



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA
CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**

**“INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE ACERO EN MEDIOS ÁCIDOS
A PARTIR DE EXTRACTOS NATURALES”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
RAMSES GARCIA INZUNZA**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. BENJAMIN VALDEZ SALAS**

**CO-DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSE MARÍA BASTIDAS RULL**

Mexicali, B. C.

21 de Febrero de 2014

DEDICATORIAS

A mis padres por ser mi ejemplo, por su apoyo, comprensión, amor y darme los cimientos y valores para la realización de cualquier meta que me proponga.

A mi hermano con el cariño y amor de siempre.

A mis tíos y primos que siempre estarán presentes.

A Priscilla con amor, que aún no me explico la conexión y el entendimiento que tenemos.

AGRADECIMIENTOS

A la **UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA** por que durante toda mi vida ha marcado etapas muy especiales tanto académicas como personales.

Al **Instituto de Ingeniería** de la UABC que me brindó su apoyo y ha sido parte de una etapa decisiva de mi vida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por brindarme la facilidad de culminar esta meta profesional y otorgarme la beca.

Al **Dr. Benjamín Valdez Salas** por su asesoría para la realización de esta tesis y todas sus consideraciones a lo largo de estos cuatro años.

Al **Dr. Michael Schorr** por sus acertados consejos y respaldo en ciertos manuscritos y tenerme presente en los trabajos realizados.

Al **Dr. José María Bastidas** que con sus adecuadas sugerencias enriquecieron este trabajo.

A mis maestros (Dr. Juan Manuel Cobo, Dr. Roumen Zlatev, Dra. Margarita Stoycheva, Dr. Nestor Santillán, Dra. Gisela Montero, Dra. Mónica Carillo, Dr. Nicola Nedved) y compañeros del Instituto de Ingeniería y a todos los que me concedieron su apoyo académico y de equipo de laboratorio.

"La gran belleza de nuestra ciencia estriba en que un descubrimiento, por grande o pequeño que sea, en lugar de agotar el tema de investigación, abre las puertas a otro conocimiento más profundo y más amplio en desbordante hermosura y utilidad".

Michael Faraday
(1791-1867)

CONTENIDO

Índice de tablas.....	I
Índice de figuras.....	II
Resumen.....	V
Abstract.....	VI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Planteamiento del problema	3
1.3 Justificación.....	3
1.4 Hipótesis.....	4
1.4.1 Objetivos	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Definición de Corrosión.....	6
2.2 Clasificación de la Corrosión.....	6
2.3 Métodos de Control para la Corrosión.....	13
2.4 Corrosión y la Estructura Atómica.....	15
2.5 Química y la Electroquímica de la Corrosión.....	16
2.5.1 Corrosión en Ácidos.....	16
2.5.2 Corrosión en Soluciones Neutras y Alcalinas	17
2.5.3 Productos de la Corrosión.....	18
2.5.4 Electroquímica de la Corrosión.....	18
2.5.5 Reacciones Anódicas	19
2.5.6. Reacciones Catódicas.....	20
2.5.7 Definición de Electrodo.....	21
2.5.8 Celdas Electroquímicas.....	22
2.5.8.1 Celdas Electrolíticas.....	23
2.5.8.2 Celdas Galvánicas.....	23
2.6 Termodinámica de la Corrosión.....	24
2.6.1 Potencial Electroquímico y Potencial de Electrodo.....	25
2.6.2 Ecuación de Nernst.....	28
2.6.3 Diagramas de Pourbaix.....	29
2.7 Cinética de la Corrosión.....	31
2.7.1 Leyes de Faraday.....	31
2.7.2 Ecuación de Arrhenius.....	32
2.7.3 Cinética del Electrodo en Equilibrio.....	33
2.7.4 Potencial de Corrosión y Densidad de Corriente.....	35
2.8 Métodos Electroquímicos.....	35
2.8.1 Curvas de Polarización Potenciodinámicas.....	36
2.8.1.1 Polarización.....	37

2.8.2	Resistencia a la Polarización Lineal.....	42
2.8.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	44
2.8.3.1	Diagrama de Nyquist.....	45
2.8.3.2	Diagrama de Bode.....	49
2.9	Isotermas de Adsorción.....	50
2.9.1	Tipos de Isotermas de Adsorción.....	52
2.9.1.1	Isoterma de Langmuir.....	54
2.10	Introducción a la Termodinámica.....	56
2.10.1	Parámetros termodinámicos de las Isotermas de Adsorción.....	58
2.11	Inhibidores y Extractos.....	59
2.11.1	Inhibidores de corrosión.....	60
2.11.1.1	Clasificación de los inhibidores de corrosión.....	61
2.11.1.2	Adsorción de un inhibidor a la superficie del metal.....	64
2.11.1.3	Métodos de estudio de los inhibidores.....	66
2.11.1.4	Evaluación de inhibidores.....	67
2.11.1.5	Uso de inhibidores de corrosión.....	68
2.11.1.6	Desarrollos recientes.....	73
2.11.1.7	Restricciones al empleo de los inhibidores.....	74
2.11.2	Extractos de plantas vegetales.....	77
2.11.2.1	<i>Larrea tridentata</i>	78
2.11.2.2	<i>Pachycormus discolor</i>	84
2.12	Limpieza y decapado ácido de piezas metálicas.....	85
2.12.1	Desengrasado.....	87
2.12.1.1	Desengrase con solventes.....	88
2.12.2	Decapado.....	89
2.12.2.1	Métodos de Decapado.....	90
2.12.3	Enjuagues.....	93
2.13	Principios básicos de la separación Fitoquímica de Productos Naturales.....	95
2.13.1	Selección, identificación taxonómica y recolección de plantas.....	96
2.13.1.1	Consideraciones en la recolección.....	96
2.13.2	Secado y trituración del material.....	96
2.13.3	Extracción.....	97
2.13.3.1	Solventes de extracción.....	97
2.13.3.2	Procesos de extracción.....	98
2.13.3.3	Obtención del extracto por concentración.....	100
2.13.4	Ensayos morfológicos, anatómicos y organolépticos.....	100
2.13.4.1	Análisis organoléptico.....	100
2.13.5	Ensayos Físico–Químicos cualitativos y cuantitativos.....	101
2.13.5.1	Ensayos cuantitativos.....	102
2.13.5.2	Ensayos cualitativos.....	104
3.	METODOLOGÍA.....	108
3.1	Procedimientos Experimentales.....	108

3.1.1	Materiales.....	108
3.1.2	Preparación de los Extractos Vegetales.....	108
3.1.2.1	Desengrasado	108
3.1.2.2	Preparación de Extractos Etanólicos.....	109
3.1.2.3	Preparación de Extractos Acuosos	109
3.1.3	Ensayos físico-químicos.....	110
3.1.3.1	Color.....	110
3.1.3.2	Índice de hinchamiento.....	110
3.1.3.3	Sabor.....	110
3.1.3.4	Densidad.....	110
3.1.3.5	Alcaloides.....	111
3.1.3.6	Péptidos y α -aminoácidos.....	111
3.1.3.7	Triterpenos y/o esteroides.....	111
3.1.3.8	Quinonas.....	112
3.1.3.9	Lactonas.....	112
3.1.3.10	Lípidos y aceite esencial.....	112
3.1.3.11	Saponinas.....	112
3.1.3.12	Fenoles y /o taninos.....	112
3.1.3.13	Azúcares reductores.....	113
3.1.3.14	Flavonoides.....	113
3.1.3.15	Glucósidos cardiotónicos.....	113
3.1.3.16	Análisis por Infrarrojo.....	113
3.1.3.17	Cromatografía en Columna.....	114
3.1.4	Soluciones.....	115
3.1.4.1	Preparación de HCl 1M.....	116
3.1.4.2	Preparación de Soluciones a diferentes concentraciones.....	116
3.1.5	Método gravimétrico (pérdida de peso).....	116
3.1.6	Mediciones electroquímicas.....	120
3.1.6.1	Técnica Tafel.....	120
3.1.6.2	Técnica de Resistencia a la Polarización.....	121
3.1.6.3	Mediciones de Impedancia Electroquímica.....	121
3.1.7	Fotomicrografías e Imágenes de Microscopia Electrónico de Barrido.....	121
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
4.1	Obtención de los extractos.....	123
4.1.1.	Extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i>	123
4.1.2	Extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i>	124
4.2	Ensayos fisicoquímicos.....	124
4.2.1	Ensayos fisicoquímicos del extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	124
4.2.1.1	Análisis de infrarrojo del extracto acuoso de las hojas " <i>Larrea tridentata</i> "	125
4.2.2	Ensayos fisicoquímicos del extracto etanólico de " <i>Pachycormus discolor</i> "	126
4.2.2.1	Análisis de infrarrojo del extracto etanólico de las hojas " <i>Pachycormus discolor</i> "	127
4.3	Estudios gravimétricos (Pérdida de peso).....	128

4.3.1	Estudios gravimétricos de extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	129
4.3.2	Estudios gravimétricos de extracto etanólico de las hojas de " <i>Pachycormus discolor</i> " ..	129
4.4	Estudios de Polarización.....	130
4.4.1	Técnica de Tafel al extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	130
4.4.2	Técnica de Tafel al extracto etanólico de las hojas de " <i>Pachycormus discolor</i> "	131
4.4.3	Resistencia a la Polarización Lineal al extracto etanólico del " <i>Pachycormus discolor</i> "	133
4.5	Efecto de la temperatura.....	134
4.5.1	Efecto de la temperatura del extracto etanólico de la planta " <i>Pachycormus discolor</i> " ..	134
4.5.2	Efecto de la temperatura del extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	135
4.6	Isotermas de Adsorción y Parámetros Termodinámicos de Adsorción.....	136
4.6.1	Isotermas de Adsorción del extracto etanólico de las hojas de " <i>Pachycormus discolor</i> " ...	137
4.6.2	Parámetros Termodinámicos del extracto etanólico de " <i>Pachycormus discolor</i> ".....	138
4.6.3	Isotermas de Adsorción del extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	140
4.6.4	Parámetros Termodinámicos del extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> " ..	141
4.7	Estudios de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	143
4.7.1	Extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	143
4.8	Fotomicrografías e imágenes de microscopía electrónico de barrido.....	148
4.8.1	Extracto acuoso de las hojas de " <i>Larrea tridentata</i> "	148
5.	CONCLUSIONES	157
	Bibliografía	161
	Apéndices	167
	Apéndice I Potencial Estándar (Ep) [°] Me (vs SHE) de Metales en Soluciones Acuosas a 25 °C.....	168
	Potencial Estándar (Ep) [°] Me vs SHE de Reacciones Catódicas de Procesos de Corrosión de Metales, a 25 °C.....	169
	Apéndice II Protección Catódica	170
	Apéndice III Polarización.....	174
	Apéndice IV Inhibidores verdes (amigables con el medio ambiente).....	177
	Apéndice V Cromatografía en Columna.....	179
	Anexos	184

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Estándares para la Evaluación de Inhibidores de Corrosión.....	68
Tabla 2.2 Ejemplos de inhibidores usados en recubrimientos para la protección de acero.....	71
Tabla 2.3. Inhibición de la corrosión en soluciones ácidas.....	72
Tabla 3.1. Eluyentes utilizados en cromatografía de columna.....	115
Tabla 4.1. Ensayo fitoquímico para el extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea Tridentata</i>	125
Tabla 4.2. Ensayo fitoquímico para el extracto acuoso de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i>	127
Tabla 4.3. Velocidades de corrosión con y sin extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i> ..	128
Tabla 4.4. Eficiencia de la inhibición de extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i>	128
Tabla 4.5. Velocidades de corrosión con y sin extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i>	129
Tabla 4.6. Eficiencia de la inhibición de extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i> ..	129
Tabla 4.7. Parámetros de polarización para acero al carbono en HCl 1M a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	131
Tabla 4.8. Parámetros de polarización para acero al carbono en HCl 1M a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de extracto etanólico de <i>Pachycormus discolor</i> ..	132
Tabla 4.9. Valores de resistencia a la polarización para acero al carbón en HCl 1M a diferentes temperaturas en ausencia y presencia de varias concentraciones de extracto etanólico de <i>Pachycormus discolor</i>	133
Tabla 4.10. Velocidades de corrosión a diferentes temperaturas para el extracto de las hojas <i>Larrea tridentata</i> a diferentes concentraciones.....	135
Tabla 4.11. Parámetros de adsorción (pendiente, K y r^2) de <i>Pachycormus discolor</i> en solución HCl 1M obtenidos de las Isotermas de Langmuir a diferentes temperaturas.....	138
Tabla 4.12. Parámetros termodinámicos de adsorción de extracto etanólico de <i>Pachycormus discolor</i> en acero al carbón 1018 en solución HCl 1 M a diferentes temperaturas.....	139
Tabla 4.13. Parámetros de adsorción (pendiente, K y r^2) de <i>Larrea tridentata</i> en solución HCl 1M obtenidos de las Isotermas de Langmuir a diferentes temperaturas.	141
Tabla 4.14. Parámetros termodinámicos de adsorción de extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i> en acero al carbón 1018 en solución HCl 1 M a diferentes temperaturas.....	142
Tabla 4.15. Parámetros de impedancia electroquímica en la inhibición de acero en HCl 1M.....	146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Clasificación de la corrosión de acuerdo a la apariencia del metal corroído.....	8
Figura 2.2 a) la corrosión localizada y b) la corrosión localizada por picaduras.....	8
Figura 2.3 Corrosión por erosión.....	10
Figura 2.4 Corrosión por fisuras.....	12
Figura 2.5 Corrosión uniforme.....	13
Figura 2.6. Celda electrolítica para la obtención de metales activos mediante electrolisis de sólidos fundidos como el NaCl.....	23
Figura 2.7 Celda galvánica de Zn-Cu.....	24
Figura 2.8 Esquema general de aparición de potencial de electrodo: a) equilibrio b) no equilibrio	27
Figura 2.9 Zonas termodinámicamente estables.....	30
Figura 2.10 Arreglo de cationes en solución acuosa.	34
Figura 2.11 Esquema del perfil de energía del electrodo en equilibrio.....	34
Figura 2.12 Curva de Polarización Potenciodinámica.....	36
Figura 2.13 Polarización de un material a través de los diagramas de Evans.....	38
Figura 2.14 Cinética de los dos procesos, anódico y catódico.....	38
Figura 2.15 Esquema de una reacción anódica en el diagrama de Tafel.....	40
Figura 2.16 Representación del vector de Impedancia en el plano complejo.....	46
Figura 2.17 Señal de voltaje sinusoidal	47
Figura 2.18 El circuito equivalente de Randles.....	47
Figura 2.19 Diagrama de Nyquist o de Cole.....	48
Figura 2.20 Diagrama de Bode $ Z $ y diagrama de ángulo de fase para circuitos de la figura 2.18	49
Figura 2.21 Adsorción física o fisisorción.....	51
Figura 2.22. Isotermas de adsorción experimentales.....	53
Figura 2.23 Relación entre la concentración del inhibidor y la velocidad de corrosión.....	60
Figura 2.24 Relación entre la concentración del inhibidor y el grado de inhibición.....	61
Figura 2.25 Curva de polarización en presencia de inhibidor catódico.....	62
Figura 2.26 Diagrama de polarización de un metal activo-pasivo mostrando la dependencia de la corriente con la concentración de un inhibidor.....	63
Figura 2.27 Representación esquemática de la doble capa eléctrica.....	64
Figura 2.28 Variación del potencial en la doble capa.....	65
Figura 2.29 <i>Larrea tridentata</i>	78
Figura 2.30 <i>Pachycormus discolor</i>	84
Figura 2.31 Decapado por inmersión en tanque.....	91
Figura 2.32 Decapado por aspersion.....	91
Figura 2.33 Procesos que posee una planta dedicada a limpieza o decapado de partes metálicas	95
Figura 3.1 Destilación al vacío de extracto etanólico de <i>Pachycormus discolor</i>	109
Figura 3.2 Espectrómetro PERKIN-ELMER100 FTIR.....	114

Figura 3.3 Cupones de acero al carbón AISI 1018.....	117
Figura 3.4 Baño de temperatura constante con un microprocesador de control de temperatura	118
Figura 3.5 Equipo de medición electroquímica.....	120
Figura 3.6 Microscopio electrónico de Barrido JSM-6010LV/6010LA JEOL®	122
Figura 4.1 Extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i>	123
Figura 4.2 Análisis de IR de extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i>	126
Figura 4.3 Espectro de IR de extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i>	127
Figura 4.4 Curvas anódica y catódica del acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M en ausencia y presencia extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i>	130
Figura 4.5 Curvas anódica y catódica del acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M en ausencia y presencia extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i>	131
Figura 4.6 Efecto de la temperatura en presencia de extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i> a diferentes temperaturas.....	134
Figura 4.7 Variación de la cobertura de superficie (θ) con la concentración del extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i> de acero al carbono en HCl 1 M a diferentes temperaturas.....	135
Figura 4.8 Isoterma de adsorción de Langmuir de extracto etanólico de las hojas de <i>Pachycormus discolor</i> en acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M.....	137
Figura 4.9 Variación de ΔG_{ads} con la Temperatura.....	139
Figura 4.10 Isoterma de adsorción de Langmuir de extracto acuoso de las hojas de <i>Larrea tridentata</i> en acero al carbón 1018 en HCl 1M.....	140
Figura 4.11 Variación de ΔG_{ads} frente a la Temperatura.....	142
Figura 4.12 Mediciones de EIS en acero al carbón en medios ácidos sin y con presencia de inhibidor a diferentes concentraciones.....	143
Figura 4.13. Circuito equivalente que modela los datos de la figura 4.12.....	144
Figura 4.14. Circuito equivalente al de la figura 4.13; $C_{ad} < 0$ y $R_{ad} < 0$	146
Figura 4.15. Fotomicrografías de acero antes y después de la inmersión HCl 1M a distintas temperaturas.....	149
Figura 4.16 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	151
Figura 4.17 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	151
Figura 4.18 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	152
Figura 4.19 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	152
Figura 4.20 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	153
Figura 4.21 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	153
Figura 4.22 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	154

Figura 4.23 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de <i>Larrea tridentata</i>	154
Figura 4.24 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.....	155
Figura 4.25 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.....	155
Figura 4.26 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.....	156
Figura 4.27 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.....	156

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.

Usualmente en el proceso de decapado o la acidificación de pozos emplean ácido clorhídrico para realizar esta tarea. Sin embargo un inadecuado manejo 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 desarrolla y evalúa dos inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, los cuales son extraídos de dos plantas endémicas de la península de Baja California, comúnmente conocidas como “La Gobernadora” (*Larrea tridentata*) y el “Árbol del Elefante” (*Pachycormus discolor*).

El estudio consiste en la búsqueda bibliográfica para obtener información de las plantas más abundantes y típicas de la región Norte de la península de Baja California. El proceso de extracción involucra la primera parte del proceso experimental. La planta de “La Gobernadora” es evaluada como un extracto acuoso, mientras que el extracto del “Torote Colorado” es evaluado como un extracto etanólico.

Los extractos naturales se añaden al medio ácido a diferentes concentraciones, los cuales son evaluados a diferentes temperaturas, para monitorear la corrosión.

Los estudios para monitorear la corrosión consisten en mediciones de pérdidas de peso, así como curvas de polarización, estudios electroquímicos a la resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. A partir de esos datos, parámetros termodinámicos e isothermas de adsorción son analizados para visualizar y comprender la forma en que actúa el inhibidor de corrosión.

Por otra parte los dos extractos naturales son analizados mediante espectroscopía de infrarrojo con Transformadas de Fourier, FTIR, por sus siglas en inglés. El extracto natural acuoso de “La Gobernadora” es fraccionado por cromatografía en columna, para poder identificar compuestos o metabolitos que estén relacionados con el fenómeno de inhibición de la corrosión del acero.

Así mismo, se han capturado imágenes, a través del microscopio metalográfico y electrónico de barrido al acero, después de haberse sometido a la inmersión en ácido clorhídrico con y sin extracto acuoso de las hojas de “La Gobernadora”.

Todas las técnicas aplicadas están orientadas a estudiar el fenómeno de inhibición de corrosión de cada uno de los extractos. 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 y generar conciencia al cuidado del medio ambiente y al empleo de tecnologías menos dañinas y más limpias.

ABSTRACT

The industries involved in the handling, application and development of metallic materials such as carbon steel, as well as specialized service industries in acid pickling, and those who are committed to acidify wells to stimulate production of oil and gas by productivity decomposing and removing mineral deposits, have the great task and responsibility to manage appropriately the mineral acids, either hydrochloric or sulfuric acids used acid, the knowledge about the corrosion process and the chemicals used in the different operations or treatment of it surfaces will be a critical factor for the preservation of steel infrastructures

Usually the acid pickling process and acidification wells use hydrochloric acid. However, improper handling or lack of knowledge in this technique, causes steel corrosion, affecting subsequent processes such as tinned, galvanized and phosphating or having an negative impact into the pipes that are used to pump acid into the wells. Frequently to protect the metal and retard their oxidation or corrosion, is used so-called corrosion inhibitors, which are chemicals substances that are added in small concentration to the medium and reduced the rate of corrosion significantly.

A broad variety of organic and inorganic compounds corrosion inhibitors have been investigated as substances that inhibit the corrosion of many metals and alloys.

In this work are developed and evaluated two inhibitors corrosion of carbon steel in acid media from natural extracts, which are extracted from two endemic plants of the peninsula of Baja California, commonly known as "Creosote Bush" (*Larrea tridentata*) and "Árbol del Elefante" (*Pachycormus discolor*).

The study consists in the literature search to obtain information about the more abundant and typical plants of the North region of the peninsula of Baja California. The extraction process involves the first experimental process. The plant of "Creosote bush" is evaluated as aqueous extract, meanwhile the "Árbol del Elefante" extract as ethanolic extract.

The natural extracts are added to the acid media at different concentrations, which they are evaluated at different temperatures, to monitor the corrosion.

The studies to monitor the corrosion consist on weight loss measurements, as well as polarization curves, electrochemical studies of polarization resistance and impedance electrochemical

spectroscopy. From this data, thermodynamic parameters and adsorption isotherms are analyzed in order to comprehend and visualize the inhibition action.

In the other hand, the two natural extracts are analyzed by FTIR spectroscopy. The aqueous extract of Creosote Bush is fractioned by column chromatography to identify the chemist bonds or compounds that are in relationship with the phenomena of corrosion inhibition of the carbon steel.

In this way, were got taking images by metallographic and scanning electronic microscope to the steel, after had been immersed to the test in hydrochloric acid with and without aqueous extract leaves of "Creosote Bush".

All of the techniques used were oriented to study the corrosion inhibition phenomena of each extract. Furthermore, establish a new panorama of the natural products in the corrosion field as prevention and mitigation of the use of toxic compounds and bring out conscious to the environment caring and developing of harmless and clean technologies.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

Los metales rara vez son encontrados en estado puro; casi siempre se les halla en combinación química con uno o más elementos no metálicos, y el mineral es generalmente una forma oxidada de metal; para lograr que el mineral se transformen en metal puro, se debe aplicar una cantidad significativa de energía. Esta energía puede aplicarse por vías metalúrgicas o químicas; también debe aplicarse energía adicional bajo la forma de trabajo en frío o mediante procesos de fundición necesarios para transformar el metal puro en una pieza de trabajo. Se puede entender la corrosión como la tendencia de un metal –producido y formado gracias a una aplicación sustancial de energía– para volver a su estado natural de menor energía. Esta tendencia natural del metal ocasiona muchas pérdidas económicas, ya sea, los costos de reponer estructuras y maquinaria corroídas, o componentes como tubos condensadores, silenciadores, tejados metálicos, las cuales causan un daño más grave a la industria, debido a la interrupción en la producción mientras dura la reparación de componentes dañados por corrosión. Otras pérdidas que adolece la industria y que es más grave para la sociedad, son los casos de pérdida de salud o vida, por explosiones o fallos imprevistos de instalaciones químicas, accidentes de aviación, ferrocarril o automóvil, debidos a fallos repentinos por corrosión de piezas importantes, causando pérdidas invaluable, es decir, afectando la salud humana. Por otro lado, los derrames de sustancias ocasionados por fallas de corrosión en tanques y tuberías tienen un alto impacto ecológico, ya que generalmente contaminan al medio ambiente. [1]

Por la dimensión y efecto de este fenómeno, tan pernicioso en todas las esferas de la vida socioeconómica de la nación, adquiere importancia decisiva en los procesos productivos industriales, por todo esto, se evidencia el uso de métodos de protección contra la corrosión.

Uno de los principales métodos para combatir la corrosión es el uso de inhibidores los cuales son sustancias que se utilizan en bajas concentraciones para controlar los efectos de la corrosión en procesos industriales por el contacto con soluciones acuosas o también se aplican como compuestos inhibidores en la formulación de pinturas anticorrosivas para ambientes agresivos [2].

La importancia y elección de los inhibidores deriva de diferentes circunstancias:

- Los materiales que se van a proteger.
- El tiempo efectivo de protección (1 semana, 1 mes, 1 año etc.).
- El método de aplicación (inmersión, aspersion, cepillado etc.)
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque).
- Manejo de la pieza y eliminación de la huella digital.

- Tipo y espesor del recubrimiento deseado
- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque.
- Condiciones de temperatura, humedad y condiciones ambientales.
- 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.

1.1 ANTECEDENTES

Es interesante hacer notar que el campo de la inhibición de la corrosión nos obliga a regresarnos al pasado como resultado del aumento de la conciencia de salud y los riesgos ecológicos llamando la atención a buscar inhibidores no tóxicos, que se encuentra sobre todo en la clase de productos naturales. En la Edad Media (i.e., desde el siglo 5to al siglo 15vo), el uso de extractos de plantas (harina, salvado, levadura, y una mezcla de aceite vegetal y melaza, y almidón) para decapado de artículos de metal por maestros armeros ha sido reportado [3-4]. Sin embargo, la información disponible indica que el primer documento que aparece para el uso de inhibidores de corrosión es descrita por Marangoni y Stephanelli, quienes usaron extracto de salvado entre otras sustancias para inhibir la corrosión de hierro en ácidos [5]. Pocos años después, la primera patente para inhibir la corrosión fue dada a Baldwin en 1895 [4], quien especificó el uso de un producto natural, melaza y aceite vegetal, para decapado de chapas de acero en ácidos.

En 1900 la Patente de US 640491 (Estados Unidos de América) es dada a Robinson y Sutherland, ellos usaron almidón, un material biodegradable. En 1930, extractos de plantas (tallos secos, hojas y semillas) de celidonia (*Chelidonium majus*) y otras plantas son usadas en ácidos de decapado, como H_2SO_4 . [4], En 1970s y 80s, el estudio de extractos de planta como inhibidores de corrosión se hizo más extensa.

Basándose en previos trabajos de los 70s y 80s, uno podría pensar que habrá un aumento en las publicaciones y el uso de extractos de plantas como inhibidores de la corrosión en metales en los 90s. Este no fue el caso, ya que la literatura buscada indica lo contrario. La razón no es ajena a las dificultades en el aislamiento y purificación de los ingredientes activos de los extractos como la mayoría de los encuestadores insistieron que los principios activos responsables de la inhibición deben de ser identificados y probados, junto con la aplicación de las leyes para el uso de inhibidores eco-amigables.

Al comienzo de este nuevo milenio, varios grupos de investigación mostraron un incremento en el interés en el uso de productos naturales como inhibidores de corrosión dando como resultado muchos datos de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. Desde el 2002, numerosos compuestos orgánicos no tóxicos al medio ambiente, así como extractos vegetales se han estudiado para inhibir la corrosión de diferentes metales, como aluminio, cobre y principalmente hierro y sus aleaciones. Diversos estudios emplean derivados de ftaleínas, taninos y aminoácidos para evitar y/o disminuir la corrosión en el cobre en diversos medios ya sean ácidos o alcalinos [6]. El aceite de palma, un producto natural, económico viable y el segundo lugar dentro de la producción mundial de aceites y grasas, después del aceite de soya se ha usado como inhibidor de corrosión para aluminio en solución ácida [7]. Para el hierro y sus aleaciones se han investigado muchos extractos acuosos y alcohólicos de plantas de diferentes partes del mundo, para inhibir la corrosión en medios ácidos, por ejemplo, extractos acuosos de las hojas de *Azadirachta indica*, *Datura Stramonium*, *Curcuma longa*, extracto etanólico de Aloe vera, entre muchas otras. Así como vegetales y frutas los cuales se consumen mundialmente, entre los que destacan el extracto acuoso de mango, de naranja, maracuyá, anacardo y del ajo. [8]

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El proceso de decapado en acero y la acidificación de los pozos deben de utilizar como medida de control y protección inhibidores de corrosión. Es importante remarcar que el inhibidor de corrosión debe de ser económicamente viable, no sea tóxico al medio ambiente, ni a la salud humana, además, de que debe de ser eficiente.

Hoy en día, la política mundial apunta hacia una economía más sustentable [9-10], que cuide el medio ambiente a usar alternativas más ecológicas. Los requisitos ambientales que se imponen actualmente nos obligan a tomar conciencia sobre el uso y el desarrollo de inhibidores químicos más limpios y de los riesgos de salud asociados con el uso de inhibidores inorgánicos peligrosos y tóxicos.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El hierro y sus aleaciones son hoy por hoy el material metálico más utilizado para la construcción de infraestructura en el mundo, debido a su costo, disponibilidad y alta resistencia mecánica. Sin embargo es bastante sensible a la corrosión y por ello debe ser protegido a través de la aplicación de distintos métodos, por ejemplo, los inhibidores de corrosión.

Existen antioxidantes naturales los cuales pueden ser usados como inhibidores de corrosión. Estos inhibidores orgánicos pueden ser sintetizados o extraídos de hierbas aromáticas, especies y plantas medicinales [11-12].

El desarrollo de los inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos heterocíclicos los cuales contiene átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre está creciendo de manera muy interesante en diversos campos de la industria: automotriz, construcción, química, alimentos, agua, energía, vehículos marinos, petróleo, etc. Estudios han demostrado que la eficiencia de los inhibidores de corrosión orgánicos se debe a que estos compuestos poseen su capa de electrones llena y además tienen electrones sin compartir, tales como átomos de Nitrógeno, Azufre, Fósforo y Oxígeno los cuales pueden promoverse a los metales de transición ya que estos metales tienen el orbital “d” desapareado, permitiendo una adsorción física o química de electrones a la superficie del metal. Es por eso que la corrosión puede ser suprimida al formarse una capa protectora—de inhibidor orgánico. Al mismo tiempo, la eficiencia de estos inhibidores depende de la naturaleza y del estado de la superficie metálica, la composición química y la estructura del inhibidor. [13]

Además, la estabilidad de las películas adsorbidas del inhibidor que se forman sobre la superficie metálica para proteger contra la corrosión depende de propiedades físico-químicas de la molécula, relacionadas con sus grupos funcionales, aromaticidad, los posibles efectos estéricos, densidad electrónica de los átomos donadores, el tipo de medio en donde se presenta la corrosión y la naturaleza de la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica [14].

1.4 HIPÓTESIS

Al comparar los diferentes estudios de diversos grupos de investigación que emplean extractos acuosos y etanólicos para inhibir la corrosión del acero con plantas de tipo desértico, mediterráneo o comestibles, es posible incluir plantas del desierto del estado de Baja California, como la *Larrea tridentata* (Gobernadora), situada en el desierto de Arizona y Sonora, y otra planta endémica de la Península de Baja California, en este caso se ha seleccionado la planta *Pachycormus discolor* (Árbol del Elefante), situada entre el paralelo 28 y 29.

1.5 OBJETIVOS

Objetivo General

Extraer componentes de plantas nativas del Estado de Baja California (*Larrea tridentata* y *Pachycormus discolor*), para su análisis como inhibidor de corrosión en acero al carbón, así como estudiar el mecanismo de inhibición de sus extractos en la corrosión en ambientes acuosos ácidos.

Objetivos Específicos

1. Identificar las propiedades químicas de las plantas nativas mencionadas del estado de Baja California, como potenciales inhibidoras de la corrosión en acero.
2. Extracción en fase acuosa y etanólica de las respectivas plantas.
3. Evaluar la eficiencia de la extracción de la planta, como inhibidor de corrosión en aleaciones de acero.
4. Mediciones de pérdida de peso para el monitoreo de la corrosión.
5. Construir curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica.
6. Evaluación del grado de eficiencia de inhibición de corrosión.
7. Análisis del mecanismo de actuación del inhibidor.
8. Tomar micrografías e imágenes de microscopía electrónico de barrido.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

¿Qué es la corrosión? La corrosión se puede definir de muchas maneras. Algunas definiciones son muy directas y se enfocan a una forma específica de corrosión, mientras que otras son muy generales y cubren muchas formas de deterioro. La palabra “corroer” se deriva del latín *corrodere*, que significa “roer las piezas”. Para nuestros propósitos, la corrosión se puede caracterizar como una reacción química o electroquímica entre un material – usualmente un metal– y su ambiente que produce un deterioro del material y de sus propiedades.

Desde una perspectiva termodinámica, la tendencia a disminuir el nivel de energía es la fuerza principal que induce la corrosión de los metales.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno natural producto de una reacción química o electroquímica entre un material, generalmente metálico, y su medio ambiente (agua, suelo, humedad) que produce un deterioro del metal incluyendo sus propiedades, además es causada por una reacción oxidación-reducción [15 -16]. La forma más común de clasificarla es la siguiente.

1. *Según la naturaleza del agente corrosivo.* De acuerdo a este factor la corrosión de metales puede ser química o electroquímica.

Corrosión química. Es un proceso espontáneo, resultado de la interacción fisicoquímica con un medio ambiente de gas o líquido no electrolito, durante el cual, la oxidación del metal y la reducción del agente oxidante del medio ambiente se realizan en paralelo.

Este es el mecanismo de corrosión de metales expuestos en altas temperaturas, en atmósfera seca y presencia de gases tales como el aire, oxígeno, amoníaco, dióxido de carbono, cloro o productos de combustión y en medios líquidos de no electrolitos como el petróleo, gasolina, aceites, hidrocarburos, distintos solventes orgánicos, bromo líquido, etcétera.

Algunas particularidades de este tipo de corrosión son las siguientes:

- 1) La corrosión es una reacción química heterogénea, que ocurren la superficie metálica en contacto con el gas o líquido corrosivo no electrolito.
- 2) Los productos de corrosión habitualmente se conservan sobre la superficie del metal y el desarrollo posterior del proceso de corrosión depende de la estructura, composición química y propiedades mecánicas de la capa así formada. En la mayoría de los casos, esta capa de productos de corrosión dificulta el acceso del oxidante hasta la superficie metálica, lo que demora el proceso de corrosión debido a una formación más lenta de la capa de productos de corrosión.

La corrosión química se puede representar a través de la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de productos de corrosión dy/dt (donde: y es el espesor de la capa; t es el tiempo). Si se conoce el valor de la densidad de esta capa y se determina el cambio de la masa de la muestra corroída, se puede calcular fácilmente el espesor y su cambio con el tiempo.

Corrosión electroquímica. Es un proceso espontáneo de destrucción de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que incluye un electrolito. Como resultado de esto, en dos actos ocurren los fenómenos oxidación del metal, generando sus iones y la reducción del agente oxidante, el cual forma parte del ambiente corrosivo y cuyas velocidades dependen principalmente, del potencial del metal el cual representa la energía libre de Gibbs y la concentración de la sustancia oxidante respectivamente. Este es el tipo de corrosión más común en la práctica, así mismo el más peligroso para los metales. La corrosión electroquímica es la causa de la destrucción de metales expuestos a condiciones atmosféricas (corrosión atmosférica), suelo, distintos electrolitos acuosos (agua de mar, agua dulce, disoluciones de sales, ácidos y bases) y no acuosos (sales fundidas, electrolitos orgánicos, etc.).

2.- *Mecanismo de corrosión.* Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- *Apariencia del metal corroído.* La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local. (Fig 2.1)

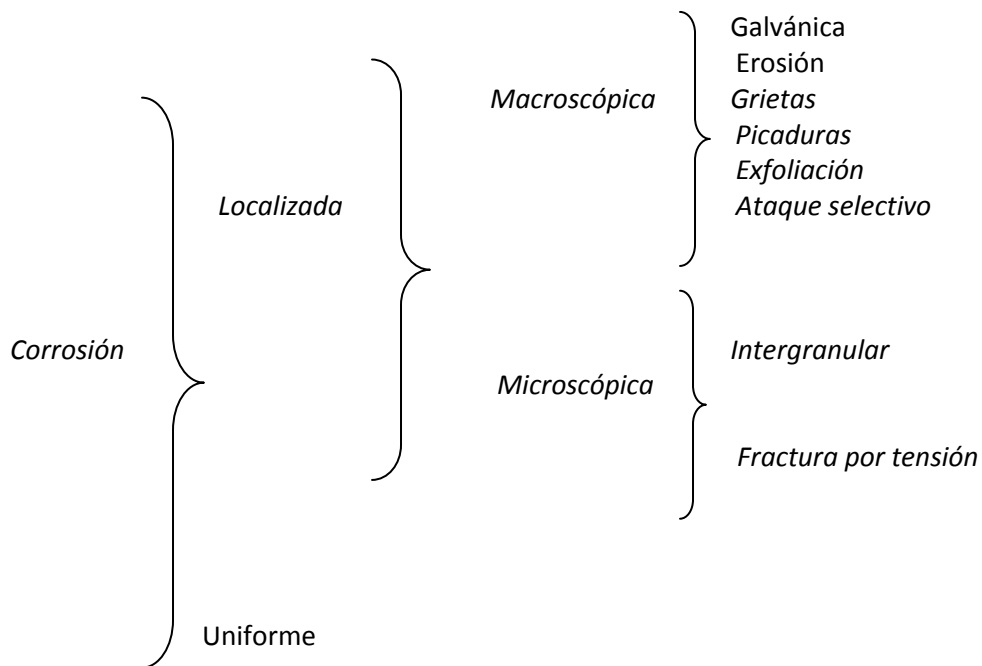


Fig. 2.1. Clasificación de la corrosión de acuerdo a la apariencia del metal corroído

Corrosión localizada. Cuando son afectadas pequeñas áreas del metal. A su vez la corrosión localizada se divide en macroscópica localizada y microscópica local. El picado puede ocurrir en la superficie del metal o aleación expuesta libremente y en donde la superficie no es homogénea esto quiere decir que presenta celdas locales por diferencias metalúrgicas (composición y estructura del metal) bajo depósitos de materia extraña o como imperfecciones en la película que los recubre [15]. En la figura 2.2 a) y 2.2 b) se muestra la corrosión localizada y corrosión localizada por picaduras respectivamente.

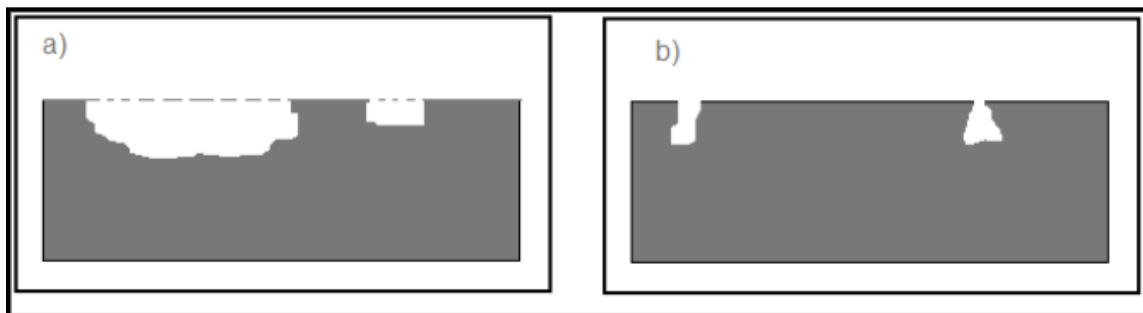


Figura 2.2 Tipos de corrosión localizada. En esta figura se puede apreciar a) la corrosión localizada y b) la corrosión localizada por picaduras.

Corrosión galvánica. Se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado.

Mientras más grande es la diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se presente la corrosión galvánica debiéndose notar que este tipo de corrosión sólo causa deterioro en uno de los metales, mientras que el otro metal del par casi no sufre daño.

El metal que se corroe recibe el nombre de metal activo, mientras que el que no sufre daño se le denomina metal más noble.

La relación de áreas entre los dos metales es muy importante, ya que un área muy grande de metal noble comparada con el metal activo, acelerará la corrosión, y por el contrario, una mayor área del metal activo comparada con el metal noble disminuye el ataque del primero.

La corrosión galvánica a menudo puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión de los metales, y este tipo puede ser controlado por el uso de aislamientos o restringiendo el uso de uniones de metales cuando ellos forman diferencias de potencial muy grande en el medio ambiente en el que se encuentran. La diferencia de potencial puede ser medida, utilizando como referencia la serie galvánica de los metales y aleaciones que se presentan más adelante, en la serie de los potenciales tipo (standard) de óxido de reducción.

Otro método para reducir la corrosión galvánica, es evitar la presencia de grandes áreas de metal noble con respecto a las de metal activo.

Corrosión por erosión. Es un ataque acelerado por la alta velocidad del flujo, un lavado lejos de proteger la película mecánicamente lo distribuye el metal, es decir, es la destrucción de un metal por la acción de la abrasión o la fricción causada por el flujo de líquido o gas (con sólidos suspendidos o sin ellos) [15], la figura 2.3 muestra este tipo de corrosión. Algunos de los métodos que se emplean para evitar los ataques por erosión son el empleo de materiales más duros o, cambios en la velocidad o en el ambiente.

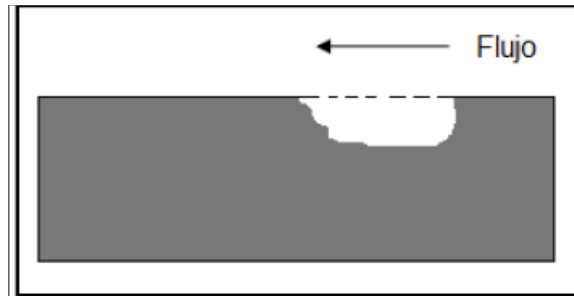


Figura 2.3 Corrosión por erosión.

La corrosión por cavitación y desgaste (fretting) son formas especiales de la corrosión por erosión. La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc.

La corrosión por desgaste (fretting) ocurre cuando las piezas de metal se deslizan una sobre la otra, causando daño mecánico a una o ambas piezas y el deslizamiento es generalmente un resultado de la vibración.

La corrosión se cree que juega uno de los siguientes papeles: el calor de la fricción oxida el metal y a continuación el óxido se desgasta, o bien, la remoción mecánica de las partículas protectoras de óxido, o los productos de la corrosión resultantes, dan como resultado la exposición de superficies limpias del metal al medio agresivo, en tal forma que el fenómeno corrosivo se acelera.

La corrosión por deslizamiento se atenúa utilizando materiales de construcción más duros, empleando lubricación o bien incrementando la fricción hasta un punto tal en que el deslizamiento es imposible.

Corrosión por grietas. Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollarse y causar corrosión en las grietas.

Las grietas o hendiduras generalmente se encuentran en los empaques, traslapes, tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de la corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento.

La corrosión por agrietamiento, generalmente se atribuye a los siguientes factores:

- a).- Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- b).- Escasez de oxígeno en la grieta.
- c).- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- d).- Agotamiento de Inhibidor en la grieta.

Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por agrietamiento no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, y algunos materiales son más susceptibles para producirla que otros, como por ejemplo aquéllos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por el aire para adquirir su resistencia a la corrosión, tal y como sucede con el acero inoxidable y el titanio. Estos materiales pueden ser aleados para mejorar su resistencia y el diseño deberá hacerse de tal manera, que se reduzcan las hendiduras, tratando de mantener las superficies limpias para combatir este tipo de corrosión.

Corrosión por picaduras. La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente no atacada y las picaduras pueden tener variadas formas, se describe como corrosión por concentración de pilas pues resulta de la existencia de potenciales electroquímicos diferentes dentro y fuera de las picaduras, por una diferencia de concentración de oxígeno. Las picaduras con falta de oxígeno, actúan como ánodo y el material no atacado, como cátodo. La corrosión por picaduras es un proceso lento que puede llevarse meses y años antes de ser visible, pero que naturalmente, causará fallas inesperadas. El pequeño tamaño de la picadura y las minúsculas cantidades de metal que se disuelven al formarla, hacen que la detección de ésta sea muy difícil en las etapas iniciales.

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. Este mecanismo es conocido en las aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones o tratamientos térmicos.

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. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso que tiene propiedades mecánicas muy pobres y el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso.

Corrosión intergranular. Cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comienza con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. Sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano. Los límites de grano son a veces

atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite.

El fenómeno de límite de grano que causa la corrosión intercrystalina, 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.

Corrosión por fisuras o esfuerzos. Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser transgranulantes o intergranulantes y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura [15], ver la figura 2.4. Conocida también como corrosión bajo tensión.



Figura 2.4 Corrosión por fisuras.

La corrosión por fatiga, es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua.

La corrosión por fatiga, se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario, para producir la falla en aire seco.

Corrosión uniforme. Cuando un metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie. Se lleva a cabo sobre grandes áreas de la superficie de un metal. Esta se puede desarrollar en un ambiente húmedo o seco y puede ocasionarse química o electroquímicamente [15]. Este tipo de corrosión es el más común y fácil de predecir, este tipo de corrosión se muestra en la figura 2.5.

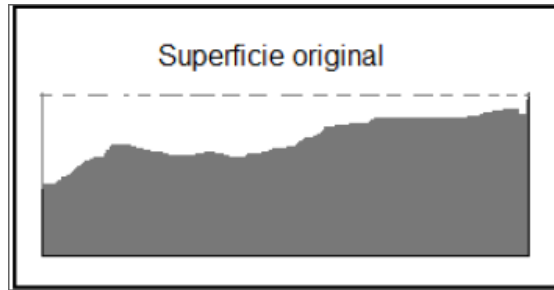


Figura 2.5 Corrosión uniforme.

2.3 METODOS DE CONTROL PARA LA CORROSION

Actualmente, existen varios métodos para controlar, disminuir y prevenir la corrosión metálica. Sin embargo, estos intentos para interferir con el mecanismo de corrosión no son capaces de evitarla en su totalidad.

Existen cinco métodos primarios de control de la corrosión [17]:

1. Selección de materiales. Cada metal y aleación tiene un comportamiento único e inherente ante la corrosión que se ve reflejado en la posición que toma en la serie electroquímica de metales o en una serie galvánica. Puede estar en el intervalo de alta resistencia de metales nobles o pasivos –por ejemplo, oro y platino–, o en el de baja resistencia de metales activos, como el sodio y el magnesio.

Además, la resistencia a la corrosión de un metal depende del ambiente al cual se encuentra expuesto. Tomando en consideración estos puntos, se puede llevar a cabo una buena selección de materiales para un uso específico.

2. Recubrimientos. Los recubrimientos para la protección contra la corrosión se pueden dividir en dos grandes grupos: los metálicos y los no metálicos (orgánicos e inorgánicos). Con cualquier tipo de recubrimiento que se seleccione el objetivo es el mismo: aislar la superficie metálica del medio corrosivo. El concepto de aplicación de un recubrimiento con un metal más noble sobre un metal activo se basa en la ventaja de una mayor resistencia a la corrosión del metal noble. Un ejemplo de esta aplicación es el acero recubierto con estaño. Alternativamente, un metal más activo se puede aplicar, y en este caso el recubrimiento se corroe, o sacrifica, en vez del sustrato. Un ejemplo de este sistema es el acero galvanizado, en el que el recubrimiento de zinc se corroe preferentemente y protege al acero.

Los recubrimientos no metálicos pueden ser orgánicos e inorgánicos. La función primaria de un recubrimiento orgánico en la protección contra la corrosión es aislar el metal del ambiente corrosivo.

Adicionalmente, forma una barrera para extinguir la corrosión; el recubrimiento orgánico puede contener inhibidores de corrosión.

Existen muchas formulaciones de recubrimientos orgánicos, así como también una amplia variedad de procesos de aplicación para seleccionar de un producto dado o una condición de servicio.

Los recubrimientos no metálicos inorgánicos incluyen porcelanas, tintas de cemento y silicatos, recubrimientos vítreos y otros cerámicos resistentes a la corrosión. Al igual que los recubrimientos orgánicos, los inorgánicos se utilizan para aplicaciones en corrosión como recubrimientos de barrera.

3. Protección catódica. La protección catódica suprime la corriente de corrosión que causa el daño en una celda de corrosión e impulsa la corriente para dirigirla a la estructura metálica que se va proteger. De esta manera, se previene la corrosión o disolución del metal. En la práctica, la protección catódica se puede desarrollar por dos métodos de aplicación, la cual difiere en la fuente de alimentación de la corriente protectora. Un sistema de corriente impresa utiliza una fuente de poder para forzar la corriente de un ánodo inerte a la estructura metálica a ser protegida.

Un sistema de ánodo de sacrificio utiliza ánodos de metal activo, como zinc o magnesio, los cuales son conectados a la estructura para proporcionarles la corriente de protección catódica.

4. Diseño. La aplicación de principios de diseño puede eliminar muchos problemas de corrosión y reduce el tiempo y costo asociados con el mantenimiento y reparación. La corrosión ocurre frecuentemente en espacios pequeños o resquicios en los que el medio corrosivo empieza a ser más agresivo. Estas áreas se pueden eliminar o minimizar en el proceso de diseño. Donde la corrosión bajo esfuerzo es posible, los componentes se pueden diseñar para operar en niveles de esfuerzo menores a los que podrían colapsarse.

5. Inhibidores de corrosión. En la lucha de corrosión, uno de los métodos más modernos para combatir la corrosión se llama inhibidores de corrosión, y es el objeto de estudio de este trabajo de tesis. Estas sustancias actúan como catalizadores negativos de la reacción de corrosión, y dentro de los requisitos que deben cumplir, a grandes rasgos, se encuentran los siguientes [18]:

- a) Existencia de compatibilidad con el sistema a proteger.
- b) Estabilidad térmica a las condiciones de operación.

- c) De fácil manejo y almacenamiento.
- d) Económico.
- e) No alterar el proceso del sistema a proteger.

El uso de inhibidores como aditivos a los ambientes corrosivos, para reducir la corrosión de los metales en el ambiente, es un medio importante de combate de la corrosión.

Algunos ejemplos de inhibidores utilizados para minimizar la corrosión del hierro y el acero en soluciones acuosas, son los cromatos, los fosfatos y los silicatos. Para minimizar la corrosión del hierro y del acero en solución ácida, se usan materiales de sulfuros orgánicos y amidas. El uso de inhibidores no se limita al control de la corrosión del hierro y el acero, sino que, con frecuencia son eficientes con el acero inoxidable y otros materiales de aleación.

La eficiencia de un inhibidor aumenta gradualmente con el incremento de la concentración; pero los inhibidores que se consideran convenientes desde el punto de vista práctico y el económico se usan en cantidades de menos de 0.1% en peso.

En algunos casos, la cantidad de inhibidor que se encuentra presente es crítica, ya que una deficiencia puede dar como resultado un ataque localizado o de picaduras, con la consecuencia de que los resultados son todavía más destructivos que si no se encontrara presente el inhibidor.

2.4 CORROSIÓN Y LA ESTRUCTURA ATÓMICA

En la naturaleza se encuentran diversos metales los cuales reaccionan de diferente forma al medio ambiente en que estén expuestos, esto es debido a las propiedades químicas y físicas que poseen.

Todos los metales poseen diferente tendencia a corroerse, es decir, un metal se corroe más rápido que otro en el mismo entorno. Por ejemplo el magnesio en agua salada tiende a corroerse más rápido que el acero al carbón. Esto se debe a la composición química y la estructura atómica de los metales en sí.

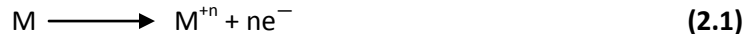
Un elemento químico cualquiera, como cada uno de los metales, está constituido por átomos idénticos y únicos en el Universo. Cada átomo está formado de un núcleo conteniendo partículas elementales como los protones y los neutrones. Los electrones, unidades elementales de carga eléctrica negativa, rodean al núcleo formando una nube que envuelve al núcleo atómico. Los electrones en un átomo ocupan niveles energéticos específicos y de diverso orden. Es decir, de acuerdo

a la posición de un electrón en el átomo, aquel poseerá mayor o menor energía. Dependiendo del número de electrones, las capas y orbitales se irán llenando de éstos en diversos niveles y por lo tanto sus energías serán diferentes de átomo a átomo. Esta estructura está reflejada en el arreglo encontrado en la tabla periódica de los elementos.

Las energías de un átomo surgen pues de energías de correlación debidas principalmente a interacciones entre electrones afectando su campo electrostático. Esto es muy importante en la química de los elementos ya que las energías que se involucran están directamente relacionadas con las reactividades químicas o con las diferentes tendencias para cambiar de un estado libre, como en el caso de un metal, a un estado de ión metálico, en donde el átomo ha cedido uno o más electrones.

Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión.

Así pues:



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

2.5 QUIMICA Y LA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION

La corrosión como una reacción química, para poder comprender el fenómeno corrosivo como el resultado de una reacción química, es necesario disponer de algunos principios elementales de química, los cuales se enunciarán brevemente a continuación.

2.5.1 CORROSIÓN EN ÁCIDOS.

Es de todos conocidos que una de las formas de obtener hidrógeno en el laboratorio, es colocar un pedazo de zinc metálico dentro de un vaso conteniendo un ácido diluido, tal como el clorhídrico o el sulfúrico.

Al depositarse el zinc en la solución ácida, el zinc se ataca rápidamente desprendiéndose el hidrógeno, tal y como se indica en las reacciones 2.2 y 2.3:





Otros metales también son corroídos o disueltos por medio de ácidos liberando hidrógeno.



Las reacciones 2.4 y 2.5 muestran que el hierro y aluminio también son corroídos por el ácido clorhídrico.

2.5.2 CORROSIÓN EN SOLUCIONES NEUTRAS Y ALCALINAS.

La corrosión de los metales también puede presentarse en agua limpia, agua de mar, soluciones salinas y soluciones alcalinas o básicas. En la mayoría de estos sistemas, la corrosión solamente ocurre cuando éstas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas disuelven rápidamente el oxígeno del aire, siendo éste la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos. La corrosión más familiar de este tipo, es la oxidación del hierro cuando se expone a una atmósfera húmeda o bien en agua.



Esta reacción muestra que el hierro se combina con el agua y el oxígeno para darnos la sustancia insoluble de color café rojizo que es el hidróxido férrico.

Durante la oxidación en la atmósfera, existe la oportunidad de que el producto de la reacción se seque, por lo que el hidróxido férrico se deshidrata y forma el óxido café rojizo que es tan familiar.



Reacciones similares se presentan cuando el zinc se expone al agua o en aire húmedo.



El óxido de zinc resultante es el depósito blanco que se observa en los equipos galvanizados.

2.5.3 PRODUCTOS DE LA CORROSIÓN.

El término productos de la corrosión se refiere a las sustancias obtenidas durante las reacciones de corrosión y estas pueden ser solubles como en el caso del cloruro de zinc y del sulfato de zinc o insolubles como en el caso del óxido de hierro e hidróxido de hierro.

La presencia de los productos de la corrosión es una de las formas por las cuales se detecta ésta, por ejemplo el óxido. Sin embargo, es conveniente notar que los productos insolubles de la corrosión no siempre son visibles, por ejemplo al exponer una pieza de aluminio al aire, se forma una película de óxido casi invisible que protege al metal de un ataque posterior y la película es casi invisible porque es extraordinariamente delgada, siendo esta la razón del uso extensivo del aluminio en la construcción de ventanas, cancelas y molduras automotrices.

2.5.4 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN.

Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cual existe una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción. Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico, es muy importante comprender la naturaleza básica de las reacciones electroquímicas.

La definición anterior de reacción electroquímica puede ser mejor comprendida observando en detalle una reacción típica de corrosión, así por ejemplo la reacción del zinc con el ácido clorhídrico, queda mejor expresada recordando que el ácido clorhídrico y el cloruro de zinc están ionizados en soluciones acuosas, por lo que podemos escribir:



Cuando la reacción se escribe en esta forma es obvio que el ión – cloruro no participa en forma directa en la reacción puesto que el ión – cloruro aparece en ambos miembros de la ecuación y no es alterado por la reacción de corrosión, es decir, la valencia del ión –cloruro permanece sin cambio.

De acuerdo a lo anterior, la ecuación 2.10 se puede escribir en forma simplificada como:



Esta última ecuación indica que la corrosión del zinc en ácido clorhídrico consiste simplemente en la reacción entre el zinc y los iones hidrógeno que producen iones – zinc y gas hidrógeno. Durante esta reacción el zinc es oxidado a iones zinc es decir, la valencia del zinc se incrementa y simultáneamente los iones hidrógeno son reducidos a gas hidrógeno disminuyendo su valencia.

Por lo anterior, la reacción 2.11 puede ser simplificado aún más al dividirla en una reacción de oxidación y una reacción de reducción.



Oxidación (reacción anódica)



Reducción (reacción catódica) cuya suma nos da:



Una reacción de oxidación tal como la ecuación 2.12, significa un incremento en el estado de oxidación o valencia con producción de electrones y en forma similar, la reacción de reducción representa una disminución en el estado de oxidación o valencia y el consumo de electrones tal y como se ve en la ecuación 2.12.

La suma de las reacciones 2.12 y 2.13 nos dan la reacción total (reacción No. 2.11).

En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el nombre de reacción anódica, mientras que a la reacción de reducción se le denomina reacción catódica.

Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción, por lo que podemos resumir que las reacciones de corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a esto es posible dividir el proceso de la corrosión, en reacciones anódicas y reacciones catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

2.5.5 REACCIONES ANÓDICAS.

Durante el ataque corrosivo la reacción anódica siempre es la oxidación de un metal a un estado superior de valencia, por ejemplo las reacciones 2.14, 2.15, 2.16 y 2.17.



Todas ellas, representan la reducción de los iones hidrógeno a gas hidrógeno en forma semejante a la reacción 2.13 y la única diferencia entre ellas, es la naturaleza de sus procesos anódicos de oxidación. Lo anterior permite ver que la reacción por ácidos es muy simple ya que en cada caso, la reacción catódica es simplemente el desprendimiento de gas hidrógeno de acuerdo a lo explicado en la reacción 2.13.

Este desprendimiento de hidrógeno ocurre con una gran variedad de metales y de ácidos, tales como el clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico, acético, fórmico y otros ácidos orgánicos solubles en agua.

Separando las reacciones 2.14, 2.15, 2.16 y 2.17. en reacciones anódicas y catódicas, vemos que las ecuaciones 2.14 y 2.15 representan la oxidación del zinc a sus iones, tal como se indica en las siguientes reacciones anódicas:



De acuerdo con estas reacciones, la reacción anódica se puede representar en forma general como sigue:



Es decir, la corrosión del metal M da por resultado su oxidación para formar iones con valencia +n y la liberación de n electrones.

El valor de n depende de la naturaleza del metal, así por ejemplo, la plata es monovalente mientras que otros metales como el hierro, titanio y uranio son polivalentes y algunos pueden tener cargas positivas tan elevadas como 8. La ecuación 2.1 es entonces general y se aplica a todas las reacciones de corrosión.

2.5.6.- REACCIONES CATÓDICAS.

Hay varias reacciones catódicas que se encuentran durante la corrosión de los metales, tales como las que se enlistan a continuación:

Desprendimiento de hidrógeno



Reducción de oxígeno (en soluciones ácidas)



Reducción de oxígeno (en soluciones neutras o alcalinas)



Reducción de iones metálicos



Depósito de metal



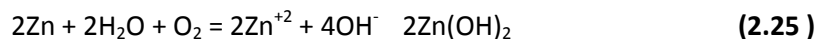
La reducción de iones hidrógeno con desprendimiento de hidrógeno ya fue considerada y no se discutirá más.

La reducción del oxígeno, ecuaciones 2.20 y 2.21, es una reacción catódica muy común ya que el oxígeno está presente en la atmósfera y las soluciones están expuestas a la misma.

La reducción de iones metálicos y el depósito de metales aunque es menos frecuente, causa problemas de corrosión muy severos.

Todas estas reacciones tienen en común que consumen electrones y todas las reacciones de corrosión son simplemente combinaciones de una o más de las reacciones catódicas indicadas, unidas con una reacción anódica similar a la ecuación 20.

Podemos establecer entonces que la mayoría de los casos de corrosión metálica pueden ser reducidos a estas seis ecuaciones ya sea en forma aislada o en combinaciones, así por ejemplo, el zinc se corroe en agua o aire húmedo en la siguiente forma:



Los productos de esta reacción son iones zinc Zn^{+2} y iones OH^- , que inmediatamente reaccionan para formar el hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, insoluble.

Durante la corrosión pueden ocurrir más de una reacción de oxidación y de reducción, así por ejemplo, durante el ataque de una aleación, los átomos de los componentes metálicos pasan a la solución en forma de iones, como sucede con la aleación de cromo fierro en donde tanto el cromo como el fierro son oxidados a iones.

Al considerar la corrosión del zinc en una solución de ácido clorhídrico conteniendo oxígeno disuelto, hay la posibilidad de dos reacciones catódicas; el desprendimiento del hidrógeno y la reducción del oxígeno, por lo que la velocidad de corrosión del zinc se incrementa. Lo anterior indica que las soluciones ácidas conteniendo oxígeno disuelto o expuestas al aire, son generalmente más corrosivas que los ácidos exentos de aire y como conclusión se puede establecer que la remoción del oxígeno de las soluciones ácidas las hace menos corrosivas. Este es un método común para reducir la corrosividad de muchos medios ambientes en los que la remoción del oxígeno puede hacerse por medios químicos o mecánicos.

2.5.7 DEFINICIÓN DE ELECTRODO

Los electrodos son superficies en las cuales tienen lugar las semireacciones de oxidación o reducción, y pueden o no participar en las reacciones. Los que no reaccionan reciben el nombre de electrodos inertes, y sin que importe el tipo de celda, electrolítica o galvánica, los electrodos se

identifican de la manera siguiente. El cátodo se define como el electrodo donde ocurre la reducción, al igual que una especie gana electrones [19]. El ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación. Cada uno de estos puede ser electrodo positivo o negativo [19]. El potencial de electrodo (E) es la diferencia de potencial eléctrico entre un metal y el electrolito con el cual está en contacto. No es posible determinar de manera absoluta su valor, siempre es necesario medirlo con respecto a otro electrodo u otra interface metal-electrolito [20].

Usualmente los potenciales de electrodo se reportan con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, E.S.H. En estos casos los potenciales corresponden a la fem de una celda formada por el electrodo estándar de hidrógeno y por otra la interface metal-electrolito correspondiente [20]. Electrodo auxiliar: Es aquel electrodo que en una celda electroquímica es usado para transferir corriente hacia o desde un electrodo de trabajo, se le conoce también como contraelectrodo.

Generalmente esta hecho de material no corrosivo. Puede ser un alambre de platino o una barra de grafito [20]. Electrodo de referencia: Electrodo que tiene un potencial estable y reproducible, el cual puede ser usado en la medida de otros potenciales de electrodo [20]. Puede ser de calomel saturado (Hg/HgSO₄), Cu/CuSO₄, o también Ag/AgCl.

Electrodo de trabajo: Electrodo de prueba en una celda electroquímica. Es el electrodo donde tiene lugar la reacción de interés [20].

Para empezar a reconocer las características principales de una celda electroquímica, primeramente se empezara por la descripción y clasificación de la misma.

2.5.8 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

De esta manera una celda electroquímica, es un dispositivo que en cuyo interior se llevan a cavo reacciones de tipo electroquímico ya sea para generar una corriente de electrones o para producir una reacción química.

Una parte importante de las celdas electroquímicas son los electrodos.

Las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos:

1. Las celdas electrolíticas son aquellas en las que la energía de una fuente externa hace que ocurran reacciones químicas *no espontáneas*.

2. Las celdas galvánicas son aquellas en que las reacciones químicas *espontáneas* generan electricidad y la suministran a un circuito externo.

2.5.8.1 Celdas electrolíticas

En algunas celdas electroquímicas se hace que ocurran reacciones químicas no espontáneas (que favorecen la formación de reactivos) por suministro de corriente eléctrica. Este proceso se conoce como electrólisis. Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se encuentra el material de reacción equipado con electrodos sumergidos en el material de reacción y conectados a una fuente de corriente directa. De preferencia se deben utilizar electrodos inertes que no participen en la reacción.

En las celdas electrolíticas, el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo es el electrodo negativo. La dirección de flujo espontáneo de electrones o partículas con carga negativa es de negativo a positivo. En la figura 2.6, se muestra un ejemplo de celda electrolítica utilizada para la obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos fundidos, en este caso la descomposición del NaCl fundido.

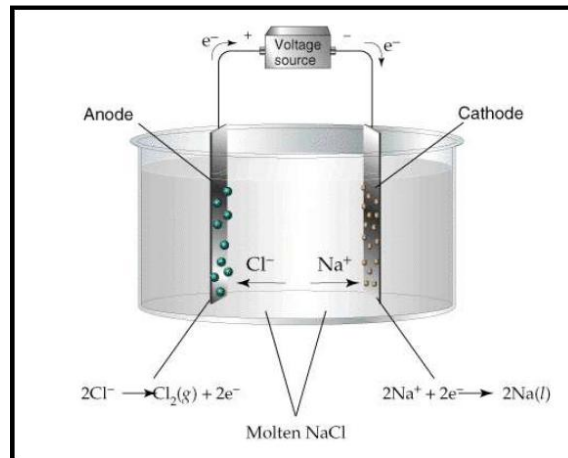


Figura 2.6. Celda electrolítica para la obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos fundidos como el NaCl [21].

2.5.8.2 Celdas galvánicas

Cuando dos metales diferentes, que tienen, por lo tanto reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora, a la cual llamamos electrolito, y son conectados eléctricamente entre sí, se tendrá un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones (figura 2.7). Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corra [22].

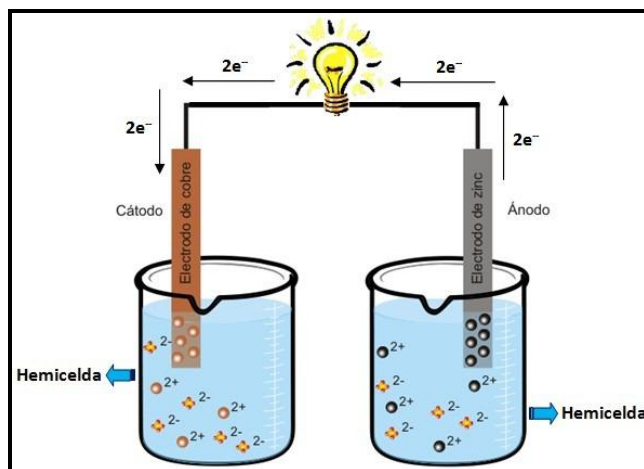


Figura 2.7 Celda galvánica de Zn-Cu

En todas las celdas voltaicas, los electrones liberados en el ánodo fluyen hacia el cátodo, en este tipo de celda si se requiere, se puede insertar un amperímetro en el alambre y determinar el flujo de corriente. Es bien sabido que si uno de estos componentes falla, el proceso electroquímico no tendrá lugar. La corrosión ocurre en lo fundamental como se ha descrito anteriormente: una reacción electroquímica (porque hay flujo de electrones y también transformaciones químicas) que se lleva a cabo simultáneamente en zonas catódicas y anódicas.

Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y que si una de las dos reacciones falla, el proceso de corrosión se detiene [22].

2.6 TERMODINAMICA DE LA CORROSIÓN

La energía de un sistema puede medirse en términos de lo que se conoce como energía libre (G). Se pueden presentar tres casos:

- El cambio de energía libre (ΔG) es positiva. El metal es activo y puede existir corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- Sin embargo puede ocurrir que aun cuando ΔG sea mayor que cero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin ser atacado. Se dice que el metal esta pasivado.
- Por otro lado si el cambio de energía libre (ΔG) es cero o negativa el metal, es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas circunstancias reales, se deben conocer los cambios energéticos asociados con la reacción. La energía que poseía el metal antes y después de corroerse.

El cambio de energía libre esta dado por:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i (\text{estado final}) - \sum n_i \mu_i (\text{estado inicial}) \quad (2.26)$$

Donde $\sum n_i \mu_i$ es la sumatoria de los potenciales químicos del i-esimo compuesto en sus estados final e inicial. Cuanto mayor sea el cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra [23].

Si el signo de balance es negativo implica que está pasando de un estado de mayor energía a otro de menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por si solo liberando energía. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = \Delta W \quad (2.27)$$

Donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea, ΔW es cualquier tipo de trabajo (eléctrico, expansión, gravitacional, etc.).

2.6.1 POTENCIAL ELECTROQUÍMICO Y POTENCIAL DE ELECTRODO [24]

La derivada parcial de la energía libre total electroquímica (G) de una especie, con respecto al número de moles con los que participa, cuando todos otros factores (T, P, por ejemplo) son constantes, se denomina potencial electroquímico del metal. Este potencial es análogo del potencial químico de una especie, pero en este caso están incluidas las contribuciones química y eléctrica en la energía libre de Gibbs.

Cuando un metal se sumerge en un electrolito, como resultado del intercambio de cargas eléctricas en la interfase metal-solución electrolítica, como por ejemplo, transporte de cationes desde el metal hacia el electrolito y viceversa, o la adsorción de iones o moléculas polares de la solución sobre la superficie metálica, surge salto de potencial, llamado potencial de electrodo (P.E.). Su valor absoluto no se puede calcular ni medir. Por lo tanto, para determinar el valor del P.E. es necesario armar una

celda electrolítica de un electrodo (el metal de interés) y otro electrodo de referencia (ER), sumergirlos en el mismo conductor iónico y medir el voltaje del circuito externo así formado.

Este voltaje se reconoce también como fuerza electromotriz (fem). Los valores de los electrodos son medidos habitualmente con respecto del valor del electrodo de hidrógeno saturado (en inglés, Saturated Hydrogen Electrode, abreviado como SHE). Con mayor importancia en la práctica son el electrodo de calomel y electrodo de referencia Cu/CuSO₄, entre otros. Sus valores respectivos vs SHE a 25°C son: +.240 V y +0.318 V. Cuando el metal está en contacto con la solución de electrolito, se pueden establecer dos tipos de potenciales:

Potencial de equilibrio: Potencial estático del electrodo cuando el electrodo y el electrolito están en equilibrio con respecto a una reacción electroquímica específica.

Es importante notar que este potencial surge cuando en el proceso de intercambio participan solamente los iones del metal dado y el metal está en equilibrio con sus propios iones que forman parte de la solución. Al establecerse el potencial de equilibrio de un metal (E_{eq})_{Me}, existe un balance de cargas y masas, y por lo tanto no se observa más pérdida de masa ($\Delta m=0$).

El potencial de equilibrio se puede medir formando un circuito electroquímico entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, o calcular a partir de la ecuación de Nernst:

$$(E_{eq})_{Me} = (E_{eq})^{\circ}_{ME} + RT/nF \log a_{Me}^{n+} \quad (2.28)$$

Donde (E_{eq})[°]_{ME} es el potencial estándar del electrodo (metal), cuando la actividad iónica $a_{Me}^{n+}=1$; R es la constante de gas; T es la temperatura absoluta; F es la constante de Faraday; y n la valencia o estado de oxidación del ion metálico en el electrolito. De esta manera el potencial de equilibrio depende de la naturaleza del metal, la actividad iónica del metal en la solución y de la temperatura. En el apéndice I se presentan los potenciales estándar de muchos metales y reacciones de interés, desde el punto de vista del proceso de corrosión. En general, entre más negativo es el potencial de electrodo del metal, lo que es equivalente a un mayor exceso de energía libre de Gibbs, mayor será la tendencia a corrosión de este metal.

Es importante mencionar que los valores del potencial de equilibrio o potencial estándar no dan información al respecto de la velocidad con la cual ocurre la corrosión del metal, sino termodinámicamente la posibilidad de que haya o no corrosión y con qué facilidad se desarrolla ésta. Un esquema general, que muestra como ocurre el potencial de equilibrio en la interfase metal-electrolito, se presenta en la figura 2.8.

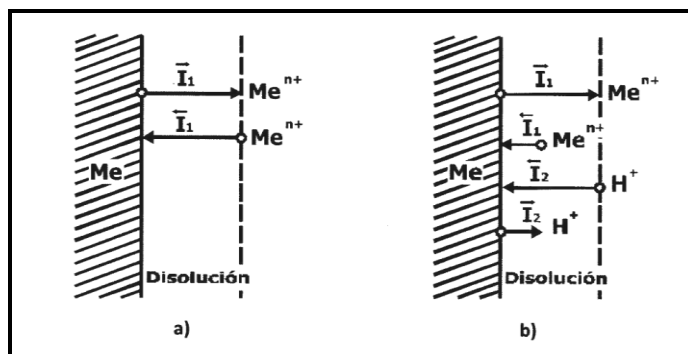
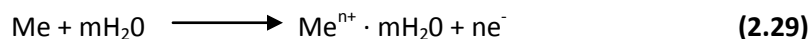


Figura 2.8. Esquema general de aparición de potencial de electrodo: **a)** equilibrio; **b)** no equilibrio.

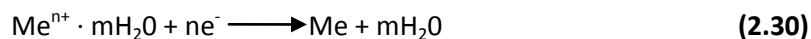
Los dos procesos que ocurren son los siguientes:

- 1) Anódico: paso de iones metálicos desde el metal hacia la solución y formación de iones hidratados en solución acuosa:



Cuya velocidad corresponde al número de iones que han pasado por la interfase metal-solución y por lo tanto, puede ser expresada con la corriente correspondiente I_1 .

- 2) Catódico: paso de iones del metal desde la solución hacia el metal y su incorporación posterior en la red cristalina del metal:



Donde la velocidad puede ser expresada con la corriente correspondiente I_1 .

En el momento de equilibrio dinámico del proceso de corrosión, las velocidades o corrientes parciales de los procesos anódico y catódico son iguales:

$$\vec{I}_1 = \overset{\leftarrow}{I}_1 = I_0 \quad (2.31)$$

Donde I_0 es la corriente de intercambio entre el metal y la solución del electrolito, que caracteriza el equilibrio dinámico entre el metal y la solución. La densidad de la corriente de intercambio I_0 (mA/cm^2 ; A/dm^2 , etcétera) es un parámetro característico para cada metal y a este valor corresponde el potencial de equilibrio del electrodo.

Cuando en el proceso de intercambio entre el metal y el electrolito participan no solamente los iones del metal, sino otros iones o moléculas, surge el potencial de no equilibrio del metal. Por ejemplo, al sumergir una placa de hierro en solución de ácido, además de intercambio de iones de hierro es posible el de iones de hidrógeno del ácido, es decir, en la interfase metal-electrolito dos tipos de iones toman parte en las reacciones electroquímicas parciales de corrosión. De esta manera, se realizan dos pares de reacciones catódica/anódica, con un total de cuatro reacciones parciales, con la participación de estos iones (Fig. 2.8b).

2.6.2 ECUACIÓN DE NERNST

El cambio de energía libre de Gibbs ΔG , es una medida de la espontaneidad del proceso que se lleva a cabo a temperaturas y presión constantes. Puesto que la fem, E , de una reacción redox indica si la reacción es espontánea, la fem y el cambio de energía libre están relacionados según la ecuación 2.32 [15].

$$\Delta G = -nFE \quad (2.32)$$

Donde n y F son valores positivos, Un valor positivo de E origina un valor negativo de ΔG , tanto un valor positivo de E como un valor negativo de ΔG indican que la reacción es espontánea. Cuando todos los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar, se puede modificar la ecuación (2.32) para relacionar ΔG° con E° .

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.33)$$

La dependencia de la fem de la celda respecto de la concentración se obtiene a partir de la dependencia del cambio de energía libre respecto de la concentración.

Como el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), guarda relación con el cambio de energía libre estándar (ΔG°):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.34)$$

La cantidad K es la constante de la Ley de Acción de Masas, cuya forma es la de la expresión de la constante de equilibrio salvo que las concentraciones son las que existen en una mezcla de reacción en un momento dado, y la constante de Faraday F es la cantidad de electricidad necesaria para el depósito o disolución (corrosión) de un equivalente gramo.

Considerando un sistema redox cualquiera:



En la cual de acuerdo a la Ley de Acción de Masas se tiene:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.32), (2.33) y (2.34) en la ecuación (2.35) se tiene:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.36)$$

Despejando E de esta ecuación (2.36) se obtiene:

$$E = (-nFE^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}) \left(-\frac{1}{nF}\right) \quad (2.37)$$

Simplificando la ecuación (2.37) se obtiene la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.38)$$

La cual también es posible expresarla como:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log K \quad (2.39)$$

Las ecuaciones (2.38) y (2.39) permiten hallar la fem que una celda produce en condiciones no estándar, o bien determinar la concentración de un reactivo o producto midiendo la fem de la celda.

La ecuación de Nernst es muy útil, puesto que permite calcular el potencial E y así es posible compararlo con el potencial estándar E° , lo cual identifica el sentido en el cual se desplazara la reacción redox cualquiera. Aplicado a las reacciones de corrosión servirá para conocer en qué condiciones tiene lugar y en cuales no existe dicho riesgo [15].

2.6.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Cuando se pregunta bajo qué condiciones ocurre la corrosión de un metal de interés en soluciones acuosas, la respuesta habitualmente se puede encontrar en los Diagramas de Pourbaix, que muestran las regiones de estabilidad termodinámica del metal y su corrosión. En ellos se representan el potencial electroquímico como función del pH de la solución acuosa del electrolito. Un indicador para la tendencia a la corrosión es el valor del potencial del metal, el cual está relacionado estrechamente con el valor de la energía libre de Gibbs, como se mencionó anteriormente. Si el potencial es más

negativo, más se corroe el metal y viceversa. Los diagramas de Pourbaix nos dan información muy útil sobre la existencia de otros estados del metal termodinámicamente posibles, además de su estado activo o de corrosión, en función principalmente del pH del ambiente acuoso y del valor del potencial del metal. Estos son conocidos como estado pasivo del metal y estado inmune donde el metal no sufre corrosión. Estos datos son la base de algunos métodos de protección contra la corrosión de los metales, como son la protección anódica y la protección catódica.

Los diagramas presentan los distintos estados isotérmicos de fases en equilibrio de un sistema metal-agua, en coordenadas potencial-pH, reflejando así el equilibrio principal metal – ion metálico – óxido (hidróxido) del metal. De esta manera, los diagramas reflejan gráficamente la dependencia de los potenciales de equilibrio de diferentes metales como función del pH de la solución acuosa (ambiente corrosivo).

Por esta razón, además de los posibles estados de oxidación o corrosión del metal, se presentan dos líneas que corresponden a los equilibrios existentes para iones del agua (H^+/H_2 y OH^-/O_2), que participan en las reacciones catódicas del proceso de corrosión. Sin embargo, algunas reacciones dependen no solamente de las actividades de los iones H^+ y OH^- , sino de las actividades de otros iones, agentes corrosivos o contaminantes de la solución acuosa (cloruros, nitratos, nitritos, sulfatos), que podrán influir en el proceso de corrosión del metal, así mismo, de la actividad de los iones metálicos del equilibrio $Me \rightleftharpoons Me^{n+}$. En estos casos, se introducen en los diagramas de Pourbaix familias de líneas que representan los equilibrios existentes en el sistema de corrosión.

En la siguiente figura se presentan las zonas de pasividad, inmunidad y corrosión.

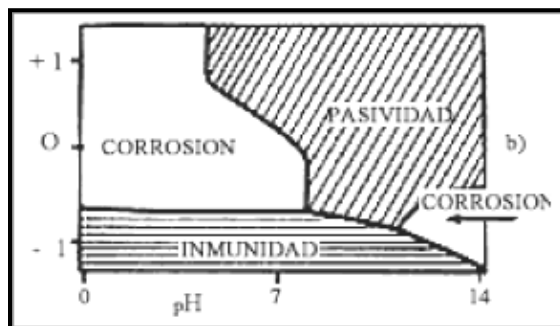


Figura 2.9 Zonas termodinámicamente estables.

La corrosión es posible en las áreas que indican los Diagramas de Pourbaix, donde los iones insolubles del metal son estables. El metal es posiblemente resistente a la corrosión o pasivado en áreas donde un óxido es estable. En áreas donde solo la forma reducida del metal es estable, el metal

es termodinámicamente inmune a la corrosión. El potencial puede localizarse en el área de inmunidad por protección catódica [15].

2.7 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos [15]. Hay muchos más factores que se pueden considerar que obstaculizan o facilitan el proceso mismo, haciéndolo más o menos difícil. Así pasa con la cinética de una reacción electroquímica como lo es el caso de la corrosión, en donde siempre habrá una dificultad dada a vencer para que el proceso ocurra, a pesar de que la termodinámica dice que la reacción es espontánea y que ocurrirá desde un punto de vista energético [22]. Para predecir la velocidad a la cual el metal se corroe es necesario incluir factores cinéticos. La cinética indica la cantidad de metal por unidad de tiempo que se disuelve en un medio dado, cuando un sistema este desplazado de una situación de equilibrio [22].

La cinética indicará la cantidad de metal por unidad de tiempo que se está disolviendo en un medio dado, cuando un sistema esté desplazando de una situación de equilibrio [15].

2.7.1 LEYES DE FARADAY

Las leyes de Faraday de la electrólisis, como se conocen hoy día, fueron formuladas entre los años 1833 y 1834, cuando Michael Faraday publicó los resultados de una amplia serie de investigaciones acerca de las relaciones entre la cantidad de electricidad que atraviesa una disolución y la cantidad de material que se libera en los electrodos. Pueden enunciarse de la siguiente manera [25]:

I. La masa de un elemento depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad Q que pasa a través de la disolución del electrólito o del electrólito fundido.

II. Las masas de elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los *equivalentes* químicos.

Cualquier reacción electroquímica produce o consume electrones. De esta manera la velocidad de flujo del electrón desde o hacia la interfase reactante es una medición de la velocidad de la reacción. El flujo del electrón es medido convencionalmente como I , en amperes, donde 1 ampere, es igual a 1 coulomb de carga (6.2×10^{18} electrones) por segundo. La proporcionalidad entre I y la masa reaccionante m , es una reacción dada por la ley de Faraday:

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (2.40)$$

Donde F es la constante de Faraday (96500 coulombs/equivalente), n es el número de equivalentes intercambiados, a el peso atómico y t el tiempo. Utilizando la reacción anódica del zinc como ejemplo se tiene:



Dos equivalentes son transferidos por cada átomo en peso que reacciona. De esta manera, $n=2$ y n es el número de electrones transferidos o el cambio de número de oxidación durante la reacción. Dividiendo la ecuación (2.40) junto por t y la superficie de área A , se obtiene la velocidad de corrosión.

$$m = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad (2.41)$$

En donde i es definida como la densidad de corriente. En la ecuación anterior se muestra una proporcionalidad entre la pérdida de masa por unidad de área y por unidad de tiempo (ej. $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{día}$) y densidad de corriente (ej. mA/cm^2). La constante de proporcionalidad incluye a/nF y a cualquier factor para la conversión de las unidades. La densidad de corriente es proporcional a la velocidad de corrosión porque la misma concentración de la corriente en un área de superficie pequeña resulta en una larga velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión es inversamente proporcional al área de la misma corriente disuelta.

La densidad de corriente puede ser medida rutinariamente en forma precisa para valores bajos como de $10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$ y también para valores más altos en A/cm^2 . De esta forma las mediciones electroquímicas son muy sensibles y útiles para el estudio de la corrosión en laboratorio y campo.

2.7.2 ECUACIÓN DE ARRHENIUS

En la cinética de la corrosión la ecuación de Arrhenius puede describir la velocidad de corrosión de la siguiente manera, la velocidad de una transformación es controlada por la magnitud de una o más barreras de energía que son muy particulares, las cuales un átomo o un ion deben superar para su transformación.

Estos puntos son la máxima energía de estado de transición intermedia a través de la cual los átomos o iones deben pasar para transformarse en un nuevo componente, esta energía requerida se llama energía de activación, es decir, la energía de activación es la energía mínima que se necesita para iniciar una reacción química y es representada por ΔG^* .

La fracción de partículas a transformar en un pequeño tiempo determinado, se denomina velocidad de reacción r , y depende del valor de energía de activación.

Una expresión para la velocidad de reacción es la ecuación de Arrhenius:

$$r = A \exp \frac{\Delta G^*}{RT} \quad (2.41)$$

La aplicación de la ecuación de Arrhenius en un proceso de electrodo, debe ser aplicada bajo términos eléctricos. Los iones transportados al otro lado de un electrodo toman carga eléctrica, para que la velocidad de reacción r , en la ecuación anterior, pueda ser sustituida por una corriente eléctrica i . La energía del proceso es el producto de la carga y el potencial E , a través del cual esta es transportada [22].

El cambio de energía libre ΔG , de un proceso de electrodo es:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.42)$$

Donde n es el número de carga del ion especie o partícula transferida en el proceso, F es la constante de Faraday.

Reemplazando r en la ecuación de Arrhenius, (ecuación 2.41), por i se obtiene:

$$i = k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} = K \exp \frac{zFE}{RT} \quad (2.43)$$

2.7.3 CINÉTICA DEL ELECTRODO EN EQUILIBRIO

El equilibrio en el electrodo es dinámico y las especies iónicas son producidas y descargadas simultáneamente superficie conductora. Tomando la disolución del un metal como un ejemplo se tiene [25]:



El metal se disuelve como ion y es depositado devuelta en la superficie a la misma velocidad. Desde el equilibrio del electrodo no hay cambio en la energía libre de Gibbs ΔG , en uno u otro proceso reversible adelantado. El cambio químico de energía libre a causa de la disolución o deposición de metales, es balanceado por la cantidad equivalente de trabajo eléctrico hecho por los iones en el campo eléctrico impuesto por el potencial del electrodo en equilibrio. Desde que los iones son

cargados el flujo de iones constituye dos igualdades y de corrientes eléctricas opuestas, las corrientes salientes y entrantes al metal se denotan como \vec{i} e \overleftarrow{i} , respectivamente, son llamadas como corrientes parciales, su magnitud en el equilibrio es llamada, cambio de densidad de corriente i_0 :

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 \quad (2.44)$$

La energía de activación es el exceso de energía que debe ser adquirida para transformar los átomos del metal en la superficie metálica a iones metálicos disueltos. Esto es porque los iones completamente disueltos no pueden aproximarse a cerrar la superficie metálica en el plano externo de Helmholtz debido a que son obstruidos por su propia cubierta y la monocapa de moléculas sujetadas a la superficie metálica como se ilustra en la figura 2.10. Por lo tanto los átomos del metal son parcialmente disueltos únicamente durante la transformación, por lo que es un alto estado de energía transitoria. El perfil de energía libre para la reacción se muestra en la figura 2.11. Aplicando la ecuación (2.45) se tiene el cambio de la densidad de corriente en función de la energía libre de activación.

$$i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} = k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (2.45)$$

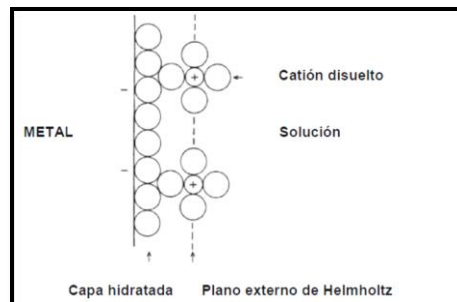


Figura 2.10 Arreglo de cationes en solución acuosa. Este diagrama esquemático representa el arreglo de cationes en solución acuosa donde la carga negativa se encuentra en la superficie metálica [25].

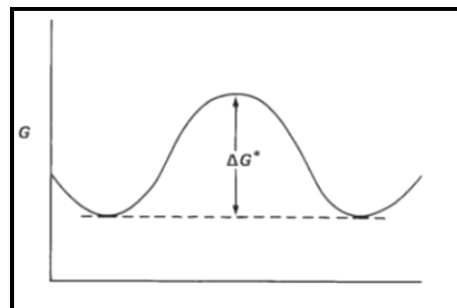


Figura 2.11 Esquema del perfil de energía del electrodo en equilibrio [25].

2.7.4 POTENCIAL DE CORROSIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE

Cuando un metal como el zinc se corroe en un medio ácido, las reacciones anódica y catódica, dan la reacción de media celda y ocurren simultáneamente en la superficie [25].



Cuando un metal se encuentra sumergido en una solución electrolito en el que existen varias reacciones que se llevan a cabo al mismo tiempo, y además no hay paso de corriente, el potencial de la interfase metal-electrolito se llama potencial de circuito abierto, mixto o de corrosión. Si se hace circular una corriente por dicho electrodo, el potencial variará y el nuevo valor del potencial E dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se denomina polarización.

Las ecuaciones (2.12) y (2.13) tienen su propio potencial de electrodo de media celda e intercambio de densidad de corriente. De cualquier modo los dos potenciales de electrodos de media celda no coexisten separados en una superficie eléctricamente conductora. Cada polarización o cambio de potencial para un valor intermedio común es llamado potencial de corrosión E_{corr} . El potencial de corrosión es referido a un potencial mixto desde una combinación o mezcla de un potencial de electrodo de media celda para las reacciones mostradas en las ecuaciones (2.12 y 2.13). A veces el hidrógeno es referido como una oxidación porque sirve para oxidar el metal disolviendo cationes por reducción en la reacción catódica (ecuación 2.13). Como las reacciones (2.12 y 2.13) se polarizan en la misma superficie, el potencial de electrodo de media celda cambia respectivamente de acuerdo a las ecuaciones (2.46 y 2.47), hasta que llega a ser igual a E_{corr} , la ecuación (2.46), es idéntica a la ecuación (2.47) asumiendo por un momento que la polarización por concentración es ausente.

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (2.46)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_o} \quad (2.47)$$

2.8 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

El proceso de corrosión se compone de dos reacciones electroquímicas que ocurren al mismo tiempo cuando un metal se expone al ambiente en un electrolito, por esta razón la técnicas electroquímicas constituyen una herramienta muy valiosa para hacer mediciones y estudios del

proceso de corrosión e incluso a nivel interfase entre el sustrato metálico y capas de productos de corrosión formados. Las técnicas electroquímicas pueden utilizarse para estudiar los mecanismos de acción y velocidades de corrosión en medios específicos, así también para medir o controlar el poder oxidante del medio electrolítico [25].

Como la naturaleza de los procesos de corrosión es electroquímica, se han utilizado diferentes técnicas electroquímicas con el propósito de conocer la velocidad de corrosión. Las técnicas electroquímicas se basan en la ley de Faraday a causa de la relación existente entre la transferencia de cargas eléctricas, el flujo de masa y la densidad de corriente eléctrica [25].

La ventaja de los métodos electroquímicos es el corto tiempo de prueba, su alta confiabilidad y posibilidad de analizar el proceso de corrosión, sin embargo la principal desventaja es la necesaria perturbación del sistema aplicando un cambio en el potencial, lo cual puede generar cambios en el sistema. Las perturbaciones más o menos irreversibles que puede causar la polarización, dependen de la intensidad de la señal de amplitud. Los métodos electroquímicos permiten limitar el tiempo de perturbación (impulsos cortos), o aplicar la señal a una velocidad tal que no pueden tener lugar fenómenos de transporte que modifiquen las concentraciones de reactantes y productos en los alrededores del electrodo, o de las sustancias absorbidas, como es el caso de las señales de corriente alterna de frecuencia suficientemente elevada [25].

2.8.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS

Las Curvas de Polarización Potenciodinámicas (figura 2.12) son aquellos diagramas que presentan las reacciones anódica y catódica de un sistema en proceso de corrosión en un determinado intervalo de señal de amplitud, mediante las curvas de polarización potenciodinámicas se puede determinar cuando un metal es susceptible a la corrosión uniforme y a la corrosión por ataque localizado.

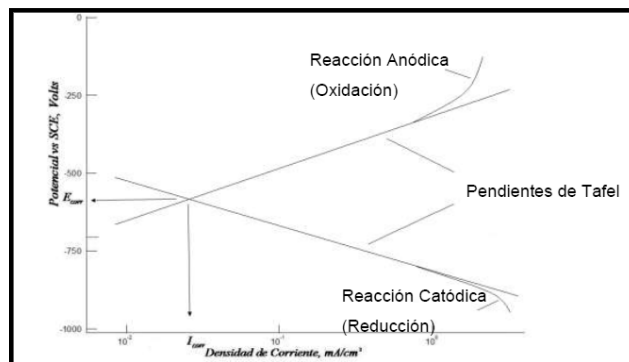


Figura 2.12 Curva de Polarización Potenciodinámica.

Las Curvas de Polarización Potenciodinámicas son herramientas muy útiles para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción del proceso de corrosión, su aplicación consiste en el control del potencial o la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el rango seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, este método electroquímico es llamado Curva de Polarización Potenciodinámica, se representa gráficamente mediante el potencial con respecto al electrodo de referencia (generalmente electrodo de calomel saturado) contra la densidad de corriente.

De manera práctica, el potencial de electrodo es reportado con respecto a los electrodos de referencia. 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 120mV y hasta 300mV contra E_{corr} con velocidades de barrido de 0.1 a 0.5 mV/s. En la figura se manifiestan las curvas de polarización anódica (oxidación o disolución metálica) y la curva de polarización catódica (reducción de oxígeno).

No todos los metales y aleaciones reaccionan de una manera uniforme en contacto con una atmósfera corrosiva. Una de las reacciones intermedias comunes de un metal superficie) es con el oxígeno, y esas reacciones son variables y complejas.

El oxígeno puede funcionar algunas veces como aceptor de electrones, es decir actúa como agente oxidante, y retira la película protectora de hidrógeno del área catódica, despolarización catódica.

2.8.1.1 Polarización

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, dando lugar a un potencial de equilibrio entre ambas reacciones. La polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio. Una forma de representar la polarización de un material es a través de los diagramas de Evans (figura 2.13) en los que se relaciona la densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa. De esta manera se obtiene una curva para cada proceso, ya sea oxidación o reducción (figura 2.13a).

Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene, como se indica en la figura 2.13b, El diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si en lugar de utilizar la corriente se emplea el logaritmo de la corriente (figura 2.13c)

En la práctica, cuando se polariza la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior al potencial anódico (E_a en la figura 2.13b), se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica. (Para ver más detalles consultar apéndice II).

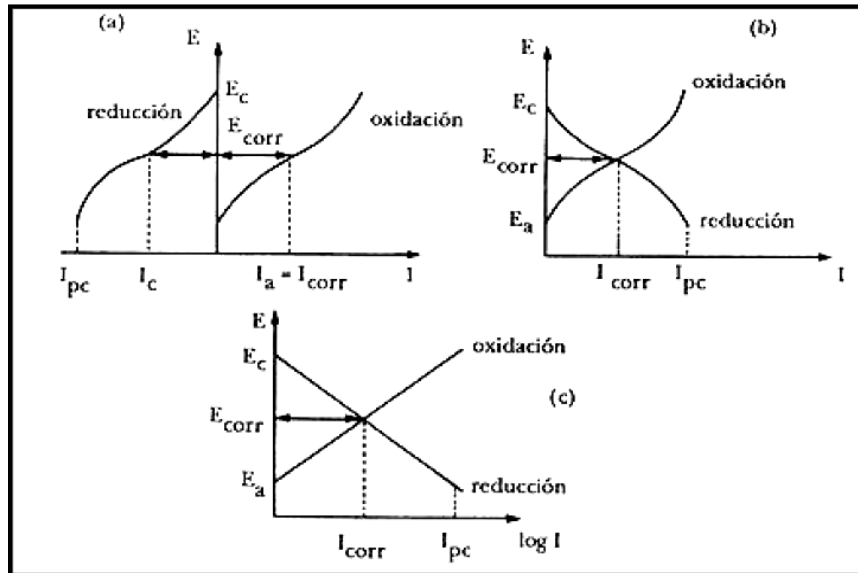


Figura 2.13 Polarización de un material a través de los diagramas de Evans, densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa.

Por otro lado, cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea, en la corriente de oxidación), se dice que el sistema está bajo control catódico. Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico. En la figura 2.14 se representan ambos casos. [26]

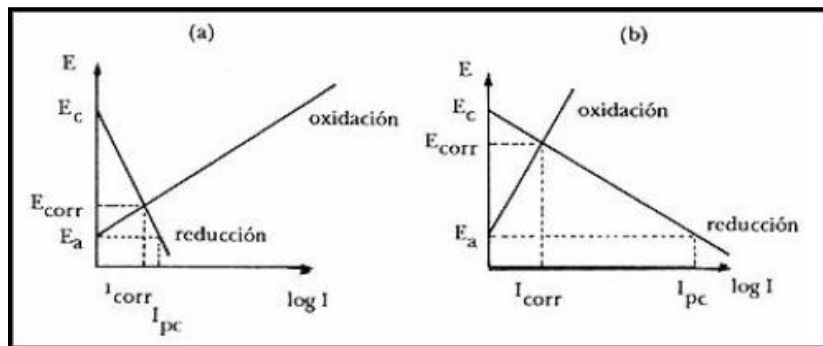


Figura 2.14 Cinética de los dos procesos, anódico y catódico.

También se establece una clasificación de la polarización de acuerdo a los fenómenos que se presentan en el sistema, la cual se describe con más detalles en el apéndice III.

Método de Tafel

El método para calcular la velocidad de corrosión es el método de extrapolación de Tafel el cual se lleva a cabo de la siguiente manera [25]:

1. Polarizar el material metálico en diferentes potenciales, tanto en dirección anódica como en dirección catódica (máximo ± 300 mV, esto depende del medio o sistema a medir)
2. Identificar las zonas lineales en ambas curvas que abarquen al menos 1 década de longitud.
3. Extrapolar las zonas lineales al E_{corr} hasta la intersección de las dos rectas. (Figura 2.15)
4. Utilizar las leyes de Faraday para convertir la densidad de corriente i_{corr} a velocidad de corrosión.

Para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos i_0 , β_a y β_c se recomienda una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en una escala logarítmica, por la relación lineal existente entre el logaritmo y el sobre potencial, especialmente cuando el sobre potencial, tiene un valor grande en un valor absoluto [25].

La región ó dominio de Tafel anódico (zona Tafeliana), es aquella región en la cual el potencial correspondiente $\alpha \eta/\beta_a \gg 1$. La ecuación se convierte en:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\eta_b}\right) \quad (2.48)$$

Tomando logaritmos se obtiene la ecuación:

$$\eta = -\beta_a \ln j_0 + \beta_a \ln j \quad (2.49)$$

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

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad (2.50)$$

Donde:

$$a_a = -2.303 \beta_a \ln i_0$$

$$b_a = 2.303 \ln \beta_a$$

De manera similar para el dominio catódico de Tafel $\eta/\beta_c \gg 1$:

$$j = j_c = -j_0 \log j \exp(-\eta_c / \eta_c) \quad (2.51)$$

$$\eta = \beta_c \ln j_0 - \beta_c \ln |j| \quad (2.52)$$

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

$$\eta = a_c + b_c \log i \quad (2.53)$$

Donde:

$$a_c = -2.303 \beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303 \ln \beta_c$$

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio j_0 , figura 2.15. El inverso del valor de la pendiente de estas rectas proporciona el valor de los coeficientes de Tafel β_a y β_c [25].

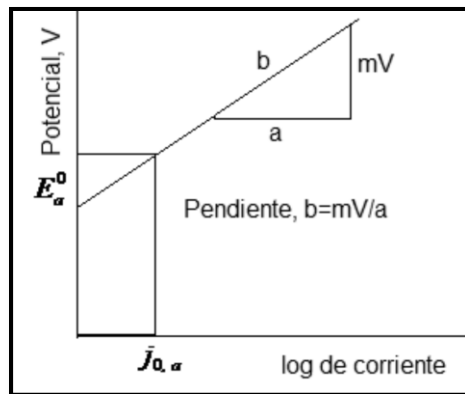


Figura 2.15 Esquema de una reacción anódica en el diagrama de Tafel [25].

$$\eta = a + b \log i \text{ (neta)} \quad (2.54)$$

El sobrepotencial η , es el valor de la constante "a", el cual está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i) bajo condiciones de equilibrio (cuando el sobrepotencial es cero). Lo anterior se conoce como correlación de Tafel y es de suma importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión [25].

$$\eta = E \text{ (aplicado)} - E \text{ (equilibrio)} \quad (2.55)$$

Es decir, “ η ” es la magnitud de desviación del potencial electroquímico del sistema en observación a partir de su valor de equilibrio original e “ i (neta)” es la densidad de corriente neta anódica o catódica, donde a y b son constantes. Las expresiones del método de extrapolación de Tafel anódica y catódica se describen de la siguiente manera:

$$\eta = b (\log i + \log i_{\text{corr}}) \quad (2.56)$$

El potencial uniforme al que se llega sobre la superficie metálica se denomina potencial de corrosión *corr E*. En forma general cuando se mide el potencial del metal sumergido en un medio electrolito, contra un electrodo de referencia, lo que se mide en realidad es el potencial mixto de corrosión *corr E* es decir el potencial de la reacción catódica junto al potencial de la reacción anódica [25].

Tanto la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización como el método de Tafel son el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \exp(\alpha n F \eta / RT) - i_0 \exp(\beta n F \eta / RT) \quad (2.57)$$

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal, estos deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas. La aproximación de bajo campo implica que el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (ecuación Butler-Volmer), en la intermediación del potencial de corrosión, asumiendo que el comportamiento es ideal [25].

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). Cuando hay control por difusión, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. Estas ecuaciones de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer.

Para la aplicación de este método se deberá seguir lo especificado en la norma ASTM G 59-91 [25].

La fuerza motriz para llevar a cabo la corrosión es aquella diferencia de potencial termodinámico entre las zonas anódicas y catódicas que se manifiestan en forma natural en las superficies de un medio electrolítico. La velocidad de corrosión está dada por i_{corr} la cual puede ser convertida a pérdida de peso por unidad de tiempo utilizando las leyes de Michael Faraday.

De acuerdo a lo anterior la primera ley de Faraday expresa que la cantidad total de electricidad Q , que pasa por cualquier punto del circuito eléctrico es igual al producto de la corriente I , en un determinado tiempo.

$$Q = I * t \quad (2.58)$$

Despejando I se obtiene:

$$I = \frac{Q}{T} = \frac{\text{Coulombs}}{\text{Segundos}} = \text{Amperes} \quad (2.59)$$

Si se parte de i_{corr} cuya unidad esta en amperes y aplicando la segunda ley de Faraday se tiene la siguiente conversión de amperes a cm/s :

$$\text{Amperes} = \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{segundo}} \right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{eq}} \right) \left(\frac{\text{eq}}{96500 \text{ coulomb}} \right) \left(\frac{\text{g(PM)}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) \left(\frac{1}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Cabe destacar el uso necesario de la densidad del material y el área de exposición, así se obtiene como resultado la velocidad de corrosión en cm/s , según el sistema utilizado puede tener diferentes unidades, sin embargo la más común es $mm/año$.

La velocidad de corrosión obtenida por este método es una velocidad instantánea.

2.8.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

La técnica electroquímica Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), fue desarrollada por Stern-Geary, la cual consiste en desplazar ligeramente el sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial en un intervalo que incluye las direcciones anódicas y catódicas de una reacción redox, registrándose las variaciones de potencial ΔE y de corriente ΔI en el sistema. La técnica LPR se utiliza para medir las velocidades de corrosión, generalmente expresadas $mm/año$. La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión i_{corr} a partir de esta técnica es a través de la Ley de Ohm [21 y 22]:

$$V = RI \quad (2.60)$$

Despejando R

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.61)$$

Donde I es la intensidad de corriente, R es la resistencia a la polarización la cual se representará por Rp y V es el potencial E en Volts. La resistencia de polarización se puede definir en función de los gradientes de potencial ΔE y de corriente ΔI .

$$R_p = \frac{E}{I} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (2.62)$$

La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta en la ecuación (2.63) [22 y 27]:

$$i_{corr} = \frac{(b_a b_c) / [2.303 (b_a + b_c)]}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2.63)$$

En la cual β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Aplicando el concepto de las pendientes de Tafel se puede obtener la velocidad de corrosión de acuerdo a la ecuación (2.64):

$$B = (\beta_a * \beta_c) / (2.3)(\beta_a + \beta_c) \quad (2.64)$$

Por lo tanto

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{I_{corr}} = R_p \quad (2.65)$$

Si se divide la I_{corr} por unidad de área se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es directamente proporcional a la velocidad de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{\text{Área}} \quad (2.66)$$

La *velocidad de corrosión* puede calcularse entonces mediante la siguiente ecuación:

$$V_{corr} \text{ (mm/año)} = \frac{0.13 i_{corr} \text{ (p.eq)}}{\rho} \quad (2.67)$$

Donde:

V: Es la velocidad de corrosión en *mm/año*.

p.eq: peso equivalente en *gramos*.

i_{corr} : Densidad de corriente A/cm^2 .

ρ : Densidad del material en $gramos/cm^2$.

La ecuación de Stern y Geary (2.62) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización, la constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable la existencia del comportamiento Tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación (2.62) sea aplicable [22].

2.8.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica en la cual se aplica una señal de corriente alterna al sistema, y se analiza la respuesta 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 por lo que no influye en los fenómenos de transporte de materia. Esta técnica es muy utilizada debido a que proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, es decir mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión electrónica, mecanismos de corrosión y la formación de productos y películas de corrosión, gracias a la EIS es más sencillo la predicción del comportamiento corrosivo de los metales sujetos dentro de un medio de inhibición en este programa de tesis. En ingeniería de corrosión, un circuito eléctrico sencillo la resistencia R se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de corrosión Rt , es la resistencia de transferencia de carga (es decir, resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión [15].

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, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (ca) que se aplica a un electrodo (electrodo de trabajo o metal sujeto a corrosión), obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión). Una importante ventaja es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del

material en el que se harán mediciones. Para llevar a cabo una medición puede emplearse un voltaje de +10mV y un intervalo de frecuencia de 0.01Hz a 10 KHz.

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

- Diagrama de Nyquist.
- Diagrama de Bode.

2.8.3.1 Diagrama de Nyquist

La impedancia es un término usado para describir en la corriente alterna el equivalente a una resistencia en la corriente directa. Para la corriente directa la relación entre el voltaje y la corriente está dada por la ley de Ohm [28].

$$V=RI \quad (2.68)$$

Donde V es el voltaje en Volts, el cual pasa a través de una resistencia R , dada en Ohms y la corriente I está dada en amperes.

Cuando se estudian señales de corriente alterna se expresa de la siguiente manera:

$$V=I Z \quad (2.69)$$

Donde Z es la impedancia del circuito, con unidades de Ohm. La diferencia entre la impedancia y la resistencia, es que la impedancia de un circuito puede depender de la frecuencia (f) de una señal aplicada, dada en hertz siendo el número de ciclos por segundo (s^{-1}) [28].

La admitancia (Y) de un circuito es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia [28], de igual manera, la conductancia es el recíproco de la resistencia, así se obtiene:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{V} \quad (2.70)$$

La impedancia es un número complejo pero no un fasor, no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionaria (el factor $e^{j\omega t}$, implícito en un fasor y causante de la rotación en un sentido contrario a las manecillas del reloj, se suprime cuando toma

dicha razón. Esta relación, junto con el ángulo de fase θ , define totalmente al factor de impedancia [15 y 21].

$$\frac{v_0}{I_0} = \frac{(\text{Fasor-voltaje})}{(\text{Fasor-corriente})} = |Z| = \text{Módulo de Impedancia} \quad (2.71)$$

Cada par de valores de $|Z|$ y θ , determinan el valor de Impedancia en coordenadas polares, figura 2.16. En el plano se representa mediante el número complejo $Z = Z' + jZ''$ (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta que:

$$Z'' = |Z| \cos \theta \text{ (componente real)}$$

$$Z' = |Z| \sin \theta \text{ (componente imaginaria)}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z'}{Z''}\right)$$

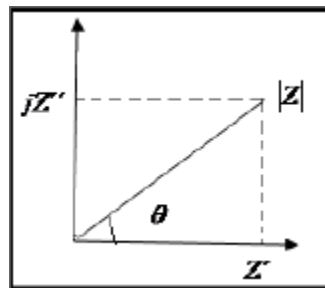


Figura 2.16 Representación del vector de Impedancia en el plano complejo.

La corrosión es un fenómeno de superficie, que tiene lugar en la interfase metal-electrolito por la acción del electrolito sobre el metal, como consecuencia de la formación y movimiento de partículas de carga eléctrica y en cantidad proporcional al flujo de corriente y de cantidad o de cargas suscitado por el fenómeno, la corrosión se puede medir y controlar a través del uso de parámetros eléctricos. La electroneutralidad de la materia, que ante una disposición de cargas eléctricas sobre una superficie, fuerza la imagen de signo contrario en la otra carga de la misma interfase, haciendo que la doble capa entorno a los electrodos, las películas pasivantes y otras capas superficiales, se comporten como condensadores, o circuitos eléctricos más complejos que contienen los condensadores. La transferencia de cargas, es un proceso que limita el flujo de corriente o intensidad y actúa como si se tratara de resistencias eléctricas.

Cuando se aplica una señal de corriente alterna a un sistema de corrosión muy sencillo el resultado es un comportamiento más complejo que el de una resistencia. También está presente la

capacitancia de la doble capa C_{dl} , la cual separa o encierra las cargas dentro o sobre la superficie, y se presenta en todos los sistemas de corrosión. De igual manera se tiene la resistencia de la solución R_s .

Con la combinación de estos tres elementos se presenta un circuito equivalente simple. Los circuitos equivalentes son la combinación de elementos eléctricos, tales como resistores y capacitores, los cuales se dan por la misma señal de respuesta para señales eléctricas como la corrosión de los metales [29 y 16].

La respuesta en la corriente alterna cuando se tiene un potencial de entrada es una señal sinusoidal y generalmente se aplica una señal de voltaje a una frecuencia y un tiempo determinado como se muestra en la figura 2.17 [15].

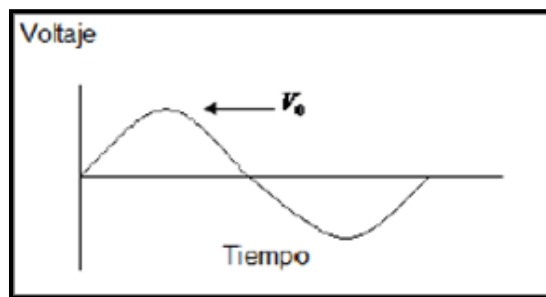


Figura 2.17 Señal de voltaje sinusoidal

Los sistemas electroquímicos se pueden simular por una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. Un modelo de circuito equivalente que reproduce muy bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles, figura 2.18:

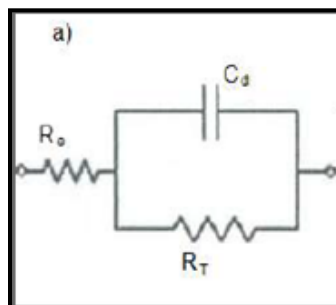


Figura 2.18 El circuito equivalente de Randles.

La resistencia de transferencia de carga R_T , determina la velocidad de reacción de la corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema de activación, R_T es la magnitud medida como resistencia de polarización, R_p , con las técnicas de corriente continua y puede utilizarse en la fórmula de Stern y Geary para estimar la i_{corr} [15].

El cálculo de la i_{corr} es también el principal objetivo de las técnicas de corriente alterna, hasta el punto de que, como en el método de resistencia de polarización, la amplitud de señal impuesta es muy pequeña, de unos 20mV pico de pico (10mV eficaces), para que la respuesta en corriente del sistema sea lineal, o aproximadamente lineal.

En el diagrama de Nyquist el eje horizontal representa a la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente de resistivo y el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva (Fig. 2.19). A frecuencias elevadas, del orden de 10kHz o mayores, el condensador conduce tan fácilmente que cortocircuita R_T y permanece sólo el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales R_e , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas. Cuando decrece la frecuencia, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a $\omega = 2\pi f$, hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se iguala a la suma $R_e + R_T$, marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real.

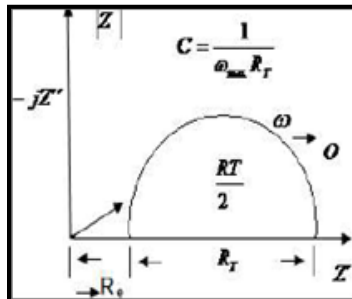


Figura 2.19 Diagrama de Nyquist o de Cole.

A partir del diámetro R_T del diagrama de impedancias se puede estimar i_{corr} con la fórmula de Stern y Geary ($i_{corr} = B/R_p$) [15].

Al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede en corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inmersión de la polaridad de la señal de corriente alterna. La obtención de los diagramas de impedancia, en el más amplio dominio de frecuencias constituye un examen analítico de los diversos procesos que de otra manera intervienen y se manifiestan global y simultáneamente en una sollicitación por corriente continua del sistema estudiado.

Con materiales de elevada resistencia a la corrosión es preciso descender a frecuencias muy bajas, del orden de mHz o inferiores, para delimitar R_T (el semicírculo), pues el fenómeno de corrosión es muy lento. Para velocidades de corrosión grandes, la rapidez o facilidad de la transferencia de cargas hace que el semicírculo quede ya delimitado para frecuencias intermedias, muchas veces del orden de Hz . En aquellos casos puede darse tiempo a desarrollarse fenómenos de difusión que modifiquen la inmediata vecindad del electrodo y, como ocurría con corriente continua, transformen en otro el sistema metal-electrolito estudiado, mientras que con cinéticas de corrosión rápidas es mucho menos probable que otros procesos parciales interfieran con las etapas de transferencia de cargas. El tipo e intensidad de las interferencias se revelan en forma del diagrama de impedancia del sistema [15].

La exactitud de las predicciones cinéticas basadas en técnicas electroquímicas, tanto de corriente continua como corriente alterna, requiere que la velocidad de corrosión, este bajo control de activación, que exista relación causa-efecto entre la señal o polarización aplicada y la respuesta medida y que la correlación entre aquella y esta sea lineal. En estas condiciones ideales, la velocidad de corrosión está relacionada con la resistencia de polarización R_p , que permite una estimación fiable y exacta de la i_{corr} en corriente continua, mientras que en la corriente alterna se obtienen semicírculos bien definidos, con la ventaja de determinar simultáneamente R_e y R_T siendo $R_p = R_e + R_T$ (equivalente a R_p) [15].

2.8.3.2 Diagrama de Bode

Los diagramas de Bode grafican los parámetros de la impedancia contra la frecuencia, y son posibles diferentes formas. El más común es el diagrama de $\log |Z|$ y ángulo de fase contra \log de la frecuencia. Para estos datos el diagrama de Bode se muestra en la figura 2.20.

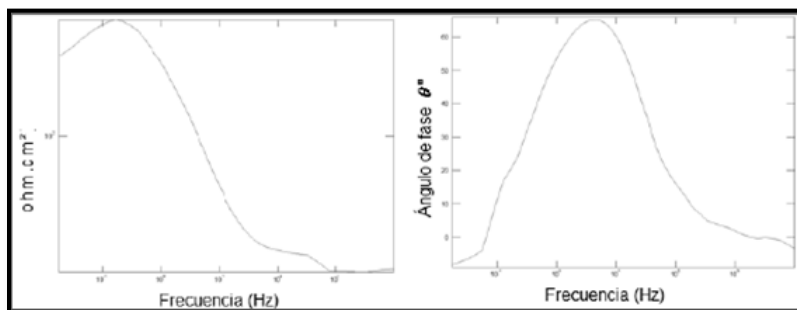


Figura 2.20 Diagrama de Bode $|Z|$ y diagrama de ángulo de fase para circuitos de la **figura 2.18 a)** (circuito de Randles).

Estos diagramas incluyen toda la información obtenida desde las frecuencias que son identificadas. La ventaja de utilizar un diagrama de Bode es que la frecuencia aparece explícitamente permitiendo observar la variación de la impedancia en función de la frecuencia.

En resumen los diagramas de Bode representan la variación de la impedancia real contra la frecuencia graficada en coordenadas log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales; mientras que los capacitores presentan pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas [27].

2.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de sustancias en disolución se conoce por lo menos desde 1785, por los trabajos de T. Lowitz.

La adsorción se distingue de la *absorción* en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie.

Podemos distinguir dos comportamientos límites de adsorción, fisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

Adsorción física o fisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisorción:

- I. Es una interacción débil.
- II. Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
- III. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- IV. La molécula fisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- V. La fisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.
- VI. La fisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y

adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación. Figura 2.21.

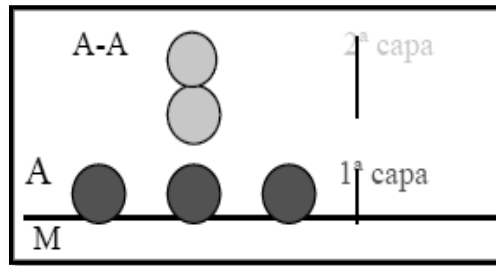


Figura 2.21 Adsorción física o fisisorción.

Adsorción química o quimisorción: Fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas o soluto se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- I. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- II. Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = -(100-500) \text{ kJ/mol}$. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie. Ejemplo: el H_2 se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio ya que aumenta la entropía $\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}(\text{vid}) \Delta S > 0$
- III. La quimisorción es específica. Por ejemplo el N_2 es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. El $\text{Au}_{(\text{s})}$ quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO pero no H_2 , CO_2 o N_2 .
- IV. Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- V. En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración y generar así lo que se conoce como la isoterma de adsorción. Esta magnitud puede darse de diferentes formas:

- Moles adsorbidos/gramos de adsorbente (n/m).
- Volumen de gas adsorbido/gramos de adsorbente (v), que es proporcional a la cantidad anterior.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mC} = \frac{RT}{C} \frac{n}{m} \quad (2.72)$$

Estudios recientes [30] han mostrado la existencia en plantas del Mar Mediterráneo (*Rosmarinus officinalis*) que contienen componentes que actúan como inhibidores de corrosión. Dos componentes encontrados en la fracción acuosa ácida de las hojas de rosemary fueron los ácidos sinápico y gentísico. L. Vrsalovic *et al.* concluyeron que estos compuestos actúan como inhibidores catódicos, para esto estudiaron sus propiedades de adsorción, así como su efecto, como inhibidor de corrosión en un electrodo de aleación Al-0.8Mg en $.5 \text{ mol dm}^{-3}$ de solución de NaCl. Los resultados de las investigaciones mostraron que el ácido sinápinico tiene mejores características inhibitorias que el ácido gentísico. Las investigaciones de las adsorciones de los ácidos fenólicos en estas aleaciones obedecen a adsorciones isotérmicas de Freundlich. El cálculo de las energías libres de adsorción de los ácidos sinápicos y gentísico en la aleación Al-0,8Mg revelan la adsorción física de los ácidos fenólicos en la superficie del electrodo.

La goma guar fue probada como inhibidor de corrosión en acero al carbón. La actuación de la inhibición de la goma guar fue discutida en términos de adsorción horizontal en la superficie del metal. La adsorción de la goma guar en la superficie de acero en solución de H_2SO_4 , es seguida por la adsorción de isoterma de Langmiur [31].

2.9.1 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer. (Figura 2.22).

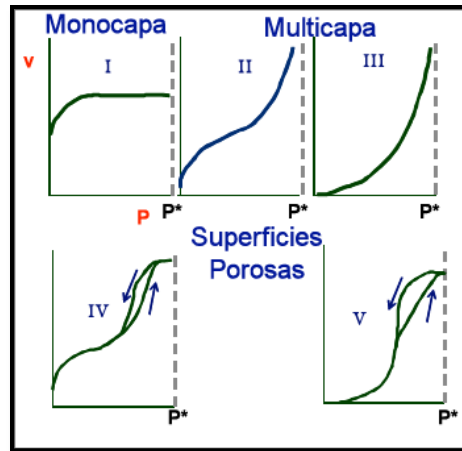


Figura 2.22. Isothermas de adsorción experimentales.

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa.

La cantidad adsorbida aumenta con la presión o la concentración hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión o la concentración se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Supongamos un capilar con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor, es decir en **a**. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión o la concentración, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones o las concentraciones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en **a** y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha

vaciado hasta a y tenemos una P de equilibrio según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto b, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por a. Pero en a la presión de vapor es menor ($r_a < r_b$) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción sí, de ahí la histéresis.

2.9.1.1 Isoterma de Langmuir

En 1916 I. Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



k_a : constante de velocidad para la adsorción

k_d : constante de velocidad para la desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento θ . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones de adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ moléculas de adsorción (N)}} \quad (2.74)$$

Donde N es el número total de posiciones de adsorción sobre la superficie.

En un instante t se cumple :

- Número de posiciones de adsorción ocupadas = θN
- Número de posiciones de adsorción libres = $N - \theta N = N(1 - \theta)$

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$V_a = k_a P (1 - \theta) N \quad (2.75)$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$V_d = k_d N \theta \quad (2.76)$$

Las dos velocidades se igualan al llegar al equilibrio, de donde se obtiene:

$$k_a P (1-\theta) N = k_d N \theta \quad (2.77)$$

$$k_a P - k_a P \theta = k_d \theta \quad (2.78)$$

Si despejamos la fracción de recubrimiento

$$\theta = \frac{k_a}{k_d + k_a P} \quad (2.79)$$

Definiendo la constante de equilibrio como $K = k_a/k_d$ se obtiene la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (2.80)$$

Así mismo, la ecuación 2.80 se puede linealizar, volteando la ecuación y sustituyendo las presiones por las concentraciones de cada uno de los reactivos lo que resulta de la siguiente manera:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (2.81)$$

La ecuación anterior resulta muy práctica para comprobar si el comportamiento experimental se ajusta a la expresión.

En la Int. J. Electrochem. Sci. [32] se publicó el trabajo de el extracto acuoso de hojas de fenogreco, para la inhibición de corrosión en acero dulce en soluciones ácidas, (HCl 2.0 M y H₂SO₄ 2.0 M) así como su efectos en temperatura.

El mecanismo de la actuación del extracto fue desarrollado por vía adsorción de las especies extraídas en la superficie de acero. La adsorción fue espontánea y seguida por isothermas de adsorción de Langmuir en HCl, mientras que en H₂SO₄ fue empleada la isoterma de adsorción de Temkin.

2.10 INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

En la termodinámica se examinan las transformaciones mutuas de calor y de diferentes tipos de energía. Esta es una disciplina, o más bien incluso un método, utilizando ampliamente por los físicos, químicos e investigadores en otras ramas de la ciencia para establecer una relación interna entre diferentes fenómenos de la naturaleza y la generalización del material experimental acumulado. Puesto que las transformaciones energéticas acompañan todos los cambios de materias y la energía caracteriza la medida de movimiento de la materia, y el movimiento es una propiedad inalienable de la materia y su forma fundamental de existencia, entonces el dominio de aplicación de la termodinámica abarca una cantidad enorme de fenómenos físicos y químicos.

La termodinámica es una ciencia deductiva. Esta con ayuda del aparato matemático examina diferentes problemas y para esto se apoya en tres postulados de partida, o sea, en los principios fundamentales (o leyes) de la termodinámica, los que a su vez se basan en numerosas observaciones de diferentes investigadores.

El primer principio de la termodinámica es la ley de equivalencia de la energía. Este principio da la posibilidad de expresar diferentes tipos de energía con ciertas magnitudes equivalentes.

El segundo principio de la termodinámica es la ley sobre el sentido del proceso y da la posibilidad de pronosticar, si el proceso tendrá lugar en un determinado sentido en las condiciones dadas.

El tercer principio de la termodinámica es la ley sobre el valor absoluto de la función, denominada entropía. Este principio permite ejecutar los cálculos de los equilibrios químicos, sin reproducir estos equilibrios experimentalmente.

La elección de los conceptos iniciales (por ejemplo, el concepto de energía interna del sistema) durante la formulación del primer principio de la termodinámica, el carácter estático del segundo principio, y también ciertas particularidades del tercer principio de la termodinámica, conducen a la aplicabilidad limitada del método termodinámico. Los resultados obtenidos con ayuda de este método son aplicables solamente a los sistemas de gran masa. Las conclusiones de la termodinámica son justas sólo durante el examen macroscópico de los fenómenos descritos, prescindiendo de la estructura atómica-molecular de la sustancia.

La termodinámica examina sólo los fenómenos, que se refieren a los equilibrios o a las sucesiones continuas de los estados de equilibrio, es decir, a los procesos infinitamente lentos. A esta disciplina se propuso incluso denominarla "termostática" lo que refleja bien la esencia del tema. No obstante, este término no se ha divulgado.

En la termodinámica las propiedades más importantes son el calor, la temperatura y sus derivados. Al mismo tiempo no se toman absolutamente en consideración el tiempo y las coordenadas del espacio.

Como consecuencia, toda una serie de problemas de física y química no puede ser resuelto por el método termodinámico. Esto sucede, por ejemplo, con los problemas relacionados con la variación del tiempo y que se refieren a unas cuestiones de cinética o difusión, que están ligados con la necesidad de la representación de la estructura molecular, atómica e incluso intraatómica de la sustancia. Para el empleo de la termodinámica no hay otras limitaciones.

Dicha imperfección de la termodinámica clásica, a veces denominada fenomenológica, se suple empleando los métodos de la termodinámica estadística y la de procesos irreversibles, que se completan mutuamente la una a la otra.

Las ecuaciones de la termodinámica unen siempre varias magnitudes que caracterizan el estado del sistema y permiten calcular algunas de éstas basándose en los valores obtenidos experimentalmente para las restantes. Además, estas correlaciones se pueden representar geoméricamente sólo en un cierto espacio abstracto (no físico). Así mismo el aparato matemático de la termodinámica es simple y se limita al emplear la diferenciación e integración.

Sin embargo, muchos conceptos de la termodinámica son extraordinariamente abstractos, y en conjunto con las deducciones y enfoques que parecen evidentes, esto crea dificultades para comprensión profunda de los principios fundamentales de la disciplina y de su correcto práctico.

El método termodinámico se emplea para resolver los más variados problemas de las diferentes ramas de la ciencia. Generalmente, al examinar el contenido de la termodinámica y de sus aplicaciones, se destacan la termodinámica general, la técnica y la química. En la termodinámica general se exponen principios fundamentales de la termodinámica e inmediatamente sus conclusiones. En la termodinámica técnica se examina el empleo de las mismas leyes y sus corolarios en los motores térmicos. Finalmente, el contenido de la termodinámica química reside en el empleo del método termodinámico para el estudio de los procesos químicos. Esta estudia las transformaciones del calor, ligadas con las reacciones químicas y las transformaciones de estado. Con esto se formulan las leyes, que permiten determinar el sentido y el límite de transcurso de estos procesos. La termodinámica química es de gran utilidad para resolver los problemas sobre la estabilidad de las sustancias químicas y también durante la búsqueda de los procedimientos, que previenen la formación de sustancias indeseables. Así pues, esta permite mostrar los valores más convenientes de la temperatura, de la

presión y de otros parámetros para la realización de los procesos químicos, determinar los límites de su transcurso, así como es útil para resolver otros muchos problemas metalúrgicos y tecnológicos.

En el último tiempo la ciencia química con ayuda de la termodinámica, ha avanzado mucho y ha superado los estrechos límites del empirismo. El análisis teórico permite hacer generalizaciones amplias, y también da la posibilidad de prever las características fundamentales de los procesos químicos.

2.10.1 Parámetros termodinámicos de las isothermas de adsorción

Los parámetros termodinámicos de las isothermas de adsorción son los siguientes: el cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG), la entalpía estándar (ΔH) y entropía estándar (ΔS) [33-34] El análisis de estos parámetros permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos. Estos parámetros pueden ser calculados dependiendo de los valores estimados de la constante de equilibrio, K , a partir de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas, de la siguiente manera:

$$K = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (2.82)$$

Donde C_{H_2O} es la concentración de moléculas de agua (en mL L⁻¹) en la interfase de metal/solución. Así mismo los valores obtenidos de ΔG_{ads} son graficados contra la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación: [35]

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (2.83)$$

El intercepto de la línea recta representa los valores de ΔH_{ads} . Introduciendo los valores en la ecuación (2.83) los valores de ΔS_{ads} son calculados para todas las temperaturas estudiadas.

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

Energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}): Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG_{ads} implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo.

Los trabajos realizados por K. Tebbji *et al.* demuestran que los derivados del pirazol actúan como inhibidores de corrosión de acero en solución ácida, exhibiendo un ΔG_{ads} negativa indicando una

adsorción fuerte en la superficie metálica [36]. S.M. Abd El Haleem *et al.* describen en su trabajo que los valores negativos que están en el rango de - 20 kJ/ mol son consistentes con la adsorción física de moléculas orgánicas, las cuales son compuestos nitrogenados y que contienen azufre, en la superficie de aluminio. Y aquellos que están por encima de -40 kJ/mol están asociados con la adsorción química [37].

Entalpía de Adsorción (ΔH_{ads}): Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Entropía de Adsorción (ΔS_{ads}): Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad.

R. Saratha *et al.* en su investigación del extracto de las hojas de *Citrus aurantiifolia* que actúa como inhibidor de corrosión para acero en HCl 1M calcularon valores negativos de ΔH_{ads} indicando que la adsorción de las moléculas orgánicas es una reacción negativa. Y el cambio de entropía fue arriba de cero (0.09-0.15), indicando una reacción irreversible. Es claro que la completa desorción del inhibidor no es posible espontáneamente [38].

2.11 INHIBIDORES Y EXTRACTOS

El presente trabajo de tesis aborda el uso de inhibidores de corrosión el cual tiene la finalidad de buscar alternativas de mejora a la obtención de los mismos y sustitución de nuevos elementos que sean seguros al medio ambiente, así como económicos y desde luego con un porcentaje alto de inhibición.

La naturaleza nos brinda una amplia variedad de elementos químicos. Específicamente las plantas vegetales ofrecen compuestos químicos que tienen la función de ser antioxidantes naturales, algunas son capaces de inhibir ciertas bacterias, hongos y combatir ciertas enfermedades [39]. Como ya se menciona, en la última década el uso de extractos de plantas se ha aplicado cada vez con más frecuencia, al poseer grupos funcionales de la química orgánica ya que tienen propiedades anticorrosivas para diversas aleaciones, una de las características importantes que deben tener es que se busca que sean razonablemente abundantes en la región para no contribuir a la pérdida de especies y uso irracional de ejemplares. Más adelante, se profundiza sobre el tema de extractos y la función que

desempeñan, sobre todo de los que fueron estudiados como son el extracto de la gobernadora y el extracto de la planta del árbol del elefante.

A continuación, se aborda la temática de inhibidores de corrosión, mencionando los aspectos más sobresalientes, su clasificación y una breve explicación de los desarrollos y contribuciones más recientes sobre la inhibición de corrosión.

2.11.1 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que, tras la adición a un ambiente corrosivo, resulta en la reducción de la velocidad de corrosión a niveles aceptables. [40]

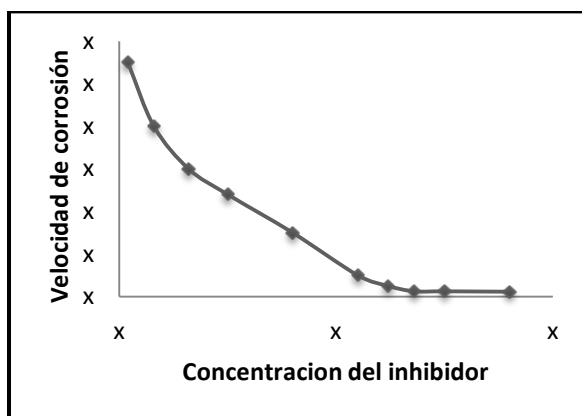


Figura 2.23 Relación entre la concentración del inhibidor y la velocidad de corrosión.

La figura 2.23 muestra la relación entre la concentración del inhibidor y la velocidad de corrosión y la figura 2.24 muestra la concentración del inhibidor y el grado de inhibición. Estas relaciones fueron estudiadas por Sieverts y Leug, y las figuras se asemejan las isothermas de adsorción. Los inhibidores de corrosión generalmente son usados en pequeñas concentraciones. Un inhibidor de corrosión no solo debe mitigar la corrosión si no que también debe ser compatible con el medio. Usualmente el inhibidor de corrosión es evaluado en términos de eficiencia de inhibición y es definida como:

$$IE (\%) = \left(\frac{\rho^{\circ}corr - \rho_{corr}}{\rho^{\circ}corr} \right) \times 100 \quad (2.84)$$

Donde $\rho^{\circ}corr$ es la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor y ρ_{corr} en presencia de inhibidor.

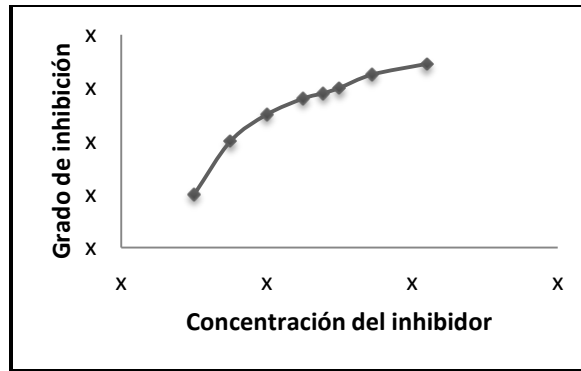


Figura 2.24 Relación entre la concentración del inhibidor y el grado de inhibición.

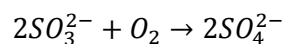
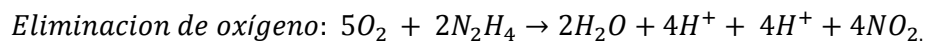
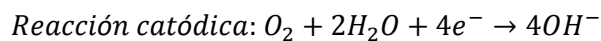
Un inhibidor de corrosión puede mitigar la corrosión en dos maneras. En algunos casos, el inhibidor de corrosión puede alterar el medio corrosivo en un entorno no corrosivo o menos corrosivo a través de su interacción con las especies corrosivas. En otros casos, el inhibidor de corrosión interactúa con la superficie del metal y protege al metal de la corrosión.

2.11.1.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión

En base a su modo de interacción, existen dos grandes clases de inhibidores [40]:

- ✓ **Modificadores del medio**
- ✓ **Inhibidores de adsorción.**

En el caso de los modificadores del medio, la acción del mecanismo de inhibición es una simple interacción con las especies corrosivas en el medio, de este modo previene el ataque del metal por las especies agresivas. Esto se puede ejemplificar mediante eliminadores de oxígeno, tales como hidracina o sulfito de sodio en conjunto con nitrato de cobalto y biocidas, usado en la inhibición de corrosión microbiológica. En el caso de corrosión en soluciones neutrales y alcalinas, la reducción de oxígeno es una reacción catódica, el cual puede ser mitigado por los eliminadores de oxígeno y esto inhibe la corrosión.

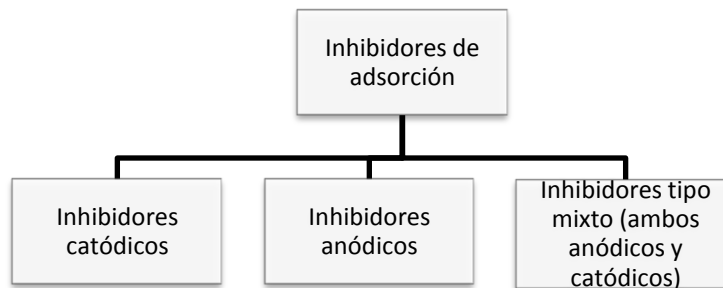


En el caso de inhibidores que se adsorben en la superficie del metal e inhiben la corrosión, hay dos pasos:

- a) Transporte del inhibidor a la superficie del metal
- b) Interacciones metal-inhibidor.

El proceso es análogo al transporte de una molécula de medicamento en el cuerpo al sitio requerido seguido por su interacción con el sitio para proporcionar alivio de una molestia. El paso más importante implica la interacción del metal con la molécula del inhibidor.

Dependiendo de si la reacción catódica o la reacción anódica es suprimida por el inhibidor de corrosión, los inhibidores han sido clasificados de la siguiente manera [40]:



Los inhibidores catódicos inhiben la evolución de hidrógeno en soluciones acidas o la reducción de oxígeno en soluciones alcalinas o neutras. Es también observado que la rama catódica de la curva de polarización es afectada cuando el inhibidor catódico es añadido al sistema, como se muestra en la figura 2.25

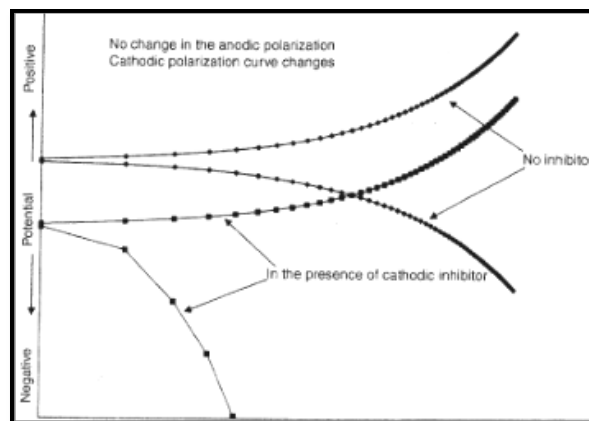


Figura 2.25 Curva de polarización en presencia de inhibidor catódico.

Distintas diferencias son vistas en la rama catódica de sistemas no inhibidos o inhibidos (2). Sustancias con alto sobrepotencial de hidrógeno en solución acida y aquellas que forman productos insolubles en soluciones alcalinas son, generalmente, los inhibidores catódicos efectivos. Algunos ejemplos de inhibidores son los fosfatos inorgánicos, silicatos, boratos en soluciones alcalinas, los cuales inhiben la reducción del oxígeno en sitios catódicos. Otras sustancias como los carbonatos de calcio y magnesio, debida a su baja solubilidad, bloquean los sitios catódicos.

Los inhibidores anódicos son generalmente efectivos en rangos de pH de 6.5-10.5 (cercanamente neutros a básicos). Oxianiones tales como los cromatos, molibdatos, tungstatos, y también nitritos de sodio son inhibidores anódicos muy efectivos. Estos oxianiones se piensa que juegan un papel muy importante en reparar defectos en la película pasiva de óxido de hierro en la superficie metálica de hierro. En el caso del cromato o dicromato, la concentración del inhibidor es crítica. Un diagrama de polarización Potenciodinámica muestra el efecto de la concentración del inhibidor ilustrado en la figura 2.26. Claramente se muestra en la figura que hay protección cuando está presente la suficiente cantidad de inhibidor. También se puede notar desde la figura que la protección a la corrosión es pobre cuando la concentración de inhibidor es insuficiente. Este comportamiento se observa al usar el dicromato como inhibidor. En ocasiones el dicromato también es considerado como un “inhibidor peligroso”, cuando la concentración de inhibidor es insuficiente. Así mismo, la toxicidad y la contaminación ambiental no favorecen el uso de cromatos.

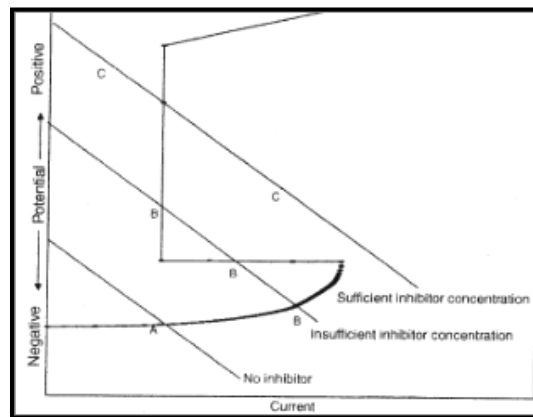


Figura 2.26 Diagrama de polarización de un metal activo-pasivo mostrando la dependencia de la corriente con la concentración de un inhibidor.

Los inhibidores de tipo mixto afectan ambas ramas de la curva de polarización, es decir la catódica y la anódica. Los compuestos orgánicos funcionan como inhibidores de tipo mixto. Los inhibidores orgánicos se adsorben a la superficie del metal formando una barrera a la disolución del

ánodo y una barrera a la reducción del oxígeno en los sitios catódicos. Los grupos funcionales protectores en los inhibidores orgánicos de tipo mixtos pueden ser los amino, carboxil o fosfonatos, entre otros.

2.11.1.2 Adsorción de un inhibidor a la superficie del metal

Generalmente la inhibición de la corrosión es debida la adsorción de una molécula de inhibidor a la interfase de solución-metal, la cual es acompañada por el cambio de potencial entre el electrodo y la solución debido a una distribución de cargas eléctricas no uniformes en la interface [40]. La interface de electrolito-metal se caracteriza por una doble capa eléctrica, en ocasiones triple capa. Una representación esquemática de la doble capa eléctrica es dada en la figura 2.27.

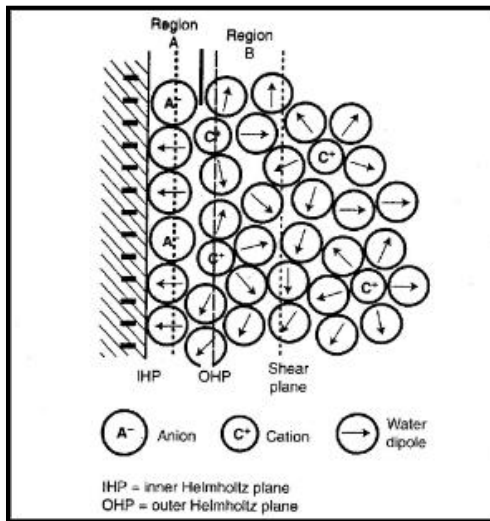


Figura 2.27 Representación esquemática de la doble capa eléctrica.

La primera capa es una película de cargas en la superficie del metal causado por una deficiencia o exceso de electrones. La segunda capa (región A) es formada a un lado de la solución de la interface especialmente por iones adsorbidos. Los centros de estas cargas forman el plano interno de Helmholtz de la doble capa. Estos aniones pierden sus moléculas de agua coordinadas, desplazando las moléculas adsorbidas de agua en la superficie del metal, y a su vez se adsorben en porciones sobre la superficie metal puro. Estos iones son conocidos como iones determinantes del potencial. Las cargas son balanceadas en parte por iones hidratados de la carga opuesta en el plano externo de Helmholtz en la región B llamados contraiones. Al lado externo de esta área (región C en la figura) es conocida como

la capa difusa de Gouy-Chapman, donde la concentración de los contraiones decrece hacia el electrolito y balancean la carga neta cerca de la superficie del metal.

Los iones formados en la capa doble son distribuidos no solo por el movimiento cinético y el campo eléctrico de la superficie sino también por la interacción química específica entre los iones y la interface, esto es, donde la región A fue alcanzada por los iones. Estas interacciones dependen de la distancia y engloban enlaces hidrógenos y covalentes y enlaces π o interacciones hidrofóbicas que no ocurren en la región externa.

La variación de potencial que ocurre con la distancia desde la interface es ilustrada en la figura 2.28. Considerando la región A y B como un capacitor en paralelo, el potencial cae linealmente desde P_a a P_b , y este potencial, conocido como potencial de Stern, no puede ser medida directamente, pero es medido con respecto al electrodo de hidrógeno, así es que los potenciales estándares electroquímicos pueden ser medidos. La adición de un inhibidor de corrosión dentro de la doble capa eléctrica cambia su composición y estructura. Por lo tanto, la medición de la capacitancia de la doble capa eléctrica antes y después de la adición del inhibidor de corrosión puede ser usada para monitorear la adsorción del inhibidor.

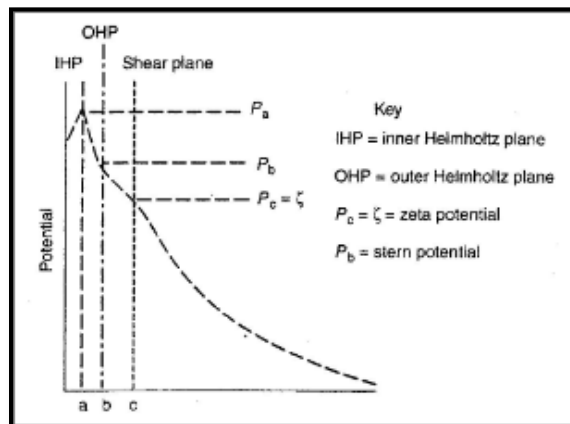
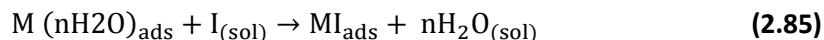


Figura 2.28 Variación del potencial en la doble capa.

La adsorción de los inhibidores también pueden ser monitoreadas por los cambios en el potencial Zeta ζ . El potencial zeta es el potencial requerido para causar movimiento electrocinético con el electrolito y es considerado justo fuera del plano externo de Helmholtz. La caída total de potencial no cambia cuando se añade un electrolito de soporte. Sin embargo, el grosor de la doble capa disminuye por que el número equivalente de cargas de signo opuesto es siempre necesario para la compensación de los iones determinantes del potencial. Por lo tanto, la distribución potencial es

cambiada y el potencial zeta es reducido. La interacción de los iones o moleculares polares neutras con doble capa eléctrica afectan su estructura, así como también, sus propiedades. Cuando un inhibidor I se aproxima y adsorbe en la interface metal-solución, esto puede ser escrito de la siguiente manera:



En el proceso de adsorción de un inhibidor, el inhibidor se desplaza n las moléculas de agua inicialmente adsorbidas en el metal. La adsorción de un inhibidor en el metal ocurre porque la energía de interacción entre el metal y el inhibidor es más favorable que la energía de interacción entre el metal y las moléculas de agua.

Las propiedades dieléctricas del agua son afectadas durante la adsorción de un inhibidor en el metal. En el gran volumen de agua las moléculas de agua están desorientadas y la constante dieléctrica es de 80. En la doble capa eléctrica los dipolos de moléculas de agua están orientados, los cuales causan que baje la constante dieléctrica. Los valores de las constantes dieléctricas del agua han sido estimados de 6 y 40 en el plano interno y externo de Helmholtz, respectivamente. Los iones o moléculas con alto momento de dipolo, en la adsorción de la superficie del metal, afecta la doble capa eléctrica causando un cambio en las propiedades dieléctricas de las moléculas de agua en la doble capa de Helmholtz. Este efecto ha sido observado en la inhibición de la corrosión en hierro al 10% de ácido clorhídrico por compuestos de quinolina. La inhibición de la corrosión en hierro por estos compuestos es atribuido al fuerte ordenamiento por los electrones π de las moléculas del inhibidor en las moléculas del agua en la interface, además a los factores geométricos y electrónicos [40].

2.11.1.3 Métodos de estudio de los inhibidores

El estudio de la inhibición puede afrontarse esencialmente con dos finalidades diferentes: el conocimiento de su eficacia protectora, o el de su mecanismo de actuación [41].

Mientras que los métodos utilizados para el estudio de los mecanismos pueden ser muy variados y de diferente función, muchas veces, de la imaginación de los investigadores, los métodos utilizados para comprobar la eficacia de los inhibidores son todos los usuales para la evaluación de los fenómenos de corrosión, estimándola a partir de la expresión siguiente, u otras similares:

$$IE (\%) = \left(\frac{\rho^{corr} - \rho^{corr}}{\rho^{corr}} \right) \times 100 \quad (2.86)$$

Donde IE es el porcentaje de protección y ρ^{corr} y ρ_{corr} las velocidades de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente. No son solo las propiedades del inhibidor las que determinan su eficacia, sino que factores propios del metal, como su estado superficial, su pureza, o su permeabilidad al hidrogeno, y los dependientes del medio, como su pH, concentración en oxígeno disuelto, en iones agresivos, o en especies interferentes, la condicionan. Normalmente los inhibidores pierden rápidamente su eficacia al elevar la temperatura del medio, su contenido en oxígeno disuelto y la concentración salina; mientras que un aumento del pH suele reforzarla.

La prueba gravimétrica es una técnica muy confiable y precisa, para determinar la velocidad de corrosión por este método hay que someter al material en estudio a un ataque del agente corrosivo durante un periodo de tiempo bastante largo, lo que la hace una prueba extensa y tediosa.

Una vez finalizado el ataque se determina el cambio de peso que el material experimenta con el fin de obtener la velocidad de corrosión en m.d.d. es decir miligramos de material perdido por día transcurrido y dm^2 de área de material expuesto.

El desarrollo de las técnicas instrumentales electroquímicas ha facilitado enormemente la determinación experimental de la eficacia de los inhibidores y supuesto una gran contribución al progreso de la investigación en el campo de inhibición, hasta el punto de que, actualmente, los métodos electroquímicos son los más ampliamente utilizados en el estudio del comportamiento de los inhibidores.

2.11.1.4 Evaluación de inhibidores

La evaluación de inhibidores de corrosión es un tema abierto en ciertos aspectos por la gran variedad de aplicaciones, sin embargo para los casos de inhibidores para la industria petrolera y en la limpieza química de superficies de transferencia de calor, etc., ya se tienen establecidos métodos y procedimientos normalizados para evaluar la efectividad de los inhibidores de corrosión. Los métodos estándar se muestran en la tabla 2.1 y algunas de las pruebas más solicitadas para los inhibidores se enlistan a continuación [42].

1. Método de la Rueda (Dynamic wheel test).
2. Método de la Burbuja (ACM instruments).
3. Pruebas de Turbidez.
4. Pruebas en Roto clave y Autoclave.
5. Pruebas de Recirculación.
6. Electrodo de Disco Rotatorio.

Norma	Especificación
MR- 01-74	Recommendations for selecting inhibitors for use as sucker rod threads lubricants.
RP-02-73, API D-15 Bulletin	Handling and proper usage of inhibited oilfield acids.
TM-01-73	Antirust properties of products for the oilfield managed through pipelines.
RP-01-75	Control of internal corrosion in steel pipelines and piping systems.
ASTM G31-72	Laboratory immersion corrosion testing of metals.
TM-03-74, TM-197, TMO374-2001	Laboratory screening test to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium, sulfate and calcium carbonate from solution.

Tabla 2.1 Estándares para la Evaluación de Inhibidores de Corrosión.

2.11.1.5 Uso de inhibidores de corrosión

Hay una amplia gama de inhibidores disponibles bajo marcas registradas, y su precisa composición no es muy conocida. La potabilidad y la toxicidad son los factores limitantes en el momento de seleccionar los inhibidores para aguas potables. La elección de los inhibidores está limitada a la deposición de carbonato de calcio, silicato, polifosfato, y sales de zinc. Los silicatos no inhiben la corrosión completamente; su uso está limitado en aguas blandas. Los polifosfatos en conjunción con el Ca^{2+} o Zn^{2+} proveen un buen grado de inhibición. La adición de las sales de zinc mejora el rendimiento de los polifosfatos como inhibidores. Las concentraciones de 5 ppm para pueblos pequeños y 1ppm para las ciudades se han encontrado ser suficientes. Niveles altos de 10 y 50-100 ppm son adecuados para limpiar depósitos y redes antiguas, respectivamente.

Un ejemplo muy representativo se ilustra en la industria del petróleo; esta industria es, y con gran ventaja, la mayor consumidora de inhibidores de corrosión. Se estima que, en esta industria, el coste de mantenimiento a causa de la corrosión supone un 50-75% del coste total de mantenimiento [41]. Pueden presentarse problemas graves de corrosión tanto en la extracción como en el refino, en la destilación e, incluso, en el almacenamiento de los productos petrolíferos. Entre las principales causas del ataque se encuentra el ácido clorhídrico, producido por hidrólisis de los cloruros presentes inicialmente en las salmueras, ciertos ácidos alifáticos de pocos átomos de carbono y, en particular, el sulfuro de hidrogeno. Además de inhibidores neutralizantes, se emplean imidazolinas, aminas alifáticas

de cadena larga (C18), amidas de ácidos grasos, poliaminas y sus derivados, derivados del acetileno e inhibidores volátiles, tales como la morfología y la ciclohexilamina.

Sistemas de enfriamiento

La evaporación es la fuente principal en un sistema de recirculación de enfriamiento. A medida que el enfriamiento procede, la evaporación da como resultado un incremento en los sólidos disueltos en el agua. El íntimo contacto del agua con las torres asegura la saturación del sistema con el oxígeno. La inhibición en circuitos de enfriamiento requiere más que una simple adición de inhibidores; las condiciones deben ser favorables para que el inhibidor funcione con efectividad.

Los factores que afectan la inhibición en la corrosión en sistemas de enfriamiento son:

- 1) Saturación de oxígeno en torres de enfriamiento
- 2) Ingreso de gases en el agua tales como dióxido de azufre debido a la limpieza de las torres.
- 3) pH del medio
- 4) Sólidos disueltos totales en el agua de reposición o lavado.
- 5) Esporas de algas, las cuales proliferan rápidamente (biocidas, cloro, cloroaminas, clorofenatos y sales de amonio cuaternarias son efectivas para combatir las esporas de alga)
- 6) Contaminación debido a una fuga
- 7) Bacterias reductoras de sulfato, las cuales producen sulfuro de hidrogeno bajo depósitos de limo y causan corrosión localizada
- 8) Limo y sólidos.

Para que un tratamiento sea efectivo debe contener ciertos criterios, tales como:

- a) Debe proteger totalmente al metal de la corrosión
- b) Bajas concentraciones de inhibidor deben ser efectivas
- c) El inhibidor debe ser efectivo bajo un amplio rango de condiciones, tales como el pH, temperatura, flujo de calor y calidad de agua
- d) No debe producir depósitos en la superficie del metal que impidan la transferencia de calor
- e) El tratamiento debe de ser ambientalmente aceptable para su descarga
- f) Debe de prevenir la formación de incrustaciones de carbonato y sulfato
- g) Debe combatir con la actividad biológica debida a los micro-organismos.

Calderas

Los problemas de corrosión en calderas se asocian a la presencia de oxígeno en el agua del ciclo, por lo cual se dosifican “capturadores de oxígeno” como sulfitos, hidracina y metiletilen cetona

(MEKOR). Otros inhibidores se utilizan para contrarrestar la acidez de los condensados por el CO₂, para lo cual se utilizan aminas como la morfolina y la ciclohexilamina [43].

Inhibidores de corrosión volátiles

También se les conoce como inhibidores en fase de vapor y se utilizan para el almacenamiento de equipo y materiales durante su transporte al lugar de instalación. Los inhibidores más utilizados son las sales de amina, nitritos, carbonatos y benzoatos. La naturaleza de la amina controla la presión de vapor y neutraliza el excedente del pH del vapor condensado. Ejemplos de uso son la ciclohexilamina y la dicitclohexilamina. Se deberá tener cuidado en el manejo con los sistemas multi-metal pues pueden inducir corrosión acelerada en aleaciones no ferrosas [43].

El uso de inhibidores volátiles requiere muy buena limpieza de la superficie metálica del artículo a proteger, así como de un embalaje hermético. Estos inhibidores son medios de protección anticorrosiva muy modernos y eficaces. Se requiere que actúen sobre el metal en un espacio cerrado (como dentro de un contenedor, cajas cerradas, bolsas de polietileno o de papel), ya que el inhibidor se evapora en la atmósfera que lo rodea y para que se suficiente y eficiente su concentración, se requiere limitar el espacio. Al ser adsorbido sobre el metal, el inhibidor volátil bloquea la superficie del metal y detiene el ataque de ambiente corrosivo.

Inhibidores de corrosión en recubrimientos orgánicos

La principal función de un recubrimiento en una estructura metálica es proveer de una barrera protectora entre el metal y el medio-ambiente corrosivo. La inhibición de la corrosión es objetivo fundamental en el uso de pigmentos. Los inhibidores de corrosión usualmente son incorporados a las pinturas llamadas de “fondo” o “primers”.

Los inhibidores se enlazan a la superficie del metal por quimisorción o fisorción. La aplicación de los recubrimientos tiene éxito o falla, dependiendo de la habilidad en que se enlaza al sustrato. La tabla 2.2 muestra varios ejemplos de inhibidores usados en recubrimientos para la protección de acero [40].

Compuestos			
Carbonato de Calcio	Molibdato de Calcio	Plumbato de Calcio	Negro de Carbón
Cromato de Zinc	Plomo Azul	Carbotado de Plomo	Plumbato de Calcio
Cromato de Potasio y Bario	Oxido de Cromo	Cromato de estroncio	Cromato de Plomo
Plomo Rojo	Titanato de Plomo	Cromato de Zinc	Molibdato de Zinc
Oxido de Zinc	Tetra-oxicromato de Zinc	Oxido de Antimonio	Oxido de Hierro
Cromato de Estroncio	Dióxido de Titanio	Silicato de Magnesio Hidratado	Disilicato Aluminico dihidratado (Caolinita)

Tabla 2.2 Ejemplos de inhibidores usados en recubrimientos para la protección de acero.

Inhibidores de decapado

Los ácidos son ampliamente usados en el proceso de decapado, limpieza industrial ácida, desincrustación ácida, acidificación de pozos, y procesos de manufactura en diferentes industrias. Los inhibidores son usados en soluciones ácidas, para minimizar el ataque corrosivo del metal o la aleación. La selección de un adecuado inhibidor depende del tipo de ácido, la concentración del ácido, la temperatura, la velocidad de flujo, la presencia de las sustancias orgánicas e inorgánicas, y el tipo de material metálico expuesto en la solución ácida. Comúnmente se usa ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fluorhídrico, cítrico, fórmico, y ácido acético [40].

El ácido clorhídrico se usa comúnmente en los ácidos de decapado. Se usan largos volúmenes continuos durante el tratamiento.

Los inhibidores usados en el decapado deben:

- Ser efectivos en la inhibición del metal.
- No manche, ni provoque picaduras.
- Sea efectivo a bajas concentraciones.
- Sea efectivo a altas temperaturas.
- Posee una estabilidad química y térmica.
- Sea efectivo en la inhibición de la evolución del hidrógeno.
- Posee propiedades surfactantes buenas.
- Tenga propiedades de espumosas o jabonosas.

Usualmente, los inhibidores tienen pobres propiedades surfactantes y espumosas, como resultado, agentes humectantes, detergentes y agentes espumosos son generalmente añadidos a formulaciones comerciales de inhibidor. Los agentes humectantes ayudan al proceso de decapado para penetrar en las fisuras y grietas lo que ayuda a remover el incrustamiento. Los agentes humectantes son conocidos como aceleradores del proceso de decapado. Así mismo, tienen propiedades desengrasantes. Los agentes humectantes y los detergentes ayudan a limpiar la superficie metálica después del proceso de decapado. Si los agentes humectantes o detergentes tienen propiedades jabonosa o espumosa, insuficientes sea insuficiente de los agentes humectantes o detergentes son insuficientes, un agente jabonoso se añade a la formulación del ácido de decapado. Una formulación típica de inhibidor de decapado consiste de la mezcla del inhibidor activo, el agente humectante, detergente, agente jabonoso, solvente y algunas veces co-solvente o diluyente.

Los inhibidores usados durante el proceso de decapado generalmente son mezclas de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, alcoholes acetilénicos y compuestos orgánicos que contiene azufre.

Los inhibidores comerciales, generalmente se encuentran disponibles en forma líquida. El solvente puede ser agua o el ácido en el cual el inhibidor será usado. Dependiendo de la cantidad de solvente o diluyente, cerca de 5-50 g de inhibidor es usado para 1 L de ácido de decapado. Algunos inhibidores usados en el proceso de decapado están dados en la tabla 2.3.

Medio	Inhibidor
Decapado de ácido sulfúrico en acero	Compuestos orgánico con azufre
Decapado de ácido clorhídrico en acero	Compuesto orgánico con Nitrógeno
Decapado de acero	72 compuestos y 32 mezclas de compuestos con nitrógeno y azufre
Decapado en ácido sulfúrico	112 compuestos; compuestos con azufre estimulado en pozos
Decapado en ácido sulfúrico	0.003-0.01% de fenil-tiourea,-di-orto—tiourea, mercaptanos y sulfuros
Decapado de acero	Piridina, quinolina, y otras aminas
Decapado de acero inoxidable en ácido clorhídrico	Decil-amina, quinolina, fenil-tiourea y dibenzil sulfóxido
Decapado en ácido sulfúrico y clorhídrico	0.25 % de quinolina destilada con cloruro de sodio 0.05 M, cloruro de sodio en H ₂ SO ₄ 4 N a 93 °C
Ácido sulfúrico	Feniltiourea y Yoduro de Potasio
Soluciones ácidas	Compuestos acetilénicos; 2-butino-1,4-diol-1-hexino-3-ol; 4 etil-1-octino-3-ol

Tabla 2.3. Inhibición de la corrosión en soluciones ácidas

2.11.1.6 Desarrollos recientes

Los trabajos de investigación más recientes se orientan hacia el estudio de los mecanismos de acción de los inhibidores, principalmente en soluciones neutras. Para esto se están desarrollando nuevas técnicas experimentales como la de Gravimetría del Cuarzo, Elipsometría, Técnicas electroquímicas como Impedancia, Ruido, Impedancia Electrodinámica, Técnicas de análisis de superficies como Espectroscopia Raman, Infrarroja, EDAX, Auger, Rayos X, etc. La mayoría de estos métodos instrumentales se están utilizando para estudiar fenómenos de adsorción, interacción y reacción de los inhibidores para proteger superficies metálicas [44-46].

Regulaciones [40]

La descarga de los inhibidores de corrosión al medio ambiente cada vez preocupa más debido a la toxicidad, biodegradabilidad y bioacumulación. Un ejemplo digno de atención es el uso de inhibidores en el campo petrolífero los cuales se descargan al medio ambiente desde la plataforma de producción marina. Los inhibidores de corrosión en fase acuosa son descargados al océano, esto se ha convertido en un peligro a la vida marina.

La industria hace sus esfuerzos para que la descarga de los inhibidores de corrosión en el agua no tenga un fuerte impacto en el ambiente. Sin embargo muchos de los inhibidores usados convencionalmente y comercialmente pueden ser satisfactorios para mitigar la corrosión, sin embargo sus implicaciones ambientales no son del todo entendidas, ciertamente muchas de ellos son dañinos a la vida marina.

A pesar de la necesidad de regulaciones, una guía clara y universal en el uso y descarga de inhibidores de corrosión, aún no está disponible. Diferentes países han unido esfuerzos con relación a tener su propia legislación. Los problemas ambientales deben de ser la primordial preocupación debido a la importancia de la protección de la vida marina y la preservación del ecosistema. La Comunidad Europea delegó a Paris Commission (PARCOM) con la encomienda de preparar y proveer una guía ambiental. A PARCOM se le asignó la tarea de desarrollar un enfoque armonizado de las pruebas ambientales, consistentes en:

- 1) Pruebas ambientales estandarizadas.
- 2) Desarrollar un modelo para usar datos derivados de tales pruebas en el campo industrial.

Inhibidores ambientalmente aceptables

El medio ambiente requiere que los inhibidores de corrosión sean no tóxicos y ambientalmente aceptables. La química verde sirve como fuente de los inhibidores de corrosión verdes ambientalmente amigables. Compuestos orgánicos con grupos funcionales que contienen átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno son generalmente usados como inhibidores de corrosión. La mayoría de estos compuestos orgánicos no solo son caros si no también peligrosos al medio ambiente. Es por eso, que los esfuerzos se han dirigido hacia el desarrollo de un inhibidor de corrosión de bajo costo, efectivo y no tóxico. Los productos naturales y algunas otras fuentes de compuestos orgánicos son ricos elementos ambientalmente aceptables. Un ejemplo, es un sistema tal, como la inhibición de corrosión del acero al carbono mediante cafeína en presencia y ausencia de zinc (47). Los productos naturales son las principales fuentes de inhibidores verdes ambientalmente amigables tales como las ftalocianinas. El apéndice IV muestra algunos estudios de inhibidores ambientalmente aceptables.

El rol de los compuestos de tierras raras en reemplazo de los inhibidores con cromato

A pesar de su toxicidad, los cromatos son todavía usados en la manufactura y mantenimiento de la industria aeronautica. Algunas aplicaciones en el uso del cromato son como desoxidantes, recubrimientos de conversión, anodizantes, etc. Los problemas de salud asociados con el uso de cromato son tales como el cáncer respiratorio en las pinturas de avión y los incrementos de los costos asociados con la seguridad y disposición de los cromatos ha llevado a encontrar algunas otras alternativas de inhibidores como las sales de las tierras raras.

Hinton y sus trabajadores descubrieron las propiedades inhibitorias de los compuestos de tierras raras en un rango de metales [40]. Se ha documentado que las tierras raras actúan como inhibidores para metales ferrosos y como recubrimientos de conversión, desoxidantes e incorporados en pinturas para aleaciones de aluminio. Las sales de las tierras raras pueden ser usadas en lugar de los cromatos en formulaciones de inhibidores, soluciones desoxidantes, recubrimientos de conversión, pigmentos de pinturas [40].

2.11.1.7 Restricciones al empleo de los inhibidores

Solo se recurre a los inhibidores cuando resultan rentables, lo que limita, por lo general, su utilización a recintos gaseosos cerrados o a fluidos que se recirculan, pues, en atmosfera abierta, o en instalaciones por las que el fluido pasa solo una vez, suelen resultar costos prohibitivos. Debe garantizarse, además, que no existe incompatibilidad del inhibidor con el producto y que el empleo de aquel no introduce dificultades en el proceso técnico [41]. Una limitación común a la mayoría de los

inhibidores orgánicos es su escasa eficacia para combatir el ataque debido al oxígeno disuelto en las soluciones acuosas, a menos que contengan grupos pasivantes, como los nitritos o benzoatos. Otros efectos desfavorables de estos inhibidores tienen su origen en la naturaleza polar de los mismos. El requisito de que los inhibidores tengan grupos funcionales fuertemente polares, para asegurar su adsorción sobre las superficies a proteger, les confiere un cierto grado de actividad superficial, pudiendo comportarse, con frecuencia, como jabones o detergentes y generar espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento de suciedades u óxidos. Como consecuencia, para evitar estos problemas, es a menudo deseable complementar el inhibidor con agentes antiespumantes, antiemulgentes, dispersantes o germicidas, entre otros.

No obstante, en ciertos medios, como los baños de decapado, es frecuente que el inhibidor este compuesto por una sola sustancia, pero en otras, está constituido por mezclas complejas, a las que se llega solo por vía empírica, protegidos por patentes y que no revele su composición, aprovechándose de una complejidad más pretendida que real, fomentando la confusión para aprovecharse de la ignorancia. La concentración y tipo de inhibidor para un determinado sistema metal/medio se suele determinar por ensayos empíricos y esta información la ofrecen los fabricantes con el producto.

Al utilizar un inhibidor se pueden dar los siguientes eventos de naturaleza indeseable [41]:

- En ciertos casos, una sustancia puede inhibir el ataque de un metal y acelerar el de otro.

Por ejemplo, con algunas aminas que protegen eficazmente al acero y atacan severamente a las aleaciones de cobre.

- Otras veces en inhibidor puede producir, por reacción con el sistema, algún producto dañino.

Como ocurre en la reducción de los nitratos para formar amoníaco, que causa corrosión bajo tensiones en el cobre y los latones.

La única forma de evitar estos problemas es que se tenga un perfecto conocimiento de todos los componentes metálicos del sistema y de las características del inhibidor, es decir, que ninguno de ellos actúa como tal en todas las circunstancias (metal, medio y condiciones) en las que la corrosión pueda tener lugar.

Aparte de reducir la corrosión, en muchos casos es preciso controlar la proliferación de organismos vivos, que pueden impedir la fijación del inhibidor sobre la superficie metálica, dar lugar a fenómenos de aireación diferencial e incluso, obturar tubos y conducciones. Estos efectos obligan al uso frecuente de germicidas en muchos sistemas o se recurre a adiciones discontinuas de cloro,

clorofenatos, sales de amonio cuaternario, cloroaminas y acroleína. Sin embargo, el problema se agrava cuando algunos componentes como polifosfatos, sirven de nutrientes a los microorganismos que son capaces de reducir la eficacia del inhibidor.

Afortunadamente, los polifosfatos no afectan la susceptibilidad de los crecimientos biológicos al cloro y otros germicidas, es decir, se puede utilizar cloro para contrarrestar el crecimiento biológico sin que los polifosfatos intervengan en tal efecto de susceptibilidad.

Naturalmente, mas importantes aun son los posibles efectos sobre los organismos superiores, debiendo considerarse la toxicidad de los inhibidores en todos aquellos procesos en que exista riesgo de inhalación o ingestión. Cuidados externos requieren, bajo este aspecto de la toxicidad, las industrias transformadoras de alimentos y los sistemas de distribución de aguas potables, reduciéndose la elección a los polifosfatos y/o los silicatos en concentraciones de hasta 10 ppm, o a las mezclas cinc-polifosfatos, con niveles de $Zn^{++} \leq 5$ ppm [41].

Restricciones ecológicas

Las disposiciones recientes de carácter ecológico obligan a un tratamiento de las 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 cinc [41].

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 cinc 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 [26]:

- Los cromatos pueden eliminarse por reducción con sulfato ferroso, ácido sulfuroso o sus sales, seguida de la separación del hidróxido crómico resultantes, si bien cabe eliminarlos también por intercambio iónico.
- Los polifosfatos pasan fácilmente a fosfatos en las plantas de aguas residuales y estos se retienen con flóculos o lodos activados, por precipitación con cal, alumbre o sales de hierro, o por adsorción sobre alúmina activada. Estos métodos no han alcanzado aun el grado final de desarrollo y no se ha establecido el procedimiento óptimo.

- El Zn se adsorbe fácilmente con carbonato cálcico y limo, de forma que su eliminación no parece ofrecer dificultades.

A veces, con la pretensión 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 [41].

2.11.2 EXTRACTOS DE PLANTAS VEGETALES

La química orgánica constituye actualmente la fuente de la mayoría de los inhibidores empleados en la práctica. Casi todos ellos son compuestos de tipo natural o de síntesis y con, al menos, una función polar, con átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y, en algunos casos, selenio o fósforo. Numerosos compuestos orgánicos, como las aminas, forman una capa monomolecular por adsorción sobre la superficie metálica. Es el caso también de los compuestos disociados en solución, que se adsorben en forma iónica.

Un extracto natural es la sustancia que se obtiene de hojas, tallos, flores o semillas, según sea la parte que contiene el ingrediente activo que actúa contra el fin deseado. Para obtenerla, en algunos casos se macera (muele o machaca) la parte seleccionada, pero lo más común es la cocción o la infusión (como hacer un té), al que se agrega generalmente alcohol o algún otro disolvente más o menos polar según sea los componentes que deseamos extraer.

En el presente estudio, se utilizan extractos de plantas vegetales para encontrar propiedades anticorrosivas, estos extractos fueron seleccionados por sus propiedades y beneficios que propician a la investigación y experimentación, además de la abundancia en la zona y económicamente bajo, como es el caso de la *Larrea Tridentata* (La Gobernadora) y *Pachycormus discolor*, el “Árbol del Elefante”.

“La Gobernadora” es una planta silvestre que sobrevive en regiones desérticas, áridas y semiáridas. Resiste a altas temperaturas, y no necesita mucha agua para su cultivo. Numerosos estudios en el área de medicina y microbiología le han encontrado propiedades antioxidantes, nematocidas y fungicidas [48]. Mientras que el “Árbol del Elefante” se extiende territorialmente por el paralelo 28 hasta la Bahía de los Ángeles, siendo una planta originaria del estado de Baja California por lo que evaluar su poder de inhibición de la corrosión es un buen motivo para realizar este estudio.

Existen otros extractos que ya han sido estudiados, por ejemplo el árbol del limonero (*Citrus aurantiifolia*), cohahuilote, algas marinas y el tabaco. Además en otras instituciones y centros de

investigación, se están estudiando múltiples tipos de extractos vegetales, como por ejemplo, extractos de sábila, cascara de naranja, el cilantro, etc. Sin embargo, todos estos trabajos de estudio son parte de un gran tren de investigación científica en y para el beneficio de la sociedad, el cual tiene un fin tanto medioambiental como industrial, que es el de ofrecer información o banco de información acerca de las propiedades inhibitorias de corrosión que proporcionan algunas plantas vegetales, y de esta manera, contrarrestar el uso y manejo de inhibidores de corrosión con repercusiones ecológicas. Sin embargo, la búsqueda de nuevos productos inhibitorios con bajo impacto ambiental [43,49], sigue siendo una necesidad en el desarrollo de materiales con resistencia anticorrosiva en sistemas de alta agresividad dentro de un campo de investigación muy amplio y complejo.

2.11.2.1 LARREA TRIDENTATA

La *Larrea tridentata* (figura 2.29) es un arbusto perteneciente a la familia Zygophyllaceae, de porte erecto, ramificado desde la base, perennifolio, de 0.6 a 3 m de altura. Se distribuye abundantemente en el norte del país, de la Península de Baja California a Tamaulipas e Hidalgo en altitudes que van en el rango de 0 a 1800 m.s.n.m. Crece en los sitios más secos de México, en terrenos planos, laderas, lomeríos bajos y en planicies aluviales [50], cuya importancia crece al descubrir diferentes propiedades y aplicaciones en la industria de agroquímicos y farmacéutica.

Los nombres comunes conocidos en México son: Gobernadora (estados del Norte);

Descripción [51]

Forma. Arbusto muy ramificado, perennifolio, de 0.6 a 3 m de altura.

Copa / Hojas. Hojas formadas por 2 folíolos unidos entre sí en la base. Los folíolos oblicuamente ovados a lanceolados o falcados, divaricados, de 4 a 15 mm de largo por 3 a 8 mm de

Guamis, Hediondilla, Huamis, Háaxat , Háajat (I. seri, Son.), Jarilla (Rep. Mex.).



Fig 2.29 *Larrea tridentata*

ancho, enteros, coriáceos, resinosos, de olor penetrante, verde o verde amarillentos. La copa tiene un volumen promedio de 0.124 m³ x arbusto.

Tronco / Ramas. Arbusto erecto ramificado desde la base.

Flor(es). Flores solitarias de 2.5 cm de diámetro, sépalos elípticos de 6 mm de largo por 4 mm de ancho, pubescentes, caedizos; pétalos de color amarillo fuerte, oblongos a lanceolados, de 1 cm de largo por 3 a 5 mm de ancho, caedizos.

Fruto(s). Fruto subgloboso a obovoide, de 7 mm de largo, coriáceo, con pelos blancos, sedosos, que se vuelven café-rojizos con el tiempo, 5 mericarpios con una semilla cada uno.

Semilla(s). Semillas café a negras, algo curvadas, de 2 a 4 mm de largo. Con contornos triangulares, en forma de "boomerang". Embrión con los cotiledones paralelos al plano longitudinal.

Raíz. Sistema radical superficial, poco profundo y muy extenso. Llega a ocupar casi el total del espacio que hay entre un arbusto y otro.

Número cromosómico: 2n = 26, 52, 78. 2n (diploide) = 26 (en Chihuahua), 2n (tetraploide) = 52 (en Sonora), 2n (hexaploide) = 78 (Mojave).

Importancia ecológica

Especie Primaria. Es uno de los principales componentes de la vegetación árida y semiárida del país. Forma comunidades exclusivas y extensas.

Vegetación / Zona ecológica

Tipos de Vegetación:

- ✓ Bosque espinoso (perennifolio).
- ✓ Bosque tropical caducifolio.
- ✓ Matorral xerófilo (matorral subdesértico micrófilo, matorral inerme).

Vegetación asociada. Juniperus sp., Acacia sp., Yucca sp., Larrea sp., Pachycereus sp., Prosopis sp., Bursera microphylla, Agave sp., Carnegiea gigantea, Jatropha sp., Berberis sp., Parthenium sp., Cercidium floridum, Fouquieria splendens, Opuntia sp.

Zona(s) ecológica(s). Árida y semiárida.

Fenología

Follaje. Perennifolio.

Floración. Florece durante todo el año pero es más frecuente entre febrero y abril. Larrea es capaz de producir múltiples fases reproductivas durante una misma estación de crecimiento.

Fructificación. Fructifica de marzo a abril y noviembre a diciembre en Estados Unidos.

Polinización. No disponible.

Aspectos fisiológicos [51]

Adaptación. Excelente adaptabilidad. Planta muy vigorosa, adaptada para sobrevivir en el desierto. Tiene capacidad para un intercambio positivo de CO₂, puede mantener un balance neto positivo de CO₂ a lo largo del año, aún a temperaturas extremas (> 43 °C) y estrés de agua (< - 83 bares). Posee gran habilidad para mantener actividad fotosintética neta, aún a potenciales de presión de agua muy bajos. Su adaptación a tales ambientes (áridos y calientes) es debida a su alto nivel de tolerancia protoplásmica a la desecación y a las altas temperaturas.

Competencia. Es una planta prolífica y territorialista. Tiene un efecto neto en el desplazamiento de otras especies, impidiendo de esta manera la diversificación de la flora en el lugar donde se desarrolla. Bajo condiciones de humedad favorables y mediante mecanismos que se desconocen, inhibe el crecimiento de la vegetación que se desarrolla a su alrededor en la superficie. Posee un gran número de compuestos químicos en sus hojas, aparentemente como una estrategia anti-herbívoros. En sitios en donde el mezquite ha reemplazado a los pastos, la gobernadora puede reemplazar al mezquite al cabo de 70 a 80 años. Crecimiento. La máxima tasa de crecimiento se obtiene cuando el agua es más abundante. Una característica muy importante es que no tiene períodos de latencia en su crecimiento y por ello puede responder a los cambios ambientales. La energía producida por la fotosíntesis, cuando hay humedad disponible se dedica a las estructuras reproductivas. El crecimiento de las partes reproductivas (yemas florales, flores y frutos) se inicia si las condiciones de humedad son adecuadas. El crecimiento vegetativo se detiene o es más lento cuando el crecimiento reproductivo está en su máximo. Es muy sensible a la cantidad de humedad disponible para su crecimiento vegetativo y reproductivo.

Establecimiento. Las plántulas tienen una baja sobrevivencia. Al parecer los hongos desempeñan un papel muy importante en el establecimiento de plántulas debido a la formación de micorrizas. En condiciones naturales se calcula que de cada 100 mericarpios solo es posible esperar 20 plántulas a los 6 meses después de germinadas y en condiciones cercanas al óptimo.

Producción de hojas, frutos, madera y/o semillas. En cuanto a su productividad primaria se ha registrado un promedio que va de 2,100 a 4,100 Mcal/ha/año. La biomasa de hojas representa el 47 % del total de la biomasa nueva de los tallos producidos por un crecimiento apical. No presenta casi variaciones en su producción de biomasa año con año en una misma región.

Semilla

Almacenamiento / Conservación. Las semillas secas se pueden almacenar a temperatura ambiente por 2, 4 y en ocasiones hasta 7 años, declinando ligeramente su viabilidad.

Germinación. La germinación significativa ocurre al quinto día. La germinación en el laboratorio es alta y rápida mientras que en el invernadero es lenta y errática.

Porcentaje de germinación: 55 a 93 % en un rango de temperatura de 10 a 60 °C.

Número de semillas por kilogramo: 370,000.

Recolección / Extracción. Se colectan los frutos directamente de la planta y se fumigan para prevenir el ataque por insectos.

Tratamiento pregerminativo.

1. Escarificación mecánica (lija).
2. Remoción del pericarpio.

Tipo de semilla. Ortodoxa.

Experiencias con la planta

Plantación Comercial / Productiva / Experimental. Se han establecido policultivos comerciales en USA, para producir aceites, polifenoles solubles, hule, guta, forraje, fibra para papel, glucosa, xilosa, alcohol combustible, metano y suplementos alimenticios de alta proteína. Entre las especies que figuran en el policultivo están: Larrea tridentata y Parthenium argentatum.

Cultivo

Aspectos del cultivo. En forma natural crece en forma separada y con sus ramas abiertas, pero en cultivo su follaje es más denso y crece mejor si se riega ocasionalmente en el verano y se fertiliza en primavera. Soporta bien la poda de formación.

Propagación

Reproducción sexual:

1. Regeneración natural.
2. Semilla.

Efecto restaurador / Servicio al ambiente

Efecto(s) restaurador(es). Conservación del suelo / Control de la erosión.

Servicio(s). Se utiliza en la delimitación de linderos, como barrera o barda.

Tolerancias

Demandante de:

Suelos con buen drenaje. Las raíces requieren altas concentraciones de oxígeno para su desarrollo.

Resistente a:

- 2 Condiciones extremas de sequía, en donde otras especies no sobreviven.

3 Daño por insectos. Tiene pocos enemigos naturales y estos le causan poco daño.

Tolerante a:

1. Sequía. Logra captar buena cantidad de agua aún en pequeños eventos de precipitación, por lo que puede mantener una fotosíntesis neta en suelos secos.
2. Suelos arenosos.
3. Suelos calizos y bajos en fósforo.
4. Diferentes tipos de suelos, diferentes superficies geomorfológicas y diferentes regímenes de temperatura y precipitación.
5. Tierras degradadas del desierto.
6. Radiaciones termonucleares. Plantas cuyas partes aéreas murieron por detonaciones termonucleares, después retoñaron.

Desventajas:

Intolerante a:

1. Suelos compactados. El tiempo de vida de la especie está negativamente correlacionado con la perturbación y la compactación del suelo.
2. Suelos con alto contenido de fósforo.

Sensible / Susceptible a:

1. Suelos alcalinos. El crecimiento de las raíces decrece en suelos con pH por arriba de 8.

Desventaja. Tendencia a adquirir propagación malezoide invasora. Una vez que se establece es muy difícil reducir su densidad. No tiene fuertes enemigos naturales que la controlen.

Usos [51]:

Adhesivo [hoja]. Pegamento para triplay y cartón comprimido.

Comestible [fruto]. Los frutos son utilizados como sustitutos de las alcaparras. La Food and Drug Administration encontró que la sustancia usada como antioxidante para las grasas naturales, produce quistes en los niños, por lo que la excluyó de su lista.

Condimento (Especias) [flor]. El botón de la flor se emplea como condimento.

Forrajero [hoja]. Las hojas son importantes por su contenido de proteínas, lo que permite utilizarlas para consumo animal. Se requiere de la eliminación previa de las resinas para incrementar su digestibilidad y palatabilidad.

Industrializable [exudado (látex), exudado (resina)]. Para teñir cuero. Extracción de fenoles que sirven de base para fabricar pinturas, plásticos. La resina que se extrae de las hojas contiene ácido

nordihidroguayarético, que se utiliza como antioxidante en la industria alimenticia, en la elaboración de grasas (calzado), aceites, lubricantes, barnices como desincrustante de materias salinas en calderas, productos farmacéuticos, hule.

Insecticida / tóxica [exudado (resina), toda la planta]. Las resinas muestran actividad fungicida contra *Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Pythium* spp. y otros hongos fitopatógenos. Actividad insecticida contra: gorgojo pardo del frijol (*Acanthoscelides obtectus*, Coleoptera: Bruchidae); barrenador mayor de los granos (*Prostephanus truncatus*, Coleoptera: Bostrichidae).

Medicinal [hoja]. Esta planta recibe un amplio uso en el norte del país, en afecciones de las vías urinarias como los cálculos renales y para deshacerlos, se recomienda tomar como agua de uso la cocción de toda la planta o las ramas. Para otros malestares como dolor de riñón e inflamación de vejiga, se utilizan las ramas, raíz o corteza en cocimiento, ingeridas en ayunas. En problemas ginecológicos como esterilidad femenina se sugieren lavados vaginales con el cocimiento de las hojas; también se emplea la raíz, ramas o corteza para el postparto y para regularizar la menstruación. La misma infusión es usada en baños para hemorroides, fiebre, paludismo, granos, golpes, buena cicatrización y reumatismo. La infusión de las hojas se usa como remedio para reuma, cálculos de vesícula y renales, dermatitis, hepatitis y como antiséptico. Se le atribuyen propiedades y acciones contra malestares gástricos, enfermedades venéreas y tuberculosis. Se utiliza como tratamiento para micosis.

Posee actividad antiamebiana.

Saponífera [exudado (resina)]. Elaboración de jabones. Las resinas sirven para la elaboración de jabones y la fabricación de grasas para calzado.

De acuerdo con Jerzy Rzedowski la gobernadora (*Larrea tridentata*) es la planta mexicana *mejor adaptada a condiciones de aridez*, ya que puede vivir en las condiciones más extremas que se presentan en México, sin ser una planta suculenta, ni presentar espinas, ni tomento y además ser perennifolia. En inglés se le conoce como “Creosote Bush” por el característico olor que desprende después de la lluvia; en español por esta misma característica en algunos lugares recibe el nombre de “hediondilla”. Otro nombre en español “Gobernadora” responde a la característica que posee de ser una planta dominante en el desierto.

Parece ser un indicador natural de un amplio proceso de desertificación. La gobernadora fue un recurso comercial de la nordihidroguayarina (NDGA) por más de 20 años. Posteriormente se desarrolló un recurso sintético que reemplazó al natural.

Para fines de este estudio, la principal propiedad y característica más importante a evaluar es la propiedad antioxidante. Numerosos estudios han demostrado su actividad antifúngico, antiviral y efectos nematocidas [52-54]. Entre las propiedades medicinales propuestas la más prominente son sus efectos antioxidantes [55]. Por otra parte, los usos de esta planta son muy conocidos, por lo que esta planta tiene aplicaciones industriales. Es por ello que esta planta se elige ampliamente para la evaluación electroquímica de propiedades inhibitoras de corrosión.

2.11.2.2 PACHYCORMUS DISCOLOR

El nombre del género procede del griego pachys que significa grueso, y kormos, "tronco" o "cepa" en referencia al tronco grueso y succulento. El epíteto específico deriva del latín discolor-oris, que significa, discolore, de color diferente, en referencia a las hojas, de color verde oscuro por el haz y más pálidas y cenicientas por el envés.



Figura 2.30 *Pachycormus discolor*

Pachycormus discolor (figura 2.30) es una especie de árbol perteneciente a la familia Anacardiaceae, es conocido con el nombre común de de Torote o árbol del elefante. Es originaria del norte de México (Baja California). Mucho más abundante en los desiertos centrales pero también se le ve en la Sierra de la Giganta, al sur del Cerro Mechudo al norte de la Bahía La Paz, y en las islas de la Bahía Magdalena. En algunas cordilleras el árbol es dominante [56].

Descripción

Los árboles alcanzan un tamaño de 5 m de alto y de ancho, son ligeramente tolerantes a las heladas. Las plantas se desarrollan mejor a pleno sol. La corteza exterior exfoliante es de color blanco que revela una corteza interna azul-verde, fotosintética. Las hojas de color verde oscuro, pinnadas, pubescentes, de hojas caducas cuando hay sequía. Flores de color crema con centros rosados que aparecen en mayo, y pueden florecer en septiembre, en función de los niveles de humedad [57].

Hábitat

Originaria de México, habita en climas semicálidos, semisecos y secos entre los 10 y los 1500 metros, donde crece en zonas planas, asociada a vegetación perturbada de bosque tropical caducifolio xerófilo y bosque de encino.

Propiedades

Los antiguos habitantes indígenas de la región lo usaban en curación de heridas, mediante el empleo de la corteza, goma y las hojas lavándolas con el cocimiento de las ramas y goma, o con la decocción de las hojas, corteza y frutitos, luego de haber lavado muy bien la herida, se deja secar al aire.

Por crónicas españolas posteriores, los indígenas cocían las ramas y goma, como un remedio casero para el dolor de estómago y la constipación. Un té preparado con la cáscara, tomado caliente todas las noches, se recomienda contra el asma. Este té, preparado junto con la corteza de copal (*Pachycormus discolor*), canela y limón sirve para el dolor de pecho causado por enfriamiento; en este caso, el té se bebe caliente, tres veces al día y el paciente debe cuidarse de andar bien tapado, pues se considera que la calidad de esta planta es muy caliente.

Además, se hace referencia del empleo de la corteza, goma y hoja en dolores de cabeza, enfermedades venéreas y del pulmón, infecciones de la garganta y picaduras de mantarraya. También se reporta aplicación de la goma sobre granos, o el cocimiento de ramas y goma, para sanar las magulladuras.

Historia.

En el siglo XVI, Francisco Hernández la reporta como antidiarreico y para curar las enfermedades venéreas. Para el siglo XX, Maximino Martínez la señala contra enfermedades venéreas.

Farmacología.

Se describe actividad antibacteriana del extracto etanólico obtenido de las ramas de esta planta contra *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis* y actividad antifúngica contra *Candida albicans* [58].

2.12 LIMPIEZA Y DECAPADO ÁCIDO DE PIEZAS METÁLICAS

El presente trabajo evalúa inhibidores de corrosión para acero en medios ácidos. Con esto se pretende simular uno de los procesos que se llevan en la industria química para la limpieza de piezas de metal, como lo es el acero. En este apartado se describe la importancia de la limpieza y el decapado ácido, así como también se definen tratamientos posteriores al decapado ácido.

Para que un sistema de recubrimiento electroestático tenga éxito, es esencial una preparación adecuada de la superficie.

El rendimiento de cualquier recubrimiento de pintura depende directamente de la preparación correcta y cuidadosa de la superficie antes de su aplicación. Si la preparación de la superficie es incorrecta o incompleta, incluso el sistema de protección más caro y tecnológicamente más avanzado, fracasará.

Para poder conseguir un acabado lo más cercano posible a la perfección es menester tener un proceso productivo de calidad, por lo tanto, la preparación de superficies conlleva a diferentes métodos y procesos, a continuación se describirán cada uno de ellos:

El Descascarillado. Descascarillado es la eliminación de una gruesa capa de óxido visible en la superficie. Este proceso se hace rutinariamente en la planta siderúrgica antes de entregar el material al consumidor final. El descascarillado es un proceso que suele constar de dos fases, una para desprender mecánicamente la cascarilla de laminación, la segunda para retirar la cascarilla suelta de la superficie metálica.

El Decapado. El decapado consiste en bañar el elemento a ser decapado (retirado de óxido), en una solución decapante principalmente constituida por un ácido y agua, el tiempo del baño depende de factores como la concentración del ácido, el volumen de la pieza.

El Fosfatizado. Consiste en cubrir la superficie a ser pintada con una solución de fosfato, es un proceso que requiere una dosificación correcta, cuando la concentración es baja la pieza se oxidara rápidamente, y lo contrario el utilizar una solución altamente concentrada deriva en un gasto de recursos innecesario ya que el resultado final es el mismo.

El Pasivado. El pasivado se suele producir de modo espontáneo en las superficies de acero inoxidable, sin embargo con el tol es necesario favorecer el proceso con tratamientos de ácido oxidante. A diferencia del decapado, durante el pasivado mediante ácido no se elimina metal alguno de la superficie, en cambio la calidad y el espesor de la capa pasiva crecen rápidamente.

La Limpieza. No puede dependerse solamente de los tratamientos por ácido para la eliminación de aceites, grasas o contaminantes inorgánicos, puede ser necesaria la combinación de tratamientos de desengrasado, limpieza, decapado y pasivado para preparar adecuadamente las superficies de metal mecanizadas o manufacturadas para las condiciones de trabajo previstas. Si las piezas estuviesen sensiblemente cubiertas de grasa o aceite, entonces deberá realizarse una operación de limpieza antes del tratamiento por ácido.

2.12.1 DESENGRASADO

Normalmente es necesario realizar un tratamiento de desengrasado para eliminar los residuos de aceites y grasas de la superficie de la pieza. Para ello se introducen las piezas en baños desengrasantes que contienen agentes tensoactivos cuya eficacia depende de la concentración del desengrasante, la temperatura del baño y la duración del tratamiento.

Un buen desengrasado evita el arrastre de aceites y grasas a las fases de tratamientos posteriores, facilitando además la valorización, de los residuos y subproductos obtenidos.

La efectividad en la limpieza y el desengrasante de metales es vital para todas las industrias en las que el proceso de producción incluye la fabricación o el montaje de piezas metálicas principalmente las industrias de automoción, aviación, electrodomésticos y metalmecánica.

Durante los diversos pasos del proceso de producción, deben limpiarse el aceite, fluidos y grasas de las piezas metálicas, se pueden utilizar disolvente clorados para este proceso sin embargo, como alternativa segura, económica y ecológica se puede sustituir el uso de disolventes por el detergentes sin fosfato (detergente común y corriente), estas soluciones son disparadas en forma de spray sobre las piezas, recuperando y reutilizando el exceso. Los sistemas cerrados pueden recuperar y depurar las soluciones separando aceites y partículas para su reutilización de forma continua durante un tiempo, con sólo añadir algo de disolución fresca para reponer las pérdidas de evaporación y líquido residual.

El desengrase es de gran importancia antes de proceder al decapado, fosfatizado o pintado, ya que siempre puede quedar adherida una finísima película de grasa, lo que puede generar recubrimientos de poca adherencia e incluso podría llegar a impedir la formación de la película.

El estado y tamaño de las piezas es lo que determina el procedimiento a emplear como así también el tiempo de instalación a utilizar, por ejemplo para piezas que fueron recién mecanizadas, sin óxidos o cascarillas, y sólo ligeramente engrasadas, será suficiente con un desengrase ligero o un desengrase alcalino suave, en el caso contrario se hará necesario un desengrase enérgico alcalino o por emulsión.

2.12.1.1 Desengrase con solventes

Algunos solventes, como el solvente industrial, el tolueno, etc, han llegado a tener gran aceptación dado su sencillo manejo y el buen resultado que se obtiene, los disolventes clorados, (tricloroetileno, perclorotieleno) son también, especialmente efectivos para disolver grasas, aceites y ceras tienen características interesantes, como la posibilidad de dejar secar las piezas luego de tratadas, la capacidad de formar películas residuales, y además son fácilmente recuperables. En el mismo equipo desengrasante, pueden ser utilizados en ebullición, por inmersión en líquido o vapor. El tricloroetileno se descompone por acción de aluminio, por lo que se recomienda percloroetileno.

El desengrase con disolventes se puede realizar de tres maneras básicas:

✓ **Desengrase líquido en frío o en caliente.** Consiste en la inmersión de las piezas en el disolvente, en un recipiente adecuado. El disolvente debe ser utilizado un número limitado de veces, ya que la grasa y aceite que se desprenden de las piezas pueden llegar a esparcirse en las nuevas piezas a desengrasar, y anular el efecto del disolvente.

✓ **Desengrase por vapor de solventes.** Generalmente se emplean solventes clorados. El método que normalmente se utiliza consiste en exponer la pieza al vapor del solvente que se genera en una cuba, donde se calienta el líquido y se produce una nube, que al tocar la pieza fría se condensa y arrastra la grasa al fondo de la cuba, dejando la pieza totalmente desengrasada.

✓ **Desengrase por trapeo.** Es un método utilizado para desengrasar piezas de forma regular y en número no muy abundante, consiste en quitar de la pieza, con un trapo embebido en solvente los materiales que pudieran perjudicar la adherencia, el lienzo y el disolvente deben ser cambiados a menudo para evitar esparcir la contaminación. No puede considerarse como un método industrial recomendable.

Desengrase alcalino

De los procedimientos previos al fosfatizado, el desengrasado alcalino se considera el más utilizado, dado su buen resultado. Este tipo de desengrase se realiza en caliente, a temperaturas entre 60° C y 90° C y generalmente con agitación, para acelerar el proceso, el equipo necesario para este tipo de desengrase puede ser muy variado, desde una simple cuba de inmersión hasta una instalación automatizada.

Este proceso se efectúa en el primer tanque de la línea de limpieza del material, en el mismo se prepara agua con detergente común y estará dotado de un sistema de bombeo para recirculación del fluido, la vida útil del fluido dependerá de la cantidad de material que se procese y la frecuencia de utilización, y obviamente también de cuán sucio sea el material que pase por ahí, cuando el material es insertado en este tanque el sistema de bombeo tomará el líquido contenido en él, ya continuación lo expulsará a presión por la parte superior del tanque, logrando la recirculación del fluido desengrasante y que el material se libere de grasa completamente.

2.12.2 DECAPADO

El proceso de decapado tiene como objeto eliminar los óxidos metálicos, la cascarilla de fabricación, el óxido de recocido y el orín e las piezas para que se queden químicamente limpias

Los factores más importantes que influyen a la hora de mantener el baño de decapado son: la concentración de ácido, la temperatura del baño, y la duración del tratamiento.

La concentración del baño de decapado es de un 14-16% en peso en caso de utilizar ácido clorhídrico y de un 10-14% en peso para el ácido sulfúrico, siendo la temperatura de trabajo de 60-80°C.

Como consecuencia se utiliza la inspección visual como método más adecuado para controlar el estado de decapado de los materiales.

En las cubas de decapado, se van introduciendo utillajes y demás materiales en función de la concentración de ácido existente en cada cuba. En caso de que el decapado del material no sea correcto, se volverá a sumergir el material en la cuba hasta que se encuentre limpio.

El pre-tratamiento de una superficie se puede definir como una preparación para dejarla en condiciones de recibir una capa de pintura (acabado orgánico) que la proteja y la embellezca.

La superficie a cubrir debe estar libre de elementos extraños (grasas, polvo, humedad, pintura anterior, óxido, ceras, etc.) y para lograrlo es necesario proceder a un pre-tratamiento, indicado para cada caso.

Las piezas a pintar habitualmente presentan huellas de mecanizado, es decir de haber sufrido una transformación exterior por medios mecánicos (laminado, estampado, cepillado, torneado, etc.) y es muy probable que las partes sometidas a estos procesos presente una capa de aceite o grasa. Los otros sectores de las piezas no tocados en la elaboración suelen presentarse recubiertos de una película de óxido natural o de cascarilla.

Para lograr que el ácido ataque únicamente el óxido y no al metal en sí, se emplean inhibidores que atacan al óxido sin afectar a la velocidad de decapado. Los inhibidores, aumentan la vida del baño y limitan las emisiones de vapores ácidos a la atmósfera ya que están formados por compuestos que evitan estas emisiones. Son un factor importante en el acabado del material ya que permiten obtener una superficie más lisa.

Existen varias formas de realizar el decapado de piezas metálicas así como diferentes productos destinados a este fin en los apartados subsiguientes se podrá apreciar algunos de ellos.

2.12.2.1 Métodos de decapado

Si las piezas a pre-tratar estuvieran cubiertas de óxido o cascarilla se pueden emplear sistemas mecánicos o químicos, siendo comúnmente utilizados el ácido (químico) o el arenado (mecánico).

El decapado mecánico está basado en proyectar energicamente contra las piezas a limpiar partículas similares en tamaño en una acción constante que determina la remoción de óxidos o cascarillas. Con máquinas a base de aire comprimido se pueden proyectar partículas de sílice, corindón o granallas férreas.

Dado su bajo costo el decapado con ácidos es el más utilizado en la industria, siendo los más comunes los ácidos sulfúricos, clorhídricos, y fosfóricos. Los principales métodos, empleados por los especialistas, en el decapado de elementos enteros o grandes superficies son: El decapado por inmersión en tanque y el decapado por aspersión.

✓ Decapado por inmersión en tanque

La inmersión en tanque normalmente conlleva el decapado en las instalaciones del fabricante. Figura 2.31. El decapado por aspersión puede realizarse en cualquier parte, pero debe ser ejecutado por especialistas con los procedimientos y equipos adecuados de seguridad y eliminación de ácido.

La inmersión en tanque tiene la ventaja de tratar todas las superficies del elemento para lograr una óptima resistencia a la corrosión y un acabado uniforme, es también la mejor opción en aspectos de salud y seguridad puesto que siempre se realiza en el lugar de fabricación. El decapado llevado a cabo en las instalaciones de un fabricante o minorista de productos metálicos, donde el proceso puede ser minuciosamente controlado, minimiza además el impacto medioambiental del proceso.

Es importante que todos los rastros de productos, residuos y desechos de decapado se eliminen completamente de la superficie de las piezas de metal, para conseguir completamente resistente a la corrosión y sin manchas de óxido.



Figura 2.31 Decapado por inmersión en tanque

✓ **Decapado por aspersión**

El decapado por aspersión (figura 2.32) puede aplicarse en el sitio donde finalmente serán instaladas las piezas y no requiere conocimientos especializados para su ejecución efectiva y segura. Es importante disponer de una experiencia y supervisión adecuadas para minimizar los riesgos a la salud, seguridad y medio ambiente al tiempo que se obtiene una superficie correctamente decapada.

Puede producirse corrosión en las zonas tratadas si los tiempos de contacto con el ácido y los procedimientos de aclarado final no fuesen controlados adecuadamente conforme a las instrucciones del proveedor. Los tiempos de contacto para los diferentes metales pueden variar. Es importante que los operarios sean conscientes del tipo particular de metal que se está decapando y los riesgos de los productos empleados, de forma que se obtengan resultados seguros y satisfactorios.



Figura 2.32 Decapado por aspersión.

El decapado por aspersión se aplicaría cuando tenemos piezas sumamente grandes como para poder ser desarmadas para decaparlas por inmersión en un tanque.

✓ **Decapado con disoluciones de ácido sulfúrico**

Utilizado fundamentalmente para hierro y acero no inoxidable y en menor grado para el aluminio. El ácido sulfúrico H_2SO_4 , a temperatura ambiente es un líquido corrosivo, es más pesado que el agua e incoloro (a temperatura y presión ambiente). El óleum tiene un olor picante y penetrante. Sus nombres químicos son ácido sulfúrico y ácido sulfúrico fumante, también es llamado aceite de vitriolo, ácido de baterías y ácido de fertilizantes.

Utilizado fundamentalmente para hierro y acero no inoxidable y en menor grado para el aluminio.

Comúnmente se utiliza una solución de ácido sulfúrico en concentraciones que varían entre un 5 y 25%, y temperaturas que oscilan entre los $50^\circ C$ y los $70^\circ C$, el tiempo del tratamiento está regulado por distintos factores siendo los más importantes: la composición del metal a decapar, la proporción del ácido y la temperatura del baño, aumentando la velocidad de ataque con la concentración.

Ventajas:

- Bajo coste del líquido decapante.
- Menos desprendimiento de vapores que con otros ácidos.
- No es necesario manejar grandes volúmenes de ácidos.

○ Desventajas:

- La producción de superficies oscuras sobre el acero de alto contenido en carbono.
- El gran efecto inhibitorio sobre el ácido de las sales del hierro en el baño.
- El alto coste energético, ya que se necesita operar a altas temperaturas.

✓ **Decapado con disoluciones de ácido clorhídrico**

Utilizado fundamentalmente para decapado de hierro y acero inoxidable. El ácido clorhídrico es un líquido transparente y tóxico. Es altamente corrosivo, lo que significa que inmediatamente ocasiona daño severo, como quemaduras, al contacto interviene en el decapado de los metales férreos con gran efectividad en razón de obtener velocidades de reacción relativamente altas, se aplica en frío y a elevada concentración; no se recomienda su uso en caliente ya que a más de 40° C se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso que además de ser tóxico, es corrosivo.

Las disoluciones del ácido clorhídrico se utilizan en todos los caso en que el sulfúrico es poco efectivo, como es el caso de la formación de óxidos en atmósferas corrosivas si han sufrido algún tipo de deshidratación previa al decapado o cuando se desarrollan productos de corrosión sobre superficies recubiertas con aceites o grasas anticorrosivas de protección temporal con una larga exposición a la intemperie.

Ventajas:

- Proporciona superficies brillantes y lisas.
- Existe menor posibilidad de corrosión localizada (picado) con otros ácidos.
- Las sales del cloruro ferroso no actúan como inhibidoras del proceso hasta concentraciones hasta el 13%.
- Fáciles lavados debido a la alta solubilidad de los cloruros.
- Las capas galvanizadas se adhieren mejor al metal, con mayor facilidad y son más uniformes.
- Menos coste energético debido a que las temperaturas son más bajas.

○ Desventajas:

- Al costo de la disolución.
- Necesidad de control de vapores.
- Volatilidad

✓ **Decapado con disoluciones de ácido fosfórico**

Se utiliza para hierro y acero y da lugar a excelentes superficies pasivadas protegidas y aptas para recubrimientos como pinturas. Este tipo de disolución se utiliza para el tratamiento de piezas moderadamente oxidadas, sin cascarilla su efectividad antes del fosfatizado es notable. Puede emplearse el ácido a una concentración entre el 5% y el 20% y a una temperatura entre 50° C y 60° C. Lo más apreciable es que el lavado posterior no tiene que ser tan meticuloso como con los otros ácidos. Posee una ventaja adicional, pues siendo que el ácido tiene propiedades inhibitorias de la corrosión, cuando se usa en proporciones debajo del 2% que da sobre la superficie una película de fosfato que la

protege y establece una excelente base para las pinturas. Esta cualidad mejora notablemente pasivando las piezas con una solución de ácido crómico al 0.5%.

Se trata de un ácido relativamente débil, si se compara con el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, pero tiene la ventaja de no dejar residuos potencialmente peligrosos sobre el metal, ya que en los huecos y poros se suele depositar una capa de fosfatos de hierro complejos que no tienen influencia sobre la película de recubrimientos debido a su gran estabilidad.

De los tres ácidos considerados, es el que tiene menor tendencia a producir corrosión localizada.

2.12.3 ENJUAGUES

Una de las operaciones más críticas en el proceso de metal-formado es la preparación de la pieza metálica formada para una operación final. Si la placa es formada, pintada, cromada o recubierta electrostáticamente, la calidad del acabado final depende del esfuerzo expandido para alcanzar una limpieza apropiada que es compatible con los procesos finales.

La importancia de un enjuague abundante después del desengrase y el decapado no debe ser subestimada. El enjuague es un proceso de dilución y su función es remover el material soluble en agua de la superficie de la pieza después de la limpieza. La mayoría de las estaciones de enjuague incluyen algún tipo de inhibidor de la oxidación para proteger la pieza metálica entre operaciones.

Cualquier adherencia de residuo tendrá un efecto negativo en operaciones siguientes. Todos los factores participantes deben ser balanceados para optimizar la calidad del recubrimiento de la pieza terminada, estos factores incluyen las características mecánicas del sistema de limpieza, el tipo y composición del limpiador, sus parámetros de operación, etc.

Los limpiadores alcalinos son formulados inicialmente para ser compatibles con todos los tipos de aceites y lubricantes sintéticos y semisintéticos solubles en agua. Un metal puede utilizar un lubricante disponible en el mercado los problemas de recubrimiento y pintado, sin embargo, pueden ser evitados si se siguen correctamente los principios básicos de limpieza.

En el tanque de enjuague al igual que en tanque de desengrasado se tiene también un sistema de recirculación de agua a base de una bomba centrífuga, esto logra dos propósitos uno es oxigenar el agua en reposo para que esta no pueda tomar malos olores o convertirse en un foco infeccioso, y el segundo es el de agitar, golpear las piezas que se encuentran en la jaula, con un chorro de agua a

presión para que sea removido cualquier resto de compuestos que pudieron quedar adheridos de los procesos anteriores.

Ciertamente este tanque es el que necesite mayor reposición de contenido, o que esta se haga con más frecuencia debido a las pérdidas por evaporación o condensación, además por este es contaminado más rápidamente por agentes externos provenientes de los dos primeros tanques y para lograr un buen enjuague se necesita agua lo más limpia posible.

En la figura 2.33 se muestran los diferentes procesos que posee una planta dedicada a limpieza de partes metálicas.



Figura 2.33 Procesos que posee una planta dedicada a limpieza o decapado de partes metálicas.

Se dispone de la estructura, el teclé eléctrico con movimiento horizontal y vertical, la jaula contenedora de material, tres cubas en ellas se efectúan los procesos en este orden:

- ✓ Desengrase
- ✓ Decapado
- ✓ Enjuague

Cada cuba puede contener 2.7 m³ de líquido sin embargo ninguna es llenada más allá de un 60% para evitar derramamiento.

2.13 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA SEPARACIÓN FITOQUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES

El primer paso para realizar una investigación fitoquímica, es la selección, recolección e identificación del material de plantas, de los cuales discutiremos en el siguiente apartado [59]

2.13.1 SELECCIÓN, IDENTIFICACIÓN TAXONÓMICA Y RECOLECCIÓN DE PLANTAS.

Consideraciones para la selección.

La selección de plantas para investigaciones fitoquímicas que involucren programas sistemáticos para el descubrimiento de nuevos posibles inhibidores de corrosión es:

- a) Selección aleatoria
- b) Referencia bibliográfica
- c) Intereses geográficos
- d) Antecedentes de la estructura química de sustancias asociadas con especies específicas.

Sin embargo, la selección de plantas debe de realizarse siguiendo minuciosamente una búsqueda bibliográfica en todos los aspectos de interés.

La búsqueda de compuestos químicos puede ser evaluada siguiendo simplemente referencias de plantas de previo uso en la industria.

Por otro lado, aunque ya exista información de nuevas estructuras en las plantas de interés, los nuevos estudios de actividad biológica e inhibitoria de la corrosión realizados en estas plantas, serán determinantes para seguir estudiando estas especies conocidas.

2.13.1.1 Consideraciones en la recolección.

Las plantas deben de ser saludables, ya que infecciones microbianas y otras, pueden transformar los metabolitos de la planta, (ejemplo la formación de fitoalexinas).

Variaciones en la altitud del sitio de recolección, la edad de la planta, el clima y tipo de suelo, pueden influir en el tipo de biosíntesis y en la concentración de metabolitos secundarios.

Diferentes partes de la planta se conocen por producir o acumular diferentes metabolitos; por ejemplo: los flavonoides pueden encontrarse en flores y hojas de especies particulares; los alcaloides de tropano se generan en raíces y las lactonas sesquiterpénicas y los aceites esenciales pueden encontrarse en los pelos glandulares. El hecho de que los diferentes perfiles de metabolitos secundarios puedan variar cualitativamente y cuantitativamente en las diferentes estructuras de la planta, debe de considerarse de acuerdo al estudio que se pretenda realizar.

2.13.2 SECADO Y TRITURACIÓN DEL MATERIAL.

En la mayoría de los casos, el material de la planta debe ser secado

1. Temperatura ambiente o en horno a no más de 30° C.
2. Evitar la exposición directa del sol.
3. Evitar corrientes de aire o altas temperaturas por varios días en el material fresco compactado.
4. Lugar ventilado
5. Distribución del material en forma homogénea
6. Cuando se estudian aceites esenciales, se debe de procesar el material fresco.

Siempre se recomienda hacer un cromatograma comparativo por CCF entre el extracto de la planta fresca y seco. Para comprobar cambios drásticos en la composición de metabolitos.

En la molienda o trituración del material se pretende una máxima interacción entre el solvente y la estructura celular de los tejidos de la planta, para poder disolver los metabolitos secundarios incrementando el rendimiento de extracción.

Se utilizan métodos mecánicos con molinos, sierras, y otras, aunque en ocasiones se somete el material a enfriamiento con nitrógeno líquido y después triturado en un mortero.

2.13.3 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 libros publicaciones, revistas y otros medios para conocer las formas de obtención y aislamiento de metabolitos.

2.13.3.1 Solventes de extracción.

Requisitos del solvente ideal.

- Disolver a los metabolitos secundarios
- Fácil de remover
- Inerte
- No tóxico
- Poco flamable

Impurezas en disolventes.

Si los solventes son de baja calidad deberían de ser destilados, ya que frecuentemente se encuentran impurezas de tipo dialquil ftalatos, tri-n-butil acetil citratos y tri-butil fosfatos. Se localizan en la zona plástica de los contenedores.

Finalmente para aislar cualquier metabolito secundario es importante conocer su solubilidad, reactividad y estabilidad para seleccionar apropiadamente el disolvente que debe de ser de alta calidad en pureza.

El residuo obtenido (extracto seco) se pesa para poder procesarlo fotoquímica o biológicamente.

2.13.3.2 Procesos de extracción

Entre los procesos extractivos de los diferentes fitoquímicos, aceites esenciales, etc. 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.

➤ EFS, 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.

El CO₂ es lo que se denomina un 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 es generalmente largo. De hecho, en algunos casos 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.

➤ **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, además de obtenerse «prácticamente todos» los compuestos presentes en la matriz herbácea: volátiles, grasas, ceras, pigmentos, etc.

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, etc.

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 aceites, no inflamable y barato.

Este disolvente ideal no existe, y los más empleados son el éter de 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, que es soluble en agua.

La extracción puede ser sólido – líquido o líquido – líquido en función del estado de la muestra.

➤ **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, que han de ser muy insolubles en ese 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.

➤ **Extracción líquido - líquido.**

Consiste en extraer los analitos de una muestra líquida mediante un disolvente inmisible en ella, como puede ser una fase acuosa con un disolvente orgánico no miscible.

El pH es fundamental para conseguir buen rendimiento.

➤ **Extracción por centrifugación**

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

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.

✓ **Extracción en fase sólida**

Se emplean columnas o cartuchos capaces de retener el analito, que se extrae posteriormente con un pequeño volumen de disolvente.

2.13.3.3 Obtención del extracto por concentración

Después de la extracción, el disolvente es eliminado con un rotaevaporador a una temperatura promedio de 30-40°C, ya que los compuestos termolábiles pueden descomponerse por altas temperaturas.

2.13.4 ENSAYOS MORFOLÓGICOS, ANATÓMICOS Y ORGANOLÉPTICOS.

Estos ensayos sirven para confirmar la identidad de la planta o droga, da una idea de su conservación, y detecta posibles adulteraciones o falsificaciones [60].

2.13.4.1 Análisis organoléptico

Los caracteres organolépticos incluyen olor, color, sabor y textura.

Olor. Aromático, aliáceo, alcanforado, nauseabundo, desagradable, a especia, etc. Muchas plantas y drogas poseen olores característicos como la menta, anís, canela...

Color. Uniforme o no. Cuando la droga viene en polvo, el color por ejemplo puede dar una idea de la parte de la planta de que se trate, por ejemplo, el color verde indica que el polvo procede de hojas o partes aéreas, el marrón de cortezas, tallos y raíces, y el blanco de féculas y gomas.

Sabor. Dulce, amargo, astringente, ácido, salino, punzante, nauseabundo, aromático.

La observación minuciosa de las características morfológicas propias de cada órgano permitirá una correcta identificación de la mayoría de las plantas.

Las características macroscópicas se pueden observar a simple vista o con la lupa. Se observan caracteres como forma, dimensiones, pilosidad, nerviación, superficie, fractura, sección, grosor y dureza de la planta entera o partes de la planta.

Las características microscópicas y cortes histológicos son importantes. Observan al microscopio elementos celulares como pelos, vasos, esclereidas, estomas, y acelulares, como cristales y granos de almidón. Con ellos se puede confirmar la identidad de las drogas cuando los análisis macroscópicos han sido insuficientes. También son necesarios para descartar la presencia de adulteraciones.

Cortes histológicos. No se puede aplicar siempre, solo en droga entera o fragmentos, pero no en droga pulverizada. Se pueden observar contenidos celulares, estructuras.

Drogas pulverizadas. Las características organolépticas y macroscópicas son insuficientes para su identificación, por lo que se hace necesario el estudio microscópico. Se observan los contenidos celulares (granos de fécula y aleurona, cristales, grasas y esencias), los elementos celulares (vasos, traqueidas, células epidérmicas, estomas, parénquima, colénquima, súber, esclerénquima, células pétreas, fibras y pelos o tricomas) [61].

2.13.5 ENSAYOS FÍSICO – QUÍMICOS CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS

Se denominan así a los ensayos que se realizan sobre la droga entera, pulverizada o extractos de la planta. Son ensayos cualitativos o cuantitativos que permiten conocer la composición de la droga o planta, caracterizar principios activos y reconocer falsificaciones.

Se realizan con una finalidad cualitativa (identificar sustancias), cuantitativa (determinar su concentración) o ambas.

Los ensayos cuantitativos son los siguientes:

- Humedad

- Cenizas
- Residuo seco
- Materia extraíble
- Parámetros físicos (densidad, poder rotatorio, índice de refracción)
- Índices químicos (acidez, saponificación, sobre todo para aceites esenciales)
- Índices de hinchamiento (para mucílagos)
- Índices de espuma (para saponinas)
- Contaminantes. Metales pesados, plaguicidas, aflatoxinas.

Los ensayos cualitativos son los siguientes

- Reacciones de identificación. Coloreadas, de precipitación, fluorescencia, microsublimación, etc, que permiten detectar determinados constituyentes característicos de una planta (flavonoides, alcaloides, etc.).
- Métodos cromatográficos. Permiten separar los diferentes componentes de un extracto, esencia, etc.
- Métodos espectroscópicos. Permiten la identificación de sustancias.

2.13.5.1 Ensayos cuantitativos.

Humedad. Se entiende por humedad el agua libre que contiene el material vegetal. Para una buena conservación ha de ser inferior al 10%, para evitar los procesos enzimáticos, y para expresar la valoración de los principios activos referidos a materia seca. Existen varios métodos para la determinación de la humedad.

Método gravimétrico. Se pesa una cantidad exacta de droga seca, pulverizada o troceada y se pone en estufa a unos 110 °C, pesándola cada media hora hasta peso constante. La diferencia entre el peso inicial y final es el contenido en agua o humedad aparente. Pueden perderse sustancias volátiles, por lo que en ocasiones este método no puede utilizarse.

Método volumétrico. Se determina el contenido en agua por arrastre azeotrópico. Una cantidad exacta de materia vegetal se coloca en un matraz con benceno, tolueno o xileno, y se lleva a destilación en circuito cerrado. El vapor de agua condensa y al ser inmiscible forma una fase separada y visible, de la cual se determina el volumen.

Método Karl-Fisher. Muy útil en muestras con bajo contenido en humedad, se basa en la reacción cuantitativa del agua con dióxido de azufre y yodo en medio anhidro y presencia de una base.

El yodo y anhídrido sulforoso en presencia de agua reaccionan, formando sulfúrico y ácido yodhídrico. Para desplazar el equilibrio se emplea una base como la piridina.

Determinación de cenizas. Representan el contenido en sales minerales o en materia inorgánica de la droga. En condiciones rigurosas, es constante y nos permite descubrir falsificaciones por otras drogas, tierras u otros minerales.

Las cenizas dan una idea del contenido en materia mineral de la planta, que suele ser alrededor del 5%.

Su determinación es importante porque la materia mineral puede ser responsable de alguna acción farmacológica (por ejemplo, las sales de potasio son responsables de la acción diurética del equiseto, diente de león y ortosifon).

También si su contenido es elevado, puede ser indicador de contaminación por adición de materia mineral o tierra, especialmente en raíces.

Cenizas totales. Se basa en calcinar hasta que quedan blancas. El residuo que queda corresponde a las cenizas derivadas del tejido vegetal (cenizas fisiológicas) y a las de la materia extraña (cenizas no fisiológicas).

Cenizas sulfúricas. Se añade H_2SO_4 antes de calcinar, obteniendo los sulfatos de los cationes. Son mucho más estables que las totales.

Cenizas insolubles en HCl. Es el residuo que queda tras extraer las totales o las sulfúricas con HCl. La sílice es insoluble en HCl, por lo que indican presencia de arena o tierra.

Nutrientes. Los nutrientes se analizan a partir de las cenizas totales de 1 g de muestra calcinada a 400°C durante 24 horas y disueltas en ácido clorhídrico (1:1). La determinación analítica de metales y elementos tales como Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn y Mn se analizan por espectrofotometría de absorción atómica de llama.

Residuo seco. Consiste en desecar en la estufa, a 100 °C, un determinado peso de extracto durante un tiempo determinado. Se expresa en % (m/m) respecto a extracto inicial.

Materia extraíble con disolventes. Cuando no existen métodos adecuados para valorar los principios activos de una droga mediante métodos físico – químicos, se determina la cantidad de materia extraíble con agua, alcohol, éter o disolventes orgánicos.

Residuos de productos fitosanitarios. Se determinan por CCF, CGL ó HPLC (más adelante).

Contaminación microbiológica. Por lo general, la planta se contamina en el momento de la recolección, disminuyendo la tasa en el proceso de secado. Sin embargo, los procesos de manipulación

de la planta (trituración, embalaje, almacenamiento, etc.) pueden aportar una contaminación suplementaria. Salvo excepciones, se permiten un máximo de 10^6 bacterias y 10^5 levaduras por gramo.

Contaminación radiactiva. La normativa europea permite unos niveles máximos de 600 beq/kg, pero se refiere a productos alimentarios, no específicamente a plantas medicinales.

2.13.5.2 Los ensayos cualitativos.

Los ensayos cualitativos determinan que metabolitos están presentes en el extracto vegetal, ya sea por reacciones simples o por equipos más complejos, a continuación se describen varios tipos de métodos que se realizan en diversas áreas de aplicación tanto en la industria y la investigación.

✓ Reacciones de coloración o precipitación.

Son reacciones simples específicas para un principio activo o componente característico de una droga, que actúa como identificador de la misma. Sirven para alcaloides, heterósidos, saponinas, flavonoides, taninos, etc.

Estos ensayos no siempre son aplicables, por las interferencias que pueden presentar otras sustancias presentes en la droga, pero son muy útiles debido a su sencillez y rapidez.

En general se llevan a cabo directamente sobre un extracto de la planta que suele ser el extracto alcohólico.

Por ejemplo, la aparición de un color rojo cuando se trata la cáscara sagrada (*Rhamnus purshiana*) con solución amoniacal, es debida a su contenido en antraquinonas, siendo esta coloración indicativa de su identidad (si no aparece, no es).

Del mismo modo, la visnaga (*Amni visnaga*) da una coloración púrpura cuando se adiciona KOH al residuo de la evaporación de su extracto alcohólico, debido a las furocromonas que contiene.

Por último, cabe señalar la reacción de Liebermann, que es específica de esteroides, dando una coloración azul – verdosa.

✓ Análisis Cromatográfico.

Las técnicas cromatográficas se basan en la separación de las sustancias presentes en una mezcla compleja al poner ésta en contacto con una fase móvil (líquido o gas) y otra estacionaria (sólida o líquida) que permanece fija. Las sustancias van a migrar a través de la fase estacionaria arrastradas por la fase móvil, a distinta velocidad según su afinidad o solubilidad en una u otra fase. Las sustancias más afines por la fase estacionaria migrarán más despacio, y las más afines por la fase móvil, más deprisa. Ajustando los parámetros cromatográficos, conseguiremos separar todos los componentes.

Los tres tipos más comunes son la cromatografía en capa fina (CCF), cromatografía de gases (CGL) y la de líquidos (HPLC).

- Cromatografía en Capa Fina (CCF). Se emplea en controles de todo tipo de productos naturales, habiéndose establecido como método analítico muy importante en las farmacopeas modernas. Permite identificar de forma rápida y bajo coste los componentes presentes en un determinado material vegetal. También se puede emplear como método semicuantitativo.
- Cromatografía en Columna. Es una técnica de purificación, puesto que permite aislar los compuestos deseados de una mezcla.

La cromatografía en columna utiliza una columna de vidrio vertical que se llena con un soporte sólido adsorbente (fase estacionaria: los más utilizados son gel de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3)). La muestra que se quiere separar se deposita en la parte superior de este soporte. El resto de la columna se llena con el eluyente (disolvente que constituye la fase móvil) que, por efecto de la gravedad, hace mover la muestra a través de la columna. Se establece un equilibrio entre el soluto adsorbido en la fase estacionaria y el disolvente eluyente que fluye por la columna. Debido a que cada uno de los componentes de una mezcla establecerá interacciones diferentes con la fase estacionaria y la móvil, serán transportados a diferentes velocidades y se conseguirá su separación. Así, de manera similar a otros tipos de cromatografía, las diferencias en las velocidades de desplazamiento a través del medio sólido se corresponden con diferencias en los tiempos de elución por la parte inferior de la columna para cada uno de los componentes de la muestra original, que se recogerán en fracciones diferentes.

La polaridad del eluyente afecta las velocidades relativas con las que los diferentes componentes de la mezcla se mueven en la columna. Los disolventes polares compiten más eficientemente con las moléculas polares de una mezcla por los lugares polares del adsorbente. Por lo tanto, un disolvente polar desplazará las moléculas, incluyendo las más polares, rápidamente a través de la columna. Si el disolvente es muy polar la elución será muy rápida y generalmente habrá poca separación de los componentes de la mezcla. Si por el contrario el disolvente es muy apolar, no eluirán los compuestos de la columna. Por lo tanto, la elección del eluyente es crucial para el éxito de la cromatografía en columna. A menudo se utiliza un gradiente creciente de polaridad para la elución. La CCF se utiliza para determinar y elegir el sistema solvente adecuado para cada separación.

En 1978 se introdujo una versión modificada denominada *cromatografía en columna rápida*. La diferencia con la cromatografía en columna tradicional es que en la técnica rápida el disolvente se hace atravesar la fase estacionaria aplicando una presión positiva. Esto hace que las separaciones mejoren en resolución y se pueda disminuir el tiempo de elución, por lo cual constituye un método de elección.

Análisis de los eluatos de la columna

Si los compuestos separados en una cromatografía en columna son coloreados, el progreso de la separación se puede monitorizar visualmente. No obstante, a menudo los compuestos que deben ser aislados suelen ser incoloros. En este caso, se recogen secuencialmente pequeñas fracciones de eluatos en tubos rotulados y la composición de cada fracción se analiza por cromatografía en capa fina. Una vez identificadas las diferentes fracciones que contienen el mismo producto, se reúnen, se elimina el disolvente y se analiza la identidad de los componentes por métodos espectroscópicos.

- Cromatografía de Gases (CGL). La cromatografía de gases o cromatografía gas – líquido (CGL) se emplea para sustancias volátiles o volatilizables, como son los aceites esenciales. Se emplea como fase móvil un gas, y como fase estacionaria un líquido contenido en una columna capilar, de diámetro muy pequeño y varios metros de longitud, que va enrollada en el interior del cromatógrafo. Se trabaja a alta temperatura, para que los componentes de la mezcla se mantengan volatilizados.

Es la técnica más selectiva y la recomendada por la Farmacopea Europea como el método estándar para el análisis los mismos. Permite separar e identificar aceites esenciales, alcanfor, ácidos vegetales, algunos alcaloides como los del opio y tabaco, resinas de cannabis, y compuestos esteroideos como sapogeninas y heterósidos cardiotónicos.

Es un método a la vez cuantitativo y cualitativo. Esta técnica, acoplada con Espectrometría de Masas (GC-MS), permite obtener el espectro de masas de cada componente, con el cual se obtiene el peso molecular e información estructural. Existen bases de datos con los espectros de masas de muchos componentes.

Recientemente se han desarrollado columnas cromatográficas quirales para la separación de componentes ópticamente activos.

- Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). HPLC son las siglas en inglés de High Pressure Liquid Chromatography. Esta técnica permite separar e identificar moléculas de estructura química muy similar, incluso isómeros. Se aplica a compuestos no volátiles, como heterósidos, alcaloides, lípidos, esteroides, glúcidos, flavonoides, y a sustancias termolábiles, como las proteínas y vitaminas.

Tanto la fase móvil como la estacionaria son líquidas, de distinta polaridad, de modo que la separación de las sustancias ocurre en base a este parámetro. Se trabaja a temperatura ambiente, pero se bombean las fases móviles a presión.

El resultado en ambos casos (CGL y HPLC) es un cromatograma, que muestra los compuestos separados y el área del pico de cada uno de ellos, que es proporcional a su concentración.

➤ **Métodos espectrofotométricos**

Muchos principios activos se pueden caracterizar químicamente a partir de los datos de cromatografía de gases y los espectros de masas tal como se anotó anteriormente, pero cuando existen dudas de tal caracterización se recurre a los métodos espectrales como Infrarrojo, Ultravioleta y Resonancia Magnética Nuclear [63].

- ✓ Espectro infrarrojo. El espectro infrarrojo permite detectar la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo, anillos aromáticos, enlaces dobles C=C, etc. Para determinar el espectro basta con colocar una gota del componente en una celda de NaCl e introducirla en el espectrofotómetro. El Espectro IR de una molécula es como su “DNI”, característico de ella, sólo, y se puede comparar con una base de datos de espectros.
- ✓ Espectro ultravioleta. El espectro UV permite el reconocimiento de grupos funcionales y grupos cromóforos (grupos químicos capaces de absorber en UV). Por ejemplo, el limoneno presenta un máximo de absorción en 262 nm.

En general, la espectrofotometría ultravioleta tiene una utilidad limitada en el estudio de la gran mayoría de los aceites esenciales terpénicos, ya que pocos terpenos tienen grupos cromóforos. Sin embargo, en la fracción no volátil de los aceites esenciales cítricos se encuentran componentes carotenoides o con núcleos heterocíclicos oxigenados (cumarinas, furocumarinas sustituidas y polimetoxiflavonas), lo que da a estas esencias un comportamiento característico en el UV.

Esta particularidad se ha utilizado para la puesta a punto de métodos que permite evaluar la calidad y la genuinidad, identificar el origen geográfico de una muestra, la tecnología empleada para su extracción o la época de producción del aceite.

- ✓ Espectro de Resonancia Magnética Nuclear. Gracias a los desarrollos de la NMR se cuenta con bases de datos de los espectros, especialmente del C₁₃ (¹³C-NMR) para los monoterpenos y sesquiterpenos más frecuentes.
- ✓ Espectrometría de Masas. En relación con el estudio de aceites esenciales el acoplamiento de la cromatografía de gases (CGL) a la Espectrometría de Masa (GC-MS) es el que ha recibido mayor atención desde su introducción. La técnica acoplada GC-MS permite obtener el espectro de masas de cada componente separado por CGL. Se obtiene el dato de su peso molecular e información estructural. Existen bases de datos con los espectros de masas para la identificación química de muchos de los componentes de un aceite esencial u otros tipos de sustancias.

CAPITULO 3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo, se describen los diferentes procedimientos experimentales para la preparación tanto de muestras como de extractos, así como la metodología utilizada para el desarrollo de la investigación, siendo el método científico la base del presente estudio.

3.1 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1.1 Materiales

Todos los experimentos de corrosión fueron llevados a cabo con Acero al carbón AISI 1018 el cual tiene la composición de: 0.15–0.20% C, 0.60–0.90% Mn, 0.04 (max) P, 0.05 (max) S y el resto es de Fe.

3.1.2 Preparación de los Extractos Vegetales

El método que se utiliza para la obtención de extractos de plantas vegetales es un método estándar reportado en la bibliografía para obtener extractos de vegetales en general y es adaptado a los requerimientos para la presente sesión experimental, debido a las características de cada producto vegetal a utilizar [64].

La planta principal seleccionada para este estudio, es *Larrea tridentata*, comúnmente llamada “La Gobernadora”, debido a cuyas propiedades, beneficios, fácil manejo del extracto y además por la abundancia en la zona, favorecieron su selección, por lo que los estudios de corrosión y electroquímicos fueron más detallados para el extracto obtenido.

Por otro lado, el árbol del elefante se seleccionó debido a la abundancia de esta planta localizada en Bahía de los Ángeles y sus alrededores, sin embargo, cabe mencionar que se encuentra en un Área Natural Protegida, debido a que hay varias plantas endémicas y con peligro de extinción.

En el presente trabajo se obtuvieron dos tipos de extractos, un extracto acuoso y un etanólico, el extracto de la Gobernadora y el del árbol del elefante, respectivamente.

A continuación se describen las técnicas para la obtención de extractos.

3.1.2.1 Desengrasado

Las hojas de la planta bien secas y trituradas, se mantiene en maceración con n-hexano, tres veces, a razón de 20 volúmenes por unidad de masa de droga, manteniendo en agitación, durante al

menos 6 horas cada vez, a temperatura no mayor de 40°C. Se reúnen filtrando las tres porciones de extracto. La destilación del disolvente conduce a una masa cética o viscosa amarillenta o verdosa.

Para llevar a cabo la preparación de los extractos necesariamente el primer paso es el desengrasado.

3.1.2.2 Preparación de Extractos Etanólicos

- 5 Extraer las hojas, tres veces, a razón de 10 volúmenes de Etanol (del 80 % v/v), por unidad de masa de droga vegetal seca y molida, manteniendo en agitación, durante al menos 6 horas cada vez, a temperatura ambiente (20-30°C).
- 6 Filtrar cada solución.
- 7 Se reúnen las tres porciones.
- 8 La eliminación de la mayor parte del disolvente se efectúa mediante destilación azeotrópica del etanol a presión reducida; asegurando la eliminación prácticamente completa del etanol, prolongando lo necesario la destilación y/o aumentando la depresión cuanto sea posible. No se deben sobrepasar los 60°C. (Figura 3.1)



Figura 3.1 Destilación al vacío de extracto etanólico de *Pachycormus discolor*.

3.1.2.3 Preparación de Extractos Acuosos

1. Tomar 120g de hojas y molido.
2. Añadir 2 L de agua destilada.
3. Calentar a 70°C durante 30 minutos, manteniendo el conjunto en agitación constante o agitando suficientemente cada 5-10 minutos.

4. Filtrar y lavar el residuo con agua (2 lavados de 100 mL).
5. Concentrar hasta la eliminación de la mayor parte del disolvente, a presión reducida, manteniendo la temperatura como máximo entre 60 y 70°C.

3.1.3 ENSAYOS FISICO-QUÍMICOS

Se realizaron diversas pruebas físicas y cualitativas tanto al extracto acuoso de La Gobernadora como al extracto etanólico del Árbol del Elefante.

Dentro de las pruebas físicas se determina el color, índice de hinchamiento, el sabor, y la densidad.

3.1.3.1 Color

El color se determina por comparación visual de la muestra con soluciones coloreadas de concentraciones conocidas.

3.1.3.2 Índice de hinchamiento

El extracto acuoso a temperatura ambiente es colocado en el frigorífico a una temperatura de 4° C durante 24 horas. El aumento de la viscosidad de la solución y la consistencia gomosa al tacto revelará la presencia de mucílagos.

3.1.3.3 Sabor

Una gota de extracto se diluye con 5 gotas de agua y 1 ensayo de caída. El paladar define la presencia de principios amargos y / o astringentes.

3.1.3.4 Densidad

1. Medir exactamente 1 ml del extracto (Duplicado).
2. Pesar 1ml del extracto en la balanza analítica.
3. Determinar el volumen por la fórmula $\rho=m/v$.

Posteriormente se determinan de manera cualitativa metabolitos secundarios de la planta, para las cuales se realizaron diversas reacciones de identificación las cuales se describen en los siguientes apartados.

Los ensayos químicos se describen a continuación.

3.1.3.5 Alcaloides

Preparación del Reactivo de Dragendorff

Solución A. Disolver 1,7g de nitrato de bismuto (III) en 80 mL de una solución acuosa conteniendo 20g de ácido tartárico.

Solución B Disolver 16g de yodato de potasio en 40 mL de H₂O.

Solución Madre. Juntar volúmenes iguales de A y B. Esta solución Stock es estable por varios meses cuando se almacena en el refrigerador.

Solución spray. Disolver 10 g de ácido tartárico en 50 ml de H₂O y añadir 10 ml de la solución madre.

3.1.3.5.2 Revelación de alcaloides

1. Una fracción disuelta en 1 mL de ácido clorhídrico a 1% en solvente orgánico.
2. Mezclar con unas gotas de la solución spray.
3. Un precipitado rojo "ladrillo" indica la presencia alcaloide.

3.1.3.6 Péptidos y α -aminoácidos

Preparación de Ninhidrina

Se prepara una solución al 5% de ninhidrina en etanol.

Revelación de péptidos y α -aminoácidos

1. La fracción disuelta en 1 ml de etanol se añade a 1 mL de solución de ninhidrina al 5% en etanol.
2. Calentar en un baño maría de agua durante 5-10 minutos.
3. La aparición de un color azul o violeta indica prueba positiva.

3.1.3.7 Triterpenos y/o esteroides

Reacción de Liebermann-Burchard

1. Una fracción disuelta en 1 mL de cloroformo se añade a 1 ml de ácido acético anhidro y se mezcla.
2. En la pared del tubo, se deja caer 3-4 gotas de ácido sulfúrico concentrado.
3. Un verde oscuro indica la presencia de triterpenos y / o esteroides.

3.1.3.8 Quinonas

Reacción de Börntrager

1. Una fracción disuelta en 1mL de cloroformo, se agita con 1mL de hidróxido de sodio a 5%.
2. Si la fase alcalina se colorea de rosa-roja indica la presencia de quinonas.

3.1.3.9 Lactonas

Reacción de Baljet

1. Una fracción disuelta en 1 mL de etanol, se añade a una mezcla recién preparada de 1 ml de 1% de ácido pícrico en etanol y 1 ml de hidróxido de sodio al 10% en agua.
2. Un color naranja o precipitado rojo indica la presencia de grupos lactonas.

3.1.3.10 Lípidos y aceite esencial

Sudan III

1. Cuando el extracto etéreo se evapora en presencia de una solución de Sudan III y 6% en glicerina-agua (1:1).
2. La aparición de gotas de grasa de color rojo oscuro indica la presencia de lípidos y el aceite / o esenciales.

3.1.3.11 Saponinas

Espuma:

1. Una fracción disuelta en 1ml de etanol se a adiciona a 10 ml de agua se agita y se mezcla vigorosamente durante 2 minutos.
2. La aparición de una espuma similar al jabón y se mantiene durante más de 5 minutos, esto indica la presencia de saponinas.

3.1.3.12 Fenoles y /o taninos

1. La fracción disuelta en 1 ml de etanol se añade 0,5 ml de una solución de cloruro férrico al 5%.
2. La aparición de un color verde oscuro o precipitado indica la presencia de fenoles y / o taninos.

Nota: Al extracto acuoso se añade acetato de sodio antes de la prueba.

3.1.3.13 Azúcares reductores

Preparación de Reactivo de Fehling

Mezclar a partes iguales (el día de su uso) las soluciones A y B:

- ✓ **Solución A de Fehling:** Sulfato de cobre 0.28 N (35 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua destilada).
- ✓ **Solución B de Fehling:** Tartrato sódico-potásico 1.5 N (158 g en 500 ml) en hidróxido potásico 4 N (112 g en 500 ml de agua destilada).

Revelación de azúcares reductores.

- 9 Las fracciones concentradas en seco o en agua, se trata con una mezcla recién preparada de 1 mL de Fehling A y 1 mL de Fehling B.
- 10 Calentar en un baño de agua durante 15-30 minutos.
- 11 La aparición de un color o un precipitado rojo indica la presencia de azúcares reductores.

3.1.3.14 Flavonoides

Prueba Shinoda

1. A las fracciones de 2 ml de agua, o si se encuentra en 1 ml de etanol agregar 2 mL de agua,
2. Añadir 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y un trozo de metal de magnesio.
3. Cuando la reacción termina, se añade a 1 ml de alcohol amílico y agitar.
4. Si el alcohol amílico es de color amarillo, anaranjado, rojo o marrón, pero con un color intenso, la prueba indica la presencia de flavonoides.

3.1.3.15 Glucósidos cardiotónicos.

Prueba de Kedde

1. La fracción disuelta en 1 ml de etanol, se trata con una mezcla recién preparada de 1 ml de 5-5 dinitrobenzoico al 2% de etanol y 1 mL de hidróxido de potasio al 5,7% en agua.
2. El desarrollo de un color violeta entre 1-10 minutos indica la presencia de glucósidos cardiotónicos.

3.1.3.16 Análisis por Infrarrojo

El análisis de Infrarrojo fue llevado a cabo usando un espectrómetro PERKIN-ELMER100 FTIR (figura 3.2) a fin de determinar grupos funcionales del extracto etanólico y acuoso.



Figura 3.2 Espectrómetro PERKIN-ELMER100 FTIR.

Posteriormente se analizaron las fracciones del extracto acuoso, una vez realizada la Cromatografía en Columna.

3.1.3.17 Cromatografía en Columna

Se desarrolló un método en cromatografía en columna a fin de esclarecer compuestos pertenecientes del extracto acuoso de las hojas de “La Gobernadora”, principalmente saponinas. Además de obtener fracciones mayormente purificadas que serán evaluadas en investigaciones posteriores. (Ver apéndice V)

Fase estacionaria (adsorbente): Gel de sílice, Grado Cromatográfico.

Fase móvil (eluyente): Acetato de Etilo: Acetonitrilo: Metanol: Agua.

El procedimiento experimental es el siguiente:

1. Colocar la columna en el soporte universal.
2. Pesar 7gr de Alúmina y medir 23 ml de eluyente 1.
3. Verter una pequeña cantidad de arena de mar aprox. 1 mm de espesor.
4. Colocar un erlenmeyer debajo de la columna (cerrar llave).
5. Añadir 23 ml de eluyente 1 con ayuda del embudo.
6. Añadir el adsorbente en pequeñas porciones, de forma que el disolvente moje todo el adsorbente y no se formen grumos.
7. Dar golpes suaves a la columna con una manguera de latex.
8. Dejar gotear el eluyente, (Abrir llave). (suavemente gota a gota).
9. Añadir arena 1 cm de espesor (antes de que el eluyente llegue al adsorbente).
10. Cerrar llave 2 mm antes de que el eluyente alcance la arena.

11. Agarrar 1 ml de extracto e introducirlo a la columna gota a gota.
12. Abrir la llave hasta que la muestra llegue ligeramente al adsorbente. Y cerrar llave.
13. Añadir 2ml de eluyente 1.
14. Abrir llave hasta que el eluyente llegue al nivel de la arena (Repetir 2 veces)
15. Cambiar de frasco o matraz erlenmeyer. Colocar uno nuevo.
16. Rellenar la columna con eluyente 1. Añadir lentamente con pipeta.(50 ml de eluyente)
17. Comenzar la elución con eluyente 1.
18. Recoger cerca de 65 a 70 ml de eluyente puro. Fracción 1. En varios frascos de 10 ml rotulados, con rosca. Si hay sustancia coloreada parar hasta que llegue a la arena.
19. Añadir lentamente con la ayuda de una pipeta. 60ml de eluyente 2.
20. Recoger en varios frascos rotulados, con rosca de 10 ml.
21. Y así sucesivamente.

Cada eluyente contiene 4 disolventes a diferente proporción. La tabla 3.1 muestra las proporciones de cada disolvente utilizado.

Eluyente	Acetato de Etilo	Acetonitrilo	Metanol	Agua
1	70	2.5	1.25	1.25
2	70	5	2.5	2.5
3	70	10	5	5
4	60	10	10	10
5	60	15	15	15
6	60	20	20	20

Tabla 3.1. Eluyentes utilizados en cromatografía de columna

3.1.4 SOLUCIONES

El extracto se considera al 100% y de aquí se parte para utilizar el extracto a diferentes concentraciones.

Recordando que para este trabajo de tesis, se realiza la evaluación electroquímica de dos extractos en el mismo medio, el cual es HCl 1M, con el propósito de simular el proceso de decapado que se lleva en la industria.

3.1.4.1 Preparación de HCl 1M

1. Calcular la Molaridad del ácido concentrado que contiene 0.37 g de HCl por gramo de solución. La densidad es de 1.19 g/ml.

$$M = \frac{(0.37 \text{ g HCl}) \left(\frac{1.19 \text{ g}}{\text{ml}}\right)}{36.45 \text{ g/mol}} \times 1000 \text{ ml/L} = 12.07 \text{ mol HCl/L solución.}$$

2. Diluir esta solución para preparar un Litro de solución 1 M.
3. Tomar 82.85 ml de ácido concentrado que se deben diluir en 1000 ml.

3.1.4.2 Preparación de Soluciones a diferentes concentraciones

El extracto natural acuoso fue usado para preparar diversas soluciones con diferentes concentraciones de inhibidor del rango de 0.1 a 1.5 g/L en el HCl 1M.

1. Determinar la densidad del extracto.
2. Calcular el volumen para la solución más concentrada, mediante la fórmula $\rho = m/v$.
3. Añadir el volumen exacto a 1 L del HCl 1M.
4. Mantener la solución preparada durante 10 días a temperatura de $23^\circ \text{C} \pm 5$.
5. Filtrar la solución con papel filtro Whatman® Grado 1: 11 μm .
6. Realizar diluciones para obtener las soluciones menos concentradas.
7. Conservar las soluciones no más de 2 años a temperatura de 4°C .

El extracto natural etanólico fue usado para preparar diversas soluciones con diferentes concentraciones de inhibidor del rango de 0.005 a 2.0 % (v/v) en el HCl 1M.

1. Hacer el cálculo correspondiente para cada solución.
2. Añadir el volumen exacto de cada solución a 1 L de HCl 1M.
3. Mantener cada solución preparada durante 10 días a temperatura de $23^\circ \text{C} \pm 5$.
4. Filtrar cada solución con papel filtro Whatman® Grado 1: 11 μm .
5. Conservar las soluciones no más de 2 años a temperatura de 4°C .

3.1.5 MÉTODO GRAVIMÉTRICO (PÉRDIDA DE PESO)

Cupones de acero al carbón AISI 1018 con medidas de 5 cm x 1.2 cm x 0.2 cm fueron pulidos hasta grano 600 siguiendo las normas estandarizadas de la ASTM [65]. Estos cupones fueron provistos de un agujero con diámetro uniforme para facilitar la suspensión de los cupones en la solución de prueba. (Figura 3.3)



Figura 3.3 Cupones de acero al carbón AISI 1018.

La metodología usada para el extracto etanólico de las hojas del “Árbol del Elefante” es la siguiente:

1. Pesar cada cupón por triplicado en una balanza analítica.
2. Suspender por medio de alambres recubiertos de polietileno cada cupón y someterlos en la solución de prueba.
3. Remover los cupones en el tiempo exacto.
4. Enjuagar con abundante agua inmediatamente.
5. Enjuagar con solución de bicarbonato de sodio al 1%.
6. Enjuagar con abundante agua.
7. Secar con algodón y metanol.
8. Observar que el cupón no contenga solvente.
9. Pesar cuidadosamente el cupón sin mancharlo.

Los parámetros usados en este estudio fueron los siguientes:

- ✓ Tiempo: 1.5 h, 4.5 h, 6.5 h, 21 h, 48 h, 109 h.
- ✓ Temperatura: 23 ° C.
- ✓ Concentración de inhibidor: 1%, 2% (v/v).

La metodología usada para el extracto acuoso de “La Gobernadora” es la siguiente:

- 1) Pesar cada cupón por triplicado en una balanza analítica.
- 2) Suspender por medio de alambres recubiertos de polietileno cada cupón y someterlos en la solución de prueba.
- 3) Remover los cupones en el tiempo exacto.

- 4) Enjuagar con abundante agua inmediatamente.
- 5) Enjuagar con solución de bicarbonato de sodio al 1%.
- 6) Enjuagar con abundante agua.
- 7) Secar con algodón y metanol.
- 8) Observar que el cupón no contenga solvente.
- 9) Pesar cuidadosamente el cupón sin mancharlo.

Los parámetros usados en este estudio fueron los siguientes:

- ✓ Concentración de inhibidor: 1 g L^{-1} , 1.5 g L^{-1}
- ✓ Temperatura: $23 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Tiempo: 1 h, 3 h, 6 h, 24 h 48 h, 120 h.

Se utilizó un baño de temperatura constante con un microprocesador de control de temperatura (Figura 3.4) (Koehler INSTRUMENT COMPANY, INC) para estudiar los efectos de la temperatura a diferentes concentraciones de inhibidor, los parámetros son los siguientes:

- ✓ Concentración de inhibidor: 1.5 g L^{-1} , 1.0 g L^{-1} , 0.5 g L^{-1} , 0.1 g L^{-1} .
- ✓ Temperatura: $75 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Tiempo: 3 h



Figura 3.4 Baño de temperatura constante con un microprocesador de control de temperatura.

La velocidad de corrosión del cupón de acero al carbón 1018 fue determinada de acuerdo a la pérdida de peso en función del tiempo. (Ecuación 3.1)

$$\rho = \frac{m1-m2}{At} \quad (3.1)$$

Donde m1 y m2 son los pesos antes y después de la prueba de corrosión. A es el área total del cupón y t el tiempo de corrosión. De estos datos, la eficiencia de inhibición (IE) fue calculada.

La eficiencia de la inhibición es dada por la ecuación 3.2:

$$IE (\%) = \left(\frac{\rho^{\circ}_{corr} - \rho_{corr}}{\rho^{\circ}_{corr}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Donde, ρ°_{corr} es la velocidad de corrosión sin inhibidor y ρ_{corr} es la velocidad de corrosión con inhibidor.

3.1.6 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

Los análisis electroquímicos fueron realizados usando un sistema de tres electrodos. El electrodo de trabajo de acero al carbón, el electrodo de referencia de calomel, y el grafito de alta pureza como contraelectrodo fueron usados en una celda electroquímica [66-67].

Las mediciones fueron realizadas aplicando un Potenciostato/Galvanostato ZRA PC 4/300 Gamry Instrument y DC 105 Corrosion Technique software.

El electrodo de trabajo fue pulido con papel lija de 120 a 600 granos, lavado con metanol y secado. En lugar de un puente salino se utilizó un Capilar de Luggin, el cual es un puente de vidrio muy fino que toma la forma de capilar en el extremo para acercar el electrodo de referencia al electrodo de trabajo, para evitar la contribución óhmica. (Figura 3.5)

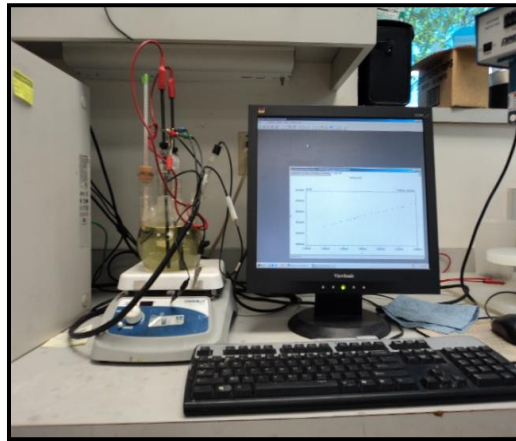


Figura 3.5 Equipo de medición electroquímica.

3.1.6.1 Técnica Tafel

Las curvas de polarización fueron obtenidas después de 10 minutos que el electrodo de trabajo fue inmersa en la solución a 25°C usando la Técnica de Tafel de -250 mV a +250 mV vs potencial de corrosión (E_{corr}) con una velocidad de barrido de 1 mV/s.

La inhibición de la eficiencia fue calculada usando la ecuación 3.3.

$$IE (\%) = \frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}}{I_{corr}} \times 100 \quad (3.3)$$

Donde I_{corr}° es la corriente de corrosión sin inhibidor. I_{corr} es la corriente de corrosión con inhibidor.

3.1.6.2 Técnica de Resistencia a la Polarización

El extracto etanólico del árbol del elefante se sometió a la Técnica de Resistencia a la Polarización.

Los valores de la resistencia a polarización lineal se obtuvieron a 23° C, 40° C, 60° C y 75° C. La velocidad de barrido fue de 0.125 mV/s en el rango de -0.20 a 0.20 mV vs potencial de corrosión (E_{corr}) de electrodo de trabajo medido vs electrodo de calomel.

La inhibición de la eficiencia fue calculada usando la ecuación 3.4.

$$IE (\%) = \frac{R_{p_{inh}} - R_{p_{blanco}}}{R_{p_{inh}}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.1.6.3 Mediciones de impedancia electroquímica

El extracto acuoso de las hojas de “La Gobernadora” se sometió a espectroscopía de impedancia electroquímica a fin de estudiar el comportamiento de la interfase metal solución.

Las mediciones de EIS fueron llevadas a cabo en el rango de frecuencia de 50 kHz a 1 mHz con una amplitud de 10 mV pico por pico usando señales de corriente alterna a potencial de circuito abierto, a temperatura de 23° C \pm 2. Los espectros de EIS fueron analizados por el software de análisis de impedancia, Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC).

Las mediciones se realizaron mediante Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gamry Instrument. Se utilizó el programa de EIS300 4.35 Framework Version conectados a una computadora para la adquisición de datos. El Software Echem Analyst 5.58 así como el software Microsoft Office Excel 2010 y Origin 7.0 fueron usados para graficar, trazar y ajustar datos.

3.1.7 FOTOMICROGRAFIAS E IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Los cupones que fueron expuestas a diferentes concentraciones de inhibidor de corrosión de extracto acuoso de las hojas de “La Gobernadora” se inspeccionaron mediante un microscopio metalográfico (MARK V Laboratory, Metallographics Equipment & Supplies) para observar la superficie de los cupones de acero al carbón antes y después de la inmersión en HCl a distintas temperaturas.

Así mismo imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron tomadas a cupones de acero después de la inmersión de ácido clorhídrico a temperatura de 25 °C con extracto acuoso de las hojas de “La Gobernadora” a una concentración de 1.5 gL⁻¹, durante 1 hora de inmersión. El equipo usado fue JSM-6010LV/6010LA JEOL® (figura 3.6).



Figura 3.6 Microscopio electrónico de Barrido JSM-6010LV/6010LA JEOL®.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 OBTENCIÓN DE LOS EXTRACTOS

4.1.1 EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE *LARREA TRIDENTATA*

Se obtuvieron 18 ml (21.6 g) de extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata* a partir de 120 gr de hojas. Sin tomar en cuenta el gasto de energía que se necesita para evaporar el disolvente (alrededor de 2 L de agua destilada), que se recupera por condensación, la eficiencia de la extracción es de:

$$\text{Eficiencia de extracción} = \frac{24 \text{ gr}}{120 \text{ gr}} * 100 = 18\%$$

Se debe considerar que el producto obtenido no es liofilizado, esto quiere decir que el extracto aún contiene agua, sin embargo se somete a la eliminación de la mayor parte del disolvente mediante depresión. Hasta obtener un producto de alta viscosidad. El extracto resulta de un color café oscuro, de un olor agradable (Té concentrado). Ver Figura 4.1



Figura 4.1 Extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*.

4.1.2 EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS HOJAS DE *PACHYCORMUS DISCOLOR*

Se obtuvieron 20 ml (24 g) de extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor* a partir de 80 gr de hojas. Sin tomar en cuenta el gasto de energía que se necesita para evaporar el disolvente (alrededor de 2 L de etanol), que se recupera por condensación, la eficiencia de la extracción es de:

$$\text{Eficiencia de extracción} = \frac{24 \text{ gr}}{80 \text{ gr}} * 100 = 30\%$$

Se somete a la eliminación de la mayor parte del disolvente mediante destilación azeotrópica a temperatura de 40 ± 2 °C. Hasta obtener un producto muy viscoso, de color verde oscuro.

4.2 ENSAYOS FISICOQUÍMICOS

4.2.1 ENSAYOS FISICOQUÍMICOS DEL EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE "*LARREA TRIDENTATA*"

Color: Café oscuro

Densidad: 1.2 gr/ml

Índice de hinchamiento: Se encontró que el extracto después de ser sometido a temperatura de 4 °C durante un día, adquirió una apariencia mucho más viscosa y gomosa al tacto.

Sabor: Dulce

El extracto fue ensayado para diversos compuestos (Tabla 4.1).

Ensayo fitoquímico	Metabolito	Presencia
Dragendorff	Alcaloides	-
Liebermann-Burchard	Triterpenos y/o esteroides	+
Börntrager	Quinonas	-
Hydroxylamine - iron(III) chloride	Lactonas	+
Espuma	Saponinas	+
Ferric chloride	Fenoles y/o taninos	+
Fehling	Azúcares reductores	+
Shinoda	Flavonoides	+
Aminas	Aminas	+

Tabla 4.1. Ensayo fitoquímico para el extracto acuoso de las hojas de *Larrea Tridentata*.

Numerosos compuestos enlistan la presencia de diferentes compuestos en las hojas, los cuales concuerdan con los ensayos fitoquímicos realizados.

Los lignanos dominan la química de las hojas, especialmente el ácido nordihidroguayarina (NDGA), a 1.6-6.55% y 15-20% de las hojas secas; además del ácido dihidroguaiarético, ácido meso-dehidroguaiarético, 3-metoxi-iso-guacin, 3'-dimetoxi-isoguaiacin, 6,3'-di-O-demetil-isoguaiacin (previamente designado 3'-dyroxynorisoguaiacin), 6-O-dimethyl-isoguaiacin (norisoguaiacin), didehidro-3'-dimetoxi-6-O-dimetilguaiacin, 3'-dimetoxi-6-O dimetilguaiacin, 4-epi-larreatricina, larreatricina, 3',3"-dimetoxi-larreatricina, 3,4-dehidrolarreatricina, larreatridenticina, 3,4-dehidrolarreatricina, larreatridenticina, y otros; los flavonoides incluyen 2,6-di-C-glucopiranosilapigenina, 6,8-di-C-glucopiranosilcrioserol, gosipetina 3,7-dimetil éter, 5,8,4'-trihidroxi-3,7,3'-trimetoxiflavona, quercetina, 3,5,7-trihidroxi-2-(4-hidroxifenil)-4H-1-benzopiran-4-ona (Kaempferol), ramnetina, rutina; saponinas/triterpenos, incluyendo larreagenina A, ácido larreico, eritrodiol-3- β -(4-hydroxy-cinnamdy), eritrodiol-3- β -(4-dihidroxi cinamilo) [48].

4.2.1.1 Análisis de Infrarrojo del extracto acuoso de las hojas "*Larrea tridentata*".

El espectro de IR (figura 4.2) del extracto de las hojas *Larrea Tridentata* presenta similitud con el espectro de saponinas, [68]. El cual contiene bandas correspondientes de: grupos hidroxifenólicos (3348.86 cm^{-1}); grupos carbonil (1599.9 cm^{-1}), así como también, varias bandas entre, 1383.86 and 1041.63 cm^{-1} que son diagnóstico de cadena lateral espiroacetálico [69].

Las Saponinas/Triterpenos son aproximadamente del 10-15% del peso seco de las hojas de *Larrea Tridentata* [26]. La espectroscopía de FTIR no es capaz de determinar el compuesto principal del presente extracto, pero manifiesta cual es el compuesto químico más abundante. Numerosos

compuestos están en el extracto acuoso en menor concentración, con excepción de lignanos/fenólicos, según diversas fuentes [70].

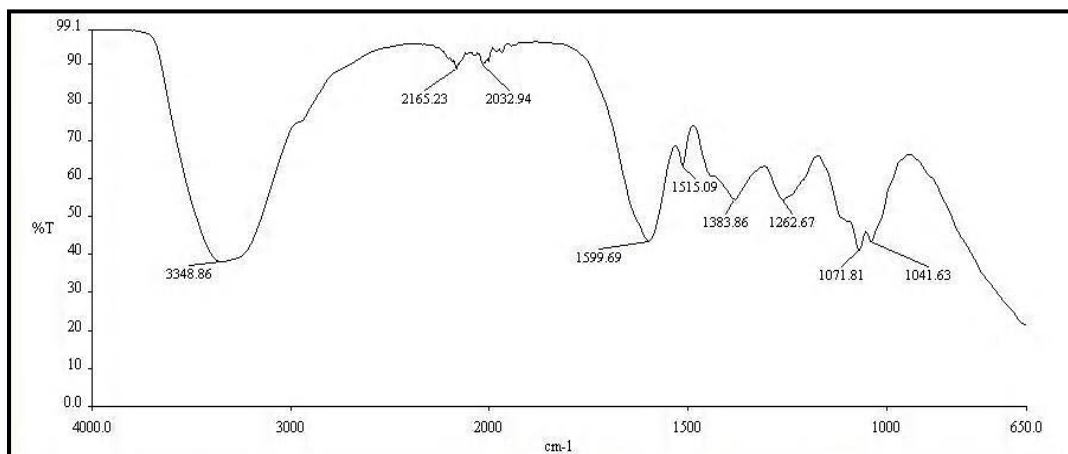


Figura 4.2 Análisis de IR de extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*.

4.2.2 ENSAYOS FISICOQUÍMICOS DEL EXTRACTO ETANÓLICO DE “PACHYCORMUS DISCOLOR”

Color: Verde oscuro

Densidad: 1.2 gr/mL

Índice de hinchamiento: Se encontró que el extracto después de ser sometido a temperatura de 4 °C durante un día, adquirió una apariencia mucho más viscosa y gomosa al tacto.

Sabor: Nauseabundo

El extracto fue ensayado para diversos compuestos (Tabla 4.2).

Numerosos artículos que se han publicado mostraron que los compuestos como alcaloides pueden ser los responsables del efecto de inhibición en ácido clorhídrico. [71, 72].

Otros inhibidores de corrosión [73, 74] contienen lactonas, saponinas, polifenoles, que también son efectivos.

En el presente caso, la mezcla de diferentes metabolitos puede ser responsable del efecto de la inhibición de la corrosión.

No existen datos del compuesto principal en el extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*.

Ensayo fitoquímico	Metabolitos	Presencia
Dragendorff	Alcaloides	+
Liebermann-Burchard	Triterpenos y/o esteroides	+
Börntrager	Quinonas	+
Hydroxylamine - iron(III) chloride	Lactonas	+
Espuma	Saponinas	+
Ferric chloride	Fenoles y taninos	+
Fehling	Azúcares reductores	+
Aminas	Aminas	-
Mucílago	Mucilagos	+

Tabla 4.2. Ensayo fitoquímico para el extracto acuoso de las hojas de *Pachycormus discolor*.

4.2.2.1 Análisis de Infrarrojo del extracto etanólico de las hojas “*Pachycormus discolor*”

El espectro de IR (Fig 4.3) del extracto de *Pachycormus discolor* contiene bandas las cuales corresponden a grupos hydroxi-fenólicos (3379.19 cm^{-1}); grupos carbonil (1715 cm^{-1}), aromáticos C=C (1613 cm^{-1}), flexiones =C-H fuera del plano (878.79 y 750.78 cm^{-1}), dos bandas aparecen para vibraciones de estiramiento de C-O en los ésteres en 1324 y 1205 cm^{-1} .

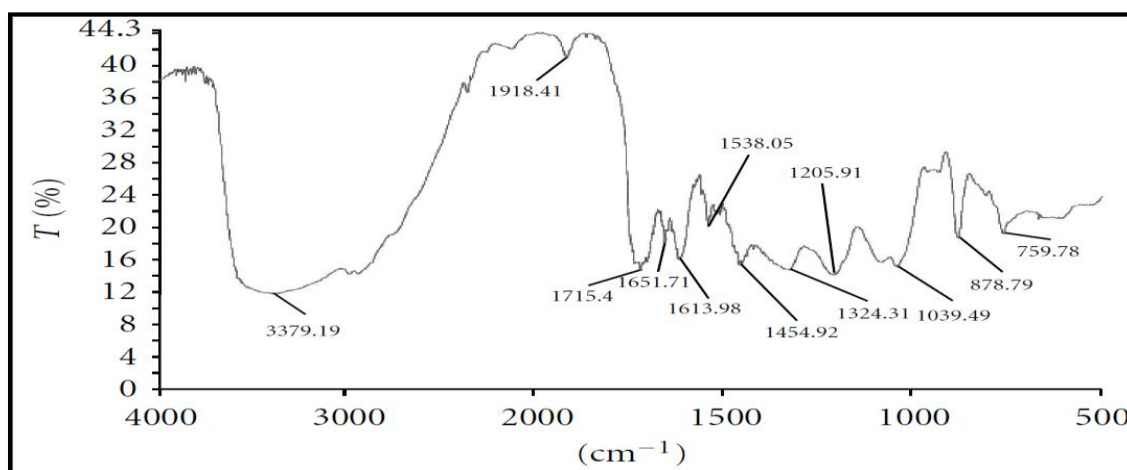


Figura 4.3 Espectro de IR de extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*.

4.3 ESTUDIOS GRAVIMÉTRICOS (PÉRDIDA DE PESO)

Para ambos extractos se realizaron estudios gravimétricos, con distintos parámetros de concentración, y tiempo, sin embargo la temperatura permanece constante. En los apartados siguientes se muestran los resultados correspondientes a cada extracto natural.

4.3.1 ESTUDIOS GRAVIMÉTRICOS DE EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE "LARREA TRIDENTATA"

El inhibidor fue evaluado a dos diferentes concentraciones: 1.5 gL⁻¹ y 1.0 gL⁻¹.

Se muestra que la velocidad de corrosión incrementa cuando el tiempo de inmersión va en aumento. (Tabla de inmersión Tabla 4.3)

Concentración de inhibidor (g L ⁻¹)	Velocidad de la corrosión, mg·cm ⁻² ·h ⁻¹					
	1 h	3 h	6 h	24 h	48 h	120 h
Blanco	0.54	0.47	0.42	0.34	0.30	0.26
1.0	0.20	0.08	0.07	0.05	0.04	0.03
2.0	0.27	0.12	0.10	0.04	0.03	0.03

Tabla 4.3. Velocidades de corrosión con y sin extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*.

La eficiencia de la inhibición a la concentración de 1.5 gL⁻¹ es mayor que 1.0 gL⁻¹ en los tiempos de inmersión de 1 a 6 horas; sin embargo, de 24 a 120 horas, la eficiencia de la inhibición a 1.5 gL⁻¹ y 1.0 gL⁻¹ son muy parecidas. Esto indica que a mayor concentración de extracto acuoso es añadido, la adsorción es más rápida en la superficie del metal, sin embargo, después de 24 horas de prueba, la cobertura de adsorción para 1.5 gL⁻¹ y 1.0 gL⁻¹ es la misma.

La eficiencia más alta (88.27%) fue obtenida con 1.0 gL⁻¹ después de 120 horas de prueba. Mientras que a 1.5 gL⁻¹ fue de 87.93%. Las eficiencias de inhibición son mostradas en la Tabla 4.4.

Concentración de inhibidor (g L ⁻¹)	Eficiencia de la inhibición, %					
	1 h	3 h	6 h	24 h	48 h	120 h
Blanco	-	-	-	-	-	-
1.5	63.07	80.81	82.10	86.57	87.82	87.93
1.0	50.22	74.65	75.83	87.52	87.89	88.27

Tabla 4.4. Eficiencia de la inhibición de extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*.

4.3.2 ESTUDIOS GRAVIMÉTRICOS DE EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS HOJAS DE "PACHYCORMUS DISCOLOR"

El extracto fue probado a dos diferentes concentraciones de 1% y 2%, las velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición son presentadas en la tabla 4.5 y 4.6, respectivamente.

La velocidad de corrosión decrece con el aumento de concentración de inhibidor. La velocidad de corrosión disminuye de 6 a 9 veces después de 109 horas de tiempo de inmersión, los datos son presentados en la tabla 4.5.

Concentración de inhibidor % (v/v)	Velocidad de la corrosión, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$					
	1.5 h	4.5 h	6.5 h	21 h	48 h	109 h
Blanco	0.78	0.51	0.57	0.57	0.48	0.57
1.0	0.47	0.17	0.14	0.08	0.06	0.05
2.0	0.18	0.12	0.09	0.04	0.03	0.03

Tabla 4.5. Velocidades de corrosión con y sin extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*.

Concentración de inhibidor % (v/v)	Eficiencia de la inhibición, %					
	1.5 h	4.5 h	6.5 h	21 h	48 h	109 h
Blanco	-	-	-	-	-	-
1.0	39.59	66.09	74.34	84.61	86.59	89.88
2.0	76.07	77.40	83.79	92.47	93.50	93.50

Tabla 4.6. Eficiencia de la inhibición de extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*.

La adición de inhibidores aumenta la eficiencia de inhibición, respecto al tiempo de inmersión. Esto se puede deber a la adsorción de los fitoquímicos constituyentes del extracto en la superficie del metal. Los resultados relacionados con el efecto del tiempo de las diferentes concentraciones de inhibidores para acero al carbón AISI 1018 (UNS G10180), inmerso en HCl 1M también son mostrados en la tabla 4.6. La eficiencia de la inhibición es más alta con el incremento de la inmersión del tiempo. La más alta eficiencia (93.50%) fue obtenida con la concentración de 2% después de 109 horas de prueba.

4.4 ESTUDIOS DE POLARIZACIÓN

4.4.1 TÉCNICA DE TAFEL AL EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE “LARREA TRIDENTATA”

El efecto de la concentración del inhibidor en las curvas de polarización electroquímica para acero al carbón 1018 en HCl 1M a temperatura de 25° C se muestra en la figura 4.4. Los parámetros de corrosión electroquímica: densidad de corriente (i_{corr}), pendientes de Tafel anódica y catódica (β_c and β_a), y porcentaje de eficiencia (EI) a diferentes concentraciones del extracto de la planta están dados en la tabla 4.7.

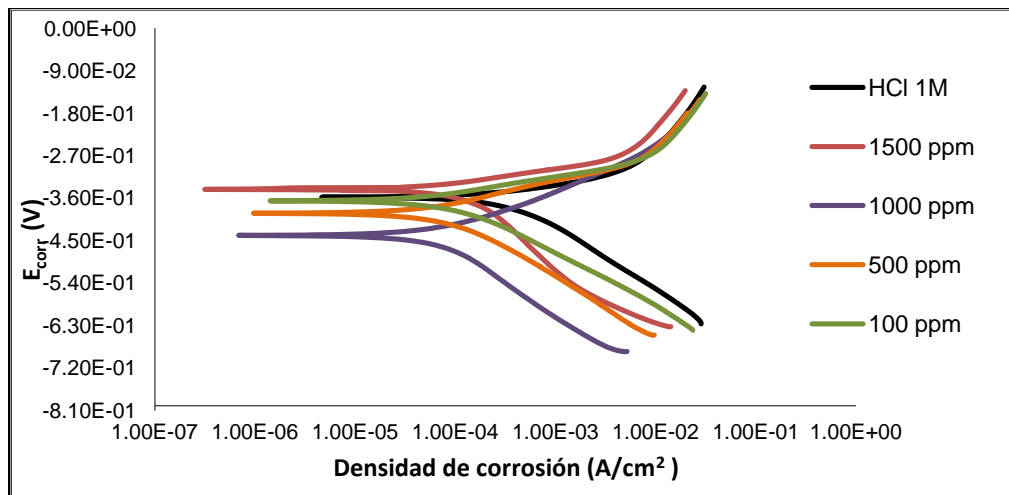


Figura 4.4 Curvas anódica y catódica del acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M en ausencia y presencia extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*.

Los estudios de polarización revelan que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) decrece notablemente con la adición del extracto. Además, hubo un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de E_{corr} desde -358 mV (blanco) a -341 mV a 1.5 gL⁻¹ indicando que el extracto de “La Gobernadora” actúa como un inhibidor anódico para acero al carbón 1018 en HCl 1M, el cual lo respalda un aumento gradual y significativo de la pendiente anódica de Tafel, desde un valor de 119.3 mV/década en el blanco a 78.80 mV/década a 1.5 gL⁻¹. A más bajas concentraciones de inhibidor, los valores de las pendientes catódicas de Tafel, también decrecen, aunque no marcadamente. Esto significa que el extracto debe actuar bloqueando sitios catódicos y anódicos, como un tipo de inhibición mixta.

Concentración de inhibidor (g L ⁻¹)	E_{corr} mV vs. SCE	β_a mV dec ⁻¹	β_c mV dec ⁻¹	i_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	IE %
Blank	- 358	119	163	583	-
0.1	- 366	85	119	127	78.2
0.5	- 392	91	139	111	81.0
1.0	- 439	92	171	97	83.4
1.5	- 341	79	147	76	87.0

Tabla 4.7. Parámetros de polarización para acero al carbono en HCl 1M a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

4.4.2 TÉCNICA DE TAFEL AL EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS HOJAS DE “PACHYCORMUS DISCOLOR”

El efecto de la concentración del inhibidor es mostrado en la figura 4.5 las cuales muestran las curvas de polarización electroquímica para acero al carbón 1018 en HCl 1m a temperatura de 25° C. Los parámetros de corrosión electroquímica: densidad de corriente (i_{corr}), pendientes de Tafel anódica y catódica (β_c and β_a), y porcentaje de eficiencia (IE) a diferentes concentraciones del extracto de la planta están dados en la tabla 4.8

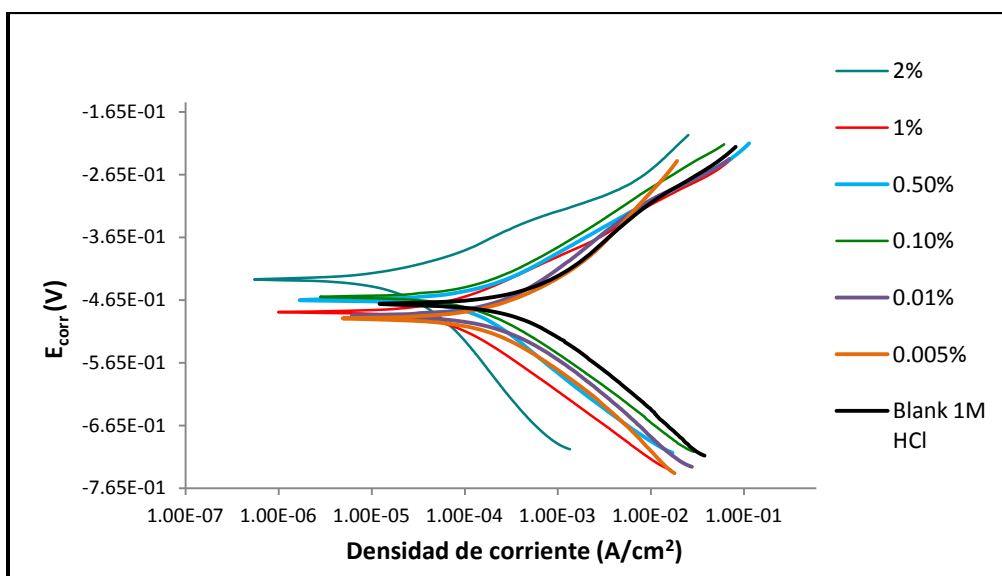


Figura 4.5 Curvas anódica y catódica del acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M en ausencia y presencia extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*.

Los estudios de polarización revelan que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) decrecen notablemente con la adición del extracto. Además, hubo un cambio en el desplazamiento anódico de los valores de E_{corr} desde -471 mV (blanco) a -432 mV a 2% v/v indicando que el extracto de “El árbol del elefante” actúa como un inhibidor anódico para acero al carbón 1018 en HCl 1M, el cual lo respalda un aumento gradual y significativo de la pendiente anódica de Tafel, desde un valor de 113.9 mV/década en el blanco a 71.0 mV/década a 2% v/v. A más bajas concentraciones de inhibidor, los valores de las pendientes catódicas de Tafel, también decrecen, aunque no marcadamente. Esto quiere decir que el significa que el extracto debe actuar bloqueando sitios catódicos y anódicos, como un tipo de inhibición mixta.

Concentración (v/v)%	E_{corr} (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EI %
Blanco	-471.0	128.8	113.9	442.0	-
0.005	-495.0	136.7	129.1	284.0	35.7
0.01	-490.0	116.9	111.0	237.0	46.0
0.1	-492.0	108.3	94.0	237.0	68.5
0.5	-465.0	119.2	80.9	139.0	74.2
1	-484.0	108.8	78.4	69.2	84.6
2	-432.0	167.5	71.0	24.2	94.5

Tabla 4.8. Parámetros de polarización para acero al carbono en HCl 1M a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de extracto etanólico de *Pachycormus discolor*.

4.4.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL AL EXTRACTO ETANÓLICO DEL "PACHYCORMUS DISCOLOR"

Se realizó la técnica de resistencia a la polarización lineal a diferentes concentraciones de extracto etanólico en un rango de temperatura desde 23 °C a 75 °C. (Tabla 4.9). En los siguientes apartados se describe el efecto de la temperatura para cada uno de los extractos naturales.

Concentración de inhibidor (%) v/v	Temperatura (°C)	Resistencia a la Polarización (Ω)	Eficiencia de la inhibición (%)
Blanco	23	43.86	
	40	17	
	60	5.16	
	75	2.067	
0.005	23	68.22	35.7
	40	31.03	19.1
	60	6.00	14.1
	75	2.98	30.9
0.01	23	85.60	48.70
	40	31.07	45.28
	65	7.34	29.75
	75	3.17	30.86
0.10	23	99.88	56.08
	40	32.19	47.18
	60	8.35	38.22
	75	3.17	39.11
0.50	23	153.60	71.44
	40	34.86	51.23
	60	9.52	45.83
	75	4.59	54.97
1.00	23	236.20	81.42
	40	101.40	83.23
	60	19.54	73.59
	75	5.56	62.82
2.00	23	620.2	92.95
	40	574.4	97.00
	60	148.40	96.52
	75	115.50	97.89

Tabla 4.9. Valores de resistencia a la polarización para acero al carbón en HCl 1M a diferentes temperaturas en ausencia y presencia de varias concentraciones de extracto etanólico de *Pachycormus discolor*.

4.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

4.5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL EXTRACTO ETANÓLICO DE LA PLANTA "PACHYCORMUS DISCOLOR"

Se encontró que la resistencia a la polarización en ausencia y presencia del extracto decrece con el aumento de la temperatura, sin embargo la resistencia de polarización es mucho mayor a soluciones ácidas con extracto o inhibidas que las soluciones ácidas que no lo contienen.

Con relación a la concentración al 2% v/v, muestra un interesante comportamiento ya que los valores de resistencia a la polarización decrecen con el incremento de la temperatura, aunque no es muy remarcable, de hecho la eficiencia de la inhibición aumenta debido a que los valores de resistencia a la polarización son mucho mayores para la solución al 2% v/v que la solución ácida sin inhibición. La eficiencia de la inhibición a 75 °C es de 97.89%.

El efecto de la temperatura en la reacción de metal-ácido inhibido es una reacción altamente compleja ya que los cambios ocurridos en la superficie del metal tales como el ataque químico y desorción del inhibidor y el inhibidor por si mismo tiende a descomponerse y reordenarse debido a los cambios de la temperatura. Se ha encontrado que pocos inhibidores en sistemas de metal-ácido tienen reacciones específicas que son efectivas a altas temperaturas, así como a bajas temperaturas. Por lo tanto este extracto tiene un comportamiento interesante y poco común en el rango de temperatura de 23 °C a 75 °C. Figura 4.6.

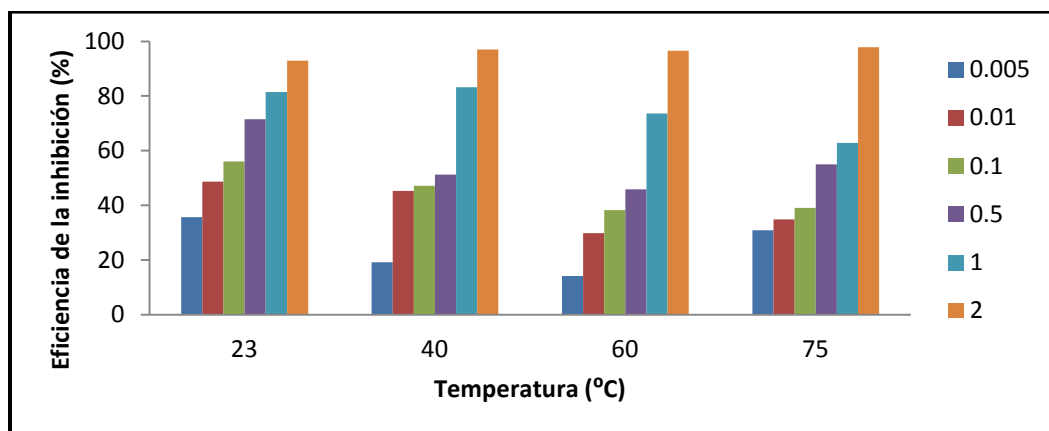


Figura 4.6 Efecto de la temperatura en presencia de extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor* a diferentes temperaturas.

4.5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE “*LARREA TRIDENTATA*”

La Tabla 4.10 muestra las velocidades de corrosión a diferentes temperaturas para el extracto de las hojas *Larrea tridentata* a diferentes concentraciones durante 3 horas de inmersión.

Concentración de inhibidor (g L ⁻¹)	Velocidad de corrosión, mg cm ⁻² h ⁻¹			
	25 °C	40 °C	60 °C	75 °C
Blanco	0.45	0.69	3.85	28.79
0.1	0.21	0.33	2.10	17.34
0.5	0.14	0.32	1.63	17.12
1.0	0.10	0.19	1.19	16.13
1.5	0.08	0.15	1.12	16.07

Tabla 4.10. Velocidades de corrosión a diferentes temperaturas para el extracto de las hojas *Larrea tridentata* a diferentes concentraciones

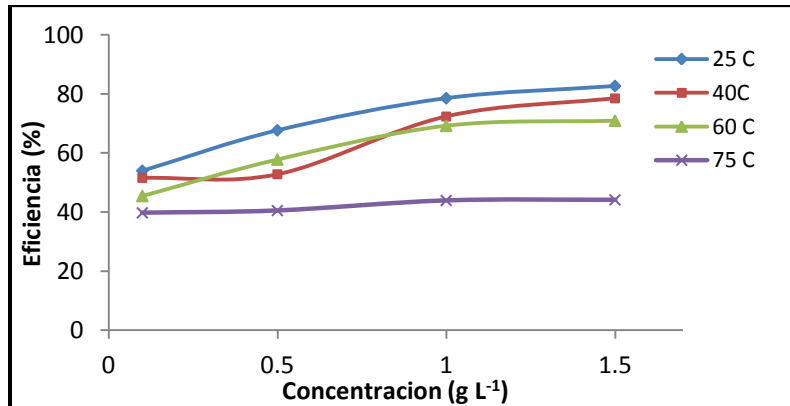


Figura 4.7 Variación de la cobertura de superficie (θ) con la concentración del extracto acuoso de *Larrea tridentata* de acero al carbono en HCl 1 M a diferentes temperaturas.

Es claro que el aumento de temperatura incrementa la velocidad de corrosión para acero al carbón y añadiendo el extracto acuoso reduce la velocidad de corrosión bajo los parámetros estudiados.

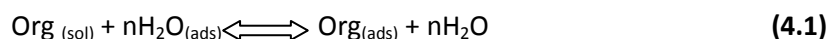
La figura 4.7 presenta los efectos de la temperatura bajo diferentes concentraciones de extracto acuoso de *Larrea tridentata*. Cuando la temperatura está en incremento la eficiencia de la inhibición debido a la desorción del extracto en la superficie del metal. Un incremento pequeño en la eficiencia de la inhibición es observada con el aumento de la temperatura a 60 °C para la corrosión de acero a 0.5 gL⁻¹ de extracto acuoso en HCl 1 M.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN

En este apartado se describe de manera puntual el mecanismo del inhibidor-metal en la solución ácida de los dos extractos evaluados.

Isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos son presentados y calculados a partir de los diferentes métodos que se evaluaron para determinar la velocidad de corrosión a distintas temperaturas.

El primer paso en el mecanismo de acción de los inhibidores en solución ácida es generalmente la adsorción en la superficie del metal. Bockris establece que [75] la adsorción de una sustancia orgánica sobre la superficie del metal puede ser expresada de la siguiente reacción:



Donde n es el número de moléculas de agua desplazadas de la superficie del metal por una molécula del inhibidor adsorbido; el valor de n depende de la sección transversal del área de la molécula orgánica con respecto a la molécula del agua. La adsorción de las moléculas orgánicas ocurre debido a la interacción entre la energía en la superficie del metal y el inhibidor es más fuerte que la interacción de la energía en la superficie del metal y las moléculas del agua. Cuando el equilibrio es alcanzado en el proceso descrito en (ecuación 4.1) es posible obtener diversas expresiones de gráficos de isotermas de adsorción, por lo tanto el grado de protección de la superficie ($\theta = \text{IE} (\%)/100$) puede ser obtenido en función de la concentración del inhibidor.

Los datos termodinámicos de adsorción, tales como el cambio de energía libre (ΔG_{ads}) entalpía de adsorción (ΔH_{ads}) y entropía de adsorción (ΔS_{ads}) pueden ser calculadas dependiendo de los valores estimados de la constante de equilibrio para el proceso de desorción y adsorción (K) a diferentes temperaturas, como se describe a continuación.

Los valores de ΔG_{ads} a todas las temperaturas estudiadas se pueden calcular de la siguiente manera:

$$K = \frac{1}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Donde $C_{\text{H}_2\text{O}}$ es la concentración de moléculas en el agua (en mL L^{-1}) en la interfase metal/solución. R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

4.6.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS HOJAS DE "PACHYCORMUS DISCOLOR"

De la tabla 4.9 se puede observar que θ incrementa con la concentración del inhibidor, esto es atribuido a la adsorción de las moléculas de inhibidor sobre la superficie del acero al carbón. Los valores del grado de protección de la superficie (θ) para diferentes concentraciones de inhibidor en el medio ácido han sido evaluados de los datos de la resistencia a la polarización. Isotermas de adsorción de Langmuir, Temkin, Bockris-Swinkels, Flory-Huggins fueron evaluados y probadas con el objetivo de encontrar la mejor isoterma de adsorción para el extracto etanólico de las hojas de "*Pachycormus discolor*". La isoterma de adsorción de Langmuir fue la más adecuada, debido a que el modelo matemático se ajusta a los datos experimentales de forma precisa. (Figura 4.8). La siguiente ecuación demuestra el mecanismo de esta isoterma:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4.3)$$

Donde C es la concentración del inhibidor en mL L⁻¹ en el electrolito, y K (mL L⁻¹) es la constante de equilibrio para el proceso de desorción y adsorción.

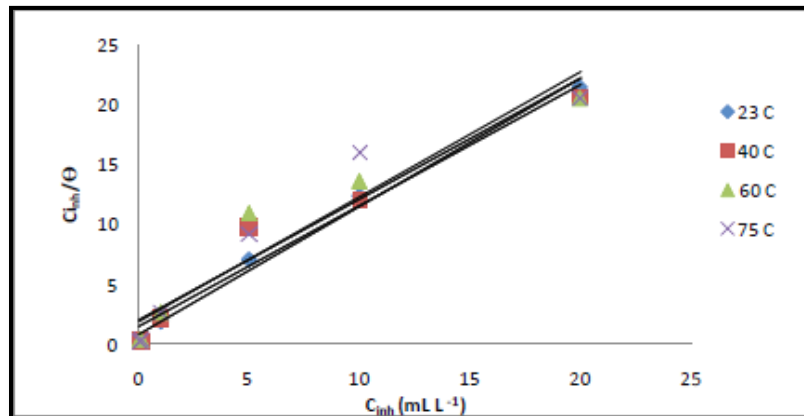


Figura 4.8 Isoterma de adsorción de Langmuir de extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor* en acero al carbón 1018 en solución de HCl 1M.

Los parámetros de adsorción de las isotermas de Langmuir son estimados y dados en la Tabla 4.11. Esto indica que el inhibidor obedece al modelo de Langmuir ya que los datos experimentales presentados se ajustan a las isotermas de adsorción aplicadas; el coeficiente de correlación (r^2) se

encontró en el rango de $0.993 \geq r^2 \geq 0.923$ y además la pendiente tiende a estar muy cerca de la unidad.

El valor de K demuestra que es afectado por la temperatura; cuando la temperatura incrementa de 23 °C a 40 °C, resultando que K disminuye, por otra parte, cuando hay un incremento entre 65 °C a 75 °C, el valor de K incrementa; sin embargo el valor de K que es obtenido a temperatura de 23 °C es mucho mayor que los valores a otras temperaturas, esto significa que la fuerza de adsorción es mucho más alta.

Temperatura, °C	Pendiente	K	r^2
25	1.04	1.46	0.9930
40	1.01	0.72	0.9539
60	1.01	0.51	0.9230
75	1.05	0.58	0.9230

Tabla 4.11. Parámetros de adsorción (pendiente, K y r^2) de *Pachycormus discolor* en solución HCl 1M obtenidos de las Isotermas de Langmuir a diferentes temperaturas

4.6.2 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS REFERENTES AL EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS HOJAS DE “PACHYCORMUS DISCOLOR”

Los valores obtenidos de ΔG_{ads} de la ecuación 4.2 son graficados contra la Temperatura (T) en la figura 4.9 de acuerdo la ecuación básica:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (4.4)$$

El intercepto de línea recta representa los valores de ΔH_{ads} . Introduciendo los valores en la ecuación 4.4, los valores de ΔS_{ads} son calculados para todas las temperaturas. Como puede ser observado en la figura 4.9, se obtuvieron del segmento de la línea recta tiene tres pendientes opuestas en HCl 1M indicando la existencia de tres conjuntos de sitios de adsorción con diferentes entalpías de adsorción.

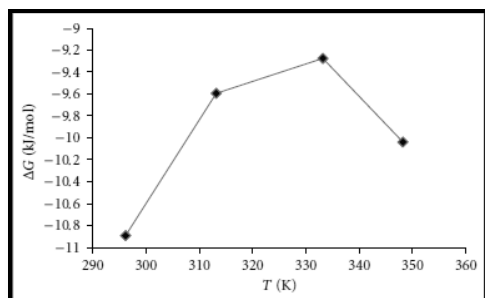


Figura 4.9 Variación de ΔG_{ads} con la Temperatura.

Los valores negativos de ΔG_{ads} indican que la adsorción de extracto etanólico en la superficie del acero al carbón 1018, es un proceso espontáneo [76-77].

Los valores más negativos de ΔG_{ads} ocurren a temperatura de 23 °C; además, el valor negativo de ΔH_{ads} indican que la adsorción de las moléculas del inhibidor es un reacción exotérmica.

Además, ΔG_{ads} decrece (se vuelve más negativo) con el incremento de la temperatura en el rango de 60 a 75 °C; también se muestra que el valor positivo de ΔH_{ads} , indica que ocurre un proceso endotérmico el cual incrementando la temperatura facilita la adsorción de las moléculas.

Los valores negativos de ΔS_{ads} (Tabla 4.12) son acompañados por procesos exotérmicos de adsorción, lo cual concuerda con lo que se espera, cuando la adsorción es un proceso exotérmico, debe ser acompañado por una disminución (se hace más negativa) del cambio de entropía [78].

Asimismo, el valor de calor de adsorción (ΔH_{ads}) da una información valiosa acerca del mecanismo de adsorción del inhibidor. De acuerdo a los valores listados de ΔH_{ads} (Tabla 4.12) puede ser explicado de la siguiente manera:

Ambos comportamientos de adsorción como endotérmicos ($\Delta H_{ads} = 7.659 \text{ kJ mol}^{-1}$) y exotérmicos ($\Delta H_{ads} = -36.649 \text{ kJ mol}^{-1}$) fueron determinados dependiendo del rango exacto de las temperaturas aplicadas. El promedio de ΔH_{ads} es de $-22.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ el cual es más grande que una adsorción física común, pero más pequeña que una adsorción química común [79], probablemente da lugar a ambos comportamientos de adsorción, tanto químico como físico.

Temperatura °C	ΔG kJ mol^{-1}	ΔH kJ mol^{-1}	ΔS kJ mol^{-1}
25	-10.8	-36.6	-0.15
40	-9.5	-36.6; -14.5	-0.14; -0.07
60	-9.2	-14.5; 7.6	-0.07; -0.004
75	-10.0	7.6	-0.006

Tabla 4.12. Parámetros termodinámicos de adsorción de extracto etanólico de *Pachycormus discolor* en acero al carbón 1018 en solución HCl 1 M a diferentes temperaturas.

4.6.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE "LARREA TRIDENTATA"

La figura 4.7 que presenta los efectos de la temperatura bajo diferentes concentraciones de extracto acuoso de *Larrea tridentata*, demuestra que θ incrementa con la concentración de inhibidor, esto se atribuye a la adsorción de las moléculas en la superficie de acero al carbón. Los valores de protección de la superficie para diferentes concentraciones de inhibidor en medio ácido han sido evaluados de los datos de la velocidad de corrosión.

Isotermas de adsorción de Langmuir, Temkin, Bockris-Swinkels, Flory-Huggins fueron evaluados y probadas con el objetivo de encontrar la mejor isoterma de adsorción para el extracto acuoso de las hojas de "*Larrea tridentata*". La isoterma de adsorción de Langmuir fue la más adecuada, debido a que el modelo matemático se ajusta a los datos experimentales de forma precisa. (Figura 4.10) La siguiente ecuación demuestra el mecanismo de esta isoterma:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4.3)$$

Donde C es la concentración del inhibidor en mL L⁻¹ en el electrolito, y K (mL L⁻¹) es la constante de equilibrio para el proceso de desorción y adsorción.

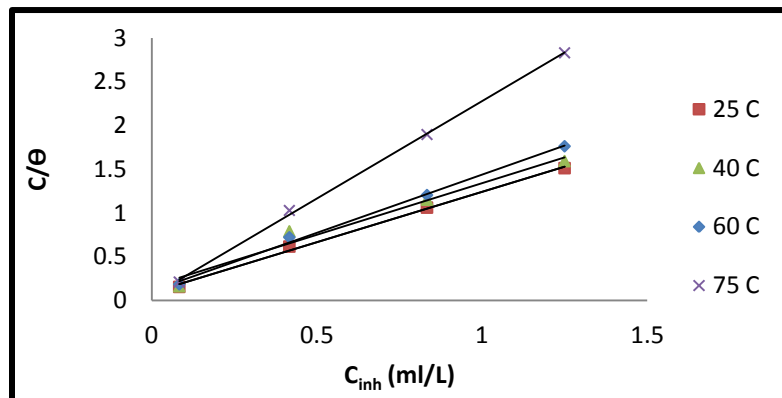


Figura 4.10 Isoterma de adsorción de Langmuir de extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata* en acero al carbón 1018 en HCl 1M.

Los parámetros estimados de las isotermas de adsorción están dados en la tabla 4.13. Los coeficientes de correlación (r^2) son del rango de $0.997 \geq r^2 \geq 0.9882$ para las temperaturas de 25 a 60 °C. A 75 °C la pendiente es de 2.2 contrario a lo que se espera de manera ideal para la ecuación

de adsorción de Langmuir. Esto puede ser explicado porque el aumento en temperatura induce una reacción de las moléculas orgánicas que tienen átomos o grupos polares los cuales son adsorbidos sobre la superficie metálica, esta reacción conlleva a la atracción y repulsión; esta es la razón de la divergencia del valor de la pendiente de la unidad.

Temperatura °C	Pendiente	K	r ²
25	1.1	10.8	0.9997
40	1.2	6.2	0.9882
60	1.3	9.1	0.9993
75	2.2	18.8	0.9996

Tabla 4.13. Parámetros de adsorción (pendiente, K y r²) de *Larrea tridentata* en solución HCl 1M obtenidos de las Isotermas de Langmuir a diferentes temperaturas. .

4.6.4 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS REFERENTES AL EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE "LARREA TRIDENTATA"

Los valores obtenidos de ΔG_{ads} de la ecuación 4.2 son graficados contra la Temperatura (T) Figura 4.11 de acuerdo la ecuación básica:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (4.4)$$

El intercepto de la línea recta representa los valores de ΔH_{ads} . Introduciendo los valores en la ecuación 4.4, los valores de ΔS_{ads} son calculados para todas las temperaturas. Como puede ser observado en la figura 4.11, se obtuvieron dos pendientes opuestas del segmento de la línea recta en HCl 1M indicando la existencia de dos conjuntos de sitios de adsorción con diferentes entalpías de adsorción, conllevando a comprender la adsorción. Los valores negativos de ΔG_{ads} indican un proceso espontáneo. Usualmente la energía libre de adsorción implica un proceso de fisisorción $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ [79].

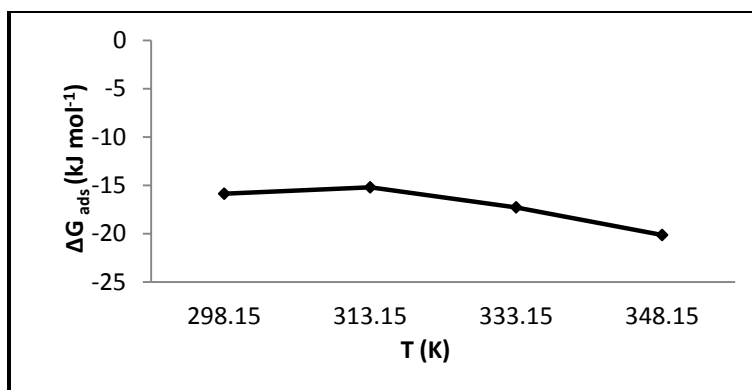


Figura 4.11 Variación de ΔG_{ads} frente a la Temperatura.

Los valores de ΔG_{ads} decrecen (se vuelven más negativos) con el aumento de la temperatura. El valor más negativo de ΔG_{ads} (tabla 4.14) ocurre a 75 °C. De acuerdo a los valores listados de ΔH_{ads} (Tabla 4.14) puede ser explicado de la siguiente manera:

✓ En soluciones de HCl 1M ambos comportamientos de adsorción endotérmica ($\Delta H_{ads} = 28.513 \text{ kJ mol}^{-1}$) y exotérmica ($\Delta H_{ads} = -28.5213 \text{ kJ mol}^{-1}$) fueron determinados dependiendo del rango exacto de las temperaturas aplicadas. La adsorción se vuelve endotérmica a 40 °C después de haber sido una adsorción exotérmica a 25°C. Los valores absolutos del calor de adsorción son más grandes que una adsorción física común, pero más pequeña que una adsorción química común [79]; probablemente ambos procesos de adsorción, ya sea químico y físico toman lugar en la superficie metálica en el sistema extracto acuoso-HCl.

Los valores positivos de ΔS son acompañados de procesos de adsorción endotérmicos, mientras que los valores negativos son acompañados de procesos de adsorción exotérmicos. Esto concuerda con lo esperado, cuando la adsorción es un proceso exotérmico, debe ser asociado por una disminución (se vuelve más negativa) del cambio de entropía.

Temperatura °C	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹
25	-15.9	-29.0	-0.04
40	-15.2	-29.0; 28.5	-0.04; 0.14
60	-17.3	28.5	0.14
75	-20.1	28.5	0.14

Tabla 4.14. Parámetros termodinámicos de adsorción de extracto acuoso de *Larrea tridentata* en acero al carbón 1018 en solución HCl 1 M a diferentes temperaturas.

4.7 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Se realizó el estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica al extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*. Con el fin de estudiar la interface solución electrolito/acero en las mismas condiciones en las que se realizaron las curvas de polarización.

Cabe mencionar que solo se seleccionó este extracto ya que es el más abundante en la región y además posee propiedades resistentes a las altas temperaturas y a la escasez del agua lo que lo hace un extracto viable a la comercialización, por lo que un estudio más detallado sobre su mecanismo proporcionará mejor información.

4.7.1 EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE "LARREA TRIDENTATA"

La figura. 4.12 muestra la ausencia y presencia a diferentes concentraciones del extracto acuoso de *Larrea tridentata* (EALT). Los datos revelan dos constantes de tiempo, i.e., un loop capacitivo largo a altas y medianas frecuencias y un loop inductivo a bajas frecuencias.

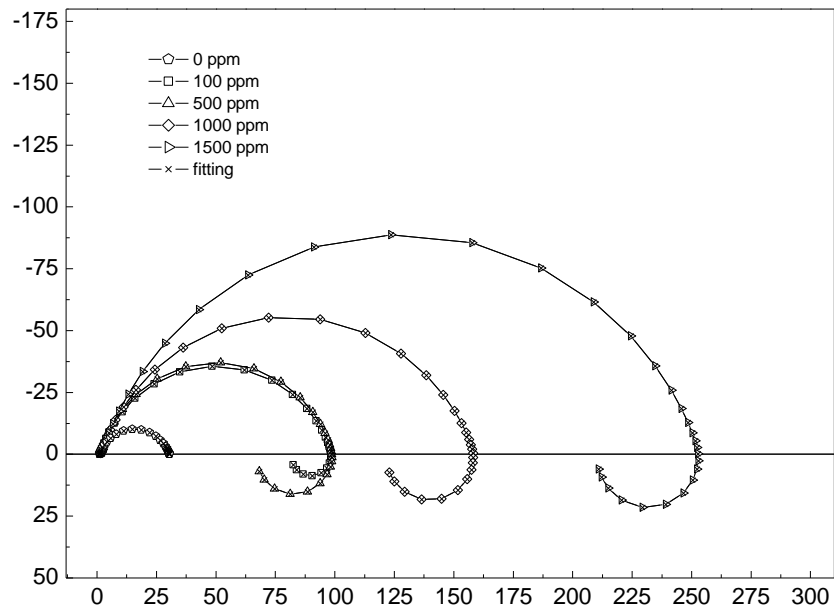


Figura. 4.12 Mediciones de EIS en acero al carbón en medios ácidos sin y con presencia de inhibidor a diferentes concentraciones.

El diámetro del primer semicírculo incrementa gradualmente en el gráfico de Nyquist con el aumento de la concentración de EALT. La concentración de inhibidor más alta (1500 ppm), muestra un diámetro del semicírculo mucho más grande que las otras tres concentraciones más bajas de EALT.

Como usualmente indica el estudio de EIS, por un lado, el loop capacitivo a altas frecuencias está relacionado con el proceso de transferencia de carga del comportamiento de la doble capa y el proceso de corrosión de metal, y el loop inductivo a bajas frecuencias se atribuye a los procesos de relajación obtenidos por la adsorción del inhibidor en la superficie del electrodo. Es decir, el comportamiento inductivo a bajas frecuencias se debe probablemente a las especies adsorbidas las cuales no permiten que la corriente varíe bruscamente, produciendo un comportamiento inductivo que puede modelarse mediante una resistencia de valor R_L y una bobina con coeficiente de autoinducción L , dispuestas como muestra la figura 4.13.

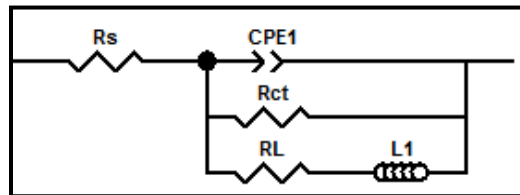


Figura 4.13. Circuito equivalente que modela los datos de la figura 4.12.

La contribución de la impedancia total a frecuencias intermedias deriva principalmente de la resistencia de transferencia de carga y los componentes inductivos en paralelo.

Es posible demostrar que el punto de corte del diagrama de Nyquist con el eje real (Z') a elevadas frecuencias define R_s .

Es necesario indicar que el diámetro de la semicircunferencia extrapolada hasta cortar al eje real es valor de R_{ct} . Esto permite, de forma aproximada, estimar la densidad de corriente del proceso de corrosión del acero (i_{corr}) utilizando la ecuación de Stern y Geary :

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{2,3 (\beta_c \beta_a) R_{CT}} \quad (4.5)$$

Donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente, de las rectas de *Tafel* obtenidas en el trazado completo de una curva de polarización utilizando la técnica de corriente continua.

De igual manera, es fácil demostrar que la frecuencia a la que la semicircunferencia alcanza un máximo, ω_{max} , en el eje imaginario ($-Z''$) está dado por:

$$\omega_{max} = 1/R_{ct}C_{dl} \quad (4.6)$$

Es posible obtener la constante de tiempo (τ) del proceso de corrosión a elevadas frecuencias mediante la relación $\tau = 1/\omega_{max}$

Esto permite calcular la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}). Sin embargo para modelar estos resultados experimentales es necesario recurrir al concepto de elemento de fase constante, CPE.

El CPE es una función empírica de admitancia dada por la expresión:

$$Y: Y_p(j\omega)^\alpha \quad (4.7)$$

Donde Y_p es una constante independiente de la frecuencia, con dimensiones $\Omega^{-1}cm^2s^\alpha$ o también, $F/(cm^2s^{1-\alpha})$. El parámetro α es tal que $0 < \alpha < 1$, el cual nos da información acerca de la heterogeneidad y rugosidad de la superficie. Dependiendo del valor de α , CPE puede representar resistencia ($n=0$, $Q=1/R$), capacitancia ($n=1$, $Q= C$), inductancia ($n = -1$, $Q= 1/L$) o impedancia de Warburg ($n = 0.5$, $Q=W$) [80].

El condensador de la doble capa electroquímica (C_{dl}) de la figura 2 ha sido sustituido por un CPE. El parámetro α se obtiene de la ecuación $\alpha = \left(\frac{4}{\pi}\right) \arctg\left(-\frac{2Z''_{max}}{R_{ct}}\right)$ [80], donde $-Z''_{max}$ es el valor máximo de la impedancia imaginaria y corresponde a la frecuencia f_{max} . Y_p se calcula de la ecuación 4.8.

$$Y_p = \frac{1}{R_{ct}\omega_{max}} \quad (4.8)$$

La constante de tiempo puede obtenerse de la expresión

$$\tau = (R_{ct}Y_p)^{1/\alpha}. \quad (4.9)$$

Por otra parte es posible demostrar que el diámetro de la semicircunferencia inductiva tiene el valor $R_{ct} - R_L R_{ct} / (R_L + R_{ct})$. Por otro lado, la frecuencia a la cual la semicircunferencia a la cual la semicircunferencia alcanza un mínimo en el eje imaginario ($-Z''$) está dado por la expresión:

$$\omega_{min} = \frac{R_{ct} + R_L}{L} \quad (4.10)$$

Ello permite calcular el coeficiente de autoinducción (L) de la bobina. Así mismo como anteriormente se mencionó la constante de tiempo del proceso de adsorción (τ_{ad}) se puede calcular.

Es necesario indicar que la introducción de una bobina con un coeficiente de autoinducción elevado sugiere un almacenamiento de energía magnética (en la interfase metal-electrolito) también elevado, lo cual es poco verosímil desde un punto de vista físico. Por tanto, es preferible modelar el efecto inductivo utilizando un condensador de capacidad (C_{ad}) negativa y una resistencia de valor (R_{ad}) también negativo [80] (figura 4.14). En este caso, R_{ad} coincide con la longitud cambiada de signo del diámetro de la semicircunferencia inductiva y C_{ad} se deduce de la expresión $\omega_{min} = 1/R_{ad}C_{ad}$

Todo esto hace posible comprobar que las relaciones entre los parámetros R_L y L (figura 4.13) y R_{ad} y C_{ad} están definidas por las expresiones siguientes: $R_{ad} = R_{ct}^2 / (R_L + R_{ct})$, y $C_{ad} = -L/R_{ct}^2$.

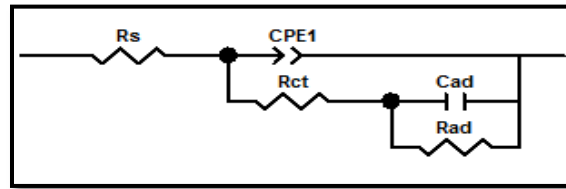


Figura 4.14. Circuito equivalente al de la figura 4.13; $C_{ad} < 0$ y $R_{ad} < 0$

Concentración de inhibidor ppm	$R_s, \Omega \text{cm}^2$	$R_{ct}, \Omega \text{cm}^2$	$i_{corr}, \mu \text{Acm}^{-2}$	$Y_p, \mu \text{Fcm}^{-2} \text{s}^{-n}$	$(\tau), \text{s}$	α	$R_{ad}, \Omega \text{cm}^2$	$C_{ad}, \text{F/cm}^2$	$(\tau_{ad}), \text{s}$	$\eta, \%$
Blank	1.1	30.419	985.86	558.64	0.005	-	-	-	-	-
100	1.5	98.41	304.11	307.07	0.013	0.80	-15.32	-3.291	50.43	69.08
500	1.5	98.775	242.5	274.50	0.013	0.82	-29.87	-1.68	50.43	69.29
1000	1.3	158.1	163.91	143.48	0.008	0.78	-34.43	-1.464	50.43	80.75
1500	1.6	252.7	88.15	90.74	0.008	0.78	-41.32	-0.770	31.83	87.96

Tabla 4.15. Parámetros de impedancia electroquímica en la inhibición de acero en HCl 1M.

La tabla 4.15 contiene los parámetros de impedancia obtenidos de la simulación de los datos experimentales. La eficiencia de la inhibición (%) se calcula de la siguiente ecuación:

$$\eta = \left(1 - \frac{\frac{1}{R_{ct}}}{\frac{1}{R_{ct}^0}} \right) * 100 \quad (4.11)$$

Donde R_{ct} y R_{ct}^0 representan la resistencia de transferencia de carga inhibida y no inhibida, respectivamente. Como se puede ver en la tabla 4.15, con el incremento de la concentración del inhibidor, la eficiencia aumenta notablemente, lo cual tiene consistencia con los experimentos previos.

Realizando una inspección a la tabla 4.15, muestra que los valores de la resistencia a la solución, R_s , están en el rango de 1.10 a 1.55 Ωcm^2 y los valores de α están el rango de 0.78 a 0.82 lo cual indica un comportamiento capacitivo no-ideal. Estos valores se pueden atribuir a la heterogeneidad de la superficie del metal [81]. Particularmente el valor de α , no tiene un cambio notable con la concentración del inhibidor, pero se puede asumir que tiene relación con la estructura molecular y la adsorción del inhibidor.

Se puede notar que la R_{ct} y la Y_p tienen una estrecha relación, mientras la R_{ct} aumenta incrementando la concentración del inhibidor, la Y_p disminuye, lo cual afirma que a mayor concentración de inhibidor la densidad de corriente es menor, dando como resultado una mayor eficiencia.

Se debe tomar en cuenta que hay un proceso de adsorción, como lo indica la figura 4.11, es decir, las moléculas del inhibidor actúan por adsorción y bloquean los centros activos disponibles en la superficie del acero. En otras palabras disminuye la disolución del acero.

El mecanismo de inhibición implica la adsorción del inhibidor en la superficie del metal inmersa en la solución acuosa de HCl. Cuatro tipos de adsorción de las moléculas orgánicas pueden involucrarse en la interface metal-solución: atracción electrostática entre las moléculas cargadas y el metal cargado; interacción de los pares de electrones sin compartir de la molécula con el metal; interacción de los electrones π con el metal; y combinación de todas las anteriores.

Los resultados obtenidos de las mediciones de EIS están íntimamente relacionados con los obtenidos en las curvas de polarización, pérdida de peso, así como las isothermas de adsorción propuestas.

4.8 FOTOMICROGRAFÍAS E IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICO DE BARRIDO

4.8.1 EXTRACTO ACUOSO DE LAS HOJAS DE “*LARREA TRIDENTATA*”

Las micrografías fueron hechas antes y después de la inmersión de los cupones en HCl 1M a diferentes temperaturas (40, 60 y 75 °C), sin y con extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata*. (Figuras 4.15A a la G). Hubo una masiva corrosión en el acero al carbón 1018 para la prueba sin extracto acuoso de las hojas de “*Larrea tridentata*”. (Figuras 4.15B, D, y F).

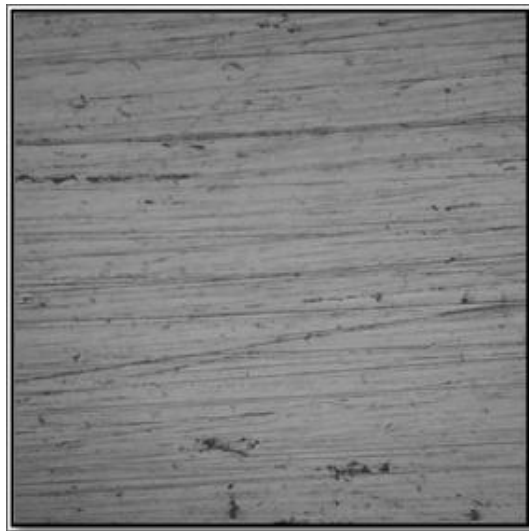


Figura 4.15A

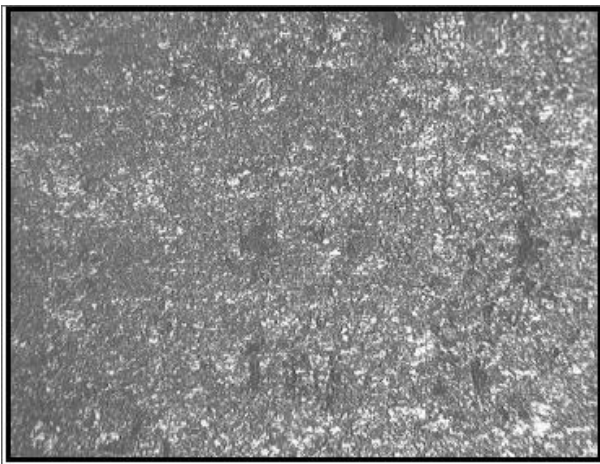


Figura 4.15B



Figura 4.15C

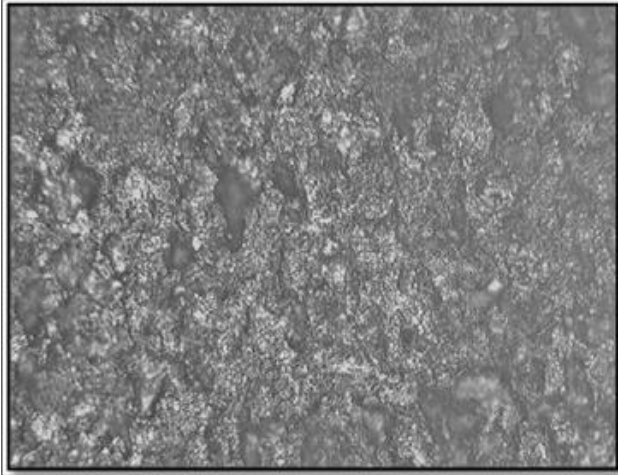


Figura 4.15D

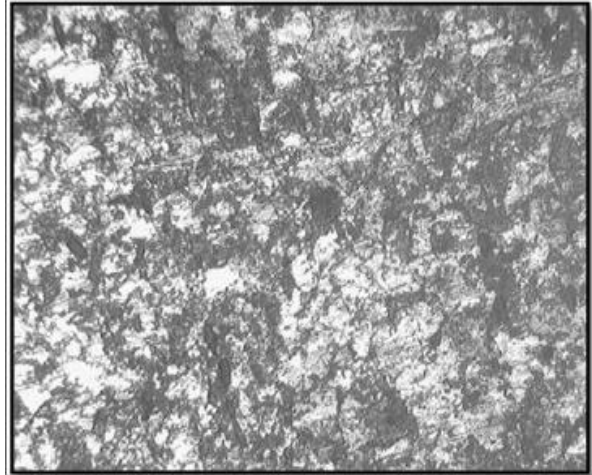


Figura 4.15E

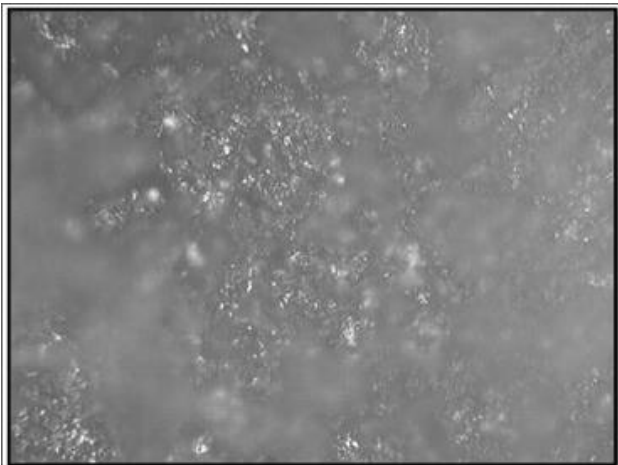


Figura 4.15F

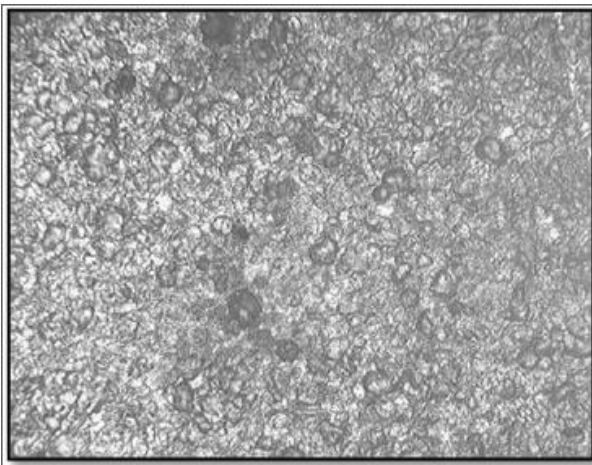


Figura 4.15G

Figura 4.15 A) Cupón de prueba antes de la inmersión en HCl 1M. **B)** Cupón de prueba después de la inmersión a 40°C sin extracto acuoso. **C)** Cupón de prueba después de la inmersión a 40 °C con 1.5 g L⁻¹ de extracto acuoso. **D)** Cupón de prueba después de la inmersión a 60 °C sin extracto acuoso. **E)** Cupón de prueba después de la inmersión a 60°C con 1.5 g L⁻¹ de extracto acuoso. **F)** Cupón de prueba después de la inmersión a 75 °C sin extracto acuoso. **G)** Cupón de prueba después de la inmersión a 75°C con 1.5 g L⁻¹ de extracto acuoso.

La figura 4.15C muestra buena protección de la superficie con la adición de 1.5g L⁻¹ de extracto acuoso de las hojas de "*Larrea Tridentata*" en HCl 1M a 40 °C. Las figuras 4.15E y 4.15G confirman lo que se esperaba, ya que el cupón inmerso en la prueba de corrosión de HCl 1M a 60°C con 1.5 g L⁻¹ de extracto acuoso de las hojas de "*Larrea Tridentata*" evidencian mejor protección que el cupón inmerso a 75 °C. Estas observaciones de las micrografías confirman una muy cercana correlación con los resultados obtenidos al método de pérdida de peso, así como las correspondientes velocidades de corrosión y eficiencias de inhibición.

Las figuras que se muestran a continuación son imágenes que se tomaron del microscopio electrónico de barrido al acero después de ser inmerso en HCl 1M con extracto acuoso de *Larrea tridentata* y sin extracto acuoso. Además, se muestran imágenes después de ser pulido y antes de la inmersión.

Como se puede notar en las imágenes a diferentes aumentos microscópicos, el acero que fue inmerso en HCl 1M con extracto acuoso, tiene una apariencia muy distinta a la del baño ácido sin extracto acuoso.

Las figuras 4.16 a la 4.18 muestran la superficie de acero después de ser inmerso en HCl 1M. En éstas se observan especies, comúnmente llamado "clusters". Que pueden ser cloruros. Además de picaduras en la mayor parte de la superficie.

Así mismo, la superficie metálica que estuvo en la solución ácida con el extracto acuoso, se puede ver que hay numerosas especies adheridas en la superficie del metal, estas especies tienen formas de "donas" (figura 4.20). Se puede asumir que estas especies se adhieren por atracción electrostática. Sin embargo, el recubrimiento que tienen estas especies no es uniforme, ya que hay varios lugares vacíos entre cada especie. Y sobre estos lugares también se pueden notar picaduras en la superficie, pero también se observa que hay un cierto orden de adherencia en la superficie del metal. Como se mencionó, anteriormente en el apartado de isotermas de adsorción, la eficiencia de protección de la superficie a temperatura de 25 °C es por abajo del 85%, estas imágenes comprueban ese dato. La capa es muy delgada, pudiéndose notar en la figura 4.16 y 4.19 que con el leve frotamiento de la superficie estas especies son desadsorbidas, en este caso se aglomeran al sitio deseado.

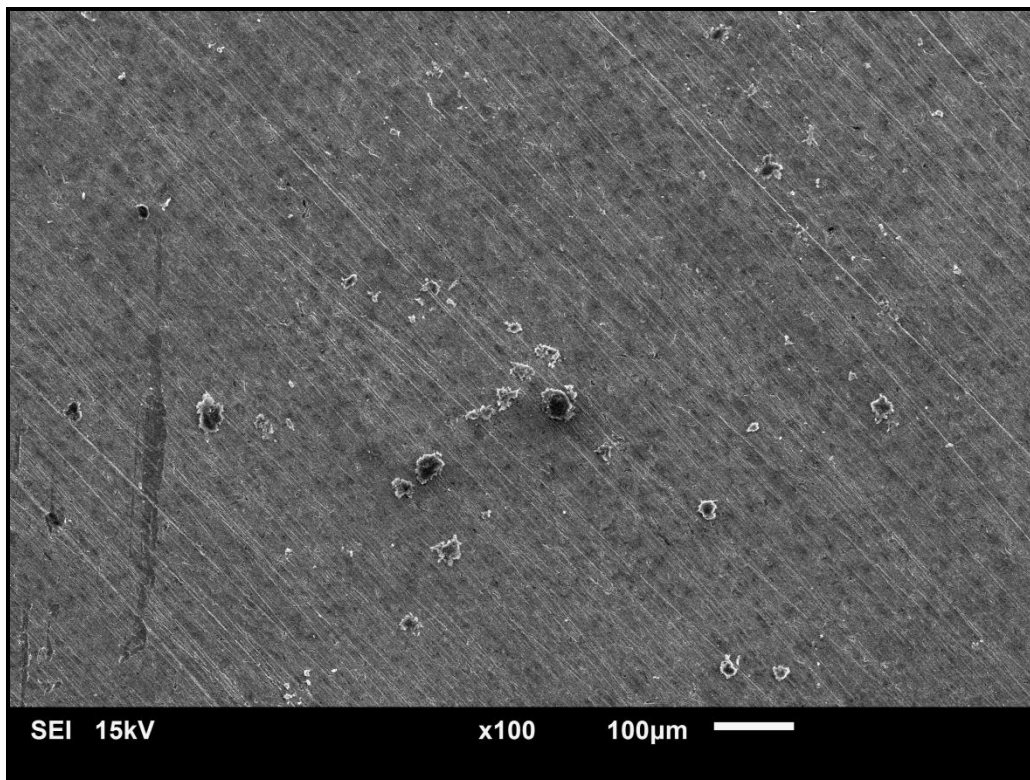


Figura 4.16 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

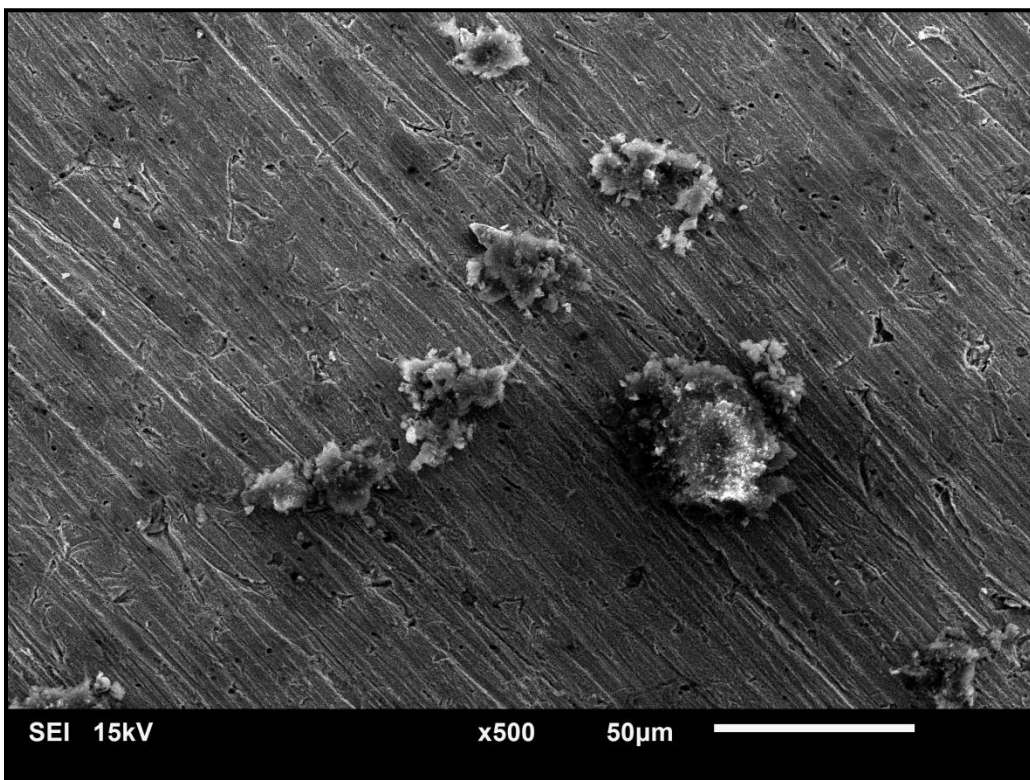


Figura 4.17 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

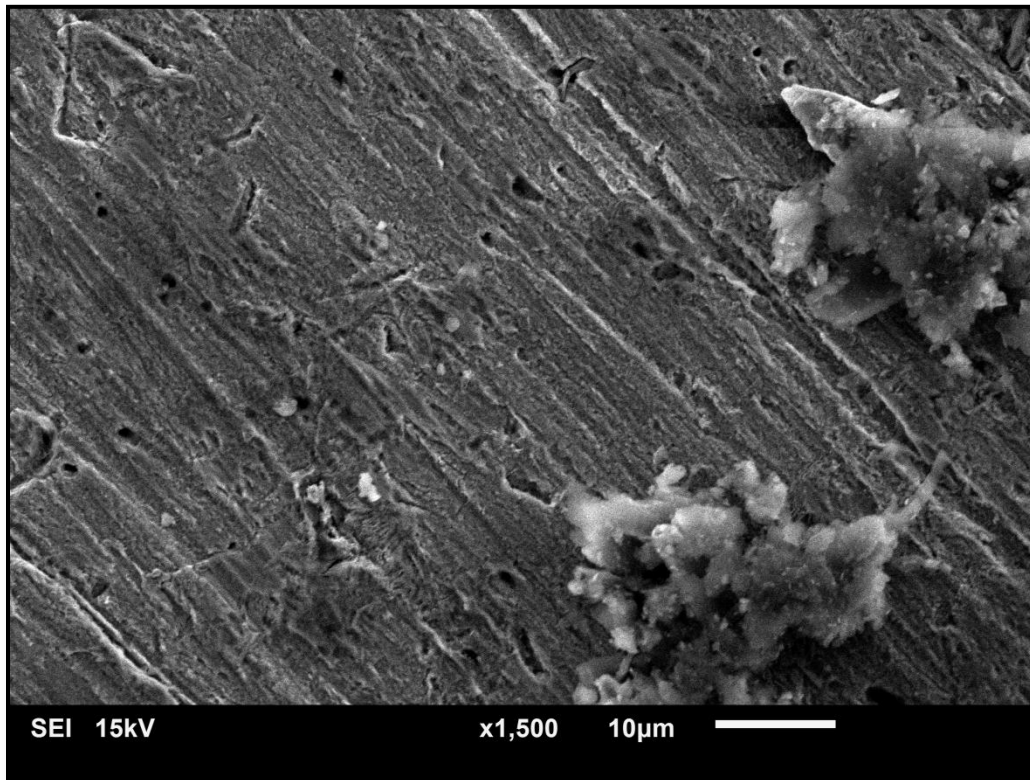


Figura 4.18 Superficie de acero después de la inmersión en HCl sin extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

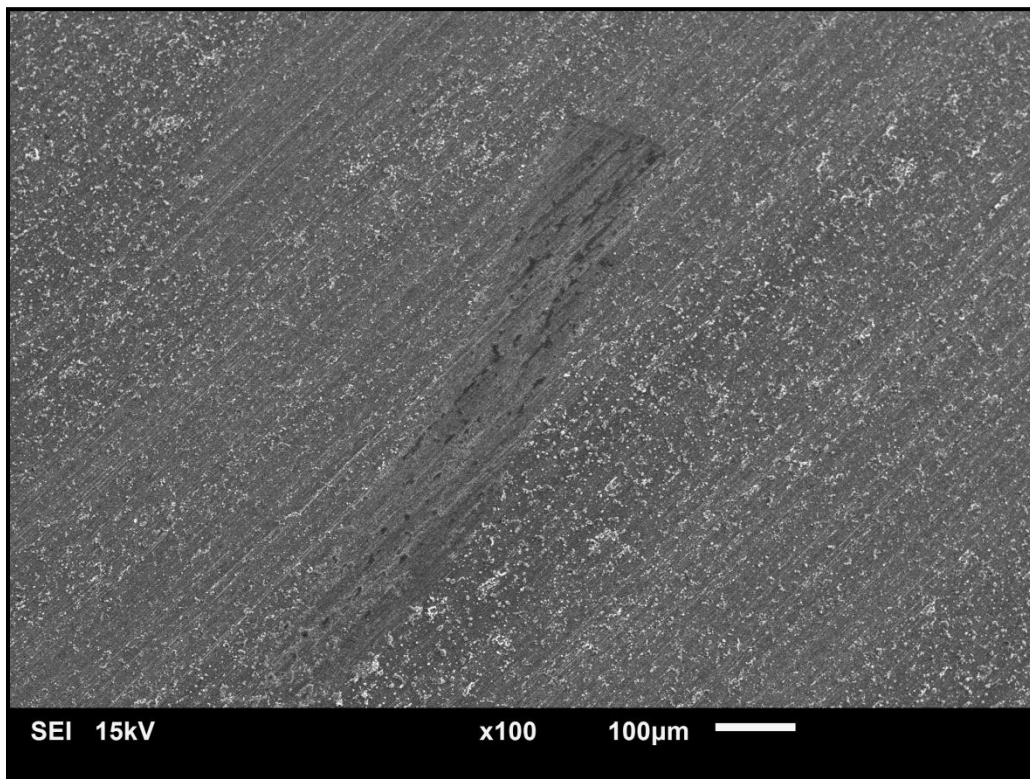


Figura 4.19 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

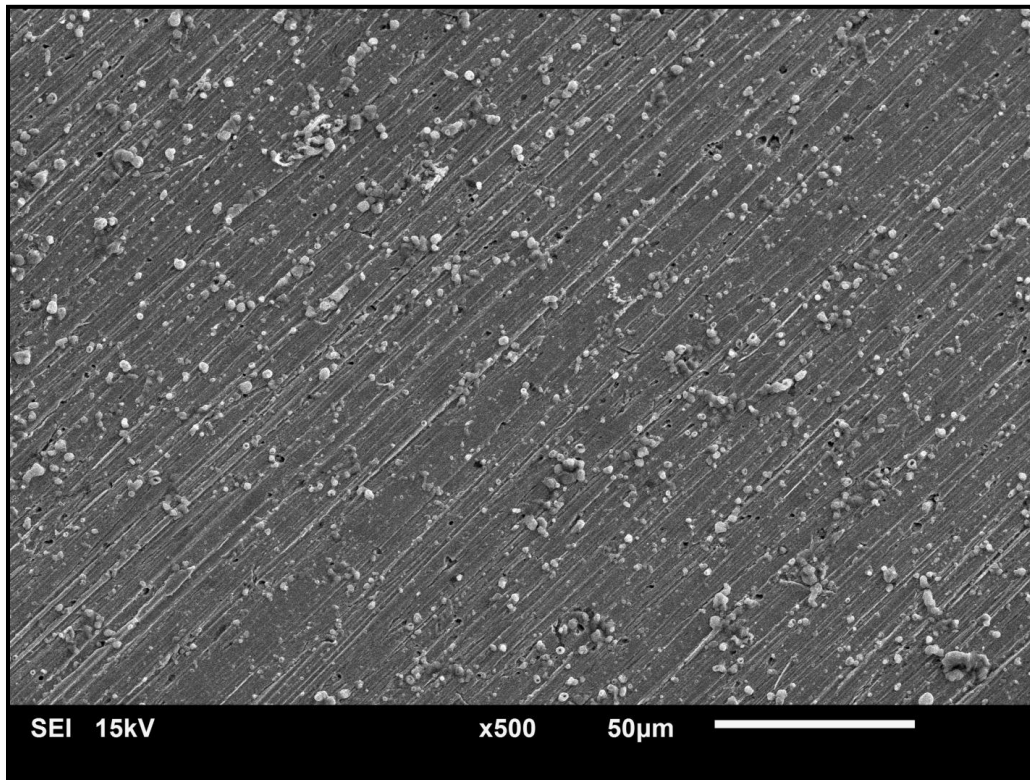


Figura 4.20 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

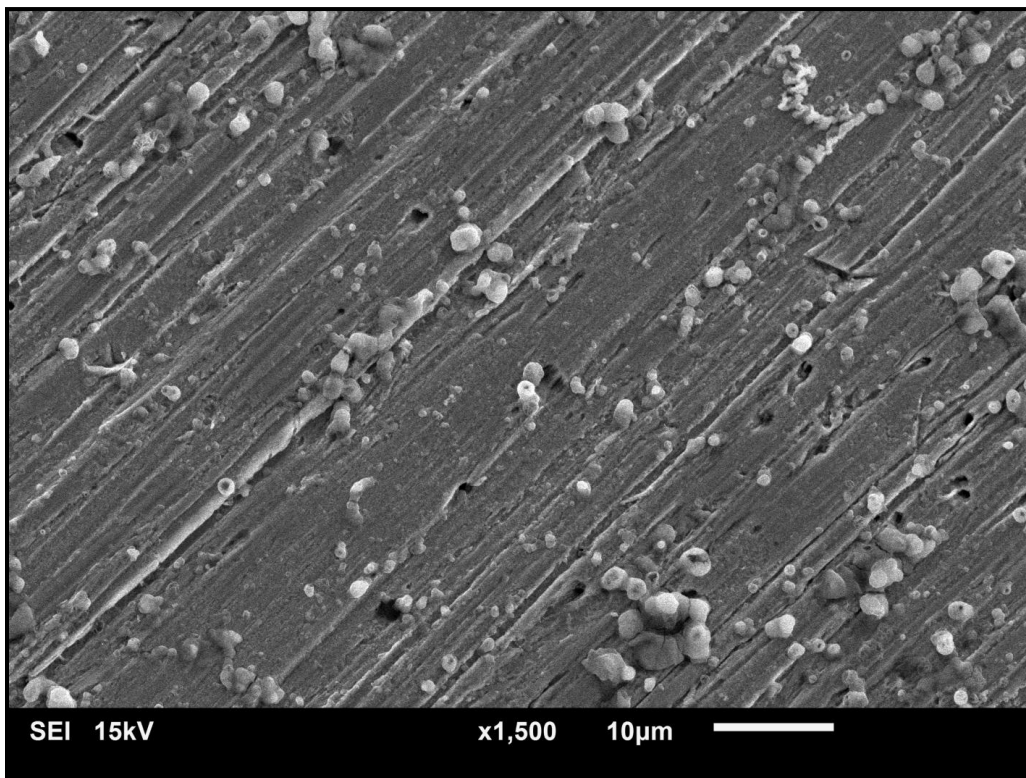


Figura 4.21 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

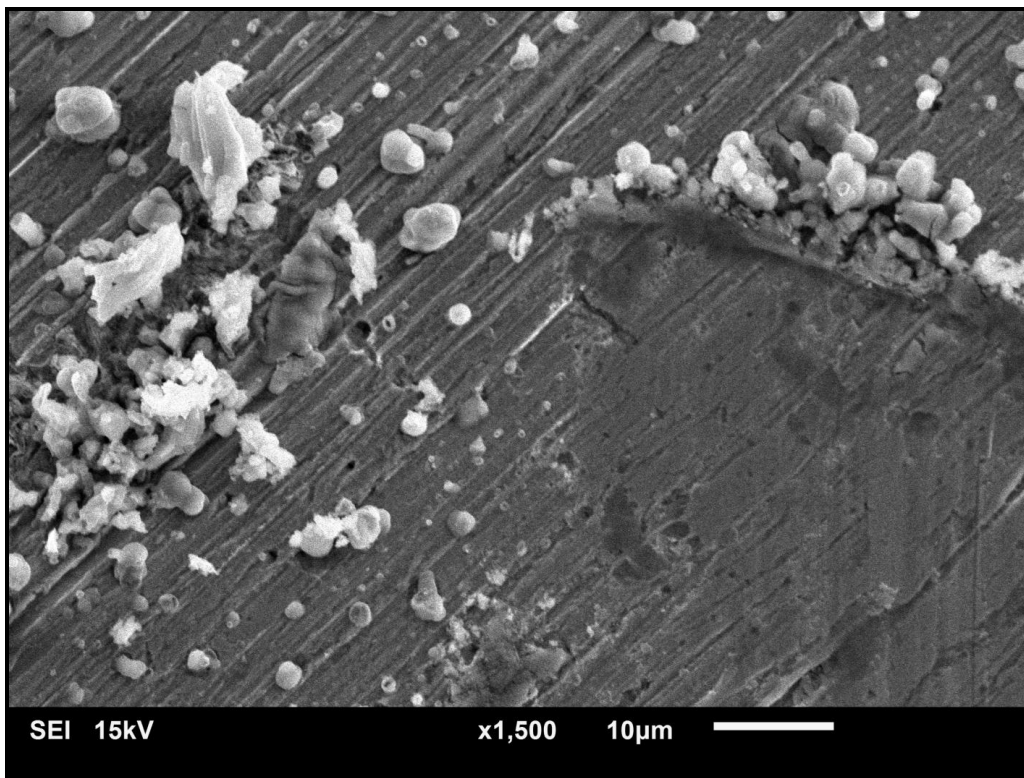


Figura 4.22 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

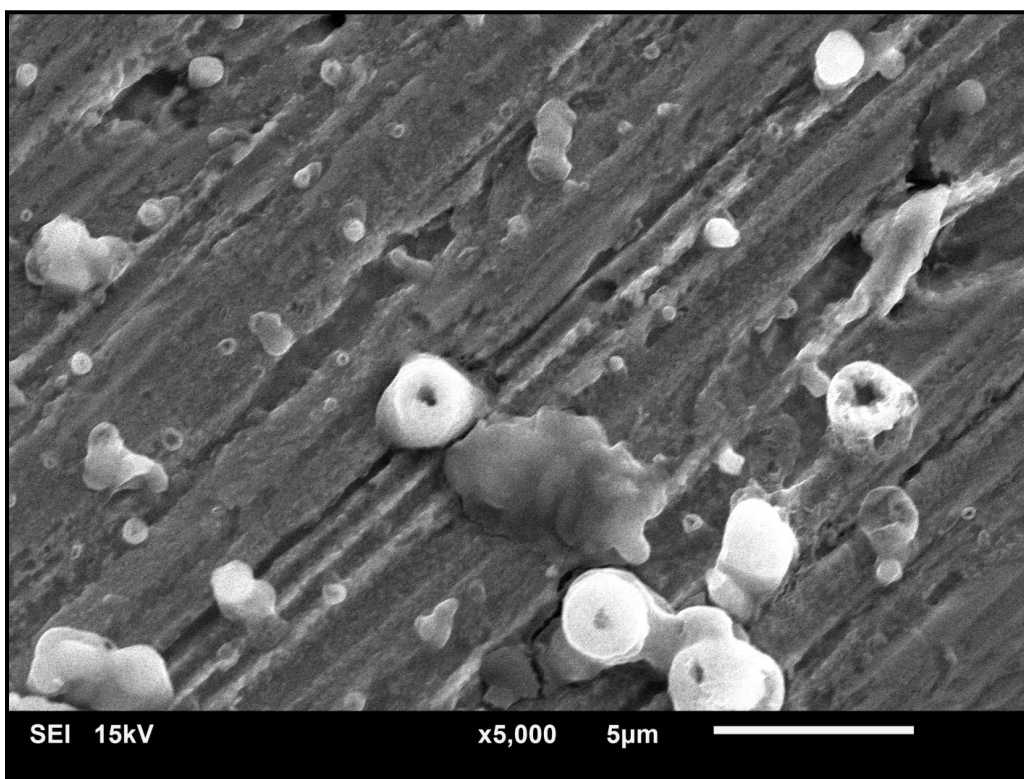


Figura 4.23 Superficie de acero después de la inmersión en HCl con extracto acuoso de *Larrea tridentata*.

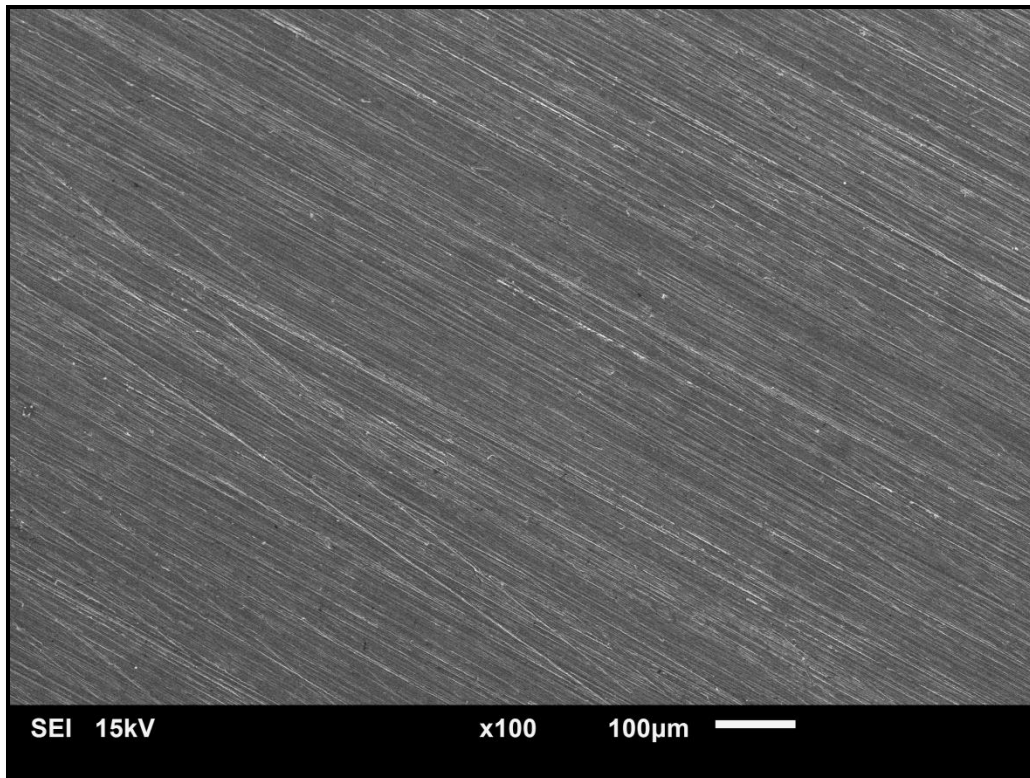


Figura 4.24 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.

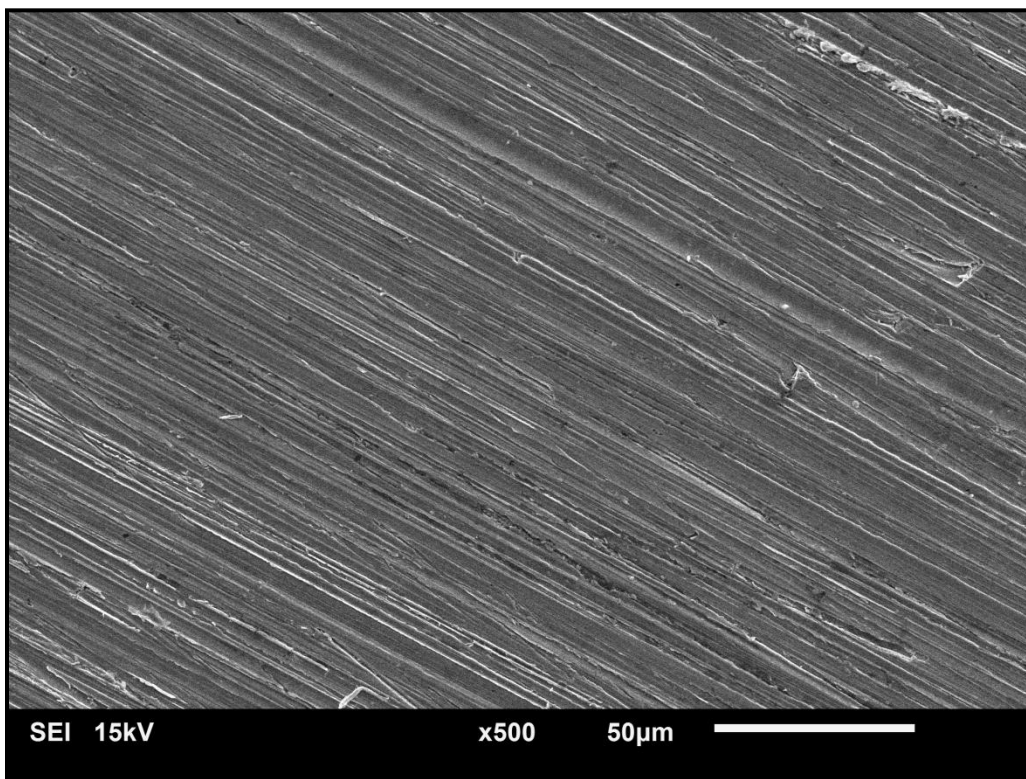


Figura 4.25 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.

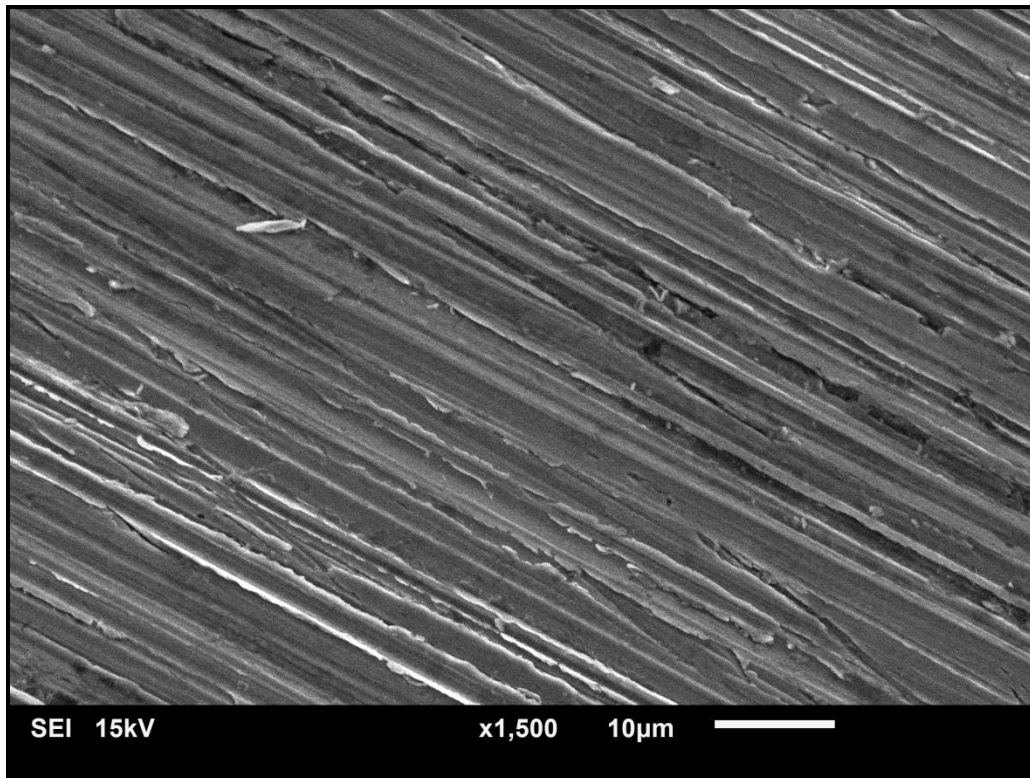


Figura 4.26 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.

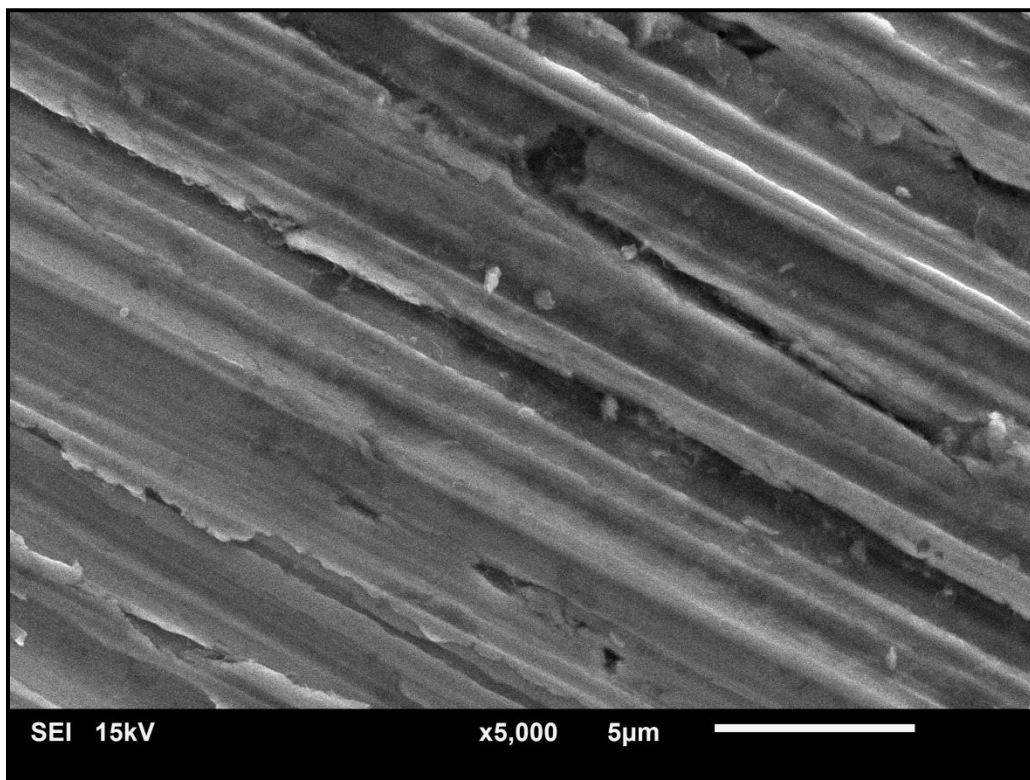


Figura 4.27 Superficie metálica de acero pulida hasta grano 600.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a la hipótesis planteada en este trabajo se concluye de manera general que, la obtención de los extractos naturales es una medida alternativa para inhibir la corrosión del acero en ácido clorhídrico. Se pudo verificar a través de las técnicas electroquímicas y de corrosión, las eficiencias de inhibición a distintas temperaturas de cada extracto, así como conocer el mecanismo de acción de las moléculas del extracto en el medio ácido.

El extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor*, así como el extracto acuoso de las hojas de *Larrea tridentata* poseen propiedades de inhibición a la corrosión muy similares, a pesar de ser plantas de distinta familia, género y hábitat.

La eficiencia de la inhibición aumenta, al incrementar la concentración de los dos extractos. Ambos actúan como inhibidor tipo mixto. La disimilitud más notable es el efecto en la temperatura que tiene cada uno de ellos, ya que el extracto etanólico a 75 °C a una concentración de 2.0% (v/v) obtuvo una eficiencia de la inhibición cerca del 98%, mientras que para el extracto acuoso no alcanzó el 50 % de la inhibición de corrosión, con la concentración más alta de 1.5 gL⁻¹.

El mecanismo de inhibición que involucra a los dos extractos en la superficie del metal inmerso en solución de HCl es de adsorción. Cuatro tipos de adsorción pueden llevarse a cabo involucrando moléculas orgánicas en la interfase metal-solución: atracción electrostática entre moléculas cargadas y el metal cargado; interacción de los pares de electrones no compartidos en la molécula con el metal; interacción de electrones- π con el metal; y combinación de todos los anteriores.

El modo de adsorción predominante depende de varios factores tales como composición de extracto, tipo de anión de ácido, así como también cambios químicos en el extracto. Hay dos formas de explicar la inhibición de la reacción de disolución por la adsorción en la superficie del metal. En solución ácida, la protonación de los extractos ocurre fácilmente, así que es difícil al extracto protonado aproximarse a la superficie de acero cargada positivamente (H_3O^+ /interfase de metal) debido a la repulsión electrostática. Pero hay que tomar en cuenta que los iones Cl^{-1} (del anión del ácido), si esta es la causa por la cual se adsorben, podrían tener un exceso de cargas negativas en las cercanías de la interfase, favoreciendo más a la adsorción de las moléculas del inhibidor cargado positivamente, es decir el extracto de las hojas protonadas a través de interacciones electrostáticas se adsorbe entre las moléculas cargadas positivamente y la superficie del metal cargada negativamente. Otro modo de explicar la inhibición implica la donación de pares solos de electrones a la superficie y la interacción de

electrones- π de anillo aromático/heterocíclico con la superficie del metal. Estos dos modos pueden influir en la inhibición de la corrosión en modo cooperativo.

Las imágenes de microscopía de electrónico de barrido revelan la interacción de las moléculas del extracto acuoso de *Larrea tridentata* con la superficie del acero, además con especies del ácido (anión).

De manera puntual se enlistan las conclusiones para cada extracto:

A. *Pachycormus discolor*

1. El extracto etanólico de las hojas de *Pachycormus discolor* actúa como inhibidor tipo mixto para inhibir la corrosión en acero 1018 en HCl 1 M.
2. Los estudios de pérdida de peso, polarización y de resistencia a la polarización están en correlación a lo obtenido.
3. El efecto del tiempo de inmersión de este extracto mostró su máxima eficiencia en 109 horas a temperatura de 25 °C a una concentración del 2% v/v.
4. La resistencia a la polarización incrementa con la cantidad de inhibidor.
5. La adsorción del *Pachycormus discolor* en la superficie del acero 1018 en HCl 1 M obedece al modelo de la Isoterma de Langmuir.
6. El efecto de la temperatura revela que la adsorción es química y física.
7. Los valores negativos del cambio de energía libre de adsorción indica que la adsorción del extracto en el acero al carbón 1018 fue espontánea.
8. Se determinó que las concentraciones del 1% v/v a 0.005 % v/v de extracto muestran que la eficiencia de la inhibición a temperatura de 25 °C es mayor que a temperaturas mayores (40 60 y 75 °C). A 2% v/v las eficiencias fluctúan y no bajan del 90%.

B. *Larrea tridentata*

1. El extracto acuoso muestra inhibición a la corrosión.
2. Los valores de las eficiencias de la inhibición incrementan con el aumento de la concentración.
3. Las curvas de polarización demuestran que el inhibidor actúa como tipo mixto en HCl 1 M.

4. La inhibición implica la adsorción de los componentes del extracto en la superficie del acero.
5. La adsorción es espontánea y obedece al modelo de la isoterma de Langmuir.
6. La espectroscopía de impedancia electroquímica demuestra la adsorción de las moléculas del inhibidor y también señala que la superficie no es heterogénea.
7. Las micrografías y las imágenes de microscopía electrónica de barrido ofrecen una prueba perfecta de la formación de una capa protectora sobre la superficie del acero, minimizando la corrosión general. Estas últimas imágenes demuestran que la capa protectora no es uniforme en toda la superficie, sino que en un cierto orden las moléculas del extracto se adsorben, sin embargo hay focos de atención importantes, como picaduras que existen a pesar de esta adsorción.
8. Las moléculas orgánicas, como lignanos, flavonoides y aminos pero principalmente saponinas, reportados en estudios anteriores, son responsables del efecto de inhibición de la corrosión.

De acuerdo a lo anterior, los extractos evaluados tienen efectos de la inhibición de la corrosión, pero es importante mencionar que las concentraciones utilizadas para inhibir la corrosión son mayores a las empleadas por inhibidores amigables al medio ambiente como sales de amina, o molibdatos, (estos últimos usados en otros tipos de condiciones). En este sentido el empleo de nuevas formulaciones con disolventes y surfactantes pueden tener un efecto de sinergia, sin embargo las pruebas electroquímicas, las cuales son indispensables y muy importantes para monitorear la corrosión, debido a la cantidad de información y la disponibilidad inmediata para el análisis de los resultados, sería muy conveniente evaluar cada uno de las formulaciones bajo condiciones experimentales diferentes, ya sea incrementando o disminuyendo la concentración de los extractos, evaluación a una alta o baja temperatura, o someter la evaluación en sistemas dinámicos, etc., así como el análisis de superficie dictaminarán el efecto y eficiencia de inhibición.

Es preciso mencionar que estos extractos requieren de mayor purificación para obtener fracciones y compuestos que ayuden a inhibir la corrosión a más baja concentración de inhibidor y con mayor eficiencia. Debido a este motivo se diseñó un método analítico para fraccionar el extracto acuoso y evaluarlas en investigaciones posteriores.

Como un último comentario para concluir esta investigación, se puede decir que, el principal motivo de esta investigación es el de emplear alternativas ecológicas, con alto valor de impacto que no perjudiquen al entorno y por ende al ser humano. Debo de enfatizar que el ser humano debe de ser más consciente con el cuidado del medio ambiente. Con el paso del tiempo, en el campo de la inhibición de la corrosión, sustancias tóxicas como cromatos o polifosfatos han disminuido en la práctica industrial, pero hay un gran camino para recorrer en el uso y la legislación de productos de origen vegetal o natural, así como también mejorar las eficiencias de la inhibición de corrosión. Sin embargo es un paso que nos permitirá avanzar un poco más en el conocimiento en la ciencia de la corrosión, que como sabemos no se puede evitar, pero se puede controlar.

BIBLIOGRAFIA

1. P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mat. Lett* 62 (2008) p. 113.
2. Herbert H. Uhlig, “*Corrosión y control de corrosión*”, Ed. Urmo **1979**.
3. I. N. Putilova, S. A. Balezin, and V. P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Translated from the Russian by Ryback, Pergamon Press, New York, NY, USA, **1960**.
4. B. Sanyal, “Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 9, no. 2, (1981) pp. 165–236.
5. J. O. M. Bockris, B. E. Conway, “Hydrogen overpotential and the partial inhibition of the corrosion of iron,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 53, no. 4, (1949) pp. 527–539.
6. M. M. Antonijevic* and M. B. Petrovic Copper Corrosion Inhibitors. A review *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) pp. 1 – 28.
7. Junaidah, J. and Wan, S.W.A. 2008. “Palm Olein as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor”. *International Conference on Environmental Research and Technology, ICERT (2008)*. Selangor, Malaysia. pp. 865-869.
8. M. Sangeetha, S. Rajendran, T. S.Muthumegala, A.Krishnaveni Green Corrosion Inhibitors-an overview, *zaštita materijala* 52 (2011) broj 1, pp. 3-19.
9. Rodrigo Egaña Baraona *Una política ambiental para el desarrollo sustentable*. Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA), 9 de enero de **1998**.
10. *La Estrategia Española de Desarrollo Sostenible*, Oficina Económica del Presidente del Gobierno español. Edit. Ministerio de la Presidencia 3 de noviembre de **2007**. Imprenta Nacional del Boletín Oficial del Estado, Madrid.
11. P. B. Raja and M. G. Sethuraman, “Natural products as corrosion inhibitor formetals in corrosive media—a review,” *Materials Letters*, vol. 62, no. 1, (2008) pp. 113–116.
12. C. Chandler, M. Kharshan, and A. Furman, “Sugar beets against corrosion,” *Corrosion Reviews*, vol. 20, no. 4-5, (2002) pp. 379–390.
13. B.M. Praveen and T.V. Venkatesha, Metol as Corrosion Inhibitor for Steel *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) pp. 267 – 275.
14. L. Vrsalovic, M. Kliškic and S. Gudic. “Aplication of Phenolic Acids in the Corrosion Protection of Al-0.8Mg Alloy in Chloride Solution”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) pp. 1568 – 1582

15. Cruz Islas E. *“Evaluación del Recubrimiento Metálico Zn-Al mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Difracción de Rayos X”* Tesis de Licenciatura, Poza Rica de Hidalgo Ver., **(2002)**. pp. 9-12, 20-24.

16. Corrosión del acero en el concreto. *El concreto en la práctica ¿Qué, por qué y cómo?* National Ready Mixed Concrete Association. <http://www.nrmca.org/aboutconcrete/cips/CIP25es.pdf> Consulta Enero **2014**.

17. Ricardo Orozco Cruz, Enrique A. Martínez Martínez, Ricardo Galván Martínez, José Luís Ramírez Reyes e Imelda Fernández Gómez *Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico. La Ciencia y el Hombre* Vol XX. No. **2 Mayo-Agosto 2007**.

18. Uhlig Herbert H., *“The Corrosion Handbook”*, New York: John Wiley. pp. 53-74, 833- 932.

19. OMEGA Pro User Manual Version 1.00, Appendix A – Glosary of Terms, December **1992**. p. A.3

20. Tejeda C. S y Salas S. J M., *“Glosario de Términos de Corrosión”*. Editorial Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México, **1995**.

21. Lugo Islas Gabriela, *“Evaluación de la corrosividad atmosférica aplicando la normativa ISO y los métodos electroquímicos (probetas planas cada estación del año)”* Tesis de Licenciatura, Poza Rica de Hidalgo Ver., **(2010)** pp. 26-35.

22. Genescá J. y Ávila J., *“Más Allá de la Herrumbre 1”*, Editorial, Fondo de Cultura Económica 2ª Reimpresión, México **(1996)**. pp. 24- 28, 31-34, pp. 36-59.

23. Roberto Carlos Garces Rodrigex *“Evaluación de la corrosión atmosférica del acero expuesto en diversas atmósferas”* Tesis de Maestría, Nuevo León **(2002)** pp. 6-7.

24. Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamin Valdez, *Corrosión de metales y degradación de materiales*, Departamento de Editorial Universitaria, Mexicali, México **(2009)** pp. 58-61.

25. Rendón Reyes Castillo, *“Evaluación Electroquímica de Extractos Vegetales como Inhibidores de Corrosión”* Tesis de Licenciatura. Poza Rica Hgo., Ver. **(2011)** pp. 54-59, 62, pp. 79-84

26. Zbigniew D. Jastrzebski, *“Naturaleza y propiedades de los materiales”* 2da. Edición, Iberoamericana, México, **2002**.

27. Ramírez Reyes J. L., *“Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión”*, Ed. Instituto de Ingeniería, UV, Veracruz, **2007**.

28. Genescá Llongueras J., *“Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión”*, 1ª Edición, XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México **(2002)** pp. 64-71.

- 29 J. L. Dawson, D. G. Jonhn, *J. Electroanal. Chem, Corrosion and Protection Centre*, University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester England **(1980)** p. 39.
- 30 L. Vrsalovic, M. Kliškić, S. Gudic. "Application of Phenolic Acids in the Corrosion Protection of Al-0.8Mg Alloy in Chloride Solution". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 **(2009)** pp. 1568 – 1582
- 31 M. Abdalah, Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions. *Portugalia Electrochimica Acta* 22 **(2004)** pp. 161-175.
- 32 Ehteram A. Noor, Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves. *Int. J. Electrochem. Sci.* **(2007)** pp. 996-1017.
- 33 Acemioglu B. *Bioresour. Technol.* 93, **(2004)** pp. 99-102.
- 34 Acemioglu B, Alma M.H. *J. Colloid Interface Sci.* 243, **(2001)** pp. 81-84.
- 35 R. Garcia Inzunza, B. Valdez Salas, R. Kharshan, A. Furman, M. Schorr Wiener. *International Journal of Corrosion*, Article ID 980654 **(2012)** 8 pages.
- 36 K. Tebbji, A. Aouniti, M. Benkaddour, H. Oudda, I. Bouabdallah, B. Hammouti, A. Ramdani "New bipyrazolic derivatives as corrosion inhibitors of steel in 1 M HCl". *Progress in Organic Coatings* 54 **(2005)** pp. 170–174.
- 37 S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk. "Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions". *Corrosion Science* 68 **(2013)** pp. 1–13.
- 38 R. Saratha, S.V.priya, P.Thilagavathy, "Investigation of *Citrus aurantiifolia* Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl, *E-Journal of Chemistry* 6(3), **(2009)** pp. 785-795.
- 39 Nnabuk O. Eddy, Stanislav R. Stoyanov, Eno E. Ebenso,. "Fluoroquinolones as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium; Experimental and Theoretical Studies". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 **(2010)** pp. 1127 – 1150.
- 40 V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors*, Wiley, New Jersey, **2011**.
- 41 J. A. Gonzales Fernández, "Control de Corrosión Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas", Editorial C.S.I.C, Madrid **(1989)**, pp. 407 – 446.
- 42 S. F. y M. C. Andrade "Corrosión y Protección Metálicas" Vol. II, Edit. C.S.I.C, Madrid **(1991)**.
- 43 J. L. Ramírez-Reyes, "Inhibidores de corrosión", curso preparado para la Universidad Veracruzana (en prensa), **2005**.
- 44 Markus Schwind, Saman Hosseinpour, C. Magnus Johnson, Christoph Langhammer, Igor Zorić, Christofer Leygraf, Bengt Kasemo "Combined in Situ Quartz Crystal Microbalance with Dissipation

Monitoring, Indirect Nanoplasmonic Sensing, and Vibrational Sum Frequency Spectroscopic Monitoring of Alkanethiol-Protected Copper Corrosion” *Langmuir*, 29 (23), **(2013)** pp. 7151–7161.

45. Ding Zhou Cai, Ge Sang, Maobing Shuai, “Inhibition Effect of Sodium Nitrite and Triethanolamine for Uranium with Electrochemical Methods” *Advanced Materials Research* Vol. 624 **(2013)** pp. 307-312.

46. Matjaž Finšgar, Darja Kek Merl, “Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion” *Corrosion Science*, Vol. 80, March **(2014)** pp. 82–95.

47. S. Rajendran, A. J. Amalraj, M. J. Joice, N. Anthony, D.C Trivedi, M. Sundara-Vadivelu, “Corrosion Inhibition by the Caffeine -Zn⁺² System” *Corros Rev* 22(3), **(2004)** pp. 233-248

48. Ramses García Inzunza, Benjamín Valdez Salas, Michael Schorr Wiener, Mónica Carrillo Beltran, Roumen Zlatev Koytchev, Margarita Stoytcheva Stilianova, Rogelio Ramos Irigoyen, Lidia Vargas Osuna, Juan Terrazas Gaynor “Aqueous Extract of Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Leaves as Green Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 **(2013)** pp. 6433 – 6448.

49. J. M. Malo, “*Inhibidores de corrosión*”, IMICORR, México, **1990**.

50. E. Rivera García Utilización de *Larrea tridentata* (DC) Cov. (Zygophyllaceae) por bootettix *Argentatus* (Bruner), (Acrididae; Gomphocerinae), en el Bolson de Mapimi, Durango, Mexico, *Acta Zool. Mex.* (n.s) 68 **(1996)** pp. 1-11.

51. http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/70-zygop2m.pdf. Consulta Diciembre **2013**.

52. R. H. Lira Saldivar 21 **(2003)** pp. 214-22.

53. S. Moreno-Limón, L.N. González-Solís, S.M. Salcedo-Martínez, M.L. Cárdenas-Ávila y A. Perales-Ramírez, *Polibotánica*, 32 **(2011)** pp. 193-205.

54. Severine Van Slambrouck, Amber L. Daniels, Carla J. Hooten, Steven L. Brock, Aaron R. Jenkins, Marcia A. Ogasawara, Joann M. Baker, Glen Adkins, Eerik M. Elias, Vincent J. Agustin, Sarah R. Constantine, Michael J. Pullin, Scott T. Shors, Alexander Kornienko Wim F.A. Steelant *Oncology Reports* 17 **(2007)** pp. 1487-1492.

55. Sheikh N., Philen R., Love L., *Archives of International Medicine* 157 **(1997)** pp. 913–919.

56. Norman C. Roberts, “*Baja California Plant Field Guide*” Edit. Natural History Publishing Company **(1989)** p. 100.

57. Soule, J.A. *Success With Succulents*. Tierra del Sol Press., **2013**.

58. <http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=gobernadora&id=7544> Consulta Enero **2014**.

59. Ivan Córdoba G., "Principios Básicos en la Separación Fitoquímica de Productos Naturales", Productos Naturales, Unidad 3, Universidad Autónoma de Baja California, UABC (2010) pp. 1-14.
60. Bisset N. G. "Herbal drug and phytopharmaceuticals". A handbook for practice on a scientist basis. Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, (1994). U. K.
61. Bruneton J., "Farmacognosia. Fitoquímica. Plantas medicinale". (2ª Edición) Acribia, Zaragoza, 2001.
62. Evans W. C., *Pharmacognosy* (14ª Ed.). WB Saunders, London, U. K, 2002.
63. Palomino O. Métodos analíticos para la identificación de Plantas Medicinales. Apuntes del Curso de la Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (2001). (AEFI).
64. A. Lourenço, L. Cruz López, and A. San Feliciano, *Extracción, Fraccionamiento y Aislamiento de Compuestos Activos*, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, España (2010).
65. ASTM G31-72, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," 2004.
66. ASTM G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," 2011.
67. ASTM G3-89, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing," 2010.
68. V. Sharma, R. Paliwal, "Isolation and Characterization of Saponins from *Moringa oleifera* (moringaceae) pods" *Int. J. Pharm. Pharm Sci.* (2013) 5, p. 179.
69. Edward S. Rothman, Monroe E. Wall, C. Roland Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) pp. 4013–4016.
70. Brinker. F *British Journal of Phytotherapy* 3 (1993) pp. 10-30.
71. P. B. Raja and M. G. Sethuraman, "Studies on the inhibitive effect of *Datura stramonium* extract on the acid corrosion of mild steel," *Surface Review and Letters*, vol. 14, no. 6, (2007) pp. 1157– 1164.
72. M. Lebrini, F. Robert, and C. Roos, "Alkaloids extract from *Palicourea guianensis* plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, no. 3, (2011) pp. 847–859.
73. M. Shyamala and P. K. Kasthuri, "The inhibitory action of the extracts of *Adathodavasica*, *Eclipsa alba* and *Centellaasiatica* on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric acid medium –a comparative study," *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, (2012) Article ID 852827, 13 pages.

74. I. E. Uwah, P. C. Okafor, and V. E. Ebiekpe, "Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics," *Arabian Journal of Chemistry*. Volume 6, Issue 3, July (2013) pp. 285–293.
75. J. O. M. Bockris and D. A. J Swinkels,, "Adsorption of naphthalene on solid metal electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, (1964). p. 735.
76. M. Elachouri, M. S. Hajji, M. Salem et al., "Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions," *Corrosion*, vol. 52, no. 2, (1996) pp. 103–108.
77. B. V. Savithri and S. M. Mayanna, "Tetrabutyl ammonium iodide, cetyl pyridinium bromide and cetyl trimethyl ammonium bromide as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 3, no. 5, (1996) pp. 256–258.
78. J. M. Thomas and W. J. Thomas, "*Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*", (5th edition), Academic Press, London, UK, 1981.
79. G. Mu, X. Li, and G. Liu, "Synergistic inhibition between 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5M sulfuric acid", *Corrosion Science*, vol. 47, no. 8, (2005) pp 1932–1952.
80. P. Sanz, José Luis: *Modelado de diagramas de impedancia en procesos de corrosión*. 1999 Tesis nº 313/2000.
81. K.F. Khaled, "Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques" *Electrochimica Acta* 55 (2010) pp. 6523–6532.

APENDICES

APENDICE I

Potencial Estándar (Ep)^oMe (vs SHE) de Metales en Soluciones Acuosas a 25 °C

Metal (en equilibrio)	(Ep)^o_{Me}, (V)	Metal (en equilibrio)	(Ep)^o_{Me}, (V)	Metal (en equilibrio)	(Ep)^o_{Me}, (V)
Eu/Eu ²⁺	-3.400	Yb/Yb ³⁺	-2.270	Tl/Tl ⁺	-0.336
Li/Li ⁺	-3.045	Lu/Lu ³⁺	-2.250	Mn/Mn ³⁺	-0.283
Rb/Rb ⁺	-2.925	Sc/Sc ³⁺	-2.080	Co/Co ²⁺	-0.277
K/K ⁺	-2.925	Pu/Pu ³⁺	-2.070	Ni/Ni ²⁺	-0.250
Cs/Cs ⁺	-2.923	Th/Th ⁴⁺	-1.900	Mo/Mo ³⁺	-0.200
Ra/Ra ²⁺	-2.920	Np/Np ³⁺	-1.860	Sn/Sn ²⁺	-0.136
Ba/Ba ²⁺	-2.900	Be/Be ²⁺	-1.850	Pb/Pb ²⁺	-0.126
Sr/Sr ²⁺	-2.890	U/U ³⁺	-1.800	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Ca/Ca ²⁺	-2.870	Nf/Nf ⁴⁺	-1.700	H ₂ /H ⁺	0.000
Yb/Yb ²⁺	-2.800	Al/Al ³⁺	-1.660	Sn/Sn ⁴⁺	+0.007
Na/Na ⁺	-2.714	Ti/Ti ²⁺	-1.630	Bi/Bi ³⁺	+0.226
Ac/Ac ³⁺	-2.600	Zr/Zr ³⁺	-1.530	Sb/Sb ³⁺	+0.240
La/La ³⁺	-2.520	U/U ⁴⁺	-1.500	As/As ³⁺	+0.300
Ce/Ce ³⁺	-2.480	Np/Np ⁴⁺	-1.354	Cu/Cu ²⁺	+0.337
Pr/Pr ³⁺	-2.470	Pu/Pu ⁴⁺	-1.280	Co/Co ³⁺	+0.418
Nd/Nd ³⁺	-2.440	Ti/Ti ³⁺	-1.210	Cu/Cu ⁺	+0.521
Pm/Pm ³⁺	-2.420	V/V ²⁺	-1.180	Rh/Rh ²⁺	+0.600
Sm/Sm ³⁺	-2.410	Mn/Mn ²⁺	-1.180	Tl/Tl ³⁺	+0.723
Eu/Eu ³⁺	-2.410	Nb/Nb ³⁺	-1.100	Pb/Pb ⁴⁺	+0.784
Gd/Gd ³⁺	-2.400	Cr/Cr ²⁺	-0.913	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0.789
Tb/Tb ³⁺	-2.390	V/V ³⁺	-0.876	Ag/Ag ⁺	+0.799
Mg/Mg ²⁺	-2.370	Zn/Zn ²⁺	-0.762	Rh/Rh ³⁺	+0.800
Y/Y ³⁺	-2.370	Cr/Cr ³⁺	-0.740	Hg/Hg ²⁺	+0.854
Dy/Dy ³⁺	-2.350	Ga/Ga ³⁺	-0.530	Pd/Pd ²⁺	+0.987
Ho/Ho ³⁺	-2.320	Ga/Ga ²⁺	-0.456	Ir/Ir ³⁺	+1.000
Am/Am ³⁺	-2.320	Fe/Fe ²⁺	-0.440	Pt/Pt ²⁺	+1.190
Er/Er ³⁺	-2.300	Cd/Cd ²⁺	-0.402	Au/Au ³⁺	+1.500
Tu/Tu ³⁺	-2.280	In/In ³⁺	0-.342	Au/Au ⁺	+1.680

Fuente: R. Raichev *et al.* *Corrosión de metales y degradación de materiales* CINVESTAV-UABC, 2009.

Potencial Estándar (Ep)^oMe vs SHE de Reacciones Catódicas de Procesos de Corrosión de Metales, a 25 °C

Reacción Catódica	(Ep) ^o (V)	Reacción Catódica	(Ep) ^o (V)
C. Medios ácidos (pH = 0)			
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$	0.000	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H} + 5\text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.870
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Br}$	+1.060
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.940	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+1.128
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.000	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{OH}^-$	+1.360
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.330	$\text{O}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	+1.650
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \longrightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.450	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.050
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.510		
D. Medios neutros (pH = 7)		E. Medios alcalinos (pH = 14)	
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \longrightarrow \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-1.900	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
$\text{FeS} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-1.000	$\text{H}_2\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.350
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \longrightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-0.890	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.550
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-0.830	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-0.950
$\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow \text{Ti} + 4\text{OH}^-$	-0.540	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.460	$\text{FeCO}_3 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.756
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0.414	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.330
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.400	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.320	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \longrightarrow 6\text{OH}^- + \text{Cl}^-$	+0.620
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow 3\text{FeO} + 2\text{OH}^-$	-0.315		
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.250		
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.150		
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.014		
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	+0.053		
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	+0.190		
$\text{AgCl} + \text{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222		
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.268		
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.268		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.360		
$\text{I}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	+0.536		
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	+0.557		
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{OH}^-$	+0.815		

Fuente: R. Raichev et al. Corrosión de metales y degradación de materiales CINVESTAV-UABC, 2009.

APENDICE II

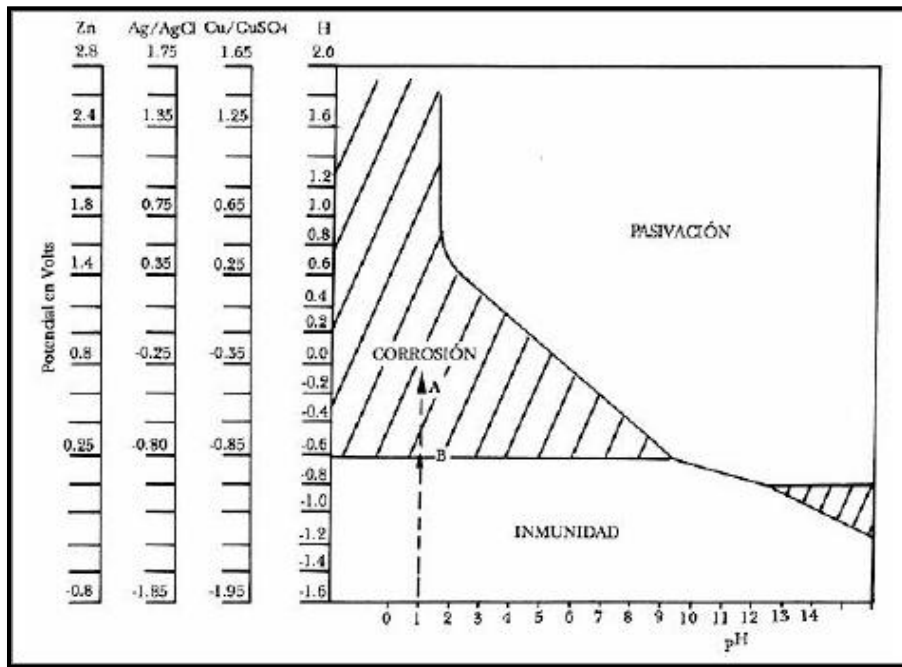
La protección catódica es una técnica de control de la corrosión, que está siendo aplicada cada día con mayor éxito en el mundo entero, principalmente en ductos y tecnología naval.

La protección catódica presenta sus primeros avances, aproximadamente en el año 1824, en que Sir. Humphrey Davy, recomienda la protección del cobre de las embarcaciones, uniéndolo con hierro.

En la práctica se puede aplicar protección catódica en metales como acero, cobre, plomo, latón y aluminio, contra la corrosión en todos los suelos y, en casi todos los medios acuosos. De igual manera, se puede eliminar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones, corrosión inter-granular, picaduras o a tanque generalizados.

Como condición fundamental, las estructuras de metal a proteger y del elemento de sacrificio, deben mantenerse en contacto eléctrico e inmerso en un electrolito.

Los principios de la protección catódica pueden ilustrarse mediante un diagrama termodinámico potencial –pH, en el caso del hierro (Fe). (Figura II.1) De acuerdo con el diagrama, hay un camino para prevenir la corrosión mediante un cambio de potencial.



II.1. Diagrama termodinámico potencial (E-pH), en caso del hierro (Fe).

Aplicando una corriente catódica, el potencial del espécimen de acero se desplazará en la dirección negativa, hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal, termodinámicamente, se encuentra estable (no se puede corroer).

Para que el metal esté protegido catódicamente, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de corrosión en la solución mencionada. Su disolución será así su prevenida totalmente (protección catódica completa) o al menos disminuirá (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circule en la celda galvánica formada, en el metal protegido catódicamente tendrá lugar el desprendimiento de hidrógeno o la reducción de oxígeno.

Es importante mencionar que cada metal se comportará de diferente manera cuando se encuentre sumergido en una solución distinta, por lo que los diagramas antes mencionados sólo pueden servir como ayuda, más no deben tomarse como una regla fundamental

Protección catódica con corriente impresa

Desde el punto de vista de la termodinámica, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama potencial-pH, más conocido como diagrama de Pourbaix.

Si se considera este diagrama para el caso del hierro (figura 2.13), se puede observar en él que estás perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que rebajar su potencial a un valor -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a -0.80 V con respecto al Ag/AgCl. Esta será, pues, otra definición de la protección catódica: es la densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir bajar el potencial de la estructura a proteger al valor señalado (0.80 V). Este será un dato de gran valor ya que influirá directamente en la economía del sistema.

Ahora bien, cada metal necesitará una cantidad de corriente característica del material debido a que presenta una resistencia a la polarización y gracias a ello se han dedicado muchos esfuerzos por encontrar la relación que existe entre los parámetros de potencial y corriente para diversos materiales metálicos.

Protección catódica a través de un ánodo de sacrificio

Retomando, a la protección para estructuras a proteger, este tipo de protección consigue modificar el potencial de éstas respecto al medio, y situarlas en la zona de inmunidad, eliminando las reacciones de corrosión, y por tanto protegiéndolas catódicamente (se protege al cátodo de la celda).

Características de un ánodo de sacrificio

- ✓ Deben tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo, para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a -0.8 V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto superior, con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a 1.7 V.
- ✓ Corriente suficientemente elevada, por unidad de peso de material consumido.
- ✓ Buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo. Además de Bajo Costo.

Protección pasiva

Se entiende por protección pasiva la que implica una separación eléctrica entre ánodos y cátodos de las celdas de corrosión. En este sentido los sistemas más empleados se basan en el aislamiento de los elementos constructivos a proteger mediante materiales dieléctricos, evitándoles entrar en contacto con el medio conductor (agua, suelo, aire húmedo).

Este método constituye el más empleado para la salvaguarda de materiales en cualquier medio, siendo prácticamente el único utilizado para evitar la corrosión ambiental. Las pinturas, los recubrimientos plásticos, encintados, etc., son parte de estos innumerables sistemas de protección pasiva.

Cabe mencionar que este tipo de protección no ha resultado del todo eficaz debido a que los aislantes aplicados llegan a tener defectos que posteriormente aumentan la velocidad de corrosión del material.

Protección activa

Dado que los procesos de corrosión constituyen procesos de intercambio de electrones, se pueden construir sistemas de protección basados en aportar corrientes de protección capaces de eliminar la corrosión. La generación de una corriente a través de los elementos a proteger, corresponde a una protección anódica (se protege al ánodo de la celda). Esta técnica está indicada sólo para

determinados materiales y ambientes, por ejemplo para proteger a aceros inoxidables en medios ácidos, o al acero al carbono en sulfúrico concentrado.

APENDICE III

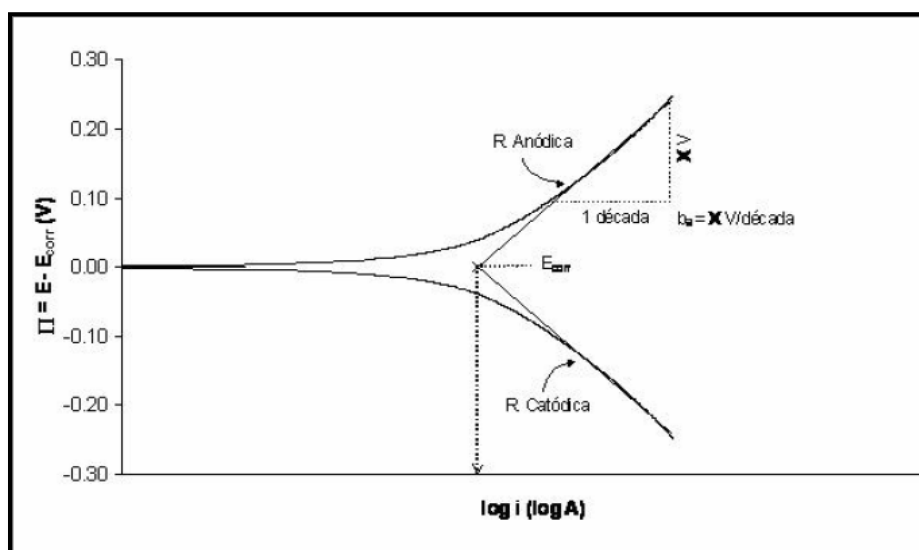
Polarización por activación

Es el fenómeno que se representa con mayor frecuencia y es producido por diversos factores que identifican los procesos del electrodo. Los cambios del potencial de electrodo se pueden relacionar con la densidad de corriente i , que fluye en la celda mediante la ecuación de Tafel:

$$\eta = \pm \beta \log i/i_0$$

En donde β representa la inclinación de la curva de polarización obtenida al graficar el potencial E contra $\log i$, e i_0 es la densidad de corriente de intercambio de un electrodo. En un metal que se corroe, la corriente de corrosión es la corriente de polarización, $i = i_{\text{corr}}$. De este modo, la relación de Tafel se puede utilizar para estimar la magnitud de la corriente de corrosión, con la condición de que se encuentren las constantes características i_0 y β en un sistema de corrosión particular.

A partir de la gráfica de E contra $\log i$ en la figura II.1 se puede obtener el cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel (a sobrepotenciales mayores que 0.1V) hasta su intersección con la línea horizontal correspondiente al valor de potencial de corrosión original de la muestra, lo que se conoce como aproximación de alto campo.



III.1 Cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal.

Aproximación a Bajo Campo

Para valores bajos de sobrepotencial η ($\eta < 0.05$ Volt), donde la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar como:

$$i = \frac{i_0 \eta n F}{RT}$$

Despejando η :

$$\eta = \frac{i RT}{i_0 n F}$$

Aproximación a Alto Campo

Esta aproximación se aplica cuando $\eta > 0.100$ volts y cumple con la ley de Tafel:

$$\eta = a \pm b \log i$$

Donde:

a es la Pendiente de Tafel anódica (V/Dec)

b es la pendiente de Tafel catódica (V/Dec)

$\log i$ es el logaritmo de la corriente (A)

Polarización Lineal

Una de las técnicas electroquímicas para medir la resistencia que opone el material a ser polarizado es la polarización lineal que determina la resistencia de polarización (R_p) de Stern-Geary. A través de esta polarización y de las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary:

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

Donde:

ΔE : Es la variación del potencial.

ΔI : Es la variación de la corriente.

β_a : Es la pendiente de Tafel anódica.

β_c : Es la pendiente de Tafel catódica.

i_{corr} : Es la corriente de corrosión

2.3: Es un factor de Tafel, el cual surge de la conversión de logaritmo natural a logaritmo base diez.

Si se divide la i_{corr} por unidad de área se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es igual a la velocidad de corrosión.

$$i_{corr} = I_{corr} / \text{area}$$

Otra forma de calcular la resistencia de la polarización es a partir de la ley de Ohm, despejándola resistencia (R_p)

$$E = I R_p$$

Despejando R_p

$$R_p = \frac{E}{I}$$

Donde:

E: Es el potencial (volts)

I: La corriente (Amp)

R_p : La resistencia de la polarización ($\Omega\text{-cm}^2$)

El cálculo de la corriente de corrosión puede variar cuando se considera únicamente la resistencia de polarización o cuando se consideran las pendientes anódica y catódica ya que ésta se verá afectada en mayor o menor grado por la cinética del proceso de corrosión.

APENDICE IV

Inhibidores verdes (amigables con el medio ambiente)

Metal o aleación	Inhibidor	Condiciones
Acero al carbón	Sinergia: Molibdato de Sodio y Gluconato de Calcio Inhibidores base Molibdato y Fosfato de Zinc	Sistemas de enfriamiento de agua
Zinc	Carboxilato de Sodio y Tolitriazol	Condiciones atmosféricas
Acero dulce	Extracto de etanol de <i>Garcinia kola</i> con Yoduro de Potasio	Soluciones ácidas en H ₂ SO ₄
Acero dulce	Extracto de <i>Carica papaya</i>	Soluciones ácidas
Acero dulce	Extracto ácido de <i>Calotropis gigantea</i>	Solución ácida en HCl
Aceros	Gluconato de Calcio	Agua de enfriamiento
Aceros	Epoxi-alkil mentol	Ácido Clorhídrico
Acero al carbón	Glicina fosfanatada	Ambiente acuoso
Acero al carbón	Lignosulfonato de Sodio	Soluciones acuosas de cloruro de potasio
Aleaciones de Cobre	Alcaloides	Ambiente marino
Aceros	Aceite de Romero	Ácido fosfórico
Acero al carbón	Extracto ácido de semillas pulverizadas de <i>Eugenia jambolans</i>	Ácido Fosfórico
Acero dulce, Recubrimiento de Zinc en acero	“Primer” epoxi a prueba de agua	Ambiente marino
Acero al carbón	Inhibidor de Fosfonocarboxilato	Sistemas de agua de enfriamiento de ciclo continuo
Acero al carbón	Derivados de Base de Mannich	Sistemas de agua de enfriamiento
Acero Dulce	Encapsulado de Nitrato de Cerio	Recubrimientos Sol-Gel en Acero Dulce
Acero al Carbón	Polifosfato-Zinc-Silicato	Sistemas de enfriamiento
Aceros	Triazolinas	Agua Salina
Aceros	Inhibidores en base a Molibdatos	Sistemas de enfriamiento
Acero Dulce	Extracto acuoso de <i>Foenum graecum</i>	Medios ácidos
Aceros	Taninos de Manglares (estudio de flavonoides monómeros)	Medios ácidos
Acero al carbón	Aminas grasas en asociación con sales de ácido fosfonocarboxílico	Agua de tratamiento en circuitos de enfriamiento

Metal o aleación	Inhibidor	Condiciones
Acero reforzado	Compuesto a base de fosfatos	Soluciones alcalinas
Acero al carbón	Soluciones acuosas conteniendo Benzil-di-metil-fenil de cloruro de amonio	Solución neutra con sulfatos
Acero al carbón	Silicato de Sodio y Ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP)	Tuberías de transmisión de agua
Acero dulce	Compuesto a base Nitrógeno ecológicamente aceptables	Medio ácido
Acero dulce	Carboxymethylchitosan (CM-chitosano)	Ácido Clorhídrico 1M
Acero bajo al carbón	Acido succínico	Solución de Ácido Clorhídrico
Aceros	Organofosfatos	Sistemas de enfriamiento de agua
Aceros	Polímeros y copolímeros de óxido de trietileno	Medio ácido
Acero al carbón	Amidoaminas	Soluciones de cloruros con gas CO ₂ saturado
Acero inoxidable	Surfactantes	Sistemas de multifase (CO ₂ .H ₂ S)
Aceros	Extracto de <i>Azadirachta indica</i>	Soluciones ácidas
Acero dulce	Extracto de pimienta negra	Solución ácida de H ₂ SO ₄
Acero al carbón	Taninos	Sistemas de enfriamiento

Fuente: V.S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice: Wiley and Sons, 2011.

APENDICE V

Cromatografía en Columna

El método analítico desarrollado se hizo con el objetivo de obtener fracciones del extracto acuoso de *Larrea tridentata* para en un futuro poder trabajar con estas fracciones y evaluarlos como inhibidores de corrosión, los cuales al estar más purificados, podrían tener mayor eficiencia en la inhibición de la corrosión, y además usar cantidades más pequeñas de concentración, parte fundamental de un inhibidor de corrosión. Sin embargo, estas fracciones deben de ser detalladamente estudiadas con el propósito de conocer su estructura molecular, de este modo optimizar los estudios electroquímicos y de corrosión, pudiendo obtener mejores rendimientos en la inhibición de la corrosión.

Principalmente se desarrolló este método para obtener saponinas.

Las saponinas esteroidales son compuestos que poseen una estructura compleja formada por un núcleo esteroidal hidrofóbico y una parte hidrofílica constituida por unidades de monosacáridos. Estas están ampliamente distribuidas en el reino vegetal y aunque en mayor o menor medida se encuentran en una gran cantidad de plantas, son especialmente abundantes en algunas familias.

Las saponinas son glicósidos (figura I) en los cuales varias unidades de monosacáridos se enlazan mediante un enlace glicosídico a un resto denominado aglicón. El aglicón puede ser de naturaleza triterpénica o esteroidal y en función de esto las saponinas se clasifican en saponinas triterpénicas y saponinas esteroidales respectivamente.

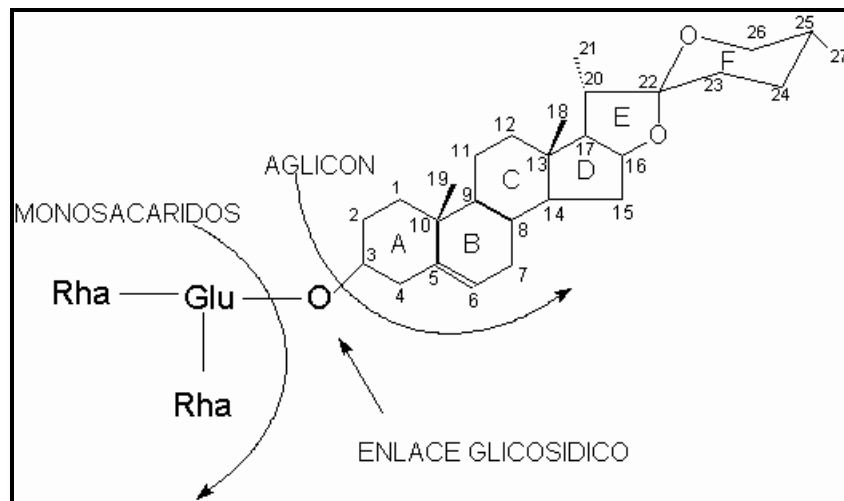


Figura I Ejemplo de saponina esteroidal.

El aglicón en las saponinas esteroideas (sapogenina) presenta el esqueleto tetracíclico característico de este tipo de compuestos, denominado gonano (ciclopentanoperhidrofenantreno) en el caso de ser saturado.

La característica estructural fundamental de estas sapogeninas radica es la presencia de dos anillos adicionales que se originan a partir del C-17 del esqueleto base y están contenidos respectivamente en dos planos perpendiculares entre sí.

Extracto acuoso de la planta "*Larrea tridentata*"

Se obtuvieron diversas fracciones de extracto acuoso de las 5 mezclas de eluyentes que se realizaron. De estas fracciones se tomaron 3 gotas de cada fracción, después de haberse evaporado el eluyente, se realizó un análisis de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR). Las fracciones más representativas son presentadas en este apéndice.

Análisis de Infrarrojo de fracciones del extracto acuoso de la planta "*Larrea tridentata*"

La figura II muestra el espectro de FTIR del eluato que contiene el eluyente No. 3 EtOAC/ACN/MeOH/Agua (70:10:5:5). Vibraciones de tensión del enlace O-H de un grupo hidroxilo libre se puede ver en 3331.98 cm^{-1} . Se puede distinguir diferentes bandas en 927.70 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , bandas características de C-O anillos pirano y furano. 1047 cm^{-1} y 1074 cm^{-1} .

La figura III muestra el espectro de FTIR del eluato que contiene el eluyente No.5 EtOAC/ACN/MeOH/Agua (60:15:15:15). Este eluato se distingue al anterior en que se obtuvo a distinto tiempo y distintas proporciones de disolventes, es decir otro tipo de fracción. Se consiguió exactamente a los 30 ml de haber sido eluído el eluyente mencionado. Se puede distinguir diferentes bandas de vibraciones de tensión del enlace O-H de un grupo hidroxilo libre en 3302 cm^{-1} , picos en 2934.46 cm^{-1} mostrando bandas de estiramiento de C-H, de hidrocarburos alifáticos, se distingue un pico en 1262.24 cm^{-1} (C-O-C), 1642.53 cm^{-1} de C=O, probablemente conjugado con un anillo bencénico, además bandas entre 860 y 1070.66 cm^{-1} que son diagnóstico de cadena lateral espiroacetálico [69].

El Espectro de IR (Spectral Database for Organic Compounds SDBS) No. : 2980 el cual tiene el nombre de: Saponina (figura IV), tiene bandas muy semejantes a la figura III. Recordemos que saponina es un nombre general, por lo que solo nos da información de sus enlaces característicos.

La figura V muestra el espectro de FTIR del eluato que contiene el eluyente No.5 EtOAC/ACN/MeOH/Agua (60:15:15:15). Este eluato se distingue en el tiempo en que fue tomado. Se obtuvo exactamente a los 40 ml de haber sido eluido el eluyente No. 5. La figura VI muestra el espectro de FTIR del eluato que contiene el eluyente No.5 EtOAC/ACN/MeOH/Agua (60:15:15:15). Exactamente esta fracción se obtuvo a los 50 ml de haber sido eluido el eluyente. Estos dos últimos espectros no muestran ninguna banda característica de algún compuesto de saponina. Pero podemos distinguir bandas de O-H, C-H, C=O, así como sobretonos de C-H y enlaces de flexión del enlace O-H y vibración de tensión del enlace C-OH.

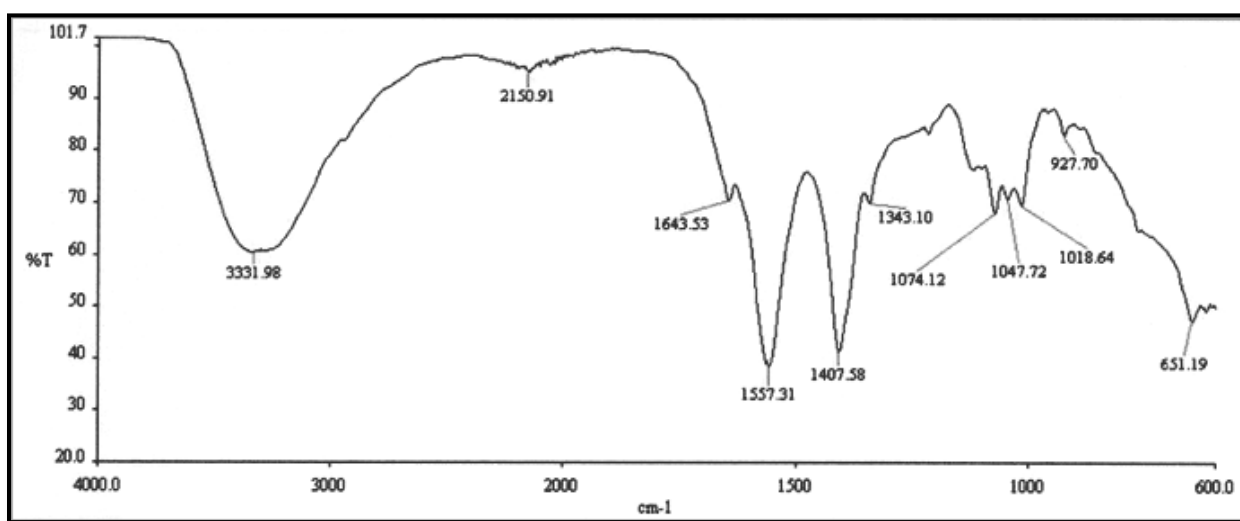


Figura II. Fracción 3

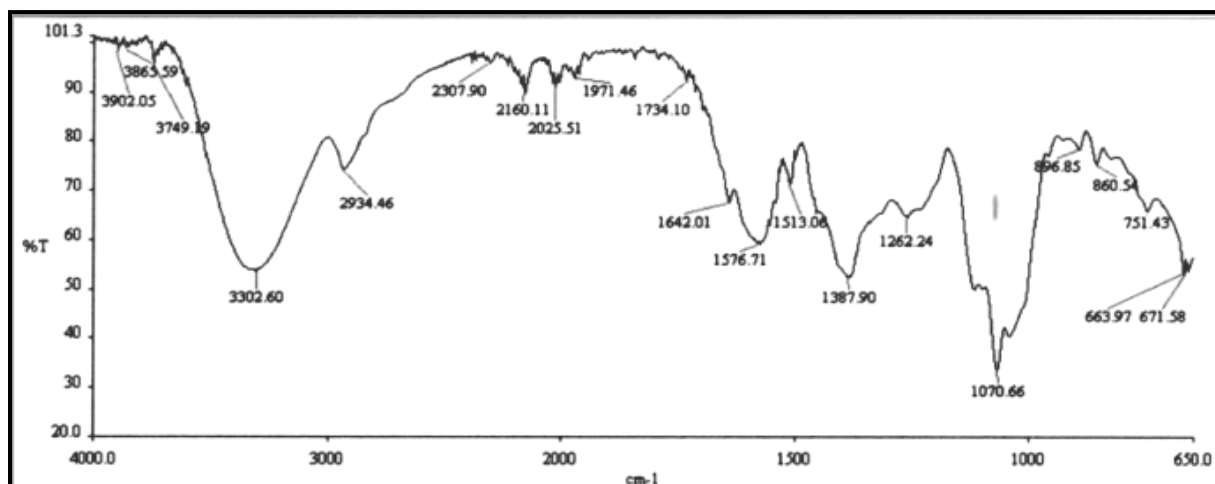


Figura III. Fracción 5.3

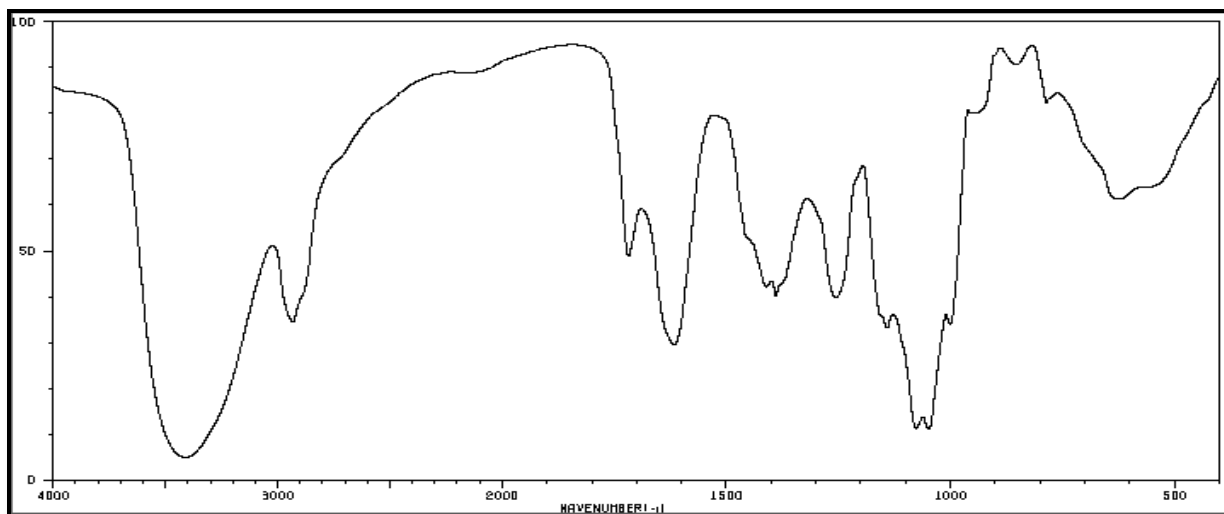


Figura IV. Saponina. Base de datos de espectros para compuestos orgánicos SDBS.

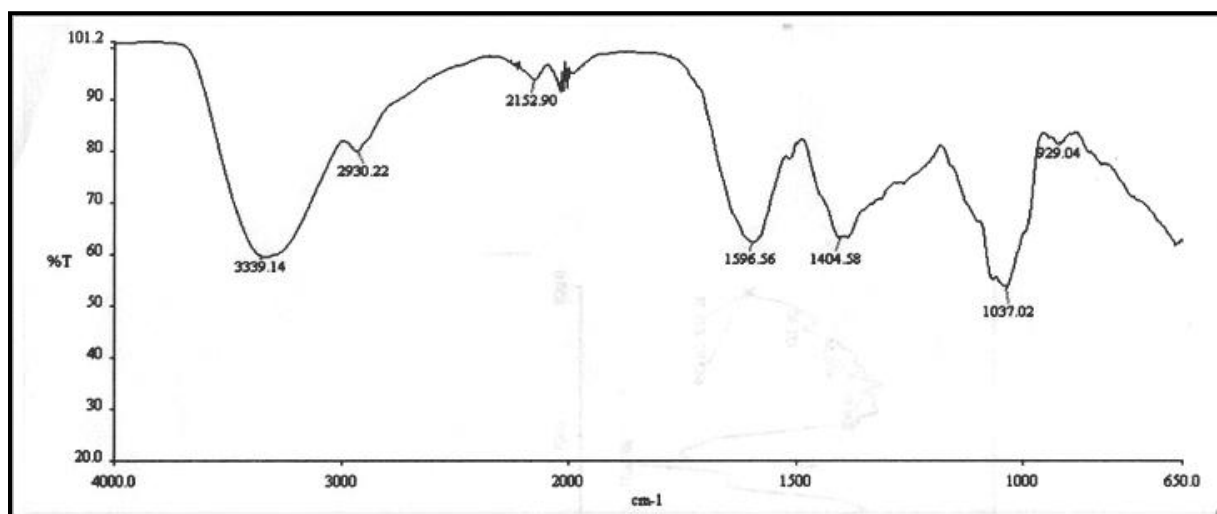


Figura V. Fracción 5.4

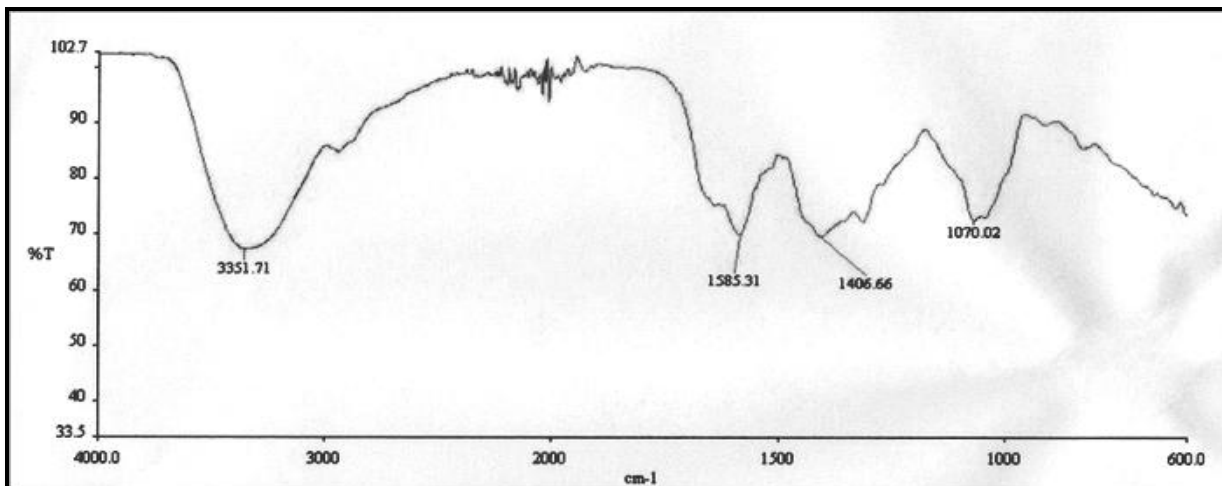


Figura VI Fracción 5.5

Hay que tomar en cuenta que para poder hacer una elucidación estructural a estos tipos de sustancias se requiere de un análisis más profundo como Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Sin embargo con las fracciones es posible realizar algún estudio de corrosión y determinar su eficiencia de inhibición de la corrosión.

ANEXOS



Recent Patents on Corrosion Science

ISSN (Print): 2210-6839

ISSN (Online): 1877-6108

Epub Abstract Ahead of Print

DOI: 10.2174/2210683903666131217233723 Price: \$140

[Back](#)

[FULL-TEXT INQUIRY](#)

Corrosion Inhibitors Patents in Industrial Applications - A Review

Author(s): R. G. Inzunza, Benjamín Valdez and Michael Schorr

Page 1

Abstract:

Corrosion affects the quality of the environment, the durability of the infrastructure assets and industrial equipments. Therefore, it is crucial using corrosion engineering control methods and techniques, in particular safe "green" e.g. environmental friendly corrosion inhibitors that will extend the life of the infrastructure saving large expenses in materials equipment and structures. This review presents an analysis of patents on corrosion inhibitors developed for aqueous systems, steel reinforced concrete, acid pickling operations, oil industry and additives in the formulation of protection coatings.

Affiliation:

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, C.P 21280, Mexicali, Mexico.

Aqueous Extract of Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Leaves as Green Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution

Ramses García Inzunza¹, Benjamín Valdez Salas^{1,*}, Michael Schorr Wiener¹, Mónica Carrillo Beltrán¹, Roumen Zlatev Koytchev¹, Margarita Stoytcheva Stilianova¹, Rogelio Ramos Irigoyen¹, Lidia Vargas Osuna², Juan Terrazas Gaynor²,

¹Laboratorio de Corrosión y Materiales, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Boulevard Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, 21280 Mexicali, BC, México.

²Universidad Politécnica de Baja California, Calle de la Claridad S/N, Col. Elias Calles, Mexicali, BC, México.

*E-mail: berval@uabc.edu.mx

Received: 24 January 2013 / Accepted: 9 April 2013 / Published: 1 May 2013

The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by the aqueous extract leaves of *Larrea tridentata* (AELL), a plant of Baja California, Mexico, has been studied by weight loss and potentiodynamic polarization techniques. The effect of temperature and immersion time of carbon steel (CS) in 1 M HCl with addition of extract, was studied too. It was also shown that the higher aqueous extract added, the higher corrosion inhibition was found. The thermodynamic adsorption parameters are shown in order to demonstrate the spontaneous adsorption; metallographic analysis results are also presented. The inhibition of AELL was performed via adsorption of the extract species on the CS surface. Potentiodynamic polarization results indicate that the aqueous extract acts as a mixed type corrosion inhibitor. The aqueous extract of Creosote Bush was analyzed by FTIR spectroscopy and phytochemical analysis. The results obtained confirm that the leaves extract of *Larrea tridentata* could serve as an efficient corrosion inhibitor for CS in hydrochloric acid media.

Keywords: Inhibition, Creosote Bush, Carbon Steel, Green Corrosion Inhibitor.

1. INTRODUCTION

The use of corrosion inhibitors is a quite popular method for corrosion prevention and control. Pickling acid is an accepted treatment of a metallic surface to remove contaminants, stains and steel rust using acid solutions, such as HCl and sulphuric acid (H₂SO₄), usually carried out at elevated temperatures. This treatment involves two main chemical reactions; dissolution of iron and hydrogen

evolution. In order to diminish the hydrogen evolution and the dissolution of iron, corrosion inhibitors are added to the corrosive media. [1] Recently, the use of plants and extracts in the field of corrosion science has increased widely and quickly. [2-3]. Sastri's volume belongs to the advanced field of "Green Chemistry" also known as sustainable chemistry, involving the design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use or generation of hazardous substances. Green chemistry technologies provide a number of benefits: depresses waste, safer products, saving resources and energy, improved chemical manufacture and more. [4]

Creosote Bush is a perennial shrub from the Arizona and Sonoran Deserts. Numerous studies have demonstrated its antifungal activity, antiviral and nematocidal effects [5-7]. Among the proposed medicinal properties of Creosote Bush; the most prominent is its antioxidant effects [8].

The aim of the present work was to study the inhibitive action of aqueous extract leaves of Creosote Bush in the corrosion of CS immersed in an aqueous solution of 1.0 M HCl at different temperatures up to 75 °C, by using weight loss and potentiodynamic polarization technique. Thermodynamic parameters for inhibitor adsorption on CS were estimated and interpreted from Langmuir isotherms.

To identify the composition of the aqueous extract FTIR spectroscopy and phytochemical analyses were carried out.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The corrosion experiments were performed on CS AISI 1018 with the chemical composition: 0.15–0.20% C, 0.60–0.90% Mn, 0.04 (max) P, 0.05 (max) S and the remainder is Fe.

2.2. Preparation of the aqueous extract (Stock solution)

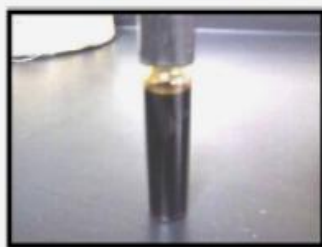


Photo 1. Aqueous extract of *Larrea Tridentata* (Stock Solution).

The leaves of Creosote Bush were collected from the Sonoran Desert, located near Mexicali, Mexico. Dried plants were crushed into powder using a mortar. 100 grams of the powder were soaked in 2L of distilled water at 70°C for 30 minutes. The extract was filtered and almost all solvent was eliminated by azeotropic distillation of water at reduced pressure, prolonging the necessary distillation and/ or increasing depression as possible. The distillation yields a viscous and dark-brown extract which was the stock solution. (Photo 1).

The aqueous extract was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy; the FTIR spectrum was recorded using a PERKIN-ELMER100 FTIR spectrometer to determine the extract functional groups.

2.3. Phytochemical Screening.

Phytochemical screening for various compounds was carried out on the aqueous extract of the leaves of Creosote Bush [9].

2.4. Solutions

The stock solution was used to prepare solutions with different concentrations of inhibitor ranging from 0.1 to 1.5 gL⁻¹ in 1M HCl solution which was prepared by dilution of analytical grade 37% HCl with distilled water.

2.5. Weight loss method

The CS coupons measuring 5 cm × 1.2 cm × 0.2 cm were polished with SiC paper from 100 to 600 grades and subsequently washed with methanol and then stored in a desiccator [10]. They were provided with a hole with uniform diameter to facilitate the suspension of the coupons in the test solution during the weight loss test. Accurate weight of the samples was obtained using an electronic balance METTLER TOLEDO.

The polished and CS coupons with uniform size were tied with threads and suspended in 50mL test solutions (in duplicate), with and without the inhibitor for different time intervals. The coupons were washed, dried, and weighed after the test; then the weight loss was calculated.

Exposure time and inhibitor concentrations used are:

- Time: 1, 3, 6, 24, 48, 120 h.
- Inhibitor concentration: 1.0, 1.5 gL⁻¹.

A constant temperature bath was used with a microprocessor temperature control (Koehler INSTRUMENT COMPANY, INC) to study the effect of temperature at different inhibitor concentrations, according to the following parameters:

- Inhibitor concentrations: 1.5, 1.0, 0.5, 0.1 gL⁻¹.
- Temperature: 75, 60, 40, 25 °C
- Time: 3 h

The corrosion rates (*cr*) of CS 1018 samples were determined according to the weight loss as a function of time.

$$cr = \frac{m_1 - m_2}{At} \quad (1)$$

where, *m*₁ and *m*₂ are the weights before and after corrosion. *A* is the total area of the coupon and *t* the corrosion time. From this data, inhibition efficiency (IE) was calculated by equation (2).

$$IE (\%) = \left(\frac{cr^{\circ} - cr}{cr^{\circ}} \right) \times 100, \quad (2)$$

where, *cr*[°] is the corrosion rate without inhibitor, *cr* is the corrosion rate with inhibitor.

2.6. Polarization measurements

The electrochemical analysis was performed using a three electrode system. The CS working electrode, saturated calomel reference electrode (SCE), and high purity graphite as counter electrode were used in the corrosion cell. Measurements were performed applying a Gamry Instrument Potentiostat/Galvanostat ZRA PC 4 and EIS CMS300 and DC CMS105 Corrosion Techniques software.

The working electrode was finished to 600 grit SiC paper, washed with methanol, and dried.

The polarization plots were obtained 10 minutes after the working electrode was immersed in the solution at 25°C using the Tafel Technique from -250mV to +250mV vs. corrosion potential (*E*_{corr}) at 1mV/s scan rate.

The inhibition efficiency was calculated following equation 3. [11]

$$IE (\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100, \quad (3)$$

where, *i*_{corr}[°] is corrosion current density without inhibitor. *i*_{corr} is corrosion current density with inhibitor.

The gravimetric and electrochemical corrosion tests were conducted in accordance with the practices recommended in ASTM standards G3, G5, G31 [12, 13, 14].

2.7. Micrographs

A Metallographic Microscope (MARK V Laboratory, Metallographics Equipment & Supplies) was utilized to view the surface of the CS coupons before and after immersion in HCl. The representative ones are presented.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Weight loss method.

The weight loss results for CR showed that the aqueous extract of Creosote Bush decreases the corrosion rate when the immersion time increases, (Table 1).

The inhibition efficiency of 1.5gL^{-1} concentration is higher than 1.0gL^{-1} at immersion times of 1 to 6 hours; however, from 24 to 120 hours, the inhibition efficiency at 1.5gL^{-1} and 1.0gL^{-1} are alike. This indicates that the higher concentration of the aqueous extract is added, the faster adsorption will be on the metal surface, nevertheless, after the 24 hours test, the adsorption coverage for 1.5gL^{-1} and 1.0gL^{-1} is the same. The highest efficiency (88.27%) was obtained with the 1.0gL^{-1} of inhibitor concentration after 120 hr of testing. While 1.5gL^{-1} was 87.93%. Inhibition efficiencies are shown in Table 2.

Table 1. Corrosion rates with and without Creosote Bush aqueous extract.

Inhibitor concentration, gL^{-1}	Immersion time, h					
	Corrosion rate, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$					
	1	3	6	24	48	120
Blank	0.5416	0.4722	0.4225	0.3470	0.3031	.2645
1.5	0.2000	0.0847	0.0756	0.0486	0.0369	0.032
1.0	0.2696	0.1197	0.1021	0.0433	0.0367	0.031

Table 2. Inhibition efficiency of Creosote Bush aqueous extract

Inhibitor concentration, gL^{-1}	Immersion time, h					
	Inhibition Efficiency, %					
	1	3	6	24	48	120
Blank	-	-	-	-	-	-
1.5	63.07	80.81	82.10	86.57	87.82	87.93
1.0	50.22	74.65	75.83	87.52	87.89	88.27

3.2. Polarization Measurements

The effect of the inhibitor concentration on the electrochemical polarization curves is for CS 1018 in 1M HCl solution at room temperature with EALL (Figure 1). The electrochemical corrosion parameters: current density (i_{corr}), cathodic and anodic Tafel slopes (β_c and β_a), and the percentage efficiency (IE) at different concentrations of the plant extract are given in Table 3.

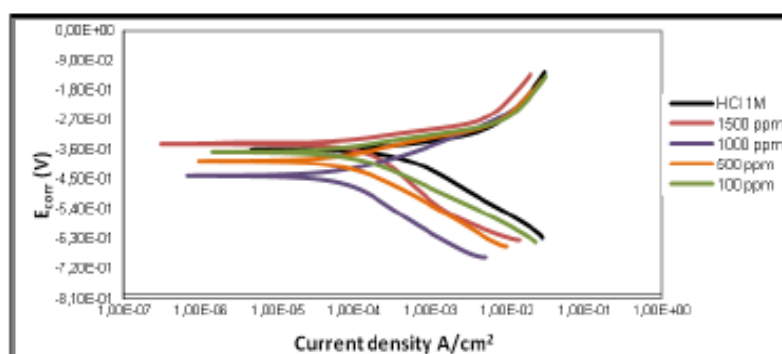


Figure 1. Anodic and cathodic plots of carbon steel 1018 in 1M HCl solution in the absence and presence of various concentrations of Creosote Bush aqueous extract.

Table 3. Polarization parameters for carbon steel in 1M HCl at room temperature containing various concentrations of Creosote Bush aqueous extract.

Concentration gL^{-1}	E_{corr} mV/SCE	β_c mV/dec	B_a mV/dec	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	IE %
Blank	-358.0	163.1	119.3	583.0	-
0.1	-366.0	119.1	85.4	127.0	78.21
0.5	-392.0	139.4	91.10	111.0	80.96
1.0	-439.0	171.0	91.50	96.60	83.43
1.5	-341.0	146.5	78.80	75.60	87.03

Polarization studies revealed that the corrosion current density (i_{corr}) decreased noticeably with the addition of the extract. Further, there was an anodic shift of the E_{corr} value from -358mV (blank) to -341mV at 1.5 gL^{-1} indicating that the Creosote Bush leaves extracts acted as an anodic inhibitor [15] for CS 1018 in 1M HCl, which was supported by the gradual and significant decrease of the anodic Tafel slope, β_a from 119.3mV/decade in the blank to 78.80mV/decade in 1.5 gL^{-1} . At lower solution inhibitor concentrations, the values of the cathodic Tafel slopes were decreasing too, though not

markedly. This means that the extract must have acts by blocking both anodic and cathodic sites, as a mixed type of inhibition.

3.3. Effect of temperature.

Table 4 shows the corrosion rates at different temperatures for Creosote Bush aqueous extract in the concentrations studied for 3 hours of immersion.

Table 4. Corrosion rates for carbon steel in 1M HCl at different temperatures and concentrations of Creosote Bush aqueous extract.

Inhibitor Concentration, gL^{-1}	Temperature, $^{\circ}\text{C}$			
	25	40	60	75
Blank	0.4447	0.6864	3.8513	28.7876
1.5	0.0769	0.1473	1.1187	16.0714
1.0	0.0952	0.1895	1.1849	16.1324
0.5	0.1435	0.3238	1.6247	17.1152
0.1	0.2045	0.3322	2.1003	17.3356

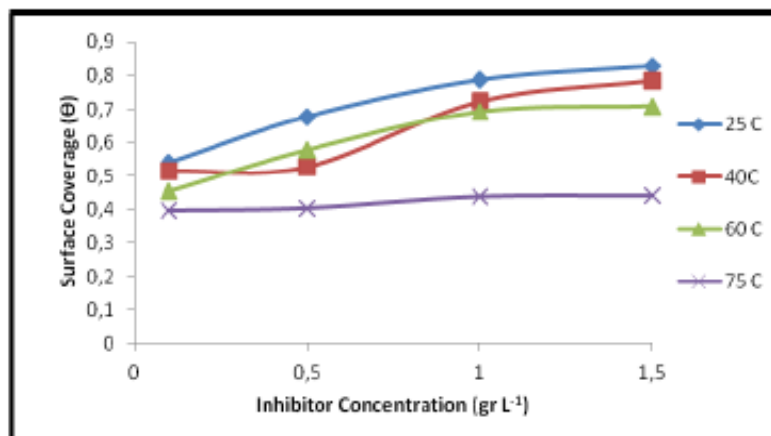


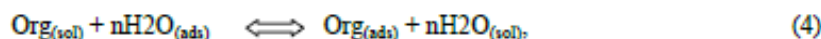
Figure 2. Variation of surface coverage with extract concentration for carbon steel in 1 M HCl at different temperatures.

It is clear that the rise in temperature increases the corrosion rate of CS, and adding up the aqueous extract reduce the corrosion rate under the parameters studied.

Figure 2 presents the effect of temperature under different concentrations of the aqueous extract of Creosote Bush. The IE is decreasing when the temperature is increasing due to desorption of corrosion inhibitor from the metal surface. A relatively small increase in the IE is observed with rise in temperature to 60 °C for CS corrosion at 0.5 gL⁻¹ of the aqueous extract in 1M HCl.

3.4. Adsorption isotherms.

The primary step in the mechanism of action of the inhibitors in acid solutions is generally its adsorption on the metal surface, which is usually oxide free in acid solutions. Bockris [16] states that the adsorption of an organic substance onto the metal surface can be expressed by the following exchanger reaction:



where n is the number of water molecules displaced of the metal surface by one molecule of the adsorbed inhibitor; the value of n depends on the transversal section of the organic molecule area with respect to the water molecule. The adsorption of the organic molecules occurs because of the interaction between the energy on the metal surface and the inhibitor is greater than the interaction of the energy on the metal surface and the water molecules. When the equilibrium of the process described in (4) is reached, it is possible to obtain diverse expressions of the adsorption isotherm plots, and thus, the degree of surface coverage ($\theta = \text{IE}(\%)/100$) can be plotted as a function of the inhibitor concentration under test.

Figure 2 demonstrates that θ increases with the inhibitor concentration; this is attributed to more adsorption of inhibitor molecules onto the CS surface. The surface coverage values (θ) for different concentrations of the inhibitor in an acid medium have been evaluated from the corrosion rate data. The data were plotted to obtain a suitable adsorption isotherm (Figure 3). The Langmuir adsorption isotherm [17] was applied to analyze its mechanism by the following:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

where C is the inhibitor concentration in mL L⁻¹ in the electrolyte, and K_{a.c.s} (mL⁻¹ L) is the equilibrium constant for the adsorption/desorption process.

The estimated adsorption parameters from Langmuir adsorption isotherms are given in Table 5. It indicates that the inhibitor obeys the Langmuir model since that the experimental data presents adequate curve fittings for the applied adsorption isotherms; the correlation coefficients (r^2) were in the range: $0.9997 \geq r^2 \geq 0.9882$ for temperatures of 25 to 60 °C, at 75 °C the slope is 2.2, contrary, to what is expected for ideal Langmuir adsorption equation. That is explained because a rise in temperature induces reaction of the organic molecules having polar atoms or groups which are adsorbed on the

metal surface, which leads to a repulsion and attraction; this is the reason for the divergence of the slope value from unity.

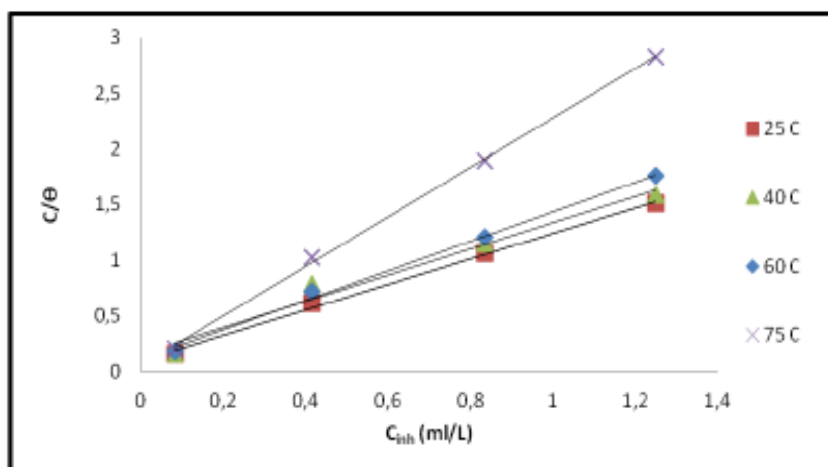


Figure 3. Langmuir adsorption isotherm of AELL on carbon steel 1018 surface in 1M HCl.

Table 5. Adsorption parameters for AELL in 1M HCl obtained from Langmuir adsorption isotherms at different temperatures.

Temperature, °C	Adsorption parameters		
	slope	K_{ads} , ml ⁻¹ L	r^2
25	1.14	10.76	0.9997
40	1.17	6.15	0.9882
60	1.32	9.14	0.9993
75	2.2	18.79	0.9996

3.5. Thermodynamic adsorption isotherms.

Thermodynamic adsorption data, such as change in free energy (ΔG_{ads}), adsorption heat (ΔH_{ads}), and the entropy of adsorption (ΔS_{ads}), can be calculated depending on the estimated values of K from adsorption isotherms [18] at different temperatures:

$$K_{ads} = .018 \exp[-\Delta G_{ads}/(RT)] \quad (6)$$

the ΔG_{ads} obtained values are plotted versus T (Figure 4) in accordance with the basic equation [19]:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}. \quad (7)$$

A straight line of interception represents the ΔH_{ads} values. By introducing the values in (7), the ΔS_{ads} values are calculated at all studied temperatures. As it can be observed in Figure 4, a segmented straight line of two opposite slopes was obtained in 1M HCl indicating the existence of two sets of adsorption sites with different energetic enthalpies of adsorption, leading to the occurrence of a comprehensive adsorption. The negative values of ΔG_{ads} indicate that the adsorption of AELL on the CS 1018 surface is a spontaneous process [20-21]. Usually the adsorption free energy involved in a physisorption process is < 40 KJ/mol [22].

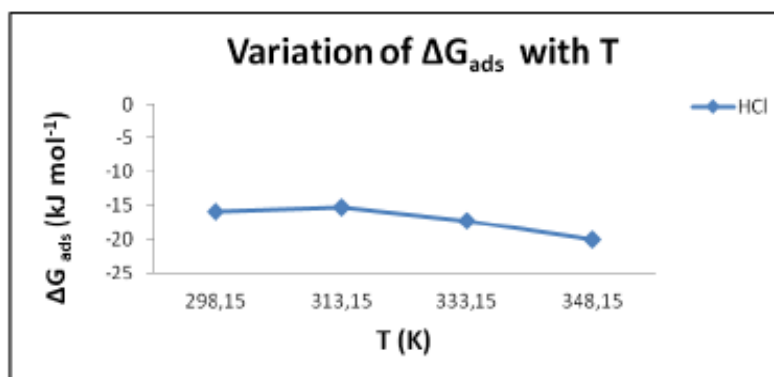


Figure 4. The variation of ΔG_{ads} with temperature

ΔG_{ads} value decreases (becomes more negative) with rise in temperature. The most negative value of ΔG_{ads} (Table 5) occurs at 75°C. According to the value of ΔH_{ads} , (Table 6) the following results are obtained:

- In 1M HCl solutions, both endothermic ($\Delta H_{ads} = 28.513$ kJ mol⁻¹) and exothermic ($\Delta H_{ads} = -28.5213$ kJ mol⁻¹) adsorption behavior were detected depending on the exact range of applied temperatures. The adsorption becomes endothermic at 40°C after have been an exothermic adsorption at 25°C. The absolute values of the heat of adsorption is larger than the common physical adsorption heat, but smaller than the common chemical adsorption heat [23]; it probably indicates that both physical and chemical adsorption took place on the surface of the metal in AELL-HCl system.

The positive values of ΔS_{ads} are accompanied with endothermic adsorption process, while negative ΔS_{ads} values are accompanied with exothermic adsorption process. This agrees with what expected, when the adsorption is an exothermic process, it must be accompanied by a decrease (becomes more negative) in the entropy change [24].

Table 6. Thermodynamic adsorption parameters for AELL on carbon steel 1018 in 1M HCl at different temperatures.

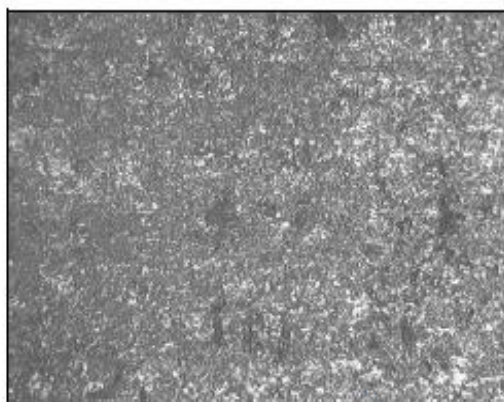
Temperature, °C	ΔG , kJ mol^{-1}	ΔH , kJ mol^{-1}	ΔS , kJ mol^{-1}
25	-15.848	-28.968	-0.044
40	-15.188	28.513, -28.968	-0.044, 0.1389
60	-17.258	28.513	0.1389
75	-20.120	28.513	0.1389

3.7 Photomicrographs

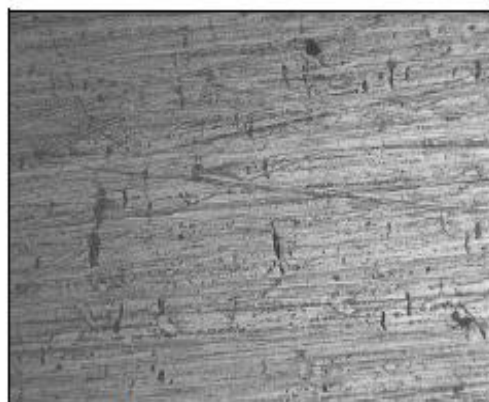
The micrographs are made before and after immersion of the test coupons in HCl at different temperatures, with and without the plant extract (Figures 5A to 5G). There was massive general corrosion of the CS in the test medium without AELL, (Figures 5B, D, and F).



A



B



C

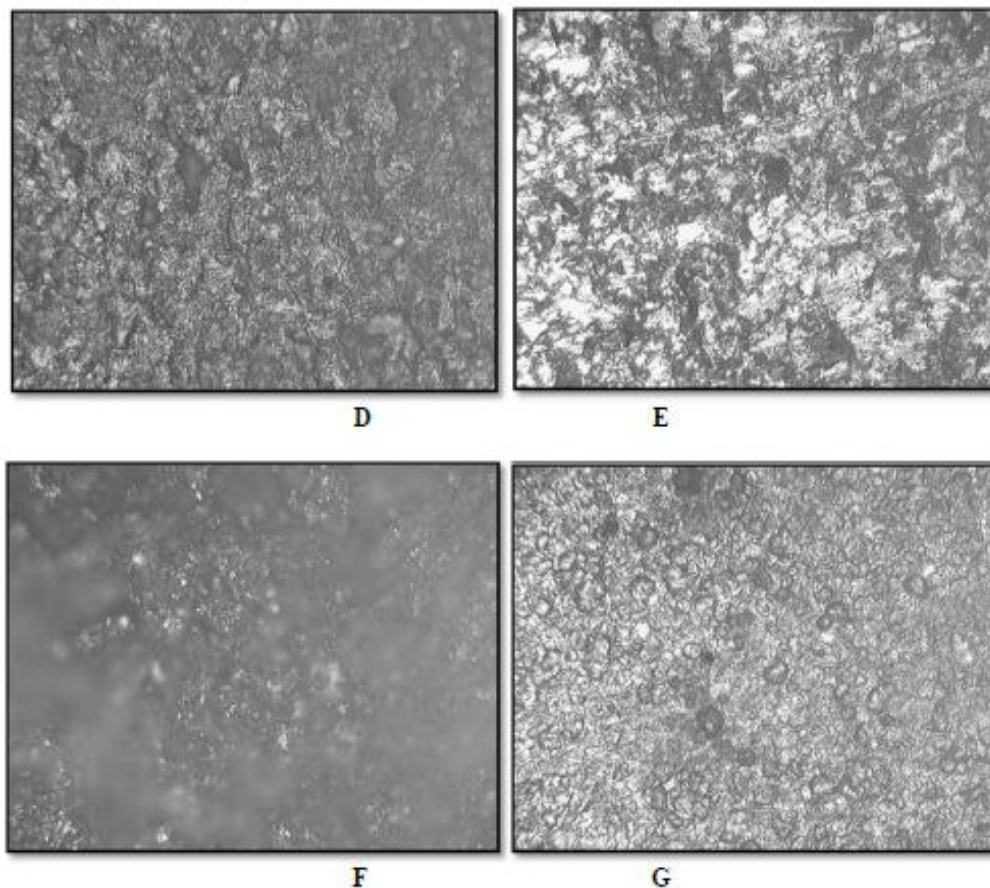


Figure 5. A) Test coupon before test immersion in hydrochloric acid. B) Test coupon after test immersion at 40 °C without AELL. C) Test coupon after test immersion with 1.5 gL⁻¹ at 40 °C. D) Test coupon after test immersion at 60 °C without AELL. E) Test coupon after test immersion with 1.5 g L⁻¹ at 60°C. F) Test coupon after test immersion at 75 °C without AELL. G) Test coupon after test immersion with 1.5 g L⁻¹ at 75°C.

Figure 5C shows good protection of the surface with the addition of 1.5 gL⁻¹ of AELL in 1 M HCl at 40 °C. The figures 5E and 5G confirm our expectation, because the coupon test immersed in 1M HCl at 60°C with 1.5 gL⁻¹ of AELL evidence better protection than the coupon immersed at 75 °C. These observations from the micrographs bear very close correlation with the results obtained from the weight loss method, the corresponding η_{cr} and inhibition efficiencies.

4. PHYTOCHEMICAL SCREENING.

Phytochemical screening was carried out on the AELL; it proofs the presence of the organic compounds. (Table 6).

Table 6. Phytochemical screening of AELL.

Phytochemical assay	Functional Groups	Presence
Dragendorff	Alkaloids	-
Liebermann-Burchard	Triterpens and/or steroids	+
Börntrager	Quinones	-
Hydroxylamine - iron(III) chloride	Lactones	+
Foam	Saponins	+
Ferric chloride	Phenol and/or tannin	+
Fehling	Reducing sugar	+
Shinoda	Flavonoid	+
Amines	Amines	+
Mucilage	Mucilage	+

Several articles record the presence of the different compounds in the leaves which are in good agreement to the phytochemical screening performed. Lignans dominate the leaves chemistry, especially nordihydroguaiaretic acid (NDGA), at 1.6–6.55% [25] and 15-20% of the dried leaves [26]; plus dihydroguaiaretic acid, mesodihydroguaiaretic acid, 3-methoxyisoguaiacin, 3'-demethoxyisoguaiacin [27, 28], 6,3'-di-O-demethylisoguaiacin (previously designated 3'-dihydroxynorisoguaiacin), 6-O-demethylisoguaiacin (norisoguaiacin), didehydro-3'-demethoxy-6-O-demethylguaiacin, 3'-demethoxy-6-O demethylguaiacin [29], 4-epi-larreatricin, larreatricin, 3',3'-dimethoxylarreatricin, 3,4-dehydrolarreatricin, larreatridenticin, 3,4-dehydrolarreatricin, larreatridenticin, and others [30]; flavonoids include 2,6-di-C-glucopyranosylapigenin, 6,8-di-C-glucopyranosylchrysoeriol, gossypetin 3,7-dimethyl ether, 5,8,4'-trihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone[31], quercetin, kaempferol, rhamnetin, rutin [31]; saponins/triterpenes, including larreagenin A, larreic acid, erythrodiol-3- β -(4-hydroxy-cinnamyl), erythrodiol-3- β -(4-dihydroxy cinnamyl) [31,32].

4.1. Infrared Analysis.

The IR spectra (Figure 6) of the extract of *Larrea Tridentata* presents similarity with the IR spectra of a saponin [33] which contain bands corresponding: phenolic hydroxyl groups (3348.86 cm^{-1}); carbonyl group (1599.9 cm^{-1}), as well as, several bands between 1383.86 and 1041.63 cm^{-1} that are diagnostic for the spiroketal side chain [34].

Saponins/Triterpens are 10-15% approximately of the dry weight of *Larrea Tridentata* leaves [26]. The FTIR Spectroscopy is not capable to determine exactly the main compound of the present extract, but manifest what it is the more abundant chemical compound. Numerous compounds are in

the aqueous extract in lesser concentration, except for phenolic/lignans, according to several papers [26].

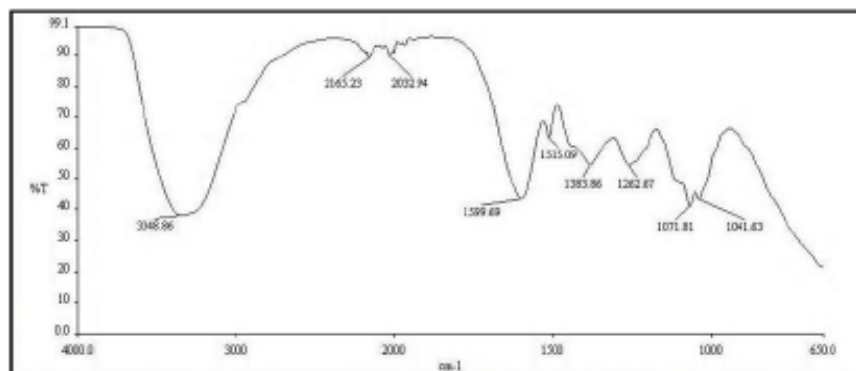


Figure 6. IR Spectra aqueous extract of *Larrea Tridentata*.

4.2 Mechanism of inhibition

The inhibition mechanism involves the adsorption of the inhibitor on the metal surface immersed in aqueous HCl solution. Four types of adsorption [35] may take place involving organic molecules at the metal–solution interface: electrostatic attraction between the charged molecules and the charged metal; interaction of unshared electron pairs in the molecule with the metal; interaction of π -electrons with the metal; and a combination of all the above.

The predominant adsorption mode depends upon factors such as the extract composition, type of acid anion, as well as chemical changes in the extract. There are two ways to explain the inhibition of the dissolution reaction by adsorption at the metal surface [36]. In acid solution, the protonation of the EALL may occur easily, so it is difficult for the protonated leaves extract to approach the positively charged carbon steel surface (H_3O^+ /metal interface) due to the electrostatic repulsion. Since chloride ions have a smaller degree of hydration, thus they could bring excess negative charges in the vicinity of the interface and favour more adsorption of the positively charged inhibitor molecules, the protonated leaves extract adsorbed through electrostatic interactions between the positively charged molecules and the negatively charged metal surface. Another way to explain the inhibition involves the donation of lone pairs of electrons to the surface and the interaction of π -electrons of the aromatic/heterocyclic ring with the metal surface, which may be the main role. The two ways can influence in the inhibition corrosion in cooperative mode.

The compounds identified for diverse authors, as well as the phytochemical essays and FTIR analysis proved the presence of flavonoids, triterpens/saponins, amines, reducing sugar, phenol and tannins. Functional groups as C-O, N-H, O-H, C=O, O-heterocyclic rings in their molecular structures, as well as aromatic rings are contained in AELL. These functional groups have been reported in other literature as effective corrosion inhibitors [37-38].

4. CONCLUSIONS

The inhibition effect of AELL on CS in HCl solution was examined by weight loss methods and potentiodynamic polarization. The aqueous extract of *Larrea Tridentata* leaves showed significant corrosion inhibition activity. The inhibition efficiency value increases with the increasing of inhibitor concentration. Polarization curves indicated that AELL acts as a mixed type inhibitor in 1 M HCl. The inhibition is accomplished by adsorption of the extract components on the steel surface; the adsorption is spontaneous and obeys the Langmuir isotherm. Micrographs offer a perfect proof for the formation of a protective layer of green inhibitor over the CS surface, thus preventing corrosion. The organic molecules, such as lignans, flavonoids and amines but mainly saponins present in AELL are responsible for the corrosion inhibition effect.

References

1. H. H. Uhlig, *Corrosión y control de corrosión*, Urmo, Bilbao (1979).
2. P. B. Raja and M. G. Sethuraman, *Materials Letters*, 62 (2008) 113–116.
3. R. Garcia Inzunza, B. Valdez Salas, R. Kharshan, A. Furman and M. Schorr Wiener, *International Journal of Corrosion*, Article ID 980654 (2012), 8 pages.
4. V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors*, Wiley, New Jersey (2011).
5. R. H. Lira Saldivar 21 (2003) 214-22.
6. S. Moreno-Limón, L.N. González-Solís, S.M. Salcedo-Martínez, M.L. Cárdenas-Ávila y A. Perales-Ramírez, *Polibotánica*, 32 (2011) 193-205.
7. Severine Van Slambrouck, Amber L. Daniels, Carla J. Hooten, Steven L. Brock, Aaron R. Jenkins, Marcia A. Ogasawara, Joann M. Baker, Glen Adkins, Eerik M. Elias, Vincent J. Agustin, Sarah R. Constantine, Michael J. Pullin, Scott T. Shors, Alexander Kornienko Wim F.A. Steelant *Oncology Reports* 17 (2007) 1487-1492.
8. Sheikh, N., Philen, R., Love, L., *Archives of International Medicine* 157 (1997) 913–919.
9. A. Lourenço, L. Cruz López, and A. San Feliciano, *Extracción, Fraccionamiento y Aislamiento de Compuestos Activos*, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, España (2010).
10. A. Y. El-Etre and Z. El-Tantawy, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24 (2006) 347–356.
11. M. Scendo, *Corrosion Science*, 5 (2008) 1584–1592.
12. ASTM G3-89, “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing,” 2010.
13. ASTM G5-94, “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,” 20011.
14. ASTM G31-72, “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals,” 2004.
15. O. L. Riggs Jr., *Corrosion Inhibitors*, Edited by C. C. Nathan, NACE, Houston, 1973.
16. J. O. M. Bockris and D. A. J Swinkels, *Journal of The Electrochemical Society*, 111 (1964) 735.
17. I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, 39 (1947) 1848.
18. E. A. Noor, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 996–1017.
19. A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, and S. G. Aziz, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 2149–2154.
20. M. Elachouri, M. S. Hajji, M. Salem et al., *Corrosion*, 52 (1996) 103–108.
21. B. V. Savithri and S. M. Mayanna, *Indian Journal of Chemical Technology*, 3 (1996) 256–258.
22. Eddy N.O, and S.A. Odoemelam, *J.Surface Sci. Technol.*, 24 (2008) 1-14.
23. G. Mu, X. Li, and G. Liu, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1932–1952.

24. Ronald J. Gillespie, Aurelio Leltrán, *Química*, Reverté, Barcelona, 1990.
25. J. L. Valentine et al., *Anal Lett.*, 17 (1984) 1617
26. Brinker. F *British Journal of Phytotherapy* 3 (1993) 10-30.
27. F.R.Fronczeketal., *J.Nat.Prod.*, 40 (1987) 497
28. O. Gisvold and E. Thaker, *J. Pharm. Sci.*, 63, (1974) 1905
29. C. Komno et al., *J. Nat. Prod.*, 52 (1989) 1113
30. C. Komno et al., *J. Nat. Prod.*, 53 (1990) 396
31. M. Sakakibrara et al., *Phytochemistry*, 15 (1976) 727.
32. Mabry, T.J., J.H. Hunziker, D.R. Difeo Jr. "*Creosote Bush: Biology and Chemistry of Larrea in New World Deserts*" Dowden Hutchinson & Ross, Inc, Stroudsburg (1977).
33. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, (2013)
34. Edward S. Rothman, Monroe E. Wall , C. Roland Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4013–4016.
35. D. P. Schweinsberg, A. Graeme, George, A. K. Nanayakkara and D. A. Steinert, *Corros. Sci.* 28 (1988) 33.
36. F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 41.
37. M. Shyamala and P. K. Kasthuri, *International Journal of Corrosion*, Article ID 852827 (2012) 13.
38. I. E. Uwah, P. C. Okafor, and V. E. Ebiekpe, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2010) 008.

© 2013 by ESG (www.electrochemsci.org)

Green Corrosion Inhibitors for Water Systems

R. Garcia¹, B. Valdez¹, M. Schorr¹, A. Eliezer²

¹Institute of Engineering, University of Baja California.
Calle de la Normal S/N Maestros Estatales 21280
Mexico

² Sami Shamoon College of Engineering,
Israel

ABSTRACT

The environmental quality, world water scarcity and clean energy have been established today as central disciplines in modern science, engineering and technology. Corrosion affects the durability of the civil infrastructure assets, including the water production, supply and storage systems. Green corrosion inhibitors, to prevent and protect against corrosion, will extend the life of the water industrial equipment. This inhibitors pertain to the advanced field of "Green Chemistry" also known as sustainable chemistry. They are classified as anodic, cathodic or mixed types depending on their protection mechanism. Special green inhibitors are obtained from plants growing in desertic regions of The State of Baja California, Mexico, by ethanolic and aqueous extraction.

Key words: water systems, corrosion, inhibitors

INTRODUCTION

The environmental quality worldwide water scarcity and clean energy have been established today as central disciplines in modern science, engineering and technology. They are already being linked to the critical, actual problems of climate change, global warming and greenhouse gas emissions, all interrelated phenomena ¹⁻². Furthermore, it is now generally accepted that corrosion and pollution are connected harmful processes since many pollutants accelerate corrosion and corrosion products such as rust, also pollute water bodies. Both are pernicious processes that impair the quality of the environment, the efficiency of the industry and the durability of the water infrastructure assets. In this time of energy crisis and economic turmoil, it is essential to develop and apply safe green corrosion inhibitors³.

WATER SYSTEMS

Fresh water comes from rains and snow, it accumulates in rivers and lakes, are not salty, contain generally less than 1000 mg of dissolved solids per liter (mg/L). Potable water and buildings' water include low levels of dissolved solids (TDS), some chemicals e. g. chlorine, added for health reasons.

©2013 by NACE International.

Requests for permission to publish this manuscript in any form, in part or in whole, must be in writing to NACE International, Publications Division, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084.

The material presented and the views expressed in this paper are solely those of the author(s) and are not necessarily endorsed by the Association.

Many types of water are produced, transported and used: municipal potable, irrigation for agricultural crops, for cooling industrial utilities and facilities using fossil-fuels and nuclear energy.

Water is conveyed by a pipeline system which consists of a large number of pipes, pump stations and valves for moving the water from a source to the consumption location. Usually water pipelines are fabricated from ductile cast iron (DCI) and from carbon steel (CS) based on the American Petroleum Institute (API) Standards but many also be constructed from concrete or plastics, including reinforced plastics⁴.

Water pipes have an inner diameter between 0.10 m and 2.0 m; and the water flows at speeds of 1 m/s to 6 m/s. Modern water pipelines are operated remotely from computerized control rooms and by satellite surveillance to detect leaks or mechanical failures. The water quality and its influence on human health depend on the pipeline performance, free from corrosion, scaling and fouling.

Steel corrosion is deterioration, electrochemical process that takes place on its surface, upon reaction with the water components, mainly dissolved oxygen (DO) and salts. Waters with high concentration of dissolved and suspended solids such as carbonates, silicates, phosphates and hydroxides form thick scales that might plug the pipes and interfere with water flow. Sometimes macro- and microorganisms thrive in water; they adhere and grow on the pipe surface establishing a film that induces corrosion.

The water corrosivity is determined by laboratory corrosion tests, simulating industrial conditions and applying ASTM standards⁵ and NACE TM0169⁶.

Corrosion protection and control

The water infrastructure requires the application of corrosion-control methods and techniques from the early stages of design through the construction and operation of the equipment. Practical methods that minimize or eliminate corrosion include selection of resistant materials of construction, application of coatings and linings, cathodic protection and use of corrosion inhibitors.

The most direct means of preventing corrosion is the choice of suitable materials. The final selection must be a compromise between technological and economic factors, in particular for water pumps⁷.

The purpose of a coating or a lining is to act as nonreactive barrier between the water and the material to be protected, generally steel. Coatings fall into three main groups, based on their chemical nature: metallic, organic including paints and inorganic. Cathodic protection is based on the electrical nature of corrosion; it is usually applied to water pipelines.

Corrosion inhibitors

Corrosion can be controlled by modifying the water environment and by neutralizing or removing corrosive agents, e.g., dissolved oxygen (DO). Corrosion inhibitors slow the rate of corrosion reactions when added in relatively small amounts to the water systems; they are divided into three groups:

- Anodic inhibitors which retard the anodic corrosion reactions by forming passive films.
- Cathodic inhibitors that repress the corrosion reaction, such as reduction of DO.

©2013 by NACE International.

Requests for permission to publish this manuscript in any form, in part or in whole, must be in writing to

NACE International, Publications Division, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084.

The material presented and the views expressed in this paper are solely those of the author(s) and are not necessarily endorsed by the Association.

- Adsorption inhibitors such as amines, oils and waxes, adsorbed on the steel surface forming a thin protective film; preventing metal dissolution.

These conventional inhibitors are applied in many sectors of the water and energy industries⁸. In desalination plants¹⁰⁻¹², in cooling water systems^{3,8,9}, in coal-water slurries³; in acid pickling of metals³, of reinforcing steel in concrete; for control of galvanic corrosion in heat exchangers exposed to reverse osmosis water¹².

In the last decade a new family of inhibitor has emerged, called green corrosion inhibitors, relevant in this crucial time of energy problems and economic havoc since they will extend the life of the water infrastructure saving large expenses in materials, equipment and structures. They belong to the advanced field of "Green Chemistry" also known as sustainable chemistry, involving the design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use or generation of hazardous substances.

R. Garcia evaluated the inhibitive action of an ethanol extract from a desert plant, on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid. Sometimes HCl is employed to remove carbonate scales from steel surfaces¹³.

Economic considerations are of the utmost importance in anticorrosion methods involving inhibitors. The cost of an inhibitor under operating corrosion is determined largely by both its chemical stability and its corrosion-prevention efficiency.

CONCLUSIONS

Corrosion is a damaging process that affects the water infrastructure including its pipeline, pumps valves, and auxiliary equipment.

Conventional corrosion inhibitor and especially green corrosion inhibitor will contribute to maintain effective water systems and their related natural and man-made environments.

REFERENCES

1. B. Valdez, M. Schorr; et al. (2010). Effect of climate change on the durability of engineering materials in hydraulic infrastructure; an overview. *Corr. Eng. Sci. and Technol.* Vol. 45 (1), pp. 34-41.
2. B. Valdez, M Schorr (2010), Editors Special Issue: Relationship of corrosion with climate change. *Corr. Eng. Sci. Technol.*, Vol. 45 (1).
3. V.S. Sastri. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and practice.* Wiley and Sons (2011). pp. 212, 216, 223.
4. W. Sung, *Corrosion in Potable Water Distribution and Building Systems*, ASM Handbook, *Corrosion: Environments and Industries*, Vol. 13C, eds. S.D. Cramer and B.S. Covino, Jr., ASM International, Materials Park, OH, 2006, PP. 8-11.
5. *Annual Book of ASTM Standards, Corrosion of metals, wear and erosion*, Vol. 03.02, 2012.
6. NACE Standard TM0169-2000, *Laboratory Corrosion Testing of Metals*, Products Guide 2012, NACE International.
7. Dupont, J.P. Peri, "Newly Developed Water Pumps," *Sulzer Technical Review* 3 (2011): pp. 12-15.
8. B.P. Boffardi, *Corrosion Inhibitors in the water treatment industry*, in ASM Handbook Volume 13A: *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Editors, S.D. Cramer, B.S. Covino J, ASM International, 2003.

©2013 by NACE International.

Requests for permission to publish this manuscript in any form, in part or in whole, must be in writing to NACE International, Publications Division, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084.

The material presented and the views expressed in this paper are solely those of the author(s) and are not necessarily endorsed by the Association.

9. A. Abulkibash et al., Corrosion inhibition of steel in cooling water system by 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and polyvinylpyrrolidone, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 33 (1A), January 2008, pp. 29-40.
10. M. Schorr, B. Valdez, J. Ocampo, A. Eliezer, Corrosion control in the desalination industry, in "Desalination, Trends and Technologies" editor M. Schorr, Intech 2011.
11. M. Schorr, B. Valdez, J. Ocampo, A. Eliezer, Materials and corrosion control in desalination plants, *MP*, 51,5 (2012): pp 56-60.
12. I. Camillo, B. Valdez, M. Schorr, R. Zlatev, Inorganic inhibitors mixture for control of galvanic corrosion of metals cleaning process industry, NACE Conference, UT, USA, 2012.
13. R. Garcia, B. Valdez, R. Kharshan, A. Furman, M. Schorr, Interesting behaviour of *Pachycomus discolor* leaves ethanol extract as a corrosion inhibitor of steel in 1M HCl: a preliminary study" *International Journal of Corrosion*, 2012, pp.

©2013 by NACE International.

Requests for permission to publish this manuscript in any form, in part or in whole, must be in writing to NACE International, Publications Division, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77064.

The material presented and the views expressed in this paper are solely those of the author(s) and are not necessarily endorsed by the Association.

PHORGOTTEN PHENOMENA

Green Corrosion Inhibitors for Water Systems

R. GARCIA, B. VALDEZ, AND M. SCHORR, *Institute of Engineering, Universidad Autonoma de Baja California, Maestros Estatales, Mexico*
A. ELIEZER, *Samí Shamon College of Engineering, BeerSheva, Israel*

Corrosion affects the durability of civil infrastructure assets, including water production, supply, and storage systems. "Green" corrosion inhibitors will extend the life of industrial equipment for water systems. Special green inhibitors are obtained from plants growing in desert regions of the State of Baja California, Mexico, by ethanolic and aqueous extraction.

Environmental quality, worldwide water scarcity, and clean energy have been established today as central disciplines in modern science, engineering, and technology. They are already being linked to the critical problems of climate change, global warming, and greenhouse gas emissions, all interrelated phenomena.^{1,2} Furthermore, it is now generally accepted that corrosion and pollution are harmful processes that are interrelated, since many pollutants accelerate corrosion, and corrosion products such as rust also pollute bodies of water. Both are pernicious processes that impair the quality of the environment, the efficiency of industry, and the durability of the water infrastructure. In this time of energy crisis and economic turmoil, it is essential to develop and apply safe, "green" (environmentally friendly) corrosion inhibitors.³

Water Systems

Fresh water comes from rain and snow; it accumulates in rivers and lakes and generally contains <1,000 mg of dissolved solids per liter (mg/L). Potable and building water include low levels of total dissolved solids (TDS), and some chemicals (e.g., chlorine) are added for health reasons.

Many types of water are produced, transported, and used: potable for municipal systems, irrigation for agricultural crops, and cooling for industrial facilities, facilities using fossil fuels, and nuclear energy. Figure 1 depicts a plant for treatment and clarification of water for human consumption.

Water is conveyed by a pipeline system, which consists of a large number of pipes, pump stations, and valves, that moves the water from a source to the consumption location. Pumps are essential components of water supply systems (Figure 2). Usually water pipelines are fabricated from ductile iron (DI) and from

carbon steel (CS) based on the American Petroleum Institute (API) standards, but they may also be constructed from concrete or plastics, including reinforced plastics.⁴ A system of painted steel water pipelines is shown in Figure 3.

Water pipes have an inner diameter between 0.10 and 2.0 m, and the water flows at speeds of 1 to 6 m/s. Modern water pipelines are operated remotely from computerized control rooms and satellite surveillance is used to detect leaks or mechanical failures. The water quality and its influence on human health depends on the pipeline performance and whether it is free from corrosion, scaling, and fouling.

Steel corrosion is an electrochemical process that occurs on a pipe surface upon reaction with the water components, mainly dissolved oxygen (DO) and salts. Waters with a high concentration of dissolved and suspended solids, such as carbonates, silicates, phosphates, and hydroxides, form thick scales that might plug the pipes and interfere with water flow. Sometimes macro- and microorganisms thrive in water and cause corrosion.

The water corrosivity is determined by laboratory corrosion tests, simulating industrial conditions, and applying ASTM standards⁵ and NACE TM0169.⁶

Corrosion Protection and Control

The water infrastructure requires the application of corrosion control methods and techniques from the early stages of design through the construction and operation of the equipment. Practical methods that minimize or eliminate corrosion include the selection of corrosion-resistant construction materials, application of coatings and linings, cathodic protection (CP), and use of corrosion inhibitors. The most direct means of preventing corrosion is the choice of suitable materials. The final selection, par-

FIGURE 1



A plant for water treatment and clarification.

FIGURE 2



Pumps for water transportation.

ticularly for water pumps, must be a compromise between technological and economic factors.⁷

The purpose of a coating or lining is to act as a nonreactive barrier between the water and the material to be protected, generally steel (Figure 4). Coatings fall into three main groups based on their chemical nature: metallic, organic (in-

cluding paints), and inorganic. CP is based on the electrical nature of corrosion and is usually applied to water pipelines.

Corrosion Inhibitors

Corrosion can be controlled by modifying the water environment and by neutralizing or removing corrosive agents (e.g., DO). Corrosion inhibitors slow the

FIGURE 3



Painted steel water pipelines.

FIGURE 4



Coatings for protection against corrosion pipelines.

rate of corrosion reactions when added in relatively small amounts to the water. They are divided into three groups:

- Anodic inhibitors, which retard the anodic corrosion reactions by forming passive films.
- Cathodic inhibitors, which repress the corrosion reaction such as reducing DO.

- Adsorption inhibitors, such as amines, oils, and waxes, which are adsorbed on the steel surface to form a thin protective film that prevents metal dissolution.

These conventional inhibitors are applied in many sectors of the water and energy industries—cooling water systems,^{3,8-9} desalination plants,¹⁰⁻¹² coal-

water slurries,³ acid pickling of metals,³ on reinforcing steel in concrete, and for control of galvanic corrosion in heat exchangers exposed to reverse osmosis water (Table 1).¹²

In the last decade, a new family of inhibitors has emerged, called green corrosion inhibitors, which are relevant in this crucial time of energy problems and economic havoc since they will extend the life of the water infrastructure and save large expenses in materials, equipment, and structures. They belong to the advanced field of green chemistry, also known as sustainable chemistry, which involves the design of chemical products and processes that reduce or eliminate the use or generation of hazardous substances.

In one example, R. Garcia¹³ evaluated the inhibitive action of an ethanol extract derived from a desert plant on the corrosion of CS in hydrochloric acid (HCl) and found it to be effective. HCl is employed at times to remove carbonate scales from steel surfaces.¹³⁻¹⁴

Conclusions

Corrosion is a damaging process that affects the water infrastructure including pipelines, pumps, valves, and auxiliary equipment. Economic considerations are of the utmost importance when evaluating anticorrosion methods involving inhibitors. The use of an inhibitor under operating conditions is determined largely by both its chemical stability and its corrosion-prevention efficiency. Conventional corrosion inhibitors, especially green corrosion inhibitors, will contribute to maintain effective water systems and their related natural and man-made environments.

References

- 1 B. Valdez, M. Schorr, et al., "Effect of Climate Change on the Durability of Engineering Materials in Hydraulic Infrastructure: An Overview," *Corr. Eng. Sci. and Technol.* 45, 1 (2010): pp. 34-41.

TABLE 1

Applied corrosion inhibitors for water systems^(A)

System	Corrosion Inhibitors
Engine coolants	<ul style="list-style-type: none"> • Molybdate • Molybdate with nitrite; molybdate, arsenite, or arsenate and benzotriazole along with borate/phosphate/amine • Nitrite, nitrate, phosphate, borate, silicate, benzoate, aminophosphonate, phosphinopolycarboxylate, polyacrylate, hydroxybenzoate, phthalate, adipate, benzotriazole, tolytriazole, mercapto-benzothiazole, and triethanolamine are combined with molybdate. In glycol, 0.1 to 0.6 wt% of molybdate is used.
Closed recirculating cooling water	<ul style="list-style-type: none"> • 200 ppm sodium molybdate with 100 ppm of sodium nitrite • 50 ppm molybdate, 50 ppm phosphate, 2 ppm Zn²⁺ • 40 ppm sodium molybdate + 40 ppm sodium silicate • 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and polyvinylpyrrolidone
Cooling water of steam plant boiler waters	<ul style="list-style-type: none"> • Molybdate with an aluminum salt and thiourea • Mild steel corrosion inhibition in boilers by a mixture of sodium molybdate, sodium citrate, manganese sulfate, polymaleic acid, and morpholine • Protection of mild steel in hard water boilers by sodium molybdate and sodium nitrite

^(A)Source: V.S. Sastr, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, Wiley and Sons (2011).

- 2 B. Valdez, M Schorr, eds., "Special Issue: Relationship of Corrosion with Climate Change," *Corr. Eng. Sci. Technol* 45 (2010).
- 3 V.S. Sastr, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2011), pp. 212, 216, 223.
- 4 W. Sung, "Corrosion in Potable Water Distribution and Building Systems," S.D. Cramer, B.S. Covino, Jr., eds., *Corrosion: Environments and Industries*, ASM Handbook, Vol. 13C, (Materials Park, OH: ASM International, 2006), pp. 8-11.
- 5 *Corrosion of Metals, Wear and Erosion*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM, 2012).
- 6 NACE TM0169-2000, "Laboratory Corrosion Testing of Metals" (Houston, TX: NACE International, 2012).
- 7 P. Dupont, J.P. Peri, "World-Class Water Pumps," *Sulzer Technical Review* 3 (2011): pp. 12-15.
- 8 B.P. Boffardi, "Corrosion Inhibitors in the Water Treatment Industry," S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., eds., *Corrosion Fundamentals, Testing and Protection*, ASM Handbook, Volume 13A (Materials Park, OH: ASM International, 2003).
- 9 A. Abulkibash, et al., "Corrosion Inhibition of Steel in Cooling Water System by 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid and Polyvinylpyrrolidone," *The Arabian J. for Sci. and Eng.* 33 (1A), 1 (2008): pp. 29-40.
- 10 M. Schorr, B. Valdez, J. Ocampo, A. Eliezer, "Corrosion Control in the Desalination Industry," M. Schorr, ed., *Desalination, Trends and Technologies* (New York, NY: Intech, 2011).
- 11 M. Schorr, B. Valdez, J. Ocampo, A. Eliezer, "Materials and Corrosion Control in Desalination Plants," *MP* 51, 5 (2012): pp. 56-60.
- 12 I. Carrillo, B. Valdez, M. Schorr, R. Zlatev, "Inorganic Inhibitors Mixture for Control of Galvanic Corrosion of Metals Cleaning Process Industry," *CORROSION 2012* (Houston, TX: NACE, 2012).
- 13 R. Garcia, B. Valdez, R. Kharshan, A. Furman, M. Schorr, "Interesting Behaviour of Pachycormus Discolor Leaves Ethanol Extract as a Corrosion Inhibitor of Steel in 1 M HCl: A Preliminary Study," *Int. J. of Corrosion* (2012).

- 14 C. Chandler, M. Kharshan, A. Furman, "Sugar Beets Against Corrosion," *Corrosion Reviews* 20, 4-5 (2002): pp. 379-390.

This article is based on *CORROSION 2013* paper no. 132814, presented in Orlando, Florida.

R. GARCIA is a chemist. He received his diploma from The Faculty of Chemical Sciences and Engineering, Universidad Autonoma de Baja California, Mexico. He was an intern at Cortec Corp. on the subject of green corrosion inhibitors. He is currently involved in a postgraduate study program at the Institute of Engineering to obtain a Ph.D. in the development and application of natural green corrosion inhibitors. He is a member of the NACE Mexico Student Section.

B. VALDEZ is the director of the Institute of Engineering, Universidad Autonoma de Baja California. He has a B.Sc. degree in chemical engineering, an M.Sc. degree and Ph.D. in chemistry, and is a member of the Mexican Academy of Sciences and the National System of Researchers in Mexico. He was the guest editor of *Corrosion Reviews*, in which he produced two special issues on corrosion control in geothermal plants and the electronics industry. He is a full professor at the Universidad Autonoma de Baja California. His activities include corrosion research,

consultancy, and control in industrial plants and environments. He has been a NACE International member for 21 years.

M. SCHORR is a professor (Dr. Honoris Causa) at the Institute of Engineering, Universidad Autonoma de Baja California. He has a B.Sc. degree in chemistry, an M.Sc. degree in materials engineering from the Technion-Israel Institute of Technology, and more than 40 years of experience in industrial corrosion control. From 1986 to 2004, he was the editor of *Corrosion Reviews*. He has published 317 scientific and technical articles in English, Spanish, and Hebrew on materials and corrosion. He has worked as a corrosion consultant and professor in Israel, the United States, Latin America, Spain, and South Africa. During the WARS Congress in August 2010, he received a Distinguished Career Award from the NACE Central Mexico Section. He has been a NACE member for 19 years.

A. ELIEZER is the director of the Corrosion Research Center, Nano-Bio & Advanced Materials, as well as a faculty member of both civil engineering and mechanical engineering at the Sami Shamoon College of Engineering, Israel. He is the director of the Research and Development Authority. He is active in the NACE Europe Area, is a board member of the World Corrosion Organization, is an EFC member and CAMPI chair, as well as a faculty advisor of the NACE Israel Negev student section. *MP*

VCI Technology in Chloride- Containing Electrolytes at Elevated Temperatures

MARGARITA KHARSHAN, ALLA FURMAN, RAMSES GARCIA INZUNZA,
JOSH HICKS, AND ANNA VIGNETTI, *Cortec Corp., St. Paul, Minnesota*

Industrial objects, facilities, and equipment are often damaged by harsh weather conditions. When a nuclear power plant experiences some damage and overheating, seawater may be used to cool the nuclear fuel. This article discusses the study of the effectiveness of vapor phase corrosion inhibition on carbon and stainless steel, brass, and aluminum under these conditions.

Vapor phase corrosion inhibitors (VCI) may often be a complex mixture of volatile bases or their salts containing weak acids (e.g., carboxylic acids), which may have contact film-forming components. Such substances can be transported from their source, through the vapor phase and contact metal to form a protective adsorption layer. These substances also can be combined with other organic or non-organic inhibitors to enhance corrosion protection in the liquid phase.

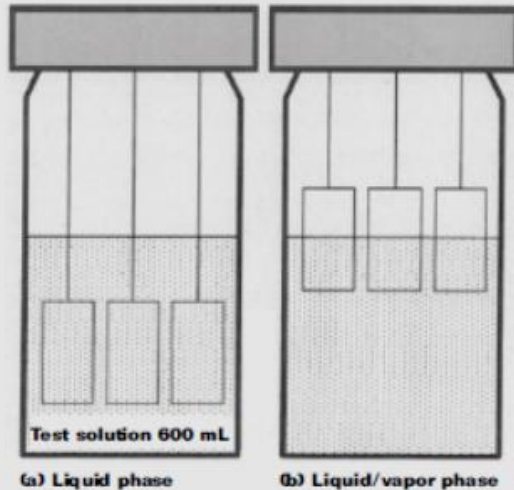
Surface-active inhibitor components will strongly adsorb at active sites having energy levels of the polar groups, thereby forming a tight, uniform protective layer over the metal surface.¹⁻² Specific VCIs protect the majority of metals from corrosion including ferrous, yellow, and aluminum and will significantly delay the development of stress and crevice corrosion.³ Although stainless steel (SS) is used for corrosion resistance, it can also suffer from pitting, stress corrosion, and cracking corrosion in electrolytes with high concentrations of chlorides, especially under elevated temperatures.⁴

TABLE 1

Components of artificial seawater

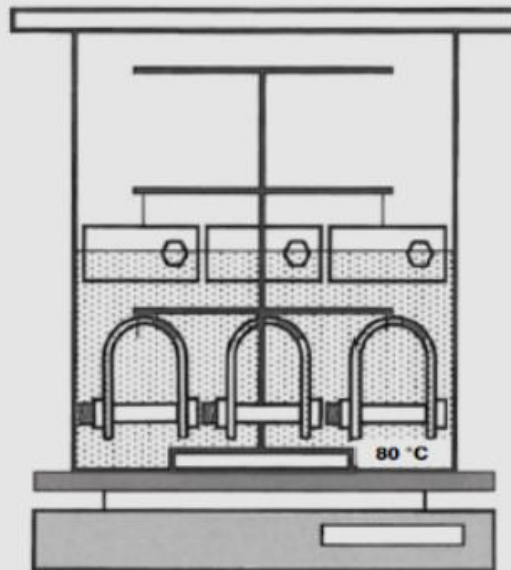
Magnesium chloride (MgCl ₂) (6H ₂ O):	222.2 g
Calcium chloride (CaCl ₂) (2H ₂ O):	30.7 g
Strontium chloride (SrCl ₂):	0.85 g
Potassium chloride (KCl):	13.89 g
Sodium hydrogen carbonate (NaHCO ₃):	4.02 g
Potassium bromide (KBr):	2.01 g
Boric acid (H ₃ BO ₃):	0.54 g
Sodium fluoride (NaF):	0.06 g
Sodium chloride (NaCl):	490.68 g
Sodium sulfate (Na ₂ SO ₄ , anhydrite (CaSO ₄):	81.88 g
Deionized (DI) water:	19 kg

FIGURE 1



Immersion and partial immersion corrosion test setup.

FIGURE 2



SCC test setup.

Materials

Specific VCI formulas contain film formers, amino-carboxylate-based VCIs, and a triazole-based component for yellow metal protection. Different concentrations were tested from 3.3 to 20 wt%. Metal panels made from SAE 1018 carbon steel (CS) (UNS G10180), Type 304 SS (UNS S30400) heat-treated at 620 °F (326 °C) for 24 h, Type 260 yellow brass (UNS C26000), and Type 1100 aluminum (UNS A91100) were used in corrosion immersion tests. U-bend specimens for stress corrosion cracking (SCC) tests were also Type 304 SS heat-treated at 620 °F for 24 h.⁵

Immersion corrosion and SCC tests were performed in artificial seawater prepared according to a standardized formula (Table 1).

Test Methods

Electrochemical polarization tests were performed in artificial seawater and solutions of NaCl in DI water with 6,000 and 2,000 ppm of chloride ion concentrations and fresh water.

Compatibility Tests

These tests were performed to confirm that the suggested inhibitors would not be affected by radiation and would not cause precipitation or cloudiness when added to artificial seawater. This was done using different concentrations of specific VCI formulations in artificial seawater with a pH of 9 and 11. The electrolytes were filtered through No. 4 filter paper and VCIs were added at a concentration of 15 wt%. Clarity of the solutions was visually inspected and photographed.

Immersion and Partial Immersion Corrosion Tests

Three test panels were immersed or partially immersed in various solutions (Figure 1). All samples were placed in the laboratory oven, set at 80 °C for 150 h. After the completion of the test, the panels were visually inspected and photographed.⁶

Electrochemical Tests

Using Potentiostat/Galvanostat/ZRA PCI 4/300[†] and DC 105 Corrosion Tech-

niques[†] software, tests were performed per ASTM G5⁷ in a glass polarization cell with a saturated calomel as a reference electrode and high-density graphite as a counter electrode. Cylindrically shaped working electrodes were made from SAE 1010 CS and heat-treated Type 304 SS. Before testing, they were polished with 600 grit sandpaper and washed with laboratory-grade methanol.

The testing cell containing the electrolyte was placed on the hot plate and heated to 80 °C. The working electrode was then immersed into the electrolyte and left there for 1 h for preconditioning. Polarization curves were obtained in potentiodynamic and cyclic polarization modes with a scan rate of 0.2 or 0.5 mV/s.^{8,9}

Pitting was electrochemically developed on the electrodes made from sensitized SS. For this purpose, electrodes were subjected to 200 mV vs. E_{corr} anodic polarization for 2 min in artificial seawater with pH 8.2. The difference between E_{corr} and E_{pit} , where E_{corr} is the

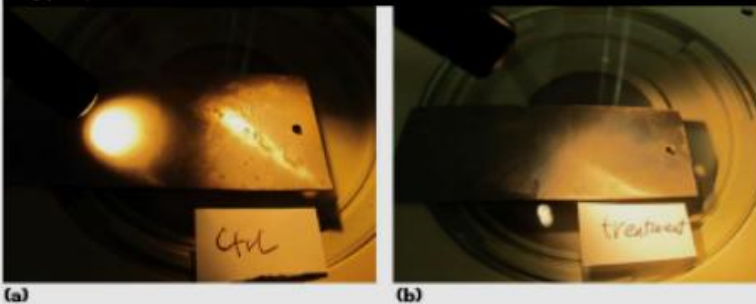
[†]Trade name.

TABLE 2

Corrosion test results on CS in artificial seawater with and without VCI

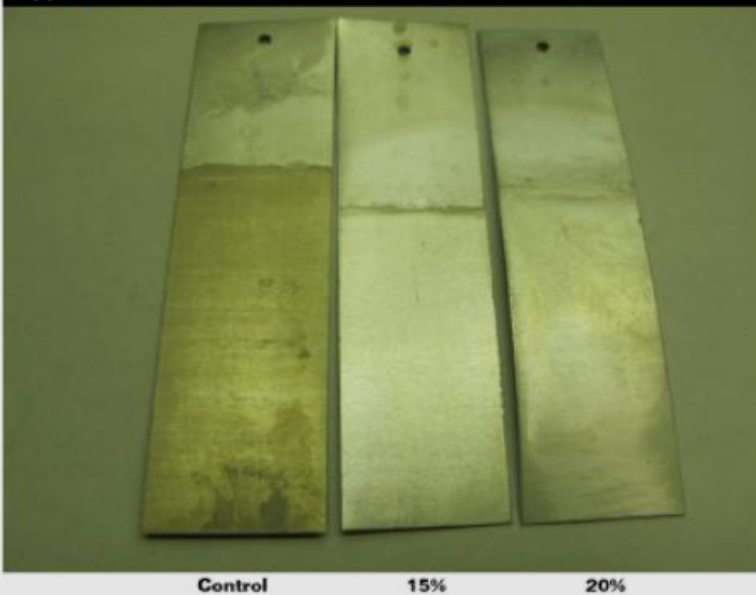
Electrolyte	Appearance		
	CS	Aluminum	Brass
Artificial seawater	Heavy, deep pitting	Heavy corrosion	Corrosion
15% VCI	Few spots on the surface	Light corrosion	No corrosion
20% VCI	One to two-surface spots	Very light corrosion	No corrosion

FIGURE 3



Appearance of the CS panels after immersion in (a) artificial seawater and (b) artificial seawater with 15% VCI.

FIGURE 4



Appearance of the aluminum panels after immersion in artificial seawater with and without VCI.

corrosion potential and E_{pit} is the potential of the pitting corrosion, was determined on polarization curves and used as the criteria of the relative resistance to pitting corrosion.¹⁰⁻¹²

Cyclic Polarization Curves

This test evaluated the probability of pitting propagation by analyzing the shape of the hysteresis loop. Zero or negative hysteresis means that development or propagation of pitting is unlikely.¹³⁻¹⁴

Stress Corrosion Cracking Test

The effect of the inhibitor on SCC was evaluated according to ASTM G30.⁵ Specimens were made from Type 304 SS sensitized at 620 °C for 24 h. Steel was polished with 240 grit and bent with accessories. Specimens were immersed or half immersed in artificial seawater with added VCI (Figure 2). The solution of artificial seawater was used as a control.

Results

Compatibility Test

The requirement of the VCI was to prevent any hydrolysis or change in electrolyte at high temperatures and radiation. Testing shows that the addition of 20% VCI to artificial seawater with pH 9 or 11 did not cause changes in the appearance of the solution. It was additionally shown that the VCI solution did not change in physical or chemical properties after treatment with gamma radiation. These results were reported by the laboratory of Toshiba, Japan.

Corrosion Tests Results

Table 2 and Figures 3 through 5 show the result of the half immersion corrosion tests. Figure 3 shows that the addition of VCI decreases the pitting corrosion on CS. In Figures 4 and 5, aluminum and

brass panels have no or minor changes in appearance after exposure to seawater with VCI; after testing for the same amount of time in the electrolyte without VCI, the surface is significantly corroded.

The results of the immersion and half immersion tests on Type 304 SS were not conclusive.

Electrochemical Tests Results

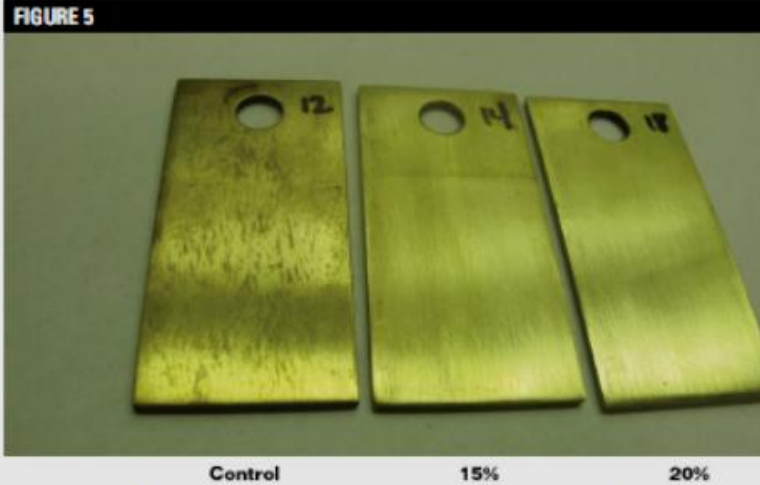
Corrosion Protection of Carbon Steel

Figure 6 and Table 3 show polarization curves and corrosion rate data of SAE 1018 CS in artificial seawater and seawater with VCI. Data showed that the addition of VCI lowered the rate of both cathodic and anodic electrochemical reactions on CS. At the same time, the shift of the E_{corr} in the anodic direction after addition of the VCI shows that the affect on the anodic reaction is stronger than the cathodic.¹³ Table 3 shows that the corrosion rate of CS is significantly lower in seawater with VCI than in seawater without VCI.

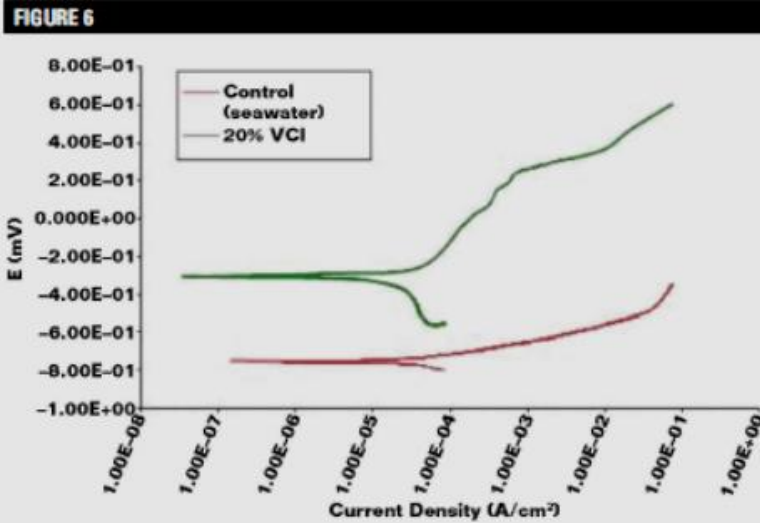
Corrosion Protection of Stainless Steel

The means of corrosion potential (E_{corr}) and differences between corrosion potential and pitting potential ($E_{corr} - E_{pit}$) were obtained from potentiodynamic polarization curves. Figure 7 shows that by increasing the VCI concentration up to 20%, the pitting potential became more anodic, and there are similar changes in ($E_{corr} - E_{pit}$). According to the literature,¹⁰⁻¹² these results show that increasing the concentration of the VCI reduces the pitting on sensitized Type 304 SS with preexisting pitting.

Figure 8 also shows that pitting corrosion will likely develop on sensitized Type 304 SS in water with the presence of chloride ions at concentrations ranging from 2,000 to 6,000 ppm. The addition



Appearance of the brass after immersion in artificial seawater and artificial seawater with VCI.



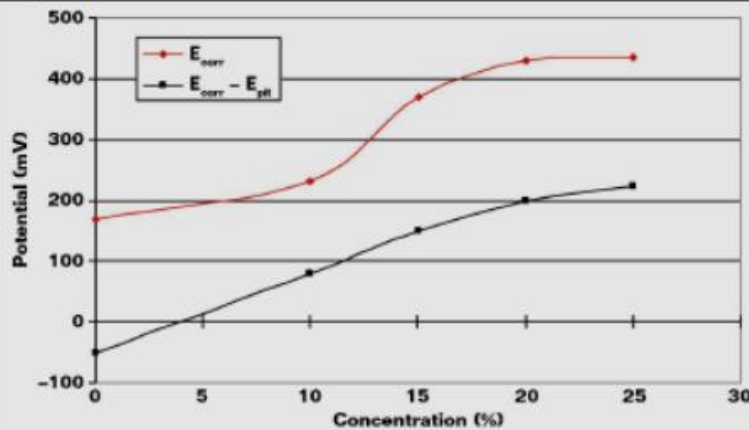
Tafel polarization curves on SAE 1018 CS in seawater and seawater with VCI.

TABLE 3
Corrosion rate of CS SAE 1018 in seawater and seawater with VCI

Material	E_{corr} (mV)	Corrosion Rate (mpy)	Percent of Corrosion Protection (Z%) ¹⁴
Control (seawater)	-751.5	118.8	—
20% VCI	-532.6	$6.9 \times E-3$	-100

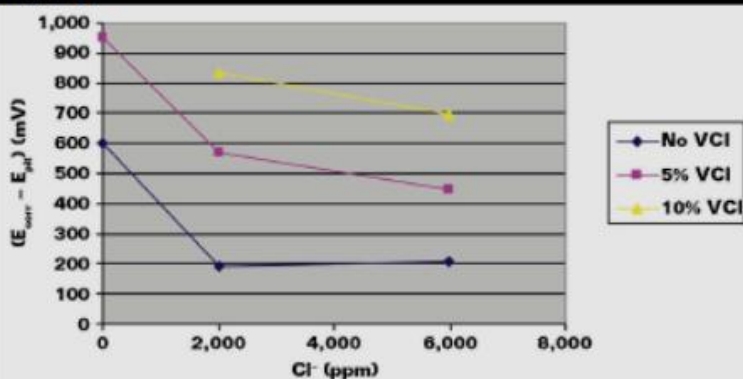
¹⁴Z = 100% (corrosion rate control - corrosion rate inhibitor) / corrosion rate control.

FIGURE 7



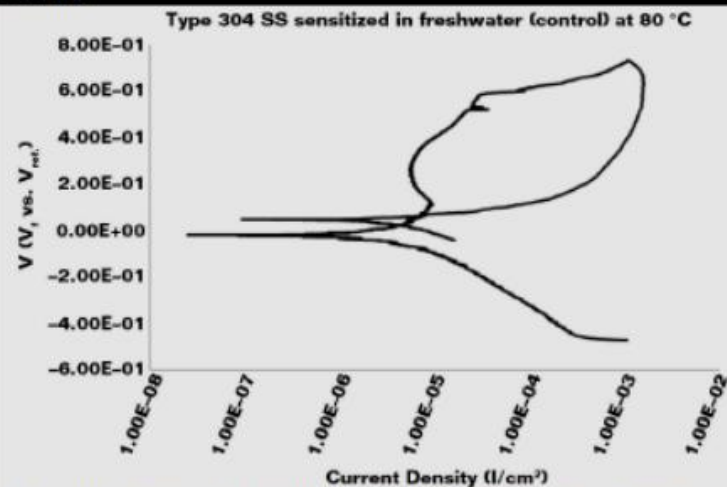
Effect of VCI concentration on pitting corrosion of sensitized Type 304 SS in seawater.

FIGURE 8



Affect of the chloride concentration on pitting corrosion of sensitized Type 304 SS in seawater.

FIGURE 9



Cyclic polarization curve of Type 304 SS sensitized with pre-existing pitting, in freshwater.

of VCI increases the difference in $E_{corr} - E_{pit}$, which leads to a reduced probability of pitting development.

Cyclic polarization curves were obtained in fresh water on Type 304 SS sensitized with pre-existing pitting (Figures 9 and 10). Analyses of the hysteresis of these curves shows that the use of the inhibitor stops pitting from further development. Without the inhibitor, the cyclic polarization curve has a positive hysteresis, which shows that the probability of the pitting propagation still exists. Another curve exhibited a negative hysteresis (the back scan shows more noble E_{corr} and lower current levels than on the direct curve).

Stress Corrosion Cracking Test Results

In the SCC test, corrosion started to develop on partially immersed U-bend samples in seawater without inhibitor at the end of the second week. After 20 days of testing, this sample showed signs of stress fracturing from corrosion above the liquid in the vapor phase (Figure 11).

All other samples that were immersed or partially immersed in the solution of seawater containing VCI showed no signs of corrosion or cracking. This test shows that the combination of the corrosive environment and mechanical tensile stress increases the corrosion rate and, in this particular case, causes SCC. Adding VCI prevents corrosion and cracking of the partially immersed U-bend sample.

Conclusions

- 1) Based on the test results, VCI inhibitors provide corrosion protection for CS, SS, aluminum, and brass in seawater at elevated temperatures up to 80 °C.
- 2) The addition of VCI to seawater protects CS and sensitized SS against pitting in the presence of chlorides.

- 3) VCI, when added to seawater, prevents SCC of sensitized SS.
- 4) VCI is not affected by gamma radiation.

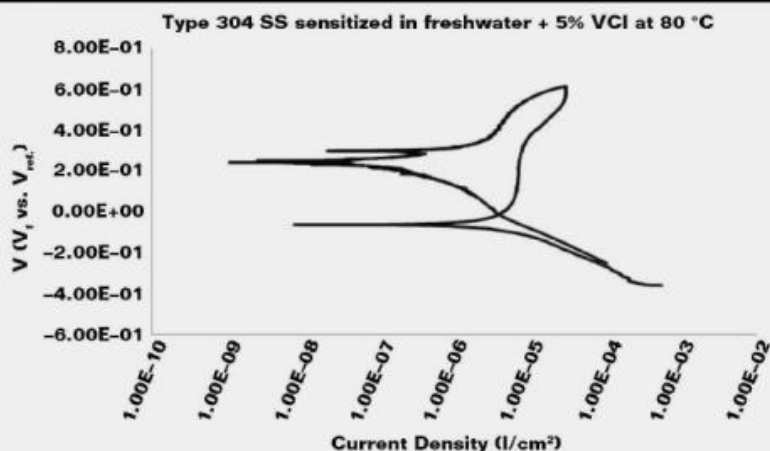
Acknowledgment

The authors appreciate the involvement and help of Dr. Roger Staehle in this research.

References

- 1 B.A. Miksic, FNACE, R.H. Miller, "Fundamental Principles of Corrosion Protection with Vapor Phase Inhibitors," Proc. 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, held September 15-19, 1980 (London, U.K.: European Federation of Corrosion).
- 2 J. Holden, et al., "Vapor Corrosion Inhibitors in Hydrotesting and Long Term Storage Application," CORROSION 2010, paper no. 10405 (Houston, TX: NACE International, 2010).
- 3 B. Bavarian, et al., "Volatile Corrosion Inhibition of Stress Corrosion Cracking in Steam Turbines Materials," *MP* 50, 6 (2011): pp. 12-19.
- 4 A. John Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels* (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1996), p. 437.
- 5 ASTM G30, "Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM International).
- 6 ASTM G31, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" (West Conshohocken, PA: ASTM International).
- 7 ASTM G5, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" (West Conshohocken, PA: ASTM International).
- 8 ASTM G61, "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys" (West Conshohocken, PA: ASTM International).
- 9 H.P. Leckie, H.H. Ulig, "Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel," *J. Electrochemical Society* 113, 12 (1966): pp. 1,262-1,267.
- 10 *ASM Handbook*, Vol. 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection (Materials Park, OH: ASM International, 2003), pp. 237-241.

FIGURE 10



Cyclic polarization curve of Type 304 SS sensitized with pre-existing pitting, in freshwater with 5% of VCI.

- 11 B.E. Widle, E. Williams, *Electrochim. Acta* 16 (1971): p. 1971.
- 12 B.E. Widle, E. Williams, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970): p. 775.
- 13 D.C. Silverman, "Sterling Guidance on Corrosion and Material Degradation," Argentum Solutions, Inc., <http://www.argentumsolutions.com> (April 23, 2012).
- 14 W. Stephen Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists* (Madison, WI: Pair O Docs Professionals, L.L.C., 1994).

MARGARITA KHARSHAN is the laboratory director at Cortec Corp., 4119 White Bear Pkwy., St. Paul, MN 55110, e-mail: rkharshan@cortecvci.com. She has 18 years of experience developing and testing corrosion inhibitors. She holds more than 15 patents and has authored numerous articles in industry journals, including *Materials Performance*. She has a Ph.D. in chemistry from Moscow Lenin University and is a member of the American Chemical Society.

ALLA FURMAN is a senior corrosion engineer at Cortec Corp. She works primarily in the area of formulating and testing corrosion preventive products using various corrosion and electrochemical techniques. The products include water treatment, process additives, metalworking, and concrete admixtures. She has a Ph.D. in engineering.

RAMSES GARCIA INZUNZA is an intern at Cortec Corp., e-mail: ramses_g_inzunza@hotmail.com. He is a postgraduate student in engineering at the University of Baja California, Engineering Institute. A member of NACE International, he has published his research on corrosion inhibition of carbon steel in the *International Journal of Corrosion*.

JOSHUA HICKS is a technical service engineer at Cortec Corp., e-mail: jhicks@cortecvci.com. He has worked with Cortec's construction, lay-up, and

water treatment products for two years. Prior to joining the company, he worked in regulatory affairs at 3M.

ANNA VIGNETTI is the VCED/COO of Cortec Corp., e-mail: anna.vignetti@cortecvci.com. She has worked in the chemical industry since 1984, with a focus on corrosion prevention since 1988. She has been with the Cortec Corp. since 1994 and oversees six production facilities in the United States, Canada, and Croatia. She has provided technical contributions and publications to the U.S. military, AWT, and NACE. She has been a member of NACE for 18 years. *MP*

FIGURE 11



U-bend sample made from sensitized Type 304 SS after partial immersion in seawater for 20 days. The corrosion is seen on the surface with a line running across the panel where the stress crack is formed.

Research Article

Interesting Behavior of *Pachycormus discolor* Leaves Ethanol Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in 1 M HCl: A Preliminary Study

Ramses Garcia Inzunza,¹ Benjamín Valdez Salas,¹ Rita Kharshan,² Alla Furman,²
and Michael Schorr Wiener¹

¹Laboratory of Corrosion and Material, Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California,
Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal, S/N, 21280 Mexicali, BC, Mexico

²Cortec Corporation, 4119 White Bear Parkway, St. Paul, MN 55110, USA

Correspondence should be addressed to Ramses Garcia Inzunza, ramses.garcia@uabc.edu.mx

Received 27 June 2011; Accepted 30 August 2011

Academic Editor: Peter C. Okafor

Copyright © 2012 Ramses Garcia Inzunza et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The purpose of this paper is to evaluate the inhibitive action of an ethanol extract from the leaves of *Pachycormus discolor* (EEP) on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl at different temperatures; gravimetric method and electrochemical tests were conducted. Potentiodynamic polarization was used at room temperature and resistance polarization at different temperatures. Thermodynamic adsorption parameters are shown in order to demonstrate the spontaneous adsorption. The inhibition of EEP was performed via adsorption of the extract species on the carbon steel surface. The ethanol extract obeys Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic polarization results indicate that the ethanol extract acts as a mixed type inhibitor. The results revealed that the inhibition efficiency (IE) of EEP increases (when the concentration is increased). Phytochemical and FTIR analyses are also presented in this work. It was found that the IE increases with the temperature in a 2.0% v/v solution which showed 94.52% IE at 25°C and 97.89% at 75°C.

1. Introduction

Acid pickling is an accepted treatment of a metallic surface to remove impurities, stains, and steel rust with an acid solution, such as hydrochloric acid (HCl) and sulphuric acid (H₂SO₄), usually before subsequent processing such as extrusion, rolling, painting, galvanizing or plating with zinc, aluminum, and so forth. However, inhibitor application is required since the corrosive media impairs the metal used [1].

Another important treatment is the well acidizing that is achieved by pumping hydrochloric acid into the well which is useful to dissolve limestone, dolomite, and calcite cement between the sediment grains of the reservoir rocks. In order to protect the integrity of the already completed well, inhibitor additives are introduced to the well to prohibit the well steel casting corroding with the acid.

Today the use of corrosion inhibitors have been expanded, they range from rare earth elements [2–4] to organic

compounds [5–9] since they are ecofriendly and harmless to the environment.

There are natural antioxidants used as organic corrosion inhibitor or extract from aromatic herbs, species, and medicinal plants [10, 11].

The purpose of the present work is to show an alternative corrosion inhibitor based on endemic plant of Baja California, Mexico that will control the corrosion problem and will not damage the environment due to its biodegradable properties.

2. Experimental Procedure

2.1. Preparation of Carbon Steel Specimen. Specimens of carbon steel 1018 (AISI) were mechanically cut into coupons of size 5 cm × 1.2 cm × 0.2 cm and were provided with a hole of a uniform diameter to facilitate the suspension of

the coupons in the test solution for the application of the weight loss method. For electrochemical studies, cylindrical carbon steel 1018 were used as a working electrode, with a 1 cm² area exposed and the rest being covered. The chemical composition of this steel is 0.15–0.20% C, 0.60–0.90% Mn, 0.04 (max) P, 0.05 (max) S and the remainder is Fe. The working electrode was polished with sand papers from 100 to 600 grades and subsequently washed with methanol and then stored in a desiccator [12]. Accurate weight of the samples was obtained using an electronic balance METTLER TOLEDO.

2.2. Preparation of the Plant Extract. The leaves of the *Pachycornus discolor* were taken, dried in a desiccator SECADOR, and then well grounded into powder. Then 70 gr of this dry plant material remains in maceration with n-hexane, three times, at a rate of 20 volumes of solvent per 1 gr mass of plant material, kept stirred at room temperature for at least 4 hours each time. Filtering was met on the three portions of the extract. The distillation of solvents leads to a waxy mass, which was discarded for the study of corrosion inhibition.

Immediately after, the same plant material was kept under stirring three times for 6 hours at room temperature (25°C) at a rate of 10 volume of Ethanol (80% v/v) per 1 gr of dry and shattered leaves in order to extract the active components. The three portions were mixed, and then most of the solvent was eliminated by azeotropic distillation of ethanol at reduced pressure, prolonging the necessary distillation and/or increasing depression as possible. Do not exceed 45°C.

Concentrated solutions of corrosion inhibitor were prepared from the ethanol extract and were added to 1 M HCl at the range of 0.005% to 2.0% (v/v).

2.3. Infrared Analysis. IR analysis was carried out using a PERKIN-ELMER100 FTIR spectrometer to determine the functional groups of the ethanol extract.

2.4. Phytochemical Screening. Phytochemical screening was carried out on the ethanol extract of the leaves of *Pachycornus discolor* [13]. The plant extract were screened for various compounds.

2.5. Weight Loss Method. The polished and preweighed carbon steel coupons of uniform size were tied with threads and suspended in 50 mL test solutions (in duplicate), with and without the inhibitor at 1% and 2% (v/v) concentrations for various time intervals. The coupons were washed, dried, and weighed. Then the weight loss was calculated.

The parameters used in this study are the following:

- (1) Time: 1.5 h, 4.5 h, 6.5 h, 21 h, 48 h, 109 h.
- (2) Inhibitor concentration: 1%, 2% (v/v).

The corrosion rate of the coupon of carbon steel 1018 was determined according to the loss in weight as a function of time.

$$\rho_{\text{corr}} = \frac{m_1 - m_2}{At}, \quad (1)$$

Where, m_1 and m_2 are the weight before and after the corrosion, respectively. A is the total area of the coupon and t the corrosion time. From this data, inhibition efficiency (IE) was calculated.

The inhibition efficiency is given by the following:

$$\text{IE}(\%) = \left(\frac{\rho_{\text{corr}}^{\circ} - \rho_{\text{corr}}}{\rho_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \times 100, \quad (2)$$

where, $\rho_{\text{corr}}^{\circ}$ is the corrosion rate without inhibitor. ρ_{corr} is the corrosion rate with inhibitor.

2.6. Electrochemical Measurements. The electrochemical analysis was performed using a three electrode system [14]. The carbon steel working electrode, saturated calomel (SCE) reference electrode, and high purity graphite counter electrodes were used in the corrosion cell. Measurements were performed using a Gamry Instrument Potentiostat/Galvanostat/ZRA PC 4/300 and DC 105 Corrosion Technique software.

The working electrode was polished with 120 to 600 grit sand paper, washed with methanol, and dried. Instead of a salt bridge, a Luggin capillary arrangement was used to keep SCE on the working electrode to avoid the ohmic contribution. The polarization plots were obtained 10 minutes after the working electrode was immersed in the solution using Tafel Technique at room temperature (23°C). Applying a scan rate of 1 mV/s in a range from –250 mV to +250 mV versus corrosion potential (E_{corr}) of the working electrode measured against SCE.

The inhibition efficiency was calculated using the formula [15]

$$\text{IE}(\%) = \left(\frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^*}{I_{\text{corr}}} \right) \times 100, \quad (3)$$

where I_{corr} is corrosion current without inhibitor. I_{corr}^* is corrosion current with inhibitor.

Values of linear polarization resistance (R_p) were obtained using the polarization resistance technique at 23°C, 40°C, 60°C, and 75°C. The scan rate was 0.125 mV/s in a range from –0.20 to 0.20 mV versus corrosion potential (E_{corr}) of the working electrode measured against SCE.

The inhibition efficiency was calculated using the formula [16]

$$\text{IE}(\%) = \left(\frac{R_{p\text{inh}} - R_{p\text{blank}}}{R_{p\text{inh}}} \right) \times 100, \quad (4)$$

where $R_{p\text{inh}}$ is the polarization resistance in the presence of inhibitor at each temperature. $R_{p\text{blank}}$ is the polarization resistance in the absence of inhibitor at each temperature.

The gravimetric and electrochemical corrosion tests were conducted in accordance with the practices recommended in ASTM standards G3 and G31 [17, 18].

3. Results and Discussion

3.1. Weight Loss Studies. The inhibitor was tested at two different concentrations 1% and 2% (v/v); their corresponding

TABLE 1: Corrosion rates as a function of immersion time with and without *Pachycormus discolor* ethanol extract.

Inhibitor concentration % (v/v)	Immersion time (hr)					
	Corrosion rates (mg·cm ⁻² ·hr ⁻¹)					
	1.5	4.5	6.5	21	48	109
Blank	0.78	0.51	0.57	0.57	0.48	0.57
1.0	0.47	0.17	0.14	0.08	0.06	0.05
2.0	0.18	0.12	0.09	0.04	0.03	0.03

TABLE 2: Inhibition efficiency as a function of immersion time and concentration of *Pachycormus discolor* ethanol extract.

Inhibitor concentration % (v/v)	Immersion time (hr)					
	Inhibition efficiency (%)					
	1.5	4.5	6.5	21	48	109
1.0	39.59	66.09	74.34	84.61	86.59	89.88
2.0	76.07	77.40	83.79	92.47	93.50	93.50

corrosion rates and inhibition efficiencies are presented in Tables 1 and 2, respectively. The corrosion rate decreases as the inhibitor concentration increases.

The corrosion rate diminishes 6 to 9 times after about 109 hours of immersion time, and the data are shown in Table 1.

The addition of inhibitors increases the IE, irrespective of the time of immersion. This may be due to the adsorption of phytochemical constituents of the extracts on the metal surface. The results related with the effect of time of different inhibitor concentrations for carbon steel 1018 immersed in 1 M HCl are also shown in Table 2. The inhibition efficiency is higher when the immersion time is increasing. The highest efficiency (93.50%) was obtained with the 2% v/v of inhibitor concentration after 109 hr testing.

3.2. Polarization Studies. The effect of the inhibitor concentration is shown in Figure 1 which presents the anodic and cathodic potentiodynamic polarization measurements of carbon steel 1018 in 1 M HCl solution at room temperature with EEPD. The electrochemical corrosion parameters: current density (i_{corr}), cathodic and anodic Tafel slopes (β_c and β_a), and the percentage efficiency (IE) for the corrosion inhibition of carbon steel 1018 in 1 M HCl at room temperature at different concentrations of the plant extract are given in Table 3.

Polarization studies revealed that the corrosion current density (i_{corr}) decreased noticeably with the addition of the extract. Further, there was an anodic shift of the E_{corr} value from -471 mV (blank) to -432 mV at 2% v/v indicating that the *Pachycormus discolor* leaves extracts acted as an anodic inhibitor [19] for carbon steel 1018 in 1 M HCl, which was supported by the gradual and significant decrease of the anodic Tafel slope, β_a is 113.9 mV/decade of blank to 71.0 mV/decade at 2% v/v. In lower inhibitor concentrations, the values of the cathodic Tafel slopes were decreasing too, though not markedly. This means that the extract must have acted by blocking anodic sites and also cathodic site to some extent, and the extract contained the active molecules which behaved as mixed type of inhibition.

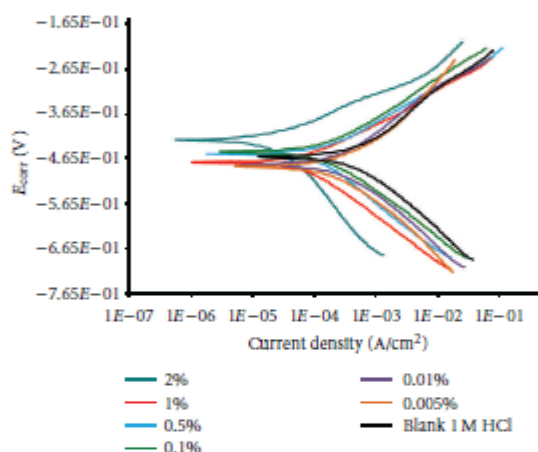


FIGURE 1: Anodic and cathodic plots of carbon steel 1018 in 1 M HCl solution in the absence and presence of various concentrations of *Pachycormus discolor* ethanol extract.

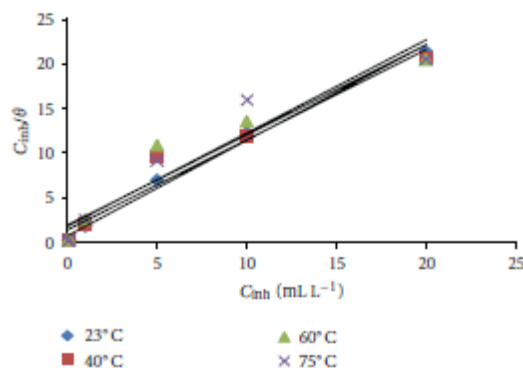


FIGURE 2: Langmuir adsorption isotherm of EEPD on carbon steel 1018 surface in 1 M HCl.

TABLE 3: Polarization parameters for carbon steel in 1 M HCl at room temperature containing various concentrations of *Pachycormus discolor* ethanol extract.

Concentration (v/v) %	E_{corr} (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	IE %
Blank	-471.0	125.8	113.9	442.0	—
0.005	-495.0	136.7	129.1	284.0	35.7
0.001	-490.0	116.9	111.0	237.0	46
0.1 0	-492.0	108.3	94	139	68.55
0.5 0	-465.0	119.2	80.9	114.0	74.20
1.0	-484.0	108.8	78.4	69.20	84.34
2.0	-432.0	167.5	71.0	24.20	94.52

TABLE 4: Polarization resistance values for carbon steel in 1 M HCl at different temperatures obtained by electrochemical measurements in the absence and presence of EEPD in various concentrations.

Inhibitor concentration (%) v/v	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Polarization resistance (Ω)	Inhibition efficiency (%)
Blank	23	43.865	
	40	17	
	60	5.16	
	75	2.067	
0.005	23	68.22	35.70
	40	21.03	19.14
	60	6.008	14.11
	75	2.989	30.86
0.01	23	85.60	48.70
	40	31.07	45.28
	60	7.346	29.75
	75	3.174	34.87
0.1	23	99.88	56.08
	40	32.19	47.18
	60	8.353	38.22
	75	3.395	39.11
0.5	23	153.6	71.44
	40	34.86	51.23
	60	9.527	45.83
	75	4.591	54.97
1.0	23	236.2	81.42
	40	101.4	83.23
	60	19.54	73.59
	75	5.56	62.82
2.0	23	620.2	92.95
	40	574.4	97.00
	60	148.4	96.52
	75	115.5	97.89

3.3. *Effect of Temperature.* The effect of the temperature on the corrosion rate of carbon steel 1018 in the absence and in the presence of various inhibitors concentrations was studied at a temperature range from 23 $^{\circ}\text{C}$ to 75 $^{\circ}\text{C}$, using the polarization resistance electrochemical measurement (Table 4). It was found that the polarization resistance in

the absence and in the presence of inhibitor decreases with the increase in temperature, but the polarization resistance value is much greater for an inhibited acid solution than the uninhibited acid solution.

Regarding the 2% v/v inhibitor concentration, it shows an interesting behavior since the values of polarization

TABLE 5: Adsorption parameters for EEPD in 1 M HCl obtained from Langmuir adsorption isotherms at different temperatures.

Temperature T ($^{\circ}\text{C}$)	Adsorption parameters		
	slope	K (mL^{-1}L)	r^2
23	1.04	1.46	0.9930
40	1.01	0.72	0.9539
60	1.01	0.51	0.9230
75	1.05	0.58	0.9230

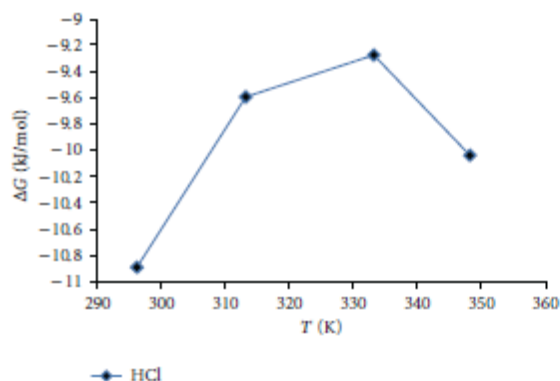
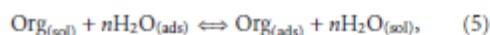


FIGURE 3: The variation of ΔG_{ads} with T .

resistance decrease with an increase in the temperature, though, it is not remarkable; actually the IE increased because the polarization resistance values are much higher for the uninhibited solution at 2% v/v than the uninhibited acid solution. The IE at 75 $^{\circ}\text{C}$ is 97.89%.

The effect of temperature on the inhibited acid metal reaction is highly complex because many changes occur on the metal surface such as rapid etching and desorption of inhibitor and the inhibitor itself may undergo decomposition and/or rearrangement. However, it was found that the few inhibitors with acid metal systems have specific reactions which are as effective at high temperature as they are at low temperature [20–23].

3.4. Adsorption Isotherms. The primary step in the mechanism of action of the inhibitors in acid solutions is generally the adsorption on the metal surface, which is usually oxide free in acid solutions. Bockris states that [24] the adsorption of an organic substance onto the metal surface can be expressed in the following exchange reaction:



where n is the number of water molecules displaced of the metal surface by one molecule of the adsorbed inhibitor; the value of n depends on the transversal section of the organic molecule area with respect to the water molecule. The adsorption of the organic molecules occurs because the interaction between the energy on the metal surface and the inhibitor is greater than the interaction of the energy on the metal

surface and the water molecules. When the equilibrium of the process described in (5) is reached, it is possible to obtain diverse expressions of the adsorption isotherm plots, and thus, the degree of surface coverage ($\theta = \text{IE}(\%)/100$) can be plotted as a function of the inhibitor concentration under test.

From Table 4, it can be concluded that θ increases with the inhibitor concentration; this is attributed to more adsorption of inhibitor molecules onto the carbon steel surface. The surface coverage values (θ) for different concentrations of the inhibitor in an acid medium have been evaluated from the polarization resistance data. The data was plotted graphically to obtain a suitable adsorption isotherm (Figure 2). The Langmuir adsorption isotherm [25] was applied to analyze its mechanism by the following:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C, \quad (6)$$

where C is the inhibitor concentration in mL L^{-1} in the electrolyte, and K (mL^{-1}L) is the equilibrium constant for the adsorption/desorption process.

The adsorption parameters from Langmuir adsorption isotherms are estimated and given in Table 5. It indicates that the inhibitor obeys the Langmuir model since the experimental data presents adequate curve fittings for the applied adsorption isotherms; the correlation coefficients (r^2) were in the range: $0.993 \geq r^2 \geq 0.923$ and also the slopes tend to be close to a unit.

The K value demonstrates that it is affected by the temperature; when the temperature increases from 23 $^{\circ}\text{C}$ to 40 $^{\circ}\text{C}$, K decreases as a result, on the other hand, when the temperature increased from 65 to 75, the value of K increased as well; however, the value K that is obtained at room temperature (23 $^{\circ}\text{C}$) is much greater than the values at other temperatures. This means that the strength of adsorption is higher.

3.5. Thermodynamic Adsorption Isotherms. Thermodynamic adsorption data, such as change in free energy (ΔG_{ads}), enthalpy of adsorption (ΔH_{ads}), and the entropy of adsorption (ΔS_{ads}), can be calculated depending on the estimated values of K from adsorption isotherms [26] at different temperatures as follows.

The ΔG_{ads} values at all studied temperatures can be calculated from the following [27]:

$$K = \frac{1}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right), \quad (7)$$

where $C_{\text{H}_2\text{O}}$ is the concentration of water molecules (in mL L^{-1}) at the metal/solution interface. Then, the ΔG_{ads} obtained values are plotted versus T (Figure 3) in accordance with the basic equation [28]:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}. \quad (8)$$

A straight line of interception represents the ΔH_{ads} values. By introducing the values in (8), the ΔS_{ads} values are calculated at all studied temperatures. As it can be observed in Figure 3,

TABLE 6: Thermodynamic adsorption parameters for EEPD on carbon steel 1018 in 1 M HCl at different temperatures.

T (°C)	Thermodynamics adsorption parameters			
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)		ΔS (kJ mol ⁻¹)
23	-10.8896	-36.649		-0.1595
40	-9.5931	-36.649	-14.576	-0.1477
60	-9.2747	-14.576	7.6593	-0.0716
75	-10.0375	7.6593		-0.0068

TABLE 7: Phytochemical screening of EEPD.

Compounds of functional group	Presence	Compounds of functional group	Presence
Alkaloids	+	Reducing sugars	+
Steroidal saponins	+	Quinones and Lactones	+
Phenols and or/tannins	+	Amines	-

a segmented straight line of three opposite slopes was obtained in 1 M HCl indicating the existence of three sets of adsorption sites with different energetic enthalpies of adsorption, leading to the occurrence of a comprehensive adsorption.

The negative values of ΔG_{ads} indicate that the adsorption of EEPD on the carbon steel 1018 surface is a spontaneous process [29, 30].

The most negative value of ΔG_{ads} occurs at room temperature (23°C); furthermore, the negative value of ΔH_{ads} indicates that the adsorption of the inhibitor's molecules is an exothermic reaction.

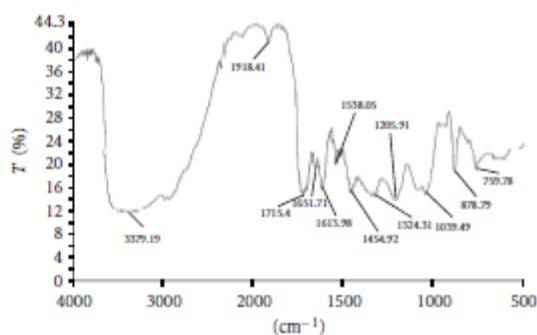
In addition, ΔG_{ads} decreases (becomes more negative) with an increasing temperature in the range from 60°C to 75°C; it also shows the positive value of ΔH_{ads} , indicating the occurrence of an endothermic process at which increasing the temperature facilitates the adsorption of the molecules.

The negative values of ΔS_{ads} (Table 6) are accompanied with the exothermic adsorption process, which agrees with the expected event; when the adsorption is an exothermic process, it must be accompanied by a decrease (becomes more negative) in the entropy change [31].

Moreover, the value of the adsorption heat (ΔH_{ads}) gives valuable information about the mechanism of the inhibitor adsorption. According to the listed values of ΔH_{ads} (Table 6) it can be explained by the following.

Both endothermic ($\Delta H_{ads} = 7.6593$ kJ mol⁻¹) and exothermic ($\Delta H_{ad} = -36.649$) adsorption behaviors were determined depending on the exact range of the applied temperatures. The average of ΔH_{ads} is about -22.15 kJ mol⁻¹ which is larger than the common physical adsorption heat, but smaller than the common chemical adsorption heat [32]; it probably indicates that both physical and chemical adsorption took place.

3.6. Infrared Analysis. The IR spectra (Figure 4) of the extract of *Pachycormus discolor* contain bands which correspond to: phenolic hydroxyl groups (3379.39 cm⁻¹); carbonyl groups (1715 cm⁻¹), aromatic C=C bending (1613 cm⁻¹), =C-H out of plane bending (878.79 and 750.78 cm⁻¹), two bands

FIGURE 4: IR spectra of ethanol extract of *Pachycormus discolor*.

appear for the C–O stretching vibrations in esters in 1324 and 1205 cm⁻¹.

3.7. Phytochemical Screening. Phytochemical screening was carried out on the ethanol extract of the leaves of *Pachycormus discolor*. The plant extracts were screened for various compounds (Table 7).

Several papers that have been published show that compounds such as alkaloids may be responsible for the corrosion inhibitive effect in a hydrochloric acid medium [33, 34]. Other corrosion inhibitors [35, 36] contain lactones, saponins, polyphenols, and they are also effective.

In the present case, the mixture of the different compounds can be responsible for the corrosion inhibitive effect. There is no data about the main compound on the ethanol extract of the leaves of *Pachycormus discolor*.

4. Conclusions

- (i) The Ethanol extract of the leaves of *Pachycormus discolor* acts as a mixed type inhibitor for the corrosion of carbon steel 1018 in 1 M HCl.

- (ii) Weight loss studies, polarization studies, electrochemical and polarization resistance measurements are in good agreement.
- (iii) The effect of immersion time of EEPD showed maximum efficiency in 109 hours at room temperature at 2% v/v inhibitor concentration.
- (iv) The polarization resistance increases with the amount of the inhibitor.
- (v) The adsorption of *Pachycormus discolor* on the carbon steel 1018 surface in hydrochloric acid obeys the Langmuir adsorption isotherm model.
- (vi) The effect of temperature revealed that both physical and chemical adsorption take place.
- (vii) The negative value of free energy change of adsorption indicates that the adsorption of the inhibitor on carbon steel 1018 surface was spontaneous.
- (viii) The inhibition efficiency of EEPD at room temperature is greater than at higher temperatures, except at 2% v/v inhibitor concentration.

References

- [1] H. H. Uhlig, "Corrosión y control de corrosión," Urmo, 1979.
- [2] B. T. Kilbourn, "Ressources en lanthanides et yttrium, production de composés de ces éléments, utilisations dans les céramiques de haute technologie," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 6, no. 9-10, pp. 1331-1341, 1985.
- [3] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, and M. A. Rodríguez-Chacón, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review," *Corrosion Science*, vol. 40, no. 11, pp. 1803-1819, 1998.
- [4] M. A. Arenas, A. Conde, and J. J. de Damborenea, "Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate," *Corrosion Science*, vol. 44, no. 3, pp. 511-520, 2002.
- [5] S. M. El-Sawy, Y. M. Abu-Ayana, and F. A. Abdel-Mohdy, "Some chitin/chitosan derivatives for corrosion protection and waste water treatments," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 48, no. 4, pp. 227-234, 2001.
- [6] E. Cano, P. Pinilla, J. L. Polo, and J. M. Bastidas, "Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution," *Materials and Corrosion*, vol. 54, no. 4, pp. 222-228, 2003.
- [7] D. J. Choi, Y. W. Kim, and J. G. Kim, "Development of a blended corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems," *Materials and Corrosion*, vol. 52, no. 9, pp. 697-704, 2001.
- [8] G. Moretti, F. Guidi, and G. Grion, "Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 2, pp. 387-403, 2004.
- [9] S. A. Abd El-Maksoud, "The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media. A review," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 528-555, 2005.
- [10] P. B. Raja and M. G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review," *Materials Letters*, vol. 62, no. 1, pp. 113-116, 2008.
- [11] C. Chandler, M. Kharshan, and A. Furman, "Sugar beets against corrosion," *Corrosion Reviews*, vol. 20, no. 4-5, pp. 379-390, 2002.
- [12] A. Y. El-Etre and Z. El-Tantawy, "Inhibition of metallic corrosion using ficus extract," *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 24, pp. 347-356, 2006.
- [13] A. Lourenço, L. Cruz Lopez, and A. San Feliciano, "Extracción, Fraccionamiento y Aislamiento de Compuestos Activos," in *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo (CYTED '10)*, Universidade Nova de Lisboa, Portugal. Universidade Metodista de Piracicaba, Brasil. Universidad de Salamanca, España, 2010.
- [14] ASTM G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," 2004.
- [15] M. Scendo, "Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 6, pp. 1584-1592, 2008.
- [16] M. Bouklah and B. Hammouti, "Thermodynamic characterization of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by Artemisia," *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 24, p. 461, 2006.
- [17] ASTM G3-89, "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing," 2010.
- [18] ASTM G31-72, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," 2004.
- [19] O. L. Riggs Jr., *Corrosion Inhibitors*, Edited by C. C. Nathan, NACE, Houston, Tex, USA, 1973.
- [20] B. I. Ita and O. E. Offiong, "The study of the inhibitory properties of benzoïn, benzil, benzoïn-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzil-(4-phenylthiosemicarbazone) on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 330-335, 2001.
- [21] S. N. Raicheva, E. Sokolova, and A. E. Stoyanova, "Some factor of the inhibitory effect of nitrogen-and sulphur-containing organic compounds on steel corrosion," *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 27, p. 363, 1994.
- [22] M. M. Singh and A. Gupta, "Inhibition of mild steel corrosion in formic acid solution," *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 12, no. 9, pp. 511-516, 1996.
- [23] M. H. Wahdan, A. A. Hermas, and M. S. Morad, "Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H₂SO₄ solution," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 111-118, 2002.
- [24] J. O. M. Bockris and D. A. J Swinkels, "Adsorption of naphthalene on solid metal electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, p. 735, 1964.
- [25] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 39, p. 1848, 1947.
- [26] E. A. Noor, "Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic Solutions by aqueous extract of Fenugreek leaves," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 2, pp. 996-1017, 2007.
- [27] E. Khamis, "Effect of temperature on the acidic dissolution of steel in the presence of inhibitors," *Corrosion*, vol. 46, no. 6, pp. 476-484, 1990.
- [28] A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, and S. G. Aziz, "Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 8, pp. 2149-2154, 1992.
- [29] M. Elachouri, M. S. Hajji, M. Salem et al., "Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions," *Corrosion*, vol. 52, no. 2, pp. 103-108, 1996.

- [30] B. V. Savithri and S. M. Mayanna, "Tetrabutyl ammonium iodide, cetyl pyridinium bromide and cetyl trimethyl ammonium bromide as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 3, no. 5, pp. 256–258, 1996.
- [31] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London, UK, 5th edition, 1981.
- [32] G. Mu, X. Li, and G. Liu, "Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 8, pp. 1932–1952, 2005.
- [33] P. B. Raja and M. G. Sethuraman, "Studies on the inhibitive effect of Datura stramonium extract on the acid corrosion of mild steel," *Surface Review and Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 1157–1164, 2007.
- [34] M. Lebrini, F. Robert, and C. Roos, "Alkaloids extract from *Palicourea guianensis* plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, no. 3, pp. 847–859, 2011.
- [35] M. Shyamala and P. K. Kasthuri, "The inhibitory action of the extracts of *Adathodavasicca*, *Eclipsa alba* and *Centellaasiatica* on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric acid medium –a comparative study," *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, Article ID 852827, 13 pages, 2012.
- [36] I. E. Uwah, P. C. Okafor, and V. E. Ebiekpe, "Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H_2SO_4 solutions and their adsorption characteristics," *Arabian Journal of Chemistry*. In press.

The Materials Research Society (MRS)
XI NACE Central Mexico Section
International Congress

XXI International Materials Research Congress 2012
Cancún, México

R. García

Laboratorio de Materiales, Minerales y
Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California, C.P 21280,
Mexicali, México.
E-mail: ramses.garcia@uabc.edu.mx

I. Carrillo

Laboratorio de Materiales, Minerales y
Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California, C.P 21280,
Mexicali, México.

B. Valdez

Laboratorio de Materiales, Minerales y
Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California, C.P 21280,
Mexicali, México.

M. Schorr

Laboratorio de Materiales, Minerales y
Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California, C.P 21280,
Mexicali, México.

M. Carrillo

Laboratorio de Materiales, Minerales y
Corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California, C.P 21280,
Mexicali, México.

“GREEN CORROSION INHIBITOR”

ABSTRACT

Corrosion is a damaging process that affects the environmental and industrial facilities installations and equipment, in particular the durability of the civil infrastructure assets. Therefore, it is essential to develop and apply corrosion engineering control methods and techniques, especially in times of energy crisis and economic turmoil. Green corrosion inhibitors, to prevent and protect against corrosion will extend the life of the industrial equipment, saving large expenses in materials and structures. Green inhibitors pertain to the advanced field of "Green Chemistry", also known as sustainable chemistry.

The inhibitors are absorbed on the metal surface and inhibit the corrosion. They are classified as cathodic, anodic and mixed type inhibitors, depending upon whether the inhibitor affects the anodic metal dissolution reaction or the cathodic oxygen reduction in near-neutral solutions or hydrogen discharge reaction in acid solutions.

Plant products and some other sources of organic compounds are rich sources of environmentally acceptable corrosion inhibitors. Novel natural inhibitors from tropical plants and plants from deserts are explored.

The results of the evaluation of the inhibit action of an ethanol extract from leaves of *Pachycormus discolor* a- Baja California plant- will presented illustrated and discussed.

RESUMEN

La corrosión es un proceso perjudicial que afecta el ambiente, instalaciones y equipos industriales, en particular la durabilidad de los bienes de la infraestructura civil. Por lo tanto, es esencial el desarrollo y aplicación de métodos de control y técnicas, especialmente en tiempo de crisis energética y desorden económico. Los inhibidores de corrosión verdes, prevén y protegen contra la corrosión lo que extenderá el periodo de vida de los equipos industriales, ahorrando grandes gastos en materiales y estructuras. Inhibidores verdes pertenecen al campo de la "Química Verde", también conocida como química sustentable.

Los inhibidores se adsorben en la superficie del metal y disminuyen la corrosión. Existen diferentes clasificaciones como catódicas, anódicas e inhibidores de tipo mixto, dependiendo de si el inhibidor afecta a la reacción anódica del metal en disolución o la reducción catódica del oxígeno en soluciones cercanas a la neutra o la reacción catódica del hidrogeno en soluciones ácidas.

Productos naturales y otras fuentes de compuestos orgánicos son ricas fuentes aceptables como inhibidores de corrosión. Novedosos inhibidores naturales desde plantas tropicales y plantas del desierto, se han explorado.

Resultados de la inhibición de un extracto de las hojas de *Pachycormus discolor* -una planta de Baja California- se discutirán.


INTRODUCTION

Inhibitors are frequently used for controlling corrosion of metals and alloys in acidic media for removing scales and rusts in metal finishing industries, cleaning of boilers, heat exchangers and well acidizing. Use of inhibitors is one of the most practical methods for protection against corrosion especially in acid solutions to prevent unexpected metal dissolution and acid consumption^[1-3] Today the use of corrosion inhibitors have been expanded, they range from rare earth elements^[4-6] to organic compounds^[7-11] since they are eco-friendly and harmless to the environment.

Furthermore, there are natural antioxidants used as organic corrosion inhibitor or extract from aromatic herbs, species and medicinal plants^[12-16].

CONCURSO DE POSTER (CATEGORÍA POSGRADO) EN EL XI NACE MÉXICO SECTION CORROSION CONGRESS. SEGUNDO LUGAR


Cancún Quintana Roo, México. 13-14 de Agosto de 2012.



Green Corrosion Inhibitor

Ramses García-Inzunza, Benjamin Valdez, Michael Schorr, Monica Carrillo

Universidad Autónoma de Baja California



Green Corrosion Inhibitors

GREEN INHIBITOR	CORROSIVE MEDIA	METAL	GREEN INHIBITOR	CORROSIVE MEDIA	METAL
Essential oil of <i>Rosmarinus officinalis</i>	H ₂ PO ₄	Carbon Steel	<i>Myristica Frangans</i>	HCl	Carbon Steel
Extract of black pepper	H ₂ SO ₄	Carbon Steel	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Saline solution	Aluminum alloy
<i>Datura stramonium</i>	Acid media	Carbon Steel	<i>Phyllanthus Amarus</i>	H ₂ SO ₄	Carbon Steel
<i>Ricinus communis</i>	Acid media	Carbon Steel	<i>Azadirachta indica</i>	HCl	Zinc
Damissia	NaOH/NaCl	Aluminum	Artemisia	H ₂ SO ₄	Carbon Steel
			<i>Citrus aurantifolia</i>	HCl	Carbon Steel


Introduction

Green corrosion inhibitors, to prevent and protect against corrosion will extend the life of the industrial equipment, saving large expenses in materials and structures. Green inhibitors pertain to the advanced field of "Green Chemistry", also known as sustainable chemistry.

Plant products and some other sources of organic compounds are rich sources of environmentally acceptable corrosion inhibitors, such as: natural antioxidants, extract from aromatic herbs, species and medicinal plants.

Purpose

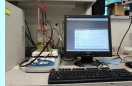
The present work shows an alternative corrosion inhibitor based on endemic plant of Baja California, Mexico, that will control the corrosion problem and will not damage the environment due to its biodegradable properties



Pachycormus discolor an endemic plant of Baja California

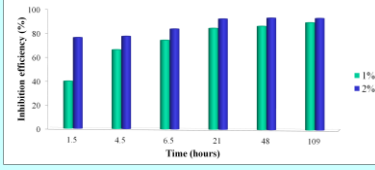
Experimental procedure

- Preparation of the plant extract.** Concentrated solutions of corrosion inhibitor were prepared from the ethanol extract and were added to 1M HCl at the range of 0.005% to 2.0% (v/v)
- Weight loss method.** The polished and pre-weighed carbon steel 1018 coupons of uniform size were tied with threads and suspended in 25mL test solutions (in duplicate), with and without the inhibitor at 1% and 2% (v/v) concentrations for various time intervals. The coupons were washed, dried, and weighed.
- Electrochemical Measurements.** The electrochemical analysis was performed using a three electrode system. A carbon steel working electrode, saturated calomel (SCE) reference electrode, and high purity graphite counter electrode symmetrical were used in the corrosion cell. Measurements were performed using a Gamry Instrument Potentiostat/Galvanostat/ZRA PC 4/300 and DC 105 Corrosion Technique software.
- Values of **linear polarization resistance** (R_p) were obtained using the polarization resistance technique at 23°C, 40°C, 60°C, and 75°C. The scan rate was 0.125 mV/s in a range from -0.20 to 0.20mV versus corrosion potential (E_{corr}) of the working electrode measured against SCE.



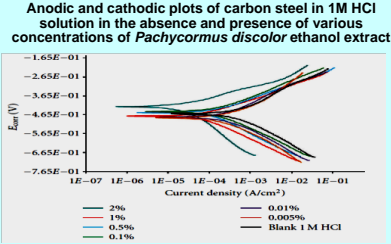
Results

Weight Loss Studies



Inhibition efficiency (%) vs Time (hours). Legend: 1% (blue), 2% (green). Data points: 1.5h (1%: 40, 2%: 75), 4.5h (1%: 65, 2%: 78), 6.5h (1%: 70, 2%: 80), 21h (1%: 80, 2%: 90), 48h (1%: 85, 2%: 92), 109h (1%: 88, 2%: 93).

Anodic and cathodic plots of carbon steel in 1M HCl solution in the absence and presence of various concentrations of *Pachycormus discolor* ethanol extract

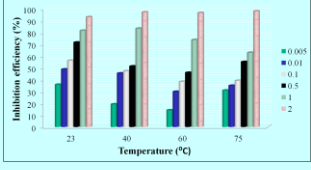


Legend: 2% (red), 1% (blue), 0.5% (green), 0.1% (purple), 0.01% (orange), 0.005% (yellow), Blank 1 M HCl (black).

Polarization parameters for carbon steel in 1M HCl at 23°C containing various concentrations of *Pachycormus discolor* ethanol extract.

Concentration (v/v)%	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	I_{corr} (μ A/cm ²)	R_p (%)
Blank	-471.0	125.8	113.9	442.0	-
0.005	-495.0	136.7	129.1	284.0	35.7
0.01	-490.0	116.9	111.0	237.0	46
0.1	-492.0	108.3	94.0	139.0	68.55
0.5	-485.0	119.2	80.90	114.0	74.20
1	-484.0	108.8	78.4	69.20	84.34
2	-432.0	167.5	71.0	24.20	94.52

Inhibition efficiencies of various concentrations at different temperatures of *Pachycormus discolor* ethanolic extracts on carbon steel.



Legend: 0.005% (blue), 0.01% (green), 0.1% (red), 1% (purple), 2% (orange).

Conclusions

- ✓ The Ethanol extract of the leaves of *Pachycormus discolor* (EPPD) acts as a mixed type inhibitor for the corrosion of carbon steel 1018 in 1M HCl.
- ✓ Weight loss studies, polarization studies, electrochemical and polarization resistance measurements are in good agreement.
- ✓ The polarization resistance increases with the amount of the inhibitor.
- ✓ The inhibition efficiency of EPPD at room temperature is greater than at higher temperatures, except at 2% v/v inhibitor concentration.

References

Ramses Garcia Inzunza, Benjamin Valdez, Micha Schorr, Monica Carrillo. "Inhibiting Behavior of Pachycormus discolor Leaves Ethanol Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in 1M HCl: A Preliminary Study" International Journal of Corrosion Science 2012, 2(1): 1-10. doi:10.5923/ijcs.2012020101

P. B. Raju and M. G. Subramanian. "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review." Materials Letters 42, 2000, pp. 131-135, 2000.

M. S. El-Azab, M. M. El-Azab, and M. M. El-Azab. "Ethanol Extract of Phyllanthus amarus as a Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ 2006, 23(1), pp. 179-183

K. S. El-Hakim. "Inhibition of Corrosion of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution by Artemisia". 24 (2006) 47-50.

M. S. El-Azab, M. M. El-Azab, and M. M. El-Azab. "Green corrosion inhibitors for Chromium". ZASTRA MATERIALE 10 (2007) 11-15

B. MARGALIS, S. VYPRVA, and P. FIEBLOVA. "Investigation of Citrus aurantifolia Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl". Journal of Chemistry 2009, 4(1), 70-79

