



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**EFICIENCIA DE UN INHIBIDOR VERDE EXTRAIDO DE
CÁSCARA DE MANZANA MEDIANTE EL SISTEMA
SOXHLET EN LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN
MEDIO ÁCIDO**

Tesis que presenta:

Ing. Virginia Lidia Gómez Chacón

MCTA1401004

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Director de tesis: Dr. Alberto Martínez Villafañe

Co-Director de tesis: Dr. José Guadalupe Chacón Nava

Julio 2016



AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados que fue el medio para alcanzar un sueño.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su invaluable apoyo.

Al Doctor Alberto Martínez Villafañe, por su asesoría en la realización de esta tesis y el apoyo de todo su conocimiento.

Al Doctor José Guadalupe Chacón Nava, por sus acertados consejos, su respaldo y profesionalismo.

Al Doctor Juan Pablo Flores de los Ríos, sus enseñanzas y paciencia son la razón para lograr complementar este proceso.

Al Maestro Adán Borunda Terrazas, que me brindó su apoyo, tiempo y conocimiento.

Al equipo administrativo, Sandra Luz Beltrán Lagunas, Nicté Ortiz Villanueva, Ariane Denise Paz Morales, que siempre están disponibles y con la mejor actitud de servicio.

A mis compañeros alumnos, que siempre me apoyaron incondicionalmente: Mercedes, Zelma, Claudia, Fernando, Óscar, Abraham, Karime, Mariana, Jaime, Brenda, Salvador, Mónica, Yosi.



ÍNDICE

Contenido

AGRADECIMIENTOS	1
ÍNDICE	2
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	9
RESUMEN	11
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	13
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	17
2.3 HIPÓTESIS	18
CAPÍTULO 3 FUNDAMENTO TEÓRICO.....	19
3.1 CORROSIÓN Y SU CLASIFICACIÓN.....	19
3.1.1 Clasificación por Mecanismo	23
3.1.2 Clasificación por Morfología	25
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....	29
3.2.1 Método Gravimétrico: medida de la pérdida de peso	31
3.2.2 Técnicas electroquímicas para determinación de la velocidad de	32
corrosión32	



3.3	RECUBRIMIENTOS PROTECTORES	43
3.4	INHIBIDORES DE CORROSIÓN	44
3.4.1	Clasificación de los inhibidores de corrosión	47
3.4.2	Restricciones ecológicas de los inhibidores	50
3.4.3	Obtención de inhibidores de corrosión	52
3.4.4	Inhibidores verdes	52
3.5	PROCESOS DE EXTRACCIÓN	56
3.5.1	Procesos de obtención de aceites esenciales	56
3.5.2	Procesos de obtención de extractos vegetales	57
3.6	CÁSCARA DE MANZANA	62
CAPÍTULO 4	DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
4.1	OBTENCIÓN DEL EXTRACTO	63
4.2	EVALUACIÓN DEL SOLVENTE	64
4.3	MEDIO DE PRUEBA	71
4.4	PREPARACIÓN DE MATERIAL DE TRABAJO	74
4.4.1	Caracterización del acero	74
4.5	ARREGLO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	75
4.5.1	Preparación de electrodos de trabajo	75
4.5.2	Arreglo Experimental	75
4.6	PÉRDIDA DE PESO (PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS)	78
4.6.1	Preparación de las probetas de prueba	78
4.6.2	Preparación de las celdas de experimentación (pruebas gravimétricas)	79



4.7	TÉCNICAS DE ANÁLISIS	83
4.7.1	Espectroscopia de Emisión por Plasma	83
4.7.2	Microscopio Electrónico de Barrido / EDS	83
CAPÍTULO 5	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	84
5.1	OBTENCIÓN DEL EXTRACTO.....	84
5.2	CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AL CARBONO 1018 Y DEL EXTRACTO DE CÁSCARA DE MANZANA.....	86
5.2.1	Análisis Químico	86
5.3	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	89
5.3.1	Curvas de Impedancia Electroquímica	89
5.3.2	Curvas de Polarización Potenciodinámicas.....	97
5.4	PÉRDIDA DE PESO.....	102
5.4.1	Extracto de cáscara de manzana evaluado en H ₂ SO ₄ 1M a 25 °C	102
5.4.2	Extracto de cáscara de manzana evaluado en H ₂ SO ₄ 1M a 50 °C	104
5.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	107
5.5.1	Pruebas Electroquímicas.- Morfología superficial de muestras de acero al carbono expuesta a H ₂ SO ₄ 1 M a 25 °C y 50 °C.....	108
5.5.2	Pérdida de Peso.- Morfología superficial de muestras de acero al carbono expuesta a H ₂ SO ₄ 1 M a 25 °C y 50 °C	111
CAPÍTULO 6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	115
6.1	CONCLUSIONES.....	115
6.2	RECOMENDACIONES.....	116



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la corrosión seca. (a) Difusión de cationes. (b) Difusión de aniones.....	23
Figura 2. Representación de corrosión húmeda [9].....	24
Figura 3. Esquema general de la clasificación de los tipos de corrosión [11].	27
Figura 4. Tipos de corrosión según la SAE y ASME [12].	28
Figura 5. Gráfica que representa los datos para Curvas de Polarización Electroquímica [1].	36
Figura 6. Diagrama de Nyquist que representa el espectro por Impedancia Electroquímica [14].	40
Figura 7. Diagrama que representa la extracción con equipo Soxhlet. Imágenes del proceso realizado en el Laboratorio de Corrosión.	63
Figura 8. Acetona y metanol son incoloros.....	65
Figura 9. Color de la materia prima en contacto con acetona.	66
Figura 10. Color de la materia prima en contacto con metanol.	66
Figura 11. Color de la materia prima en contacto con una mezcla de metanol y acetona al 50% en volumen.....	67
Figura 12. a) Electrodo de trabajo encapsulados en resina. b) Vista de la superficie expuesta de un electrodo de trabajo.....	75
Figura 13. Arreglo experimental para pruebas electroquímicas. Celda electroquímica (izquierda), Potenciostato – Galvanostato (derecha).....	76
Figura 14. Esquema de preparación de probetas para pérdida de peso.....	79
Figura 15. Celda de experimentación para pruebas gravimétricas.	80
Figura 16. Preparación de celdas para pruebas gravimétricas.	81



Figura 17. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con metanol, evaluado en solución de H₂SO₄ 1M. 90

Figura 18. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con acetona, evaluado en solución de H₂SO₄ 1M. 91

Figura 19. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con una mezcla de metanol y acetona al 50 % v-v, evaluado en solución de H₂SO₄ 1M. 92

Figura 20. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, utilizando..... 95

Figura 21. Circuito equivalente del arreglo electroquímico..... 96

Figura 22. Curvas de Polarización Potenciodinámicas para las diferentes concentraciones de extracto, evaluadas a 25 °C en solución de H₂SO₄ 1 M. 98

Figura 23. Curvas de Polarización Potenciodinámicas para las diferentes concentraciones de extracto, evaluadas a 50 °C en solución de H₂SO₄ 1 M. 99

Figura 24. Eficiencia del inhibidor a diferentes tiempos de exposición en un medio de H₂SO₄ 1M y diferentes concentraciones de extracto, a 25 °C..... 103

Figura 25. Eficiencia del inhibidor a diferentes tiempos de exposición en un medio de H₂SO₄ 1M y diferentes concentraciones de extracto, a 50 °C..... 105

Figura 26. Aspecto de la superficie de acero al carbono 1018 desbastado a lija 600, antes de someterlo a estudios. 107

Figura 27. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de Impedancia Electroquímica a diferentes temperaturas, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha. 109



- Figura 28. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de Curvas de Polarización Electroquímica a diferentes temperaturas, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha. 110
- Figura 29. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de pérdida de peso a 25 °C, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha y bajo diferentes tiempos de exposición al medio ácido. 112
- Figura 30. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de pérdida de peso a 50 °C, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha y bajo diferentes tiempos de exposición al medio ácido. 113



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características generales sobre las técnicas para el estudio de la corrosión [10].	30
Tabla 2. Matriz de experimentación para prueba de pérdida de peso.....	81
Tabla 3. Registro de condiciones de extracción para cada tipo de solvente.	84
Tabla 4. Comparación de la composición del acero al carbono 1018: de acuerdo a la clasificación AISI y al reporte del Laboratorio de Análisis Químicos del CIMAV.	87
Tabla 5. Reporte de la composición elemental del extracto obtenido usando.....	87
Tabla 6. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con metanol, a partir del estudio de Impedancia Electroquímica.....	93
Tabla 7. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con acetona, a partir del estudio de Impedancia Electroquímica.....	93
Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con una mezcla de metanol-acetona (50 % v-v), a partir del estudio de Impedancia Electroquímica	94
Tabla 9. Valores obtenidos con el estudio de Curvas de Polarización, a 25 °C ..	100
Tabla 10. Valores obtenidos con el estudio de Curvas de Polarización, a 50 °C	100
Tabla 11. Registro de eficiencias del extracto de cáscara de manzana a 25 °C, por pérdida de peso.	102
Tabla 12. Resultados de la eficiencia del extracto de manzana evaluado a 50 °C por pérdida de peso.	104



Tabla 13. Comparativo de resultados en las diferentes pruebas.....	106
Tabla 15. Resultados reportados por S. Umoren et al (2014). Extracto de manzana roja. HCl 0.5 M.....	106



RESUMEN

Las industrias dedicadas a la manipulación, aplicación y desarrollo de materiales metálicos, como el acero al carbono, así como también las industrias de servicio especializadas en el decapado por inmersión de piezas y materiales delicados, y aquellas que están comprometidas a acidificar pozos para estimular la productividad descomponiendo y eliminando los depósitos minerales, tienen como gran tarea y responsabilidad el manejo adecuado de los ácidos minerales, ya sea ácido clorhídrico o sulfúrico, además de poseer las habilidades y conocimientos para aplicar un tratamiento apropiado al acero en cuestión. Con este panorama en puerta, es de suma importancia el tratamiento químico que se aplica a las piezas o tuberías de acero. Este material es de particular interés por su amplia gama de aplicaciones en el ámbito industrial, así como en el campo de la construcción.

Usualmente en el proceso de decapado o la limpieza ácida de materiales fabricados con acero 1018, se emplea el ácido sulfúrico. Sin embargo, un manejo inadecuado o la falta de conocimiento en esta técnica, deteriora el acero, repercutiendo en procesos subsecuentes como estañado, fosfatizado y galvanizado o afectando las tuberías que se utilizan para bombear el ácido en los pozos. Normalmente para proteger el metal y retardar su oxidación o corrosión, se emplean los llamados inhibidores de corrosión, los cuales son sustancias químicas que adicionadas en pequeña concentración al medio reducen considerablemente la velocidad de corrosión.

Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han sido investigados como sustancias que inhiben la corrosión de distintos metales y aleaciones.

En este trabajo se obtiene y evalúa un extracto a partir de cáscara de manzana (*Pyrus malus. Ledeb*) como inhibidor de corrosión de acero en medio ácido. El estudio consiste en la búsqueda bibliográfica para obtener información de los procesos de extracción y los solventes utilizados para la manzana. A fin de



conocer la eficiencia del solvente, se evalúan metanol, acetona y una mezcla de ambos por medio de pruebas de Impedancia Electroquímica.

Los extractos naturales se añaden al medio ácido a diferentes concentraciones, y variando las temperaturas, se monitorea la corrosión.

Otros estudios para monitorear la corrosión consisten en mediciones de pérdidas de peso y curvas de polarización. Esos datos son analizados para visualizar y comprender la forma en que actúa el inhibidor de corrosión.

Así mismo, se han capturado imágenes, a través del microscopio electrónico de barrido del acero, antes y después de haber sido sometido a la inmersión en ácido sulfúrico, con y sin extracto.

Todas las técnicas aplicadas están orientadas a estudiar el fenómeno de inhibición de corrosión del extracto. Además de abrir el panorama de los productos naturales en el campo de la corrosión, como una forma de prevención y disminución del uso de compuestos tóxicos, generando conciencia al cuidado del medio ambiente y al empleo de tecnologías menos dañinas y más limpias.

En general, el propósito de evaluar un extracto obtenido por medio del sistema Soxhlet a partir de cáscara de manzana Red Delicious (utilizando diferentes solventes como metanol, acetona y una mezcla de ambos al 50 % v-v); es el de utilizarlo como inhibidor de corrosión en acero al carbono 1018 en un medio de H_2SO_4 1 M, en condiciones estáticas y a diferentes temperaturas (25 y 50 °C). Para determinar el porcentaje de eficiencia del extracto utilizado como inhibidor de corrosión en un medio agresivo al metal, se propone la aplicación de métodos electroquímicos como Espectrometría de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización Electroquímica, empleando también el método gravimétrico de Pérdida de Peso. El análisis elemental del acero y del extracto puede conocerse a través de técnicas como Análisis por Absorción Atómica y Espectrometría de Masas por Inducción de Plasma Acoplado, el análisis se complementa con imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del acero.



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La corrosión se define como la degradación de un material causado por un medio agresivo. Un ambiente corrosivo puede ser el agua, aire, dióxido de carbono, líquidos orgánicos, sales disueltas o gases sulfurosos. Algo menos común, son los ambientes corrosivos como rayos de neutrones, luz ultravioleta, fragmentos de fisión nuclear y radiación gamma [1].

La corrosión se debe a las reacciones químicas y electroquímicas que se desarrollan entre un material y el medio en que se encuentra, se considera como uno de los fenómenos de oxidación-reducción más perjudiciales, pues representa costos anuales multimillonarios debido a la destrucción de equipo y estructuras metálicas. Tal es el caso del equipo de control de contaminación, como las tuberías que conducen residuos, involucrando, además, el efecto que causan los gases contaminantes presentes en el aire, el agua del medio ambiente y algunos residuos peligrosos corrosivos, incluyendo ácido piro sulfúrico, ácido sulfúrico y sosa cáustica. Además de equipos y materiales usados en control de contaminación, otros materiales sujetos a corrosión incluyen los usados en industrias y ámbitos domésticos, como son los metales, plásticos, caucho y agregados como el concreto y la madera.

Existen diferentes mecanismos que favorecen la corrosión. Por ejemplo, se puede considerar la emisión de gases a la atmósfera, que resultan de actividades industriales y domésticas, así como la quema de combustibles, éstos gases incluyen óxidos de azufre y de nitrógeno, entre otros; los cuales, en combinación con el agua del medio ambiente, tienden a la formación de ácidos, compuestos conocidos como un medio altamente corrosivo.



Otra condición favorable para la corrosión, es la generación de residuos líquidos y sólidos, que contienen compuestos de origen orgánico e inorgánico, ricos en carbono, azufre y nitrógeno, entre otros, cuya naturaleza provoca reacciones químicas que dan lugar, también, a un ambiente ácido, ya sea en tuberías de transporte o bien, en depósitos de disposición de residuos o de almacenaje de materiales de diversa naturaleza.

En consecuencia, la corrosión se presenta en estructuras, aparatos y dispositivos metálicos que son de amplia aplicación en los ámbitos laborales y domésticos, lo que representa pérdidas económicas multimillonarias por la inversión de altos porcentajes de gastos aplicados al mantenimiento correctivo [2].

Por su dimensión y efecto, este fenómeno tan pernicioso en todas las esferas de la vida socioeconómica cotidiana, adquiere importancia decisiva en los procesos productivos industriales, haciendo evidente la necesidad de usar métodos de protección contra la corrosión que eviten la inversión de cuantiosas sumas económicas.

Uno de los principales métodos para combatir la corrosión es el uso de inhibidores: sustancias que se utilizan en bajas concentraciones para controlar los efectos de la corrosión en procesos industriales, ya sea por el contacto con soluciones acuosas o bien, aplicados en la formulación de pinturas anticorrosivas para ambientes agresivos.

La importancia y elección de los inhibidores deriva de diferentes circunstancias [3]:

- Los materiales que se van a proteger.
- El tiempo efectivo de protección.
- El método de aplicación (inmersión, aspersion, cepillado).
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque).
- Tipo y espesor del recubrimiento deseado.



- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque.
- Condiciones ambientales de temperatura y humedad.
- Métodos de remoción (si son requeridos).
- Interacción con procesos subsecuentes, si no es removido.
- Requerimientos ambientales, de salud y de seguridad.
- Tipo de producto deseado: Base aceite/Solvente o Base agua.

Para obtener un producto que será utilizado como materia prima en un proceso determinado, es necesario buscar fuentes disponibles. Tal es el caso de la manzana Red Delicious; en México se cultiva aproximadamente 800 000 toneladas al año de manzana, de las cuales, 600 000 toneladas se producen en el Estado de Chihuahua, el 25 % corresponde a la variedad Red Delicious; la variedad utilizada en este trabajo, procede de la zona agrícola de Cuauhtémoc, Chihuahua (28°24'18"N, 106°52'00" O) [4], por todo lo anterior, se puede decir que es una fuente de materia prima accesible.

El acero al carbono 1018, tiene un amplio campo de aplicación, como las operaciones de deformación plástica (remachado y extrusión). Se utiliza también en componentes de maquinaria debido a su facilidad para conformarlo y soldarlo. Son piezas típicas elaboradas con este material: los pines, cuñas, remaches, rodillos, piñones, pasadores, tornillos, láminas, asadores, engranajes, ejes, entre otras [5].



CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Buscar una alternativa de extracción para la obtención de compuestos orgánicos en aras de aplicarlos como inhibidores de corrosión. Se propone el método de extracción Soxhlet para la obtención de compuestos de la cáscara de manzana Red Delicious (*Pyrus malus Ledeb*), evaluando la eficiencia del solvente y analizando su capacidad como inhibidor de corrosión en el acero al carbono 1018 en un medio ácido (H_2SO_4 1 M) sometido a 25 y 50°C en condiciones estáticas, por medio de pruebas gravimétricas y electroquímicas.



2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Aplicar el sistema de extracción Soxhlet para la obtención de los compuestos presentes en la cáscara de manzana, utilizando diferentes solventes.
2. Identificar eficiencia de cada uno de los extractos obtenidos como inhibidor de corrosión en acero al carbono 1018, por medio de Espectrometría de Impedancia Electroquímica.
3. Seleccionar el extracto con mejores propiedades de inhibición de corrosión.
4. Evaluar la eficiencia del extracto seleccionado por medio de técnicas Electroquímicas.
5. Evaluar la pérdida de peso para comparar la eficiencia del extracto seleccionado.
6. Analizar el tipo de comportamiento del inhibidor (anódico, catódico o mixto).
7. Analizar la morfología superficial del acero con y sin inhibidor verde mediante Microscopía Electrónica de Barrido.



2.3 HIPÓTESIS

Es posible aplicar el método de extracción Soxhlet para la obtención de compuestos de la cáscara de manzana Red Delicious (*Pyrus malus Ledeb*), evaluando la eficiencia del solvente por medio de pruebas electroquímicas y gravimétricas para analizar su capacidad como inhibidor de corrosión en el acero al carbono 1018 en medio ácido.



CAPÍTULO 3 FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 CORROSIÓN Y SU CLASIFICACIÓN

En este capítulo se muestran conceptos fundamentales de temas relacionados con los procesos que involucran esta investigación, a fin de establecer el contexto que permite el desarrollo de la misma.

La palabra corrosión tiene su origen del latín *corrodere*: alterar la forma de una cosa. En los materiales que presentan corrosión, se observa la formación de una capa fina a medida que pasa el tiempo, inicialmente se forman manchas, hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del material (metálico, cerámico, polímero), que convierten al material en una estructura que pone en tela de juicio la seguridad de su aplicación, si se considera la perspectiva de su diseño de operación.

En las sociedades modernas, los materiales fabricados con metales y sus aleaciones, se han convertido en productos indispensables, puesto que son ampliamente utilizados en un sinnúmero de actividades [1]. Razón por la cual, este trabajo de investigación está enfocado hacia la corrosión en los metales, particularmente en el acero al carbono 1018, esta denominación se le asigna en base a la clasificación establecida por el Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI, por sus siglas en inglés: **A**merican **I**ron and **S**teel **I**nstitute) [6].

Desde que el ser humano empezó a utilizar instrumentos de metal se enfrentó a la corrosión y, aunque con el avance de los conocimientos ha podido defenderse mejor de ella, se mantiene como un problema permanente. Los países industrializados invierten enormes sumas en la investigación y aplicación de métodos para prevenirla, pues provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. En particular, el costo de la corrosión metálica para la economía, sólo en Estados Unidos, se estima en aproximadamente 549 mil



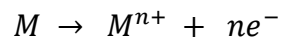
millones de dólares al año. Los costos incluyen fallas estructurales así como gastos indirectos debidos a los accidentes provocados por la corrosión de los materiales [1].

El acero al carbono 1018, tiene un amplio campo de aplicación, como las operaciones de deformación plástica (remachado y extrusión). Se utiliza también en componentes de maquinaria debido a su facilidad para conformarlo y soldarlo. Son piezas típicas elaboradas con este material: los pines, cuñas, remaches, rodillos, piñones, pasadores, tornillos, láminas, asadores, engranajes, ejes, entre otras [5].

En la actualidad, la palabra corrosión se refiere al deterioro de un material producido por el ataque electroquímico del ambiente al que está expuesto, afectando sus propiedades físicas y químicas. Puesto que la corrosión es una reacción electroquímica, la velocidad a la cual ocurre dependerá hasta cierto punto de la temperatura y de la concentración de los reactivos y productos [1].

El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica. Los procesos electroquímicos son reacciones de oxidación-reducción (redox), en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. A este último proceso se le conoce como electrólisis. En el caso de la corrosión, el proceso más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito una solución acuosa presente [1].

Durante una reacción redox se presenta una transferencia de electrones de una sustancia a otra; en la Ecuación [3.1] se representa la reacción química general de los metales durante el proceso redox, en la que un átomo metálico pierde electrones quedando con un exceso de cargas positivas [7]:

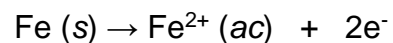


Ecuación [3.1]

Donde M es un metal de valencia n , M^{n+} su forma iónica y ne^{-} el número de electrones cedidos.

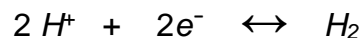
Para que la corrosión tenga lugar, se debe tener la presencia de un circuito completo, el cual consiste de un ánodo, un cátodo, un electrolito y un conductor [8].

Ánodo: por definición, es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación (pérdida de electrones), este término se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la disolución (corrosión) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. Por ejemplo, la reacción que sucede en el ánodo como lo muestra la Ecuación [3.1], para el caso del hierro, es:



Ecuación [3.1]

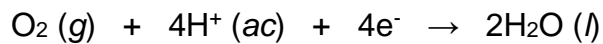
En presencia de ácido sulfúrico, la reacción genera la formación de hidrógeno molecular, como lo muestra la Ecuación [3.2]:



Ecuación [3.2]



Cátodo: es el electrodo donde se efectúa la reducción (ganancia de electrones), el término se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Representados en la Ecuación [3.3], los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno del ambiente a agua, en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie del metal.



Ecuación [3.3]

Electrolito: es una solución conductora de corriente, del cátodo al ánodo y luego vuelve al cátodo a través del metal, completando un circuito.

Conductor: parte de la superficie metálica en la cual se transportan las cargas generadas en los procesos de oxidación y reducción.

En un conductor metálico, sólo son libres las cargas negativas o electrones libres. De aquí que toda corriente en un conductor metálico se produce por el movimiento de cargas negativas, y por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto al convencional.

En el caso particular del acero al carbono 1018, formado en base hierro, el ejemplo típico de corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide, debe estar en contacto con oxígeno y agua. Si se trata de un medio ácido, el proceso de disolución de un metal se manifiesta por la formación de burbujas sobre la superficie metálica, que corresponden a la generación de hidrógeno (H_2) gaseoso, con lo que se corrobora la formación de infinitos cátodos, mientras en los ánodos se va disolviendo el metal. Las zonas anódicas y catódicas cambian continuamente de posición.

Para evaluar las consecuencias producidas por la corrosión, es conveniente clasificar las formas de corrosión; para su estudio, la corrosión se puede clasificar de acuerdo a su mecanismo o bien por la morfología de la superficie afectada [9].

3.1.1 Clasificación por Mecanismo

Corrosión seca. También llamada de oxidación directa, son reacciones de gases con metales a altas temperaturas o de sales fundidas, generalmente la corrosión seca también es denominada como corrosión química porque no se le considera electroquímica [1].

Un esquema que representa el mecanismo de la corrosión seca, se muestra en la Figura 1.

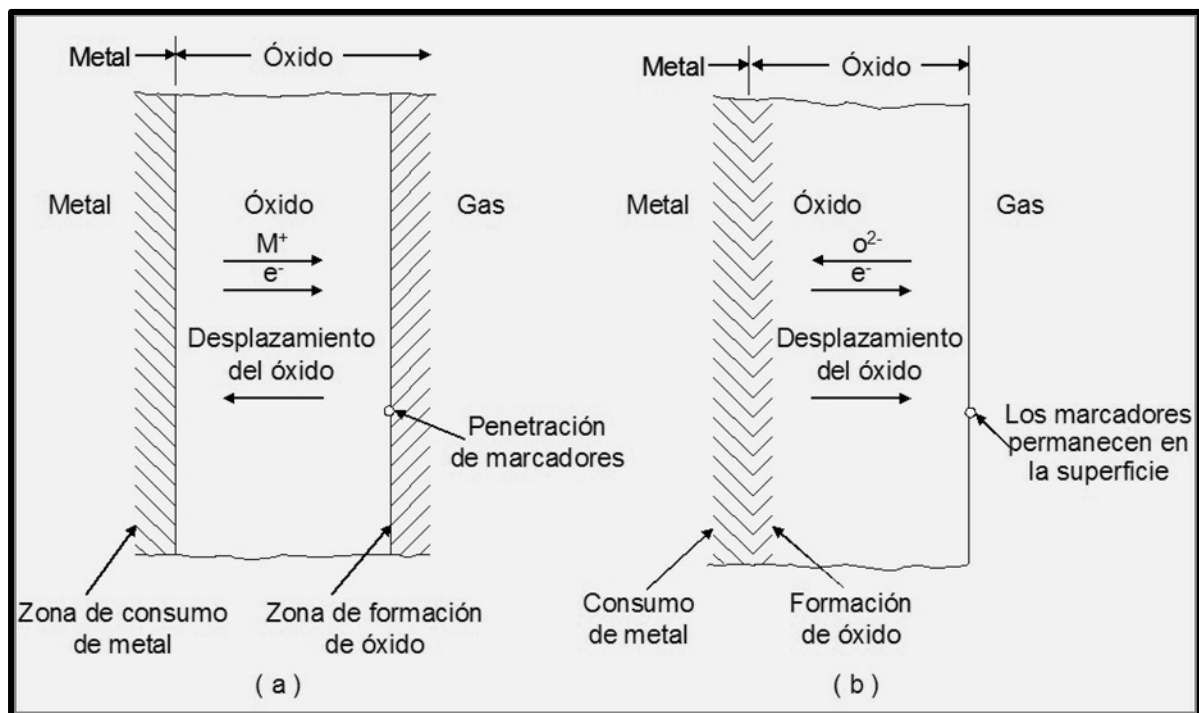


Figura 1. Representación esquemática de la corrosión seca. (a) Difusión de cationes. (b) Difusión de aniones.

FUENTE: http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_11.html

Corrosión húmeda. Es también la llamada corrosión electroquímica, se lleva a cabo en un medio líquido o húmedo, donde la superficie metálica es sede de dos reacciones de electrodo, que ocurren en lugares diferentes, ánodos y cátodos locales y que, consideradas conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión, un esquema de este tipo de corrosión está representado en la Figura 2 [1].

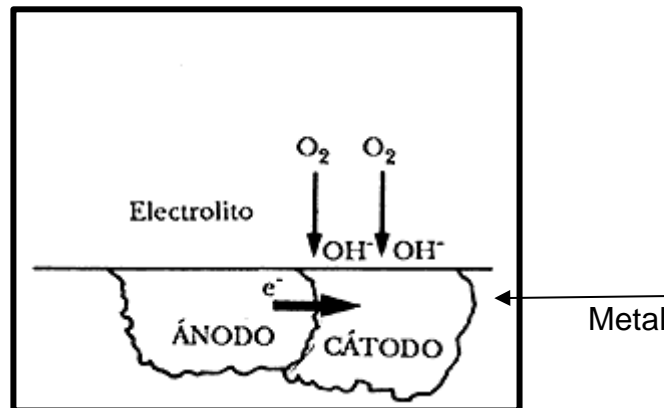


Figura 2. Representación de corrosión húmeda [9].

Algunas diferencias fundamentales entre ellas son los mecanismos, en particular la naturaleza electroquímica de las reacciones que ocurren en la solución acuosa o en el electrolito no acuoso, así como la comparación en el grosor de las capas formadas en el aire u otras atmósferas oxidantes, sin embargo, también existen similitudes como son:

- Los estados iniciales de reacción, que envuelven la adsorción de especies químicas sobre la superficie del metal.
- Los fenómenos de nucleación y crecimiento de las capas de óxido y otros compuestos.



La corrosión de materiales metálicos es generalmente perjudicial, pero puede ser prevenida, sin embargo debe ser bien entendida y controlada, para que se aplique de una manera constructiva en la construcción de patrones electroquímicos sobre el metal, como también sobre superficies semiconductoras [10].

3.1.2 Clasificación por Morfología

Corrosión Uniforme. Puede ocasionarse química o electroquímicamente; cuando un metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, adelgazando el metal y eventualmente termina en fracturas y perforaciones. Este tipo de corrosión se puede prevenir o reducir eligiendo correctamente los materiales o usando inhibidores de corrosión [1].

Corrosión Galvánica. Este tipo de corrosión ocurre cuando se presenta una diferencia de potencial entre dos metales de distinta naturaleza química sumergidos en un electrolito. La diferencia de potencial resulta en un flujo de electrones entre los metales [1].

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los dos metales, mayor es la posibilidad de que se presente la corrosión galvánica, debiéndose notar que este tipo de corrosión solo causa deterioro en uno de los metales (denominado como ánodo) [1].

Corrosión por ataque selectivo. Se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación, siendo el ejemplo más común la eliminación del zinc en aleaciones de cobre-zinc, conocido con el nombre de “dezincificación” [1].

Corrosión por picaduras. Es una forma de ataque localizado que resulta en la penetración del metal. Es una de las formas de corrosión más destructiva y perniciosa. Se presenta por la formación de cavidades en una superficie cuya apariencia no revela el ataque inmediatamente. Se describe como corrosión por



concentración de pilas ya que resulta de la existencia de potenciales electroquímicos diferentes dentro y fuera de las picaduras, o por una diferencia de concentración de oxígeno. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarlas, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales [1].

Corrosión por esfuerzos o bajo tensión (SCC, por sus siglas en inglés: Stress-Corrosion Cracking). Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a esfuerzos mecánicos. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura [1].

Corrosión por exfoliación. La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero que se esparce debajo de ella, difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar, las capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y ampollado de la superficie.

Corrosión por erosión. Es un ataque acelerado por la abrasión o la fricción causada por el flujo de líquidos o gases (con sólidos suspendidos o sin ellos).

Corrosión biológica. La actividad metabólica de los microorganismos puede provocar directa o indirectamente un deterioro del metal por procesos de corrosión.

Algunas de las consecuencias de la actividad de este metabolismo podrían ser [10]:

1. Producir un ambiente corrosivo.
2. Crear celdas de concentración electrolítica en la superficie del metal.
3. Modificar la resistencia de las películas superficiales.
4. Tener influencia sobre el índice de reacción anódica o catódica.

5. Modificar la composición ambiental.

De manera general, la clasificación de corrosión se representa en el esquema de la Figura 3 [11].

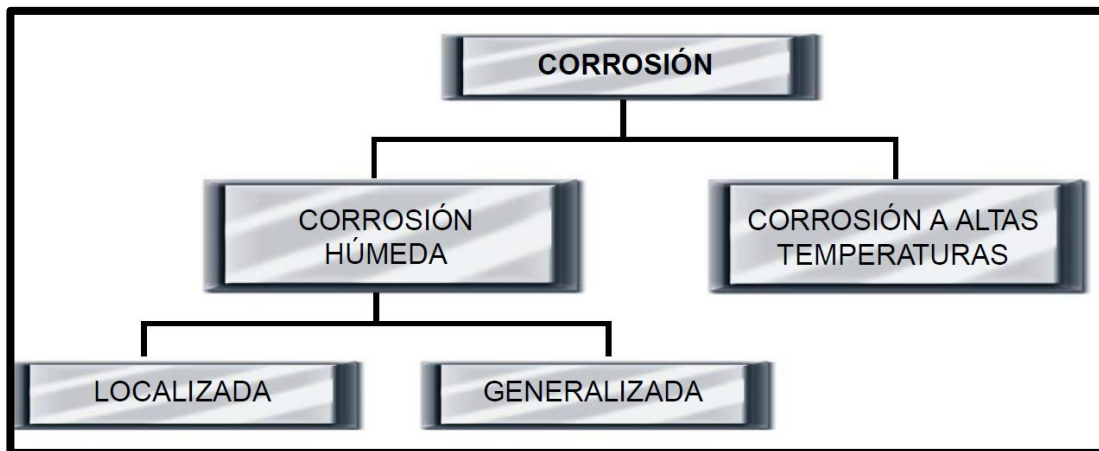


Figura 3. Esquema general de la clasificación de los tipos de corrosión [11].

Corrosión intergranular. Esta forma de corrosión consiste en un ataque localizado en los límites de grano y en lugares adyacentes. Resulta en la desintegración de las aleaciones o metales, y en consecuencia, en la pérdida de resistencia. Las impurezas del material, presentes en el límite de grano, conforman las áreas más afectadas por la corrosión intergranular [1].

El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión intergranular, es sensible al calor por lo que la corrosión de este tipo, es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura o el relevado de esfuerzos y puede ser corregido por otro tipo de tratamiento térmico o por el uso de una aleación modificada [1].

A continuación, en la Figura 4, se muestra un esquema con la representación de los diferentes tipos de corrosión. Según la clasificación de la Sociedad de Ingenieros de Automotores (SAE, por sus siglas en inglés: **Society of Automotive**

Engineers) y la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME, por sus siglas en inglés: American Society of Mechanical Engineers) [12].

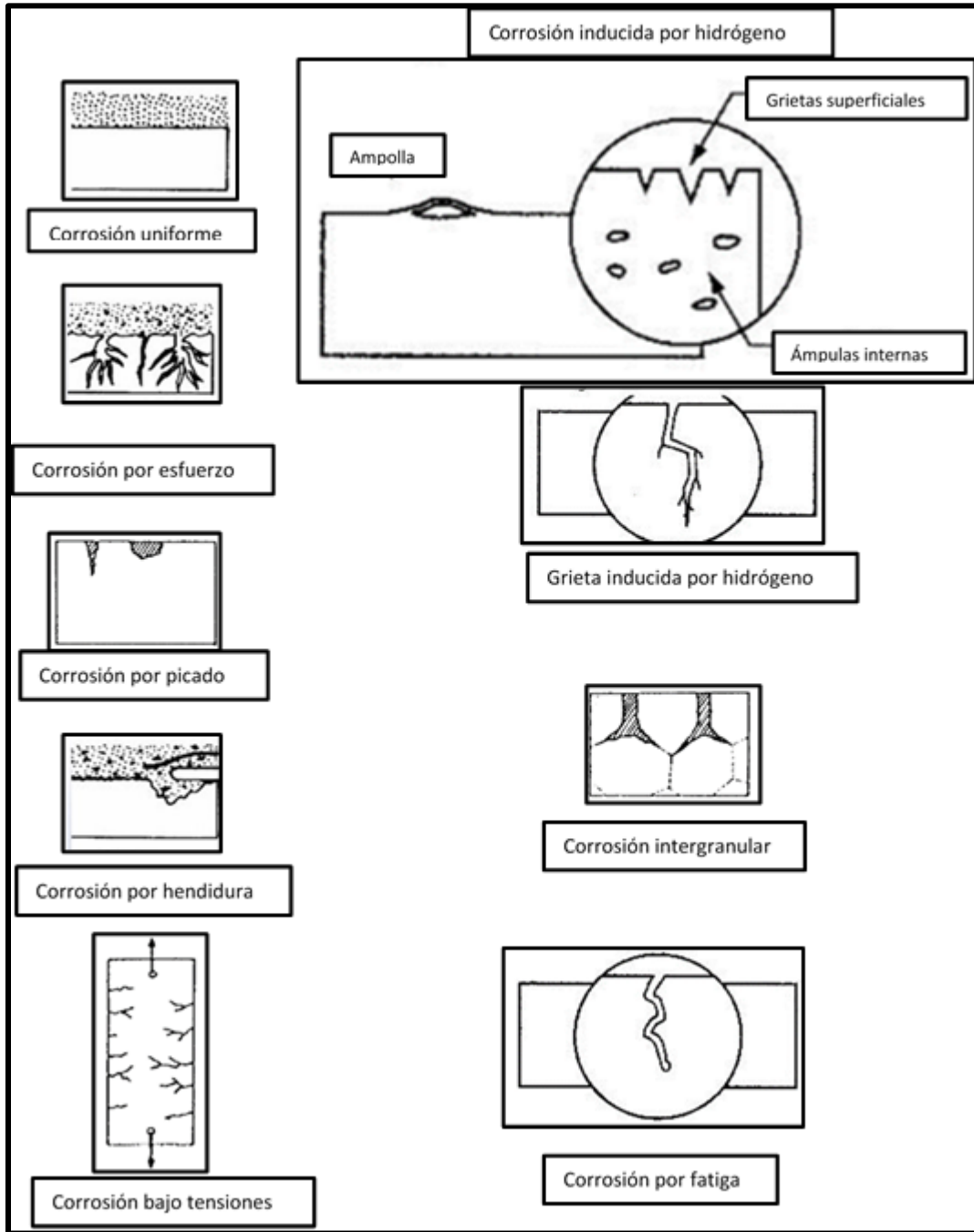


Figura 4. Tipos de corrosión según la SAE y ASME [12].



3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Como resultado de la corrosión, se alteran muchas propiedades de la muestra analizada, como el peso, la resistencia eléctrica, el flujo magnético, reflectividad y dureza. En consecuencia, se han desarrollado técnicas experimentales que evalúan la velocidad de corrosión, como son: métodos físicos (gravimétricos, analíticos, volumétricos) que permiten medir los cambios en la geometría del material expuesto. También se recurre a los métodos electroquímicos, que proporcionan información de los parámetros que afectan o son afectados por el medio corrosivo, o bien, sobre los productos generados por efecto de la corrosión. Las técnicas de análisis electroquímicas, ocupan un papel muy importante, sobre todo en la actualidad, ya que son una valiosa herramienta que permite determinar el mecanismo de corrosión en un medio determinado.

Ambos tipos de técnicas (físicas y electroquímicas), son propuestas por la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés: **National Association of Corrosion Engineers**), entre ellas se encuentran: pérdida de peso, curvas de impedancia, polarización y polarización lineal, a través de las cuales se pueden obtener parámetros de corrosión directamente relacionados con la cinética del proceso. Estas técnicas de estudio, se encuentran descritas en los artículos de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés: **American Society for Testing and Materials**).

La información que proveen las técnicas de análisis de corrosión, permiten evaluar la eficiencia de un inhibidor de corrosión. En la Tabla 1, se describen algunas características relacionadas con las diversas técnicas empleadas para determinar el grado de corrosión generado sobre los metales [1].

Tabla 1. Características generales sobre las técnicas para el estudio de la corrosión [10].

Métodos	Ventajas	Desventajas
Físicos		
Gravimétricos: medida de la pérdida de peso o ganancia de peso.	Medida directa de la corrosión	<ul style="list-style-type: none"> -Tiempos muy largos de exposición, con resistencia a la corrosión elevados. -Determinación sólo de valores integrales. -Seguridad y reproducibilidad relativamente bajas.
Analíticos: medida de la concentración de los componentes metálicos en la solución.		
Volumétricos: medida del hidrógeno desprendido o del oxígeno consumido en los procesos catódicos.		
Electroquímicos		
A. Estacionarias		
Método de intersección	<ul style="list-style-type: none"> -Enorme sensibilidad y seguridad en las medidas de potenciales y densidades de corriente. -Son rápidos y pueden arrojar información instantánea de velocidad de corrosión. 	<ul style="list-style-type: none"> -Perturbaciones del sistema estudiado por la polarización aplicada. -Estimación indirecta de la corrosión, es necesario un contraste y conocimiento del mecanismo del proceso para interpretar resultados. -Todos ellos son métodos aproximados; fiables si se aplican correctamente.
Método de resistencia a la polarización.		
Curvas de polarización, potenciales críticos, curvas de potencial-tiempo.		
B. No estacionarias		
Técnicas de impedancia	<ul style="list-style-type: none"> -Una sola muestra provee información integral sobre la evolución del fenómeno de corrosión. 	
Métodos de impulso		
Ruido electroquímico		
Métodos potenciodinámicos		

3.2.1 Método Gravimétrico: medida de la pérdida de peso

Esta técnica, descrita en la norma ASTM G - 31 [12], es la más común dentro del monitoreo de la corrosión, a pesar de tener el inconveniente de requerir largos periodos de exposición, sus resultados son muy específicos y de bajo costo. Se aplica para determinar el daño por corrosión que se puede presentar en un equipo y evaluar las alternativas de materiales de construcción [1].

Para evaluar la velocidad de corrosión se aplica la Ecuación 3.4.

$$v = \frac{\Delta W}{(A)(t)}$$

Ecuación [3.4]

Donde v es la velocidad de corrosión, ΔW es la diferencia de peso (antes y después del tratamiento, respectivamente), A corresponde al área de exposición y t es el tiempo que dura la prueba.

Con la ecuación 3.5, se calcula la eficiencia de inhibición ($\% \eta$) del extracto de cáscara de manzana.

$$\% \eta = \frac{(V_{blanco}) - (V_{inh})}{V_{blanco}} (100)$$

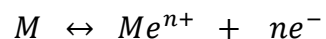
Ecuación [3.5]

Donde V_{blanco} y V_{inh} , son las velocidades de corrosión sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente [10].

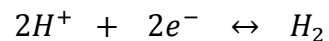
3.2.2 Técnicas electroquímicas para determinación de la velocidad de corrosión

Como se mencionó anteriormente, la corrosión es un proceso electroquímico y por lo tanto, las propiedades electroquímicas de la interfase metal-solución (medio corrosivo), tales como potencial, densidad de corriente e impedancia electroquímica, juegan un papel decisivo en el monitoreo de la corrosión. La información electroquímica, que se obtiene con estas técnicas, se convierte a rango de corrosión utilizando ecuaciones o algoritmos específicos de la técnica utilizada. El procedimiento de prueba se describe en la Norma ASTM G 3-89. Por ejemplo, la cantidad de densidad de corriente registrada, se convierte en rango de corrosión a través de la Ley de Faraday y empíricamente, por la pendiente de Tafel y otros factores en la ecuación. Otras técnicas usan alternadamente métodos de estudio de corriente alterna (AC) para estudiar la interfase de corrosión y la conductividad del proceso en el fluido [1].

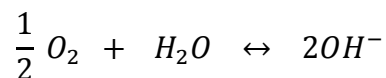
Toda reacción de corrosión transcurre según el mecanismo electroquímico que consta, al menos, de dos reacciones parciales: una anódica de oxidación y otra catódica de reducción, [2], que pueden expresarse con las ecuaciones [3.1], [3.2] y [3.3] mencionadas anteriormente [10].



Ecuación [3.1]



Ecuación [3.2]



Ecuación [3.3]



Las ecuaciones [3.2] y [3.3] presentan en los procesos parciales catódicos más importantes en la naturaleza.

En ausencia de perturbaciones externas, los sistemas se corroen a su potencial de corrosión libre, E_{corr} , imponiendo una estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos parciales, cumpliéndose que:

$$I_t = I_a + I_c = 0$$

Ecuación [3.6]

$$I_a = |I_c| = I_{corr}$$

Ecuación [3.7]

Donde I_t es la intensidad total del sistema, I_a , es la intensidad de la semirreacción anódica e I_c , es la intensidad de la semirreacción catódica e I_{corr} la densidad de corriente de corrosión buscada.

La corrosión sucede, gracias a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y a los procesos parciales anódicos y catódicos; los cuales responden con una intensidad de carga proporcional a la velocidad del fenómeno. Esta situación hace que sea posible estimar la velocidad de corrosión midiendo las magnitudes eléctricas que registra el equipo de medición.

Una reacción como la corrosión, que involucra especies cargadas, presenta una etapa en la cual se debe vencer la barrera de energía que se presenta durante la transferencia de carga y puede demostrarse a partir de la teoría cinética-electroquímica, dado que las densidades de corriente de los procesos parciales [3.1], [3.2] y [3.3], se ajustan las expresiones de la siguiente manera [10]:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)$$

Ecuación [3.8]

$$i_c = i_{corr} \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)$$

Ecuación [3.9]

Donde i_a e i_c corresponden a la intensidad de corriente en la zona anódica y catódica respectivamente, T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases ideales, F el Faraday (96 500 Colombios), n el cambio de valencia en procesos redox, α y β son coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo (normalmente el valor de ambos es próximo a $\frac{1}{2}$), η es la polarización aplicada e i_{corr} , como se mencionó anteriormente, la densidad de corriente de corrosión buscada, que puede transformarse en peso o en penetración a partir de la Ley de Faraday.

El equilibrio eléctrico existente en el potencial de corrosión libre, expresado por la ecuación [3.7] impide la determinación directa de i_{corr} . Cuando se impone una polarización al electrodo, el equilibrio se rompe y se aprecia instrumentalmente una corriente externa, de manera que, con la Ecuación [3.10], se puede expresar una resultante a partir de la suma algebraica correspondiente a los procesos parciales.

$$I_t = I_a + I_c = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \right]$$

Ecuación [3.10]

A partir de estas ecuaciones se consigue medir la velocidad de corrosión (I_{corr}), utilizando las pendientes de Tafel [10].

3.2.2.1 Curvas de Polarización Electroquímica

Las Curvas de Polarización Electroquímica son diagramas que representan las reacciones anódica y catódica de un sistema en proceso de corrosión, se mide en un determinado intervalo de señal de amplitud, mediante las cuales se puede determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme y a la corrosión por ataque localizado.

Su aplicación consiste en el control del potencial o de la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en un rango predeterminado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, la representación gráfica involucra el potencial con respecto al electrodo de referencia (generalmente electrodo de Calomel saturado) contra la densidad de corriente [1].

Así, cuando el potencial es positivo, significa que el sistema metal-electrolito actúa como cátodo en la celda electroquímica, mientras que si el potencial es negativo, el electrodo actúa como ánodo.

Esta técnica es de alto campo, puesto que emplea sobrepotenciales mayores de 120 mV y hasta 300 mV, con respecto al potencial de corrosión ($E_{C_{orr}}$) con velocidades de barrido de 0.1 a 0.5 mV/s [10].

En la Figura 5 se muestra un esquema de la gráfica que resulta de la aplicación de este método.

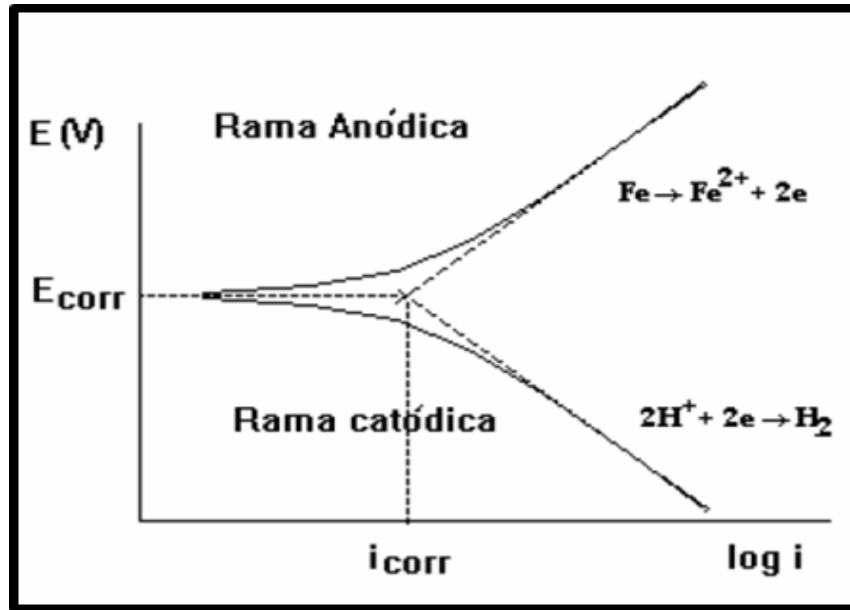


Figura 5. Gráfica que representa los datos para Curvas de Polarización Electroquímica [1].

Su comportamiento está definido por la Ley de Ohm [10]:

$$V = RI$$

Ecuación [3.11]

Despejando R :

$$R = \frac{V}{I}$$

Ecuación [3.12]

Donde I es la intensidad de corriente, R es la resistencia a la polarización (la cual, se puede representar por R_p) y V es el potencial (también representado con E), medido en volts. La resistencia de polarización se puede definir en función de los gradientes, de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI).

En esta técnica se aplica un potencial de perturbación de 10 a 20 ó 30 mV al sensor y se mide la corriente resultante. La proporción entre potencial y la perturbación de corriente es la resistencia a la polarización, la cual es inversamente proporcional al índice de corrosión uniforme. Se describe con la ecuación de Stern-Geary, llamada así por los investigadores que la desarrollaron, [10]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(\beta_a \beta_c)(2.3)(\beta_a + \beta_c)}{I_{corr}}$$

Ecuación [3.13]

Donde β_a y β_c corresponden a los valores de la pendiente de Tafel para las reacciones anódica y catódica respectivamente; ΔE es el cambio de potencial aplicado, ΔI es el resultante en la densidad de corriente e I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión (A/cm^2) bajo condiciones de un potencial libre de corrosión [1].

Como la constante de Tafel (B), es:

$$B = (\beta_a * \beta_c) (2.3) (\beta_a + \beta_c)$$

Ecuación [3.14]

Entonces la resistencia a la polarización (R_p), se puede representar:

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}}$$

Ecuación [3.15]

Si se divide la I_{corr} entre la unidad de área, se obtiene la densidad de corrosión, que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión (V_{corr}):

$$V_{corr} \left(\frac{mm}{año} \right) = \frac{0.13 I_{corr} (P_{eq})}{\rho}$$

Ecuación [3.16]

Donde P_{eq} (g) es el peso equivalente de la muestra y ρ (g/cm³) es la densidad del material.

Para calcular la eficiencia de inhibición se utiliza la siguiente ecuación:

$$IE (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^0}{I_{corr}} \times 100$$

Ecuación [3.15]

Donde IE es el porcentaje de eficiencia de inhibición, I_{corr} es la corriente de corrosión con inhibidor e I_{corr}^0 es la corriente de corrosión sin inhibidor.



3.2.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés: Electrochemistry Impedance Spectroscopy) es una técnica en la que se aplica una señal de corriente alterna al sistema electroquímico y se analiza la respuesta del mismo frente a esta perturbación, normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje (potencial) y se mide una corriente. La perturbación obtenida es tan rápida que no influye en los fenómenos de transporte de materia. Esta técnica proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, porque con la información obtenida se logra conocer datos acerca de las propiedades del sistema tales como difusión electrónica, mecanismos de corrosión y la formación de productos y películas de corrosión; gracias a la EIS es más sencillo la predicción del comportamiento corrosivo de los metales sujetos dentro de un medio de inhibición. En ingeniería de corrosión, cuando se trata de 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_{tc} , es la resistencia de transferencia de carga (resistencia de transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión.

La 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. Resulta ser un método eficiente para caracterizar muchas de las propiedades de los materiales y su interfase con los electrodos conductores. Se aplica para investigar la dinámica ligada a la movilización de cargas en las regiones de la interfase entre electrolito y metal [3].

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, construido con el metal de estudio), obteniendo una respuesta electroquímica relacionada con la cinética de los procesos en el electrodo y los 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 las mediciones [13].

Se puede llevar a cabo aplicando un voltaje de + 10 mV y un intervalo de frecuencia de 0.01 Hz a 10 kHz. La representación más usual de la frecuencia de un sistema lineal para EIS, es el diagrama de Nyquist, como se muestra en la Figura 6 [14].

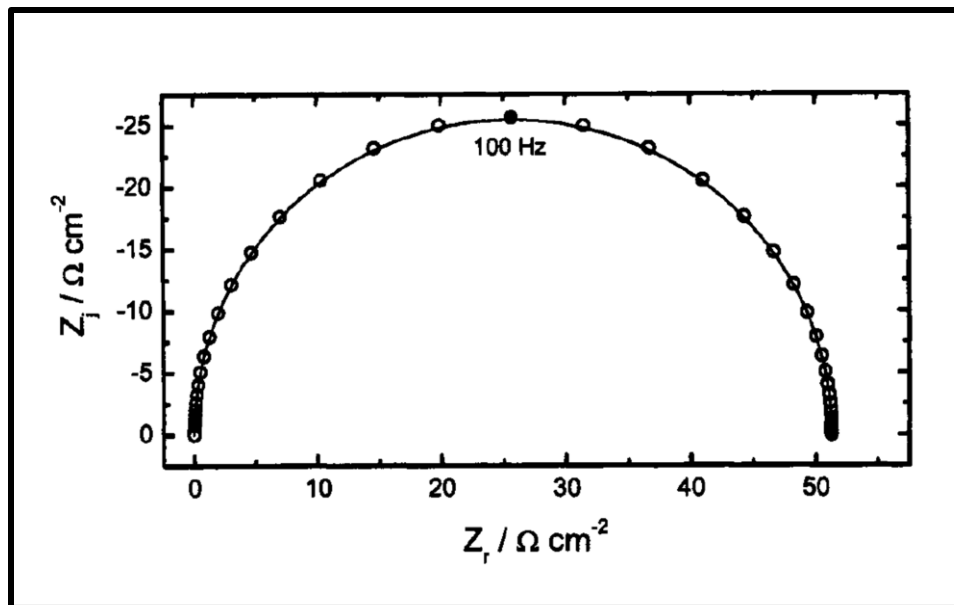


Figura 6. Diagrama de Nyquist que representa el espectro por Impedancia Electroquímica [14].



Se conoce como impedancia (Z) a la oposición de un material al paso de una señal eléctrica, y es inversamente proporcional a la admitancia (Y), que es la capacidad para transmitir una corriente eléctrica. Los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia [3].

El valor de la impedancia, entonces, está dado por el recíproco de la admitancia. Estos valores se obtienen a partir de la Ley de Ohm; se representa la admitancia como [3]:

$$Y = \frac{1}{Z}$$

Ecuación [3.16]

A partir de la ecuación [3.12]:

$$Z = \frac{V}{I}$$

Ecuación [3.17]

Por lo tanto, la impedancia será:

$$Z = \frac{1}{Y}$$

Ecuación [3.18]

La impedancia es un número complejo, no varía con el tiempo y permanece estacionaria; al ser un número complejo, tiene un valor real y uno imaginario, su representación en el plano complejo está dado por:

$$Z = Z' + j Z''$$

Ecuación [3.19]

Donde Z' es el valor real de impedancia, Z'' es el valor imaginario de la impedancia, y j es $\sqrt{-1}$, esta notación permite la representación de la impedancia de como un vector en el plano real-imaginario. De este modo, la impedancia puede ser definida indicando su magnitud $|Z|$. El circuito depende de la frecuencia de la señal y esta dependencia es lo que se representa en los diagramas de Nyquist. Los valores real e imaginario se grafican en las coordenadas de un plano cartesiano, como se muestra en la Figura 6 [15].

Para calcular la eficiencia del inhibidor se utiliza la ecuación [3.20]:

$$\eta (\%) = \frac{Rct_{muestra} - Rct_{blanco}}{Rct_{muestra}} \times 100$$

Ecuación [3.20]

Donde η es la eficiencia del inhibidor y Rct es la resistencia a la transferencia de carga. En cuanto a la capacitancia, relacionada con el mecanismo de adsorción, la ecuación utilizada es:

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \pi * R_{ct} F (-Z_{max})}$$

Ecuación [3.21]

Donde C_{dl} es la capacitancia llamada “a la doble capa”, debido a la adsorción del inhibidor en la superficie del acero, F es la constante de Faraday y $-Z_{máx}$ es el valor máximo de la impedancia [1].



3.3 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Son sustancias que se utilizan para aislar el metal del medio agresivo.

3.3.1. Recubrimientos no metálicos

Se incluyen pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

3.3.2 Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos

Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

3.3.3 Recubrimientos metálicos

Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.

3.3.4 Inmersión en metales fundidos

Aplicación de zinc (galvanización galvanizado en caliente), aluminio (aluminizado), y otros metales como cromo o molibdeno.

Para llevar a cabo los procedimientos anteriores, se debe considerar el estado de la superficie por proteger, la selección del procedimiento involucra: un tratamiento mecánico de limpieza adecuado, desde el granallado, chorreado de arena, pasando por una limpieza química o electroquímica, como los baños ácidos, con corriente eléctrica o sin ella.

La selección de un recubrimiento está en función de las dimensiones de los objetos y de la extensión de la superficie que se quiere recubrir.

Tanto la naturaleza como el espesor del metal son función de muchos parámetros, entre los cuales uno de los más importantes es el precio. Asimismo, es muy importante conocer con la mayor precisión posible el medio ambiente al cual va a estar sometida la pieza. En lo que concierne a los medios naturales,



debe conocerse, si es posible, si se trata de una atmósfera exterior (y en este caso es de mucha ayuda conocer el tipo de atmósfera: rural, urbana, industrial, marina, etc.) o interior (climatizada, con calefacción, etc.).

Para los entornos diferentes a los naturales, es preciso conocer la mayor información posible sobre la composición química del medio, impurezas eventuales, estado físico y temperatura.

Los procedimientos de aplicación son de suma importancia en cuanto a la eficacia de la protección contra la corrosión, pues tanto el espesor, porosidad, como la naturaleza misma de las capas obtenidas son función del procedimiento de aplicación inmersión, esparcido, electrólisis, placado [9].

3.4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

El impacto de la corrosión tiene repercusiones en tres áreas de interés: económica, de seguridad y daño ambiental. La corrosión metálica, aparentemente inocua, afecta muchos sectores de la economía nacional. De acuerdo a NACE (Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión), en 2014 los gastos generados en EE.UU. debidos a la corrosión alcanzaron 276 mil millones de dólares (3.1 % del Producto Interno Bruto), de la misma manera, otros países industrializados experimentan problemas de corrosión de una magnitud comparable. Como resultado, las empresas de fabricación de metales se enfrentan al desafío de poner en práctica métodos de reducción de la corrosión rentables [16].

Para tal fin se emplean sistemas de protección tales como la alteración superficial de los metales, que consiste en crear una barrera protectora, por ejemplo, el proceso de anodizado, en el cual se somete el metal a condiciones tales que se produce una película superficial de óxido que evita la corrosión. Otro proceso es la aleación, por ejemplo, cuando el acero se combina con elementos como el cromo, níquel o molibdeno, entre otros, que incrementan notablemente la resistencia del acero a degradarse por corrosión [9].



En general, cualquier proceso que retarde la corrosión puede considerarse como inhibición de la corrosión. Se ha conseguido inhibir la corrosión por medio de la adición de compuestos químicos que evitan la oxidación del metal, estos compuestos se conocen como *inhibidores de corrosión*. El inhibidor químico puede ser agregado al sistema en forma de líquido, de vapor o ambos.

Los inhibidores de corrosión se clasifican, según su actividad, en anódicos y catódicos, pues retardan las reacciones anódicas o catódicas respectivamente. Algunos compuestos influyen en ambos tipos de reacciones y se les conoce como inhibidores mixtos. Según su origen, se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos [1].

La acción de un inhibidor, consiste, en que los iones o moléculas de los inhibidores se adsorben en la superficie del metal creando una interfase metal-inhibidor-disolución, la cual reduce la velocidad de corrosión por diversos mecanismos: el decremento en la velocidad de difusión de los reactantes en la superficie del metal; como se mencionó anteriormente, creando un efecto en la cinética electroquímica de las reacciones anódicas y/o catódicas; o bien, disminuyendo la resistencia eléctrica en la superficie del metal.

Los inhibidores son a menudo fáciles de aplicar y ofrecen la ventaja de aplicación in-situ, sin causar interrupciones significativas del proceso. Para elegir un inhibidor, se deben tener en cuenta varias consideraciones:

- Se debe tener en entendimiento el mecanismo del proceso de corrosión, así como algunos conceptos cualitativos del funcionamiento de los inhibidores en una aplicación en particular.
- El material a proteger.
- La toxicidad del inhibidor y sus efectos en la salud de los seres vivos.
- Las condiciones del medio donde será aplicado, como temperatura, presión, pH.



El comportamiento de los inhibidores puede ser peligroso, ya que dependiendo de la concentración, pueden jugar tanto en el papel de inhibidor como de catalizador de la corrosión.

En resumen, actualmente existen varios métodos para controlar, disminuir y prevenir la corrosión metálica. Para ello, se busca controlar alguno de los elementos involucrados con el proceso de corrosión: el ánodo, el cátodo, el conductor o el electrolito, entre los que se presenta una diferencia de potencial. Para ello se utilizan diferentes métodos o procedimientos [10].

Básicamente, se intenta disminuir el flujo de electrones entre los componentes metálicos de la celda de corrosión. En la práctica, existen tres maneras de lograr lo anterior, y por lo tanto, de luchar contra la corrosión:

- A. Aislamiento eléctrico del material. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas o resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos.
- B. Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión. Se conecta eléctricamente con un metal más activo que funcione como ánodo, por ejemplo, se puede suprimir la corrosión del acero al conectarlo con zinc o magnesio, los cuales actuarán como cátodo.
- C. Polarización del mecanismo electroquímico. Esto se puede lograr eliminando el oxígeno disuelto o mediante la adición de sustancias llamadas inhibidores, las cuales pueden llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, detener o disminuir sus efectos [9].



3.4.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión

3.4.1.1 *Inhibidores que actúan sobre el medio*

Se dividen en tres tipos:

Inhibidores neutralizadores: la función primordial de estos inhibidores es reducir la concentración de ácido o base en el medio.

Inhibidores secuestrantes: En diversos sistemas existen compuestos corrosivos en pequeñas cantidades, que pueden ser removidos con una especie en específico, por ejemplo, en presencia de un exceso de oxígeno, la adición de sulfito de sodio (Na_2SO_3) o de hidracina (N_2H_4), funcionarían como secuestrantes de oxígeno.

Inhibidores misceláneos: un ejemplo son los biocidas.

3.4.1.2 *Inhibidores Pasivadores*

Son compuestos que forman películas en la superficie del metal que se corroe.

Estos compuestos tienen la capacidad de depositarse y/o inducir la formación de óxidos en la superficie metálica e interferir con las reacciones de corrosión.

Los pasivadores son compuestos que reducen la velocidad de corrosión por el retardo preferencial de la reacción catódica. Hay tres tipos en esta categoría:

3.4.1.3 *Inhibidores pasivadores y oxidantes (medios neutros)*

Estos inhibidores son útiles en soluciones acuosas de rango neutro, y funcionan desplazando el potencial electroquímico del metal corroído a una región donde un óxido o hidróxido estable e insoluble es formado, el cual, protege la superficie metálica; el único requerimiento para la pasivación es que el potencial del metal sea llevado y mantenido en una región en la que exhibe una densidad de corriente muy baja. Este requerimiento de la reacción catódica puede ser satisfecho eléctricamente al proporcionar un consumo de electrones, los cuales



proviene de la reducción de algún agente químico oxidante, llamado pasivador químico, algunos ejemplos son el ión nitrito (NO_3^-) y el ácido crómico (H_2CrO_4).

3.4.1.4 *Inhibidores catódicos formadores de películas*

Inhibición con sales de zinc: su aplicación es característica de medios neutros y no involucra riesgos de ataque por picaduras. Actúa por precipitación de material insoluble acusado por la producción de álcali, reduciendo la acidez.

Inhibición con carbonato de calcio: hay básicamente cuatro mecanismos por los que el carbonato de calcio crece y se deposita en la superficie metálica:

- A. Puntos calientes: los puntos calientes de una superficie metálica pueden dar lugar a la formación de burbujas. Al formarse burbujas, las sales en el agua circundante se concentran y puede ocurrir una precipitación.
- B. Efecto de los iones hidróxido.
- C. Efecto de la temperatura: un incremento en la temperatura es uno de los factores controlantes que contribuyen a la precipitación de carbonatos de calcio.
- D. Cambio de presión.

3.4.1.5 *Inhibidores orgánicos de adsorción (medio ácido)*

La capa de óxido que se forma naturalmente en los metales, es removida con una solución ácida, quedando naturalmente la superficie metálica en contacto con el electrolito ácido, esto da lugar a la formación de una doble capa en el plano donde los dos medios se unen; de una manera más simple, la doble capa eléctrica puede considerarse como una capa difusa externa y una capa interna, mejor definida.

La capa difusa consiste en una atmósfera iónica, en la cual, los iones con un polo determinado, están en exceso con respecto al volumen de la solución; mientras que los del signo opuesto están en deficiencia. La capa interna de la doble capa es uno o dos diámetros moleculares de espesor, aquí los iones son



específicamente adsorbidos y se asume que forman una mono capa con sus centros en el plano interno de la capa definida, mientras que los iones no específicamente adsorbidos permanecen en el lado del electrolito en el plano externo.

La carga neta de la doble capa es cero, de modo que a una carga del metal corresponde una de igual valor pero de signo contrario en el electrolito. A un potencial en particular, la capa se desvanece y el metal deja de mostrar una carga neta con respecto al electrolito. Este es el potencial de cero cargas (E_{pzc}) y junto con el potencial de corrosión (E_{corr}), son los factores decisivos para escoger un inhibidor para el metal y el electrolito en consideración.

Los principales tipos de adsorción de inhibidores orgánicos, en lo que concierne a su enlace con la superficie metálica pueden ser clasificados en tres tipos:

Adsorción electrostática: es característica de moléculas orgánicas, aniones y cationes eléctricamente cargados; y es el resultado de la atracción electrostática entre el metal y la especie orgánica. Típicos ejemplos de inhibidores aniónicos son los ácidos orgánicos, por ejemplo ácido bencensulfónico ($C_6H_6SO_2OH$), moléculas de ácido benzoico (C_6H_6COOH) y sus derivados. En soluciones acuosas tales compuestos se disuelven produciendo aniones orgánicos.

Quimiadsorción: involucra un compuesto orgánico que comparte carga o transfiere carga entre átomos de anclaje (por ejemplo nitrógeno, azufre u oxígeno) de la molécula orgánica y la superficie del metal. En cuanto al mecanismo de adsorción, parece ser determinado por las condiciones particulares del sistema metal-electrolito, donde uno o ambos de interacción física y química estén presentes.

Interacción con el orbital pi: este tipo de adsorción se debe a la interacción del orbital pi y los átomos de la superficie del metal. El efecto del orbital pi es observado en compuestos alifáticos tales como el etileno y compuestos como el



benceno, que exhiben un doble enlace. Entre más grande sea el número de enlaces, más efectivo es el inhibidor.

Hay dos teorías que explican los mecanismos de acción para la inhibición en medios ácidos, son:

Mecanismo de inhibición por bloqueo: los compuestos adsorbidos interfieren físicamente con el transporte de masa de los reactivos y productos hacia la superficie metálica. En este mecanismo el enlace entre el inhibidor y el metal es menos importante que otras propiedades relacionadas a la estructura molecular del inhibidor orgánico. De esta manera el área proyectada por la molécula adsorbida en la superficie metálica, es una medida verdadera de la habilidad del compuesto para cubrir la superficie.

Mecanismo por energía: las moléculas orgánicas que exhiben una carga, dependen para su adsorción del signo y magnitud del potencial de adsorción en la capa exterior. El mecanismo de energía está basado en la alteración del potencial para diferenciarlo del potencial de adsorción en ausencia de un inhibidor [10].

3.4.2 Restricciones ecológicas de los inhibidores

Existe una creciente preocupación acerca de la toxicidad, biodegradación y acumulación de los inhibidores de corrosión descargados en el ambiente. Un claro ejemplo se encuentra en las plataformas petroleras, donde los inhibidores líquidos son vertidos en el mar, envenenando a las especies marinas.

Los inhibidores convencionales, como cromato de potasio (K_2CrO_4), molibdato de sodio (Na_2MoO_4) y tungstenato de sodio (Na_2WO_4) tal vez sean efectivos contra la corrosión, pero las implicaciones ambientales aún no han sido del todo entendidas [1].

Las disposiciones recientes de carácter ecológico, obligan a un tratamiento de sustancias residuales, con el fin de impedir la contaminación ambiental; esto se



aplica, por ejemplo, a los inhibidores más comunes de los circuitos de refrigeración: polifosfatos, cromatos y sales de zinc.

Es reconocido que a causa de su toxicidad, no deben descargarse cromatos en las corrientes de agua. Más recientemente, por diferentes razones, se tiende a limitar también las descargas de polifosfatos, concretamente debido a sus efectos nutrientes sobre ciertos microorganismos. También el zinc resulta nocivo para algunos peces, a niveles de 1 mg/L, aunque el límite permitido en las aguas potables es de 5 mg/L.

A continuación se mencionan algunos ejemplos de procesos mediante los cuales pueden eliminarse o transformarse, sustancias indeseables derivadas del uso y empleo de inhibidores de corrosión.

- Los cromatos pueden eliminarse por reducción con sulfato ferroso, ácido sulfuroso o sus sales, seguida de la separación del hidróxido crómico resultante, pueden eliminarse también por intercambio iónico.
- Los polifosfatos pasan fácilmente a fosfatos en las plantas de aguas residuales, éstos se retienen en flóculos o lodos activados, por precipitación con cal, alumbre o sales de hierro, o por adsorción sobre alúmina activada. Estos métodos no han alcanzado aún el grado final de desarrollo y no se ha establecido el procedimiento óptimo de aplicación.
- El zinc se adsorbe fácilmente con carbonato de calcio y limo, de forma que su eliminación no parece ofrecer dificultades.

En ocasiones, con el fin de no tener que recurrir al tratamiento de residuos, se procura reducir las purgas al mínimo. Esta forma de proceder acarrea un progresivo enriquecimiento del recirculado en sustancias disueltas, lo que supone un aumento paralelo a su agresividad. Surge así el temor de que, a pesar del



empleo de inhibidores, el grado de corrosión pueda resultar mayor que en ausencia del tratamiento, cuando los porcentajes de purga son adecuados.

3.4.3 Obtención de inhibidores de corrosión

Las vías esenciales para obtener inhibidores de corrosión son a partir de:

- La síntesis orgánica dirigida a la obtención de sustancias individuales comunes.
- Productos, subproductos y desechos de la industria, sin tratamiento adicional o con algunas modificaciones.
- Productos combinados, mezclando sustancias especialmente seleccionadas para que se manifieste sinergismo entre ellas.
- Extractos de plantas denominados inhibidores verdes [10].

3.4.4 Inhibidores verdes

Las soluciones ácidas son muy usadas para decapado, limpieza y descalcificación de maquinaria industrial hecha de metal. La elección de un inhibidor para el sistema dependerá del tipo y la concentración del ácido, la temperatura, la velocidad de la solución, el disolvente elegido y el tipo de material metálico a limpiar [3].

En medio ácido, el principio activo está formado generalmente por compuestos orgánicos, donde la estructura química de la molécula juega un importante papel en su efectividad inhibidora, que es el parámetro fundamental que los caracteriza, aunque no sólo este parámetro es definitorio para su empleo. Un efectivo inhibidor debe ser suficientemente soluble en el medio dado. Los inhibidores orgánicos que cumplen este requisito, pueden ser muy efectivos a concentraciones muy bajas, con un mínimo de saturación de la superficie metálica.



Numerosos compuestos orgánicos presentan inhibición, particularmente aquellos que contienen elementos del grupo V y VI A de la tabla periódica, tales como nitrógeno, fósforo, arsénico, azufre, oxígeno y selenio.

Uno de los principales problemas con los inhibidores orgánicos sintéticos es el riesgo ambiental grave que presentan como: toxicidad, biodegradación y/o bioacumulación. El aumento de la conciencia ecológica ha generado estrictas regulaciones ambientales, por lo que los investigadores han centrado su atención en materiales y procesos ecológicos. Los productos naturales extraídos de fuentes vegetales y algunos compuestos orgánicos no tóxicos que contienen moléculas polares como el nitrógeno, oxígeno y/o átomos de azufre en sus moléculas han sido utilizados con eficacia como inhibidores en muchos sistemas de corrosión [3].

Recientemente los extractos de plantas son vistos como una buena fuente de compuestos químicos naturales que por un procedimiento simple y de bajo costo pueden ser extraídos para funcionar como inhibidores por la naturaleza de su estructura química.

Varias investigaciones han descrito el uso de tales extractos de plantas. B. E. Amitha Rani y Bharathi Bai J. Basu [17] presentan una sinopsis sobre los inhibidores verdes de corrosión en metales y aleaciones, donde exponen el uso de diferentes productos vegetales para su elaboración y su efecto como inhibidores. Algunos de los vegetales mencionados son: papaya, eucalipto, ajo, zanahoria, semillas de ricino, mango, aloe y tamarindo entre otros.

En su investigación, E. Rodríguez-Clemente et al [18] reportan el comportamiento del *Chenopodium ambrosioides* (epazote) como inhibidor de corrosión en acero al carbono en ácido sulfúrico, cuyos resultados muestran una eficiencia que se incrementa con la temperatura debido a la presencia de nitratos en el extracto. También L. R. Chauhan y G. Gunasekaran [19] enfocan una investigación hacia el acero al carbono, sometido a un medio de ácido clorhídrico tratado con extracto de *Zanthoxylum armatum*, arbusto que se encuentra en Filipinas, Corea, Laos y Vietnam, obtenido con 350 g de la planta en 900 mL de



metanol, éste contiene derivados terpineol, isoxazolidina e imidiazol, y resulta ser más apto (a 2 800 ppm) para reducir la corrosión del acero cuando se encuentra en una solución al 5 % de HCl, a 80 °C. Las hojas de higo fueron utilizadas y reportadas por Taleb H. Ibrahim y Mohamed Abou Zour, [20] con las que prepararon un extracto para aplicarlo como inhibidor en una solución de ácido clorhídrico y estudiar su comportamiento en acero al carbono; los valores del cambio de energía libre y la energía de activación, indicaron que una adsorción física, con una eficiencia de inhibición del 87 % cuando se usaron 200 ppm del extracto de hojas de higo.

Janaina Cardozo da Rocha et al [21] analizaron extractos de mango, naranja, pasiflora o maracuyá y cáscara de nueces de la India, como inhibidores de corrosión en acero al carbono en presencia de una solución de ácido clorhídrico 1 M, aplicando curvas de polarización, impedancia electroquímica y pérdida de masa para su estudio. Encontraron que al utilizar 400 ppm del extracto, el comportamiento de eficiencia presentaba la siguiente tendencia: nuez < mango < pasiflora < naranja; la eficiencia de inhibición se incrementa conforme aumenta la concentración del extracto y disminuye al incrementar la temperatura. Probablemente se forme una capa de adsorción de carácter electrostático en la superficie del acero.

El caso de investigación de M. A. Rafiquee et al [22] sobre inhibidores verdes (imidazolinas) en acero al carbono en presencia de una solución 0.5 M de ácido sulfúrico, demostraron que al utilizar 500 ppm del extracto, la adsorción de los compuestos imidazolinas son eficientes como inhibidores de corrosión en acero al carbono en un medio de ácido sulfúrico y que son inhibidores mixtos.

Otra investigación, realizada por Lucia Pirvu et al [23] se llevó a cabo usando extractos de *Alii cepae L. bulbos* (cebolla), *Fagus sylvatica* (haya), para comparar su actividad como inhibidores de corrosión al realizar dos tipos de extracción: extracción total (usando etanol) y extracción selectiva (usando una solución al 75



% de etanol), encontrando una efectividad de 73 a 95 % utilizando cada tipo de extracción, respectivamente.

Según se reporta en el artículo publicado por S. Umoren et al [24] se utilizó un extracto obtenido de la manzana roja para aplicarlo como inhibidor de corrosión, para su estudio utilizaron el acero al carbono en una solución 0.5 M de ácido clorhídrico. Los resultados arrojaron que el extracto es capaz de disminuir el proceso de corrosión, aumentando la eficiencia conforme aumenta la concentración del extracto, pero disminuye con el aumento de temperatura, obteniendo una eficiencia máxima de 87 % a 60 °C.



3.5 PROCESOS DE EXTRACCIÓN

Es fundamental el tipo de metabolito que se quiere separar, para elegir la técnica adecuada de generación de extractos. Siempre es recomendable revisar literatura como libros, publicaciones, revistas y otros medios para conocer las formas de obtención y aislamiento de metabolitos, estas herramientas constituyen una guía para seleccionar el solvente a utilizar. Idealmente, debe contar con las siguientes características: disolver a los metabolitos secundarios, fácil de remover, inerte, no tóxico, poco flamable; o al menos la mayoría de ellas [3].

3.5.1 Procesos de obtención de aceites esenciales

3.5.1.1 Destilación

La destilación consiste en la separación de los componentes de una muestra en función de la diferencia de presión de vapor y punto de ebullición [25].

Se conoce como punto de ebullición al momento en que la temperatura, a una presión determinada, un líquido pasa a vapor, o bien, cuando la temperatura a la cual, la presión del líquido equivale a la del gas presente.

Cuando se destila a presión atmosférica, corresponde a una columna de 760 mm Hg. Una reducción de presión disminuye también el punto de ebullición, mientras que un aumento de presión, lo eleva.

Una mezcla de componentes no tiene un punto de ebullición, sino un rango. Los distintos aceites esenciales tienen gran variedad de composición y puntos de ebullición, y la destilación se lleva a cabo en función de ello. Los distintos aceites poseen puntos de ebullición específicos, por lo cual la destilación de los mismos ocurre en un rango de temperaturas que suele oscilar entre los 150 y los 300 °C.

Cuando la destilación separa los componentes dando lugar a dos fases no miscibles se llama hidrodestilación, y se llevará a cabo en destilador de cristal cuando el peso de la muestra sea inferior a 1 kg (a escala de laboratorio) y en caldera de acero inoxidable cuando sea superior.



3.5.2 Procesos de obtención de extractos vegetales

Entre los procesos de extracción de los diferentes fitoquímicos, aceites esenciales, etcétera, destacan las nuevas tecnologías de extracción entre las que se encuentra la extracción en fluidos supercríticos (EFS). Pero todavía, a menudo, se utilizan otros procesos extractivos más convencionales, como los de arrastre de vapor, los de extracción por solución y los de extracción por centrifugación [26].

3.5.2.1 Fluidos supercríticos

Extraer la cafeína del café, obtener alimentos sin colesterol o purificar antioxidantes naturales a partir de plantas aromáticas, son procesos de extracción que se pueden realizar con fluidos supercríticos.

Un fluido supercrítico es una sustancia, mezcla o elemento que, mediante operaciones mecánicas, bajo unas condiciones operativas de presión y temperatura, se sitúa por encima de su punto crítico, pero por debajo de la presión que hace falta para condensarlo en un sólido.

La extracción mediante fluidos supercríticos es más respetuosa con el medio ambiente que los métodos de extracción convencionales, ya que utiliza gases como el CO₂ a elevada presión, en estado líquido o supercrítico, en lugar de disolventes clorados, que producen residuos tóxicos.

Al CO₂ se le denomina disolvente ecológico (comúnmente denominado en inglés green solvent). No es tóxico, no contamina, no es inflamable, es económico, fácil de reciclar, y, por lo tanto, no plantea un problema medioambiental de gestión de residuos.

Como características de un fluido supercrítico podemos destacar:

- Tienen un gran poder disolvente y una enorme capacidad de penetración en sólidos, lo que permite el agotamiento rápido y prácticamente total de los sólidos extraíbles.



- Se pueden separar totalmente y de forma sencilla de los extractos, sólo modificando la presión o la temperatura, hasta el extremo, si es necesario, en que el fluido pasa al estado gaseoso.

El principal inconveniente de los fluidos supercríticos es el tiempo de extracción, que puede llegar a tardar 24 horas. Con el fin de acelerar los procesos de extracción con fluidos normales, se utiliza la agitación mecánica, pero ésta presenta muchas dificultades cuando se trata de fluidos supercríticos, por lo que sus aplicaciones industriales son limitadas.

3.5.2.2 *Extracción por solución*

Precisa una mayor inversión que la extracción por arrastre de vapor, pero genera un rendimiento casi duplicado respecto a los sistemas anteriores, ya que puede obtenerse una gran variedad de compuestos presentes en la matriz herbácea: volátiles, grasas, ceras, pigmentos, etcétera.

Por otra parte, precisa de equipos de vacío para poder obtener los aceites absolutos, con altos costes operativos en comparación con los de extracción por arrastre o EFS. Y sobre todo, es necesario utilizar disolventes orgánicos como alcoholes, hidrocarburos, éteres, etcétera.

También conlleva necesariamente establecer etapas adicionales de purificación si la esencia o el producto se van a destinar al consumo o la higiene humana. Esta restricción ha implicado tener que buscar nuevas soluciones y optimizar al máximo su recuperación, pero también ha elevado su coste y su aplicación.

Para ello se lleva a cabo una extracción con disolventes orgánicos, que penetran en la materia vegetal y disuelven las sustancias, que son evaporadas y concentradas a baja temperatura.

Después, se elimina el disolvente, obteniendo la fracción deseada. La selección del disolvente pretende que sea capaz de disolver rápidamente todos los principios y la menor cantidad de materia inerte, que tenga un punto de ebullición



bajo y uniforme, que permita eliminarlo rápidamente, pero evitando pérdidas por evaporación, no soluble en agua, químicamente inerte, para no reaccionar con los componentes de los aceite, no inflamable y barato.

Este disolvente ideal no existe, y los más empleados son: el éter del petróleo, con punto de ebullición de 30 a 70 °C, se evapora fácilmente y es inflamable; benceno, que disuelve también ceras y pigmentos y alcohol etílico, que es soluble en agua. La extracción puede ser sólido – líquido o líquido – líquido en función del estado de la muestra.

3.5.2.3 *Extracción sólido – líquido*

Cuando se trata de una muestra sólida, se pulveriza y a continuación, se extraen los analitos mediante un disolvente en el que sean muy solubles, que los diferencie de las sustancias presentes en la matriz, de manera que no todos sean solubles en el mismo disolvente. Se suele hacer con agitación, temperatura o ultrasonidos para una mayor eficacia. Normalmente se somete a centrifugación tras la extracción para eliminar los sólidos que hayan podido quedar.

3.5.2.4 *Extracción líquido- líquido*

Consiste en extraer los analitos de una muestra líquida mediante un disolvente inmiscible en ella, como puede ser una fase acuosa con un disolvente orgánico no miscible. El pH es fundamental para conseguir buen rendimiento.

3.5.2.5 *Extracción por centrifugación*

Los extractos y aceites obtenidos por este proceso tienen características aromáticas superiores a las conseguidas por extracción por arrastre de vapor [20].

Al no ser un proceso térmico, sus propiedades son más estables, por los antioxidantes naturales presentes. Aun así, la fricción interna de la materia prima provoca un aumento de temperatura no controlable que puede implicar una degradación térmica y un oscurecimiento del extracto.



Este cambio requiere el empleo de equipos de purificación adicionales con altos costes operativos que incrementan el precio final del producto.

3.5.2.6 *Extracción en fase sólida*

Se emplean columnas o cartuchos capaces de retener el analito, que se extrae posteriormente con un pequeño volumen de disolvente, este procedimiento se conoce como Soxhlet, llamado en honor a su inventor: Franz von Soxhlet [27].

La extracción Soxhlet se fundamenta en las siguientes etapas: colocar el solvente en un matraz redondo, someter a ebullición hasta que el vapor condensa y cae sobre un recipiente poroso que contiene la muestra, reflujo del solvente con el material extraído y continuar con los mismos pasos hasta que la muestra quede agotada, lo que se distingue por el cambio de coloración en el solvente.

La selección del solvente depende de varios factores:

- Punto de ebullición del solvente
- Punto de ebullición de los compuestos de interés.
- Tendencia del solvente y de la matriz a formar emulsiones.
- Resistencia del solvente (como polaridad, solubilidad de los compuestos de interés).
- Seguridad del solvente utilizado (como toxicidad, flamabilidad).
- Pureza del solvente.
- Compatibilidad del solvente con el instrumental analítico.

Para desarrollar el procedimiento de extracción por el método Soxhlet, se utilizó la norma D5369-93: Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction, de la Sociedad Americana para Análisis de Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés: American Society for Testing Materials) [28].



Desde 1879, el sistema de extracción Soxhlet ha sido una alternativa de extracción sólido – líquido, este sistema disminuye el tratamiento previo la materia prima y posteriormente del material obtenido. En su investigación, M. D. Luque de Castro et al [29] utilizaron este sistema con algunas modificaciones, como alta presión, ultrasonido y microondas, que permitieran analizar la eficiencia de extracción. Encontraron que realmente favorece la obtención de extracto al incrementar la presión, o bien, con la asistencia de energías auxiliares como microondas y ultrasonido.



3.6 CÁSCARA DE MANZANA

La manzana es una fruta pomácea comestible, fruto del manzano doméstico (*Malus domestica*), se estima existen entre 5 000 y 20 000 variedades de manzana, las cuales requieren entre 200 a 1 200 horas de frío (temperaturas inferiores a 7 °C) durante el periodo de dormición.

En 2015, la superficie mundial cosechada de manzana fue de 4.7 millones de hectáreas según la Organización para la Alimentación y la Agricultura de las Naciones Unidas (FAO, por sus siglas en inglés: Food and Agriculture Organization), los principales productores fueron: China, Estados Unidos, India, Turquía y Polonia, quedando México en vigésimo lugar. En particular, la variedad *Red Delicious* que se utiliza para la presente investigación, se cultiva en la zona de Cuauhtémoc, Chihuahua (28°24'18" N, 106°52'00" O) convirtiéndola en una fuente de materia prima disponible y accesible.

La composición química de la manzana es, en promedio: 0,3 g de proteína, 11,7 g de hidratos de carbono, 1,7 mg de fibra, 85,7 g de agua, 6 mg de calcio, 0.4 mg de hierro, 2 µg de yodo, 0,1 mg de zinc, 2 mg de sodio, 8 mg de fósforo, 120 mg de potasio, 5 mg de magnesio, 4 µg de vitamina A, 3 mg de vitamina C y 0,3 mg de Vitamina E. En 100 g de la fruta [4].

Saviour Umorem et al [24], utilizaron manzana en un estudio; debido a la presencia de metales como calcio, hierro, magnesio y zinc, se eligió para este estudio, aplicándolo como inhibidor verde de corrosión en acero al carbono 1018, sometido a inmersión en condiciones estáticas, dentro de una solución de ácido clorhídrico 0.5 M a temperatura ambiente, obteniendo los siguientes datos: los rangos de corrosión fueron 10.89, 3.05, 2.79 y 2.46 mm y⁻¹ para las siguientes concentraciones de inhibidor: blanco, 0.5, 2.5 y 5.0 g L⁻¹, respectivamente, cuando el tiempo de inmersión fue de 6 horas. Los valores se redujeron conforme aumentó el tiempo de inmersión a 48 h, siendo de 10.69, 2.27, 1.85 y 1.48 mm y⁻¹, para el mismo orden de concentraciones.

CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO

La extracción se llevó a cabo de la siguiente manera: se lava una manzana de aproximadamente 50 g, luego se separa la cáscara, ésta se corta en trozos de aproximadamente un centímetro cuadrado. A continuación se pesan 10 g de la cáscara y se colocan en el cartucho diseñado para el equipo Soxhlet, el cual se deposita en el contenedor correspondiente. En el matraz redondo, se colocan 200 mL de solvente, y se somete a ebullición. La Figura 7 muestra un esquema del procedimiento. Conforme el solvente se evapora y condensa constantemente, entra en contacto con la muestra y extrae los compuestos de interés, esto se aprecia por el cambio de coloración. Cuando finalmente el solvente regresa a su color original, termina el proceso y se retira el extracto. Posteriormente se puede someter a un proceso de destilación para separar una parte del solvente, la muestra se mantiene en estado líquido, es una mezcla de extracto y solvente, la cáscara se pesa al final del proceso [27].

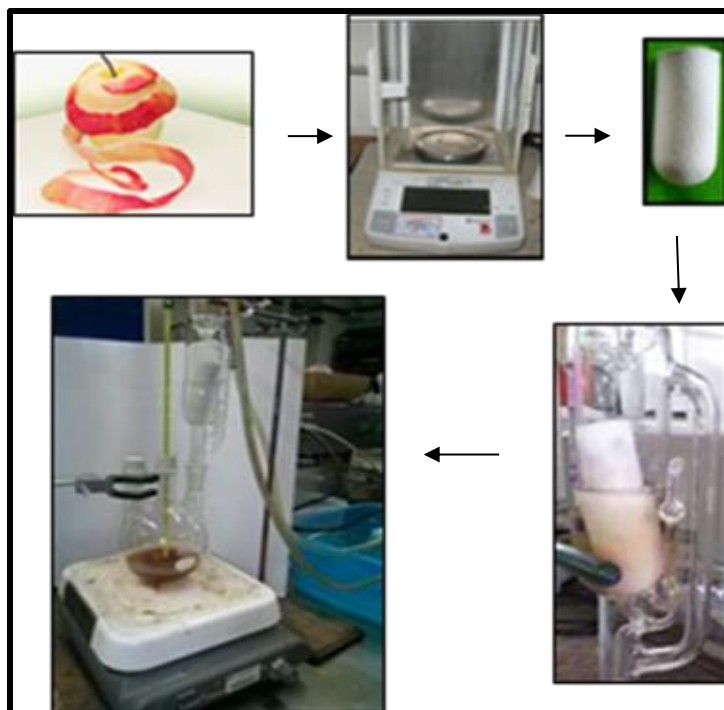


Figura 7. Diagrama que representa la extracción con equipo Soxhlet. Imágenes del proceso realizado en el Laboratorio de Corrosión.



El extracto obtenido se caracterizó mediante las técnicas analíticas: Análisis elemental (CHNS-O) y por ICP-MS (P).

4.2 EVALUACIÓN DEL SOLVENTE

Para definir el solvente adecuado que represente mayor eficiencia en la extracción, se aplicaron diversos solventes: metanol, acetona y una mezcla de metanol y acetona al 50 % en volumen. De acuerdo a la investigación bibliográfica, dichos solventes son apropiados para la extracción de los compuestos que actúan como antioxidantes, y en consecuencia, como inhibidores de corrosión.

Al analizar la actividad antioxidante de los compuestos fenólicos en manzanas rojas, Xiaoqian Wang et al [30], utilizaron metanol como solvente principal. Con temática similar, Jiao Dou et al [31], estudiaron el contenido de polisacáridos en manzanas así como su actividad antioxidante, quienes también utilizaron metanol como solvente. Además, Aline Alberti et al [32], en su artículo: “Optimización de la extracción de compuestos fenólicos de manzanas utilizando la metodología de superficie de respuesta”, para identificar los efectos del solvente, metanol o acetona, en la concentración de compuestos fenólicos totales en el extracto, encontraron que la acetona tiene mejor actividad antioxidante cuando se somete a medios orgánicos, pero el metanol es más efectivo antioxidante en medios ácidos. Con relación al tipo de compuestos presentes en la cáscara de manzana, Barbara Lata et al [33], analizaron la composición química de 19 variedades de manzana, encontrando hasta un 82 % de compuestos fenólicos presentes, entre ellos, flavonoides y antocianinas. En cuanto a la actividad como inhibidor de corrosión, la investigación bibliográfica arroja poca información, encontrando que Janaina Cardozo da Rocha et al [34], aplicaron y analizaron el efecto de extractos obtenidos de la cáscara de varias frutas como mango, naranja y cáscara de nuez, su estudio reveló una buena respuesta de los extractos como inhibidores de corrosión en acero al carbono inmerso en ácido clorhídrico.

Además, anteriormente se mencionó el estudio de Saviour Umoren et al [24], relacionado con el análisis de extracto de manzana Red Delicious como inhibidor verde de corrosión en acero al carbono en solución de ácido clorhídrico. Con el apoyo de esta revisión bibliográfica, se llevó a cabo la extracción utilizando el método Soxhlet y variando el solvente.

Como se aprecia en las Figuras 8–11 (imágenes obtenidas durante el proceso, en el Laboratorio de Corrosión), es fácil diferenciar la coloración del extracto, que depende del solvente utilizado.



Figura 8. Acetona y metanol son incoloros.



Figura 9. Color de la materia prima en contacto con acetona.



Figura 10. Color de la materia prima en contacto con metanol.



Figura 11. Color de la materia prima en contacto con una mezcla de metanol y acetona al 50% en volumen.



En base a la revisión bibliográfica realizada, se procede a la evaluación del solvente. Esto se logra sometiendo a pruebas electroquímicas de Espectrometría de Impedancia Electroquímica, puesto que los resultados obtenidos con esta técnica, permiten definir la resistencia a la corrosión, según la norma G 3 – 89 de la ASTM [28].

Se estima que, a mayor Impedancia, mayor resistencia y por lo tanto, más eficiente es el extracto obtenido como inhibidor de corrosión. Las condiciones del estudio fueron las siguientes: para cada extracto, se prepararon celdas electroquímicas, cada una formada por una probeta de acero al carbono 1018 encapsulado en resina, alambre de cobre, 100 mL de solución 1 M de ácido sulfúrico, electrodo de referencia Calomel y electrodo auxiliar de platino. Las pruebas se realizaron variando la cantidad de extracto: 100, 200 y 500 μL en cada caso. Se utilizaron los extractos obtenidos con: acetona, con metanol y con mezcla de ambos (50 – 50 % v-v), además de un blanco, que contenía 100 mL de ácido sulfúrico 1 M. Se midió la impedancia a 25 y a 50 $^{\circ}\text{C}$, por inmersión en condiciones estáticas.

La concentración del extracto se puede expresar en partes por millón siguiendo la ecuación:

$$\text{ppm} = \frac{\text{milésimas de soluto}}{\text{miles del medio}} = \frac{\text{mL}}{\text{L}}$$

Ecuación [4.1]

Se designa milésimas de soluto haciendo referencia al extracto (100, 200 o 500 μL) y litros del medio corresponden al H_2SO_4 1 M (100 mL).



Para expresar en partes por millón, usando unidades de milésimas entre miles, se aplican los criterios de las ecuaciones descritas a continuación.

Para expresar mililitros de extracto se usa la ecuación [4.2]:

$$1 \text{ mL} - 1000 \mu\text{L}$$

$$X - 100 \mu\text{L}$$

Ecuación [4.2]

Despejando:

$$X = \frac{(1 \text{ mL})(100 \mu\text{L})}{1000 \mu\text{L}} = 0.1 \text{ mL}$$

Ecuación [4.2.1]

El medio de prueba (H_2SO_4), está expresado en mililitros, para convertir a litros, se aplica el razonamiento de la ecuación 4.3:

$$1 \text{ L} - 1000 \text{ mL}$$

$$X - 100 \text{ mL}$$

Ecuación [4.3]



Despejando:

$$X = \frac{(1 L)(100 mL)}{1000 mL} = 0.1 L$$

Ecuación [4.3.1]

Sustituyendo en la ecuación de partes por millón:

$$ppm = \frac{0.1 mL}{0.1 L} = 1 ppm$$

Ecuación [4.1.2]

Por lo que: 100, 200 y 500 μ L corresponden a 1, 2 y 5 ppm respectivamente.



4.3 MEDIO DE PRUEBA

Las piezas de acero al carbono son ampliamente utilizadas en la industria del petróleo, química y de construcción, para la fabricación de tuberías, varillas para construcción, válvulas, inclusive se utiliza en utensilios de cocina.

El acero al carbono 1018 se puede suministrar en perfil redondo, cuadrado, hexagonal, rectangular y con los siguientes acabados de fabricación: Estirado en Frío (EF), Laminado en Caliente (LC), Forjado (Forj), Torneado (Torn), Rectificado (Rect) y Acabado en Frío (AF).

Aplicaciones:

- En partes que no estén sujetas a grandes esfuerzos: flechas, tensores, pernos de dirección y de cadenas, catarinas, etc.
- Por su ductilidad es ideal para procesos de transformación en frío: recalcar, estampar y doblar (dependiendo el acabado)
- Si se busca que la pieza tenga dureza superficial con el centro suave, este acero es adecuado para un tratamiento térmico (cementación, carburización), para fabricar piñones, engranes, sinfines, espárragos, tornillos, etcétera. El principal inconveniente de este metal es su tendencia a corroerse fácilmente.

Razón por la cual, la protección del acero contra la corrosión, atrae mucho la atención. Para tal propósito, se recurre a procedimientos de tratamiento de superficies como la limpieza, el decapado, la descalcificación o bien, la eliminación de películas de óxido. Las soluciones ácidas son las de uso más común para estas aplicaciones [10].

Generalmente, el ácido sulfúrico es la selección más adecuada para el tratamiento de superficies de acero al carbono [35]. Una solución de H_2SO_4 1 M es apropiado para el mantenimiento de piezas de acero al carbono, sin embargo, es una solución que puede provocar corrosión, por lo que es imprescindible el



empleo de métodos de protección contra el ataque que las mismas provocan sobre los materiales metálicos en contacto con ella, para ello se utiliza la adición de inhibidores de corrosión al fluido ácido, que constituye el método más adecuado y difundido en la práctica [10].

Para preparar la solución de H_2SO_4 se aplica la ecuación [4.4], correspondiente al cálculo de molaridad: moles de soluto (ácido) entre el volumen de solución (L).

$$M = \frac{n}{V}$$

Ecuación [4.4]

Donde M es molaridad, n número de moles y V el volumen de solución en litros. El número de moles se obtiene:

$$n = \frac{m}{P.M.}$$

Ecuación [4.5]

Donde m es la masa y $P.M.$ el peso molecular del H_2SO_4 .

Como densidad (ρ) es igual a masa / volumen (m / V), entonces, obtenemos la ecuación [4.6]:

$$n = \frac{\rho * V}{P.M.}$$

Ecuación [4.6]



Aplicando el método de factor común (se asigna el término “impuro” para referirse al ácido comercial utilizado):

Solución diluida (volumen deseado)	Concentración a preparar (1 M)	Peso molecular (H ₂ SO ₄)	Pureza (%) del H ₂ SO ₄	Densidad (H ₂ SO ₄)	Resultado
1 L *	$1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ *	98.0716 $\frac{\text{g (puro)}}{\text{mol}}$ *	$\frac{100 \text{ g (puro)}}{98 \text{ g (puro)}}$ *	$\frac{1 \text{ mL (impuro)}}{1.84 \text{ g (impuro)}}$	= 54.3875 mL H ₂ SO ₄ concentrado (impuro)

Ecuación [4.7]



4.4 PREPARACIÓN DE MATERIAL DE TRABAJO

En un sistema electroquímico se le llama electrodo de trabajo al que presenta la reacción de interés [36]. En este caso, se trata del acero al carbono 1018, de acuerdo a la clasificación del Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI).

Para comprobar que el material utilizado realmente corresponde a la composición referida anteriormente, se llevó a cabo un análisis elemental.

4.4.1 Caracterización del acero

De acuerdo a la clasificación AISI [6], la composición del acero 1018, debe cumplir la siguiente composición química: C: 0.15 – 0.23%, Si: 0.10 – 0.20%, Mn: 0.30 – 0.60%. El manganeso, silicio, fósforo y azufre, inclusive cromo, están presentes como elementos residuales o como elementos trazas del proceso de fabricación [10]. El análisis de composición química se efectuó mediante la técnica de Espectrometría de plasma con detector de masas (ICP-MS, por sus siglas en inglés: Inducted Coupled Plasma-Mass Spectrometry), y Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

4.5 ARREGLO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Una celda electroquímica consiste en un ánodo y un cátodo en contacto mediante un conductor metálico, inmersos en un electrolito [28].

4.5.1 Preparación de electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo se elaboran con probetas de acero al carbono 1018 de 10 mm de altura y 12.62 mm de diámetro aproximadamente, éstas se sueldan a un alambre de cobre y se encapsulan en resina de tal forma que sólo quede una cara sin cubrir. La preparación del material de trabajo se realiza de acuerdo a la norma ASTM G 5 – 94. En la Figura 12 se pueden apreciar los electrodos de trabajo. Luego se desbastan desde lija 60 hasta 600 granos. Las imágenes se obtuvieron durante el procedimiento de análisis, en el Laboratorio de Corrosión.

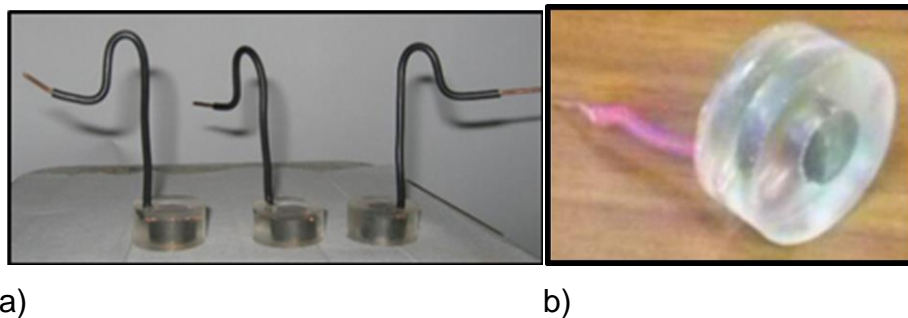


Figura 12. a) Electrodos de trabajo encapsulados en resina. b) Vista de la superficie expuesta de un electrodo de trabajo.

4.5.2 Arreglo Experimental

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un Potenciostato – Galvanostato marca Gill AC – ACM Instruments, Modelo 1563. Cada celda consta de tres electrodos: de referencia Calomel saturado; auxiliar, de platino y el de

trabajo (acero 1018); además del electrolito en el que se sumergen los electrodos, formado por 100 mL de disolución de H_2SO_4 1 M previamente saturado en nitrógeno durante 1 hora, para evitar la presencia de oxígeno.

En la Figura 13 se puede apreciar el arreglo experimental para las pruebas electroquímicas y el equipo de medición, un Potenciostato-Galvanostato Gill AC.

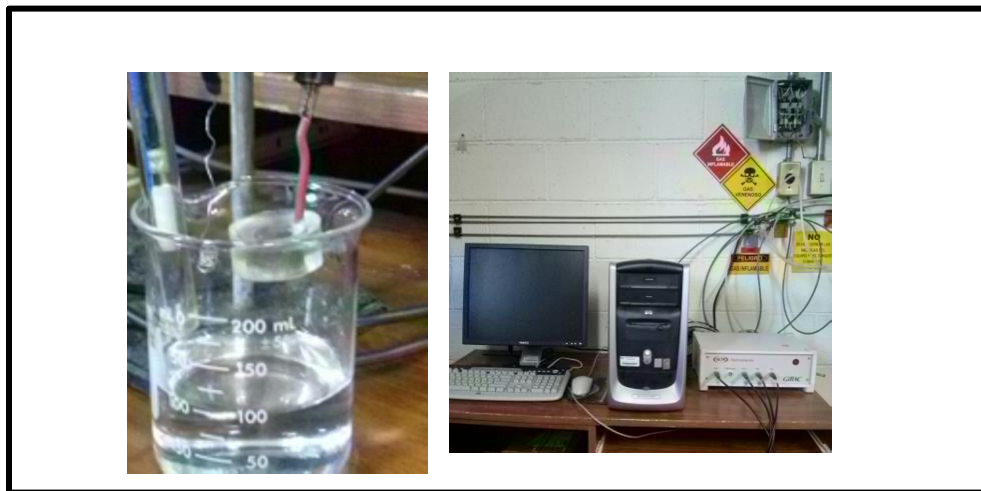


Figura 13. Arreglo experimental para pruebas electroquímicas. Celda electroquímica (izquierda), Potenciostato – Galvanostato (derecha).

La celda electroquímica se prepara de la siguiente manera: una sin extracto, que se usa como testigo, otras tres con adición de 100, 200 y 500 μL de extracto, respectivamente. Cada evaluación se realizó por triplicado. Las pruebas se llevaron a cabo a 25 °C, puesto que son la referencia para identificar la eficiencia del solvente utilizado y, en el caso de las curvas de polarización, se llevan a cabo a 25 y a 50 °C, para estudiar el efecto de la temperatura de prueba, simulando las condiciones a las que puede estar sometido el material de trabajo y las condiciones de limpieza ácida.



Las condiciones de las pruebas realizadas fueron:

- Espectrometría de Impedancia Electroquímica.

Barrido de 0.01 a 100 000 Hz, con amplitud de 10 mV

- Curvas de polarización potenciodinámicas.
- Barrido de -600 a 600 mV y velocidad de 60 mV por minuto.



4.6 PÉRDIDA DE PESO (PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS)

El método gravimétrico de pérdida de peso permite evaluar la velocidad de corrosión, este procedimiento arroja una velocidad global o promedio de corrosión, haciendo posible determinar un porcentaje de eficiencia del inhibidor analizado. En este análisis, la pieza de metal se denomina testigo corrosimétrico. La norma ASTM G 31- 99 describe el procedimiento a seguir.

4.6.1 Preparación de las probetas de prueba

Para desarrollar las pruebas gravimétricas, la preparación de cada probeta se lleva a cabo realizando cortes a una varilla cilíndrica del material.

Cada cilindro de prueba tiene las siguientes medidas aproximadas: 10 mm de altura con un diámetro de 12.62 mm.

En la Figura 14 se muestra un esquema del procedimiento: las probetas se desbastan por todas las caras, utilizando lijas desde 60 hasta 600 granos, se toman las medidas de diámetro y altura en cada probeta y se marca, luego se sumergen las probetas en alcohol metílico y se someten a ultra sonido (en un equipo Branson 2510) durante 1 hora en espacios de 20, 20 y 40 minutos, cambiando en cada ocasión el metanol, para limpiar los posibles residuos en el acero. Posteriormente se secan en una mufla Fisher Scientific, manteniendo una temperatura de 80 °C por 30 minutos, se dejan enfriar a temperatura ambiente y a continuación se determina y registra el peso de cada probeta.

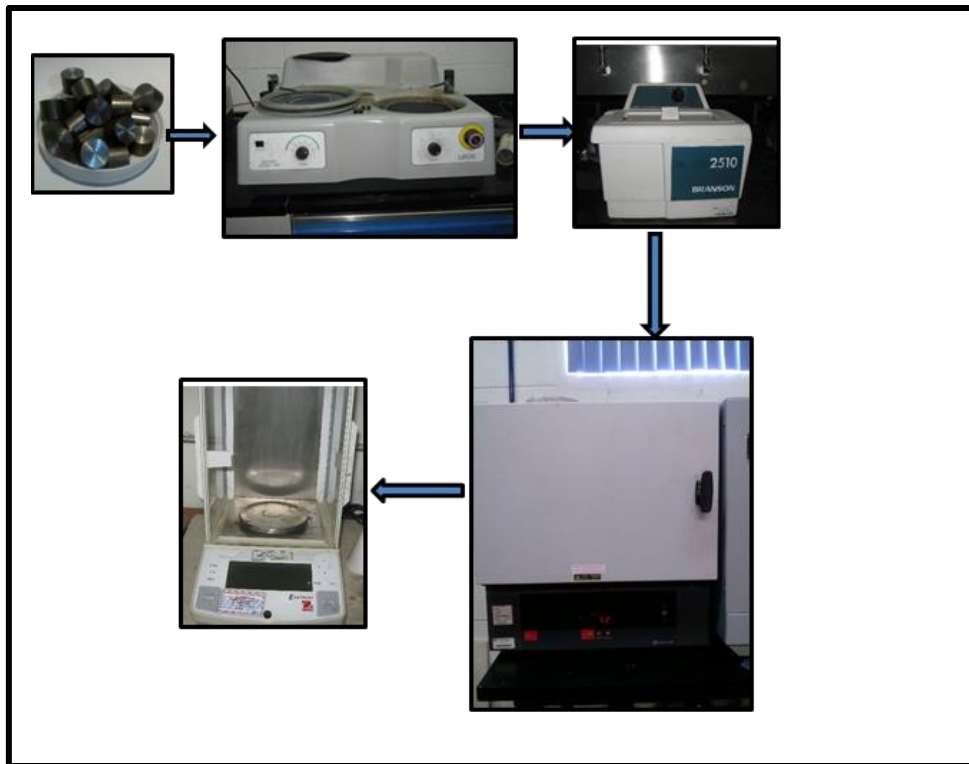


Figura 14. Esquema de preparación de probetas para pérdida de peso.

4.6.2 Preparación de las celdas de experimentación (pruebas gravimétricas)

Cada celda de experimentación está formada por una botella de vidrio de 237 mL previamente lavada con jabón no iónico, enjuagada con agua destilada y etiquetada (Figura 15). En cada recipiente se colocan perlas de ebullición para evitar la corrosión por hendidura de las probetas de acero, agregando 50 mL de ácido sulfúrico y la dosificación correspondiente del inhibidor.



Figura 15. Celda de experimentación para pruebas gravimétricas.

El experimento consiste en sumergir, una probeta limpia y desbastada hasta lija 600 en 50 mL de ácido sulfúrico 1 M, en condiciones estáticas. Previamente el ácido se debe saturar con nitrógeno para crear una atmósfera inerte; en un recipiente limpio y etiquetado se coloca el ácido y las probetas. Luego se agrega 100, 200 y 500 μL de extracto, cada uno en diferente recipiente, además se utiliza un testigo (sin extracto) como referencia. Los recipientes se cubren con plástico para evitar el contacto con oxígeno atmosférico y se mantienen durante 4, 48 y 72 horas, a 25 y 50 °C. Las pruebas se hacen por triplicado.

La Figura 16 muestra la preparación de celdas para pruebas gravimétricas.

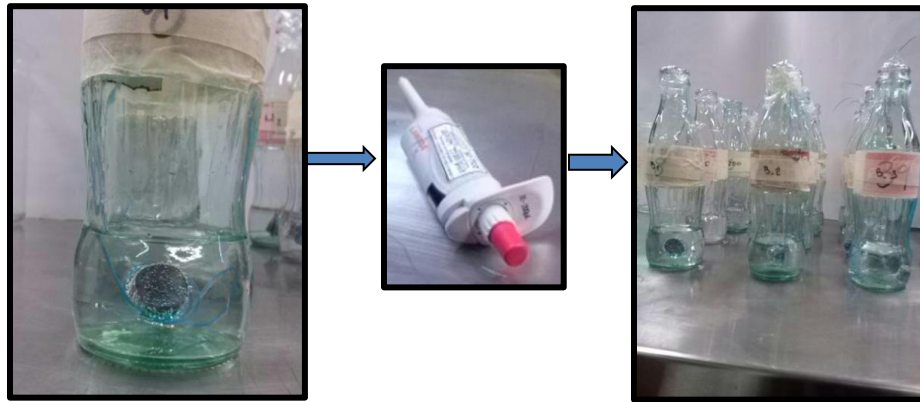


Figura 16. Preparación de celdas para pruebas gravimétricas.

La matriz de experimentación de experimentación se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz de experimentación para prueba de pérdida de peso.

	Temperaturas: 25 y 50 °C		
Tiempo de exposición (h)	4	48	72
Condiciones de la muestra	Testigo	Testigo	Testigo
	100 μ L	100 μ L	100 μ L
	200 μ L	200 μ L	200 μ L
	500 μ L	500 μ L	500 μ L



Después de transcurrido el tiempo de experimentación, las probetas de acero se separan del medio y se limpian por el método de dekapado químico, de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM G 1 – 90, que consiste en sumergir el material en una disolución formada por 500 mL de ácido clorhídrico y 3.5 g de hexameten tetramina, aforando a 1000 mL con agua destilada [28]. Las probetas se secan y se pesan, determinando la pérdida de peso mediante la Ecuación 4.8:

$$v = \frac{\Delta W}{(A)(t)}$$

Ecuación [4.8]

Donde v es la velocidad de corrosión, W es la diferencia de peso, A corresponde al área de exposición y t es el tiempo que dura la prueba.

La eficiencia de inhibición (% η) del extracto de cáscara de manzana se calcula utilizando la Ecuación 4.9.

$$\% \eta = \frac{(V_{blanco}) - (V_{inh})}{V_{blanco}} (100)$$

Ecuación [4.9]

Donde V_{blanco} y V_{inh} , son las velocidades de corrosión sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente [10].



4.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

4.7.1 Espectroscopia de Emisión por Plasma

El acero comercial utilizado se sometió a análisis de cuantificación elemental por medio de Análisis Elemental y Espectrometría de Emisión por Plasma Acoplado con Detector de Masas para corroborar su composición química. La misma técnica se aplicó al extracto obtenido.

4.7.2 Microscopio Electrónico de Barrido / EDS

Una herramienta de apoyo que resulta de gran ayuda, es el Microscopio Electrónico de Barrido (EDS), pues permite analizar cualitativamente la superficie del acero antes y después de someterlo a las pruebas gravimétricas y electroquímicas. El equipo utilizado para este propósito es un HITACHI SU3500.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO

La cantidad de extracto obtenido por el método Soxhlet utilizando los diferentes solventes, se reporta en la Tabla 3.

Tabla 3. Registro de condiciones de extracción para cada tipo de solvente.

	SOLVENTE		
	METANOL	ACETONA	MEZCLA
Peso de la cáscara	10.020 g	10.003 g	10.010 g
Volumen de solvente utilizado	200 mL	200 mL	200 mL
Temperatura de ebullición	64 °C	55 °C	56 °C
Volumen de extracto recuperado	142 mL	167.8 mL	136 mL
Peso de la cáscara seca después del proceso	0.836 g	1.832 g	3.065 g

Con respecto al volumen medido, la información recabada indica que el metanol genera una recuperación de 71 % del volumen utilizado para la extracción, la acetona genera 83.5 % y la mezcla de ambos produce 68 % de recuperación.

En cuanto a la relación en peso que pierde la cáscara de manzana, los porcentajes son los siguientes: 91.84 % para el metanol, 81.71 % para la acetona y 69.45 % para la mezcla. Lo cual indica que el metanol se evapora con más facilidad, pero es más eficiente para extraer los compuestos de la cáscara de manzana.



En su investigación, Lorena Andrea Pacheco Estay [37], indica un 84.2 % de humedad en el fruto. Este porcentaje se encuentra entre los valores encontrados con el presente trabajo.

También Elizabeth Bustos-Hipólito [38], realizó una investigación a partir de la cáscara de manzana. Reportando una eficiencia de extracción de compuestos de la cáscara de manzana, utilizando metanol como solvente, comparada con el uso de etanol como solvente. Obteniendo 56.4 mg/100 g de peso seco, usando metanol y 53.9 mg/100 g de peso seco, para el etanol. Estos resultados, muestran que el metanol se resulta ser un buen de los compuestos de la cáscara de manzana.



5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AL CARBONO 1018 Y DEL EXTRACTO DE CÁSCARA DE MANZANA

5.2.1 Análisis Químico

5.2.1.1 *Resultados del análisis cuantitativo de Espectroscopia de Emisión por Plasma con Detector de Masas (ICP-MS) y por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)*

El acero comercial utilizado y el extracto se analizaron utilizando Espectrometría de Emisión por Plasma Acoplado con Detector de Masas y Espectrofotometría de Absorción Atómica.

En el caso del acero, para comprobar que corresponde a su clasificación AISI.

Por su parte, al conocer la cuantificación elemental del extracto se puede conjeturar su comportamiento durante las reacciones electroquímicas, pues ya es conocido el efecto de diferentes elementos de origen orgánico, como el oxígeno y el azufre, que comparten o transfieren carga de la molécula orgánica a la superficie del metal, dando lugar a la formación de una doble capa eléctrica, considerada como una barrera de protección para el metal [37]. En cuanto al mecanismo de adsorción, parece ser determinado por las condiciones particulares del sistema metal-electrolito, donde están presentes interacciones físicas y químicas, retardando la reacción de corrosión [10].

En las Tablas 4 y 5 se muestran los resultados reportados sobre la composición química del acero al carbono y del extracto, por ICP-MS/EAA. El equipo utilizado fue: ICP-MS Thermo Scientific iCap6500Duo y un espectrómetro de Absorción Atómica GBC-Avanta Sigma.

Tabla 4. Comparación de la composición del acero al carbono 1018: de acuerdo a la clasificación AISI y al reporte del Laboratorio de Análisis Químicos del CIMAV.

COMPOSICIÓN DEL ACERO (CLASIFICACIÓN AISI)		COMPOSICIÓN DEL ACERO UTILIZADO	
ELEMENTO QUÍMICO	PORCENTAJE	ELEMENTO QUÍMICO	PORCENTAJE
Carbono (C)	0.15-23 %	Carbono (C) ^{AE}	0.18 %
Manganeso (Mn)	0.0-0.60 %	Manganeso (Mn) ^{ICP}	0.592 %
Fósforo (P)	< 0.04 %	Fósforo (P) ^{ICP}	0.005 %
Azufre (S)	< 0.05 %	Azufre (S) ^{ICP}	0.009 %
Silicio (Si)	< 0.10 %	Silicio (Si)	-
Hierro (Fe)	Balance	Hierro (Fe)	Balance

Tabla 5. Reporte de la composición elemental del extracto obtenido usando metanol como solvente, analizado con ICP-MS/AE.

ELEMENTO QUÍMICO	PORCENTAJE PRESENTE
C ^{AE}	39.65 %
H ^{AE}	58.8 %
P ^{ICP}	0.1 %
N ^{AE}	No detectado
S ^{AE}	No detectado



Los análisis muestran que el contenido de elementos como el carbono, manganeso, fósforo y azufre, en el acero al carbono 1018 que se utilizó en este estudio, se encuentran dentro del rango establecido por la norma ASTM-A-108. Esta información es el parámetro utilizado para el acero de acuerdo al AISI-SAE 1018 [6].

En referencia a los resultados del análisis del extracto y considerando que todos los compuestos orgánicos contienen en su estructura dos hidrógenos por cada carbono, se puede observar una correspondencia en las cantidades reportadas de carbono e hidrógeno. En su investigación, María Magdalena Mancera-López et al [40], incluyen información acerca del contenido mineral, (micronutrientes), en cáscara de manzana, correspondiente aproximadamente entre 1 y 1.5 % en peso, dentro de los micronutrientes se incluyen elementos como el nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y sodio.

Es decir, el contenido de carbono (39.65 %) e hidrógeno (58.8 %) presente en la cáscara de manzana del extracto desarrollado para el presente trabajo, implica la presencia de otros elementos, en forma de micronutrientes que complementan la composición del extracto.



5.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

5.3.1 Curvas de Impedancia Electroquímica

Como se mencionó anteriormente, la 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, obteniendo una respuesta electroquímica que permite estudiar la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión).

A grandes rasgos, a mayor Impedancia, mayor resistencia, por lo tanto, más eficiente es el extracto obtenido como inhibidor de corrosión.

Siguiendo los datos de la revisión bibliográfica, la cual señala que los compuestos antioxidantes de la manzana presentan mejor solubilidad en metanol o en acetona [27], y, a fin de conocer la efectividad de ambos solventes en contacto con la cáscara de manzana, se llevó a cabo la evaluación de los diferentes extractos obtenidos por el método Soxhlet.

NOTA: se utiliza el término BLANCO, para referirse al análisis realizado en un testigo.

Los resultados de Impedancia a 25 °C para evaluar la eficiencia como inhibidor del extracto obtenido con metanol, acetona y mezcla, se muestran en las Figuras 17, 18 y 19 respectivamente.

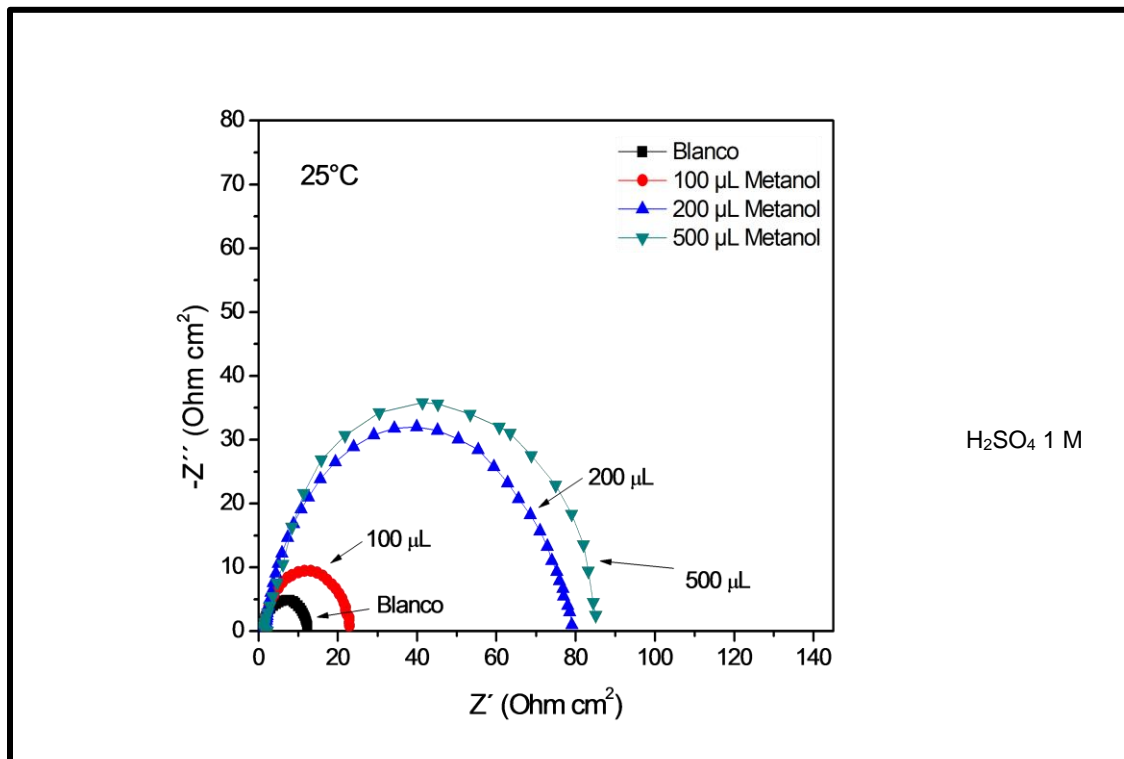


Figura 17. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con metanol, evaluado en solución de H₂SO₄ 1M.

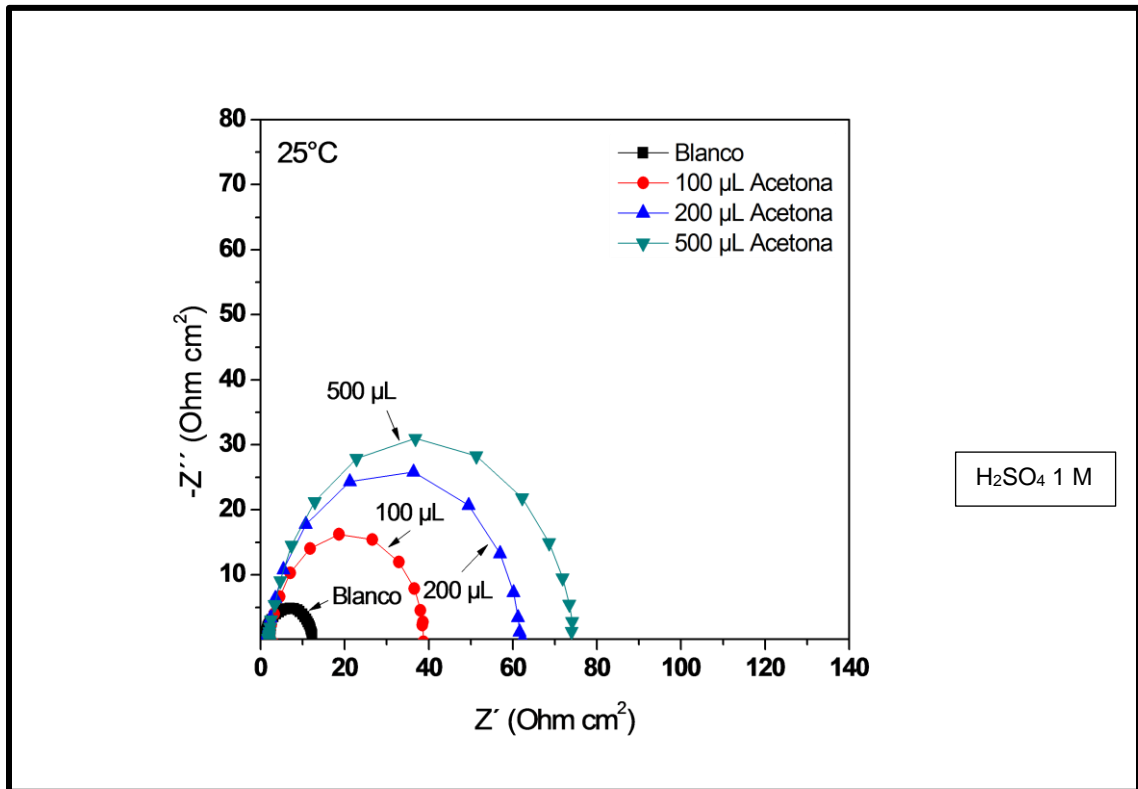


Figura 18. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con acetona, evaluado en solución de H_2SO_4 1M.

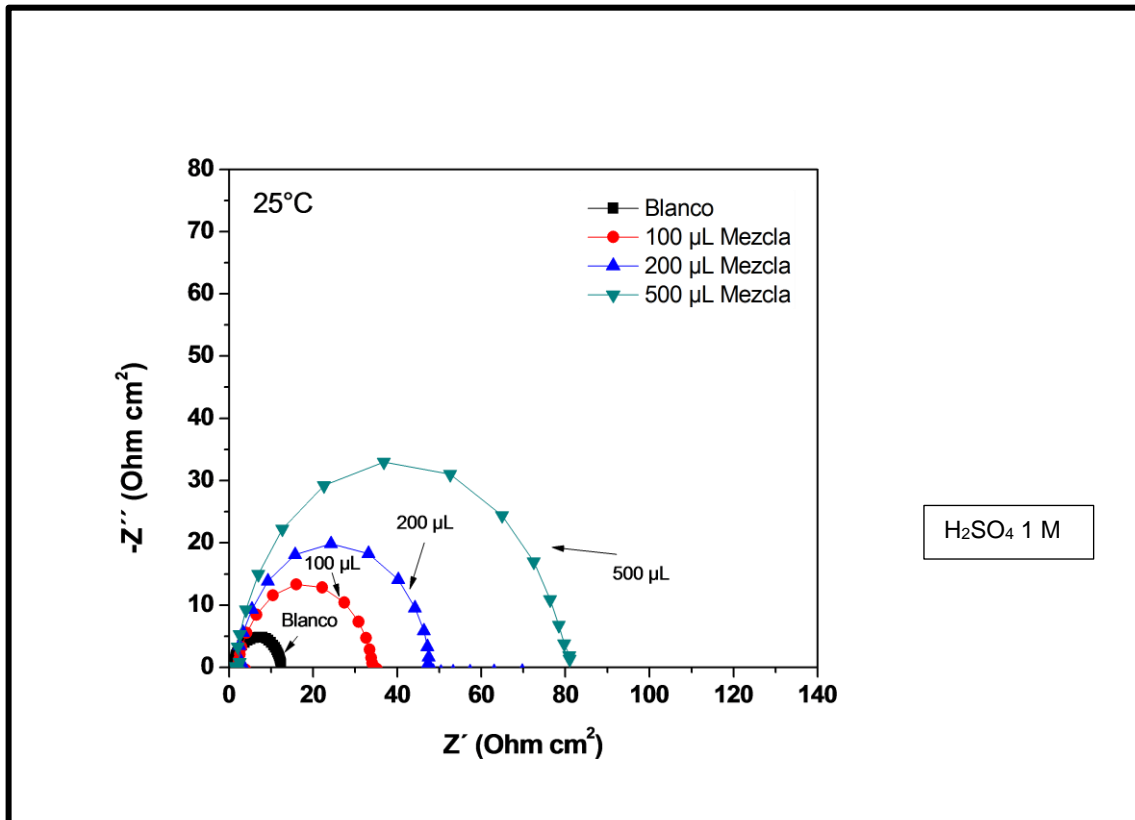


Figura 19. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, del extracto obtenido con una mezcla de metanol y acetona al 50 % v-v, evaluado en solución de H_2SO_4 1M.

Los resultados obtenidos a través del diagrama de Nyquist aplicando EIS, muestran una curva de capacitancia bien definida, indicando un mayor valor conforme aumenta la cantidad del extracto, y, en consecuencia, se incrementa la resistencia a la polarización. Estos resultados permiten determinar la capacitancia del extracto para cada evaluación, como se muestra en las Tablas 7, 8 y 9. Con los valores de impedancia obtenidos, la eficiencia y la capacitancia se obtienen a través de las Ecuaciones [3.20] y [3.21] respectivamente.

Tabla 6. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con metanol, a partir del estudio de Impedancia Electroquímica.

Temperatura (°C)	Concentración (µL)	R _{tc} (Ω cm ²)	C _{dl} (µF cm ⁻²)	Eficiencia (%)
25	000	11	1446	0
	100	21	757	47
	200	77	206	84
	500	83	191	86

Tabla 7. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con acetona, a partir del estudio de Impedancia Electroquímica.

Temperatura (°C)	Concentración (µL)	R _{tc} (Ω cm ²)	C _{dl} (µF cm ⁻²)	Eficiencia (%)
25	000	11	1446	0
	100	39	408	71.7
	200	61	260	81.9
	500	77	206	85.7

Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga, la conductancia y la eficiencia del extracto obtenido con una mezcla de metanol-acetona (50 % v-v), a partir del estudio de Impedancia Electroquímica

Temperatura (°C)	Concentración (μL)	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	Eficiencia (%)
25	000	11	1446	0
	100	27	589	59.2
	200	44	361	75.0
	500	81	196	86.4

Donde R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa.

Analizando esta información, se observa que el extracto obtenido con metanol resulta ser el que presenta mejores cualidades como inhibidor de corrosión, pues su eficiencia, a 25 °C, es de 86 % con 500 μL del extracto, en comparación con el extracto obtenido con acetona y con mezcla, cuyas eficiencias con la misma cantidad de extracto son 85.7 % y 86.4 % respectivamente.

En base a estos resultados, se define al metanol como un solvente eficiente para extraer los compuestos de la cáscara de manzana.

Sin embargo, se puede asumir que el metanol presente con el extracto, sea el responsable de la resistencia a la corrosión presentada, por lo que se lleva a cabo el mismo procedimiento utilizando metanol puro, en la Figura 20 se observa su comportamiento.

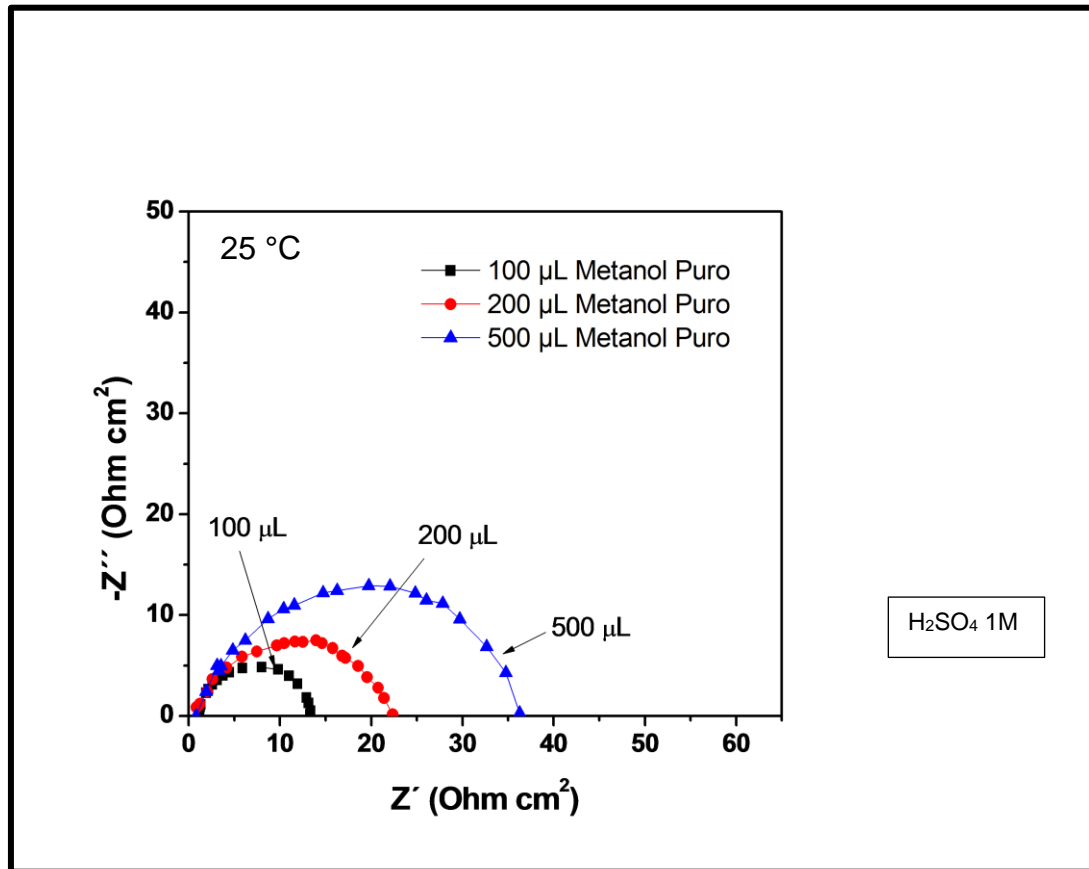


Figura 20. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia a 25 °C, utilizando metanol puro, evaluado en solución de H₂SO₄ 1M.

Aplicando las mismas ecuaciones y utilizando el mayor valor para la resistencia a la polarización, con 500 µL del solvente que es de 36 Ω • cm², en cuanto a eficiencia se refiere, resulta en un 69 %, sin embargo es menor comparado con el valor de eficiencia del extracto (86 %).

Por lo tanto, se puede inferir que los compuestos presentes en el extracto, sí son los responsables de la inhibición de corrosión.

Considerando los resultados obtenidos, se seleccionó el extracto obtenido con metanol para realizar las pruebas de pérdida de peso y curvas de polarización. Por lo que se le denomina “extracto” a la mezcla en fase líquida formada por metanol y compuestos disueltos presentes, provenientes de la cáscara de manzana.

Adicionalmente, la información que se obtiene por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, adaptada en el diagrama del circuito equivalente de la Figura 21 para representar el modelo de la interfase acero-solución, involucra los parámetros del circuito: resistencia del electrolito (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Datos mostrados en las Tablas 7, 8 y 9.

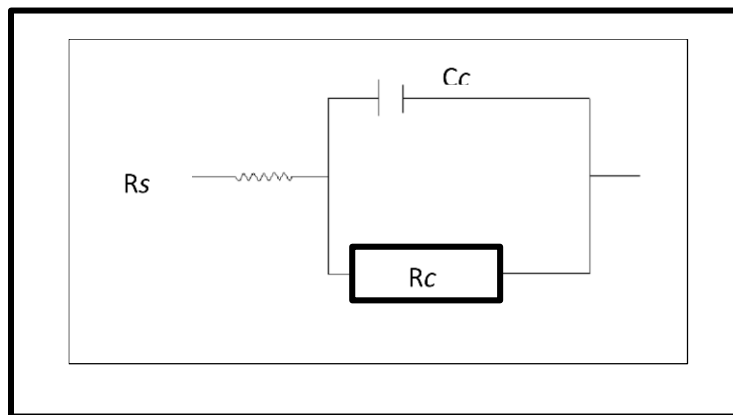


Figura 21. Circuito equivalente del arreglo electroquímico.

Esta información indica que el incremento de transferencia de carga está asociada al decremento de la capacitancia de la doble capa. Se ha reportado que la adsorción de un inhibidor orgánico en la superficie del metal está caracterizado por un decremento en la capacitancia de la doble capa. Los valores de la capacitancia pueden responder a que se reemplazan las moléculas de agua de la interfase del electrodo por moléculas del inhibidor orgánico, la doble capa presenta una constante dieléctrica de bajo valor, esto sugiere que el inhibidor actúa por adsorción en la interfase metal-solución.



El incremento en los valores de R_{ct} y el decremento en los valores de C_{dl} , conforme aumenta la concentración del extracto, es un indicador de que el inhibidor orgánico actúa como capacitor en la interfase de la doble capa [18] y la carga transferida controla la corrosión del acero bajo condiciones de circuito abierto [30].

5.3.2 Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Habiendo establecido el uso del extracto con metanol, por su eficiencia. Se aplica la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámica con la finalidad de obtener información adicional sobre el comportamiento del extracto. Esta evaluación se llevó a cabo a 25 °C y a 50 °C considerando las condiciones de limpieza ácida y decapado del acero.

Las Curvas de Polarización Electroquímica se muestran en las Figuras 22 y 23, respectivamente.

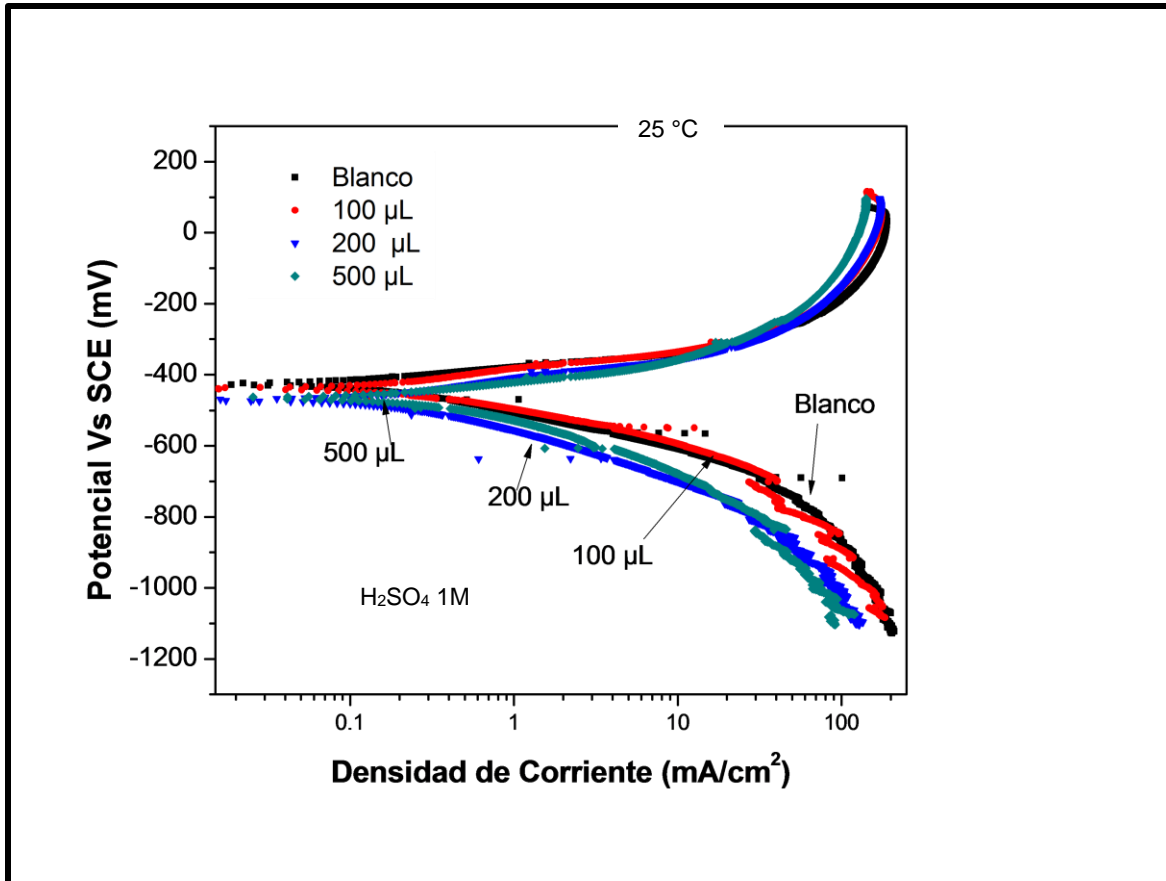


Figura 22. Curvas de Polarización Potenciodinámicas para las diferentes concentraciones de extracto, evaluadas a 25 °C en solución de H₂SO₄ 1 M.

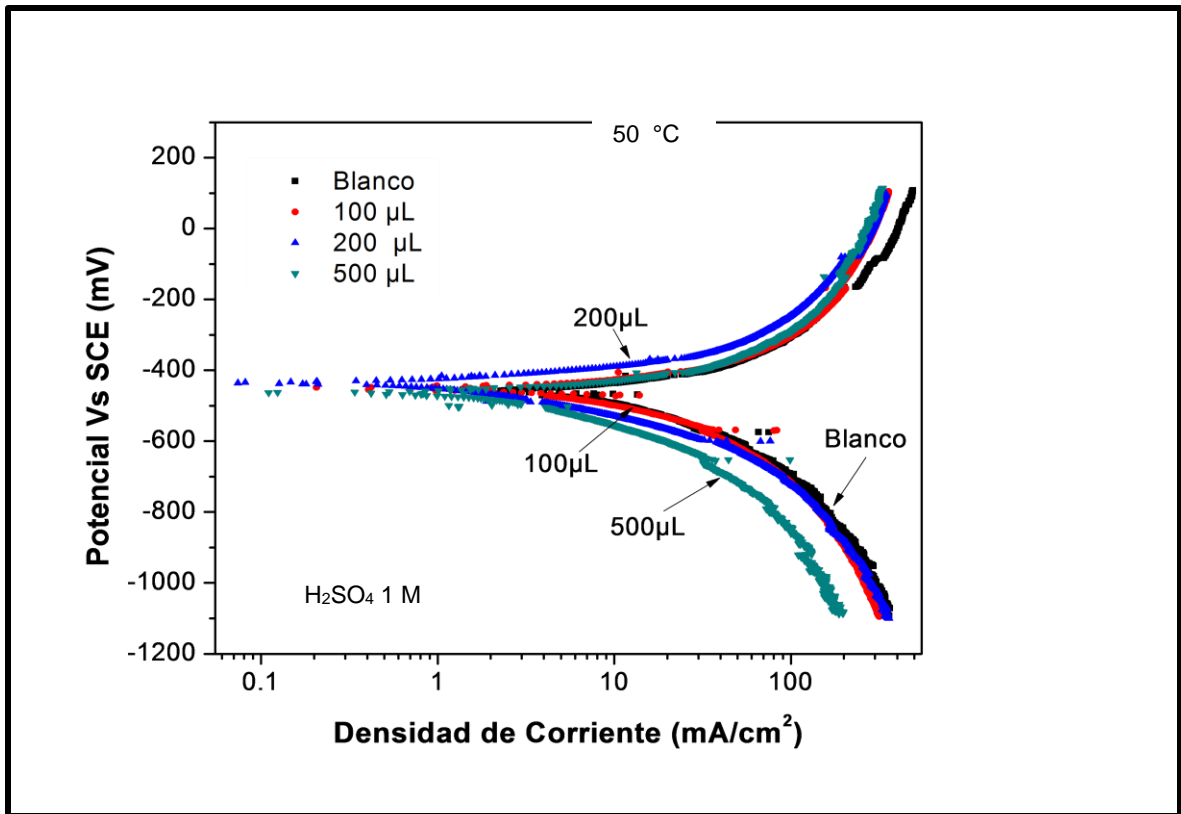


Figura 23. Curvas de Polarización Potenciodinámicas para las diferentes concentraciones de extracto, evaluadas a 50 °C en solución de H₂SO₄ 1 M.

El estudio del extracto de cáscara de manzana mediante curvas de polarización se llevó a cabo para analizar la cinética de las reacciones de corrosión, catódica y anódica. Las figuras mostradas al respecto, indican que la rama catódica (β_c) se modifica de manera consistente con el contenido de inhibidor, por lo que puede ser asociado con un comportamiento catódico del inhibidor.

En las Tablas 10 y 11 se muestran los datos de los parámetros medidos por éste método. Donde β_a es el valor de la pendiente de la rama anódica, β_c corresponde a la rama catódica, E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente y Vel_{corr} es la velocidad de corrosión.

Tabla 9. Valores obtenidos con el estudio de Curvas de Polarización, a 25 °C

Concentración (μL)	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} , (mV vs SCE)	I_{corr} (mA/cm ²)	Vel_{corr} (mm/año)	Eficiencia (%)
000	49.694	33.170	-439	2.6624	30.85	0
100	49.694	31.204	-440	2.3349	27.06	12
200	49.694	32.187	-480	1.9644	22.76	26
500	49.694	34.402	-480	1.5620	18.10	41

Tabla 10. Valores obtenidos con el estudio de Curvas de Polarización, a 50 °C

Concentración (μL)	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} , (mV vs SCE)	I_{corr} (mA/cm ²)	Vel_{corr} (mm/año)	Eficiencia (%)
000	65.163	29.63	-451	5.7637	66.801	0
100	65.163	33.17	-462	4.6773	54.214	19
200	65.163	29.63	-439	4.4794	51.916	22
500	65.163	33.17	-462	3.6608	42.429	36



Las pendientes catódicas y anódicas de las curvas sugieren que el mecanismo de inhibición del extracto de cáscara de manzana es del tipo catódico. Puesto que los valores para β_c se modifican conforme cambia la concentración del inhibidor, mientras que β_a se mantiene constante.

La densidad de corriente de corrosión fue calculada con la intersección de la pendiente anódica y catódica en la región pretafeliana. Los valores de los parámetros electroquímicos calculados a las diferentes concentraciones de extracto de cáscara de manzana bajo las dos diferentes temperaturas, indican que a 25 °C con 500 μ L de extracto se presenta una eficiencia de 41 %, el comportamiento es tal, que conforme aumenta la dosificación del inhibidor, se incrementa la eficiencia del mismo contra los efectos corrosivos del H₂SO₄ sobre el acero al carbono 1018, sin embargo, conforme aumenta la temperatura, la eficiencia disminuye, pues a 50 °C y 500 μ L de extracto, la eficiencia es de 36 %.

Un comportamiento de llamar la atención, es el incremento de eficiencia al aumentar la temperatura para los casos en que la cantidad de extracto fue de 100 μ L, pasando de 12 a 19 % de eficiencia a 25 y 50 °C respectivamente. Sin embargo no son valores representativos de mejor eficiencia.

Para una concentración de 200 μ L, los resultados corresponden también a una disminución de eficiencia conforme aumenta la temperatura, siendo las eficiencias de 26 % a 25 °C y 22 % a 50 °C.

5.4 PÉRDIDA DE PESO

El método de pérdida de peso, Δw , definido mediante la relación de masa inicial y final de las muestras expuestas a un medio corrosivo, está descrito en la Ecuación [3.5]. La mayor ventaja de esta técnica es su relativa simplicidad y disponibilidad, además de ofrecer un parámetro directo para la evaluación de la velocidad de corrosión.

5.4.1 Extracto de cáscara de manzana evaluado en H₂SO₄ 1M a 25 °C

El análisis de las pruebas de pérdida de peso, muestra que la máxima eficiencia se alcanza utilizando 500 μ L para todos los tiempos de exposición. En la Tabla 4 se muestran los registros de eficiencia del extracto de cáscara de manzana evaluado en ácido sulfúrico 1 M a 25 °C. La máxima eficiencia obtenida es de 66 % para la muestra con 500 μ L evaluada por inmersión en condiciones estáticas durante 4 horas.

Tabla 11. Registro de eficiencias del extracto de cáscara de manzana a 25 °C, por pérdida de peso.

Temperatura (°C)	Concentración (μ L)	Tiempo de Inmersión (Horas)	Eficiencia (%)
25	100	4	61
	200		63
	500		66
	100	48	46
	200		53
	500		62
	100	72	23
	200		34
	500		52

Otra herramienta que permite observar el comportamiento por pérdida de peso, y comparar la eficiencia del extracto de cáscara de manzana, es la gráfica que se muestra en la Figura 24.

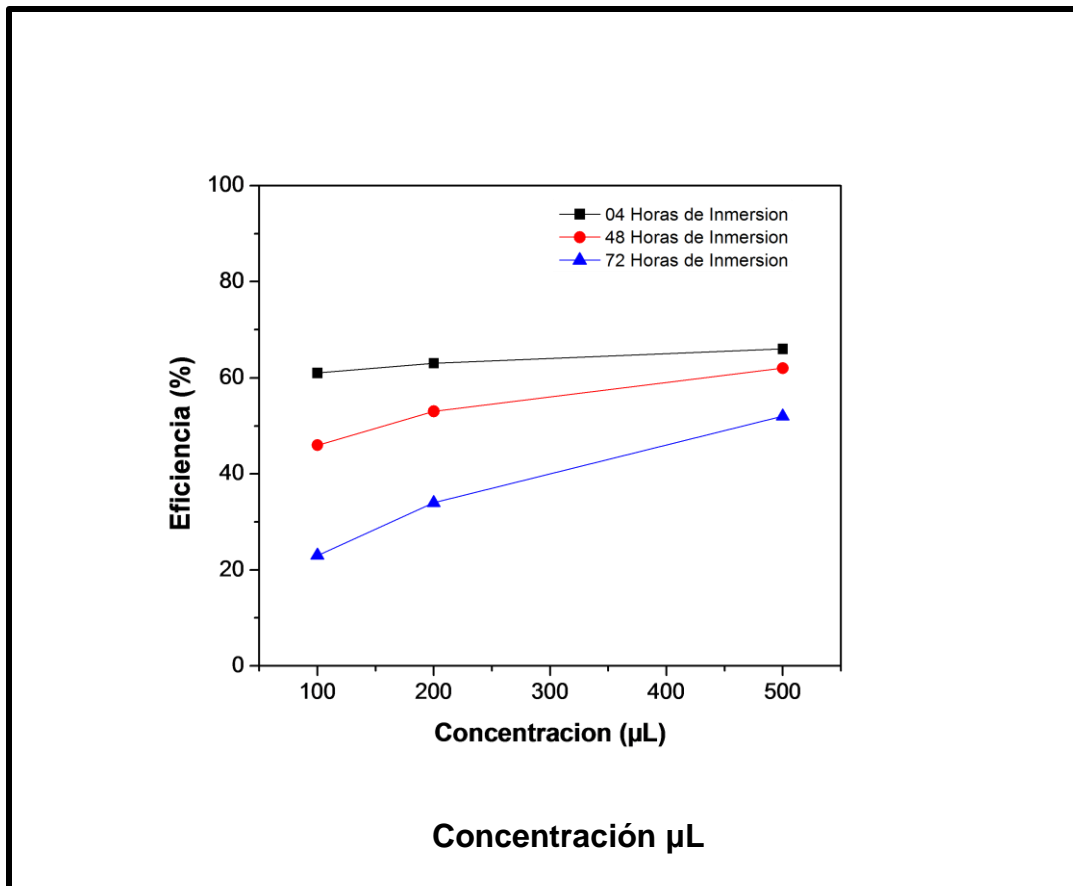


Figura 24. Eficiencia del inhibidor a diferentes tiempos de exposición en un medio de H_2SO_4 1M y diferentes concentraciones de extracto, a 25 °C.

Esta gráfica muestra que la eficiencia del inhibidor disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición. Lo cual es un comportamiento esperado.

5.4.2 Extracto de cáscara de manzana evaluado en H₂SO₄ 1M a 50 °C

El análisis de las pruebas de pérdida de peso, muestra que la máxima eficiencia se alcanza utilizando 500 µL para todos los tiempos de exposición.

En la Tabla 13 se muestran los registros de eficiencia del extracto de cáscara de manzana evaluado en ácido sulfúrico 1 M a 50 °C. Dichos registros se grafican como se muestra en la Figura 25.

La máxima eficiencia obtenida es de 42 % para la muestra con 500 µL por inmersión durante 4 horas.

Tabla 12. Resultados de la eficiencia del extracto de manzana evaluado a 50 °C por pérdida de peso.

Temperatura (°C)	Concentración (µL)	Tiempo de Inmersión (Horas)	Eficiencia (%)
50	100	4	23
	200		33
	500		42
	100	48	21
	200		26
	500		32
	100	72	15
	200		19
	500		25

Como se esperaba, la tendencia del comportamiento del material es similar al mostrado a una temperatura menor. También se esperaba este comportamiento, pues conforme pasa el tiempo de exposición, el acero tiende a corroerse en un medio ácido.

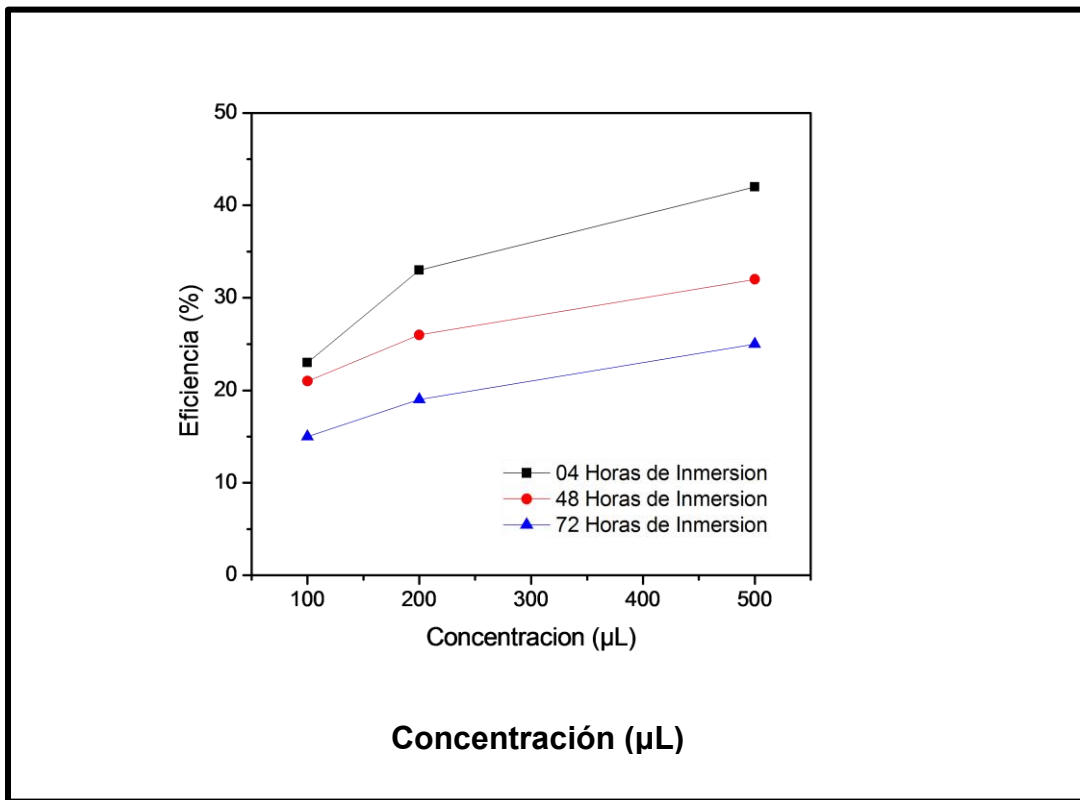


Figura 25. Eficiencia del inhibidor a diferentes tiempos de exposición en un medio de H_2SO_4 1M y diferentes concentraciones de extracto, a 50 °C.

Un comparativo de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 13. Y en las tablas 14 y 15, se presentan los resultados de otros de la literatura.

Tabla 13. Comparativo de resultados en las diferentes pruebas.

	CONCENTRACIONES ($\mu\text{L} / \text{L}$)					
	25 °C			50 °C		
	100	200	500	100	200	500
PRUEBA						
Impedancia Electroquímica	47	85	86	71	81	85
Curvas de Polarización Potenciodinámicas	12	26	41	19	22	46
Pérdida de peso	61	63	66	23	33	42

Comparativo con resultados

Tabla 14. Resultados registrados por Taleb H. Ibrahim. Mohamed Abou Zour (2011). Extracto de hojas de higo. HCl 2 M.

Impedancia Electroquímica	Curvas de polarización Potenciodinámicas	Pérdida de peso (4 h) 25 °C
600 ppm = 86 %	800 ppm = 87 %	1000 ppm = 84 %

Tabla 14. Resultados reportados por S. Umoren et al (2014). Extracto de manzana roja. HCl 0.5 M.

Impedancia Electroquímica	Curvas de Polarización Potenciodinámicas	Pérdida de Peso (6 h) 30 °C
5 g L ⁻¹ = 87.9 %	5 g L ⁻¹ = 90 %	5 g L ⁻¹ = 87 %

5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

A fin de tener un comparativo visual sobre el efecto del inhibidor en el acero al carbono, se solicitó un análisis de fases por electrones retrodispersados para las superficies del acero luego de someterlo a las pruebas electroquímicas y de pérdida de peso.

En la Figura 26 se puede observar la imagen de una muestra antes de someterla a cualquier proceso.

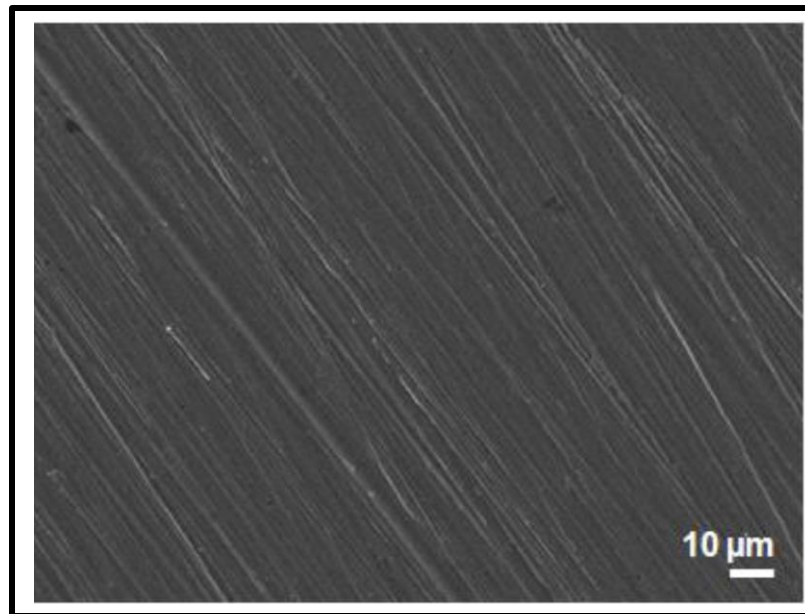


Figura 26. Aspecto de la superficie de acero al carbono 1018 desbastado a lija 600, antes de someterlo a estudios.

5.5.1 Pruebas Electroquímicas.- Morfología superficial de muestras de acero al carbono expuesta a H_2SO_4 1 M a 25 °C y 50 °C

Se muestran las imágenes de los especímenes con menor corrosión en comparación con el blanco.

Las imágenes del acero sometido a las pruebas de Impedancia y Curvas de Polarización Electroquímica, se presentan en las Figuras 27 y 28; aparecen las muestras con mayor eficiencia, comparadas con su respectivo blanco. En ellas se puede apreciar la formación de especies en la superficie del acero.

La morfología superficial de las piezas muestra una diferencia representativa de la corrosión provocada por el medio ácido y también se puede apreciar la superficie de la muestra en que fue adicionado el inhibidor, la cual muestra un menor desarrollo de productos de corrosión.

Estas imágenes permiten conocer el efecto del medio ácido en el acero al carbono sometido a diferentes temperaturas y bajo condiciones de presencia y ausencia del inhibidor.

En términos generales es de esperarse que entre menor sea la cantidad de inhibidor, la corrosión también será menor, como muestran las imágenes.

El arreglo experimental con mejor desempeño en comparación con el blanco, fue el desarrollado a 25 °C con 500 μ L de inhibidor adicionado al el medio ácido, tanto en el caso de Impedancia como en Curvas de Polarización Electroquímica.

En la Figura 27, acerca de las muestras sometidas a pruebas de Impedancia Electroquímica, se aprecian especies adheridas a la superficie metálica, presentando una forma de “dona”, como se puede ver en la imagen de la muestra estudiada a 50 °C, se puede asumir que las especies se adhieren por atracción electrostática [3]. Sin embargo, el recubrimiento que tiene la superficie no es uniforme, además en las imágenes de las muestras correspondientes al estudio de Curvas Electroquímicas, a 50 °C, se puede apreciar la presencia de picaduras.

Impedancia

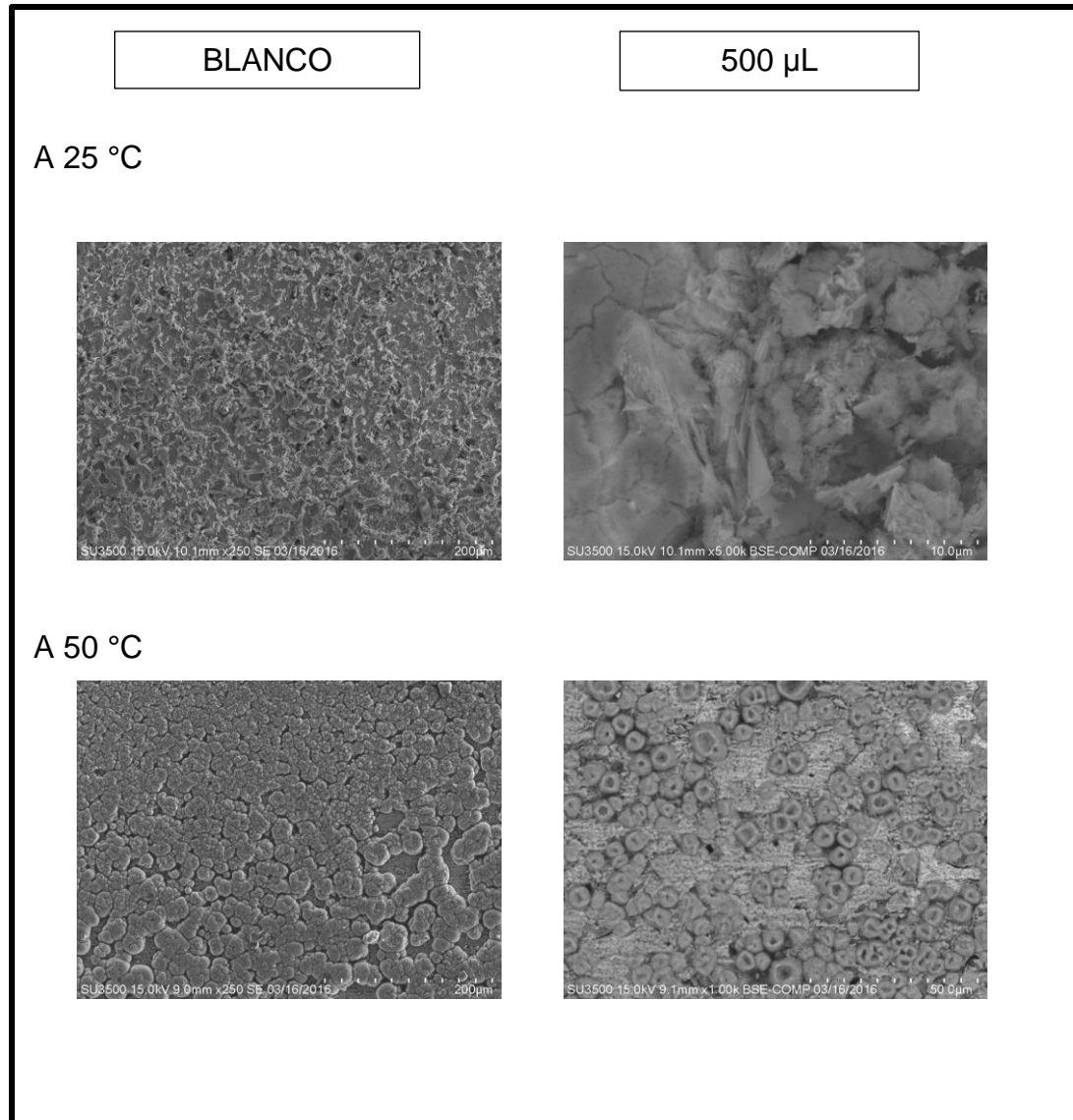


Figura 27. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de Impedancia Electroquímica a diferentes temperaturas, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha.

Curvas de Polarización Electroquímica

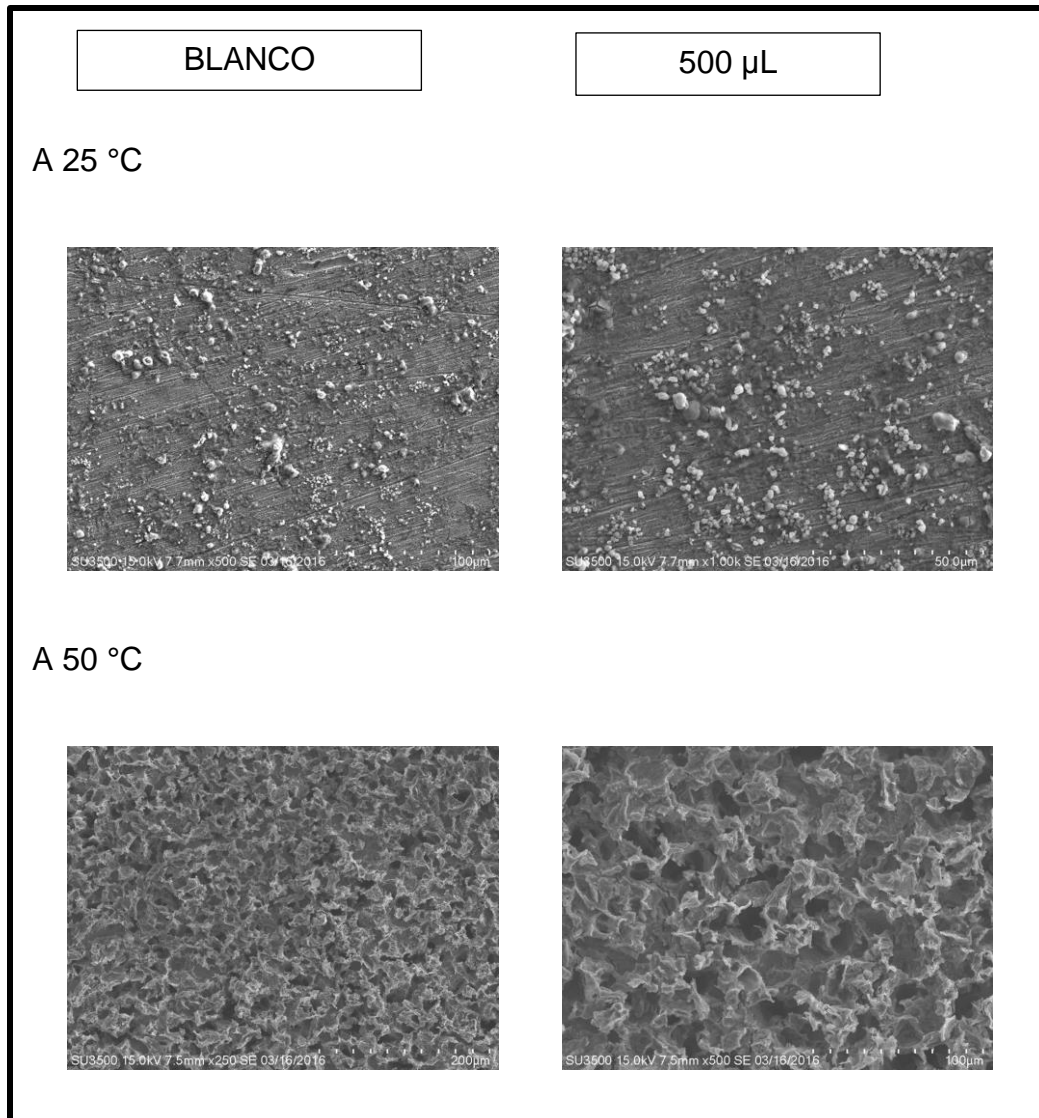


Figura 28. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de Curvas de Polarización Electroquímica a diferentes temperaturas, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha.



5.5.2 Pérdida de Peso.- Morfología superficial de muestras de acero al carbono expuesta a H_2SO_4 1 M a 25 °C y 50 °C

Con relación al análisis de pérdida de peso, las Figuras 29 y 30 presentan las muestras con mayor eficiencia, las cuales se comparan con su respectivo blanco. Los estudios se llevaron a cabo a 25 y 50 °C

En la morfología superficial de las piezas se aprecia una diferencia representativa de la corrosión provocada por el medio de ácido sulfúrico y también se puede apreciar la superficie de la muestra en que fue adicionado el inhibidor, que muestra un menor desarrollo de productos de corrosión.

Las imágenes constituyen una evidencia del comportamiento del acero al carbono sometido a diferentes temperaturas y bajo condiciones de presencia y ausencia del inhibidor.

A 25 °C

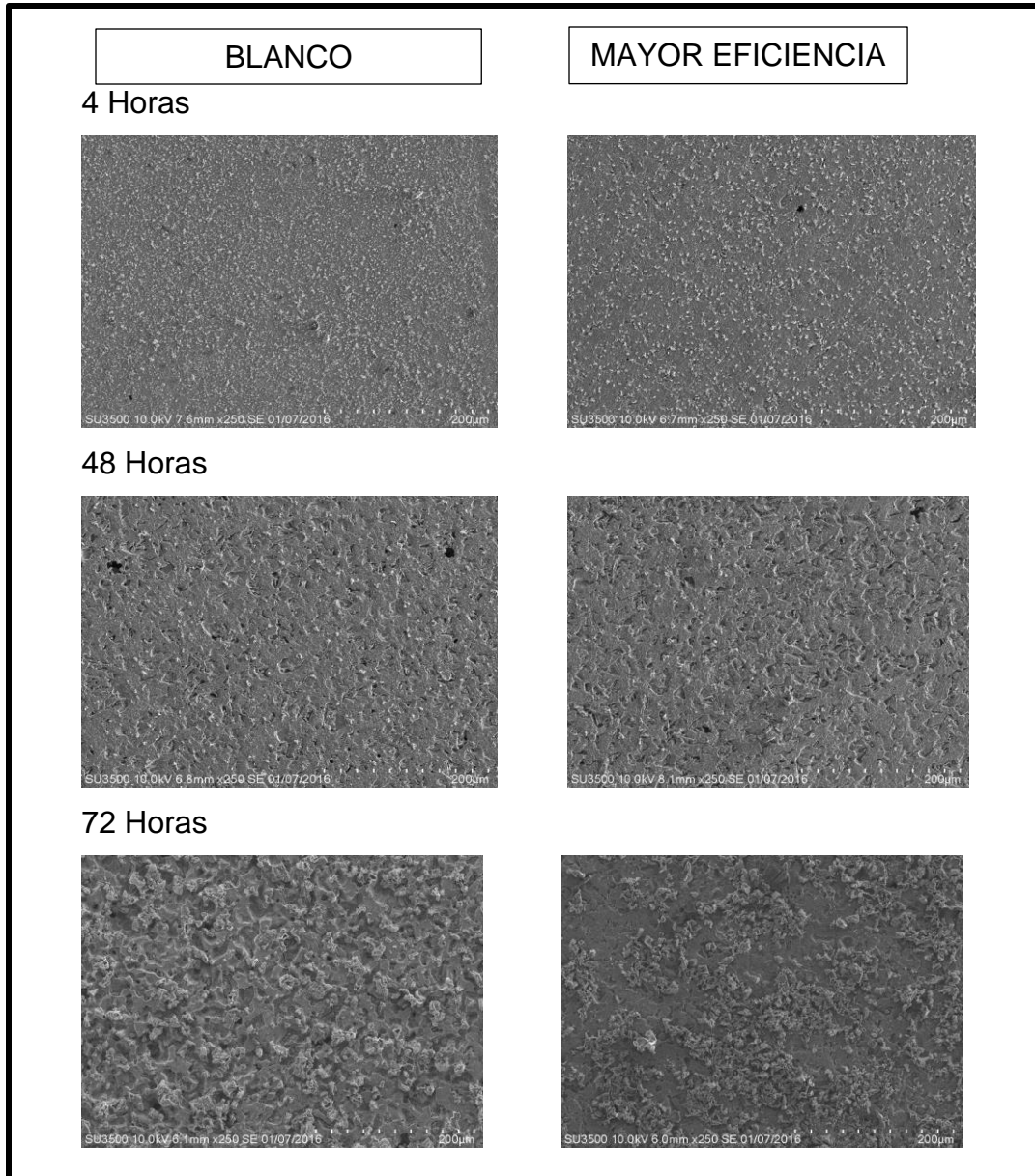


Figura 29. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de pérdida de peso a 25 °C, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha y bajo diferentes tiempos de exposición al medio ácido.

A 50 °C

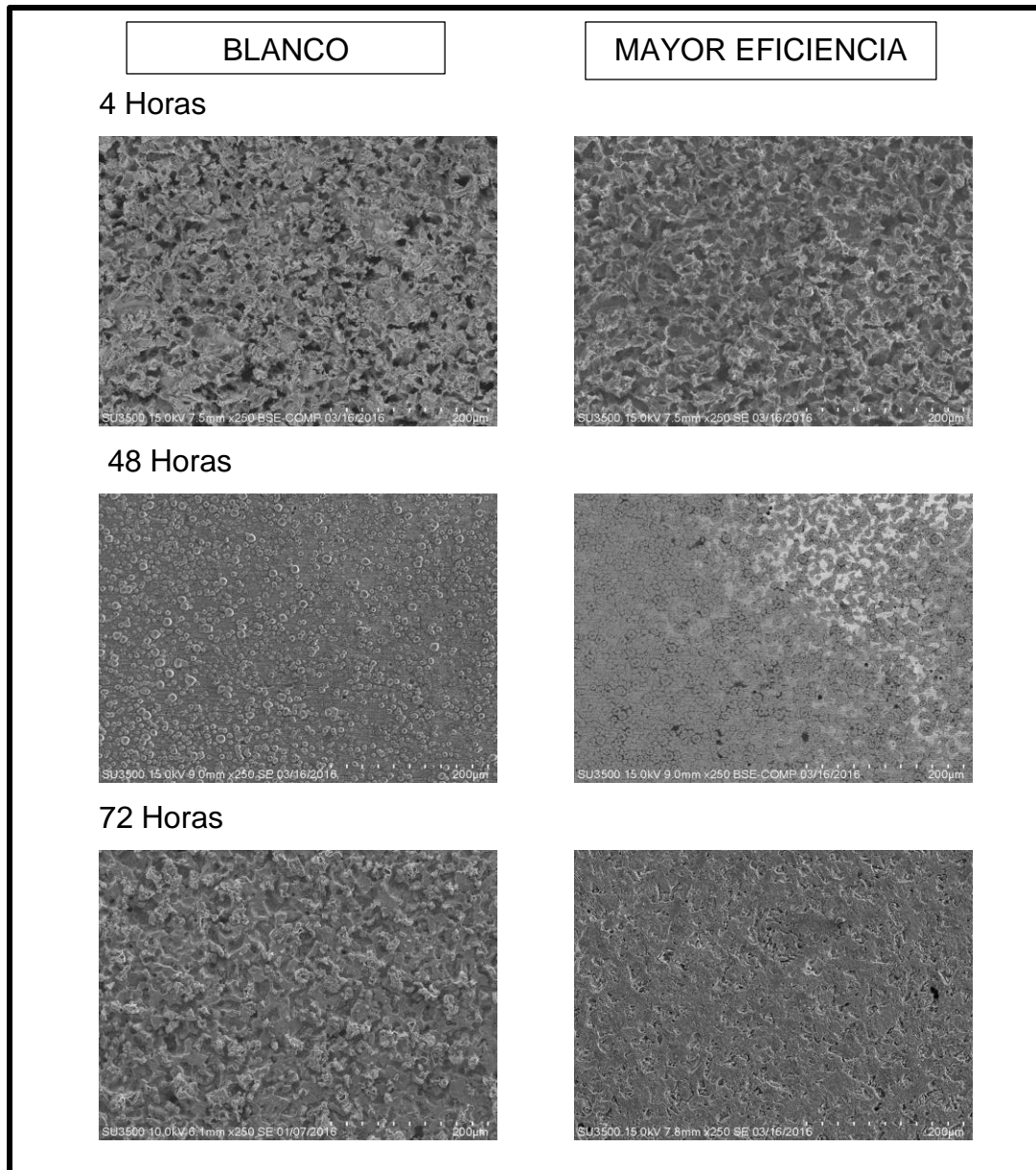


Figura 30. Imágenes del acero al carbono después de someterlo a pruebas de pérdida de peso a 50 °C, sin inhibidor a la izquierda, con inhibidor, a la derecha y bajo diferentes tiempos de exposición al medio ácido.



Al analizar las fotografías tomadas a diferentes aumentos, tanto de las muestras sometidas a pruebas electroquímicas como aquellas que se usaron para medir la pérdida de peso, se observan detalles que pueden explicar el comportamiento de los materiales.

En ellas se aprecian especies adheridas a la superficie metálica, se observa además que el recubrimiento de la superficie no es uniforme, además se puede apreciar la presencia de picaduras.

En términos generales, es de esperarse que entre menor sea el tiempo de exposición, la corrosión también sea menor, como muestran las imágenes.

Lo que concuerda con el comportamiento esperado, es decir, que el arreglo experimental con mejor desempeño en comparación con el blanco, fue el desarrollado con un tiempo de inmersión de 4 horas a 25 °C y con 500 μ L de inhibidor adicionado al el medio ácido, en cuyo caso, la eficiencia fue de 66 %.



CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

De acuerdo al presente estudio, se presentan las siguientes conclusiones:

1. El extracto metanólico obtenido por el método Soxhlet a partir de la cáscara de manzana, actúa como inhibidor del tipo catódico, para inhibir la corrosión de acero al carbono 1018 en H_2SO_4 1 M.
2. Los resultados obtenidos por medio de Espectroscopia de Impedancia Electrónica, Curvas de Polarización Potenciodinámicas y Pérdida de Peso, presentan una tendencia similar, conforme aumenta la concentración de extracto, aumenta la eficiencia.
3. La máxima eficiencia por pérdida de peso, se obtuvo a: 4 h, 25 °C con 500 μ L de extracto.
4. Respecto a las Curvas de Polarización Potenciodinámicas, también con 500 μ L de extracto en 100 mL de solución ácida, y a 25 °C, se obtienen los mejores resultados, es decir, se presenta la mayor eficiencia de inhibición.



6.2 RECOMENDACIONES

Sabiendo que la corrosión no puede evitarse, pero puede controlarse; y en aras de encontrar mejores productos para la inhibición de corrosión y más amigables con el medio ambiente, es recomendable el análisis de diversas variables en la obtención y evaluación del extracto.

- Evaluación del extracto en otras soluciones ácidas.
- Caracterizar con más detalle del extracto de manzana con otras técnicas tales como con UV-vis e IR, para conocer su composición química.
- Analizar el efecto de inhibición del extracto en condiciones dinámicas.
- Evaluar el extracto obtenido por diferentes métodos de extracción, para comparar la eficiencia de acuerdo al método utilizado.
- Estudiar el comportamiento del extracto de manzana en medios alcalinos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & sons, Inc., 2011.
- [2] S. E. Manahan, *Environmental chemistry*, Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1994, pp. 106, 530.
- [3] I. R. García, *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales.*, Mexicali, B. C.: Universidad Autónoma de Baja California, 2014.
- [4] Callejas Juárez Nicolás Dr., *Evaluación de Alianza para el Campo de los Sistemas Producto Frutícolas en el Estado de Chihuahua*, Universidad Autónoma de Chihuahua, Entidad Evaluadora Estatal., 2007.
- [5] Suministros Técnicos S. A., *Acero Grado Maquinaria*, Cartago, Costa Rica, 2007.
- [6] American Iron and Steel Institute, «Steel Works,» 2015. [En línea]. Available: <http://www.steel.org/>. [Último acceso: 05 03 2016].
- [7] R. Chang, *Química*, México, D.F.: Mc Graw-Hill, 2007.
- [8] H. J. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, México, D.F.: McGraw.Hill Companies, Inc., 2006.
- [9] J. G. J. Ávila, *Mas Allá de la Herrumbe I*, México, D.F.: Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V., 1996.
- [10] D. M. Bazaldúa, *DESARROLLO DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN VERDE A BASE DE EXTRACTO DE NOPAL PARA SU USO EN ACERO AL CARBONO 1018 EXPUESTO EN HCl 1M*, Chihuahua, Chih.: Instituto Tecnológico de Chihuahua, 2013.
- [11] Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable, *Técnico especializado en acero inoxidable*, San Luis Potosí, SLP: CENDI.
- [12] American Society for Testing and Materials, *Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications*, West Conshohocken, PA: ASTM



International, 2008.

- [13] M. J. R. Barsoukov Evgenij, *Impedance Spectroscopy*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [14] T. B. Ozarem Mark E., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [15] D. R. R. G. L. J. Mendoza Flores Juan, *Impedancia Electroquímica*, México, D.F.: Instituto Mexicano del Petróleo - UNAM, 2002.
- [16] National Association of Corrosion Engineers, *CorrDefense*, Houston, Texas USA: NACE International, 2015.
- [17] B. B. B. J. Amitha Rani B. E., «Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview,» *International Journal of Corrosion*, vol. 10, n° 11, pp. 4, 5, 2011.
- [18] G.-R. J. G. V. G. D.-P. G. Rodríguez-Clemente E., «Corrosion Inhibition of Carbon Steel in H₂SO₄ By *Chenopodium ambrosioides*,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 6360 - 6372, 2011.
- [19] G. G. Chauhan L. R., «Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium,» *Science Direct*, vol. 49, pp. 1143 - 1161, 2007.
- [20] A. Z. M. Ibrahim H. Taleb, «Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 6442 - 6455, 2011.
- [21] e. a. Da Rocha Janaina Cardozo, «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts,» *Science Direct*, vol. 52, n° 7, pp. 2341 - 2348, 2010.
- [22] K. S. N. S. Q. M. A. Rafiquee M. Z. A., «Investigation of some oleochemicals as green inhibitors on mild,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, n° 8, pp. 1409 - 1417, 2009.
- [23] A. A. B. C. P. G. N. S. Pirvu Lucia, «Obtaining and chemical characterization of some vegetal extracts with,» *Romanian Biotechnological Letters*, vol. 15, n° 6, pp. 5683 - 5689, 2010.
- [24] O. I. B. G. Z. O. N. A. Umoren Saviour, «Experimental and Theoretical Studies of Red Apple,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 36, n° 6,



pp. 789 - 802, 2015.

- [25] L. G. Hargis, *Analytical Chemistry*, New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- [26] «Open Course Ware,» Universidad Politécnica de Madrid, 24 03 2010. [En línea]. Available: <http://ocw.upm.es/ingenieria-agroforestal/uso-industrial-de-plantas-aromaticas-y-medicinales/contenidos/material-de-clase>. [Último acceso: 12 06 2014].
- [27] C. E. Nuñez, «Extracciones con equipo Soxhlet,» 2008.
- [28] American Society for Testing Materials, *Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction*, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2008.
- [29] F. P.-C. M. D. Luque de Castro, «Soxhlet extraction: Past and present panacea,» *Science Direct*, vol. 1217, nº 16, pp. 2383 - 2389, 2010.
- [30] e. a. Wang Xiaoqian, «Phenolic compounds and antioxidant activity in red-fleshed apples,» *Science Direct*, vol. 18, nº B, pp. 1086 - 1094, 2014.
- [31] e. a. Dou Jiao, «Purification, characterization and antioxidant activities of polysaccharides from thinned-young apple,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 72, pp. 31 - 40, 2015.
- [32] F. Z. A. A. M. Z. D. M. D. I. N. A. I. M. L. Alberti Aline, «Optimisation of ghe extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology,» *Food chemistry*, vol. 1, nº 49, pp. 151 - 158, 2014.
- [33] T. A. P. J. Lata Barbara, «Cultivar variation in apple peel and whole fruit phenolic composition,» *Scientia Horticulturae*, vol. 121, nº 2, pp. 176 - 181, 2009.
- [34] D. C. P. G. J. A. D. E. Cardozo da Rocha Janaina, «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel,» *Corrosion science*, vol. 52, nº 7, pp. 2341 - 2348, 2010.
- [35] G. M. R. M. M. M. H. Danaee I., «Quantum chemical and experimental investigations on inhibitory behavior of amino-imino tautomeric equilibrium of 2-aminobenzothiazole on steel corrosion in H₂SO₄ solution,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 26, pp. 81 - 94, 2015.
- [36] American Society for Testing and Materials, *Standard Terminology Relating to*



Corrosion and Corrosion Testing, West Conshohocken, PA: ASTM, 1999.

- [37] A. L. Pachecho Estay, *Determinación de nutrientes en manzanas de las variedades Fuji Royal, Granny Smith y Fuji, en frutos libres y afectados por "Bitter Pit"*, Santiago de Chile: Universidad de Chile, 2009.
- [38] E. e. a. Bustos-Hipólito, «Efecto de la extracción de los compuestos antioxidantes de la cáscara de manzana con solventes, sobre la bioactividad y su capacidad antioxidante.,» *Investigación Universitaria Multidisciplinaria*, vol. 11, nº 11, pp. 123-130, 2012.
- [39] D. Chacón Nava José Guadalupe, *Curso de Mecanismos de Corrosión (CIMAV)*, Chihuahua, 2014.
- [40] M. M. e. a. Mancera-López, «Caracterización mineral de manzana "Red Delicious" y "Golden Delicious" de dos países productores,» *Tecnociencia*, vol. 1, nº 2, pp. 6-17, 2007.