1983. Estos últimos sugieren que el mecanismo de inhibición puede corresponder, en general, a un mecanismo de inhibición en la intercara o en la interfase.

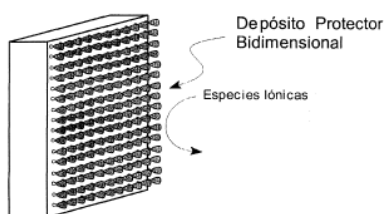
#### a) Inhibición en la intercara

En este mecanismo, el efecto de inhibición es consecuencia de la adsorción del inhibidor en la superficie del metal para formar una estructura bidimensional capaz de retardar las semi-reacciones de corrosión a través de tres mecanismos específicos (véase figura 29a).

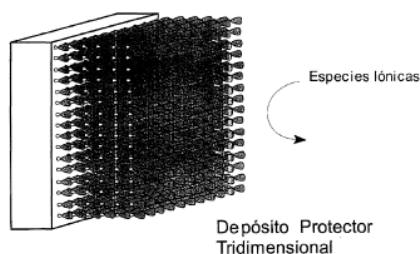
#### b) Bloqueo de la superficie del metal debido a la formación de una mono capa molecular densa, química y mecánicamente estable.

En este caso, el inhibidor se adsorbe electrostáticamente en la superficie del metal y se forma un recubrimiento mono molecular bidimensional que modifica la estructura química de la superficie. Como consecuencia, cambian las propiedades eléctricas de la interfase metal-disolución electrolítica y se bloquea parcialmente la difusión de especies iónicas a través de la interfase. El cambio en las propiedades eléctricas de la interfase se manifiesta como un “salto de potencial de adsorción”,  $\Psi$ .

#### a) Inhibición en la Intercara



#### b) Inhibición en la Interfase



**Figura 29.** Esquema de películas, (a) bidimensionales y (b) tridimensionales, que protegen el sustrato mediante mecanismos de inhibición en la intercara e inhibición en la interfase, respectivamente,

Este mecanismo puede presentarse al emplear ciertos inhibidores catiónicos para proteger metales expuestos a medios acuosos ácidos. La presencia de estos compuestos en la interfase deviene,

entonces, en la inhibición específica de la semi-reacción de reducción de especies cargadas positivamente, por ejemplo, protones [27].

Es interesante señalar, también, que las interacciones no covalentes entre las moléculas del inhibidor juegan un papel fundamental en este tipo de mecanismo. Así, fuerzas intermoleculares no covalentes tales como las interacciones electrostáticas,  $\pi$ - $\pi$ , y las fuerzas de van der Waals, determinan el empaquetamiento eficiente del inhibidor de corrosión en la superficie del metal y, por tanto, su permeabilidad y efectividad inhibitoria.

Sin embargo, el recubrimiento puede presentar propiedades reactivas y su adsorción física en la superficie del metal es seguida de reacciones químicas o electroquímicas.

En este grupo se encuentran los inhibidores que, después de adsorberse superficialmente, participan en reacciones químicas o electroquímicas. Entre estas destacan reacciones de reducción, polimerización o de formación de productos superficiales que disminuyen la velocidad del proceso de corrosión.

### **1.6.3 Inhibidores que siguen el proceso de adsorción**

Muchas moléculas orgánicas son reconocidas como inhibidores de la corrosión de metales y aleaciones. Es bien sabido que su eficacia está estrechamente relacionada con su adsorción. La adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de los metales que se corroen modifica notablemente las propiedades de la interfaz metal/solución, como la doble capa la capacitancia y la cinética del proceso de transferencia de electrones interfacial.

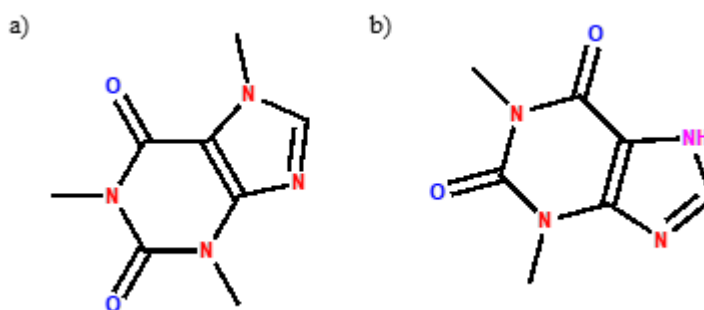
Como consecuencia, la relación entre la adsorción y la inhibición de la corrosión es importante en los estudios de la ciencia de la superficie. Además, nuevos inhibidores de la corrosión para la protección de los metales y aleaciones en diferentes medios están siendo continuamente buscadas debido a su importancia y versatilidad. También facilitan la protección de piezas de metal que tienen formas complejas con difícil acceso directo a toda la superficie. Aunque un gran número de corrosión efectiva se ha informado de la existencia de inhibidores, hay un renovado interés en el campo de los compuestos orgánicos verdes debido a la creciente demanda para las tecnologías respetuosas con el medio ambiente.

Los compuestos orgánicos naturales o incluso los extractos de plantas crudos que se adscriben espontáneamente a las superficies metálicas pueden reducir la velocidad de corrosión influyendo en las reacciones anódicas y/o catódicas a través del bloqueo de la superficie y los efectos termodinámicos. En general, cuanto más fuerte sea la afinidad entre el material metálico y la molécula orgánica, cuanto mayor sea la superficie activa cubierta por la molécula protectora formado por el inhibidor. Las interacciones entre los metales e inhibidores pueden ocurrir por la adsorción química y/o física del compuesto orgánico de la superficie metálica. El primero se facilita por la presencia del receptor de electrones en las órbitas de los metales que participan en la

formación que se enlaza con inhibidores donantes de electrones, mientras que este último depende fuertemente del peso molecular y de la química la estructura de la molécula. El rendimiento de los inhibidores orgánicos de corrosión está, por lo tanto, a menudo relacionado con la presencia de  $\pi$  electrones y hetero-átomos como el azufre, el oxígeno y el nitrógeno en la molécula.

Actualmente, los compuestos orgánicos se saben que actúan eficientemente en la disminución de la velocidad de corrosión del cobre, también se ha revisado el uso de productos naturales como inhibidores de corrosión de los metales. La lista de compuestos incluye los siguientes grupos de moléculas: azoles, aminas, aminoácidos, derivados del trifenilmetano, tioles y fosfatos. [28]

En este contexto, los derivados de las xantinas especialmente los alcaloides como la teofilina, la teobromina y la cafeína se ha convertido en un tema de interés en materia de protección de tuberías de transporte de hidrocarburos



**Figura 30.** Estructura química de los derivados de Xantinas; a) cafeína, b) teofilina

La cafeína (1,3,7-trimetilxantina) en particular es una molécula orgánica que muestra varias de las características deseables de un buen inhibidor orgánico de corrosión, pues tiene características  $\pi$ -electrones, hetero-átomos de oxígeno y nitrógeno, y funciones polares que son centros de reacción típicos para la adsorción. La cafeína (Figura 30a) es una molécula natural y es una sustancia no tóxica y respetuosa con el medio ambiente que se encuentra en varios alimentos como el café, el té, la cola, el cacao y el chocolate, así como en las formulaciones de medicamentos para la regulación del apetito y para el tratamiento de enfermedades similares a la gripe.

El uso de la cafeína como inhibidor de la corrosión se ha evaluado para una serie de metales y aleaciones. Por ejemplo, se estudió la tendencia a la corrosión de una aleación de Al en 1.0 mol L<sup>-1</sup> HCl en presencia de sulfato de quinina, piperazina, cafeína y barbitona como inhibidores.

Por ejemplo, la corrosión de bajo y medio carbono en acero al carbono disminuyeron considerablemente en presencia de 150 ppm de cafeína a 15 °C y 250 ppm de cafeína a 25 °C en 1.0N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [29].

## **1.7 Métodos de evaluación de inhibidores de corrosión**

Los métodos de estudio de inhibidores de corrosión son numerosos y diversos. En general, pueden clasificarse de acuerdo a la metodología de prueba, a la combinación de las características específicas del material y el medio utilizado como agente corrosivo.

En la actualidad, para hacer un monitoreo constante de la evaluación de un inhibidor, recubrimiento o la combinación de ambos se emplean el uso de técnicas electroquímicas.

### **1.7.1 Pruebas electroquímicas**

Las pruebas electroquímicas permiten, en algunos casos, evaluar el tipo de mecanismo de inhibición de la corrosión a través del análisis de los parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones de transferencia de carga que conforman el proceso de degradación corrosiva. Por lo general, las pruebas electroquímicas se llevan a cabo en medio acuoso y, por esta razón, el estudio electroquímico de procesos corrosivos de piezas metálicas en contacto con gases corrosivos se utiliza muy poco.

La medición electroquímica más simple consiste en la evaluación del potencial de corrosión, o potencial a circuito abierto, de una pieza metálica, respecto al potencial de un electrodo de referencia dado (este valor estacionario de potencial corresponde a una situación en la cual, aunque la corriente neta es igual a cero, existe un proceso de descomposición corrosiva del material). El desplazamiento de este potencial como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión, puede ayudar a determinar el mecanismo de acción del inhibidor de corrosión. Como se discutió anteriormente, el desplazamiento hacia potenciales más negativos, del potencial de corrosión en presencia de un inhibidor, puede indicar que éste, se deposita selectivamente en los sitios donde se lleva a cabo la reacción catódica, lo que hace posible clasificar al inhibidor en cuestión, como de tipo catódico. De modo similar, el desplazamiento hacia potenciales más positivos (desplazamiento anódico o ennoblecimiento del material) del potencial de una pieza metálica en equilibrio con una disolución como consecuencia de la presencia de un inhibidor de corrosión, sugiere un proceso de pasivación anódica.

#### **1.7.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo

y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

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

$$E = IR \quad \text{ecuación (4)}$$

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

$$E = IZ \quad \text{ecuación (5)}$$

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

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

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{E} \quad \text{ecuación (6)}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) [30].

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, por ejemplo, se puede utilizar con éxito para la evaluación de inhibidores en soluciones ácidas. Se basa en aplicar a la pieza metálica bajo estudio una señal de potencial variable (forma sinusoidal en un rango de frecuencias) de baja amplitud alrededor del potencial de equilibrio y detectar la respuesta de corriente alterna. La evaluación de la impedancia de la interfase de interés a distintas frecuencias permite construir diagramas susceptibles de ajustarse a circuitos eléctricos equivalentes, de donde es posible obtener información sobre los parámetros que describen, no sólo la estructura de la interfase metal-disolución sino la transferencia de carga de las reacciones redox relevantes. Además, se puede obtener el valor de  $R_p$  a partir del análisis del espectro de impedancia complejo y, siguiendo la misma metodología que en el caso de anterior, es posible obtener la velocidad de corrosión. No obstante, la interpretación de los resultados de experimentos de impedancia electroquímica requiere,



por lo general, de especialistas por lo que esta técnica no es muy utilizada para estudios de rutina [30].

### 1.7.1.3 Presentación de datos.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

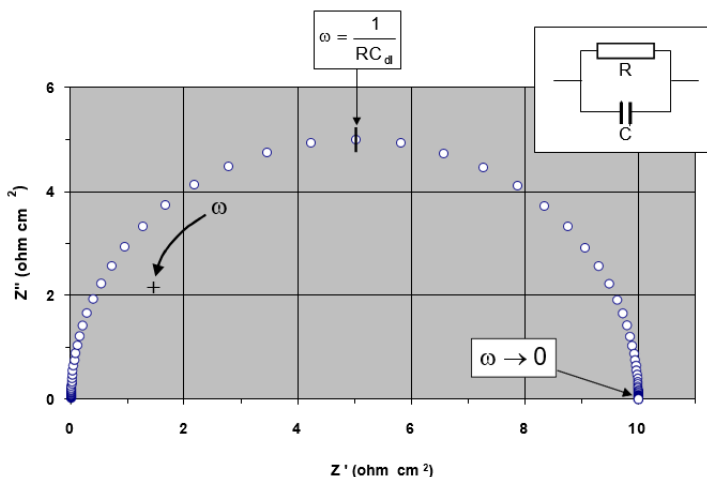
- Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\phi$ ).
- Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\phi$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

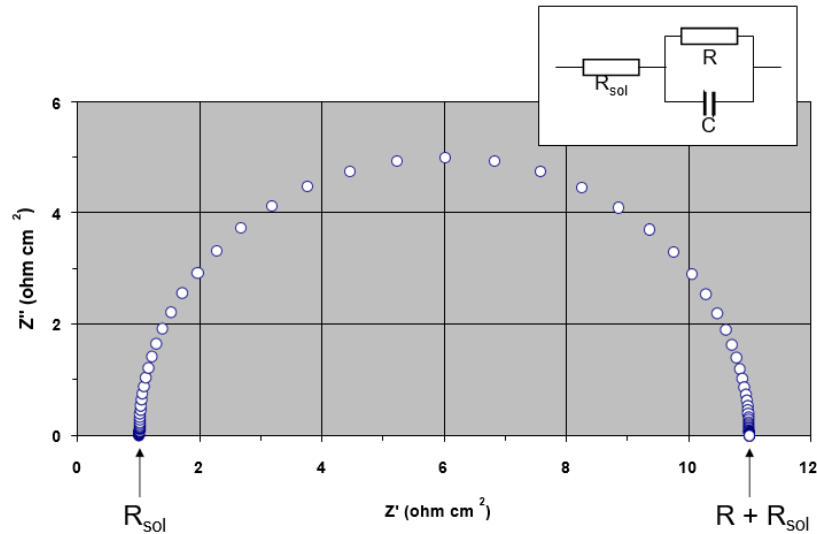
#### a) Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$ . La Figura 32, muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de la Figura 32 corresponde a la analogía más simple de una reacción Faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial  $C_{dl}$ .



**Figura 32.** Componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R$ ) – capacitancia ( $C$ ) a diferentes frecuencias ( $R=10 \text{ ohm}$ ,  $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$ ,  $f$  máxima =  $105 \text{ Hz}$ ,  $f$  mínima =  $10^{-2} \text{ Hz}$ ). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia ( $\omega$ ).

El siguiente paso que permite obtener un símil de una reacción electroquímica y que complica el análisis es, agregar una resistencia en serie al circuito paralelo RC, misma que puede representar la resistencia de la solución,  $R_{sol}$  (Figura 33). Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo, a valores mayores en el eje de la impedancia real ( $Z'$ ) del gráfico.



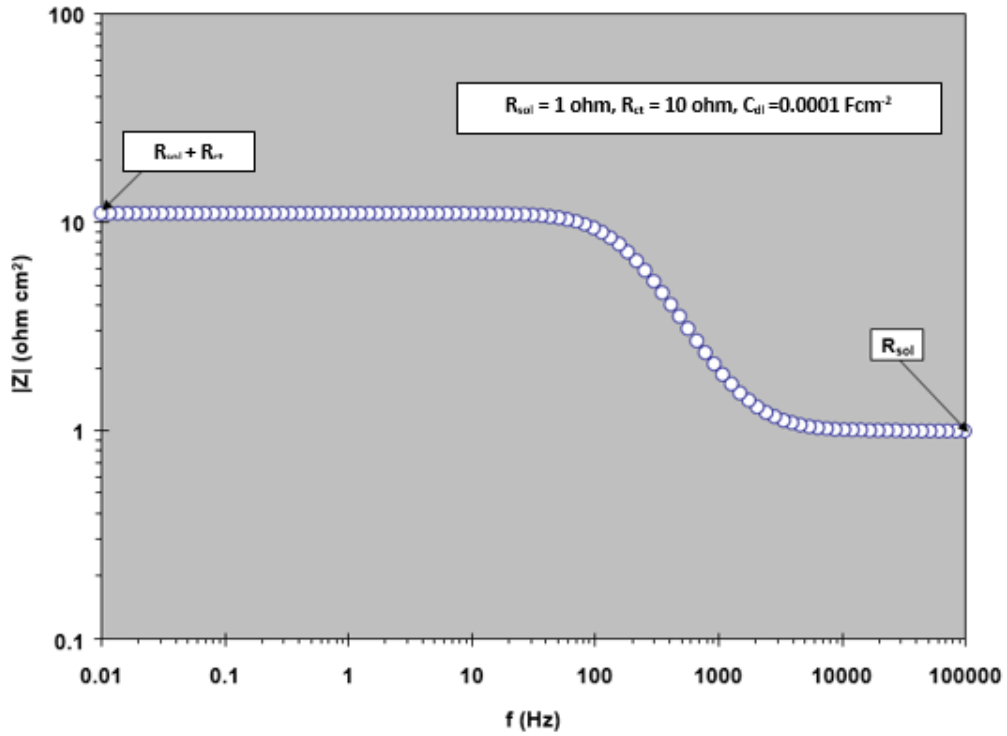
**Figura 33.** Componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R$ ) – capacitancia ( $C$ ), que considera la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), a diferentes frecuencias ( $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$ ,  $R=10 \text{ ohm}$ ,  $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$ ,  $f \text{ máxima} = 105 \text{ Hz}$ ,  $f \text{ mínima} = 10^{-2} \text{ Hz}$ ). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

## b) Gráficos de Bode.

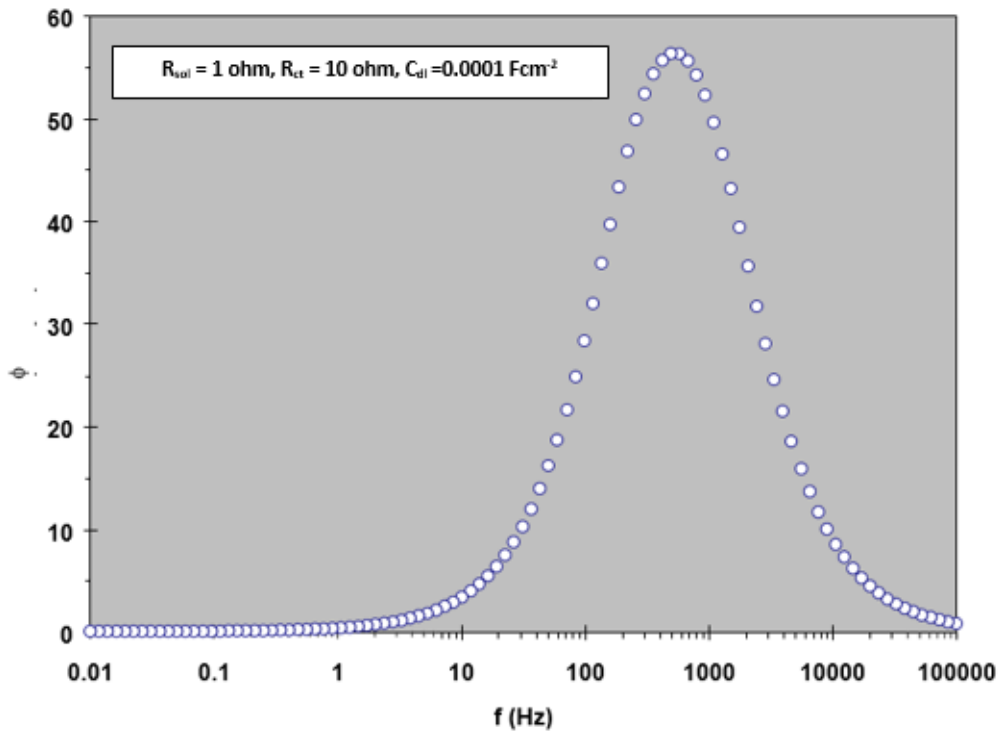
Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Las Figuras 36 y 37, corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la Figura 33.



**Figura 36.** Gráfico de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (Figura 33).



**Figura 37.** Gráfico de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (Figuras 33 y 36).

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- a) Gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ) de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario [30].

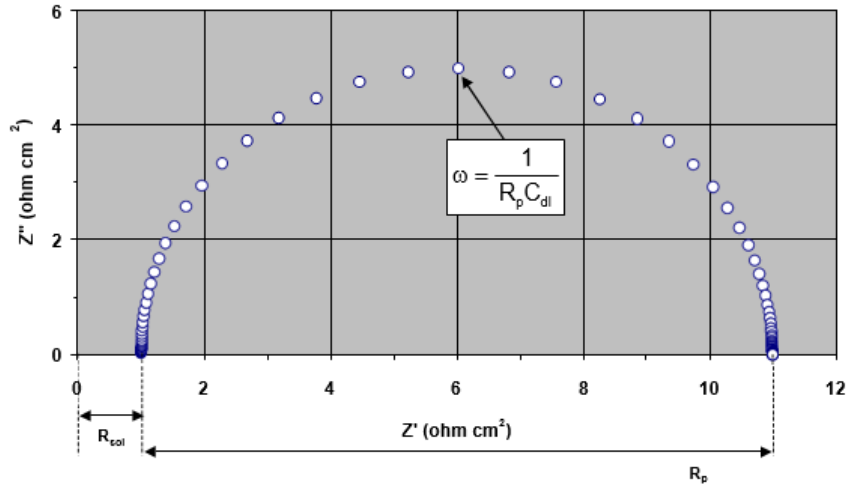
Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

#### **1.7.1.4 Análisis grafico**

La exposición que describe los componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia (mostrada en la Figura 33) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{\text{sol}}$ ), como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ . La suma de la “resistencia a la polarización” ( $R_p$ ) y  $R_{\text{sol}}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa)  $C_{\text{dl}}$ , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . Este tipo de análisis se muestra en la Figura 42.



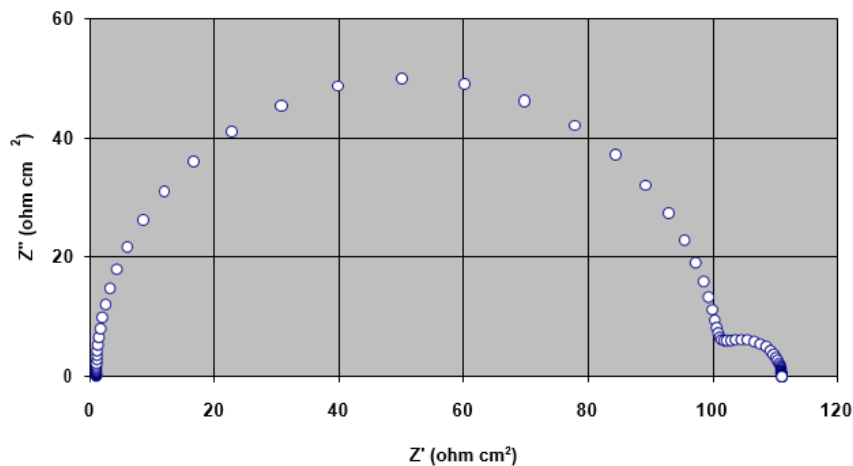
**Figura 42.** Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.  $R_{sol} = 1 \text{ ohm}$ ,  $R_p = 10 \text{ ohm}$ ,  $C_{dl} = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$ .

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de  $R_p$  del valor de  $R_{sol}$  [30].

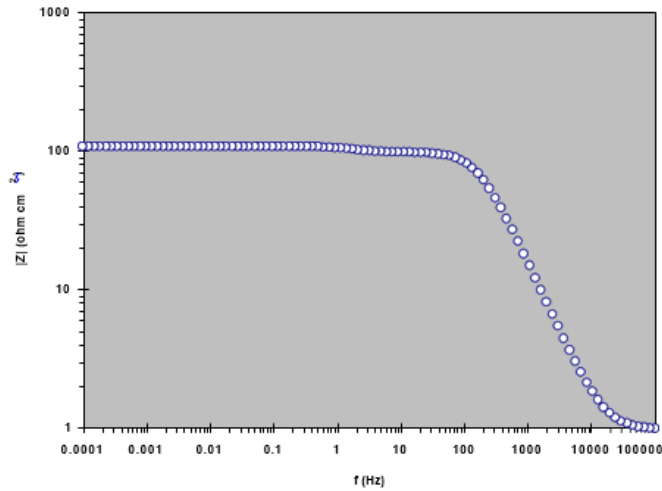
**a) Mediante circuitos eléctricos equivalentes.**

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como se mencionó con anterioridad, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica.

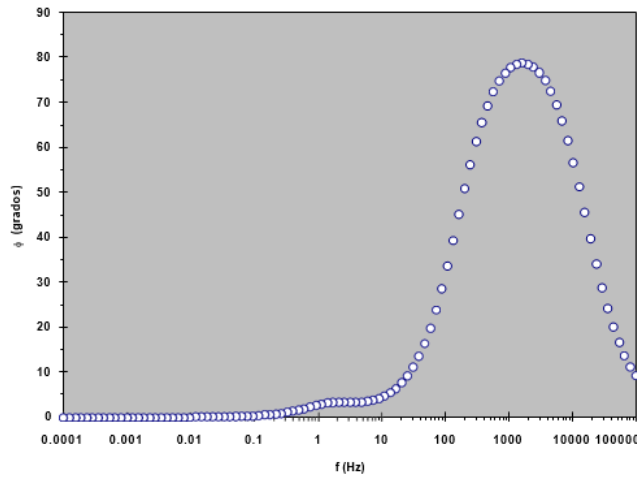
Por ejemplo, las figuras 43 a 45 muestran, en diferentes representaciones, los resultados obtenidos en un ensayo de EIS en donde aparecen dos semicírculos en el espectro de Nyquist



**Figura 43.** Espectro de EIS (representación de Nyquist) que muestra la presencia de dos semicírculos



**Figura 44.** Espectro de EIS (representación de Bode,  $|Z|$  vs  $f$ ) correspondiente a los datos de la figura 43.



**Figura 45.** Espectro de EIS (representación de Bode,  $\phi$  vs  $f$ ) correspondiente a los datos de la figura 43 y 44.

## 1.8 Caracterización mediante la radiación de infrarrojo (IR)

La radiación electromagnética es una forma de energía que se propaga como ondas y puede ser subdividida en regiones de longitudes de onda características. Asimismo, puede ser considerada también como un flujo de partículas denominadas fotones (cuanto). Cada fotón contiene determinada energía cuya magnitud es proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda. La longitud de onda ( $\lambda$ ) es generalmente especificada en nanómetros, nm (10<sup>-9</sup> metros) y en algunos casos en micrómetros,  $\mu\text{m}$  (10<sup>-6</sup> metros). En caso del infrarrojo la radiación electromagnética puede ser también descrita en términos de número de onda y expresada en  $\text{cm}^{-1}$ .

Las intensidades de banda se expresan ya sea como transmitancia (T) o como absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo, de base 10, del recíproco de la transmitancia.<sup>7</sup> Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región

infrarroja en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR).

Los rangos de longitud de onda de energía electromagnética de interés para el infrarrojo se describen en Tabla 3.

*Tabla 3. Rangos de longitud de onda de espectrofotometría infrarrojo.*

<b>Infrarrojo cercano (NIR)</b>	780nm - 2500nm (12800 $\text{cm}^{-1}$ - 4000 $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Infrarrojo medio (MIR)</b>	2.5 $\mu\text{m}$ - 25 $\mu\text{m}$ (4000 $\text{cm}^{-1}$ - 400 $\text{cm}^{-1}$ )
<b>Infrarrojo lejano</b>	25 $\mu\text{m}$ - 400 $\mu\text{m}$ (400 $\text{cm}^{-1}$ - 25 $\text{cm}^{-1}$ )

La espectrofotometría infrarroja es un método de medida de la absorción de la radiación en un rango de longitudes de onda, cuando ésta pasa a través de una capa delgada de sustancia. La espectrofotometría de infrarrojo es un ensayo de identificación por excelencia siendo capaz de distinguir sustancias con diferencias estructurales [27].

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones (espectros moleculares electrónicos), vibraciones moleculares (espectros moleculares de vibración) y rotaciones moleculares (espectros moleculares de rotación). La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro de infrarrojo de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional.

De las tres regiones de infrarrojo (cercano, medio y lejano), la región comprendida entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  es la más empleada para fines de identificación. Sin embargo, en algunos casos es utilizado con fines cuantitativos. El espectro de infrarrojo (IR) es único para cualquier compuesto químico con excepción de los isómeros ópticos que tienen espectros idénticos. En algunas ocasiones, el polimorfismo puede ser responsable de diferencias en el espectro IR de un compuesto en estado sólido. Debido al gran número de valores máximos en un espectro de absorción IR, a veces es posible medir cuantitativamente los componentes individuales de una mezcla con una composición cualitativa conocida sin separación previa.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares:

- Una vibración de alargamiento representa un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace de tal modo que la distancia interatómica aumenta o disminuye.

- La vibración de flexión puede consistir en un cambio en los ángulos de enlaces con un átomo común, o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al restante de la molécula sin que se tenga el movimiento de los átomos en el grupo con respecto al otro.

Las vibraciones que se observan en el infrarrojo son solo las que dan por resultado un cambio rítmico del momento bipolar de la molécula.

No existen reglas para la interpretación de un espectro infrarrojo, sin embargo, los siguientes requisitos se deben cumplir antes de intentar la interpretación de un espectro.

1. El espectro debe estar resuelto adecuadamente y tener una intensidad apropiada.
2. El espectro debe corresponder a un compuesto razonablemente puro.
3. El espectrofotómetro debe calibrarse de modo que las bandas se observan a las frecuencias o longitudes de onda adecuadas.
4. La calibración apropiada puede realizarse mediante estándares.
5. Debe especificarse el método de manejo de la muestra.
6. Cuando se usa un solvente, debe indicarse el solvente, la concentración y el espesor de la celda.

Otro grupo de técnicas, permiten, por otro lado, el análisis de la superficie in-situ, es decir, en condiciones en las que el sustrato se encuentra directamente en contacto con el medio de reacción. Esta característica hace posible el estudio de la evolución del fenómeno de degradación superficial en tiempo real; lo cual, además, permite estudiar la corrosión de piezas sometidas a diferentes condiciones de polarización eléctrica. En este grupo se encuentran técnicas como la elipsometría, la espectroscopía de IR y las espectroscopías Raman y SERS. Por todo ello, hay que señalar que no existe una técnica absoluta de análisis superficial que permita conocer de forma completa las características físicas y químicas de un producto de corrosión y/o el mecanismo de acción de un inhibidor dado.

Algunas técnicas espectroscópicas de análisis superficial permiten conocer la morfología de la superficie del sustrato, otras, los mecanismos de adsorción de algunos inhibidores de corrosión, unas más, elucidan la naturaleza de películas aislantes formadas en la superficie de los metales a proteger y otras, permiten conocer el espesor de las mismas.



The page features a decorative graphic on the left side consisting of several curved lines. At the top, there are two thin gold lines and one thin blue line. Below these, there are several thicker lines: a gold line, a blue line, a black line, and a dotted blue line. The lines curve from the left edge towards the right, creating a sense of movement and depth.

**CAPÍTULO II:**

**Desarrollo  
experimental**

## 2. Metodología experimental

El desarrollo experimental que se siguió se detalla a continuación:

### a) Preparación de la superficie metálica

Se cortaron muestras de un hierro gris colado con la composición química mostrada en la tabla 4. Posteriormente, se realizó una preparación superficial que consistió en realizar un desengrasado con alcohol etílico utilizando un ultrasonido por 15 minutos y se realizó un desbaste fino hasta lija con grano 1200.

**Tabla 4.** Composición química del hierro gris obtenido mediante

Elemento	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	V	Pb	Nb
%	3.621	2.602	0.4986	0.0163	0.0322	0.0938	0.0379	0.2328	0.0367	0.0100	0.0031	0.73

### b) Preparación de las soluciones

Se preparó una disolución acuosa de NaCl al 3% en peso (electrolito); mediante el cual se adicionaron diferentes concentraciones (20, 50 y 100 ppm) al medio corrosivo de NaCl. Para la solución de los compuestos orgánicos propuestos se partió de 0.01M de cafeína (Aldrich) y teofilina (Aldrich) disueltos en acetona.

### c) Preparación y aplicación del recubrimiento sin y con inhibidor

Por otro lado, para las placas de hierro gris con recubrimientos se utilizó una disolución de 5.022 gramos de paraloid B72 en 100 mililitros de acetona. Primeramente, se aplicó las diferentes concentraciones de inhibidor de cafeína o teofilina (20, 50, 100 y 200 mg/m<sup>2</sup>) y posteriormente se adiciono un volumen de 0.6 ml que fueron aplicados a cada placa metálica de un área total de 7.8 cm<sup>2</sup> de acuerdo al procedimiento empleado en restauración. Se dejaron secar por 24 horas y se determinaron los espesores que tenían las superficies metálicas para el paraloid B72 fue de 16.8 μm y con los inhibidores: 20 mg/m<sup>2</sup> (39.7 μm), 50 mg/m<sup>2</sup> (31.9 μm), 100 mg/m<sup>2</sup> (33.3 μm) y 200 mg/m<sup>2</sup> (48 μm).

### d) Evaluación electroquímica

Se utilizó una celda típica de tres electrodos; como electrodo de referencia se utilizó plata/ cloruro de plata saturado, como electrodo de trabajo una muestra de hierro gris y un contraelectrodo de grafito. La secuencia de pruebas que se realizaron en un equipo Gill AC son: a) medición de potencial a circuito abierto (OCP) durante 1800 segundos, (b) espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con una amplitud de la señal de ±10 mV y un intervalo de frecuencias desde 10 kHz hasta 10 mHz.

### e) Caracterización superficial mediante SEM-EDS

Finalmente, para la caracterización superficial del hierro gris con los inhibidores se realizó inmersión continua en unas soluciones de concentración de 50 y 100 ppm durante 24 h. Después del

experimento, el hierro se lavó con agua destilada y se secó, y luego la superficie se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio Carl-Zeiss SUPRA 55 VP a 10 kV, junto con un detector de electrones secundario 300 X.



**CAPÍTULO III:**

**Resultados**

## Resultados

### 3. Efecto de la inhibición de corrosión con xantinas en la protección de hierro gris con paraloid B72 en medio salino.

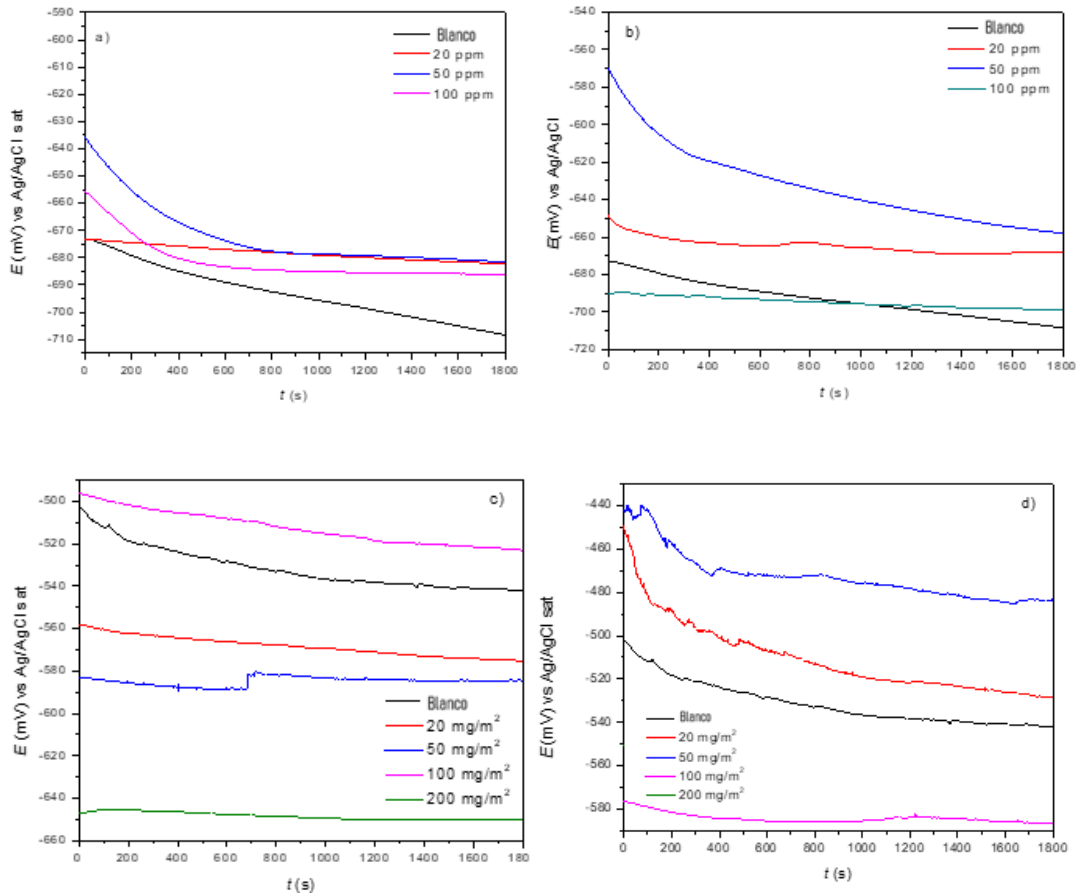
A continuación, se llevó a cabo un análisis de los resultados que se obtuvieron mediante la evaluación de las muestras que se prepararon y las técnicas con los parámetros que se especificaron de acuerdo al desarrollo experimental, anteriormente mencionado.

#### 3.1 Potencial a circuito abierto (OCP)

Los potenciales de circuito abierto son medidos buscando el tiempo en el cual se alcanza el estado estacionario (Figura 47). En las figuras 47a y 47b, en medio acuoso, se observa que el potencial se hace más noble en la disolución de cloruro de sodio al 3% inhibidas en comparación con la que no tiene inhibidor, lo cual se atribuye a la formación de una película protectora por las moléculas del inhibidor adsorbidas en la superficie del electrodo.

En la figura 47c se puede observar claramente que el comportamiento es casi rectilíneo a las diferentes concentraciones de teofilina con el recubrimiento. Las curvas en función de la concentración de teofilina tienden en su mayoría hacia valores más negativos conforme se aumenta la concentración de inhibidor de corrosión, lo cual indica que la teofilina actúa principalmente como un inhibidor de corrosión de tipo catódico [31].

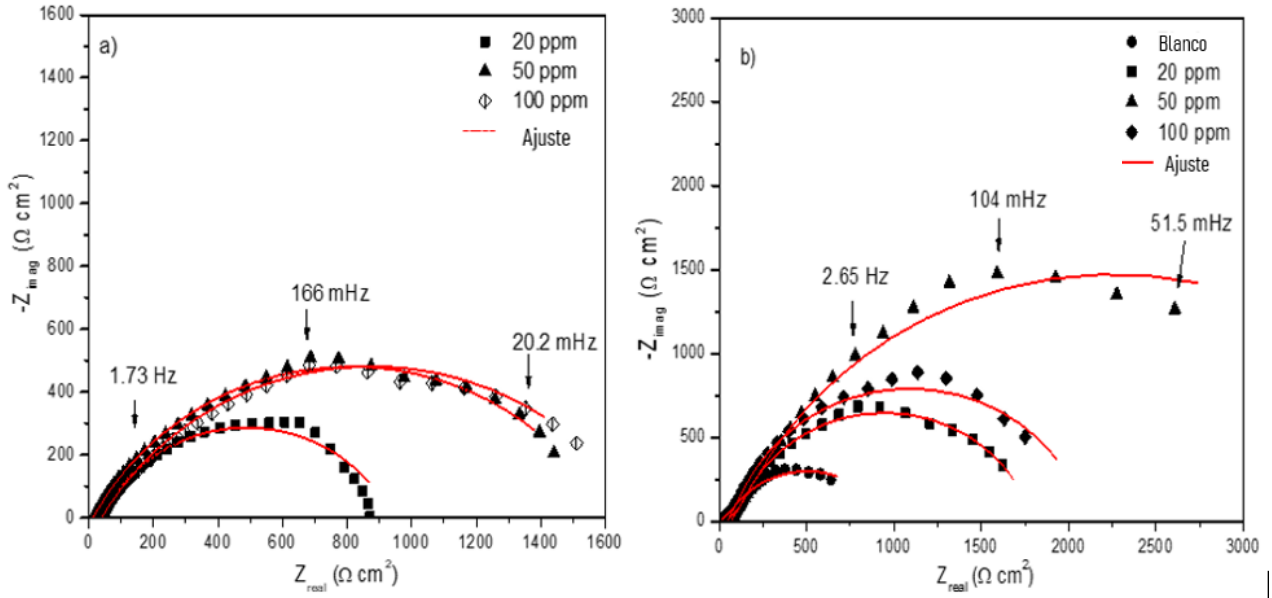
En la figura 47d de potencial a circuito abierto de la cafeína en conjunto con el paraloid B72, los valores del potencial se desplazan en una dirección más noble en las concentraciones de 20 mg/m<sup>2</sup> y 50 mg/m<sup>2</sup>. Pero en ambos casos se alcanzó el estado estacionario a los 1800 segundos [32].



**Figura 47.** Potencial a circuito abierto (OCP) del hierro gris en función de a) teofilina, b) cafeína, c) teofilina con Paraloid B72 y d) cafeína con Paraloid B72 inmerso en 3% NaCl

### 3.2 Evaluación del hierro gris en presencia de diferentes concentraciones de cafeína y/o teofilina

En la figura 48a, se muestra el diagrama de Nyquist del hierro gris inmerso en la solución corrosiva de cloruro de sodio a las diferentes concentraciones de teofilina, siendo mejor a 100 ppm ( $Z_{real} \sim 1600 \Omega \text{ cm}^2$ ). Sin embargo, para ambos inhibidores se observó que los semicírculos están alargados y por lo tanto se propusieron dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y otra a la película del inhibidor [33]. De manera similar, se muestra un aumento en el diagrama de la Figura 48b. Se observó que el valor de  $Z_{real}$  se incrementó cuando la concentración alcanza 50 ppm, atribuyéndose a que el material para esta concentración está protegido de manera eficiente; a 100 ppm disminuye mínimamente el valor de  $Z_{real}$  lo cual indica que el hierro gris es más susceptible a corroerse



**Figura 48.** Diagrama de Nyquist de las diferentes concentraciones de a) teofilina y b) cafeína en hierro gris inmerso en 3% NaCl

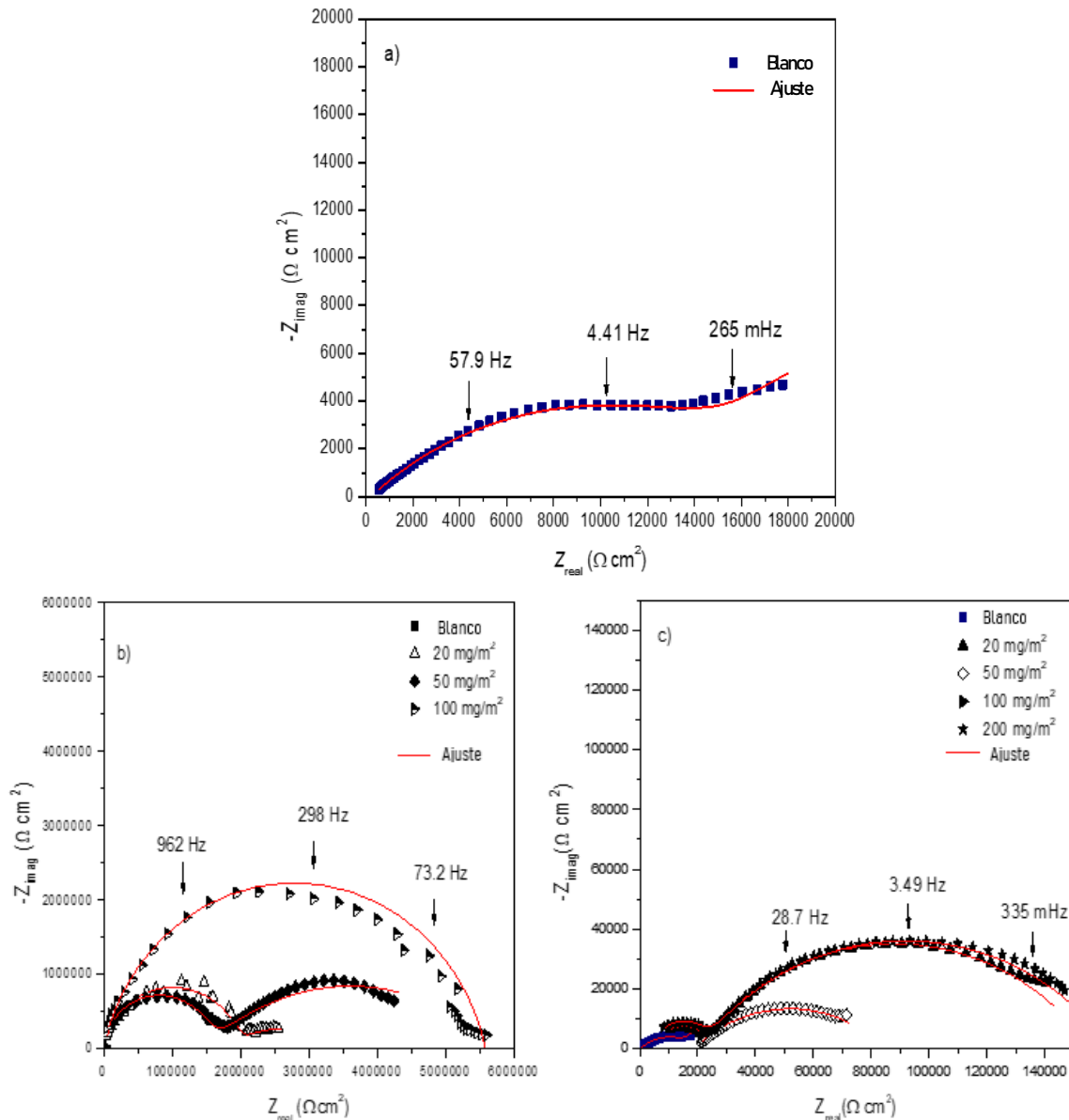
### 3.3 Evaluación del hierro en presencia de diferentes concentraciones de teofilina y cafeína con paraloid B72

El hierro gris con el paraloid B72 y sin inhibidor se muestra en la figura 49, observando que el semicírculo no está completo como resultado de la presencia de dos constantes de tiempo.

Por otro lado, los diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de teofilina y cafeína con paraloid B72 como recubrimiento se muestran en la figura 49b y 49c, respectivamente. En ambos compuestos orgánicos se puede observar un notable incremento en el diámetro del semicírculo conforme se aumentó la concentración del inhibidor de corrosión en combinación con paraloid B72 como recubrimiento. En la figura 49b, a las diferentes concentraciones del recubrimiento con Teofilina como inhibidor también se observan dos constantes de tiempo atribuidas a la resistencia a la transferencia de carga y otro a la presencia de la resistencia de la película del inhibidor junto con el recubrimiento [34]. Además, en la concentración de 100 mg/m<sup>2</sup> se observó la desaparición de la resistencia de la película, con el aumento del diámetro del semicírculo, lo que se atribuye a un incremento en la habilidad inhibidora de la Teofilina [35]. Es decir, indica que la superficie del electrodo de hierro gris está mejor protegida al tener una mayor concentración de inhibidor.

Por otro lado, en la figura 4c cuando se evaluó a la cafeína con paraloid B72 en la superficie del hierro gris, se observó un aumento en el diámetro del semicírculo para 100 y 200 mg/m<sup>2</sup>, siendo estas las mejores concentraciones para proteger la superficie metálica. Cabe mencionar que para las demás concentraciones (20 y 50 mg/m<sup>2</sup>) el sistema está controlado por la transferencia de carga como resultado de una constante de tiempo [36].

Se puede concluir que la respuesta de los espectros de impedancia del hierro gris cambi6 significativamente despu6s de la adici6n de la cafe6na o teofilina con paraloid B72. Finalmente, 200 mg/m<sup>2</sup> de cafe6na es la mejor concentraci6n para proteger la superficie del hierro gris. Estructuralmente, la 6nica diferencia entre estos compuestos org6nicos es que la teofilina carece del grupo -CH<sub>3</sub> (grupo activante d6bil) y que s6 influy6 en la protecci6n del hierro gris con el paraloid B72 como recubrimiento. Mientras que en el caso de la teofilina la mejor protecci6n se obtiene con 100 mg/m<sup>2</sup> ( $Z_{real} \sim 5.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) en la Figura 49b.

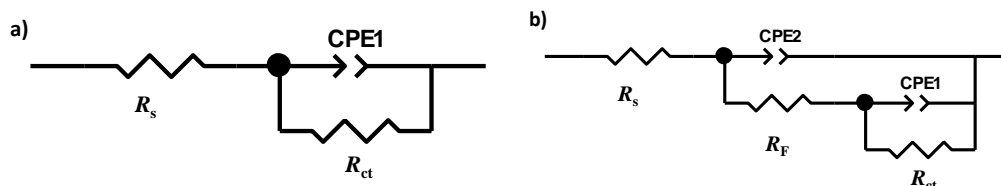


**Figura 49.** Diagrama de Nyquist a) sin recubrimiento y en funci6n de la concentraci6n de b) teofilina y c) cafe6na con Paraloid B72 del hierro gris inmerso en 3% NaCl



Los diagramas de Nyquist de los dos inhibidores orgánicos evaluados en medio salino fueron simulados con los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 50a y 50b, observando que en todos los casos se describe un buen ajuste utilizando estos circuitos.

Los sistemas electroquímicos muestran una combinación paralela de resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) y elemento de fase constante relacionado con la capacidad de la doble capa ( $CPE_1$ ) y otra combinación paralela de la resistencia de película ( $R_F$ ) con su elemento de fase constante relacionado con la capacitancia de película ( $CPE_2$ ), ambos en serie con la resistencia de la solución ( $R_s$ ).



**Figura 50.** Circuito eléctrico equivalente usado para los datos de impedancia del hierro gris sin y con recubrimiento e inhibidores.

El valor de la impedancia se pudo obtener con la ecuación siguiente [37]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{ecuación (7)}$$

En donde  $Y_0$  representa el valor de Elemento de fase constante ( $CPE_1$ ),  $j$  es la raíz imaginaria,  $\omega$  muestra la frecuencia angular, y  $n$  representa el parámetro de desviación. Sin embargo, el rango de valores que  $n$  puede tener es de -1 a 1. Si  $n = -1$ , CPE es un inductor, mientras que, si  $n$  es igual 0, CPE representa un resistor puro; cuando  $n$  es igual a 0.5 representa un fenómeno difusivo (impedancia de Warburg), y  $n$  igual a 1 indica que CPE es un capacitor puro [38].

De la ecuación 7 es posible calcular la capacitancia de la doble capa  $C_{dl}$  como se muestra a continuación [39]:

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \cdot [(1/R_s) + (1/R_{tc})]^{(n-1)/n} \quad \text{ecuación (8)}$$

Por otro lado, la capacitancia de la película ( $C_F$ ) fue calculada con la siguiente ecuación [40]:

$$C_F = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad \text{ecuación (9)}$$

El valor de la eficiencia de inhibición ( $EI$ ) puede ser obtenido mediante la ecuación 5 [41]:

$$EI = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} \times 100 \quad \text{ecuación (10)}$$

Donde  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga.

Una vez realizados los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes, en la tabla 5 se muestran los resultados para las diferentes concentraciones de la cafeína y teofilina en hierro gris. Se observa que la capacitancia de la doble capa electroquímica 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 [42].

**Tabla 5.** Parámetros electroquímicos mediante EIS a diferentes concentraciones para el hierro gris desnudo en 3% NaCl

<i>Inhibidor</i>	<i>C</i> (ppm)	<i>R<sub>s</sub></i> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>n</i>	<i>C<sub>dl</sub></i> (μF/cm <sup>2</sup> )	<i>R<sub>tc</sub></i> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>R<sub>F</sub></i> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>R<sub>total</sub></i> (Ω cm <sup>2</sup> )	<i>IE</i> (%)
<b>Blanco</b>	0	10.62	0.81	4291.6	729.1	75.85		-
<b>Cafeína</b>	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
<b>Teofilina</b>	20	38.9	0.8	885.4	901	-	-	19.1
	50	13.9	0.7	1489.6	1596	-	-	54.3
	100	40.1	0.7	1861.3	1672	-	-	56.4

En la Tabla 6 se muestran los parámetros electroquímicos de los inhibidores con Paraloid B72 e indican que las resistencias de transferencia de carga,  $R_{tc}$ , aumentan con la concentración de la cafeína o teofilina con el recubrimiento, asociado a que disminuye el proceso de corrosión de ambos sistemas.

Por otro lado, la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) y la capacitancia de película ( $C_F$ ), se pueden asociar a que si el inhibidor no funciona adecuadamente en el proceso de inmersión se llevará a cabo la penetración de la solución [43]. Los valores de estos parámetros exhibidos muestran una tendencia a disminuir, indicando que el efecto de la solución hacia el hierro gris fue prevenido efectivamente por los inhibidores junto con el paraloid, debido a la adsorción de la película de inhibidor.

Sin embargo, los valores de eficiencia de inhibición obtenidos muestran que la cafeína en cualquier concentración es mayor a la teofilina. Por otro lado, se puede notar que no existe diferencia significativa en la eficiencia de inhibición de la teofilina con el incremento de la concentración.

De acuerdo a los resultados, se demuestra que las concentraciones más adecuadas para emplear en este sistema con paraloid en el hierro gris serían 50 mg/m<sup>2</sup> para teofilina y 200 mg/m<sup>2</sup> para la cafeína.

**Tabla 6.** Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de teofilina y cafeína con Paraloid B72 del hierro gris inmerso en 3% NaCl

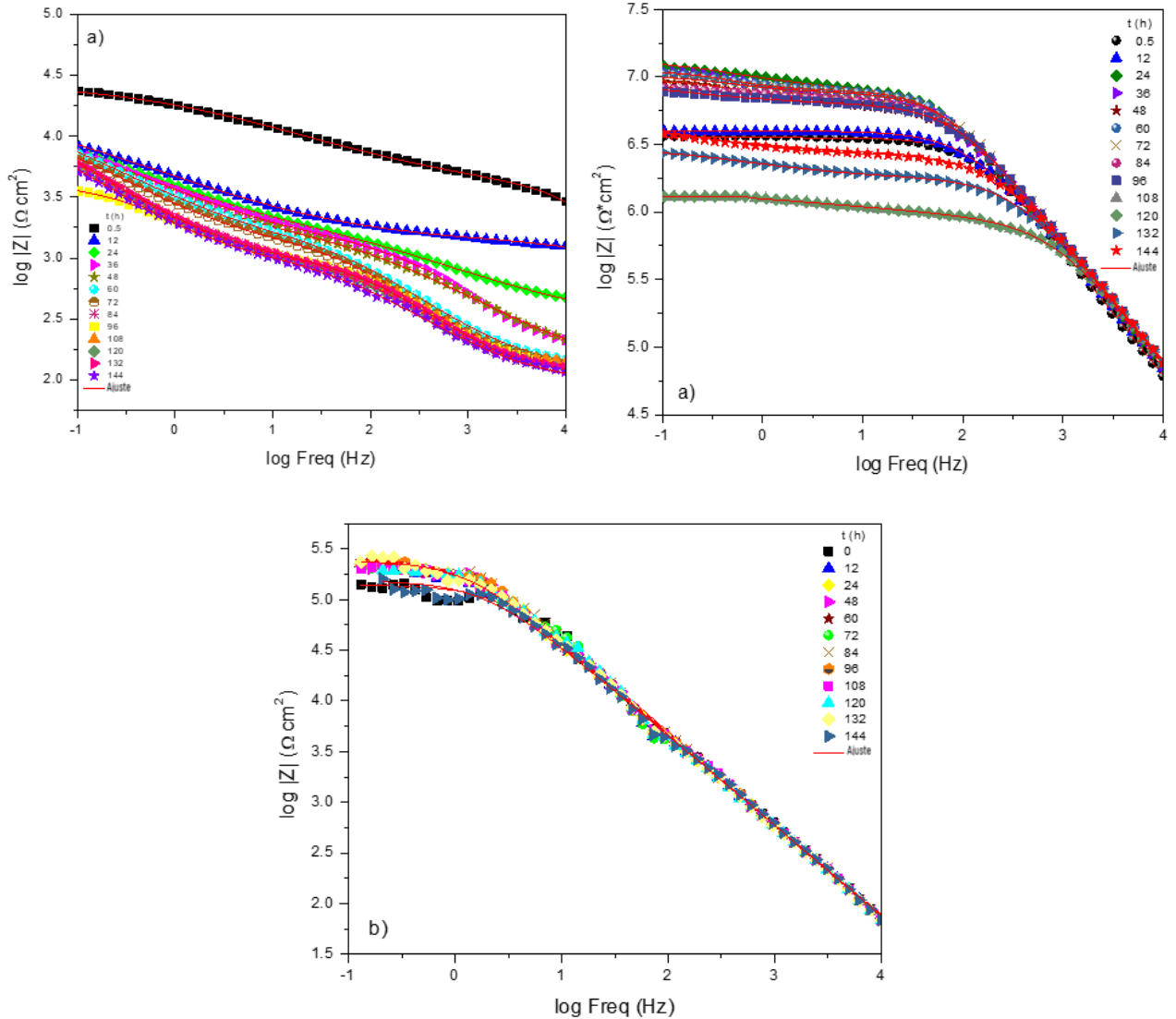
Inhibidor	C (mg/m <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	n	C <sub>dl</sub> (nF/cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	n <sub>2</sub>	R <sub>F</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>Total</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>F</sub> (nF/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
Blanco	0	2.16 x10 <sup>3</sup>	0.8	85621.1	1.93 x10 <sup>4</sup>	0.9	3.23 x10 <sup>3</sup>	2.08x10 <sup>4</sup>	571.33	
Teofilina	20	8.9 x10 <sup>3</sup>	0.8	586.23	4.47 x10 <sup>4</sup>	0.8	3.21 x10 <sup>4</sup>	7.68 x10 <sup>4</sup>	984.89	56.9
	50	3.2 x10 <sup>3</sup>	0.9	131.11	1.97 x10 <sup>6</sup>	0.5	1.11 x10 <sup>6</sup>	3.08 x10 <sup>6</sup>	571.13	99.0
	100	2.5 x10 <sup>4</sup>	0.9	50.28	5.68 x10 <sup>6</sup>	0.5	2.10 x10 <sup>6</sup>	7.78 x10 <sup>6</sup>	82.00	99.7
	200	3.0x10 <sup>3</sup>	0.9	51.4	5.57 x10 <sup>6</sup>	0.9	1.90x10 <sup>-2</sup>	5.57 x10 <sup>6</sup>	199.86	99.7
Cafeína	20	8.1x10 <sup>4</sup>	0.8	2296.5	4.85 x10 <sup>4</sup>	-	-	4.85 x10 <sup>4</sup>	-	60.2
	50	1.88 x10 <sup>4</sup>	0.8	2287.2	6.60 x10 <sup>4</sup>	-	-	6.60 x10 <sup>4</sup>	-	70.8
	100	2.02 x10 <sup>4</sup>	0.8	504.2	1.37 x10 <sup>5</sup>	-	-	1.37 x10 <sup>5</sup>	-	86.0
	200	4.54 x10 <sup>6</sup>	0.8	869.4	1.42 x10 <sup>5</sup>	0.9	1.63 x10 <sup>4</sup>	1.58 x10 <sup>5</sup>	0.9	86.4

### 3.4 Durabilidad del sistema de protección del recubrimiento adicionando inhibidor de la corrosión

Una vez elegidas las mejores concentraciones de la cafeína y teofilina con recubrimiento (Paraloid B72), en la figura 51 se muestran las mediciones a diferentes tiempos de inmersión para determinar el nivel de protección del sistema. Para el hierro con presencia del Paraloid B72 sin inhibidor, la figura 6a muestra que el valor del logaritmo  $|Z|$  decrece ligeramente conforme se incrementa el tiempo de inmersión, como resultado de que los iones de la solución están penetrando la película del Paraloid B72. Por lo tanto, decrece su efectividad contra la corrosión, ya que su capacidad protectora es pobre después de 12 horas de inmersión [44]. Por otro lado, en la figura 6b correspondiente al sistema con 50 mg /m<sup>2</sup> de teofilina + Paraloid B72, se observó que el orden de magnitud en presencia del inhibidor es mayor. Esto se atribuye a que la teofilina hace un efecto sinérgico con el Paraloid B72 mejorando su resistencia a la corrosión hasta las 96 horas. Después de este tiempo se observó que decae ligeramente el módulo de la impedancia hasta las 144 horas de inmersión, debido a que puede existir un proceso de desorción de las moléculas de teofilina del Paraloid B72 [45].

Para el sistema de 200 mg /m<sup>2</sup> cafeína + Paraloid B72 (figura 51c) se observó que el módulo de la impedancia es menor en comparación que cuando fue evaluado la teofilina, atribuido a que en este caso hay una menor interacción del inhibidor con el Paraloid B72 sobre la superficie metálica. Sin embargo, la cafeína como inhibidor de corrosión es más estable y no permite que se filtren los iones del medio corrosivo tan fácilmente al cabo de 144 horas.

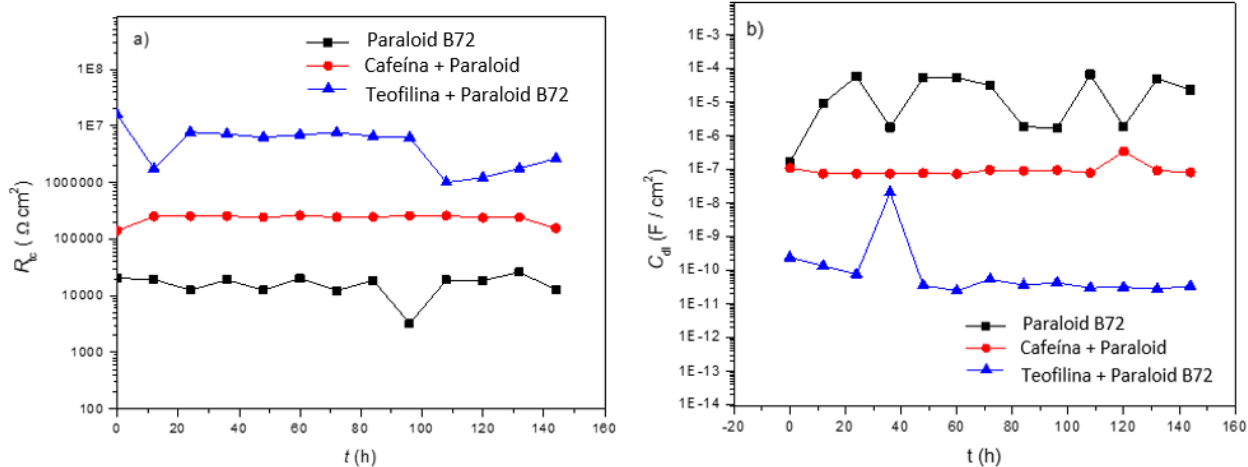
En resumen, cuando se agrega inhibidor de corrosión en la intercara, la protección permanece al menos durante 144 horas de inmersión continuas con mínima pérdida de la capacidad protectora para la cafeína y pérdida aceptable para la teofilina.



**Figura 51.** Diagrama de Bode en función del tiempo de inmersión de a) Paraloid B72, b) 50 mg /m<sup>2</sup> de teofilina + Paraloid B72 y c) 200 mg /m<sup>2</sup> cafeína + Paraloid B72 del hierro gris inmerso en 3% NaCl

La figura 52 muestra el comportamiento de la  $R_{ct}$  y  $C_{dl}$  en función del tiempo de inmersión; se observó que la resistencia a la transferencia de carga es mayor en presencia de los inhibidores de corrosión en comparación con el valor de  $R_{ct}$  del sistema sin inhibidor. Estos resultados muestran que el proceso de transferencia de carga fue inhibido (el proceso de corrosión por la cafeína o teofilina es lento), durante una inmersión prolongada, siendo el mejor inhibidor la teofilina.

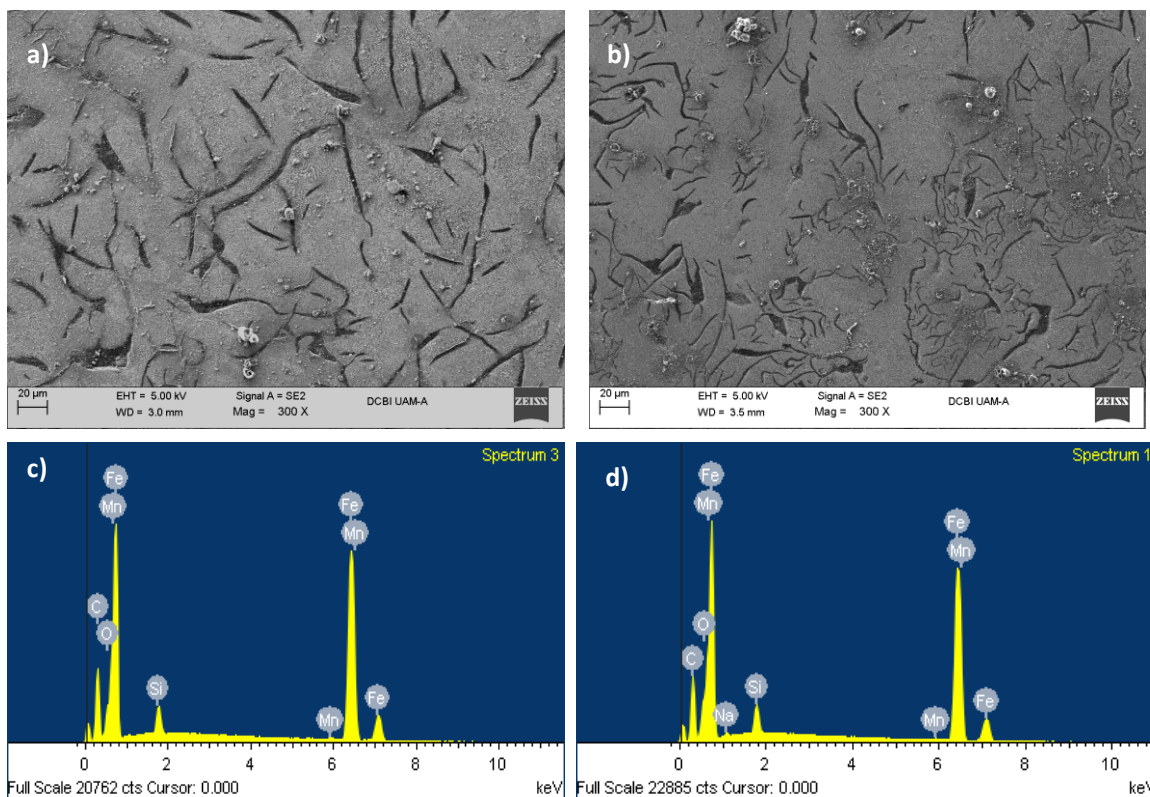
En ausencia del inhibidor, los valores de  $C_{dl}$  están en el rango de  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-5}$  F /cm<sup>2</sup>, debido a que el recubrimiento no está ofreciendo protección contra la corrosión. En contraparte, los valores de las capacitancias de la doble capa electroquímica son más pequeños en presencia del inhibidor, lo que se asocia a que el recubrimiento con el inhibidor actúa de manera sinérgica y por lo tanto el electrolito no entra en contacto fácilmente con la superficie metálica.



**Figure 52.** Variación de la a) resistencia a la transferencia de carga y b) capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de 50 mg /m<sup>2</sup> de teofilina y 100 mg /m<sup>2</sup> cafeína + Paraloïd B72 del hierro gris inmerso en 3% NaCl

### 3.5 Caracterización por SEM-EDS

Las Figuras 53a y 53b muestran la superficie de hierro gris sumergida en una solución de NaCl al 3% en presencia de teofilina y cafeína como inhibidores de corrosión sin recubrimiento, respectivamente. Se observa que el ataque de corrosión no es tan marcado, lo que puede atribuirse a la formación de una película protectora por heteroátomos de oxígeno que se unen a la superficie metálica y que se observan en el análisis químico (Figura 53c y 53d).



**Figura 53.** Imágenes de SEM de la a) teofilina (100 ppm), b) cafeína (50 ppm), y su análisis químico (EDS) c) y d) del hierro gris inmerso en 3% NaCl

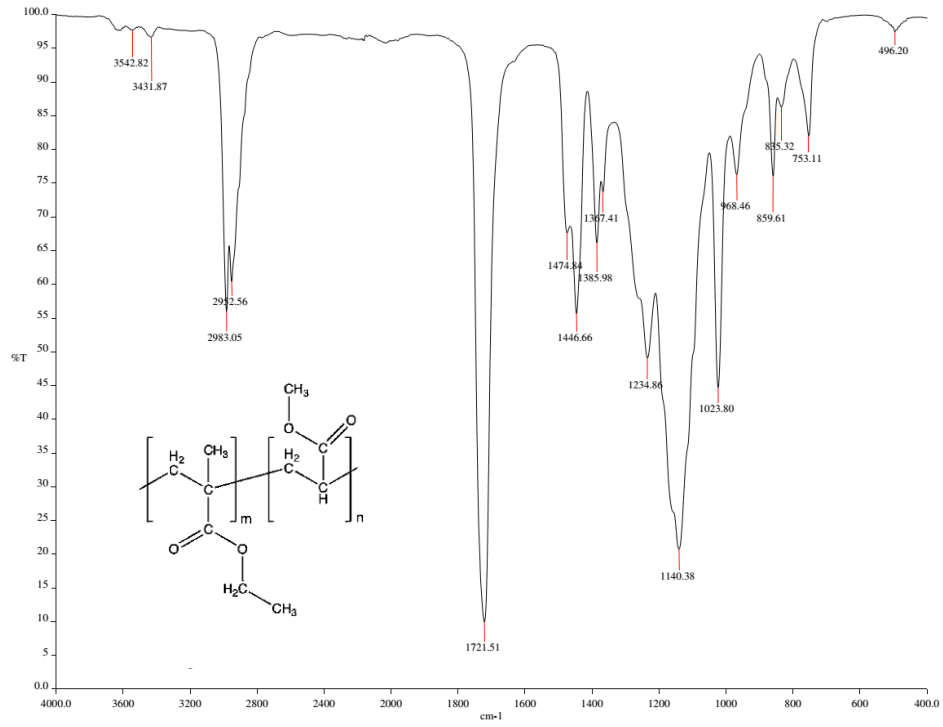
### 3.6 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

A continuación, se muestran los espectros de infrarrojo de la superficie metálica del hierro gris con el paraloid B72 (Figura 54a), adicionando 100 mg/m<sup>2</sup> de teofilina (figura 54b) y 200 mg/m<sup>2</sup> de cafeína mostrado en la figura 54c.

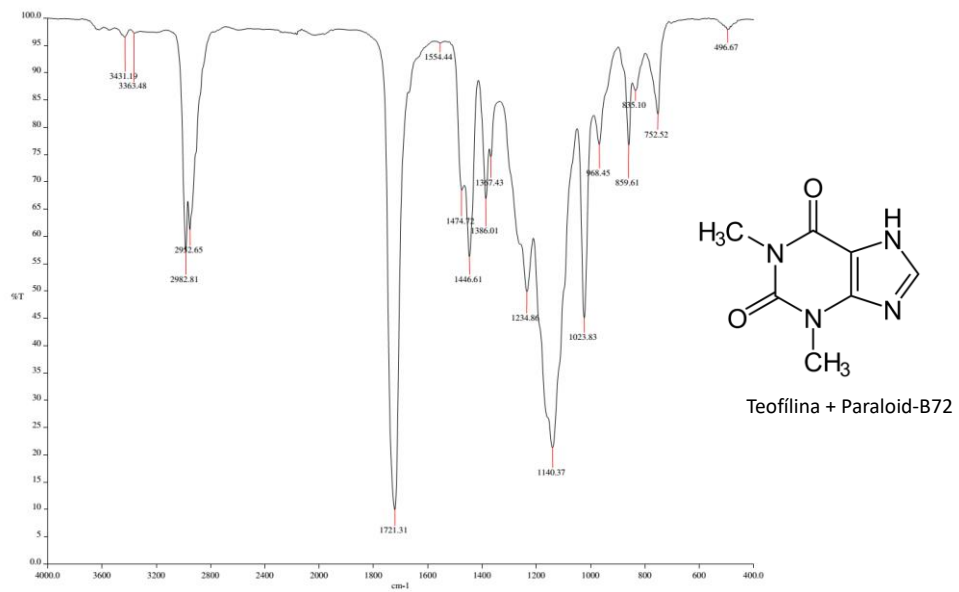
El espectro de IR del paraloid B72 en el hierro gris sin inhibidor muestra las siguientes bandas de adsorción características al recubrimiento: de las vibraciones simétricas de CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> son: 2982.76 y 2952.44 cm<sup>-1</sup>, vibraciones asimétricas de CH<sub>2</sub> a 1474.73 y 753.18 cm<sup>-1</sup> y una vibración de alargamiento de C=O a 1721.16 cm<sup>-1</sup>.

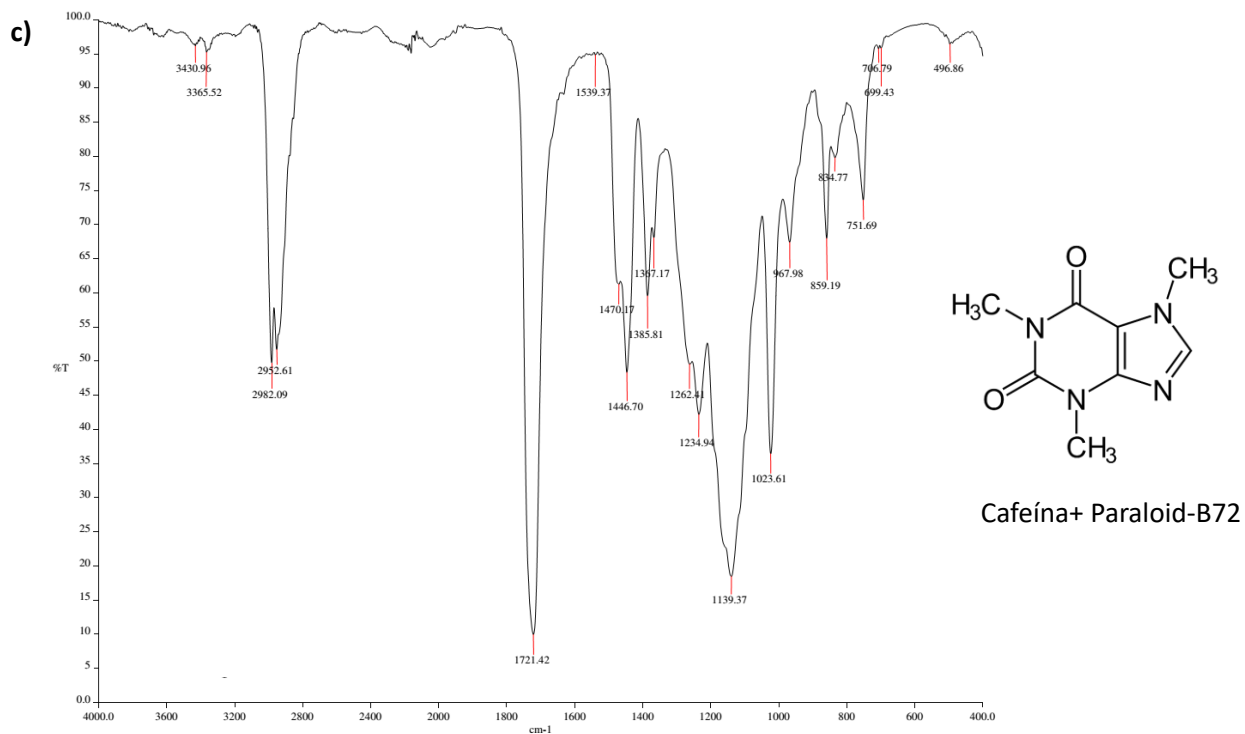
La cafeína y la teofilina adicionada con el paraloid B72 en la superficie metálica del hierro gris presentaron las siguientes bandas de adsorción: carbonilo amida terciaria (C=O) en vibraciones de 1539.37cm<sup>-1</sup> y amida terciaria (N-H) con una vibración de 3430.96 cm<sup>-1</sup> del alcano que cuenta con los enlaces CH con bandas de adsorción 1446.7 cm<sup>-1</sup> y 1385.1 cm<sup>-1</sup> (véase Figura 54 a y b). Finalmente, se puede notar que ambos espectros, también muestran las bandas de adsorción del paraloid B72.

a)



b)





**Figura 54.** Espectro de infrarrojo de la superficie hierro gris con a) Paraloid B72, b) Paraloid B72 + 100 mg/m<sup>2</sup> de teofilina y c) Paraloid B72 + 200 mg/m<sup>2</sup> de cafeína como inhibidores de corrosión.





# CONCLUSIONES

#### **4. Conclusiones**

La aplicación de dos inhibidores de corrosión como la cafeína y teofilina fueron investigados sin y con un recubrimiento llamado Paraloid B72. Los resultados de inhibición para las xantinas sin recubrimiento demostraron que la cafeína a 50 ppm obtuvo una eficiencia de 86%, mientras que la teofilina solo alcanzó un 56.4% a 100 ppm para disminuir el proceso de corrosión.

El aumento de la concentración de la teofilina con Paraloid B72 incrementa la resistencia a la corrosión obteniendo un 99% de efectividad sobre el hierro gris desde 50 mg/m<sup>2</sup>. Mientras que la cafeína obtuvo un 86 % a 100 mg/m<sup>2</sup>.

El recubrimiento de Paraloid B72 con teofilina presentó una mejor durabilidad controlando el proceso de corrosión durante 144 horas de inmersión al presentar valores de resistencia a la transferencia de carga mayores.

Mediante SEM-EDS se corroboró que los inhibidores sin Paraloid B72 son efectivos para disminuir el proceso de corrosión porque se aprecia los átomos de oxígeno correspondientes a capas de óxido del medio corrosivo.

Finalmente, en los resultados obtenidos por el espectro IR, se corrobora la presencia de las moléculas de cafeína, teofilina y con el Paraloid B72 como recubrimiento protector de la superficie de hierro gris.



# **BIBLIOGRAFÍA**

### 1.6.6 Referencias

- [1] Gulyavev, A., "Physical Metallurgy", Mir Publishers, 1980, Volumen 1, 204-206
- [2] William F. Smith "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales". Tercera Edición. Ed. McGraw Hill. 470-476
- [3] James F. Shackelford "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998). 400-402
- [4] <https://ocw.unican.es/pluginfile.php/1382/course/section/1737/Tema11.pdf>, Consultado el día 15/10/20.
- [5] <https://books.google.com.mx/books?id=tcV0I37tUr0C&pg=PA130&dq=hierro+gris&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwip5O2t0rnsAhUCIqwKHe5kBCwQ6AEwAHoECAEQAg#v=onepage&q=hierro%20gris&f=false>, Consultado el día 16/10/20
- [6] José Apraiz Barreiro, "Fundiciones", 6ta Edición (1998), 41-68.
- [7] Guillermo C. "Fundiciones". Departamento de Ingeniería Mecánica. F.I.U.B.A. (2009). 4-5
- [8] Revie R. W. y Uhlig H. H. "Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering". Wiley & Sons, Inc: USA. (2008).
- [9] Javaherdashti R. "Microbiologically Influenced Corrosion - An Engineering Insight". Springer London. DOI:10.1007/978-1-84800-074-2. (2008).
- [10] Salazar-Jiménez, J. "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales". Tecnol. Marcha. Vol. 28, N° 3. (2015) 127-136.
- [11] Mariaca Rodríguez, Liboria, Genesca Llongueras Joan, "Corrosividad atmosférica", Plaza y Valdés Editores, México, 24-27.
- [12] Revie R. W. Uhlig's. "Corrosion Handbook". Wiley & Sons, Inc: USA. (2011). 151-157
- [13] Schweitzer. P. A. "Fundamentals of Corrosion – Mechanisms, Causes and Preventive Methods". Taylor & Francis Group, LLC: USA. (2010).
- [14] <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2771/1/CD-0553.pdf> consultado el día 3/1/20
- [15] <http://blog.utp.edu.co/metalografia/12-corrosion-y-procesos-de-corrosion/> consultado el día 3/1/20
- [16] O. Medina Custodio, A. Ortiz-Prado, V.H. Jacobo-Armendáriz y R. Schouwenaars-Franssens "Microbiological Corrosion in Low Carbon Steels". RIIT Vol. 10 No. 1 (2009). 9-19
- [17] Kennell, G.F., K.L. Heppner, R.W. Evitts. "A Critical Crevice Solution and iR Drop Crevice Corrosion Model". Corros. Sci. vol. 50, (2008), 1716.
- [18] Asphahani, A. I. y Sulence, W. L., "Metals Handbook", Corrosion, A.S.M. International vol. 13, (1987). 113.
- [19] <https://mx.grundfos.com/service-support/encyclopedia-search/intergranular-corrosion.html> consultado el día 3/1/20

- [20] William S. Tait. "Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment". Elsevier Inc, United States (2018). 97-115
- [21] <http://www.infocorrosion.com/index.php/capacitacion/palabra-del-dia/item/581-corrosion-bajo-tension> consultado el día 3/1/20
- [22] <https://dadun.unav.edu/bitstream/10171/56315/1/Garikoitz%20Artola.pdf> consultado el día 3/1/20
- [23] <https://www.scielo.sa.cr/pdf/tem/v28n3/0379-3982-tem-28-03-00127.pdf> consultado el día 3/1/20
- [24] [https://www.gsa.gov/real-estate/historic-preservation/historic-preservation-policy-tools/preservation-tools-resources/technical-documents?Form\\_Load=88506](https://www.gsa.gov/real-estate/historic-preservation/historic-preservation-policy-tools/preservation-tools-resources/technical-documents?Form_Load=88506) consultado 1/8/20
- [25] O. Chiantore, M. Lazzari. "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers". Polymer vol. 42 (2001) 17–27.
- [26] <https://edgardozuccato.wordpress.com/2015/10/20/paraloid-y-su-uso-en-restauracion/> consultado el 2/8/20
- [27] L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges y A. Corona. "Los inhibidores de corrosión". Corrosion inhibitors. ISSN 0034-8570, vol. 39, (2003). 140-158.
- [28] Fernando Sílvio de Souza, Cristiano Giacomelli, Reinaldo Simões Gonçalves, Almir Spinelli, "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper, Materials Science and Engineering", C 32 (2012). 2436-2444.
- [29] A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez Gómez, I. K. Martínez Cruz, G. E. Negrón Silva, M. Palomar-Pardavé, "Determination of Inhibition Properties of Caffeine, Theophylline and their Allylic and Propargylic Derivatives on API 5L X70 Steel Immerse in 1M HCl", ECS Transactions vol. 84, (2018). 165-171
- [30] Palacios Sangüesa, M. Mercedes, "Características y ensayos de corrosión de pinturas modificadas con polímeros conductores", Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona - Enginyeria Química, (2006)
- [31] O. Dagdag, Z. Safi, N. Wazzan, et al., "Highly functionalized epoxy macromolecule as an anti-corrosive material for carbon steel: Computational (DFT, MDS), surface (SEM-EDS) and electrochemical (OCP, PDP, EIS) studies", J. Mol. Liq. Vol. 302 (2020). 112535
- [32] H. Lee, H. Yang, J. K. Singh, et al., "Corrosion mitigation of steel rebars in chloride contaminated concrete pore solution using inhibitor: An electrochemical investigation", Construction Building Materials vol. 173 (2018) 443–451
- [33] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, "Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies". Corrosion Science vol. 92, (2015). 287-300
- [34] Sajjad Akbarzadeha, Mohammad Ramezanzadeh, Bahram Ramezanzadeh, Ghasem Bahlakeh, "A green assisted route for the fabrication of a high-efficiency self-healing anti-corrosion coating through graphene oxide nanoplateform reduction by Tamarindus indica extract", J. Hazard. Materials vol. 390 (2020). 122147

- [35] T. Yan, S. Zhang and L. Feng et al., "Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in sulfuric acid: Combination of experimental and theoretical researches", *Journal Taiwan Institute Chemistry and Engineering*. vol. 106, (2020). 118-119
- [36] Ill-Min Chung, Ramalingam Malathy, Seung-Hyun Kim, Kathirvel Kalaiselvi, Mayakrishnan Prabakaran & Mayakrishnan Gopiraman. "Ecofriendly green inhibitor from *Hemerocallis fulva* against aluminum corrosion in sulphuric acid medium". *ADHES* vol. 34, (2020). 1483-1506
- [37] Marwa Ben Harb, Samar Abubshait, Naceur Etteyeb, Madiha Kamoun, Adnene Dhouib, "Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater", *Arabian Journal Chemistry* vol. 13 (2020). 4846–4856.
- [38] P. Hu, Ph. D, Z. Wu, et al., "Corrosion inhibiting performance and mechanism of protic ionic liquids as green brass inhibitors in nitric acid". *GEE* vol. 15, (2020). 214-222
- [39] Wanyi Wang, Zijian Song, Mingzhi Guo, Linhua Jiang, Beibei Xiao, Quanguo Jiang, Hongqiang Chu, Yongqi Liu, Yingjie Zhang, Na Xu, "Employing ginger extract as an eco-friendly corrosion inhibitor in cementitious materials", *Construction and Building Materials* vol. 228 (2019). 116713
- [40] Ali Dehghani, Ghasem Bahlakeh, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Ramezanzadeh, "Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Detailed macro/micro-scale experimental and computational explorations". *Construction and Building Materials* vol. 245, (2020). 118464
- [41] Yi Li, Songwei Zhang, Qi Ding, Dapeng Feng, Baofeng Qin, Litian Hu, "The corrosion and lubrication properties of 2-Mercaptobenzothiazole functionalized ionic liquids for bronze", *Tribology International* vol. 114 (2017). 121–131
- [42] C.M. Fernandes, L.X. Alvarez, N.E. dos Santos, A.C. Maldonado Barrios, E.A. Ponzio, "Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses", *Corrosion Science* vol. 149 (2019). 185–194
- [43] Qihui Wang, Bochuan Tan, Hebin Bao, Yuting Xie, Yixuan Moua, Pengcheng Li a, Dabiao Chena, Yanwei Shi, Xueming Li, Wenjing Yang, "Evaluation of *Ficus tikoua* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media", *Bioelectrochemistry* vol. 128, (2019). 49–55
- [44] Mas Faiz, Azeana Zahari, Khalijah Awang and Hazwan Hussin, "Corrosion inhibition on mild steel in 1 M HCl solution by *Cryptocarya nigra* extracts and three of its constituents (alkaloids)", *RSC Advances* vol. 10 (2020). 6547-6562
- [45] K. Haruna, I.B. Obot, N.K. Ankah, A.A. Sorour, T.A. Saleh, "Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment", *Journal Molecular Liquids* vol. 264 (2018). 515–525