



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
Facultad de Química

**Derivados de triazolaminas como inhibidores
de corrosión para acero al carbono en
solución ácida.**

TESIS DE LICENCIATURA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUIMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA:
JOSÉ REGENS MARTÍNEZ**

**ASESOR:
PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023



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: Montoya López Rodrigo
Vocal:	Profesor: Roncagliolo Barrera Paola
Secretario:	Profesor: Flores Álvarez José Fernando
1er. Suplente:	Profesor: López León Sergio
2do. Suplente:	Profesor: Soriano Carranza Andrés Guillermo

Sitio Donde Se Desarrolló El Tema:
Facultad de Química, Conjunto D, Laboratorio 211 Corrosión y Protección,
Ciudad Universitaria, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Paola Roncagliolo Barrera

SUSTENTANTE(S):

José Regens

Índice General

Resumen.....	5
Hipótesis.....	6
Objetivos.....	6
1. Antecedentes.....	7
1.1. Corrosión y su impacto en la sociedad.....	7
1.2. Inhibidores de corrosión.....	7
1.3. Triazolaminas como inhibidores de corrosión.....	9
1.4. Técnicas para evaluar la eficiencia de un inhibidor.....	10
A. Resistencia a la polarización (R_p).....	10
B. Extrapolación de Tafel.....	11
C. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	11
1.5. Isotherma de adsorción.....	13
2. Metodología experimental.....	14
2.1. Caracterización del material.....	14
2.2. Preparación de soluciones.....	14
2.3. Evaluación electroquímica.....	16
3. Resultados y análisis.....	19
3.1 Caracterización del material.....	19
3.2. Espectroscopia de Impedancia Electrónica (EIS).....	20
3.3 Resistencia a la Polarización.....	26
3.4. Extrapolación de Tafel.....	28
3.5. Isotherma de adsorción.....	33
4. Conclusiones.....	36
Referencias.....	37

Índice de Figuras y Tablas

- Fig. 1.1. isómeros de triazinas (Quraishi et al., 2020).
- Fig. 1.2. Curva de Polarización. Extrapolación de las pendientes de Tafel.
- Tabla 2.1. Nombres y estructuras químicas de las moléculas GL155, GL166 y GL188 respectivamente.
- Fig. 2.1 Celda típica de tres electrodos.
- Fig. 3.1 Acero AISI 1010 obtenido a través de MEB técnica electrones secundarios retrodispersados (BED-C).
- Tabla 3.1. Composición química de la pieza analizada (acero 1018) obtenida por espectroscopia de absorción de masas (chispa).
- Fig. 3.2. Circuitos eléctricos Equivalentes (CEE).
- Fig. 3.3. Diagrama de Nyquist para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL155" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.2. Circuitos Eléctricos Equivalentes para "GL155".
- Fig. 3.4. Diagrama de Nyquist para acero 1010 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL166" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.3. Circuitos Eléctricos Equivalentes para "GL166".
- Fig. 3.5. Diagrama de Nyquist para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL188" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.5 Circuitos Eléctricos Equivalentes para "GL188".
- Tabla 3.6. Rp para acero en ácido clorhídrico 0.1M con adiciones de triazolamina "GL155", "GL166" y "GL188".
- Fig. 3.6. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL155" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.7. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL 155.
- Fig. 3.7. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL166" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.8. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL166.
- Fig. 3.8. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL188" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.
- Tabla 3.9. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL 188.
- Fig. 3.9. Ajuste para los compuestos GL155 y GL166 con el modelo de adsorción de la isoterma de Lagmuir.
- Tabla 3.10 Cálculo de la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs para el inhibidor GL155, GL166 y GL188

Resumen.

La corrosión ha sido un fenómeno químico de suma importancia a lo largo de la historia para la humanidad, al tratar de predecir o detener el deterioro y daño que provoca en los materiales metálicos. Una forma de controlar y mitigar este efecto es con el uso de inhibidores de corrosión, que son sustancias de distinta naturaleza (orgánica o inorgánica) que agregados en pequeñas cantidades (partes por millón) los cuales son capaces de reducir la velocidad de corrosión de un metal dentro de un sistema cerrado. Los inhibidores de corrosión tienen diferente mecanismo de acción dentro de los cuales están; modificación de las reacciones anódicas y catódicas, disminuir la concentración de los iones del medio corrosivo o pasivar la superficie metálica por mencionar algunos ejemplos.

Los compuestos a base de azol, N-azol, N-S-azol (es decir, tiazol) y N y O-azol (es decir, oxazol), así como sus derivados, han demostrado una excelente capacidad para actuar como inhibidores eficientes para diferentes metales y aleaciones en diversos medios corrosivos, ellos tienen heteroátomo con la posibilidad de adsorberse sobre la superficie e inhibir los sitios activos de los metales expuestos a un medio corrosivo. El uso de triazolaminas como inhibidores de corrosión trae consigo la ventaja de que estos compuestos son utilizados en la industria farmacéutica, por lo que su naturaleza es ampliamente conocida, además de que esto mismo los hace relativamente baratos y fáciles de sintetizar.

En el presente trabajo se determinó el efecto inhibitor de tres compuestos orgánicos a base de derivados de triazolaminas en un acero de bajo carbono en un medio de HCl con una concentración 0.1 molL^{-1} . Las triazolaminas GL155 (E)-1-(4-bromofenil)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-il), GL166 (E)-(4-(((4H-1,2,4-triazol-4-il)imino)metil)fenil)ácido borónico) y GL188-(4,4'-metilenbis (2-((E)-((1H-1,2,4-triazol-1-il)imino)metil)fenol)) se identificó la importancia del anillo 1, 2, 4-triazol en la estructura química ya que alcanzó eficiencias de inhibición significativas (η) $> 90\%$ a bajas concentraciones con un mecanismo de adsorción mixto de fisiorción y quimisorción, de acuerdo con el modelo de Langmuir, sin tener un efecto significativo con el tamaño de la molécula.

Hipótesis.

El tamaño de las moléculas y el grupo funcional de cada una de las triazolaminas, GL155, GL166 y GL188 evaluadas, determina la eficiencia de inhibición la corrosión del acero al carbono en medios ácidos, permitiendo identificar qué el largo de cadena ofrece un mejor control del fenómeno, al ocupar mayor cantidad de sitios activos sobre la superficie metálica, dando como resultado valores de energía de libre de Gibbs de adsorción química ($\leq -40\text{KJ/mol}$), el cual es un mecanismo de interacción de la interfase inhibidor-metal ambicionado en los procesos de corrosión.

Objetivos.

- Determinar el efecto que presenta el largo de cadena y el sustituyente de tres compuestos orgánicos a base de triazolaminas (E)-1-(4-bromofenil)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-il) metamina denominado como GL155, (E)-(4-(((1H-1,2,4-triazol-1-il)imino)metil)fenil)ácido borónico denominado GL166 y 4,4-metilen-bis-(2-(E)-((1H-1,2,4-triazol-1-il)imino)metil)fenol denominado GL188 en la eficiencia de inhibición de corrosión de acero al carbono en ácido clorhídrico en una concentración 0.1 M a través de la evaluación por técnicas electroquímicas, para lograr determinar si dichos derivados funcionan como inhibidor y cual de ellos es mas eficiente en dicho proceso.
- Determinar el mecanismo de inhibición de las triazolaminas a través del análisis termodinámico a partir de las isoterma de absorción para establecer de la energía libre de Gibbs, de esta manera definir si su adsorción es química, física o combinada.

1. Antecedentes.

1.1. Corrosión y su impacto en la sociedad.

La corrosión es un fenómeno electroquímico de vital importancia, siendo una de las principales causas de falla en piezas ingenieriles. Un material ampliamente usado en la industria es el acero. Este caso de estudio será enfocado en un acero 1018 el cual, es empleado comúnmente en lámina para la industria automotriz, industria química, industria petrolera, etc.

Existen diversas definiciones de corrosión. La Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales ASTM, por sus siglas en inglés en su norma G193 – 09a (ASTM-G193-a, 2010) define la corrosión como el deterioro de un material, usualmente un metal, que resulta de una reacción química o electroquímica con el ambiente. Este ataque, que puede llevar a la destrucción del material o a pérdidas significativas de sus propiedades, dependerá tanto de las características del agente corrosivo, de las condiciones del medio ambiente y de la temperatura, como del tipo de material y de otros factores tales como esfuerzos mecánicos a que se encuentra sometido el mismo.

Dentro de los métodos de protección existentes contra la corrosión metálica se encuentran, los inhibidores de corrosión que son un tipo de protección de bajo mantenimiento y bajo costo. Este proyecto tiene el fin de evaluar triazolaminas como posibles inhibidores de corrosión orgánicos. Ya que estos cuentan con las características necesarias para una adsorción química y física sobre hierro.

1.2. Inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias o mezclas de sustancias que, agregadas en pequeñas concentraciones a un determinado ambiente, previenen o reducen la corrosión, ya que actúan sobre la superficie metálica formando películas, o entregando sus electrones al medio dándole un cierto nivel de protección. Algunos inhibidores se adsorben, protegiendo la superficie metálica mediante la formación de una película. Los inhibidores retardan el proceso de corrosión incrementando el comportamiento de la polarización anódica y catódica, reduciendo el movimiento o difusión de los iones hacia la superficie

metálica, incrementando la resistencia eléctrica de la superficie metálica. Además, estas sustancias se encargan de crear condiciones favorables en el ambiente para la formación de precipitados protectores o remover constituyentes agresivos del medio.

Dentro de las clasificaciones que existen en los inhibidores una de las más comunes es por el origen del compuesto en inorgánicos y orgánicos

- Inorgánicos: sales de cromatos, fosfatos y molibdatos. En este tipo de compuestos los aniones son los responsables de la reducción de la velocidad de corrosión del metal.
- Orgánicos: alcoholes acetilénicos, amidas, aminas, tioles, aromáticos.

Los inhibidores también pueden clasificarse por el mecanismo de acción:

- Pueden adherirse en una película delgada sobre la superficie del material que se encuentra sujeto a corrosión.
- Puede inducir la formación de una capa pasiva sobre la superficie del material de un producto de corrosión espeso.
- Puede cambiar el ambiente, por ejemplo, inactivando alguno de los componentes agresivos.
- Puede formar por conversión superficial una capa de productos de corrosión apreciable.

Se ha experimentado con triazolaminas de manera exitosa abriéndonos la posibilidad de encontrar una molécula entre las dos variantes expuestas que efectúe la inhibición de corrosión de la manera más efectiva (Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Nik, W. W., & Srivastava, V., 2021) (1H-1, 2, 4-triazol(metaminina) denominado GL166, 1H-1, 2, 4-triazol1-y-mino(fenoliminina) denominado GL155 y 4,4-metilen-bis-(2-(E)-((1H-1,2,4-triazol-1-il)imino)metil)fenol denominado GL188).

1.3. Triazolaminas como inhibidores de corrosión.

Las triazolaminas son compuestos heterocíclicos, los cuales constituyen funciones biológicas indispensables para la vida. Sin embargo, también pueden cumplir funciones industriales, en el campo farmacéutico funcionando en infinidad de medicamentos, los cuales son aplicados a enfermedades de alto interés social. Vistas desde otro lado las triazolaminas tienen una peculiaridad, que es la capacidad de actuar como inhibidoras de corrosión.

Estos compuestos son eficaces ya que tienen pares de electrones libres que se pueden adsorber sobre la superficie metálica dando como respuesta un efecto inhibidor. Este comportamiento se debe a que la molécula cíclica, tiene 3 isómeros estables como se puede observar en la figura 1.1, donde se resaltan los tres carbonos presentes que son sustituidos por nitrógenos.

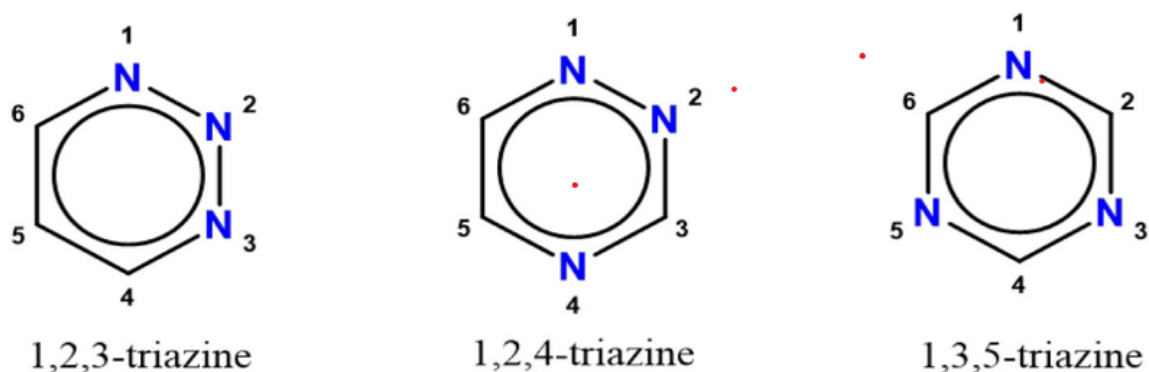


Fig. 1.1. isómeros de triazinas (Quraishi et al., 2020).

Este tipo de enlaces con el nitrógeno en un compuesto aromático permite crear moléculas como se dijo antes con pares de electrones libres permitiendo la adsorción química o física en la superficie del metal en cuestión. Este tipo de adsorción química puede llegar a compartir electrones, creando compuestos de coordinación. La adsorción física crearía enlaces de Van der Waal.

Gracias a las propiedades de las triazolaminas, se abre una ventana de investigación como posibles inhibidores de corrosión ya que estos derivados son más amigables con el medio ambiente.

1.4. Técnicas para evaluar la eficiencia de un inhibidor.

El proceso de corrosión se compone de dos reacciones electroquímicas que ocurren al mismo tiempo cuando un metal se expone al ambiente en un electrolito, por esta razón las técnicas electroquímicas constituyen una herramienta muy valiosa para hacer mediciones y estudios del proceso de corrosión e incluso a nivel interfase entre el sustrato metálico y capas de productos de corrosión formados. Las técnicas electroquímicas pueden utilizarse para estudiar los mecanismos de acción y velocidades de corrosión en medios específicos, así también para medir o controlar el poder oxidante del medio electrolítico.

Como la naturaleza de los procesos de corrosión es electroquímica, se han utilizado diferentes técnicas electroquímicas con el propósito de conocer la velocidad de corrosión.

La ventaja de los métodos electroquímicos es el corto tiempo de prueba, su alta confiabilidad y posibilidad de analizar el proceso de corrosión, sin embargo, la principal desventaja es la necesaria perturbación del sistema aplicando un cambio en el potencial, lo cual puede generar cambios en el sistema. Las perturbaciones más o menos irreversibles que puede causar la polarización, dependen de la intensidad de la señal de amplitud. Los métodos electroquímicos permiten limitar el tiempo de perturbación (impulsos cortos), o aplicar la señal a una velocidad tal que no pueden tener lugar fenómenos de transporte que modifiquen las concentraciones de reactantes y productos en los alrededores del electrodo, o de las sustancias absorbidas, como es el caso de las señales de corriente alterna de frecuencia suficientemente elevada.

A. Resistencia a la polarización (R_p)

Esta técnica fue desarrollada por Stern-Geary, la cual consiste en desplazar ligeramente el sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial en un intervalo que incluye las direcciones anódicas y catódicas de una reacción redox, registrándose las variaciones de potencial ΔE y de corriente ΔI en el sistema. La técnica LPR se utiliza para medir las velocidades de corrosión, generalmente expresadas mm/año. La ecuación para

el cálculo de la velocidad de corrosión (i_{corr}) esta técnica es a partir de la Ley de Ohm (Faritov et al., 2016; Mansfeld, 2009).

B. Extrapolación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel para calcular la velocidad de corrosión se lleva a cabo de la siguiente manera, Primero se polariza el material metálico en diferentes potenciales, en dirección anódica y catódica. Posteriormente se tienen que identificar las zonas lineales de ambas curvas. Una vez se tienen dichas zonas lineales identificadas, se extrapolan hasta la intersección de las dos rectas. Por último, hay que usar las leyes de Faraday para convertir la densidad de corriente a velocidad de corrosión (McCafferty, 2005; Yamamoto et al., 2019). Como se puede observar en la figura 1.2

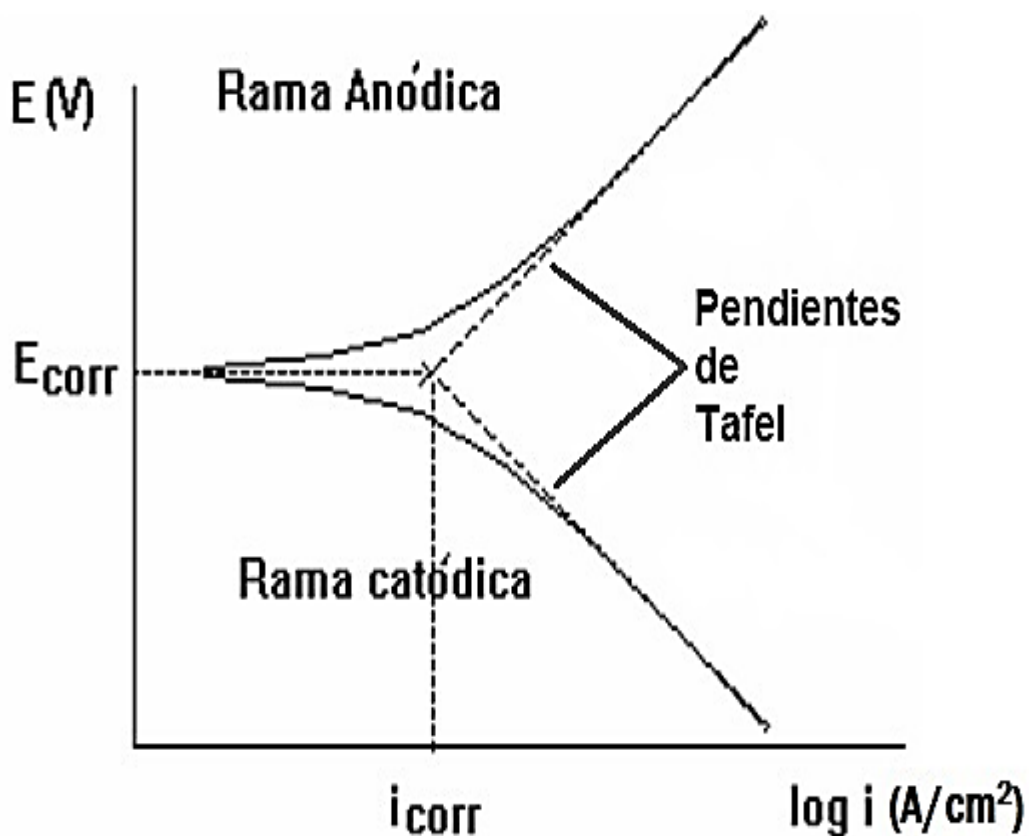


Figura 1.2 de Polarización. Extrapolación de las pendientes de Tafel

C. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Es una técnica electroquímica en la cual se aplica una señal de corriente alterna al sistema, y se analiza la respuesta de este frente a esta perturbación,

normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje (potencial) y se mide una corriente. La perturbación obtenida es tan rápida por lo que no influye en los fenómenos de transporte de materia. Esta técnica es muy utilizada debido a que proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, es decir mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión electrónica, mecanismos de corrosión y la formación de productos y películas de corrosión.

Debido a la EIS es más sencillo la predicción del comportamiento corrosivo de los metales sujetos dentro de un medio de inhibición en este programa de tesis. En ingeniería de corrosión, un circuito eléctrico sencillo la resistencia R se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión R_t , es la resistencia de transferencia de carga (es decir, resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión (Barsoukov & Macdonald, 2018; Mansfeld, 2006; Orazem & Tribollet, 2009).

EIS permite estudiar el comportamiento de la interfase metal solución, ofreciendo una visión más completa de los fenómenos corrosivos que se llevan a cabo en el sistema, dentro de los métodos electroquímicos para el estudio de corrosión, el más utilizado es la EIS, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (ca) que se aplica a un electrodo (electrodo de trabajo o metal sujeto a corrosión), obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión). Una importante ventaja es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del material en el que se harán mediciones. Para llevar a cabo una medición puede emplearse un voltaje de +10mV y un intervalo de frecuencia de 10 KHz a 0.01Hz.

Las representaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

- Diagrama de Nyquist.
- Diagrama de Bode.

Para lograr contrastar los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas contra los valores de corrosión sin inhibidor es importante definir una eficiencia a través de la siguiente fórmula:

$$EI_{EIS} = \left(1 - \frac{R_{tc}}{R_{tcINH}}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde:

R_{tc}: Resistencia de transferencia de carga sin inhibidor.

R_{tcINH}: Resistencia de transferencia de carga con inhibidor.

EI EIS: Eficiencia de inhibición a partir de espectroscopía de impedancia

1.5. Isoterma de adsorción

En general, la adsorción de inhibidores de corrosión sobre metales puede actuar sobre la reacción anódica, catódica o ambas responsables del origen de la corrosión. Este proceso puede ser físico, químico o una combinación de ambos; la principal diferencia radica en que la fisisorción definida como una atracción electrostática entre el inhibidor y el metal se encarga de retardar las reacciones anódicas y las catódicas.

Una vez obtenidos los parámetros electroquímicos y calculado las eficiencias de inhibición de ambos compuestos. Los datos obtenidos de las pruebas de isoterma de adsorción a 25°C, se puede conocer la interacción que presentó el inhibidor y el metal, es decir, la manera como el inhibidor es adsorbido en la superficie del acero, mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs (ΔG). (Touir et al, 2008).

Para graficar las isotermas de adsorción es necesario conocer el parámetro de área por molécula del surfactante y el área recubierta en la interfase (θ). Este método implica aceptar que la isoterma forma una monocapa cuando la concentración de equilibrio del surfactante está justo por debajo de la concentración micelar crítica.

2. Metodología experimental.

2.1. Caracterización del material.

Se realizó la preparación metalografía del acero 1018 utilizado para la experimentación bajo la siguiente metodología, se desbastó con lijas de agua de los siguientes grados: 250, 400, 600, 1000, 2500 y posteriormente fue pulida a espejo usando alúmina 0.1 micrómetros y paño de microfibra. Se atacó con nital 2 (ácido clorhídrico con etanol) para identificar la microestructura a través de microscopía electrónica de barrido.

2.2. Síntesis de las triazolaminas.

Dichos compuestos son una síntesis original del Dr. Norberto Farfán y su equipo perteneciente al departamento de química orgánica, facultad de química UNAM.

La metodología y los materiales empleados para la síntesis de los compuestos es la siguiente. Todas las preparaciones se realizaron en aire. Todos los reactivos utilizados se obtuvieron de empresas comerciales proveedores y se utilizaron sin más purificación, a excepción de 5,5'-metilenbis (2-hidroxibenzaldehído), que se preparó como se describe a continuación. Los solventes se secaron usando métodos estándar o destilado antes de su uso. Las reacciones fueron monitoreadas por TLC en pre-revestido placas de gel de sílice (gel de sílice Aldrich en placas de TLC con indicador fluorescente de 254 nm) y revelado por la exposición a una lámpara ultravioleta.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C se registraron utilizando un Espectrómetro Bruker 400 MHz y espectrómetro Bruker Advance DPX-200 registrados en 200 MHz. Los desplazamientos químicos (d/ppm) se informan en relación con $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, CDCl_3 o CD_3OD . PIE. La síntesis fue la siguiente. 5,5'-metilenbis(2-hidroxibenzaldehído):. A una suspensión de salicilaldehído (1,22 g, 10 mmol) y formaldehído (0,15 g, 5 mmol) en ácido acético glacial (3 ml), se añadió lentamente ácido sulfúrico concentrado (0,1 ml, catalítico) a temperatura ambiente. La solución se agitó a 90°C durante 4 h. Después de eso, se vertió sobre agua helada (5 mL) y se formó un sólido rojo pegajoso.

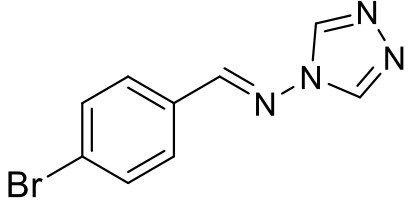
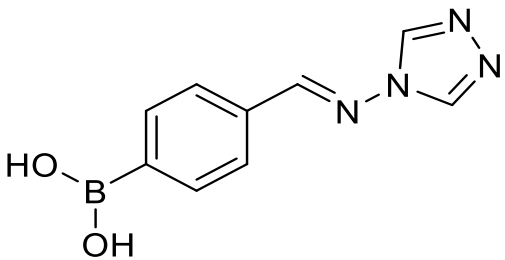
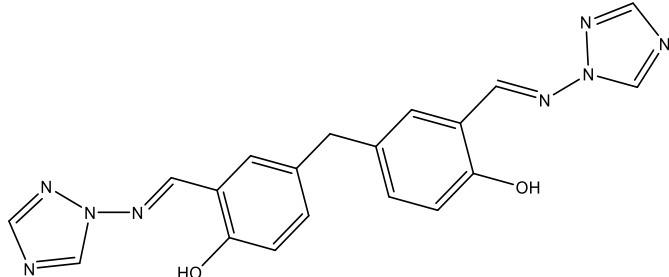
Se recogió por filtración y se lavó con MeOH frío hasta que empezó a precipitar un sólido. El producto se obtuvo como un sólido blanquecino (0,5 g, 42%). P_f 139-141°C (lit. 2 141-142°C); RMN 1H (400,13 MHz, CDCl₃, 25 °C): 10,92 (s, 2H, OH), 9,85 (s, 2H, CHO), 7,36-7,35 (d, 2H, CH aromático), 7,32 (d, CH aromático), 6,96 (d, 2H, CH aromático), 3,96 (s, 2H, CH₂).

El procedimiento general para la síntesis de derivados de la base de Schiff del 4-amino-1,2,4-triazol se describe a continuación. En un matraz de fondo redondo equipado con una barra magnética y una trampa de destilación Dean-Stark, se suspendieron 1 equivalente del aldehído seleccionado y 1,1 equivalente de 4-amino-4H-1,2,4-triazol en etanol y gotas catalíticas de H₂SO₄ concentrado. La mezcla se agitó a temperatura de reflujo de 72 ha 160 h, trabajando al aire hasta que se formó el producto como un precipitado.

Para recuperar el precipitado, se eliminaron dos tercios del disolvente a presión reducida y la solución se enfrió en un baño de hielo, el sólido se filtró y se lavó con etanol frío y éter dietílico o tolueno. Los compuestos se secaron a temperatura ambiente como un sólido blanquecino. (Rendimiento: 85-90%).

Las moléculas sintetizadas fueron identificadas con los siguientes nombres GL155, GL166 y GL188. En la tabla 2.1 se muestran las estructuras de las moléculas y propiedades químicas.

Tabla 2.1. Nombres y estructuras químicas de las moléculas GL155, GL166 y GL188 respectivamente.

ID	Estructura	Propiedades químicas
“(GL155)” (E)-1-(4-bromofenil)- N-(1H-1,2,4-triazol-1- il) metamina		Fórmula C ₅ H ₄ BrN ₇ Peso molecular: 240.97 g·mol ⁻¹
“(GL166)” (E)-4-(((1H-1,2,4- triazol-1- il)imino)metil)fenil) ácido borónico		Fórmula C ₉ H ₉ BN ₄ O ₂ Peso molecular: 216.08 g·mol ⁻¹
“(GL188)” 4,4-metilen-bis-(2- ((E)-((1h-1,2,4-triazol- 1-il)imino)metil) fenol		Fórmula C ₁₉ H ₁₆ N ₈ O ₂ Peso molecular: 388.14 g·mol ⁻¹

La dosificación de inhibidor GL155, GL166 y GL188 se realizó tomando 100mg de cada una y disolviéndolo en 5ml de dimetilformamida como una solución base, de dichas soluciones se tomó la cantidad para fijar las siguientes concentraciones en solución: 0, 10, 20, 50 y 100 [ppm] respectivamente para cada triazolamina.

2.3. Evaluación electroquímica.

Se preparó una solución de ácido clorhídrico al 0.1M como electrolito para evaluar el efecto inhibidor de las triazolaminas sobre acero con acabado superficial a espejo. Se utilizó una celda típica de tres electrodos; tomando como electrodo de trabajo el acero al carbono, como electrodo de referencia plata-cloruro de plata y como contra electrodo una barra de grafito (Figura 2.1).

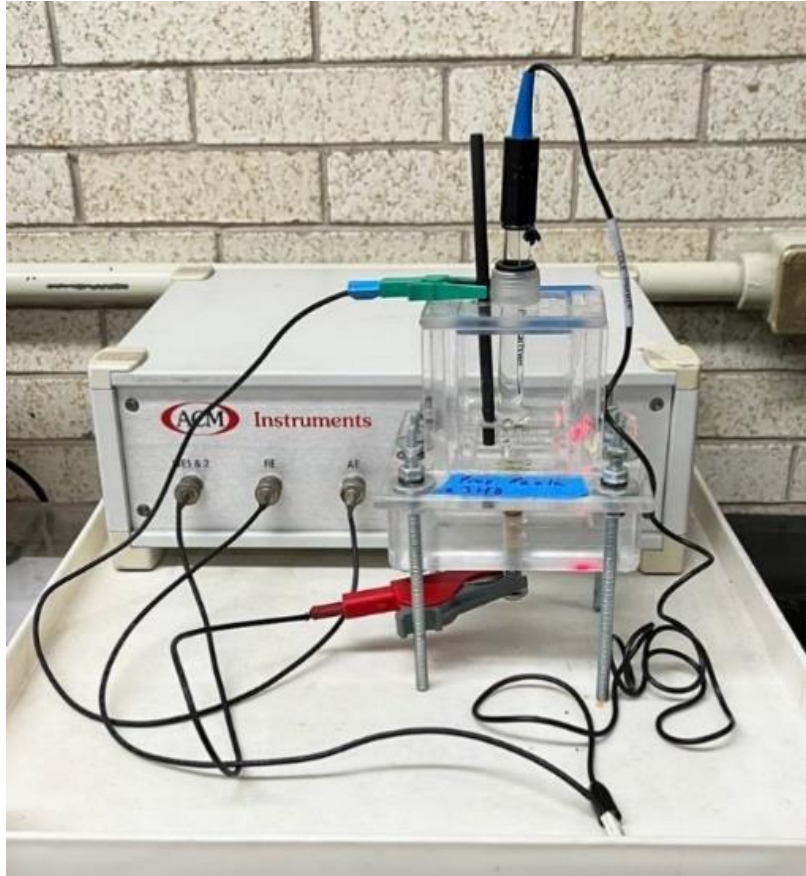


Fig. 2.1 Celda típica de tres electrodos.

La preparación de la superficie de las piezas se llevó bajo la norma ASTM G1 y fue llevada hasta lija grano 1000. La secuencia experimental fue la siguiente:

- Se monitoreo el potencial de corrosión (E_{corr}) a circuito abierto en función del tiempo por 30 minutos y se determinó el tiempo en el cual el sistema llega al estado estacionario.
- Una vez alcanzado este tiempo se realizó una prueba de EIS con una amplitud de señal en corriente alterna de 20mV en un intervalo de frecuencia de 10⁴ a 10⁻² Hz con 10 puntos por década.
- Posteriormente se volvió a permitir al sistema llegar al estadio estacionario y se realizó una prueba de R_p con un sobrepotencial de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión y una la velocidad de barrido utilizada fue de 1mV/s.
- Luego de esta prueba se realizaron otra técnica de polarización potenciodinámica de alto campo con la misma metodología descrita

anteriormente con un sobrepotencial de ± 500 mV con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

Con las pruebas empleadas, se calculó la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición para los dos compuestos evaluados y se determinó la concentración ideal para los dos inhibidores en soluciones ácido clorhídrico 0.1 M sobre acero. Los resultados obtenidos se analizaron mediante: EC Lab, a través, del ajuste de circuitos eléctricos equivalentes (CEE) con el cual, es posible obtener parámetros electroquímicos de resistencia y capacitancia del sistema.

3. Resultados y análisis.

3.1 Caracterización del material.

En la figura 3.1. se puede observar los límites de grano del acero AISI 1018, el cual está constituido completamente por una matriz ferrítica, así como una presencia menor de carburos de hierro y manganeso e inclusiones como son óxidos que se generan en el proceso de laminación del acero. Esta matriz homogénea se debe a su bajo contenido en carbono. El uso de este acero en específico se debe ya que es uno de los aceros más comúnmente utilizados en la industria.

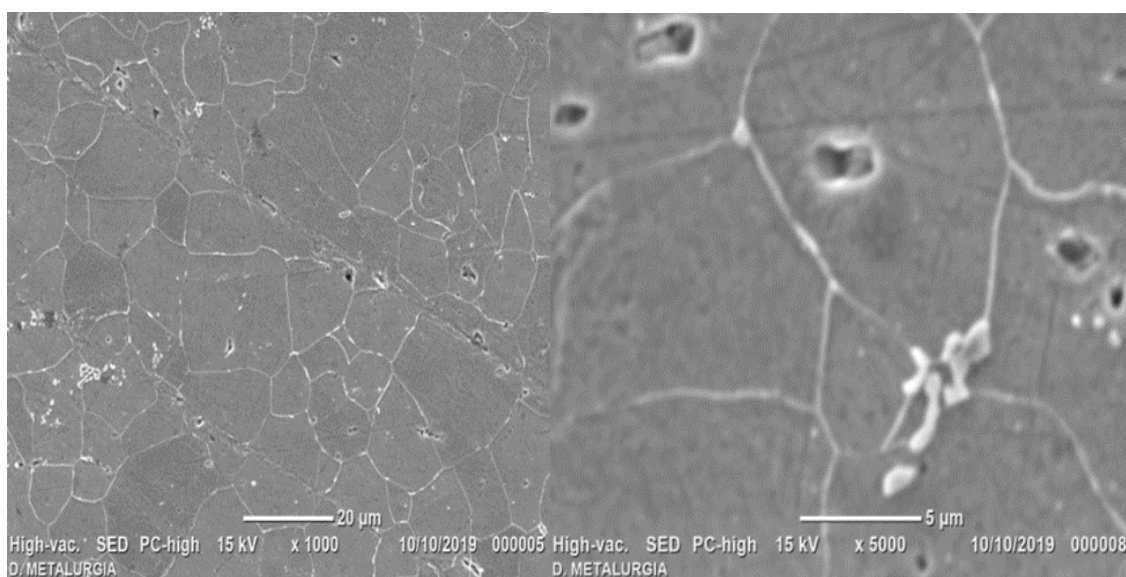


Fig. 3.1 Acero AISI 1010 obtenido a través de MEB técnica electrones secundarios retrodispersados (BED-C)

La presencia de una matriz ferrítica se justifica debido a la composición química en donde la concentración de carbono es bastante baja, por lo que este se encuentra completamente disuelto en la matriz y no existe presencia de otros microconstituyentes. Esta composición química se encuentra reportada en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de la pieza analizada (acero 1018) obtenida por espectroscopia de absorción de masas (chispa)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mg	Ni	Fe
Promedio	0.040 2	0.197 2	0.194 4	0.010 1	0.010 3	0.108 4	0.035 6	0.017 0	Bal

3.2. Espectroscopia de Impedancia Electrónica (EIS).

En este caso de estudio, la representación gráfica de EIS se realizó a través de diagrama de Nyquist, los cuales también son conocidos como gráfico de impedancia en plano complejo. Corresponde a graficar el componente imaginario de la impedancia (Z'') sobre el eje “y” vs el componente real de la impedancia (Z') en el eje “x”, el cual es el componente resistivo. A partir de este diagrama es posible estimar las contribuciones tanto resistivas como capacitivas del sistema electroquímico, como el valor de la resistencia del electrolito (R_e), como el límite a alta frecuencia de Z'' .

Para el análisis de impedancia se ajustaron los valores experimentales a través de circuitos eléctricos equivalentes (CEE) que represente eléctricamente la interfase metal-inhibidor- electrolito como se muestra en la figura 3.2. Se utilizaron elementos de fase constante (CPE) para ajustar comportamientos no ideales en la respuesta capacitiva del sistema la representación más común es a través de la letra Q.

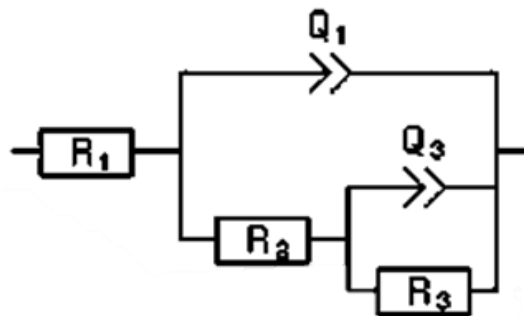


Figura 3.2. Circuitos eléctricos Equivalentes (CEE).

Donde:

R_1 =Resistencia del Electrolito (R_e)

R_2 =Resistencia del Inhibidor (R_{inh})

Q_1 =CPE del Inhibidor (Q_{inh})

R_3 =Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{tc})

Q_3 =CPE de doble capa (Q_{dc})

Esto significa que se puede llegar a ejemplificar como un circuito eléctrico, como el que se puede ver en la figura 3.2 al estudiarlo de esta manera se pueden

obtener diferentes datos por separado de valores de capacitancia del inhibidor o resistencias.

A continuación, se observan los diagramas de Nyquist los cuales ayudan a estudiar la impedancia de los siguientes compuestos.

Para entender mejor estos valores reportados en los diagramas de Nyquist se tienen también tablas en las cuales se observan los valores numéricos. Estos valores se contrastan contra los obtenidos en concentración 0ppm de aditivo, de esta manera se obtiene una eficiencia.

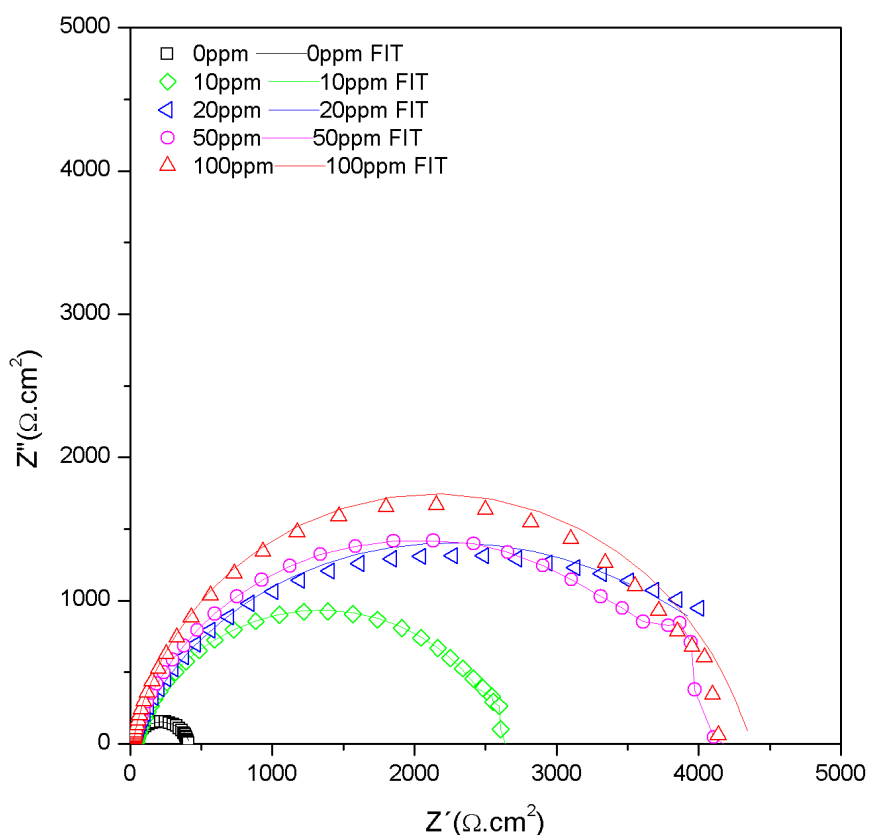


Fig. 3.3. Diagrama de Nyquist para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL155" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.2. Circuitos Eléctricos Equivalentes para "GL155"

Concentración [ppm]	Re [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Rinh [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Qinh[F] 10^{-5}	Rtc [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Qdc [F/cm ²] 10^{-5}	Eficiencia
0	22.12	-	-	395.1	15.34	0
10	26.21	651	3.16	2 624	1.76	83.00
20	23.04	154.0	3.97	4 004	1.66	83.57
50	28.4	217.5	3.41	4 164	1.58	86.20
100	19.27	234.5	2.13	4 294	1.04	86.80

Se aprecia como la respuesta resistiva aumenta (eje Z') respecto a el aumento de concentración del inhibidor y esto se muestra con el incremento en el tamaño del semicírculo, dando como resultado los siguientes valores de resistencia de transferencia de carga para 10 ppm un valor aproximado de $2,600 \Omega \text{ cm}^2$, y entre la concentración 20, 50 ppm y 100 ppm valores muy parecidos de resistencia a la transferencia de carga de $4,000 \Omega \text{ cm}^2$ a $4,500 \Omega \text{ cm}^2$, aun así, el mayor valor de impedancia lo tiene la concentración 100 ppm con aproximadamente. $4,500 \Omega \text{ cm}^2$, afirmando que el aumento de la concentración del inhibidor es proporcional al aumento de la inhibición de la corrosión, este aumento es un efecto directo de la acción de la triazolamina GL155 sobre el acero al carbono cuando ocupa sitios activos bloqueándolos e inhibiendo el fenómeno de corrosión. En el mismo sentido se presenta efecto en la capacitancia de la doble capa electroquímica disminuyendo la salida de corriente dando como resultado que para 100 ppm se presenta un valor promedio de pseudocapacitancia $1.04 \times 10^{-5} \text{ F}$ en comparación con el metal desnudo que presenta un valor de $1.53 \times 10^{-5} \text{ F}$.

Para el compuesto GL155 se obtienen valores de eficiencia bastante constantes, estos se pueden observar en la tabla 3.2. La eficiencia contra la concentración si es un factor ya que, aunque aumente de manera pequeña si se alcanza a ver dicho comportamiento de inhibición.

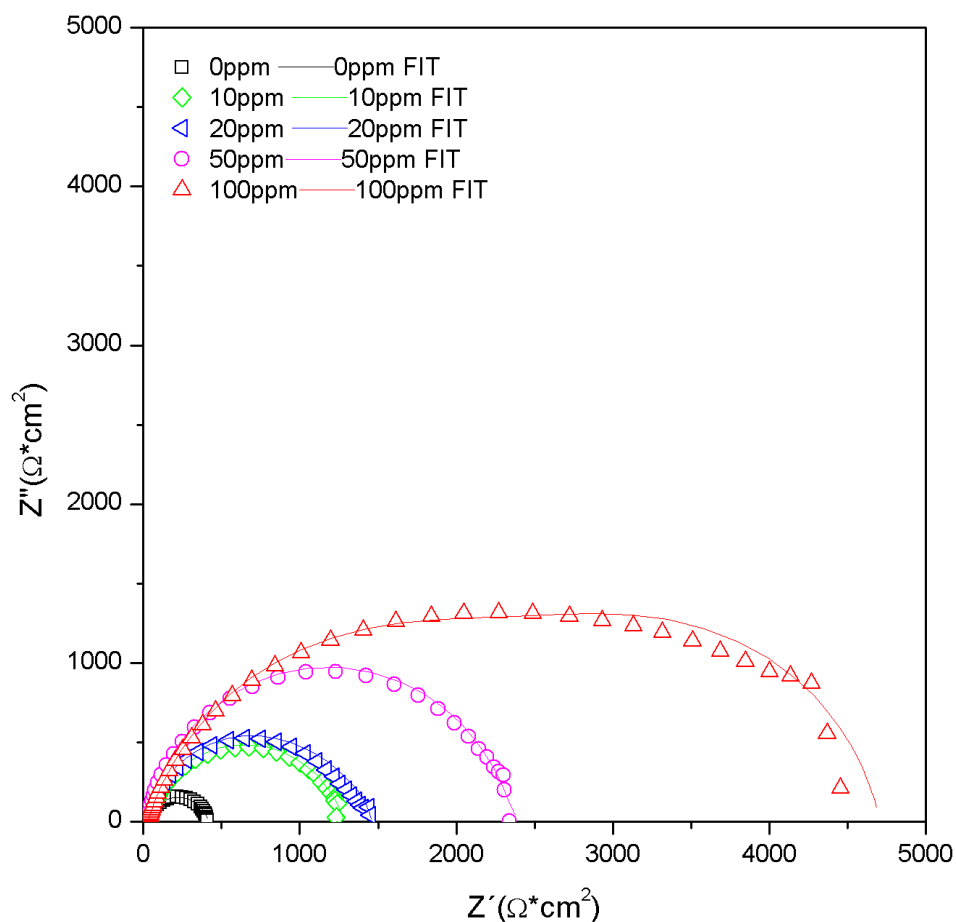


Fig. 3.4. Diagrama de Nyquist para acero 1010 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL166" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.3. Circuitos Eléctricos Equivalentes para "GL166"

Concentración [ppm]	Re [Ω^*cm^2]	Rinh [Ω^*cm^2]	Qinh [F/cm^2] 10^{-5}	Rtc [Ω^*cm^2]	Qdc [F/cm^2] 10^{-5}	Eficiencia
0	22.12	-	-	395.1	15.34	0
10	21.36	123.2	4.81	2236	2.6	82.33
20	20.54	114.5	7.95	2890	2.68	86.33
50	31.14	170.9	7.80	3256	0.37	87.87
100	29.25	280.4	0.75	4606	0.36	91.03

En la figura 3.4 y la tabla 3.3 se presenta un comportamiento similar la adición del compuesto GL166 en comparación con el compuesto GL155, pero en este caso el aumento de eficiencia con respecto a la concentración del inhibidor es mayor ya que aumentó entre 3 y 4 puntos porcentuales. Así obtenemos la mejor eficiencia en esta molécula a la concentración de 100ppm con un valor de 91.0326% de eficiencia. Esto se debe a que la molécula GL166 tiene grupos hidroxilo que pueden interactuar con el medio y modificar el pH de manera localizada.

Hay una tendencia en la cual, a mayor concentración de inhibidor, la impedancia aumenta. Las concentraciones 10 y 20 ppm están muy cerca entre 1,300 $\Omega \text{ cm}^2$ y 1,500 $\Omega \text{ cm}^2$, aun así, se observó que la tendencia de aumento de resistencia con respecto a un aumento de inhibición. De igual manera se observó un incremento significativo de la impedancia en la concentración 100ppm con un valor de 4,600 $\Omega \text{ cm}^2$ aproximadamente, siendo el valor más alto reportado por estas moléculas, en estas concentraciones.

Los semicírculos correspondientes a las diferentes concentraciones, en esta molécula es donde se puede apreciar una diferencia de eficiencias de inhibición más notable. Teniendo un incremento en resistencia de 2500 $\Omega \text{ cm}^2$ el cual le pertenece a la concentración 50ppm contra un 4500 $\Omega \text{ cm}^2$ de resistencia perteneciente a 10ppm.

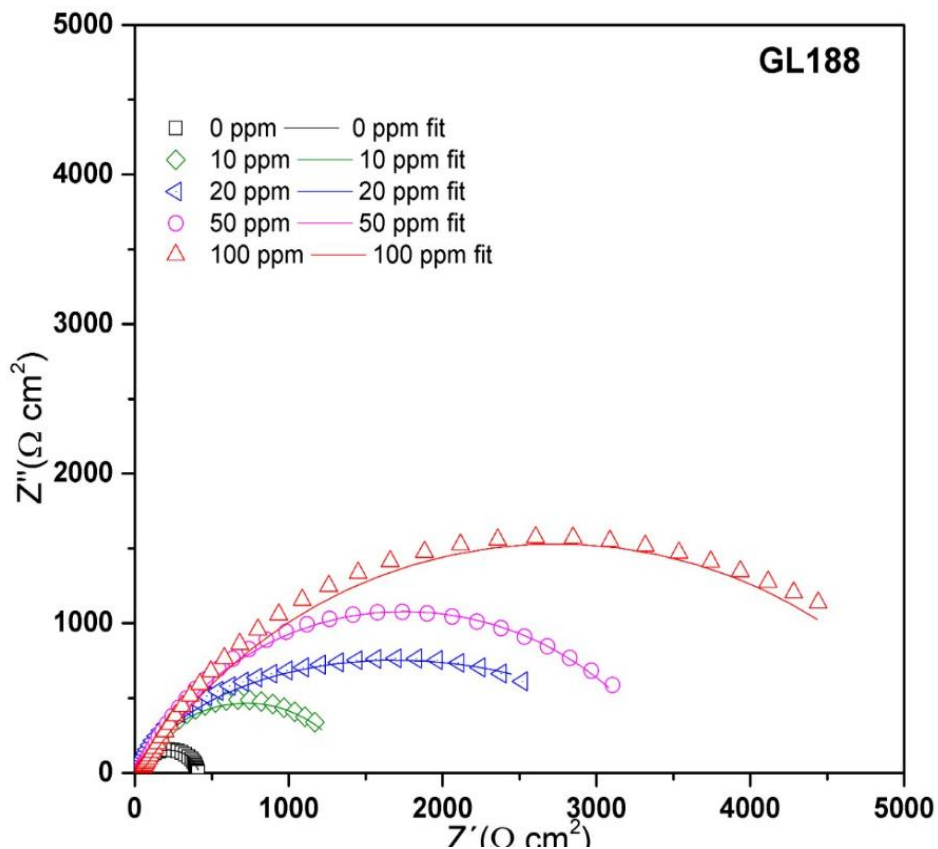


Fig. 3.5. Diagrama de Nyquist para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL188" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.5 Circuitos Eléctricos Equivalentes para “GL188”

Concentración [ppm]	Re [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Rinh [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Qinh[F] 10^{-5}	Rtc [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Qdc [F/cm ²] 10^{-5}	Eficiencia
0	22.12	-	-	395.1	15.84	0
10	18.78	117.5	9.90	1538	18.31	61.93
20	11.36	119.6	2.77	2479	14.94	73.28
50	23.02	153.0	5.06	3035	2.85	80.58
100	27.77	187.8	3.41	4801	4.26	89.60

En la figura 3.5 se observan los resultados para el inhibidor GL188. El comportamiento de este es bastante similar al obtenido para el GL166, en donde los valores de impedancia aumentan considerablemente con el aumento de la concentración del inhibidor. Este aumento es proporcional, es decir, se presenta en función del aumento del inhibidor de corrosión. Al igual que con los inhibidores GL155 y GL166, los valores máximos de impedancia reportados a una concentración de 100 ppm de GL188 alcanzan los 4800 $\Omega \text{ cm}^2$ aproximadamente. Los resultados de dicho ajuste se muestran en las siguientes tablas 3.5. para los tres compuestos.

Por otro lado, el inhibidor GL188 es el que posee un mayor aumento de la eficiencia respecto a la concentración, ya que, a concentraciones bajas (10 ppm) llega solamente a eficiencias cercanas al 62% (las cuales no son las ideales), conforme esta concentración aumenta la eficiencia lo hace también de manera considerable, llegando a valores cercanos al 90%.

3.3 Resistencia a la Polarización.

También se realizaron pruebas de R_p , para determinar la resistencia total del sistema electroquímico y la eficiencia en función de la concentración de inhibidor agregado en solución (GL155, GL166 y GL188) los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. R_p para acero en ácido clorhídrico 0.1M con adiciones de triazolamina "GL155", "GL166" y "GL188"

GL155					
Concentración [ppm]	B [V/DEC]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	V_{corr} [mm/año]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Eficiencia
0	0.030	345.5	1.4190	7.52	0
10	0.029	1 163.7	0.2949	2.23	70.31
20	0.035	1 574.0	0.2669	1.65	78.05
50	0.034	1 700.1	0.2395	1.53	79.68
100	0.034	2 511.9	0.1618	1.04	86.24
GL166					
Concentración [ppm]	B [V/DEC]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	V_{corr} [mm/año]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Eficiencia
0	0.030	345.53	1.4190	7.52	0
10	0.029	940.49	0.3233	2.76	63.26
20	0.033	1 079.9	0.2816	2.41	68.00
50	0.034	5 075.4	0.0599	0.512	93.19
100	0.035	5 153.2	0.0590	0.505	93.29
GL188					
Concentración [ppm]	B [V/DEC]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	V_{corr} [mm/año]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Eficiencia
0	0.030	345.53	1.4190	7.52	0
10	0.017	873.74	898.29	2.89	49.53
20	0.035	1 874.9	2007.1	1.29	77.41
50	0.045	3 769.9	4556	0.570	90.05
100	0.058	4 153.2	7577.5	0.343	94.01

En el caso del inhibidor GL155 como se muestra en la tabla 3.5, se identificó que la magnitud de R_p aumentó al tener una concentración mayor del inhibidor. Al tener dicho aumento de R_p y de concentraciones nos permite determinar que se tendrá una menor velocidad de corrosión asumiendo un control activacional y una corrosión homogénea y se puede decir que el inhibidor tuvo una mayor adsorbancia en la superficie.

Esto se justifica a través de los resultados obtenidos en la tabla 3.5. de los inhibidores GL166 y GL188, donde se puede observar la misma tendencia en la magnitud de la pendiente respectivamente a las concentraciones.

Estos valores también hablan de otro factor importante, el cual es: el tamaño de la molécula, ya que en la eficiencia en los valores de 50ppm y 100ppm de los compuestos GL166 y GL188 de la tabla 3.5. vemos un incremento bastante más grande comparado con los valores de GL155 que también puede ser un efecto del bromo libre sobre la superficie que es un compuesto muy electronegativo.

Para las 3 moléculas se observa la tendencia de que, a mayor concentración, mayor es la resistencia electroquímica de los compuestos lo cual se confirma en la eficiencia de inhibición del compuesto. De igual manera el tamaño de la molécula influye en la eficiencia de inhibición entre estos, ya que se registra mejor eficiencia de corrosión en la misma concentración de 100ppm en el compuesto GL166 y GL188, teniendo como valor máximo de inhibición un 94% para el compuesto GL188.

Este comportamiento es parecido al obtenido en los resultados de impedancia, donde aun cuando el GL188 tuvo la menos eficiencia a bajas concentraciones, esta aumenta rápidamente con el aumento en la concentración del inhibidor. En este caso el aumento es lo bastante significativo para poseer una mayor eficiencia que las demás moléculas (GL155 y GL166) a una concentración de 100 ppm.

3.4. Extrapolación de Tafel.

La técnica de extrapolación de Tafel permite aplicar un método de intersección en la curva de polarización tomando como criterio 120 mV sobre el potencial de reposo y así obtener con respecto a las pendientes anódicas y catódicas los valores de densidad de corriente para poder obtener la velocidad de corrosión en este sistema.

De igual manera se obtuvo la velocidad de corrosión del acero 1018 utilizando los 3 distintos inhibidores de corrosión.

En las siguientes figuras se muestran las curvas del GL155, GL66 y GL188, correspondientes al acero en las mismas condiciones reportadas en las técnicas anteriores.

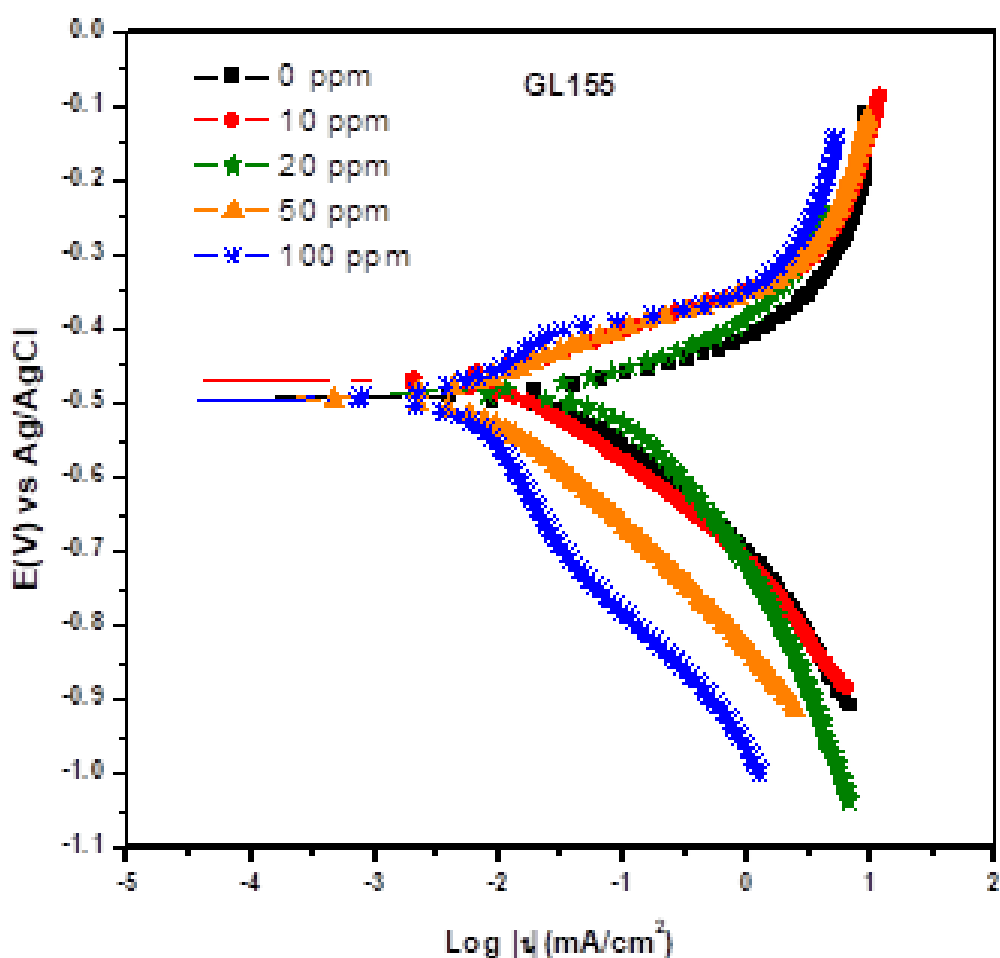


Figura 3.6. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina "GL155" en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.7. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL 155.

Concentración [ppm]	E_{corr} [(mV)vs Ag/AgCl]	B_c [mV/DEC]	B_a [mV/DEC]	I_{corr} [μ A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Eficiencia
0	-552.378	-144.3	139.3	99.451	1.1519	0
10	-510.638	-149.4	122.8	78.588	0.9207	20.07
20	-481.293	-190.1	128.0	33.963	0.3979	65.46
50	-480.753	-241.5	106.3	16.042	0.1879	83.68
100	-485.451	-242.1	147.6	8.9850	0.1052	90.86

Para la tabla 3.7. correspondiente a la molécula GL155 se tiene una eficiencia inicial de 20% que corresponde a una concentración 10ppm lo cual puede considerarse una baja eficiencia, pero se puede explicar como una poca adsorción a esa concentración, la cual mejora sustancialmente a una concentración de 20ppm la cual se eleva a 65% lo podemos traducir a una mejor adsorción conforme sube la concentración, pero en realidad en las concentraciones posteriores de 50ppm y 100ppm no se observa el mismo salto tan grande de eficiencia, si no, un aumento más pequeño.

De igual manera se puede observar un comportamiento de inhibición mixto ya que no hay un desplazamiento sustancial hacia ninguna rama, se muestra una ligera tendencia hacia la rama anódica, pero al ser tan pequeña se considera un inhibidor mixto.

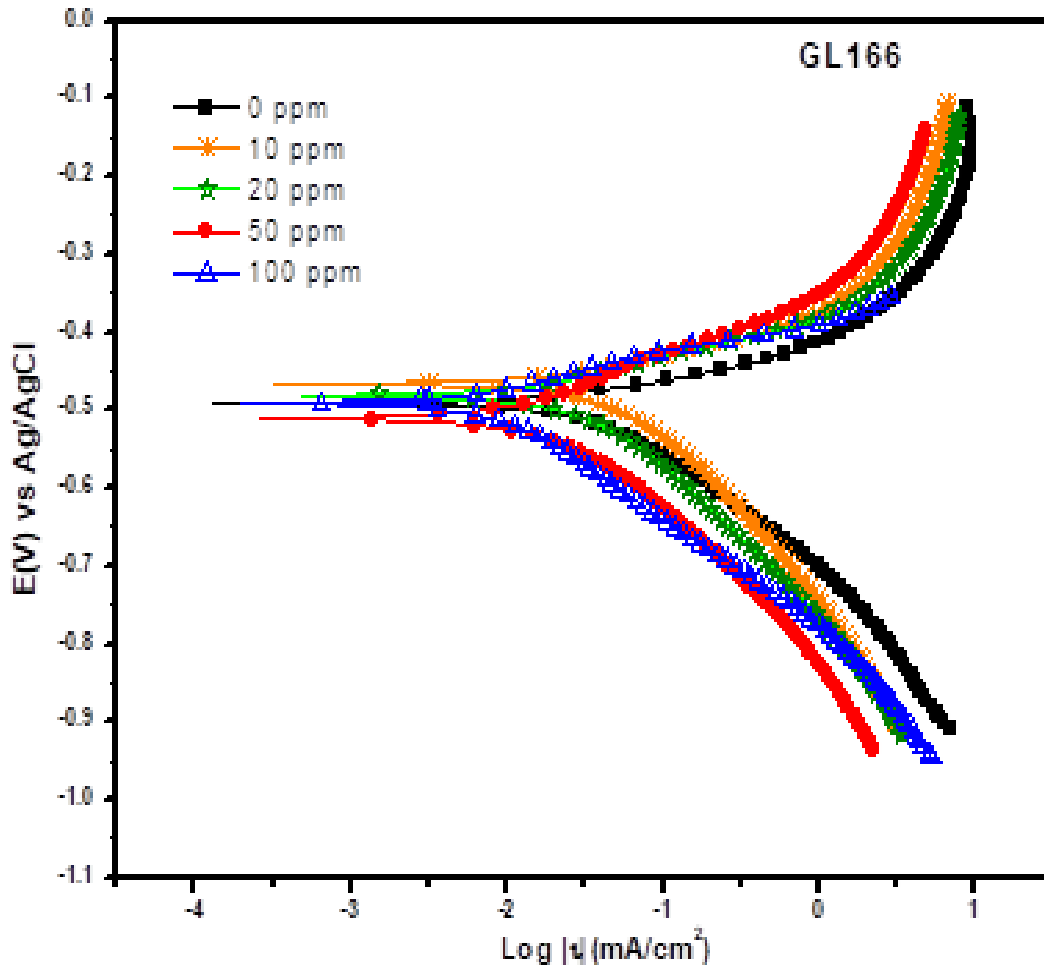


Figura 3.7. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina “GL166” en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.8. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL166.

Concentración [ppm]	E_{corr} [(mV)vs Ag/AgCl]	B_c [mV/DEC]	B_a [mV/DEC]	I_{corr} [μ A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Eficiencia
0	-552.378	-144.3	139.3	99.451	1.1519	0
10	-483.891	-123.5	149.2	17.152	0.2009	82.55
20	-485.252	-249.0	123.9	10.148	0.0930	91.93
50	-464.005	-291.4	110.6	4.7680	0.0558	95.15
100	-453.273	-226.5	123.8	4.0762	0.0417	96.37

En la tabla 3.8. correspondiente a la molécula GL166 se observa una eficiencia alta desde la primera concentración de 10ppm hasta la concentración de 100ppm con 14 puntos porcentuales de diferencia. Llegando a la concentración de

100ppm con una eficiencia en la inhibición de corrosión de 96% esto es mayor a la eficiencia del compuesto GL155 en 100ppm, lo cual es la justificación de los resultados de R_p ya que en ambas situaciones el aumento de la concentración nos indica un aumento en la inhibición de corrosión y mientras más grande sea la molécula para esta experimentación mayor será la inhibición.

Se observa además que si comparamos el GL155 contra el GL166 tuvo un crecimiento acelerado de eficiencia respecto a la concentración, ya que en la concentración más baja presentó una eficiencia de 20% y terminó en 91%. Si lo comparamos con el inhibidor GL166 empezó en 82% y terminó 96%, de igual manera el inhibidor GL188 comenzó 62% y terminó en 90%. Dándonos como resultado la mejor eficiencia desde la concentración más baja el inhibidor GL166.

En este inhibidor se observa el mismo fenómeno de inhibición mixta, ya que no se ve favorecida la tendencia a ninguna rama. Desplazados de igual manera hacia la rama anódica que la catódica, por lo tanto, es un inhibidor mixto.

A continuación, se observa la gráfica del inhibidor GL188 el cual es referente a la cadena más grande de los tres derivados de triazolaminas que se estudiaron.

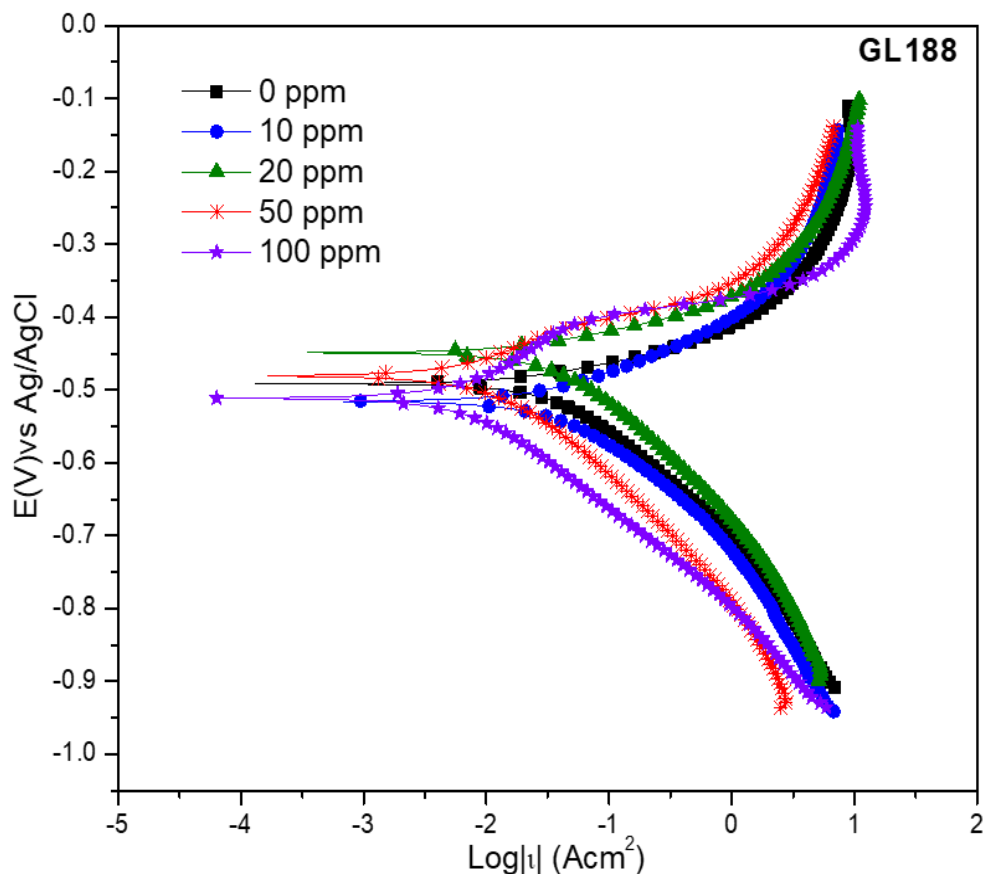


Figura 3.8. Curvas de Polarización de para acero 1018 en HCl 0.1 M con triazolamina “GL188” en 0, 10 20 50 y 100 ppm.

Tabla 3.9. Pendientes catódica y anódica y velocidad de corrosión obtenidas por extrapolación de Tafel para el GL 188.

Concentración [ppm]	E_{corr} [(mV)vs Ag/AgCl]	B_c [mV/DEC]	B_a [mV/DEC]	I_{corr} [μ A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Eficiencia
0	-552.378	-144.3	139.3	99.451	1.519	0
10	-519.596	-151	130.4	180.243	1.215	20.01
20	-485.462	-193.7	122.2	100.335	1.175	22.64
50	-518.711	-177.5	123.5	30.944	0.362	76.16
100	-533.277	-129.5	145.5	10.011	0.117	92.29

Por último, para en la tabla 3.9. correspondiente a la molécula GL188. Se puede apreciar una constante de aumento en la capacidad de inhibición con respecto a la concentración del inhibidor. Por otro lado, a una concentración mayor de inhibidor presente, mayor es la eficiencia del inhibidor, ya que la adsorción en el acero es mayor.

Se muestra una tendencia clara en el efecto que tienen las triazolaminas de incrementar la cobertura de la superficie y la adsorción a medida que aumenta el tamaño de la molécula. La eficiencia a la concentración más grande (100ppm) es la mayor, Esto había permanecido en las técnicas electroquímicas de impedancia y RP. Para esta técnica (Extrapolación de Tafel) se observa que la eficiencia de inhibición más alta es perteneciente a GL166 y no a GL188. Esto es debido a que en realidad en la superficie del acero no se está adsorbiendo la molécula completa de GL188, si no una parte de la molécula descompuesta, ya que se ve comprometida su estabilidad en agua.

3.5. Isotherma de adsorción.

Para el completo análisis de este sistema es importante calcular y determinar el mecanismo de adsorción que presentan ambos compuestos, al especificar si las interacciones de las moléculas son por una adsorción física o química, esto a través del ajuste de la isoterma de adsorción de Langmuir y el cálculo de la energía de Gibbs. Los resultados se muestran en la figura 3.9.

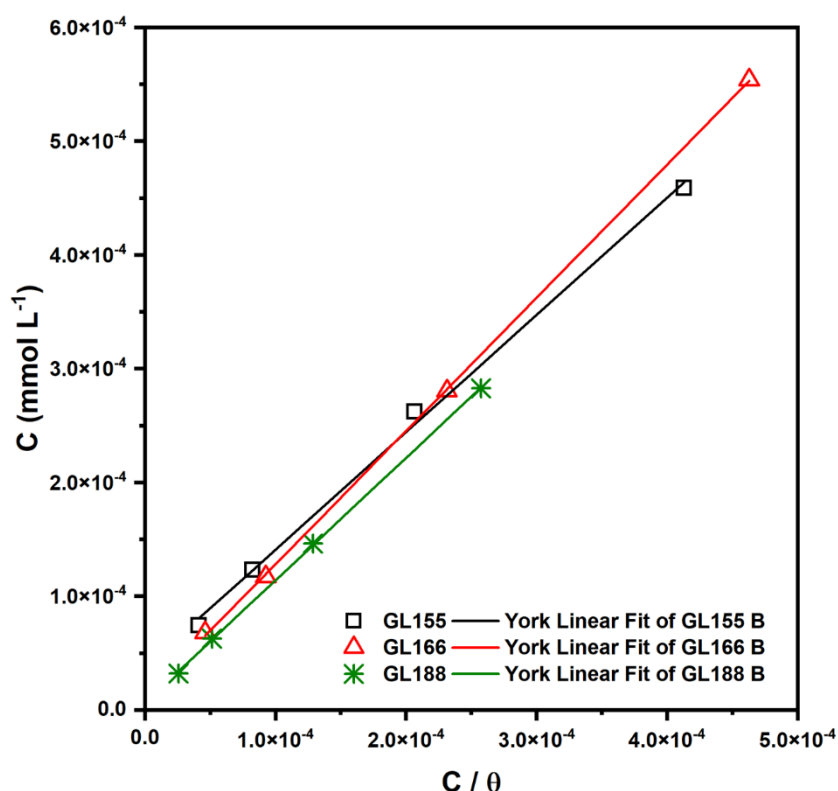


Figura 3.9. Ajuste para los compuestos GL155 y GL166 con el modelo de adsorción de la isoterma de Lagmuir.

Una vez obtenida la ecuación por un ajuste lineal de la isoterma de Langmuir, en función de los parámetros estudiados como se muestra en la ecuación 2 (Tourir et al, 2008):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Ecuación. 3.1}$$

Donde:

C: Concentración del inhibidor [mol/L]

θ : Superficie cubierta.

K: Constante de adsorción [L/mol]

Mediante la siguiente ecuación se calculó la energía libre de Gibbs como se muestra en la ecuación 3 (Quartarone et al, 2012):

$$\Delta G = -RT \ln(kC_{AP}) \quad \text{Ecuación. 3.2}$$

Donde:

R: Constante universal de los gases [J/mol•K]

T: Temperatura ambiente [K]

k: Constante de adsorción [L/mol]

C_{AP} : Concentración del agua pura la cual equivale a 1000 [mL/L] o 1000 [g/L] o 55.55 [mol/L]

$$\Delta G = -\left[\left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right) (298 K)\right] \ln \left[\left(\frac{1}{k} \frac{L}{mol}\right) \left(55.5 \frac{mol}{L}\right)\right] \quad \text{Ecuación. 3.4}$$

Donde 1/K es la ordenada al origen, entonces la constante de adsorción para cada compuesto se muestra en la tabla 3.10

Tabla 3.10 Cálculo de la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs para el inhibidor GL155, GL166 y GL188

Compuesto	1/k [L/mol]	ΔG [KJ/mol]	Mecanismo
GL155	3.768E-5 \pm 1.17023	-35 188.37	Fisorción- Quimisorción
GL166	1.097E-5 \pm 1.25406	-38 244.36	Fisorción- Quimisorción
GL188	6.169E-6 \pm 1.19687	-39 673.61	Fisorción- Quimisorción

En la tabla 3.10 se muestra el mecanismo de adsorción en el acero por parte de las moléculas GL155, GL166 y GL188 las cuales presentan una energía de adsorción física y química como resultado de los valores de energía libre de Gibbs. Estos nos indican que su interacción con el acero es débil comparado con

una quimisorción. Esto se debe a que la fisorción está gobernada por fuerzas electroestáticas parecidas al enlace de Van der Waals mientras que la quimisorción está gobernada por enlaces químicos los cuales son covalentes e iónicos. Para el caso de una adsorción mixta, la cual es la presente para estos compuestos, están sucediendo ambos tipos de adsorción esto depende de la superficie y las diferentes zonas de en las cuales se está adsorbiendo, teniendo en algún sector adsorción química y otro sector adsorción física. Esto se sabe gracias a que los valores de ΔG están dentro del rango de adsorción química y física (0 KJ/mol a -20 000 KJ/mol se presenta adsorción física, de -20 000 KJ/mol a -40 000 presenta adsorción mixta, >-40 000 presenta adsorción química.)

Esto sucede gracias a que las moléculas GL155 y GL166 presentan un grupo imina, mientras que el GL188 presenta 2. Estos grupos se adsorben a la superficie del acero por fuerzas físicas y químicas. Esto sucede gracias a que el grupo imina tiene dos electrones donadores los cuales deja la molécula con carga negativa y este fenómeno permite una atracción electroestática que da el efecto inhibidor de la molécula.

La molécula de triazolamina contiene tres nitrógenos en diferentes tipos de arreglos, cuando el anillo está en la posición 1,2,4-triazol tiene más sitios activos para interactuar con la superficie del metal y tienen un área de superficie geométrica mayor, lo que proporciona una mayor cobertura de la superficie al estar funcionalizado con el grupo hidroxilo que son grupos sustituyentes donantes de electrones como se presenta en la molécula GL166 y GL188 (Chauhan et al., 2021). Se notó que el aumento en la longitud de la cadena de los derivados de triazolamina dio como resultado la formación de una película inhibidora densa sobre la superficie del metal y proporcionó un mejor rendimiento de inhibición. También se observó que el aumento en la longitud de la cadena no modifica el mecanismo de adsorción por que se sugiere funcionalizar la molécula con otro tipo de radicales para mejorar el rendimiento y las interacciones metal- triazolamina.

4. Conclusiones.

- La eficiencia de inhibición incrementa con respecto a la dosificación de las tres triazolaminas GL155, GL166 y GL188. El compuesto GL155 presenta una eficiencia máxima de 92% en una concentración de 100 ppm, y GL166 presenta una eficiencia de 97% en una concentración de 100ppm, Por último el compuesto GL188 presenta una eficiencia máxima de 87% a una concentración de 100ppm
- Las moléculas de triazolaminas GL155, GL166 y GL188 presentan un mecanismo de adsorción mixto de adsorción química y física con un valor de energía libre de ΔG menores de -40 KJ/mol.
- El mecanismo de adsorción e inhibición en la superficie de acero no depende del tamaño de la molécula, solo del grupo funcional imina presente en las tres moléculas, el efecto inhibidor se presenta gracias al par de electrones libres que posee en la posición 2,4-triazolamina y la disponibilidad que presenta dicho grupo para ceder los electrones.
- La estabilidad estructural de las triazolaminas evaluadas GL155, GL166 y GL188 presentan una descomposición en medios acuosos ácidos dando como resultado ineficiencias en función del tiempo.

Referencias.

- ASTM-G193-a. (2010). *Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion*: ASTM National Association of Corrosion Engineers American Society for Testing Materials
- ASTM, E 3-11 (2011). *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. ASTM National Association of Corrosion Engineers American Society for Testing Materials.
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2018). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons.
- Chauhan, D. S., Verma, C., & Quraishi, M. (2021). Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights. *Journal of Molecular Structure*, 1227, 129374.
- Eldredge, G., Warner, J., Uhlig, H. (1948). *The Corrosion Handbook*. Wiley, New York, p. 905
- Faritov, A., Rozhdestvenskii, Y. G., Yamshchikova, S., Minnikhanova, E., & Tyusenkov, A. (2016). Improvement of the linear polarization resistance method for testing steel corrosion inhibitors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, 1035-1041.
- Genescá Llongueras J., "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", 1ª Edición, XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México (2002), páginas 64-71.
- Mansfeld, F. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Technology-New York and Basel-*, 22, 463.
- Mansfeld, F. (2009). Fundamental aspects of the polarization resistance technique—the early days. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 515-520.
- McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion science*, 47(12), 3202-3215.
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2009). Electrochemical impedance spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed*, 48, 1532-1534.
- Quraishi, M. A., Chauhan, D. S., & Saji, V. S. (2020). *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. Elsevier Science. <https://books.google.es/books?id=nIXVDwAAQBAJ>

- Roberge, P. (1999). Handbook of corrosion engineering. Estados Unidos: McGraw Hill.
- Sastri, V.S. (2011). *Green Corrosion inhibitors. Theory and Practice*. New Jersey: Winston Revie.
- Skoog, D. A. (2001). *Química Analítica*. Séptima edición, Cap. 27. McGraw-Hill. México.
- Touri, R., Cenoui, M., Bakri, M., Touhami, M. (2008). Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water. *Corrosion Science*, Vol 50, pp.1530-1537.
- Yamamoto, S., Abe, M., Tashiro, K., & Kawaoka, T. (2019). A Novel Corrosion Rate Monitoring Method for Steel in Aqueous Solution Based on Tafel Extrapolation Method. *NACE CORROSION*.
- Farfan, N. (2001). Preparation of Seven- and Eight-Membered Boron Heterocycles from Different Salen Ligands and Arylboronic Acids. *ACS Publications*, (112), 1-10,