



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“Corrosión del acero al carbón en medio ácido y su
posible inhibición a partir de extractos obtenidos del
sargazo.”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
PRESENTA:
GABRIELA IVONNE SERRANO VILLANUEVA

DIRECTOR (ES): DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

(Co) DRA. LAURA PATRICIA ALVAREZ BERBER

NOMBRE DE LOS SINODALES:

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. ROY LÓPEZ SESENES

CUERNAVACA, MORELOS

DICIEMBRE, 2022

Resumen

La eficiencia inhibitoria de la corrosión de los extractos obtenidos del sargazo se avaluó para un acero al carbón en ácido clorhídrico (HCl 0.5M) mediante técnicas electroquímicas como lo son curvas de polarización potencio dinámica, resistencia a la polarización lineal, ruido electroquímico y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se evaluaron los cuatro extractos obtenidos de sargazo (hexano, diclorometano, etanol y etanol agua) a diferentes concentraciones: 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm. Los extractos de hexano y diclorometano mostraron una mayor actividad inhibitoria a la corrosión a 50 ppm con una eficiencia del 90% y de 87% a 100 ppm.

Posteriormente se realizaron las mismas pruebas para las concentraciones optimas de hexano y diclorometano para 24 h, mostrando una disminución en las velocidades de corrosión con respecto al tiempo, así como un aumento en las eficiencias de inhibición en las concentraciones optimas con 87% y 0.000077 mm/año para 50 ppm del extracto de hexano, 90% y 0.000055 mm/año para 100 ppm del extracto de diclorometano. El proceso de absorción se evaluó mediante distintas isothermas de adsorción mostrando mayor ajuste para la isoterma de Langmuir por lo cual se estableció que el inhibidor es adsorbido sobre la superficie metálica mediante fisisorción de acuerdo con los parámetros de la misma isoterma.

Abstract

The corrosion inhibitory efficiency of the extracts obtained from sargassum was evaluated for a carbon steel in hydrochloric acid (HCl 0.5M) using electrochemical techniques such as dynamic potential polarization curves, resistance to linear polarization, electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. The four extracts (hexane, dichloromethane, ethanol and water ethanol) were evaluated at different concentrations: 25 ppm, 50 ppm and 100 ppm. Hexane and dichloromethane extracts showed increased corrosion inhibitory activity at 50 ppm with an efficiency of 90% and 100 ppm with an efficiency of 86% respectively.

Subsequently, the same tests were performed for the optimal concentrations of hexane and dichloromethane for 24h, showing a decrease in corrosion rates with respect to time, as well as an increase in inhibition efficiencies in optimal concentrations with 87% and 0.000077mm/year for 50 ppm of hexane extract, 90% and 0.000055 mm/year for 100 ppm of dichloromethane extract. For the analysis of the adsorption process, it was evaluated by different adsorption isotherms showing greater readiness for the Langmuir isotherm, so it was established that the inhibitor is adsorbed on the metal surface by physisorption according to the parameters of the same isotherm.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres Cirilo Serrano y Lucina Villanueva por los valores que me inculcaron por ser un ejemplo de vida para mí y para muchos, por apoyarme en mi educación, en mi salud y en mi bienestar, sin ellos yo no estaría ahora aquí, los amo. Espero un día regresarles todo lo que han hecho por mí, gracias.

A mis hermanos Alfonso y Susana por guiarme a dar los pasos correctos, tenerme paciencia, por apoyarme en los momentos difíciles y creer en mí.

A mis amados sobrinos Joaquin, Leonardo y Mariana por darme alegrías, risas, ternura y por mostrarme todos los días con sus caritas sonrientes, así como sorprenderme con sus ocurrencias, me enseñan algo nuevo cada día.

A mi asesor Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por su invaluable apoyo, orientación, conocimiento, experiencia, pero sobre todo su paciencia para enseñarme y corregirme; es un honor para mí trabajar para usted.

A mi Co asesora Dra. Laura P. Alvarez Berber, por su apoyo, orientación, conocimiento y paciencia para enseñarme y corregirme sobre un proyecto un poco diferente a los que suele realizar, gracias, siempre es un honor trabajar con usted.

A Israel Flores Guadarrama por apoyarme, por mostrarme su apoyo, por su compañía, amistad y por creer en mí.

A mi cuñado Roy por presionarme y brindarme oportunidades para ampliar mis conocimientos.

Agradecimientos

A mis sinodales Dra. E. Carmina Menchaca, Dr. J. Gonzalo Gonzáles y Dr. Roy López S. por orientarme, regañarme, por corregir mi trabajo cada que fuera necesario, por todo el conocimiento, la paciencia que me brindaron y el apoyo al permitirme entrar a sus laboratorios y brindarme materiales para poder realizar mi proyecto.

A Fidel Ocampo Bautista y a Guillermo Sánchez por su ayuda al proporcionarme el sargazo para mi proyecto. A la Dra. Deni Claudia Rodríguez Vargas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de México (UNAM), por ayudarme con la identificación del sargazo utilizado para este proyecto.

Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) para dejarme hacer mis pruebas de CG-EM para los extractos óptimos, así como a todos los miembros del Laboratorio 321 y 307.

Al mis compañeros y amigos del laboratorio: German, Emanuel, Alejandro y Josué. Así como a los del laboratorio 1: Oscar, Martha, Dalia, Dante, José, a los dos Daniel, Néstor, gracias por las pláticas, el apoyo, su amistad y apoyarme en los momentos difíciles.

Agradezco al Sistema de becas del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca del número de programa: 000043-MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS.

Al Dr. Víctor Trujillo, Mtra. Victoria Mastache y al Dr. Gabriel Rodríguez, gracias.

A mis amigos de toda la vida Román Cisneros, Javier Villanueva, Arely Bahena por su preocupación, apoyo, tiempo de escuchar mis dramas, y por su amistad.

Y por último a mis compañeros y amigos de generación de MICA: David Rivas, Juan, Samuel, Nancy y Valente, a pesar de pasar poco tiempo conviviendo los legué a apreciar mucho, les deseo mucho éxito en sus vidas.

Índice

Resumen	I
Abstract.....	II
Dedicatoria.....	III
Agradecimientos	IV
Capitulo 1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Justificación.....	2
1.3 Hipótesis.....	3
1.4 Objetivo general.....	3
1.4.1 Objetivos específicos.....	3
1.5 Alcance.....	3
Capitulo 2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Algas.....	4
2.1.1 Clasificación.....	5
2.2 Sargazo.....	5
2.2.1 Sargazo en el caribe.....	6
2.2.2 Problemática del sargazo.....	8
2.2.3 Composición química del sargazo.....	9
2.3 Corrosión.....	11
2.4 Corrosión metálica.....	11
2.5 Corrosión electroquímica.....	12
2.5.1 Celda galvánica o voltaica.....	14
2.5.2 Reacción anódica y catódica.....	16
2.5.3 Medio electrolito.....	17

2.5.4	Electrodos de referencia.....	18
2.5.5	Potenciales estándar.....	18
2.5.6	Energía libre en reacciones redox.	21
2.5.7	Corrosión microscópica de un metal.....	22
2.5.8	Cinética de corrosión y polarización.	23
2.6	Pasivación.	26
2.7	Tipos de corrosión metálica.	27
2.7.1	Corrosión uniforme.....	27
2.7.2	Corrosión de dos metales o galvánica.....	28
2.7.3	Corrosión localizada.....	28
2.8	Métodos para el análisis de corrosión en materiales.....	29
2.8.1	Inhibidores orgánicos.	32
2.8.2	Según su mecanismo de acción.....	33
2.8.3	De acuerdo con su método de adsorción.	33
2.8.4	Isotermas de adsorción.	36
2.9	Antecedentes de inhibidores orgánicos.....	37
2.10	Métodos para el análisis de corrosión en materiales.....	38
2.10.1	Curvas de polarización.	38
2.10.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	40
2.11	Ruido electroquímico.	43
2.11.1	Microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM).....	44
2.12	Métodos de análisis de determinación estructural.....	44
2.12.1	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	
	45	
2.12.2	Técnicas cromatográficas	47
Capitulo 3.	DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL.....	50

3.1	Obtención de extractos de sargazo.....	50
3.1.1	Preparación de volumen total del medio electrolítico.....	52
3.2	Evolución electroquímica de la inhibición de la corrosión de los extractos.	54
3.2.1	Generación de probetas.....	54
3.2.2	Técnicas electroquímicas.....	55
3.2.3	Análisis de los extractos.....	58
Capitulo 4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
4.1	Identificación del sargazo.....	59
4.2	Identificación del acero al carbón.....	60
4.3	Pruebas electroquímicas para el extracto acuoso.....	62
4.4	Resistencia a la polarización para el extracto acuoso.....	62
4.4.1	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto acuoso.....	64
4.4.2	Ruido electroquímico para el extracto acuoso.....	66
4.4.3	FTIR para el extracto acuoso.....	67
4.5	Pruebas electroquímicas para el extracto EOH.....	68
4.5.1	Resistencia a la polarización para el extracto EOH.....	68
4.5.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto EOH	70
4.5.3	Ruido electroquímico para el extracto EOH.....	71
4.5.4	FTIR para el extracto de EOH.....	72
4.6	Pruebas electroquímicas para el extracto Hexano.....	73
4.6.1	Resistencia a la polarización para el extracto Hexano.....	73
4.6.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto de Hexano.....	75
4.6.3	Ruido electroquímico para el extracto Hexano.....	76

4.6.4	FTIR para el extracto de Hexano.....	77
4.6.5	Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (CG-EM) del extracto hexánico.....	78
4.7	Pruebas electroquímicas para el extracto diclorometano.	82
4.7.1	Resistencia a la polarización para el extracto diclorometano.....	82
4.7.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto diclorometano	84
4.7.3	Ruido electroquímico para el extracto diclorometano.	85
4.7.4	FTIR para el extracto de diclorometano.....	86
4.8	Comparación de concentraciones óptimas.....	90
4.8.1	Resistencia a la polarización.	90
4.8.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	92
4.8.3	Resistencia a la polarización (R_p)	93
4.8.4	Resistencia en ruido (R_n).	94
4.8.5	Isotermas de adsorción.	95
4.9	Pruebas de 24 h	98
4.9.1	Resistencia a la polarización (R_p)	98
4.9.2	Circuitos equivalentes	100
4.9.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	102
4.9.4	Resistencia al ruido (R_n) y eficiencia a la inhibición	103
4.9.5	Ruido electroquímico.....	103
4.9.6	Microscopio electrónico de barrido (SEM).	105
Capitulo 5.	Conclusiones y recomendaciones.....	110
5.1	Conclusiones.	110
5.2	Recomendaciones.	110
Referencias.....		111

Anexos.....122

Lista de Figuras

Figura 2.1 Alga.....	4
Figura 2.2 Mar caribe	6
Figura 2.3 Sargazo natans y sargazo fluitans a) dibujo por Julia S. Child, b) foto	6
Figura 2.4 Incremento de biomasa de sargazo 2011-2018.....	8
Figura 2.5 Distribución del sargazo en el golfo de México y el océano Atlántico	8
Figura 2.6 Menitol	9
Figura 2.7 Polisacarido fucoidan	10
Figura 2.8 Principales moléculas biológicas que contienen el extracto de <i>Sargassum muticum</i>	10
Figura 2.9 Corrosión de un automóvil	11
Figura 2.10 Proceso de la metalurgia.....	12
Figura 2.11 Celda galvánica de Zn y Cu	15
Figura 2.12 Celda con electrodo de referencia.....	19
Figura 2.13 Metal sumergido en ácido clorhídrico	22
Figura 2.14 Metal sumergido en HCl.....	23
Figura 2.15 Comportamiento cinético del zinc en una solución ácida.....	24
Figura 2.16 Diagrama de Evans para polarización.....	27
Figura 2.17 Corrosión uniforme.....	28
Figura 2.18 Corrosión galvánica.	28
Figura 2.19 Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión.....	29
Figura 2.20 Clasificación de los inhibidores	32
Figura 2.21 Diagrama Nyquist.....	42
Figura 2.22 Diagrama Bode phase.....	42
Figura 2.23 Medición de la resistencia del ruido.....	43

Figura 2.24 Imágenes amplificadas por SEM.....	44
Figura 2.25 Espectro típico de FTIR con regiones típicas	46
Figura 2.26 Tipos de enlaces y su número de onda	47
Figura 2.27 Ejemplo de cromatografía de CG-EM.....	48
Figura 2.28 Ejemplo de cromatografía en capa fina	49
Figura 3.1 a) Recolección del sargazo, b) Retiro de arena del sargazo, c) Secado del sargazo.	50
Figura 3.2 Soxhlet.....	51
Figura 3.3 a) Extracción, b) Evaporador rotatorio, c) Pesado de extractos.....	52
Figura 3.4 Probetas lijadas a espejo	55
Figura 3.5 Celda electroquímica	56
Figura 3.6 Potenciostato Gill AC	56
Figura 4.1 a) Sargassum natans I, b) Sargassum fluitans III y c) Sargassum natans VIII.....	59
Figura 4.2 Revelación de la microestructura del acero.....	60
Figura 4.3 Micrografía del acero al carbón a 1.00 KX aumentos	60
Figura 4.4 a) Espectro EDS del acero al carbón y b) resultados cuantitativos del acero al carbón.....	61
Figura 4.5 Curvas de resistencia a la polarización del extracto acuoso.....	62
Figura 4.6 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto acuoso: a) Nyquist y b) Bode	65
Figura 4.7 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto acuoso.....	66
Figura 4.8 Espectro FTIR de Sargazo (Oliveira et al., 2014).	67
Figura 4.9 Espectro de FTIR para el extracto acuoso.	68
Figura 4.10 Curvas de resistencia a la polarización del extracto etanol.....	69
Figura 4.11 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto de etanol: a) Nyquist y b) Bode	71

Figura 4.12 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto de etanol.....	72
Figura 4.13 Espectro de FTIR para el extracto EOH.	73
Figura 4.14 Curvas de resistencia a la polarización del extracto hexánico.	74
Figura 4.15 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto hexánico: a) Nyquist y b) Bode	76
Figura 4.16 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto hexánico.	77
Figura 4.17 Espectro de FTIR para el extracto hexánico.....	78
Figura 4.18 Cromatograma extracto hexánico.....	79
Figura 4.19 Compuestos mayoritarios del extracto hexánico a) Colest-5-en-3-ol, b) Ergosta-5,22-dien-3-ol y c) 3-hidroxi-4,4,14-trimetil-.....	80
Figura 4.20 Curvas de resistencia a la polarización del extracto diclorometano	83
Figura 4.21 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto de diclorometano: a) Nyquist y b) Bode.....	85
Figura 4.22 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto de diclorometano.	86
Figura 4.23 Espectro de FTIR para el extracto de diclorometano.....	87
Figura 4.24 Cromatograma del extracto de diclorometano.	87
Figura 4.25 Compuestos mayoritario del extracto de diclorometano, a) Estigmasta-5,24(28)-dien-3-ol.....	88
Figura 4.26 Curvas de resistencia a la polarización de las mejores concentraciones.....	91
Figura 4.27 Comparación del blanco con las mejores concentraciones	93
Figura 4.28 Gráfico de Rp para extracto de hexano y diclorometano.	94
Figura 4.29 Grafico de Rn de extracto hexánico y diclorometano.....	95
Figura 4.30 Isotermas de Langmuir.....	96
Figura 4.31 Ajuste típico de una isoterma de Langmuir.....	97
Figura 4.32 Curvas de resistencia a la polarización de pruebas de 24 h.....	99
Figura 4.33 Grafica de valores de Rp y concentraciones óptimas.	100

Figura 4.34 Circuito equivalente Randles.....	101
Figura 4.35 Circuito equivalente para diclorometano a100 ppm.....	102
Figura 4.36 Comparación de las concentraciones optimas a 24h a) Nyquist y b) Bode.....	103
Figura 4.37 Comparación de ruido electroquímico a) blanco 24h, b) E. hexano 50 ppm y c) E. diclorometano 100ppm.....	104
Figura 4.38 Comparación de probetas: a) Blanco 24h, b) E hexánico 50 ppm y c) E. diclorometano100 pm-	106
Figura 4.39 Análisis elemental de cada probeta después de las 24 h: a.1) y a.2) blanco, b.1) y b.2) E. hexano y c.1) y c.2) E. diclorometano.....	107

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Potenciales de electrodos estándar a 25°C y 1atm	20
Tabla 2.2 Isotermas de adsorción comúnmente usadas en el estudio de inhibidores de la corrosión.....	36
Tabla 4.1 Ecorr, Icorr y eficiencias del E. Acuoso.	64
Tabla 4.2 Ecorr, Icorr y eficiencia del extracto EOH	69
Tabla 4.3 Ecorr, Icorr y eficiencia del extracto de hexano	74
Tabla 4.4 Compuestos mayoritarios del extracto hexánico.	81
Tabla 4.5 Ecorr, Icorr y eficiencias del extracto de diclorometano.....	83
Tabla 4.6 Compuestos mayoritarios extracto diclorometano.	89
Tabla 4.7 Ecorr, Icorr y eficiencias de las mejores concentraciones.....	92
Tabla 4.8 Valores de Rp para extracto de hexano y diclorometano.....	94
Tabla 4.9 Valores de Rn de extracto hexánico t diclorometano.....	95
Tabla 4.10 Energía libre de Gibbs de adsorción.].....	97
Tabla 4.11 Ecorr, Icorr y eficiencias de las pruebas de 24 h.	99
Tabla 4.12 Valores del circuito equivalente para el blanco.	100
Tabla 4.13 Valores del circuito equivalente para el hexano.....	101
Tabla 4.14 Valores del circuito equivalente para el diclorometano.	102
Tabla 4.15 Valores de Rn y eficiencias 24h	103
Tabla 4.16 análisis porcentual de Fe, O y C.....	108

Capítulo 1.ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes.

Durante toda nuestra existencia los seres humanos hemos estado en contacto de una u otra forma con algún tipo de corrosión. La corrosión se refiere al proceso por el cual un material se deteriora como resultado de interactuar con el medio que lo rodea y se representa de manera diferente dependiendo el material. La corrosión se suele atribuir mayormente a los materiales metálicos, sin embargo, también puede presentarse en materiales cerámicos, polímeros, entre otros.

Cabe señalar que la corrosión metálica es una reacción electroquímica, específicamente se trata de una reacción de óxido-reducción. En términos generales, es cuando una especie química cede electrones (oxidándose) hacia otra especie que los acepta (reduciéndose), a través de un medio rico en iones, llamado electrolítico. Los procesos de corrosión pueden ser categorizados en dos grupos debido a su apariencia, yendo desde corrosión uniforme o generalizada hacia la corrosión localizada (Monticelli, 2018).

Todo tipo de corrosión representa una enorme pérdida económica. Por ejemplo, en USA representa el 3% del producto interno bruto, lo que se puede interpretar como cientos de miles de millones de dólares cada año. Al presentarse en sistemas de transporte, servicios públicos, producción y manufactura, se deben realizar reparaciones pequeñas o grandes, a veces es necesario reemplazar partes. Para poder evitar los daños que pueden presentarse como pérdidas económicas, hasta pérdidas humanas (Callister, 1915)

La utilización de los materiales metálicos en la industria química puede ocurrir en muy diferentes maneras debido de materiales utilizados, a la diversidad de productos químicos que se manejan y al amplio espectro de condiciones experimentales, por ejemplo, proceso de refinación de crudos pesados representa un problema para las plantas petroquímicas, este tipo

ANTECEDENTES

de crudo tiene una variedad de compuestos, incluyendo sales inorgánicas inmersas en el crudo las cuales se hidrolizan en los hornos formando una solución acuosa corrosiva de ácido clorhídrico (HCl), la cual condensa y causa daño en la integridad estructural de los equipos de cima en la refinería, que generalmente se utiliza acero al carbón. En algunos procesos de decapado se utiliza HCl para eliminar impurezas (óxidos, manchas o contaminantes inorgánicos) en acero al carbón. Otro ejemplo es la limpieza química de calderas donde se utiliza el HCl y H₂SO₄ para retirar todo tipo de incrustación adherida en la superficie en donde se produzca transferencia térmica (Sánchez Vargas et al., 2021).

Para contrarrestar la corrosión metálica existen diversos métodos de protección en forma de recubrimientos, inhibidores, protección anódica y catódica solo por mencionar algunos.

Los inhibidores de la corrosión se diferencian de los demás métodos debido a que se utilizan en pequeñas cantidades. Disminuyen las velocidades de reacción de oxidación o reducción del sistema y en algunos casos en ambas reacciones. Su funcionamiento se basa en que forman películas que interaccionan con la superficie del metal. Es un método muy efectivo sin embargo al buscar nuevos inhibidores o bien mejorar los ya existentes se deja de lado que cada vez es menos biodegradable al ambiente llegando a ser contaminante (Rafi et al., 2014).

Es debido a esto que se busca alternativas para generar inhibidores orgánicos, de origen natural, también llamados “inhibidores verdes”, que sean eficaces contra el fenómeno de la corrosión además de ser biodegradables, siendo éste el objetivo de este proyecto de investigación.

1.2 Justificación.

Este proyecto busca tener una aplicación al sargazo excesivo que llega a las costas del mar caribe, mediante la generación de inhibidores de la corrosión del acero al carbón para con

ANTECEDENTES

ello mitigar el daño causado al sector económico y sector turístico, y al mismo tiempo crear inhibidores naturales y ecológicos.

1.3 Hipótesis.

El extracto activo del sargazo presentará grupos funcionales altamente polares justificando su actividad inhibitoria contra la corrosión metálica, en el acero al carbón en HCl.

1.4 Objetivo general.

Evaluar mediante técnicas electroquímicas la capacidad inhibitoria de los extractos de hexano, diclorometano, etanol y etanol-agua de *Sargassum* sp, sobre los procesos de corrosión de un acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M.

1.4.1 Objetivos específicos.

- Obtención de los extractos de diferente polaridad del Sargazo.
- Determinar la eficiencia de inhibición de la corrosión mediante pruebas electroquímicas
- Determinar concentración óptima del inhibidor.
- Evaluar el comportamiento del inhibidor con relación al tiempo

1.5 Alcance.

El presente trabajo de investigación pretende evaluar el efecto inhibitorio de cuatro extractos (hexano, diclorometano, etanol y acuoso) obtenidos del sargazo, sobre el proceso de corrosión en un acero al carbón sumergido HCl 0.5 M.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Algas.

Las algas pertenecen al reino protista, el cual agrupa los organismos que no pueden ser considerados como animales, plantas, hongos o bacterias. Usualmente son conocidas como “plantas de mar” pero no se pueden clasificar como plantas debido a sus diferentes características y funciones. A diferencia de las plantas terrestres, poseen una estructura simple, poseen tallo, hojas o tejido vascular, pero en lugar de raíz poseen talo, es un tejido “falso” que consiste en la raíz, tallo y las hojas, en la Figura 2.1 se puede observar un ejemplo de un alga marina (Osuna Ruiz et al., 2016).



Figura 2.1 Alga

Son organismos formados por células eucariotas (con núcleo), pueden ser unicelulares y pluricelulares, aunque no se agrupan para formar tejidos, sino que se agrupan todas las células para realizar todas las funciones.

Las algas son autótrofas ya que generan materia orgánica a partir de materia inorgánica mediante la fotosíntesis (la energía del sol). Pero a diferencia de las plantas terrestres que extraen CO_2 del aire para realizar la fotosíntesis para crecer, las algas no extraen CO_2 del aire (a menos que sea parcialmente flotante), ya que el CO_2 es limitado debajo del agua, sino que lo extraen del bicarbonato de sodio (NaCO_3), mineral que se produce de forma natural resultante del desgaste del suelo (Martínez-González, 2019)

MARCO TEÓRICO

Puede reproducirse asexual (por esporas) o sexual (a través de gametos). Y pueden encontrarse en agua dulce o salada. Su tamaño varía desde lo micro a lo macro llegando a alcanzar más de 50 metros de longitud. Y actualmente existen más de 30,000 especies conocidas de algas(Osuna Ruiz et al., 2016).

2.1.1 Clasificación.

Son clasificadas de acuerdo con el color de la pigmentación que utilizan para realizar la fotosíntesis, y varía en función de la profundidad en la que viven y son clasificadas en tres grandes grupos de algas (Yaillet & Carvajal, 2017).

- Algas verdes (clorofitas)

Son llamadas así ya que adoptan plenamente el color de la clorofila y se desarrollan en agua salada y dulce a poca profundidad.

- Algas pardas (feofitas)

Algas color café, el cual es más sensible a la luz que les permite vivir en aguas más profundas.

- Algas rojas (rodofitas)

Su color permite captar luz muy tenue a gran distancia de la superficie(Cinvestav, 2019).

2.2 Sargazo.

El sargazo es una macroalga marina del género *Sargassum*, pertenece a las algas pardas (Phaeophyta), las cuales tienen una pared celular constituida de un esqueleto fibroso y un matriz amorfa, ambos unidos mediante enlaces de hidrógeno. Es un alga que flota en la superficie del océano. Sirve como transporte, alimento y refugio a diversos animales marinos y aves (Oliveira et al., 2014; Rodríguez-Martínez & van Tussenbroek, 2017)

2.2.1 Sargazo en el caribe.



Figura 2.2 Mar caribe

A partir de año 2011 se detectó en el mar Caribe ilustrado en la Figura 2.2. apariciones significativas y atípicas de sargazo pelágico o flotante de las especies *Sargassum natans* y *Sargassum fluitans* mostrándose en las Figura 2.3 (Cinvestav, 2019; Doyle & J., 2015)

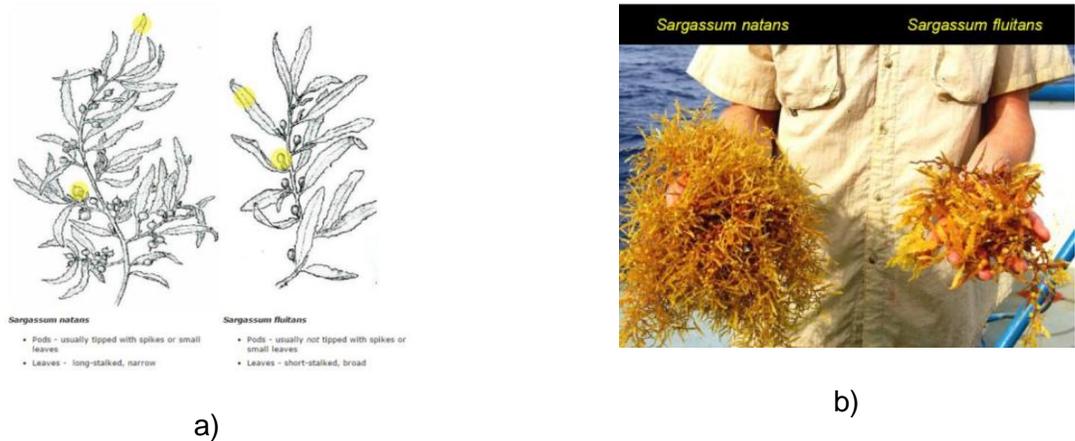


Figura 2.3 Sargazo natans y sargazo fluitans a) dibujo por Julia S. Child, b) foto

Esta masa flotante ofrece áreas de descanso, reproducción, alimentación, y transporte para pájaros, tortugas, cangrejos y otras especies. Al ser flotante se mueve a través del océano mediante el viento y siguiendo corrientes marinas. El sargazo se origina en África occidental y es desplazado hacia América. Y posiblemente llegue a expandirse a través del mar intra - americano y el trópico Atlántico (D. Davis et al., 2021; T. A. Davis et al., 2003).

MARCO TEÓRICO

Esta masa flotante ofrece áreas de descanso, reproducción, alimentación, y transporte para pájaros, tortugas, cangrejos y otras especies. Al ser flotante se mueve a través del océano mediante el viento y siguiendo corrientes marinas. El sargazo se origina en África occidental y es desplazado hacia América. Y posiblemente llegue a expandirse a través del mar intra - americano y el trópico Atlántico. Sin embargo, el crecimiento masivo de sargazo desde 2011 ha llegado a alcanzar una longitud de 8,850 kilómetros recientemente en 2018 formando lo que se ha llamado como “el nuevo mar de los sargazos”, (haciendo referencia al mar de los sargazos descubierto por Cristóbal Colón en el siglo XV) o también conocido como “El gran cinturón del sargazo” con una biomasa aproximada de 20 millones de toneladas (Aguirre Muñoz, 2019)

El incremento anual de sargazo se puede deber a la población de sus semillas, algunos autores mencionan que esto es debido al incremento en la temperatura de la superficie del océano causa del cambio climático, haciendo que el sargazo encuentra las condiciones idóneas para su reproducción, el uso de agroquímicos en la agricultura, que transportan nutrientes para estos organismos estimulando el crecimiento del sargazo, pareciendo ser que existe un reloj biológico innato considerando la estacionalidad en la insolación en los trópicos combinada con el suministro de nutrientes estacionales. La mayoría del sargazo desapareció en 2013, el número de poblaciones de semillas se redujo, supuestamente a las bajas temperaturas de la superficie del mar en la fase de crecimiento de las semillas y a los nutrientes limitados, retrasando su crecimiento hasta el 2014 (Johns et al., 2014; Wang et al., 2019)

En la Figura 2.4 se muestra la media del arribo mensual de biomasa de sargazo desde 2011 hasta 2018. El recuadro muestra la correlación entre la tasa de cambio promedio de noviembre y diciembre (derivada del cambio promedio de sargazo), con la media anual del

MARCO TEÓRICO

sargazo en el próximo año. El punto rojo indica los datos de la biomasa promediada entre enero y abril del año 2019 (Wang et al., 2019).

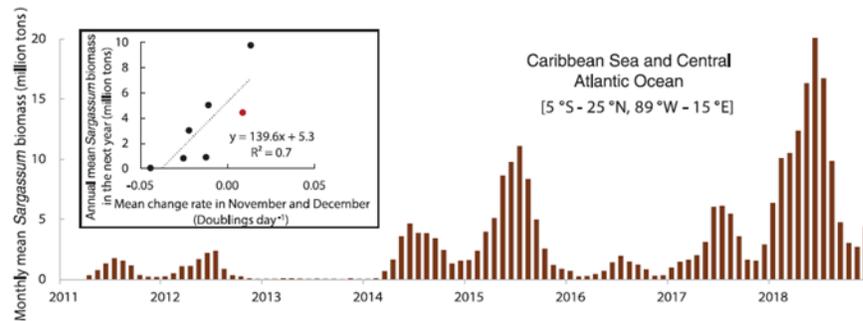


Figura 2.4 Incremento de biomasa de sargazo 2011-2018

2.2.2 Problemática del sargazo.

Como se muestra en la Figura 2.5 a lo largo de esta última década el aumento de la cantidad de sargazo es cada vez mayor (Wang et al., 2019)

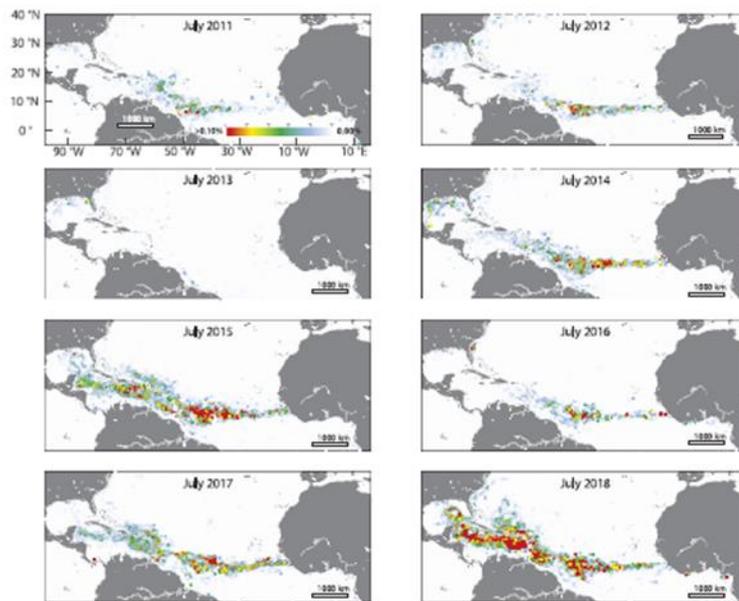


Figura 2.5 Distribución del sargazo en el golfo de México y el océano Atlántico

El sargazo acumulado en las playas se descompone produciendo ácido sulfhídrico (H₂S), emitiendo un olor fétido pudiendo llegar a niveles de toxicidad para los humanos.

MARCO TEÓRICO

De igual manera está afectando en gran grado al ecosistema, especies de alto valor biológico, la pesca y el turismo en la playa (Senties & Dreckmann, 2013)

2.2.3 Composición química del sargazo.

El sargazo al descomponerse en las playas produce metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), arsénico (As), ácido sulfhídrico (H_2S). Además, las algas pardas contienen polisacáridos (ficocoloides) principalmente agar, carragenano y la algina. Las algas pardas también son utilizadas por su biosorción. Esta es la capacidad de eliminación de metales pesados por la unión pasiva de la biomasa no viva de una solución acuosa, el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. Al contrario de la bioacumulación que requiere la actividad metabólica de un organismo vivo. Tienen la capacidad de secuestrar metales pesados, la biomasa de las algas pardas ha demostrado ser altamente efectiva y confiable en la eliminación de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} de soluciones acuosas. Contienen polisacáridos en su mayoría. Un ejemplo son los de almacenamiento como el manitol, su estructura se muestra en la Figura 2.6 El primer producto de acumulación de la fotosíntesis, el manitol, tiene propiedades osmoregulatoras y se deriva del azúcar de seis carbonos, d-mannosa (T. A. Davis et al., 2003)

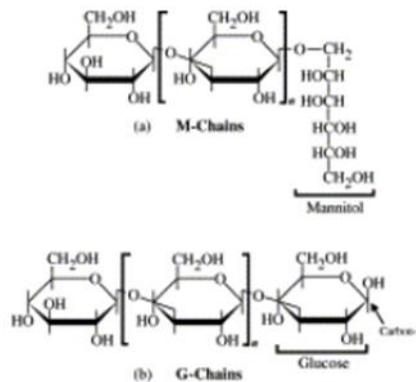


Figura 2.6 Manitol

En la Figura 2.7 se puede observar un polisacárido fucoidan, también extraído de algas pardas (Zhang et al., 2020)

MARCO TEÓRICO

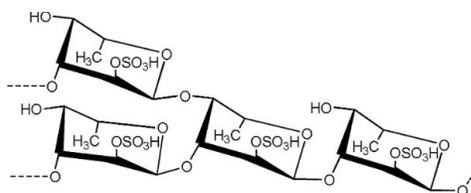


Figura 2.7 Polisacarido fucoidan

En un estudio de la especie *Sargassum muticum* se utilizó el extracto como inhibidor biológico tipo mixto que resultó ser eficaz contra la corrosión del acero al carbono en HCl 1M, mostrando contener florotaninos (compuestos fenólicos) mostrados en la Figura 2.8. La eficacia de la inhibición aumentó con la concentración del inhibidor (Nadi et al., 2019)

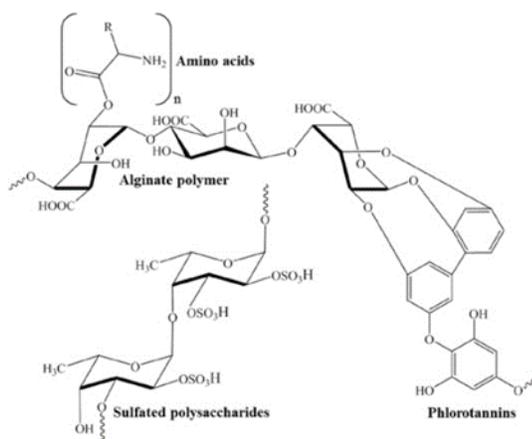


Figura 2.8 Principales moléculas biológicas que contienen el extracto de *Sargassum muticum*

En (Thilagavathi et al., 2019) el extracto *Sargassum Polycystum* tiene un buen comportamiento de inhibición en acero dulce en solución de HCl 1M. La eficiencia de inhibición de corrosión es directamente proporcional a la concentración de SP e inversamente proporcional a la temperatura.

En general, las algas pardas, especialmente las del Orden Dictyotales y Fucales, al cual pertenece el género *Sargassum*, son una fuente principal de diterpenos complejos y metabolitos con un origen terpenoide aromático, además de ácidos grasos y fenoles.

MARCO TEÓRICO

(Santiago Cruz, 2014) reporta que el complejo sarganin, que incluye a los dos compuestos denominados sarganina A y sarganina B descritos como ácidos grasos altamente volátiles, fue aislado de *S. natans* colectado en las costas de Puerto Rico, el cual presenta propiedades antibacterianas y antifúngicas

2.3 Corrosión.

La corrosión puede definirse como el deterioro de un material producido por el ataque electroquímico de su ambiente, y que puede ser influenciado por la temperatura, la concentración de reactivo, el esfuerzo mecánico y la erosión. En la Figura 2.1 se puede observar la corrosión de un automóvil causado por las condiciones atmosféricas (humedad, temperatura oxígeno entre otros). La corrosión se puede presentar en distintos materiales, sin embargo, se puede categorizar en dos grandes grupos: corrosión metálica y corrosión en materiales no metálicos.



Figura 2.9 Corrosión de un automóvil

2.4 Corrosión metálica.

Cuando se habla de corrosión generalmente se refiere al proceso del ataque electroquímico sobre los metales. Esto es debido a que los materiales metálicos pueden liberar electrones los cuales interaccionan con los agentes oxidantes libres que los rodean. La formación de productos de corrosión en la superficie del metal tiene como objetivo proteger el metal subyacente de la corrosión y la degradación. El proceso de corrosión es un fenómeno que ocurre por la presencia de agua en el ambiente, condiciones atmosféricas o bien presentarse debido a un ataque directo de soluciones químicas e inclusive metales líquidos. La mayor parte de los

MARCO TEÓRICO

metales existen en la naturaleza en estados combinados (óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos), su forma más estable y de menor energía (Smith et al., 2006)

En la Figura 2.10 se muestra el proceso de la metalurgia en el cual el metal al ser extraído se busca ser transformado en un producto útil. El metal se extrae en su forma de mineral, en este estado el metal es inestable debido a su alta energía interna, esto provoca una tendencia a que los metales interactúen químicamente con el ambiente, formando compuestos oxigenados regresando a su forma natural y estable. Así que la corrosión puede considerarse también como metalurgia inversa (Dariva & Galio, 2016)

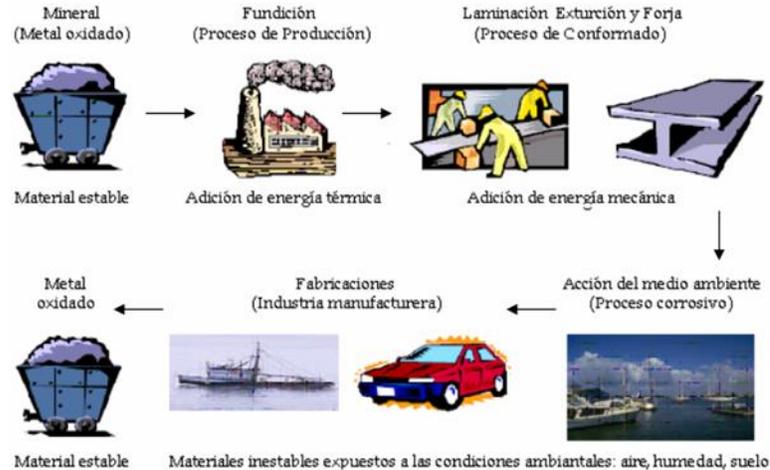


Figura 2.10 Proceso de la metalurgia

El proceso de corrosión es un fenómeno que se lleva a cabo mediante reacciones electroquímicas, y para que se realice se debe de estar en contacto con un medio electrolítico y debe haber dos medias reacciones: una reacción de oxidación y otra de reducción (Askeland et al., 2012)

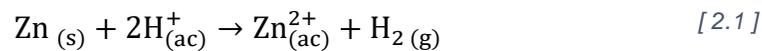
2.5 Corrosión electroquímica.

Es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química., puede suceder en procesos espontáneos o no espontáneos, como ya se

MARCO TEÓRICO

mencionó anteriormente, en la corrosión electroquímica da lugar a una reacción oxidación-reducción (redox), la cual se compone por dos medias reacciones: una de oxidación, que se refiera a la pérdida de electrones y la reacción de reducción concierne a la ganancia de electrones. Todo esto en presencia de un medio electrolítico que puede ser un medio acuoso o un lugar con humedad donde haya iones presentes (tierra, agua o un ambiente húmedo).

La ecuación 1 muestra la reacción espontánea cuando el zinc metálico se agrega a un ácido fuerte. En las ecuaciones 2 y 3 se muestra la transferencia de los iones de hidrógeno haciendo que el zinc se oxide (disolviéndose en el ácido) y el hidrógeno se reduzca (siendo liberado como gas).



Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



El agente oxidante adquiere los electrones de la otra sustancia reduciéndose, por el contrario, el agente reductor cede los electrones ocasionando que la otra sustancia se reduzca. En la ecuación 1 el $\text{H}_{(ac)}^+$ (el que se reduce) es el agente oxidante y el $\text{Zn}_{(s)}$ (el que se oxida) es el agente reductor (Smith et al., 2006).

Aunque generalmente la corrosión representa un daño en el material que puede ser grave en algunas ocasiones la corrosión electroquímica puede ser deseable, por ejemplo, el ataque químico de una superficie pulida con el ácido correcto puede revelar la microestructura del

MARCO TEÓRICO

material ya que ataca selectivamente al material permitiendo observar (con la ayuda de microscopios) los límites de grano o perlita en caso del acero (Brown et al., 2012)

Resumiendo, en la corrosión electroquímica se presentan reacciones de oxidación que producen electrones y reacciones de reducción que los consumen, ambas reacciones deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad para evitar la acumulación de carga eléctrica en el material. Esto da como resultado la formación de un circuito eléctrico o pila, adquiriendo el nombre de celda galvánica o voltaica (Smith et al., 2006).

2.5.1 Celda galvánica o voltaica.

Una celda galvánica consiste en dos electrodos metálicos distintos, cada uno sumergido en una solución con sus propios iones. Se llama electrodos a los metales sólidos conectados mediante un circuito externo, el electrodo donde ocurre la reacción de oxidación se llama ánodo y el electrodo en el que sucede la reacción de reducción se llama cátodo, esto se definirá más adelante.

En la Figura 2.11 se puede observar una celda galvánica donde el zinc metálico está sumergido en una solución 1M de iones $Zn^{(2+)}$ y el cobre está sumergido en una solución 1M de $Cu^{(2+)}$ los electrodos se encuentran conectados a un voltímetro (cerrando el circuito), suponiendo una temperatura estándar ($25^{\circ}C$), ambas soluciones unidas por un puente salino (Smith et al., 2006)

MARCO TEÓRICO

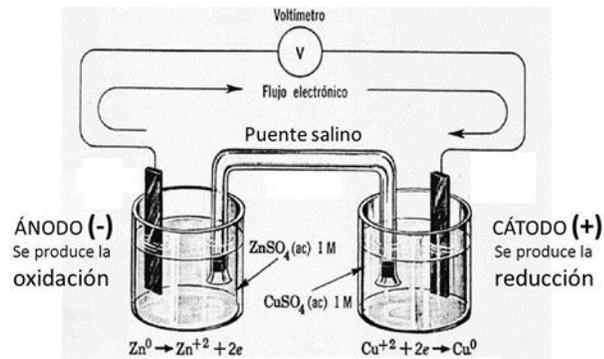


Figura 2.11 Celda galvánica de Zn y Cu

Los electrones fluyen desde el electrodo de zinc a través de un circuito externo hasta el electrodo de cobre, haciendo que el zinc (ánodo de la reacción) se corra y el cobre se reduzca (cátodo).

Partes de una celda galvánica:

1. **Ánodo:** especie que se corroe (se oxida) cediendo electrones al circuito. Ecuación 2.2
2. **Cátodo:** especie que recibe electrones del circuito (por medio de la reacción química). Los iones que se unen a los electrones producen un subproducto en el cátodo. Ecuación 3
3. **Conexión:** Puede ser de vidrio poroso o un puente salido, su función es separar ambas semiceldas y al mismo tiempo permitir la migración de iones que mantiene la neutralidad eléctrica de las disoluciones
4. **Un medio electrolítico:** consiste en un medio rico en iones, conductor. Debe estar en contacto con el ánodo y el cátodo.

Cualquiera que sea el medio para permitir la migración de los iones entre las celdas, los aniones siempre migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo (Brown et al., 2012).

2.5.2 Reacción anódica y catódica.

A continuación, se muestra la relación entre reacción anódica y catódica con las reacciones de oxidación y reducción.

Reacción de oxidación o reacción anódica:

En este tipo de reacciones los metales forman iones que se transforman en una solución acuosa y las regiones locales sobre la superficie metálica donde ocurre la reacción de oxidación reciben el nombre de “ánodos” locales. En esta reacción (ecuación 2) se producen electrones que permanecen sobre el metal, mientras que los átomos metálicos se vuelven cationes.

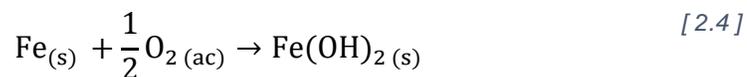
Reacción de reducción o reacción catódica:

Ocurre cuando un metal se reduce en número de carga de valencia, esto sucede sobre las regiones locales del material (cátodos), consumiendo electrones (Salazar-Jiménez, 2015; Smith et al., 2006). Como se muestra en la ecuación 2.3.

Cabe resaltar que existen tres tipos de reacciones catódicas, las cuales se diferencian por el producto del electrodo que utilizan (Askeland & Wright, 2017), las cuales se mencionan a continuación:

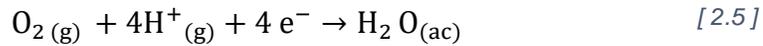
a) Electrodo de Hidrógeno: cómo se puede observar en la ecuación 1, utiliza líquidos libres de oxígeno (HCl o) donde el gas de Hidrógeno es liberado del cátodo.

b) El electrodo de Oxígeno: utiliza líquidos ricos en oxígeno el cual está disponible para el cátodo, formando iones hidroxilo (OH-) reaccionando con los cationes metálicos creando un producto sólido, conocido como “herrumbe”(González-Masís & Garita-Arce, 2013; Wood et al., 2002)



MARCO TEÓRICO

c) Electrodo del agua: en la oxidación de los ácidos, la reacción catódica produce agua como subproducto.



Si se dispone de oxígeno e hidrógeno de manera continua, el electrodo no produce acumulación de residuo sólido (Askeland et al., 2012).

2.5.3 Medio electrolito.

Electrólito es toda sustancia que en solución o sal fundida conduce la corriente eléctrica. Se clasifican en tres categorías según las conductividades eléctricas de sus soluciones acuosas, los cuales son:

a) Electrolíticos fuertes: Son aquellos que se disocian en gran proporción, existen casi exclusivamente en forma de iones en solución acuosa y son buenos conductores de la corriente eléctrica. En este grupo se encuentran los ácidos y bases fuertes, así como sus sales. Por ejemplo, HCl, H₂SO₄, NaOH, NaCl, etc.

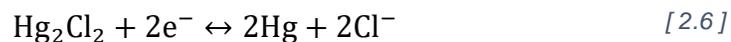
b) Electrolíticos débiles: Son aquellos que se disocian en menor proporción, existen como una mezcla en equilibrio de iones y moléculas y conducen menos que los anteriores la corriente eléctrica. En este grupo se encuentran los ácidos y bases débiles, así como sus sales. Por ejemplo, CH₃-COOH, NaHCO₃, CH₃-COONa, NaH₂PO₄, lactato de sodio, etc.

c) No electrolíticos: Son aquellos que no se ionizan, solamente se disuelven como moléculas y, por ende, dan soluciones que no conducen la corriente eléctrica. En este grupo se encuentran sustancias como glucosa, sacarosa y solventes orgánicos no polares. De acuerdo con esta clasificación el agua es un mal conductor de la electricidad, cuando está destilada o desionizada. El agua de uso normal es un electrólito débil.

2.5.4 Electroodos de referencia.

Un electrodo de referencia tiene un potencial electroquímico definido contra el cual se comparan los potenciales aplicados o medidos en una celda electroquímica. Debe ser estable y no polarizable por lo tanto permanecerá estable en el ambiente utilizado y también cuando se le hace pasar corriente.

Electrodos calomelanos: está formado por mercurio cubierto de una capa de cloruro insoluble Hg_2Cl_2 en equilibrio con una disolución de cloruro de potasio (KCl). El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. la reacción del electrodo de calomel se muestra en la ecuación 2.6.



Ganan o pierden electrones dependiendo del medio en que se sumerge el electrodo. Si el electrodo actúa como ánodo la reacción es de oxidación (\leftarrow), pero si el electrodo actúa como cátodo la reacción es de reducción (\rightarrow).

2.5.5 Potenciales estándar.

Cada metal tiene una tendencia diferente a corroerse en un ambiente específico, una manera de comparar la tendencia de los metales a formar iones en soluciones acuosas es comparar sus potenciales de oxidación o reducción (voltajes) de media celda con el potencial de media celda estándar de hidrógeno- hidrógeno (Brown et al., 2012; Smith et al., 2006). Tomando como ejemplo la ecuación 2.1, en la figura 2.12 se muestra un matraz con electrodo de zinc en una solución de iones de Zn^{2+} 1M, en el otro matraz se encuentra un electrodo de referencia de hidrógeno en un electrodo de platino sumergido en una solución de iones H^+ 1M que contiene gas de H_2 .

MARCO TEÓRICO

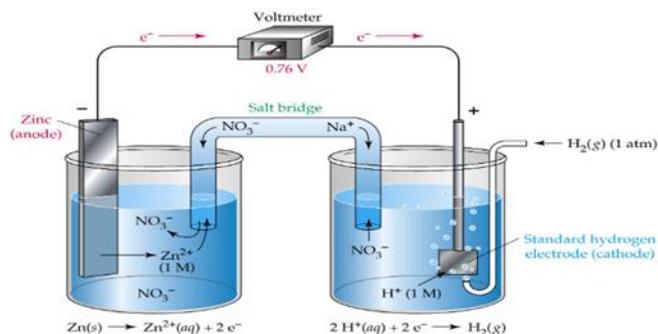
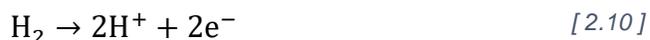


Figura 2.12 Celda con electrodo de referencia

Cuando el circuito es cerrado se mide el voltaje entre las medias celdas. A la media celda de hidrógeno se le asigna un voltaje arbitrario de 0, entonces, el voltaje de la reacción media del zinc se mide directamente contra el electrodo de la media celda estándar de hidrógeno, como resultado se obtiene un voltaje de -0.763V. En la Tabla 2.1 se muestran los potenciales estándar de algunos metales, se puede observar que los metales más reactivos con el hidrógeno se les asignan potenciales negativos indicando que son más anódicos ante el hidrógeno, como se muestra en la ecuación 2.7 el metal es oxidado en iones y en la ecuación 2.8 se muestra la reducción de los iones hidrógeno a gas.



Por el contrario, aquellos metales que son menos reactivos al hidrógeno se les asigna potenciales positivos se consideran más catódicos ante el hidrógeno (Brown et al., 2012; Smith et al., 2006). En la ecuación 2.9 los iones metálicos son reducidos a átomos y en la ecuación 2.10 se muestra el gas hidrógeno se oxida como iones de hidrógeno.



MARCO TEÓRICO

Tabla 2.1 Potenciales de electrodos estándar a 25°C y 1atm

	Reacción de oxidación (corrosión)	Potencial del electrodo (E°) (voltios contra electrodo de H estándar)
Más catódico (menos tendencia a corroerse)	$Au \leftrightarrow Au^+ + 3e^-$	+1.498
	$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+0.1229
	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1.200
	$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	+0.779
	$2Hg \leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$	+0.788
	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	+0.771
	$4(OH)^- \leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.401
	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.337
	$Sn^{2+} \leftrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	+0.150
	$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0
	Más anódico (mayor tendencia a corroerse)	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$		-0.136
$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$		-0.250
$Co \leftrightarrow Co^{2+} + 2e^-$		-0.277
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$		-0.403
$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$		-0.440
$Cr \leftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$		-0.744
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$		-0.763
$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$		-1.662
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$		-2.363
$Na \leftrightarrow Na^+ + e^-$		-2.714

Las reacciones se describen como medias celdas anódicas. Cuanto más negativa la reacción (más anódica) mayor es su tendencia a corroerse u oxidarse

Origen:(Smith & Hashemi, 2006)

2.5.6 Energía libre en reacciones redox.

Las celdas voltaicas o galvánicas utilizan reacciones redox espontáneas para producir un potencial de celda positivo. así que junto a los potenciales de media celda se puede determinar si una reacción redox es espontánea o no, por lo cual se puede llegar a la ecuación 17 para las reacciones redox generales no solo para las voltaicas

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{reducción}} - E^{\circ}_{\text{oxidación}} \quad [2.11]$$

De esta manera la fem calculada no necesariamente hace referencia a celda voltaica y se establece una afirmación general con respecto a la espontaneidad de una reacción y su fem asociada "E". un valor positivo de E indica un proceso espontáneo y un valor negativo indica un proceso no espontáneo.

La energía libre de Gibbs (ΔG) es una medida de espontaneidad de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes así que su relación es como se muestra en la ecuación 2.12.

$$\Delta G = -nFE \quad [2.12]$$

$$\Delta G = \text{J/mol}$$

n= número positivo de moles sin unidades, de electrones transferidos de acuerdo con la ecuación balanceada.

F= constante de Faraday que representa la cantidad de carga eléctrica en 1 mol de electrones.

$$F = 96,485 \text{ C/mol} = 96,485 \text{ J/V-mol}$$

Recordando que un valor E positivo y un valor negativo de ΔG indican la espontaneidad de una reacción.

Cuando los reactivos y los productos se encuentran en sus estados estándar se utiliza la ecuación 2.12.

MARCO TEÓRICO

Debido a que ΔG se relaciona con la constante de equilibrio (K) como se muestra en la ecuación 2.13 (Askeland et al., 2012; Callister, 1915).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad [2.13]$$

Es posible la ecuación 2.14:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} = \frac{-RT \ln K}{-nF} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad [2.14]$$

2.5.7 Corrosión microscópica de un metal.

Si un solo electrodo de Zinc se pone dentro de una solución de ácido clorhídrico en ausencia de aire, se corroerá electroquímicamente ya que se crearán ánodos y cátodos locales en su superficie debido a inhomogeneidades en su estructura y en su composición como se muestra en la Figura 2.13.

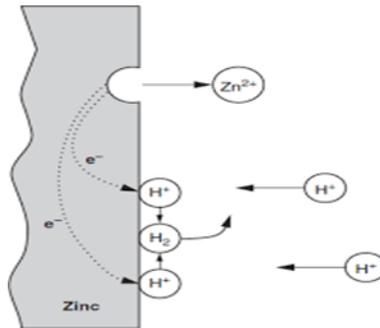


Figura 2.13 Metal sumergido en ácido clorhídrico

Cuya reacción anódica es:



Y la reacción catódica:



Ambas ocurren de manera simultánea sobre la superficie del metal (Smith et al., 2006).

Lo que en términos generales se puede simplificar como se muestra en la figura número 2.14

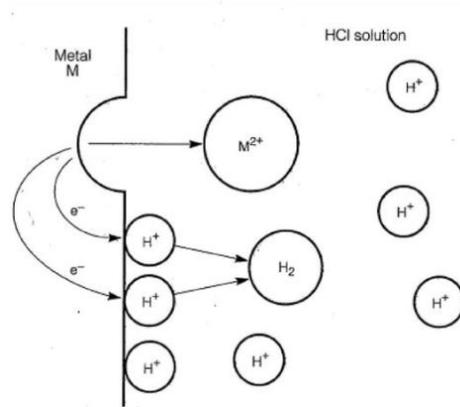


Figura 2.14 Metal sumergido en HCl

2.5.8 Cinética de corrosión y polarización.

La cantidad de metal que se corroe de manera uniforme en un ánodo o que se electrodeposita en un cátodo en una solución acuosa en cierto tiempo se determina utilizando la ecuación de Faraday en la ecuación 2

$$W = \frac{I t M}{n F} \quad [2.17]$$

W=peso del metal corroído en la solución acuosa

t=tiempo

I =flujo de corriente en A

M =masa atómica

n= número de electrones átomo producidos o consumidos en el proceso

F=constante de Faraday = 96,500 C/mol o 96,500 A s/mol

En algunos casos la corrosión de un metal se expresa términos de densidad de corriente(i) =A/ cm² y área =cm²:

$$W = \frac{iA tM}{nF}$$

[2.18]

Es un método común para medir la corrosión uniforme consiste en medir la pérdida de peso por área unitaria de superficie expuesta por unidad de tiempo.

Tomando el ejemplo de la Figura 2.14 donde se muestra una reacción de zinc en ácido clorhídrico. La cinética del electrodo para esta reacción se puede representar en una gráfica que muestre el potencial electroquímico (E) y el logaritmo base 10 de la densidad de corriente como se muestra en la Figura 2.15, donde en el punto A se puede representar el potencial de equilibrio del zinc ($E^\circ = -0.763V$) y una densidad de corriente de intercambio (i_0) que representa la velocidad de las reacciones de oxidación y reducción en un electrodo de equilibrio expresada en términos de la densidad de corriente.

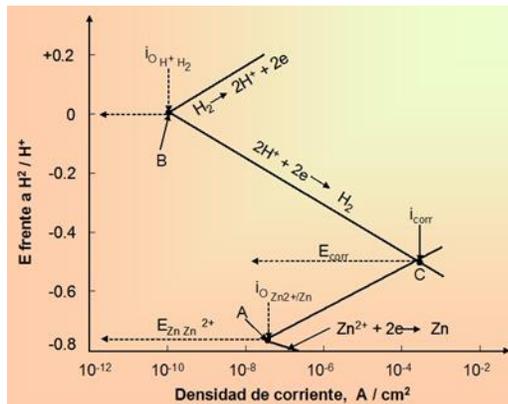


Figura 2.15 Comportamiento cinético del zinc en una solución ácida

Y en el punto B se puede observar el potencial de equilibrio de hidrógeno ($E^\circ = 0V$). Cuando el zinc empieza a reaccionar con el ácido clorhídrico, inicia la corrosión, debido a que el zinc es buen conductor eléctrico. En la superficie el zinc debe estar a un potencial constante “Ecorr” (punto C). Así cuando el zinc empieza a corroerse el potencial de las áreas catódicas debe volverse más negativo para llegar casi a $-0.5V$ (Ecorr) y las áreas anódicas deben volverse más positivas para alcanzar $-0.5V$ (Ecorr).

MARCO TEÓRICO

De igual manera en el punto C de la Figura 2.15, la velocidad de corrosión del zinc es igual a la velocidad de disolución del zinc y es igual a la velocidad de la evolución de hidrógeno. La densidad de corriente correspondiente a esa velocidad de reacción se denomina “ i_{corr} ” y por lo tanto es igual a la velocidad de disolución o corrosión del zinc

Cuando un metal de una celda galvánica se corroe por una reacción redox los potenciales de las regiones locales anódica y catódica ya no están en equilibrio, al contrario, cambian su potencial para alcanzar un valor intermedio constante de E_{corr} (Smith et al., 2006). El desplazamiento de los potenciales del electrodo desde sus potenciales de equilibrio y alcanzar un valor intermedio constante junto la creación de flujo neto de corriente se conoce como “polarización”. Hay tres clases importantes de polarización:

a) Polarización por activación: se relaciona con la energía necesaria para que ocurran reacciones anódicas y catódicas. Si se puede incrementar el grado de polarización ambas reacciones ocurren con mayor dificultad y reduciendo la rapidez de corrosión. Es afectada por las pequeñas diferencias en la composición del material. Los efectos de segregación en los electrodos causan variabilidad en la polarización por activación lo cual hace difícil predecir la corriente de corrosión.

b) Polarización de concentración: cualquier cambio en el sistema que aumente la velocidad de difusión de los iones en el electrolítico disminuirá los efectos de la polarización por concentración e incrementará la velocidad de la reacción. La agitación del electrolítico reducirá el gradiente de concentración de los iones positivos y aumentará la velocidad de reacción. El aumento de temperatura incrementará la velocidad de difusión de iones y por consecuencia aumentará la velocidad de la reacción

c) Polarización a la resistencia: se representa por la resistividad eléctrica del electrolítico. Si presenta una mayor resistencia al flujo de la corriente, la rapidez de corrosión se

reduce. El grado de polarización de resistencia puede cambiar cuando se cambia la composición del electrolítico durante el proceso de corrosión (Bautista et al., 1997; González et al., 1996).

2.6 Pasivación.

La pasivación en un metal con respecto a la corrosión se refiere a la formación de una capa superficial protectora de productos de la reacción que inhibe las reacciones adicionales. La pasivación se utiliza en muchos materiales metálicos y aleaciones ya que los vuelve resistentes a la corrosión en ambientes oxidantes moderados o intensos. Hay dos teorías sobre la naturaleza de la película de pasivación:

a) Teoría de la película de óxido: se supone que la película pasiva constituye una capa de barrera para la difusión de productos de la reacción, que separa al metal de su ambiente y retarda la velocidad de reacción.

b) Teoría de adsorción: se supone que los materiales son cubiertos por películas de oxígeno que se adsorben químicamente.

La Figura 2.16 muestra una curva de polarización donde se puede observar cómo varía el potencial de un metal con la densidad de corriente. Se considera un comportamiento de pasivación cuando un metal aumenta la densidad de corriente y esta disminuye súbitamente. Por ejemplo, en la zona de pasivación el metal se encuentra en su potencial de equilibrio (E) con su densidad de corriente de intercambio (i_0)

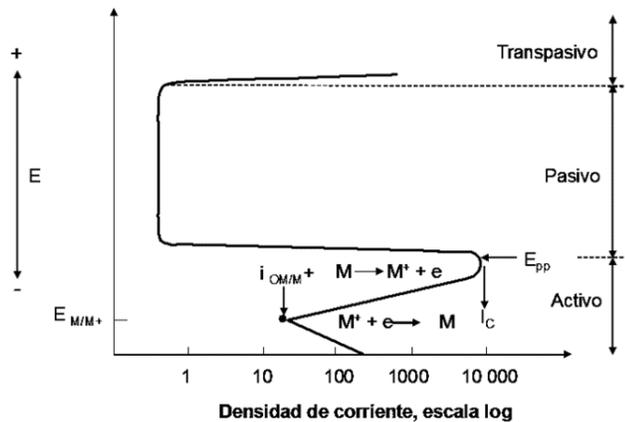


Figura 2.16 Diagrama de Evans para polarización

Cuando el potencial del electrodo se vuelve más positivo el metal se vuelve menos activo y alcanza el potencial pasivo primario (E_{pp}) la densidad de corriente y la velocidad de corrosión disminuyen hasta un valor bajo indicado como i_{pasivo} . En el potencial primario pasivo es cuando el metal forma una película protectora sobre la superficie disminuyendo la reactividad. Cuando el potencial se hace aún más positivo la densidad de corriente permanece en i_{pasivo} sobre la región pasiva. Un aumento en el potencial más allá de la región pasiva hace que el metal vuelva a ser activo y la densidad de corriente aumenta en la región transpasiva (Smith et al., 2006).

2.7 Tipos de corrosión metálica.

Generalmente se suelen clasificar de manera conveniente de acuerdo con el aspecto del metal corroído. Sin embargo, el proceso corrosivo actúa de manera diferente en zonas activas del material y del medio que lo rodea, creando daños específicos en la microestructura de este. Así la corrosión se puede clasificar según el tipo de ataque que esta produzca.

2.7.1 Corrosión uniforme.

Se caracteriza por una reacción electroquímica o química que avanza de manera uniforme la superficie completa del metal expuesto al ambiente corrosivo. Como se puede

MARCO TEÓRICO

observar en la Figura 2.9 representa una mayor destrucción y como consecuencia mayor pérdida de peso de los metales (Callister, 1915)



Figura 2.17 Corrosión uniforme.

2.7.2 Corrosión de dos metales o galvánica.

Corrosión por juntar dos metales distintos debido a la diferencia de potencial. En la Figura 2.10 se aprecia un ejemplo muy común donde un par de tuberías se conectan utilizando un par de tuercas de un metal diferente



Figura 2.18 Corrosión galvánica.

2.7.3 Corrosión localizada.

Como su nombre lo indica, son ataques puntuales o en zonas específicas del metal (Callister, 1915; Smith et al., 2006)

- a) Corrosión por picaduras
- b) Corrosión por agrietamiento
- c) Corrosión por esfuerzo

2.8 Métodos para el análisis de corrosión en materiales

Como ya se mencionó anteriormente la corrosión es un proceso destructivo y afecta a muchos entornos, desde el sector industrial hasta en el sector doméstico, representando una enorme pérdida de dinero, para su prevención, tratamiento, mantenimiento o reemplazo de partes oxidadas. Debido a esto se trabaja constantemente con el control y prevención de la corrosión.

Existen diversos métodos para evitar o prevenir la destrucción o degradación de la superficie del metal, pero está claro que la mejor manera de combatirlo es la prevención y el mantenimiento constante de los materiales (Dariva & Galio, 2016)

Ya que para que se lleve a cabo el proceso de corrosión debe existir: el ánodo, cátodo, el medio conductor y el electrolítico. Al interrumpir una u otra de estas partes del proceso de corrosión, el fenómeno se suprime.

En la Figura 2.14 se muestra una clasificación de los métodos de protección actuales, para controlar la oxidación de los materiales, cuando se encuentran en medios agresivos que provoquen la degradación del material.

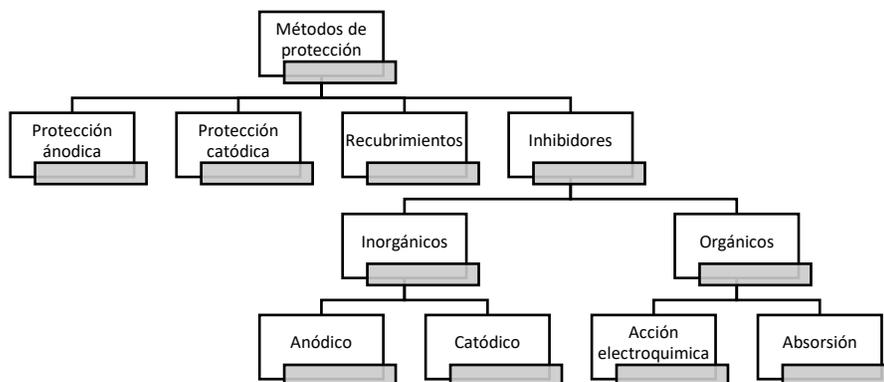


Figura 2.19 Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión

MARCO TEÓRICO

Para elegir adecuadamente el método de protección eficiente contra la corrosión, es necesario considerar el tipo de ambiente y condiciones al que está sujeto el metal (temperatura, concentraciones elevadas de ácidos o sales, entre otros), así también la composición química del material.

A continuación, se describen los métodos de protección:

- Protección anódica y catódica:

Se puede proteger al metal suministrándole electrones y forzándolo a ser el cátodo. Usualmente se utiliza un “ánodo de sacrificio” el cual tiene por objetivo corroerse, cede electrones al metal y con ello impide la corrosión anódica en el metal.

- Protección anódica o pasivación:

Un metal más pasivo o catódico significa que se corroe con más lentitud de la normal. La pasivación resulta si se produce una fuerte polarización anódica que impida la reacción anódica normal. Se produce cuando el metal se expone a soluciones oxidantes muy concentradas.

Por ejemplo, una pieza de hierro se sumerge en un ácido nítrico (HNO_3) muy concentrado, el hierro se corroe de forma rápida y uniforme en forma de una capa protectora de productos de corrosión, más específicamente hidróxido de hierro. La capa resultante protege al hierro de seguirse corroyendo (Callister, 1915; Smith et al., 2006).

Otra forma de pasivar un metal es incrementando el potencial en el ánodo arriba de un nivel crítico, con esto se forma una película pasiva en la superficie del metal provocando una fuerte polarización anódica y la corriente disminuye a un nivel muy bajo (Askeland et al., 2012; Brown et al., 2012).

MARCO TEÓRICO

- Recubrimiento:

Su funcionamiento consiste en aislar las regiones anódicas y catódicas, por otra parte, también impiden la difusión de oxígeno o de vapor de agua, que son los principales causantes de la corrosión. Existen recubrimientos orgánicos y metálicos.

Los recubrimientos pueden estar en forma de pinturas, cerámicos, esmaltes o vidrios, su protección es eficiente sin embargo si el recubrimiento se degrada provoca un espacio anódico expuesto, provocando una corrosión localizada sobre ese espacio.

Los recubrimientos metálicos contienen acero estañado y galvanizado por inmersión caliente (recubrimiento de Zn). Aísla el metal del electrolítico, pero en dado caso que el metal a proteger quede expuesto debido a un golpe o raspadura en el recubrimiento el Zn sigue siendo efectivo, al contrario de los recubrimientos orgánicos, el Zn se corroe lentamente y el metal permanece protegido.

- Inhibidores:

Los inhibidores de la corrosión se definen como una sustancia sólida o líquida (o mezcla de sustancias), al agregarse en pequeñas concentraciones en un ambiente agresivo, disminuye de manera eficiente la velocidad de corrosión y previene la reacción del metal con el medio electrolítico (Znini, 2019).

Cuando un inhibidor se agrega al electrolítico, algunas especies químicas emigran hacia el ánodo y otras al cátodo produciendo una polarización por concentración o por resistencia.

Una diversidad de cromatos, fosfatos, molibdatos y nitritos producen películas protectoras en ánodos y cátodos en plantas de energía y en intercambiadores de calor “ahogando” así la celda electroquímica (Askeland et al., 2012). El inhibidor de corrosión es uno de los mejores métodos conocidos de protección contra la corrosión y uno de los más útiles en la industria. Este

MARCO TEÓRICO

método es muy útil y práctico debido a su bajo costo (Debieu et al., 1992; Godínez et al., 2003; Salensky, 1987).

Históricamente, los inhibidores tuvieron una gran aceptación en las industrias debido a sus excelentes propiedades anticorrosivas. Sin embargo, muchos generaron un efecto secundario, dañar el medio ambiente. Así la comunidad científica comenzó a buscar inhibidores amigables con el medio ambiente, conocidos como “inhibidores orgánicos”(Dariva & Galio, 2016).

2.8.1 Inhibidores orgánicos.

Los inhibidores se pueden clasificar de acuerdo con su naturaleza química, medio corrosivo y su mecanismo de acción. Sin embargo, dependiendo de su naturaleza química se pueden englobar en dos grandes categorías: inorgánicos y orgánicos. Los inhibidores inorgánicos pueden ser aniones o cationes además de que tienen la característica de ser menos tóxicos (Znini, 2019)

Los inhibidores orgánicos se clasifican dependiendo su acción electroquímica y su método de adsorción. A continuación, se muestra en la Figura 2.15. a continuación se describirán cada uno de ellos

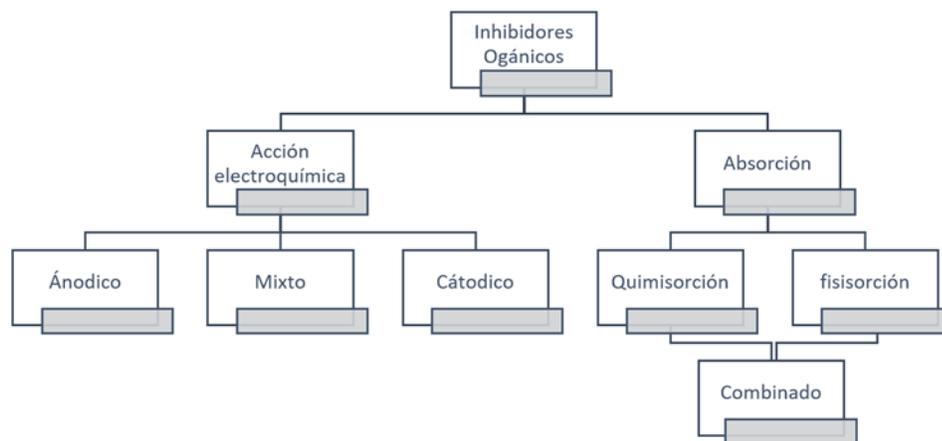


Figura 2.20 Clasificación de los inhibidores

2.8.2 Según su mecanismo de acción.

- Inhibidores anódicos

Sustancias que reducen la reacción de oxidación- corrosión formando sobre los sitios anódicos una película protectora de productos de corrosión en la superficie metálica desplazando el potencial de corrosión hacia la parte positiva (Hart, 2016; Valladares Cisneros et al., 2015).

- Inhibidores catódicos

Actúan sobre los sitios catódicos desplazando el potencial de corrosión hacia valores negativos. Inhiben el desprendimiento de Hidrógeno en las soluciones ácidas o la reducción de oxígeno en las soluciones neutras o alcalinas (Nagiub & Mansfeld, n.d., 2001; Samiento-Bustos et al., 2008).

- Inhibidores tipo mixto

Funcionan reduciendo ambas reacciones (catódicas y anódicas) al mismo tiempo disminuyendo sus velocidades electroquímicas.

Por lo tanto, los inhibidores de la corrosión pueden ser absorbidos selectivamente en la superficie del metal evitando el acceso de los agentes corrosivos a la superficie del metal a proteger (Khiya et al., 2019; Velázquez-González et al., 2014)

XXX

2.8.3 De acuerdo con su método de adsorción.

Al utilizar inhibidores de la corrosión para controlar o disminuir la corrosión de los metales en medios agresivos, usualmente se cree que el inhibidor funciona mediante la adsorción en la superficie del metal a proteger formando películas o capas protectoras delgadas que protegen la superficie del metal de su ambiente corrosivo (Ituen et al., 2017).

MARCO TEÓRICO

Por lo general los compuestos orgánicos se utilizan como inhibidores en soluciones ácidas y ocasionalmente actúan como inhibidores catódicos, anódicos o mixtos, sin embargo, pueden interactuar química o/y electrostáticamente mediante adsorción de iones y moléculas en la superficie metálica, formando una capa protectora. Puede ser por fisisorción, quimisorción o ambas. A continuación, se describirán brevemente (Adejo et al., 2014; Ituen et al., 2017; Znini, 2019)

- Fisisorción

Implica enlaces débiles que resultan de las interacciones electrostáticas o energías de Van der Waals débiles, entre cargas iónicas o dipolos de las especies a adsorber y la carga eléctrica del metal o de la solución. También se puede ver como un proceso de condensación en el que el inhibidor se condensa en la superficie del metal, haciendo que este proceso sea reversible ya que las moléculas pueden evaporarse de la superficie en ciertas condiciones (desorción) (Ituen et al., 2017)

- Quimisorción

Implica la formación de una monocapa, que pudiéndose formar enlaces químicos que hacen el proceso irreversible.

La adsorción del inhibidor de corrosión depende de varios parámetros, temperatura, concentración, naturaleza de la superficie metálica, propiedades eléctricas y estructurales del inhibidor de corrosión (Znini, 2019).

Además de lo anterior mencionado la eficiencia de un inhibidor orgánico también depende de:

- Estructura química, como el tamaño de la molécula orgánica;
- Aromaticidad y / o unión conjugada, como la longitud de la cadena de carbono;

MARCO TEÓRICO

- Tipo y número de átomos o grupos de enlace en la molécula (ya sea π o σ);
- Naturaleza y las cargas de la superficie metálica del modo de adsorción, como la fuerza de unión al sustrato metálico;
- Capacidad para que una capa se vuelva compacta o reticulada,
- Capacidad para formar un complejo con el átomo como un sólido dentro de la red metálica;
- Tipo de solución electrolítica como solubilidad adecuada en el medio ambiente.

La eficiencia de estos inhibidores orgánicos de corrosión está relacionada con la presencia de grupos funcionales polares con átomos de S, O ó N en la molécula, compuestos heterocíclicos y electrones pi, generalmente tienen partes hidrofílicas o hidrofóbicas ionizables. La función polar generalmente se considera como el centro de reacción para el establecimiento del proceso de adsorción (Debieu et al., 1992; Salensky, 1987).

El inhibidor orgánico que contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre se adsorbe en la superficie metálica bloqueando los sitios de corrosión activa. Aunque los inhibidores orgánicos más eficaces y eficientes son compuestos que tienen enlaces π , presentan toxicidad biológica y características nocivas para el medio ambiente (Fouda et al., 2013; Hart, 2016).

Debido a que la protección de la superficie metálica depende de la cantidad de inhibidor que lo cubra, la cantidad de inhibidor en el medio es crucial. Ya que si la cantidad del inhibidor en el medio se termina la protección del material metálico disminuye.

Algunos ejemplos son aminas, urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), mercaptobenzotiazol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$), bensotriazol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) y toliotriazol ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$), aldehídos, compuestos de nitrógeno heterocíclico, compuestos que contienen azufre (S) y compuestos acetilénicos y también ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), triptamina ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$), cafeína y extractos de sustancias

MARCO TEÓRICO

naturales. De igual manera hay algunos inhibidores que actúan en fase de vapor (inhibidor de corrosión volátil). sodio (Dariva & Galio, 2016; Loto & Roland T, 2017; Onyeachu et al., 2019)

La naturaleza de la interacción entre la película formada y la superficie del metal puede explicarse con las isothermas de adsorción. Ya que la adsorción implica la adhesión o concentración de átomos, moléculas o iones, llamados adsorbato y el metal en cuestión se le llama adsorbente. Existen varios modelos de isothermas de adsorción para describir diferentes procesos de adsorción y mecanismo. Si el adsorbato se pone en contacto con el adsorbente durante un periodo de tiempo suficiente se puede establecer un equilibrio entre las cantidades de moléculas inhibitoras absorbidas (Ituen et al., 2017; Sayyah et al., 2015). A continuación, se describe una de las isothermas más utilizadas para compuestos orgánicos.

2.8.4 Isothermas de adsorción.

Son modelos matemáticos que pueden determinar el efecto de inhibición se debe principalmente a la adsorción en la interfaz metal/solución en función de su concentración (C) y grado de cobertura (θ) por parte de las moléculas de los extractos (Singh et al., 2016).

Debido a lo complejo de los mecanismos de inhibición en diversos medios, se han desarrollado diversas modificaciones a modelos ya existentes de isothermas de adsorción, algunas de las isothermas más utilizadas se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Isothermas de adsorción comúnmente usadas en el estudio de inhibidores de la corrosión.

Langmuir	$\left(\frac{\theta}{C}\right) = \frac{1}{K} + C$	(Velázquez-González et al., 2014)
Frumkin	$\log C = \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + A\theta + B$	(Fouda et al., 2013; Sayyah et al., 2015; Velázquez-González et al., 2014)
Temkin	$-2\alpha\theta = \ln KC$	(Yurt et al., 2014)
Freundlich	$\log\theta = \log K_F + n_F \log C$	(Adejo et al., 2014)
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log(K) + x \log(1-\theta)$	(Velázquez-González et al., 2014)

MARCO TEÓRICO

La relación de equilibrio se describe fácilmente utilizando la isoterma de adsorción y un gráfico que relaciona la cantidad del adsorbato adsorbido (θ) con la concentración del inhibidor (C). La isoterma de Irving Langmuir (1916) es el método más utilizado en lo que respecta a la adsorción de inhibidores de la corrosión en superficies metálicas. Explicó la relación entre la cobertura de la superficie de su adsorbente a presión constante además que supuso una adsorción en monocapa del adsorbato en un número fijo de sitios de adsorción localizados definidos.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad [2.19]$$

Donde:

θ = cobertura de superficie adsorbida

c = concentración del inhibidor

K_{ads} = constante de equilibrio del proceso adsorción – desorción

2.9 Antecedentes de inhibidores orgánicos.

- En (Faiz et al., 2020) se investigó el efecto de inhibición de extractos crudos de corteza de *Cryptocarya nigra* y tres alcaloides, para la corrosión del acero dulce en una solución de HCl 1M, donde dio como resultado la reducción de la corrosión a través de un mecanismo de transferencia de carga con una eficiencia de inhibición de 91% y 88% respectivamente.

- En (Adewuyi et al., 2014), se evaluó aceite de la semilla de *Adenopus breviflorus* nombre común tagiri, el cual mostró la presencia de ésteres metílicos que mediante síntesis se obtuvo un tensoactivo llamado succinilamida gemini, teniendo una buena capacidad inhibitoria contra la corrosión del acero dulce. Entre más cantidad de tensoactivo y temperatura, mayor era la capacidad inhibitoria. (Adewuyi , et al., 2014)

MARCO TEÓRICO

- En (Fekkar et al., 2020) se evaluaron dos extractos (etanol y hexano) de *Chamaerops humilis L.* como inhibidores de la corrosión en HCl 1M y su eficiencia de inhibición aumentó con la concentración del inhibidor alcanzando un 88% para el extracto etanólico y 80% para el hexánico.

Existen diversas técnicas para medir el efecto inhibitorio de la corrosión a continuación se nombran algunas.

2.10 Métodos para el análisis de corrosión en materiales.

Como se mencionó anteriormente la corrosión es un proceso electroquímico y se evalúa con métodos electroquímicos de corriente directa (DC) y de corriente alterna (AC) y ruido electroquímico.

Los métodos electroquímicos se basan en las leyes de Faraday que relaciona el flujo de masa por unidades de área y el tiempo con el flujo de corriente resultado de la transferencia de electrones que se desprenden de la superficie metálica en un medio electrolítico (J. Uruchurtu, 2011).

2.10.1 Curvas de polarización.

Polarización es la variación de los potenciales de los electrodos y la magnitud de la variación es el sobrevoltaje en unidades de Volts o milivolts respecto al potencial de equilibrio. Por ejemplo, un electrodo de Zn tiene un potencial de -0.621 V y se conecta a un electrodo de platino, el potencial de equilibrio es -0.763V, como se muestra en la ecuación 2.20:

$$\text{polarización} = (-0.621\text{V}) - (-0.763\text{V}) = +0.142\text{V} \quad [2.20]$$

Hay dos tipos de polarización que controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas:

MARCO TEÓRICO

Polarización de activación: condición en la que la velocidad de la reacción está controlada por la etapa de la serie que transcurre a la velocidad más baja. El término “activación” se aplica a este tipo de activación porque en esta etapa es más lenta, la que limita la velocidad, está relacionada con una barrera de energía de activación. Se lleva a cabo la reducción de iones Hidrógeno en la superficie del electrodo de trabajo. Al representar gráficamente el sobrevoltaje en función del logaritmo de la densidad de corriente, resultan segmentos de rectas (Callister, 1915, 2007).

Polarización por concentración: ocurre cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución, cuando la velocidad de reacción es baja o /y la concentración de iones Hidrógeno es alta, existe un suministro adecuado de iones Hidrógeno dentro de la disolución. Donde se lleva la evolución de Hidrógeno (Smith et al., 2006)

Las curvas de polarización son una herramienta que estudia la cinética y los mecanismos de reacción de la corrosión. Se basa en el control del potencial de corrosión (E_{corr}) o la densidad de corriente (I_{corr}) registrando un barrido de potencial (con un rango específico). Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente (Callister, 1915; Stern & Geary, 1950)

En los gráficos resultantes se puede observar el comportamiento de las curvas de polarización anódica (disolución metálica) y catódica (reducción de Oxígeno). Ambas reacciones son las responsables de controlar el proceso de la corrosión (Badea G E et al., 2010a, 2010b).

El potencial del metal en contacto con una disolución se puede modificar en función del tiempo, pero también puede cambiar en función de la densidad de corriente (I_{corr}) que se aplique (Guiñón et al., 2011).

MARCO TEÓRICO

Además de las técnicas anteriormente mencionadas, también se suelen utilizar otras para analizar la efectividad de un inhibidor, como el experimento de pérdida de peso, Además, se utilizan técnicas de microscopía para caracterizar el proceso de corrosión (Dariva & Galio, 2016)

2.10.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Permite el estudio del comportamiento de la interfaz metal-solución, con la finalidad de dar una visión más completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. Se basa en el uso de una corriente alterna (CA) que es aplicada al metal a estudiar (electrodo), obteniendo una respuesta electroquímica con la cual se permite el estudio de la cinética de los procesos del electrodo y de los fenómenos de transferencia de masa (difusión), con esto también se puede calcular la velocidad de la corrosión (Uruchurtu Chavarín & Ramírez Reyes, 2010).

Se basa en la aplicación de una pequeña corriente de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Aunque en ocasiones se puede aplicar una pequeña señal de corriente y medir su respuesta en potencial del sistema. El equipo procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo representándolo en “un espectro de impedancia”.

Para corrosión se utilizan dichos espectros de EIS, estos son analizados mediante circuitos eléctricos que contienen resistencias (R), capacitores (C), inductores (L), entre otros. Combinados para reproducir espectros de impedancia medidos o también llamados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia redefine la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm, mostrada en la ecuación 2.21:

$$E = IR \quad [2.21]$$

E se mide en Volts, I en amperes y R en ohms

MARCO TEÓRICO

En el caso de utilizar CA es necesaria la ecuación 2.22:

$$E = IZ \quad [2.22]$$

Donde Z es la impedancia del circuito y tiene ohms como unidad. Por otro lado, la admitancia (Y) es lo contrario de la impedancia, mostrada en la ecuación 33

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad [2.23]$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal del potencial alterno y el ángulo de fase.

La ventaja de esta técnica es que se puede aplicar señales de pequeña amplitud, que no representan una perturbación significativa del material a estudiar. Pudiendo emplearse un voltaje de ± 10 mV y un intervalo de frecuencia de 0.01 Hz a 10 KHz (Uruchurtu Chavarín & Ramírez Reyes, 2010).

Los diagramas de impedancia están formados por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencia. Los principales son los diagramas de Nyquist y el diagrama de Bode.

- Diagrama de Nyquist

También se conoce como diagrama de impedancia en plano complejo, se utiliza para un proceso simple de corrosión. Como se puede ver en la Figura 2.21 se representa como una curva o arco semicircular o bien funciones de varios círculos.

Grafica el componente imaginario de la impedancia (Z'') contra el componente real (Z'), para cada frecuencia aplicada (Uruchurtu Chavarín & Ramírez Reyes, 2010).

MARCO TEÓRICO

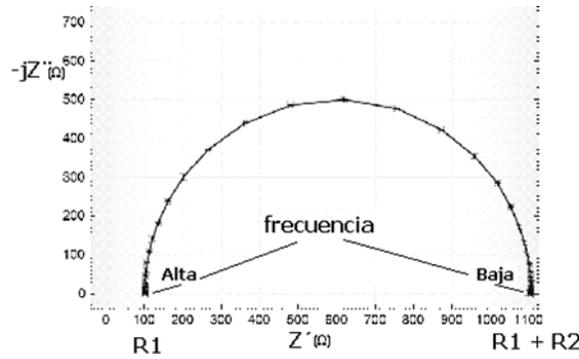


Figura 2.21 Diagrama Nyquist

- Diagrama de Bode

Representa la variación de impedancia contra la frecuencia graficadas log-log. Como se puede ver en la Figura 2.22, el diagrama muestra la presencia de resistencias en el circuito, se muestran en forma de mesetas, por otro lado, los capacitores representan pendientes negativas y los inductores pendientes positivas.

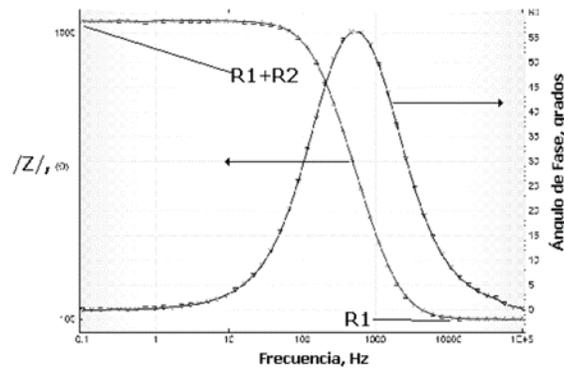


Figura 2.22 Diagrama Bode phase.

2.11 Ruido electroquímico.

En este estudio se basa en las oscilaciones estocásticas (que usa magnitudes aleatorias) del potencial electroquímico de un electrodo con respecto a uno de referencia o bien, de un electrodo nominalmente “idéntico” y la corriente electroquímica, que se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos “idéntico” o de un solo electrodo bajo control potencioestático, como se puede observar en la Figura 2.23 (Malo et al., 2002)

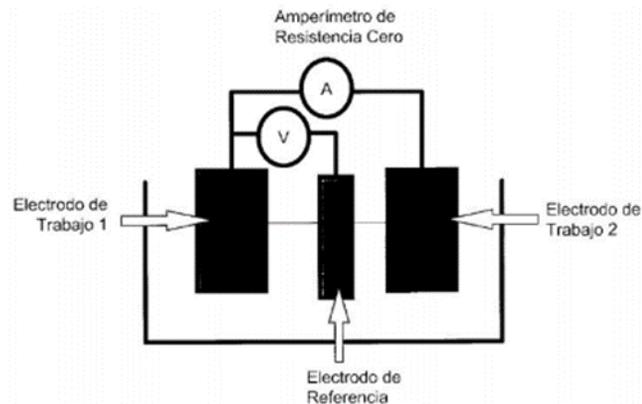


Figura 2.23 Medición de la resistencia del ruido

Esta es simultánea permitiendo la obtención por la analogía de la ley de Ohm de la resistencia del ruido electroquímico mediante su análisis espectral. Características del ruido electroquímico:

- La señal del ruido no es estacionaria ya que el ruido electroquímico varía frecuentemente a lo largo del tiempo.
- La mayor información se obtiene de las oscilaciones en baja frecuencia, menor de 10 Hz.
- La amplitud de las oscilaciones es pequeña, con una desviación estándar del orden μV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y de nA a μA para el ruido electroquímico en corriente.

2.11.1 Microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM)

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen.

Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con el material de esta para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Los MEB poseen una gran profundidad de campo que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución como se puede observar en la Figura 2.24, de forma que las características más pequeñas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación.

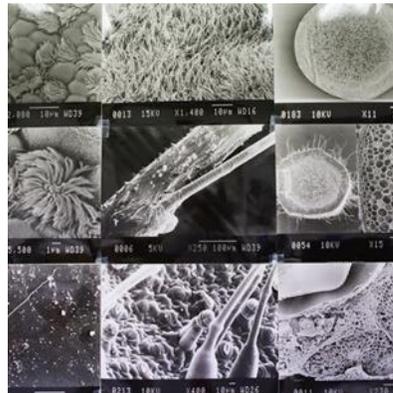


Figura 2.24 Imágenes amplificadas por SEM

2.12 Métodos de análisis de determinación estructural

En los experimentos que evalúan productos naturales en ocasiones se necesita saber el tipo de moléculas que contienen los extractos que se utilizan, es por ello por lo que hacen uso de diversos métodos de análisis sin mencionar que en ocasiones es necesario aislar compuestos por medio de otras técnicas. A continuación, se describen algunos de estos métodos.

2.12.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Entre diferentes métodos de caracterización se encuentra la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier la cual es una poderosa herramienta para la determinación de grupos funcionales y posibles enlaces moleculares entre componentes químicos. Las posiciones de las bandas de adsorción IR en el espectro, así como los números de ondas se usan para identificar diversos componentes químicos, como amidas aromáticas, por ejemplo.

El instrumento que determina el espectro de adsorción de un compuesto se llama espectrofotómetro. El espectrofotómetro de transformada de Fourier proporciona el espectro de infrarrojo más rápidamente en comparación con el tradicional.

El instrumento produce un rayo de radiación infrarroja, el haz pasa a través del interferómetro donde se lleva a cabo la codificación espectral. La recombinación de haces con diferentes longitudes de onda en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva llamada "interferograma". El detector mide la señal del interferograma contra el tiempo para todas las frecuencias de manera simultánea. Finalmente, el espectro se obtiene después de que el interferograma sustrajo automáticamente el espectro del fondo del espectro de la muestra mediante el software informático de transformada de Fourier.

Básicamente, el espectro IR obtenido del espectrómetro FTIR se encuentra en la región de IR medio de 2.5 a 15 mm entre 4000 y 666 cm^{-1} las energías de transición correspondientes a los cambios en el estado de energía vibratoria para muchos grupos funcionales que se encuentran en la región media de IR (4000 a 400 cm^{-1}), por lo tanto, se puede determinar si existen grupos funcionales específicos dentro.

de la región. Como se muestra en la Figura 2.25 el enlace simple es detectable en un número de onda más alto (2500 a 4000 cm^{-1}), el triple enlace y el doble enlace son detectados en la región media del número de onda 2000 a 2500 cm^{-1} y 1500 a 2000 cm^{-1} respectivamente

MARCO TEÓRICO

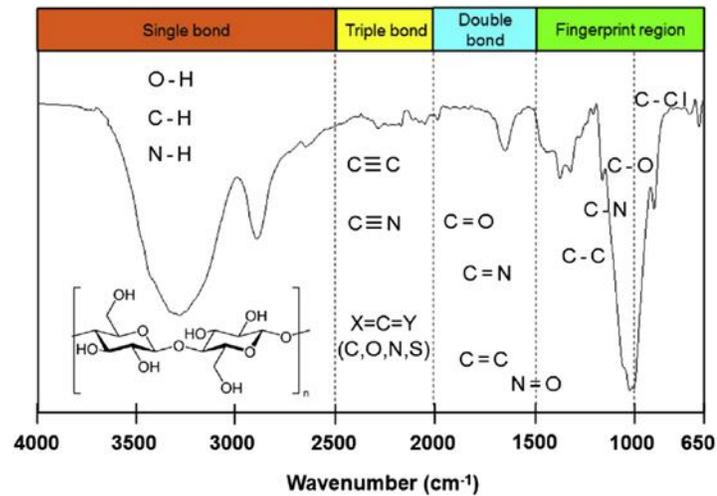


Figura 2.25 Espectro típico de FTIR con regiones típicas

La vibración de una molécula en conjunto da un patrón complejo de vibraciones en la región de número de onda bajo 650 a 1500 cm^{-1} por lo tanto, pueden utilizarse para su identificación. En la Figura 2.26 se muestran algunos tipos de enlace y su respectivo valor de número de onda (Mohamed et al., 2017).

Type of Bonds	Wavenumber Value (cm ⁻¹)	Intensity
C-H	3000–2850 (alkanes stretch)	s
	1450 and 1375 (alkanes: –CH ₃ bend)	m
	1465 (alkanes –CH ₂ – bend)	m
	3100–3000 (alkenes stretch)	m
	1000–650 (alkenes out-of-plane bend)	s
	3150–3050 (aromatic stretch)	s
	900–690 (aromatic out-of-plane bend)	s
	3300 (alkyne stretch)	w
C=C	2900–2800 (aldehyde)	w
	1680–1600 (alkene)	m-w
C=O	1600 and 1475 (aromatic)	m-w
	2250–2100 (alkyne)	m-w
C=O	1740–1720 (aldehyde)	s
	1725–1705 (ketone)	s
	1725–1700 (carboxylic acid)	s
	1750–1730 (ester)	s
	1680–1630 (amide)	s
	1810 and 1760 (anhydride)	s
	1800 (acid chloride)	s
C-O	1300–1000 (alcohol, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides)	s
O-H	3650–3600 (free alcohols, phenols)	m
	3400–3200 (H-bonded alcohols, phenols)	m
	3400–2400 (carboxylic acid)	m
N-H	3500–3100 (primary, secondary amines and amides: stretch)	m
	1640–1550 (primary, secondary amines and amides: bend)	m-s
C-N	1350–1000 (amines)	m-s
C=N	1690–1640 (imines and oximes)	w-s
C≡N	2260–2240 (nitriles)	m
X=C=Y	2270–1940 (allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates)	m-s
N=O	1550 and 1350 (nitro: R–NO ₂)	s
S-H	2550 (mercaptans)	w
S=O	1050 (sulfoxides)	s
	1375–1300, 1350–1140	s
	(sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfoamides)	
C-X	1400–1000 (fluoride)	s
	785–540 (chloride)	s
	<667 (bromide, iodide)	s

s, small; m, medium; w, wide.

Figura 2.26 Tipos de enlaces y su número de onda

2.12.2 Técnicas cromatográficas

La cromatografía es un método de separación para la caracterización de mezclas complejas y no complejas cuyo objetivo es separar los distintos componentes.

Se divide en dos fases, una fase estacionaria que puede ser sílice, celulosa o alúmina cuya función es retrasar el paso de los componentes de la muestra y una fase móvil que es el disolvente. La muestra para analizar se coloca sobre la fase estacionaria (de manera directa o

MARCO TEÓRICO

absorbida, dependerá del tipo de cromatografía) y cada uno de ellos avanzan a través de ella con la elución de la fase móvil, los compuestos son separados de acuerdo con la afinidad molecular con la fase estacionaria.

- Cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas (CG-EM):

Es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles. La muestra se coloca sobre la fase estacionaria y son separadas con la fase móvil que en este caso es un gas, los compuestos son fragmentados y analizados en función de su patrón de fragmentación en un espectrómetro de masas acoplado al cromatógrafo de gases, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. En la Figura 2.27 se observa un cromatograma de CG-EM (Sneddon et al., 2007).

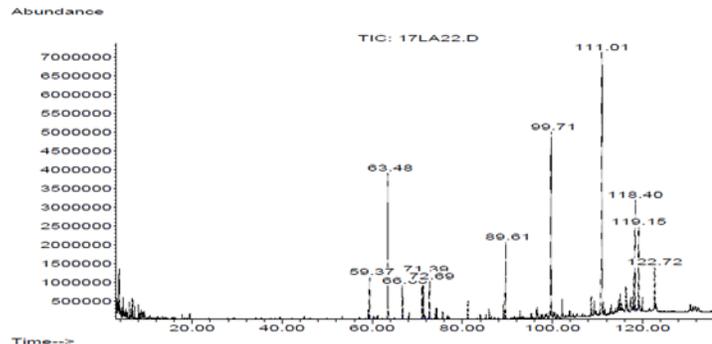


Figura 2.27 Ejemplo de cromatografía de CG-EM

La identificación definitiva, así como la cuantificación de cada sustancia debe hacerse mediante el empleo de una referencia. Por ejemplo, el patrón de fragmentación de la biblioteca NIST (instituto nacional de estándares y tecnología).

- Cromatografía en capa fina (CCF o TLC):

La técnica de separación se basa en la adsorción sólido-líquido. Los compuestos a separar son depositados sobre una placa de aluminio con gel de sílice o alúmina para

MARCO TEÓRICO

posteriormente colocar la placa dentro del solvente o mezcla de solventes avanzando a través de la placa por medio de adsorción arrastrando los compuestos de similar polaridad. Un ejemplo de esta cromatografía se puede ver en la Figura 2.28.

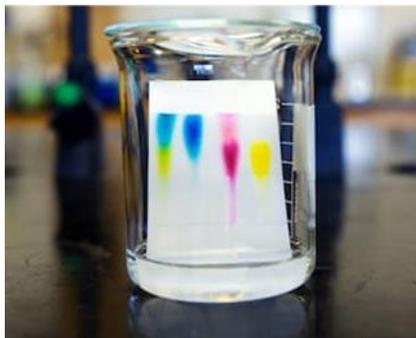


Figura 2.28 Ejemplo de cromatografía en capa fina

Capítulo 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL

La obtención de extractos orgánicos se realiza para separar los metabolitos solubles del orujo celular insoluble (residuo). Estos extractos contienen una mezcla compleja de metabolitos secundarios como pueden ser: alcaloides, fenoles, flavonoides, glucósidos, terpenoides. En algunas ocasiones los extractos necesitan un procesamiento adicional para separar algunos metabolitos de interés, sin embargo, los extractos también son utilizados sin procesamiento alguno para realizar evaluaciones. (Azwanida, 2015).

Existen diferentes métodos de obtención de extractos: maceración, extracción soxhlet, decocción, y extracción asistida por microondas. En esta ocasión solo se describirán los dos primeros métodos.

3.1 Obtención de extractos de sargazo.

Como se muestra en la Figura 3.1 se recolectó Sargazo originario de Cancún, Quintana Roo. Debido al exceso de arena de mar fue necesario retirar la mayor parte de arena con ayuda de abundante agua como se muestra en la Figura 3.2 posteriormente se dejó secar bajo techo a temperatura ambiente durante 4 días como se muestra en la Figura 3.3, una vez seco se tamizó para eliminar la arena restante, solo así se trituro con ayuda de una licuadora, obteniendo 1 kilogramo de peso seco de sargazo.



a)



b)



c)

Figura 3.1 a) Recolección del sargazo, b) Retiro de arena del sargazo, c) Secado del sargazo.

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

Para obtener los extractos de hexano, diclorometano y etanol se utilizó un equipo soxhlet conectado a un recirculador para mantener la temperatura del refrigerante, como se muestra en la Figura 3. La extracción por equipo soxhlet consiste en colocar el material vegetal triturado en una bolsa porosa o “dedal” (un cartucho de papel filtro o celulosa) que a su vez se introduce en la cámara del dedal como se muestra en la Figura 3.2

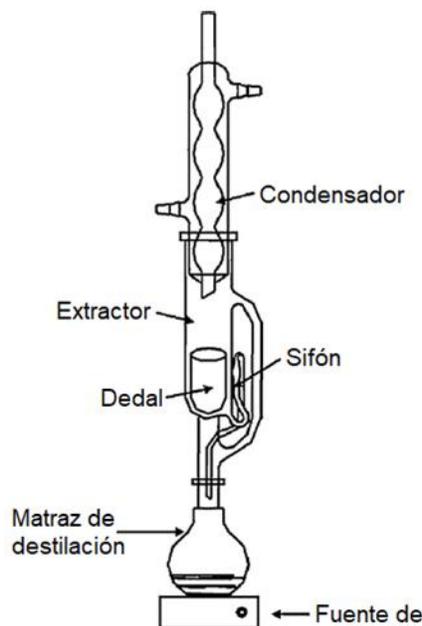


Figura 3.2 Soxhlet

El solvente colocado en el matraz se vaporiza y se condensa en la cámara del dedal llenándolo por medio de goteo, una vez lleno el contenido llega al brazo del sifón haciendo que el solvente se vierta en el matraz para de nuevo empezar con el proceso.

Para el extracto acuoso se utilizó maceración sucesiva a temperatura ambiente. por triplicado dejando macerar por 72 horas.

La maceración consiste en sumergir el material vegetal triturado en un solvente, en este caso etanol, dejándose reposar a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio tapado con un periodo mínimo de 3 días. Esto se hace con el propósito de ablandar y romper la pared celular

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

de la planta para poder liberar los fitoquímicos solubles. Después del periodo de macerado se filtra para obtener el extracto (Azwanida, 2015) .

La recuperación de los solventes de igual manera se hizo con el equipo soxhlet pero para el extracto acuoso se utilizó un evaporador rotatorio, que se muestra en la Figura 3.5, con presión reducida para disminuir el volumen de la solución acuosa. Una vez secos los extractos se pesaron con la ayuda de una balanza analítica, como se muestra en la Figura 3.6, para obtener su peso seco y poder hacer las disoluciones para su evaluación electroquímica.



a)



b)



c)

Figura 3.3 a) Extracción, b) Evaporador rotatorio, c) Pesado de extractos.

3.1.1 Preparación de volumen total del medio electrolítico

Para preparar HCl 0.5 M como medio electrolítico se calculó mediante la fórmula de molaridad mostrada en la ecuación 3.1.

$$M = \frac{n}{V} \quad [3.1]$$

A continuación, se muestra el cálculo realizado para la preparación de un litro del medio electrolítico:

HCl = 36.458 g/mol

Densidad: 1.12 g/cm³

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

Con el despeje de la ecuación 3.1 se obtiene la ecuación 3.2:

$$n = M * V \quad [3.2]$$

$$n = 0.5M * 1L = 0.5M$$

$$m = nM$$

$$m = (0.5\text{Moles}) \left(\frac{36.458\text{g}}{\text{Moles}} \right) = 18.229\text{g}$$

$$18.229\text{g} \left(\frac{1\text{cm}^3}{1.12\text{g}} \right) = 16.28 \text{ cm}^3$$

$$16.2758 \text{ cm}^3 \left(\frac{0.001\text{L}}{1\text{g}} \right) \left(\frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} \right) = 16.28\text{ml}$$

$$1000\text{ml} - 16.28\text{ml de HCl} = 983.72 \text{ agua destilada}$$

Una vez preparado el medio electrolítico se dejó en agitación con un agitador magnético durante 1h. El medio electrolítico contaba con un pH de 0.3 (-log (0.5))

Para la preparación del volumen total de reserva de los extractos se utilizó una concentración de 1000 ppm para los 4 extractos Para preparar soluciones en partes por millón (ppm) se utilizó la ecuación 3.3.

$$\text{ppm} = \frac{\text{Masa de soluto (mg)}}{\text{Volumen de solución (L)}} \quad [3.3]$$

Así que para una concentración de 1000 ppm y un volumen de 250 ml se utilizó la ecuación 3.4:

$$\text{Masa de soluto} = (\text{ppm})(\text{volumen de solución}) \quad [3.4]$$

$$\text{Masa de soluto} = (1000 \text{ ppm})(0.250\text{L}) = 0.25\text{g}$$

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

Para todas las pruebas electroquímicas se utilizó una celda con un volumen de 50ml, y concentraciones de 25, 50 y 100 ppm. Entonces se utilizó la ecuación 3.5 para el cálculo de cada concentración.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad [3.5]$$

Entonces:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{(50 \text{ ppm})(0.050 \text{ L})}{1000 \text{ ppm}} = 2.25 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$2.25 \times 10^{-3} \text{ L} \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 2.25 \text{ ml}$$

Para la concentración de 25 ppm se utilizaron 1.25 ml del volumen total de reserva de 1000ppm, para la concentración de 50 ppm se utilizaron 2.5 ml del volumen de 1000 ppm y por último para la concentración de 100 ppm se utilizaron 5ml del volumen de 1000 ppm.

3.2 Evolución electroquímica de la inhibición de la corrosión de los extractos.

A continuación, se describe la preparación de las probetas, equipos y el análisis de los extractos.

3.2.1 Generación de probetas.

Se cortaron 5 varillas de 1cm altura y un área expuesta de 0.7125cm², cuya composición química es de Fe: 95.94% y C:2.93%. Los trozos se sumergieron durante 2 h. en una solución ácido acético glacial: agua destilada (20:80), se enjuagaron con agua destilada y fueron limpiadas con un cepillo de fierro hasta eliminar todo producto de corrosión sobre la superficie del metal. Los pedazos de acero se soldaron a un alambre de cobre de calibre 8 y 15 cm de largo, con una soldadura de estaño-plomo junto con pasta para soldar. Se encapsularon utilizando tubos PVC ½" de diámetro y 3 cm de alto, sujetos a una base de plástico con ayuda de cinta gris para ductos. Una vez centradas las muestras en el interior de sus respectivos tubos se rellenaron con resina epóxica cristal (en relación 1:1 resina: catalizador), dejándose secar durante 24 h En la Figura

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

3.7 se muestran las probetas ya desmontadas, las cuales posteriormente fueron lijadas en la zona expuesta con papel esmeril grado 120, 240, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500, 2000; y por último con ayuda de un paño y alúmina se les dio acabado espejo



Figura 3.4 Probetas lijadas a espejo

3.2.2 Técnicas electroquímicas.

Diferentes concentraciones del extracto fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas, para ello se empleó una celda electroquímica convencional, como se muestra en la Figura 3.5 que consiste en:

- 2 electrodos de trabajo (acero al carbón 1018)
- Electrodo de referencia (calomel)
- Electrodo auxiliar (grafito)
- Un medio electrolítico (HCl 0.5M)

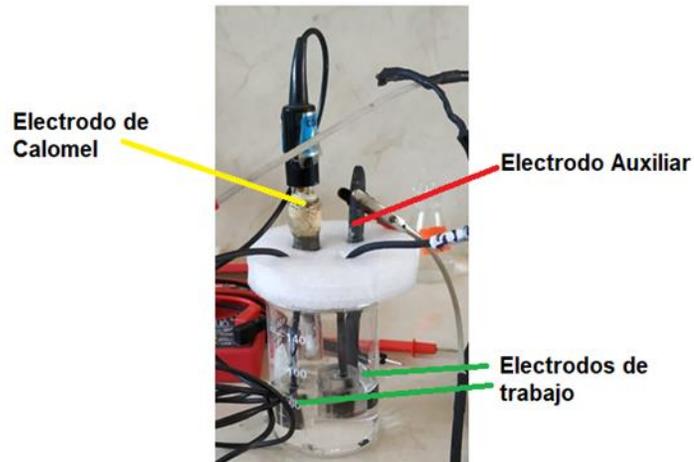


Figura 3.5 Celda electroquímica

Como se muestra en la Figura 3.6 la celda se conectó a un potenciostato Gill AC (ACM Instruments), software Sequencer, todas las pruebas electroquímicas se realizaron mediante este equipo. Las pruebas electroquímicas se realizaron para los 4 extractos y un blanco



Figura 3.6 Potenciostato Gill AC

- Curvas de polarización potenciodinámica (CPP).

Se programó a una velocidad de barrido de 50mV/min, en un rango de -50 mV a 50 mV, con respecto al potencial de corrosión.

- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

DESARROLLO TEORICO / EXPERIMENTAL

Los datos para los diagramas de Nyquist y de Bode de impedancia y ángulo de fase se obtuvieron empleando un rango de frecuencias de 0.01 a 10000 Hz, con una señal sinusoidal de 20 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}).

- Ruido de corriente electroquímica.

La prueba constó de un total de 1024 puntos por segundo para poder observar la fluctuación en la corriente y el potencial a través del tiempo.

Cabe resaltar que para la interpretación de los datos obtenidos del equipo y graficar, se utilizó el programa de Origin Pro-8.

- Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Se prepararon 3 probetas: el blanco, una resultante de la prueba de 24h del extracto de hexano a 50 ppm y la última resultante de la prueba de 24 h del extracto de diclorometano a 100 ppm.

El blanco únicamente fue pulido a grado espejo, monitoreando constantemente con ayuda de un microscopio óptico que no tuviera rayaduras o caras en la superficie a analizar, para posteriormente revelar la microestructura con Nital 2 el cual se preparó con una relación 02:98 de ácido nítrico: etanol. El proceso de rebelado constó en colocar una gota de Nital 2 sobre la superficie a analizar del blanco dejándolo por un par de segundos para posteriormente enjuagar con abundante etanol y secando con una secadora a baja temperatura. De igual forma verificando el revelado de la microestructura con un microscopio óptico.

Ambas probetas resultantes de las pruebas de 24h no requirieron preparación previa.

Cabe resaltar que las tres probetas fueron quebradas con ayuda de un tornillo de banco para retirar la resina y el cable de cobre, y rebajadas (de la cara contraria a analizar) hasta tener una altura aproximada de 5 mm.

3.2.3 Análisis de los extractos.

En un vial adecuado para el equipo, se disolvió 0.003 g de cada extracto en 0.5 ml de diclorometano. El análisis se realizó en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), el sistema CG-EM consistió en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 y un detector selectivo Agilent 5970 en el modo de ionización electrónica a 70 eV con una columna HP-5ms (25 m x 0.2 mm, Hewlett Packard). Los resultados obtenidos concuerdan con un índice de concordancia en el patrón de fragmentación mínimo del 80% con respecto a la biblioteca NIST (instituto nacional de estándares y tecnología). También se utilizó cromatografía en capa fina, pacas de gel sílice 60 F254, Merck para el monitoreo de la extracción

, así como visualizar el contenido metabólico de los extractos con el revelador de sulfato cérico amoniacal $[(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ al 1% en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N seguido de calentamiento.

- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Para el análisis de FTIR se prepararon 0.05 g de cada extracto en un vial ámbar de 5 ml. Los datos obtenidos se graficaron con el programa de Origin Pro-8.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Identificación del sargazo.

Se encontraron tres de las morfo-especies que han sido reportados en general, mostrados en la Figura 4.1:

- a) *Sargassum natans* I. Se encontró más abundante.
- b) *Sargassum fluitans* III: abundancia moderada.
- c) *Sargassum natans* VIII: escaso.



a)

b)

c)

Figura 4.1 a) *Sargassum natans* I, b) *Sargassum fluitans* III y c) *Sargassum natans* VIII.

Los estudios de inhibición del sargazo se realizaron cuatro extractos de diferente polaridad: Hexano, Diclorometano (CH_2Cl_2), etanol (EOH) y etanol-agua (acuoso) a diferentes concentraciones (25, 50 y 100 ppm) con la finalidad de encontrar su concentración óptima contra la corrosión de acero al carbón en HCl 0.5 M. Las evaluaciones del efecto inhibitorio se llevaron a cabo mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización potenciodinámica (PDP). Realizando por duplicado cada prueba.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2 Identificación del acero al carbón

Para la identificación del acero al carbón se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM), el acero se pulió a grado espejo y se colocó Nital 2 para poder revelar la microestructura mostrada en la Figura 4.2 tomada con la ayuda de un microscopio óptico, se puede observar algunos los límites de grano, así como colores diferentes que podría indicar la presencia de perlita (granos rosas) y ferrita (zonas claras entre los granos).

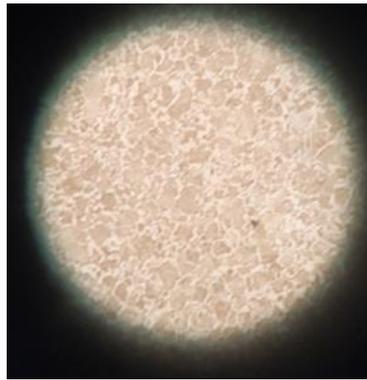


Figura 4.2 Revelación de la microestructura del acero

Con el SEM se pudo observar la microestructura de la superficie de una manera más detallada con un aumento de 1.00K X.

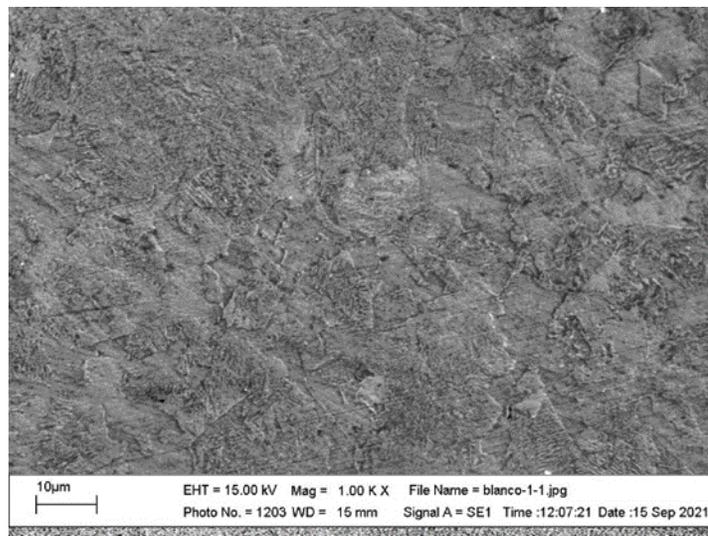
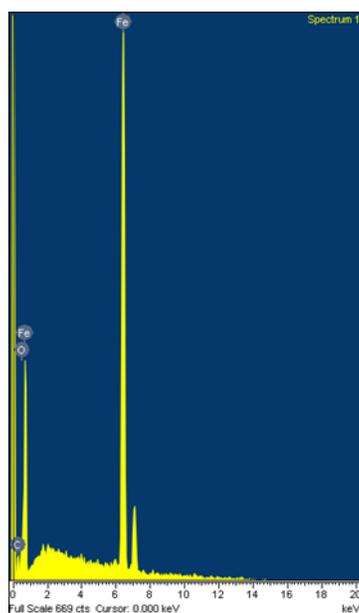


Figura 4.3 Micrografía del acero al carbón a 1.00 KX aumentos

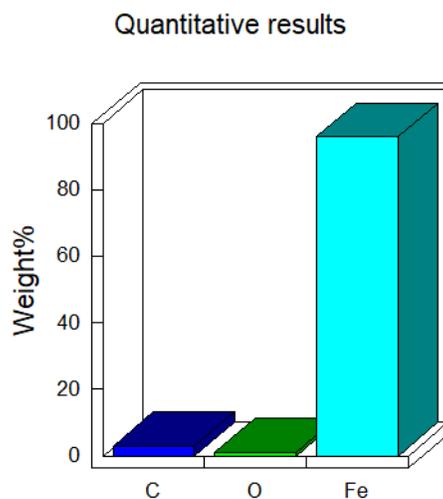
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se puede observar en la Figura 4.3 con más detalle la presencia de perlita (zonas con relieve y textura) y ferrita (zonas más claras y sin relieve).

El análisis elemental de superficies en SEM se realiza mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), que mide la distribución de energía e intensidad de las señales de rayos X generadas por el haz de electrones que golpea la superficie de la muestra. El análisis elemental detectó tres tipos de elementos: hierro, carbono y oxígeno, en la Figura 4.4 el espectro muestra el contenido de estos tres elementos, donde el hierro tiene un porcentaje en peso de 95.94%, seguido del carbono con 2.93% y por último el oxígeno con 1.13%.



a)



b)

Figura 4.4 a) Espectro EDS del acero al carbón y b) resultados cuantitativos del acero al carbón.

A continuación, se describen las pruebas electroquímicas para cada extracto utilizando el acero identificado como electrodo de trabajo. Se encuentran ordenados de menor a mayor efecto inhibitorio.

4.3 Pruebas electroquímicas para el extracto acuoso.

Abajo se describen cada técnica utilizada para evaluación del extracto acuoso.

4.4 Resistencia a la polarización para el extracto acuoso.

En la figura 4.5 se muestran las curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En ausencia del inhibidor se observa un comportamiento activo del acero, el cual es mitigado con la presencia del inhibidor generando un aumento en los valores de potencial hacia comportamientos más nobles, con un desplazamiento de las curvas hacia densidades de corrientes más bajas. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican una disminución en la velocidad de corrosión del acero al carbón limitando la interacción de los iones agresivos para interactuar con la superficie metálica lo cual podría indicar la presencia de una película protectora formada a partir del inhibidor.

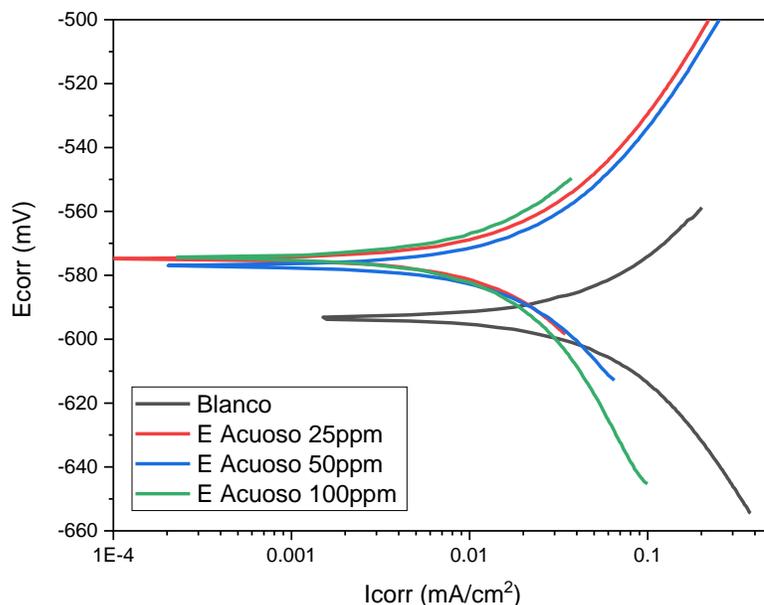


Figura 4.5 Curvas de resistencia a la polarización del extracto acuoso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros obtenidos de las curvas de polarización electroquímica. Para el cálculo de la eficiencia de inhibición (EI) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) se utilizaron las siguientes ecuaciones (Singh et al., 2016b)

Eficiencia de inhibición:

$$EI = \frac{I_{corr_0} - I_{corr_{inh}}}{I_{corr_0}} \times 100 \quad [4.1]$$

Velocidad de corrosión a partir de la densidad de corriente de corrosión y por la ley de Faraday:

$$V_{corr} = k \frac{P_{eq}}{\rho} I_{corr} \quad [4.2]$$

Donde la V_{corr} es expresada en (mm/año), $k = 3.225 \times 10^{-3}$ es el factor de conversión, peso equivalente (P_{eq}) del material, densidad del material (ρ), y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) (Ugaz et al., 1991). Remplazando los valores para el estudio de la inhibición de la corrosión del acero al carbón la ecuación resultante es la siguiente:

$$V_{corr} = 0.011 * I_{corr} \quad [4.3]$$

De acuerdo con los valores calculados en la tabla 4.1, el blanco presenta la mayor densidad de corriente, así como el valor más activo e E_{corr} . Con la adición del inhibidor y como consecuencia de la formación de una película protectora, disminuyen los sitios activos en la superficie del metal y se observó un aumento en los valores más nobles de potencial de corrosión y disminución de las densidades de corriente en presencia del inhibidor. La mayor eficiencia y la menor velocidad de corrosión se obtuvieron con una concentración de 100 ppm, siendo ésta la concentración más alta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 *E_{corr}, I_{corr} y eficiencias del E. Acuoso.*

Concentración	E _{corr} (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	V _{corr} (mm/año)
Blanco	-593.33	0.053	-	5.83E-04
25 ppm	-574.92	0.022	58	2.42E-04
50 ppm	-576.92	0.024	55	2.64E-04
100 ppm	-574.24	0.014	74	1.54E-04

4.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto acuoso.

En la Figura 4.6 se muestran las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En la Figura 4.6a el blanco muestra la formación de un semicírculo deprimido, el cual representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución. La depresión del semicírculo se debe a las heterogeneidades de la superficie metálica debido al proceso de corrosión. Las gráficas correspondientes a la presencia del inhibidor a diferentes concentraciones muestran dos semicírculos deprimidos en altas y medias frecuencias, un tercer semicírculo incompleto para bajas frecuencias. El primer semicírculo corresponde a la transferencia de carga y el segundo a la adsorción y formación de una película sobre la superficie metálica. La mayor impedancia se presenta a 100 ppm, de manera similar a las curvas de polarización presentadas anteriormente en la Tabla 4.1. Los tres semicírculos de las concentraciones del extracto son significativamente mayores del semicírculo del blanco (Figura 4.6a). La concentración con más efecto inhibitorio es la de 100 ppm, con una eficiencia del 74% (Tabla 4.1).

En la Figura 4.6b se presenta el módulo de impedancia y el ángulo de fase para las diferentes concentraciones del inhibidor y el blanco. El módulo de impedancia presenta para el

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

blanco un comportamiento típico de transferencia de carga donde se observa una sola pendiente con un valor de impedancia total en bajas frecuencias de alrededor de 200 ohms/cm². Los módulos de impedancia para las muestras con diferentes concentraciones del inhibidor presentan curvas con dos pendientes asociadas a la resistencia a la transferencia de carga y a la película del inhibidor adsorbida con valores máximos de alrededor de 800 ohm/cm².

La gráfica de ángulo de fase para el blanco presenta un solo pico máximo de un valor alrededor a 52°. Los picos máximos observados para las diferentes concentraciones del inhibidor presentan un ensanchamiento asociado a la resistencia a la transferencia de carga y otro a la formación y adsorción de la película del inhibidor sobre la superficie metálica, cuyas constantes de tiempo (RC) corresponden a la velocidad de disolución metálica y al transporte de masa. La disminución en la magnitud de los picos y el corrimiento de los mismos, están relacionados al cambio en la concentración del inhibidor, las capacitancias y la cinética de corrosión (Onyeachu et al., 2019).

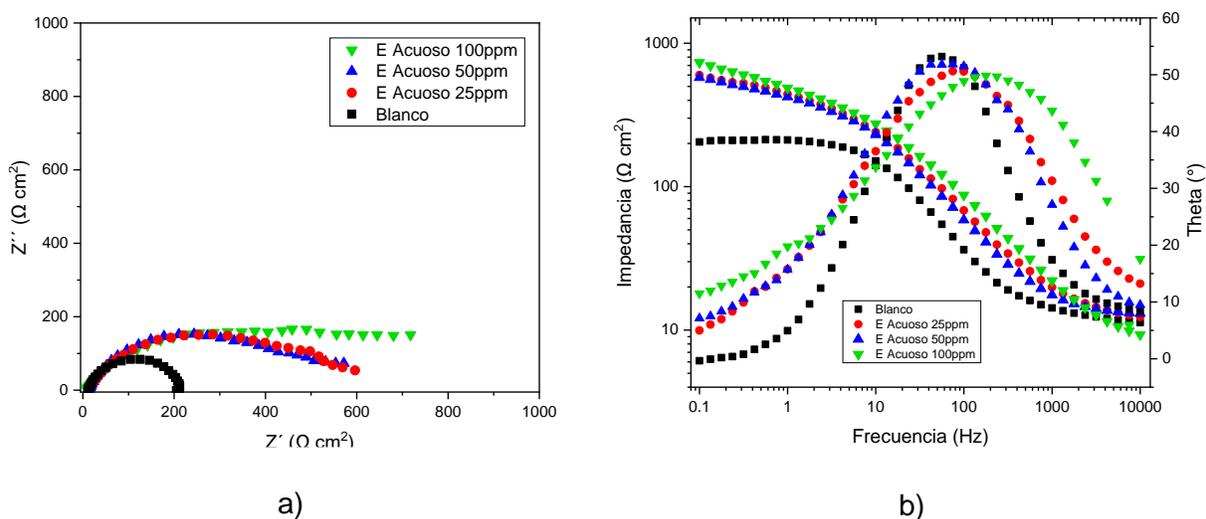


Figura 4.6 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto acuoso: a) Nyquist y b) Bode

4.4.2 Ruido electroquímico para el extracto acuoso.

La Figura 4.7a muestra el ruido en corriente y potencial para el blanco. En el ruido en potencial se observan oscilaciones de baja amplitud y alta frecuencia (ruido blanco) continuo. En el gráfico de corriente se observan oscilaciones entre valores de $1E-3$ a $1E-7$ mA/cm², orientados en ambos sentidos, lo que podría indicar un proceso de corrosión mixta (uniforme y en localizada) sobre la superficie del acero al carbón típico en este medio (Mansfeld et al., 2001; J. C. Uruchurtu & Dawson, 1987)

Como ejemplo la Figura 4.7b muestra los diagramas de ruido electroquímico para la concentración de 100 ppm. Mientras que en los valores de potencial no se observa un cambio significativo, en corriente existe una reducción de los valores alcanzados por los transitorios, los cuales aumenta en número y magnitud al final de la prueba. En el gráfico de corriente se observan las oscilaciones pequeñas entre valores de $1E-3$ a $1E-7$ mA/cm² se observan transitorios grandes y separados entre sí, orientados hacia valores más positivos. Lo cual puede indicar la presencia de corrosión localizada. En el caso de la gráfica de corriente del inhibidor disminuyó la densidad de corrosión en orden de magnitud de $1E-4$ mA/cm² del blanco a $1E-5$ mA/cm²

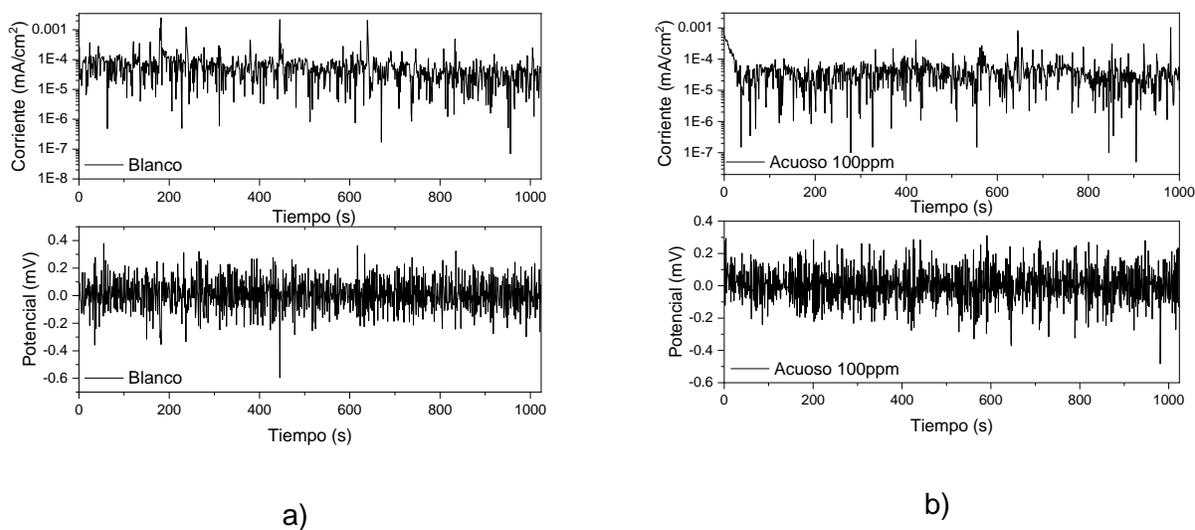


Figura 4.7 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto acuoso.

4.4.3 FTIR para el extracto acuoso.

Dentro de la composición del sargazo se han encontrado grupos funcionales específicos como grupos hidroxilo, aminas y amidas. En la Figura 4.8 se muestra una espectroscopia de FTIR de *Sargassum* spp, donde se pueden observar algunos grupos funcionales en una muestra del alga (Mohamed et al., 2017; Oliveira et al., 2014).

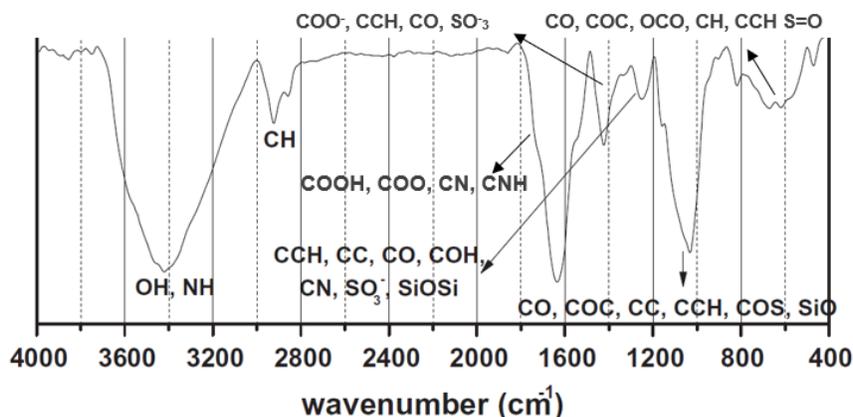


Figura 4.8 Espectro FTIR de Sargazo (Oliveira et al., 2014).

Con respecto a lo anterior en la Figura 4.9, correspondiente al espectro del extracto acuoso se puede observar que la región entre $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (w) corresponde a grupos hidroxilo en varios compuestos y enlaces N-H presentes en aminas y amidas, esta banda es ancha debido al alto número y a la gran densidad de enlaces hidrógeno. De igual forma se pueden observar hidrocarburos (C-H) entre 2930 y 2860 cm^{-1} . En región 1636 cm^{-1} (m-s) se muestra una señal correspondiente a carboxilos, posibles carbonilos, y grupos aminos. En 1159 cm^{-1} (s) una señal larga y angosta corresponde a grupo carbonilo y carboxilos presentes en polisacáridos y proteínas (Oliveira et al., 2014). Una tabla que se usó de referencia para este y los posteriores análisis de FTIR se encuentran en la sección de anexos como Anexo 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

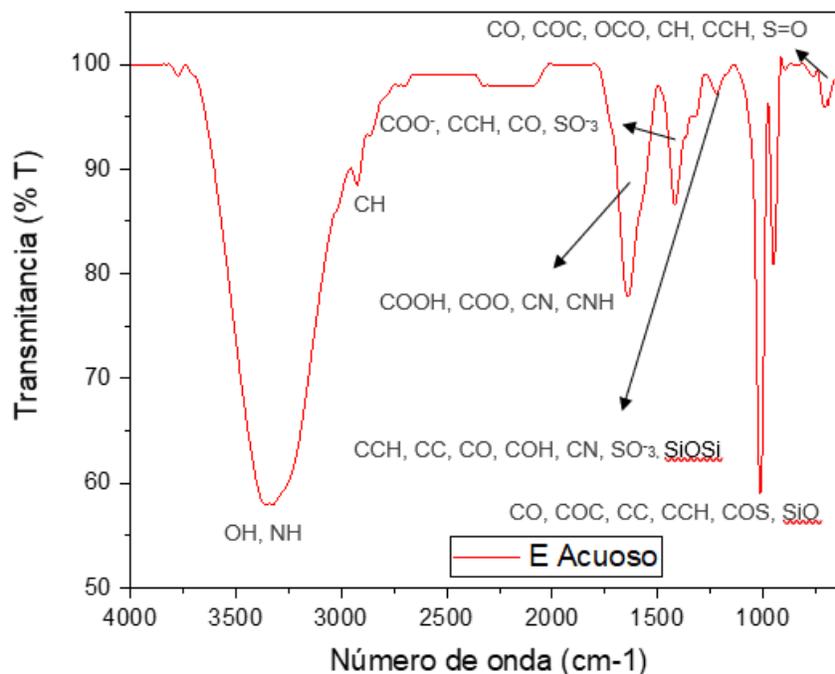


Figura 4.9 Espectro de FTIR para el extracto acuoso.

4.5 Pruebas electroquímicas para el extracto EOH.

A continuación, se analizan las pruebas para el extracto etanólico.

4.5.1 Resistencia a la polarización para el extracto EOH.

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de resistencia de polarización lineal obtenidas en HCl 0.5 M para el acero al carbón y las diferentes concentraciones del extracto de etanol. En ausencia del inhibidor se observa un comportamiento activo del acero, el cual es mitigado con la presencia del inhibidor generando un desplazamiento de las curvas hacia densidades de corrientes más bajas y potenciales de corrosión más nobles. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican un potencial más noble para 25 ppm, y una mayor disminución en la velocidad de corrosión del acero para 50 ppm, provocado una menor interacción de los iones agresivos con la superficie del metal, lo cual podría indicar la presencia de una película protectora formada a partir del inhibidor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

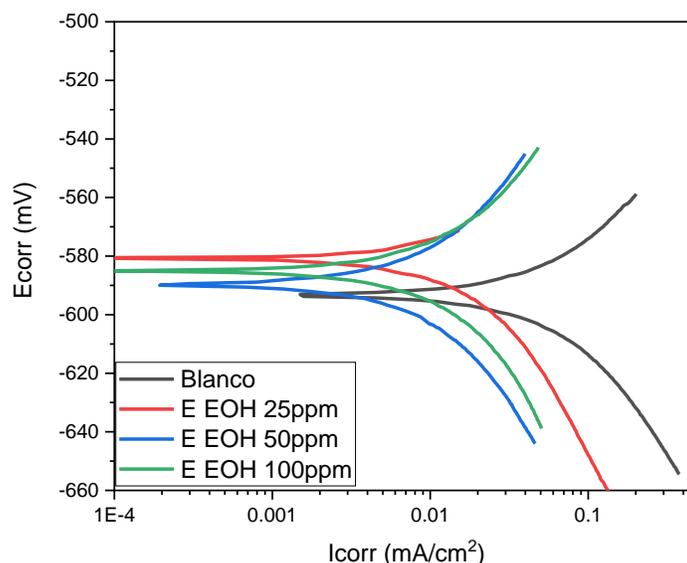


Figura 4.10 Curvas de resistencia a la polarización del extracto etanol.

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros obtenidos de las curvas de resistencia a la polarización lineal electroquímica. De acuerdo con los valores calculados se observó un cambio significativo en la E_{corr} e I_{corr} debido a la disminución de los sitios activos en la superficie del metal como consecuencia de la formación de una película protectora. De igual manera el blanco presenta la mayor densidad de corriente, la cual disminuye con la adición del inhibidor, en este caso la concentración de 25 ppm presenta un E_{corr} más noble. La concentración de 50 ppm presenta el valor menor de I_{corr} y mayor porcentaje de eficiencia con una velocidad de corrosión más baja.

Tabla 4.2 E_{corr} , I_{corr} y eficiencia del extracto EOH

Concentración	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	-593.33	0.053	-	5.83E-04
25 ppm	-580.606	0.020	62	2.20E-04
50 ppm	-589.85	0.011	79	1.21E-04

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

100 ppm	-585.122	0.012	77	1.32E-04
---------	----------	-------	----	----------

4.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto EOH

En la Figura 4.11 se muestran las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En el diagrama de Nyquist Figura 4.11a, el blanco muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución. Los diagramas de Nyquist para las diferentes concentraciones de inhibidor presentan dos semicírculos deprimidos asociados a una película protectora y al cambio en la transferencia de carga que aumentan de diámetro a medida que aumenta la concentración, alcanzando el valor máximo a 100 ppm.

La Figura 4.11b, presenta la gráfica de Bode y de ángulo de fase que sugiere la presencia de dos constantes de tiempo asociados a los dos semicírculos que están en la gráfica de Nyquist a impedancia para las diferentes concentraciones del inhibidor de igual manera las constantes de tiempo se desplazan a la derecha aumentando los valores de capacitancia asociados a la eficiencia del inhibidor. El módulo de impedancia mayor es el de 100 ppm seguido de 50 y 25 ppm. El ángulo de fase máximo crece a medianas frecuencias a un valor cercano de 55° para 25 ppm y ligeramente arriba de este, con un valor aproximado de 58° para 50 ppm. Así mismo la concentración de 100 ppm muestra una disminución en el ángulo de fase a un valor de 50°. A bajas frecuencias se presentan los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del acero en presencia del inhibidor que forma una película protectora.

En la superficie metálica se generan zonas activas al desprenderse el inhibidor, o en todo caso se presenta porosidad en donde el medio electrolítico es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica. Esto se ve reflejado en el diagrama de Bode y de ángulo de fase en donde el ángulo a bajas frecuencias tiene valores positivos (Onyeachu et al., 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

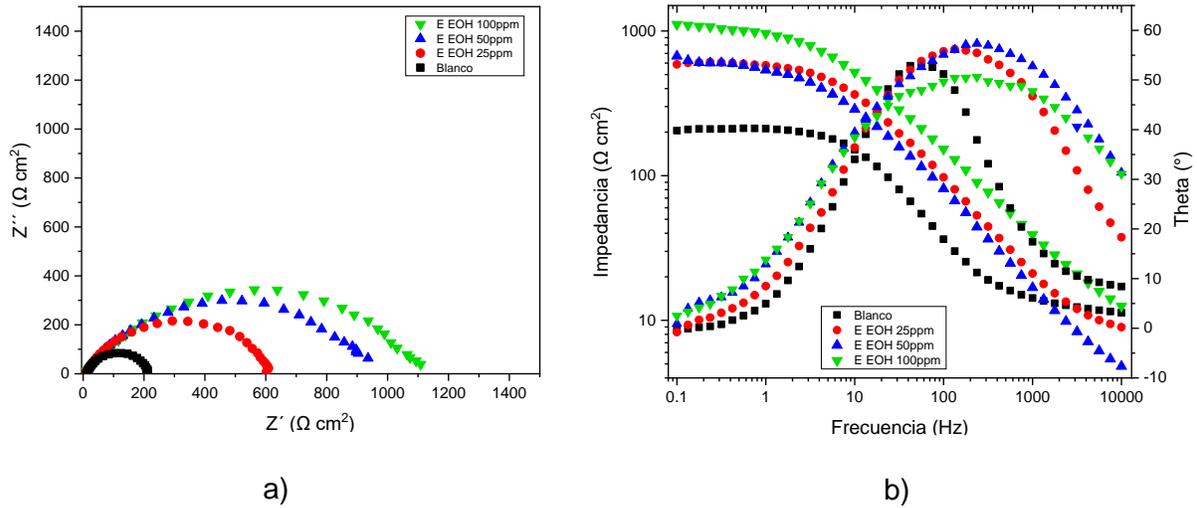


Figura 4.11 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto de etanol: a) Nyquist y b) Bode

4.5.3 Ruido electroquímico para el extracto EOH

La Figura 4.12a, muestra el ruido en corriente y potencial para el blanco, se observan oscilaciones de baja amplitud y alta frecuencia (ruido blanco) continuo, En el gráfico de corriente se observan oscilaciones entre valores de $1\text{E-}3$ a $1\text{E-}7$ mA/cm^2 , orientados hacia ambos sentidos, lo que podría indicar un proceso de corrosión mixta sobre la superficie del acero al carbón típico en este medio (Mansfeld et al., 2001; J. C. Uruchurtu & Dawson, 1987).

como ejemplo en la Figura 4.12b se muestra del ruido en corriente y potencial para 100 ppm del extracto de EOH. En el gráfico de corriente para el inhibidor se observan, a los pocos segundos de iniciar la prueba se pueden observar oscilaciones entre $1\text{E-}7$ y $1\text{E-}4$, en la parte central (entre 400 s aproximadamente) se nota un incremento en la amplitud así como una disminución en la corriente a $1\text{E-}5$ recobrando sus valores anteriores a los 600 s aproximadamente pero antes de los 800 s se nota amplitud grande y corta para de nuevo regresar con respecto al inicio, en cuanto al gráfico (o serie de tiempo) de potencial, se muestra una mayor amplitud en las oscilaciones y con transitorios un poco más definidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

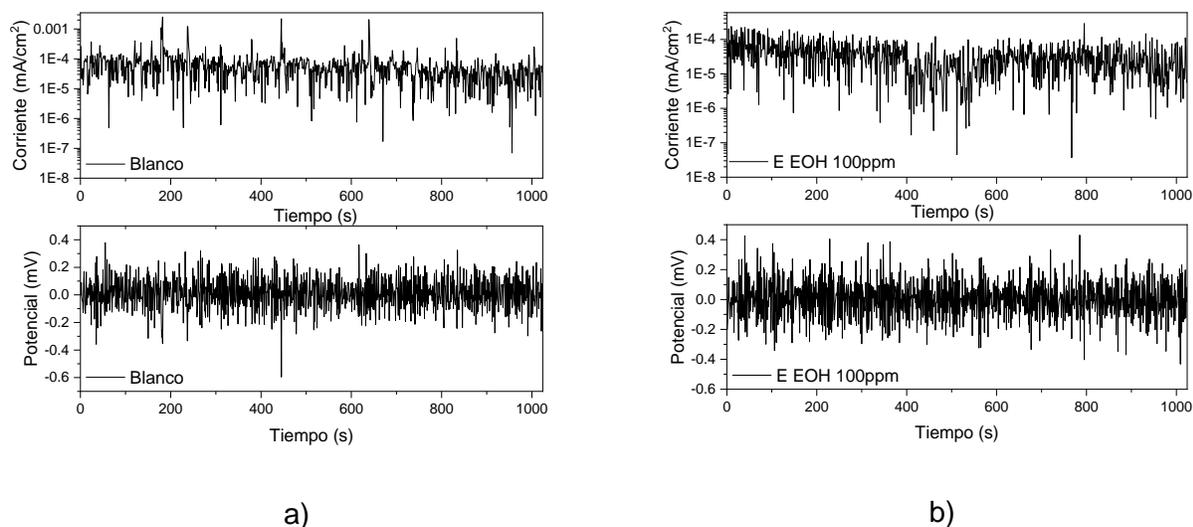


Figura 4.12 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto de etanol.

4.5.4 FTIR para el extracto de EOH.

En la Figura 2.14, correspondiente al espectro del extracto etanólico se pueden observar menos bandas de alargamiento de enlaces O-H que entre la región de $3700 - 3000\text{cm}^{-1}$ (w) que usualmente se les atribuye a los grupos hidroxilo presentes en diferentes compuestos y de igual manera en la misma región también disminuyen las señales de enlaces N-H presentes en aminos y amidas, la señal es ancha pero pequeña debido a que hay menos densidad de enlaces hidrogeno, en comparación con el extracto anterior. Se pueden observar dos bandas delgadas correspondientes al alargamiento de enlaces C-H de hidrocarburos entre 2930 y 2860 cm^{-1} . En región 1636 cm^{-1} (m-s) se muestra una señal correspondiente a carboxilos, posibles carbonilos, y grupos aminos. En 1159cm^{-1} (s) una señal angosta que corresponde a grupo carbonilo y carboxilos presentes en polisacáridos y proteínas (Mohamed et al., 2017; Oliveira et al., 2014).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

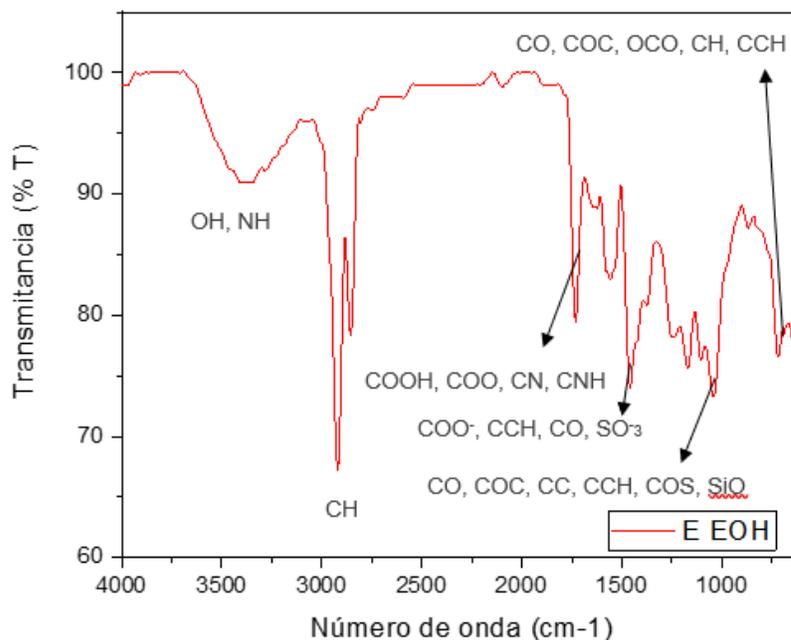


Figura 4.13 Espectro de FTIR para el extracto EOH.

4.6 Pruebas electroquímicas para el extracto Hexano.

A continuación, se describen las pruebas del extracto hexánico.

4.6.1 Resistencia a la polarización para el extracto Hexano

En la Figura 4.14 se muestran las curvas de resistencia a la polarización lineal obtenidas en HCl 0.5 M para el acero al carbón y las diferentes concentraciones del extracto de hexano. En ausencia del inhibidor se observa un comportamiento activo del acero, el cual es mitigado con la presencia del inhibidor generando un desplazamiento de las curvas hacia densidades de corrientes más bajas y potenciales de corrosión más nobles. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican un potencial más noble para 50 ppm y una mayor disminución en la I_{corr} del acero para 100 ppm provocando una menor interacción de los iones agresivos del medio electrolítico con la superficie metálica lo cual podría indicar la presencia de una película protectora formada a partir del inhibidor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

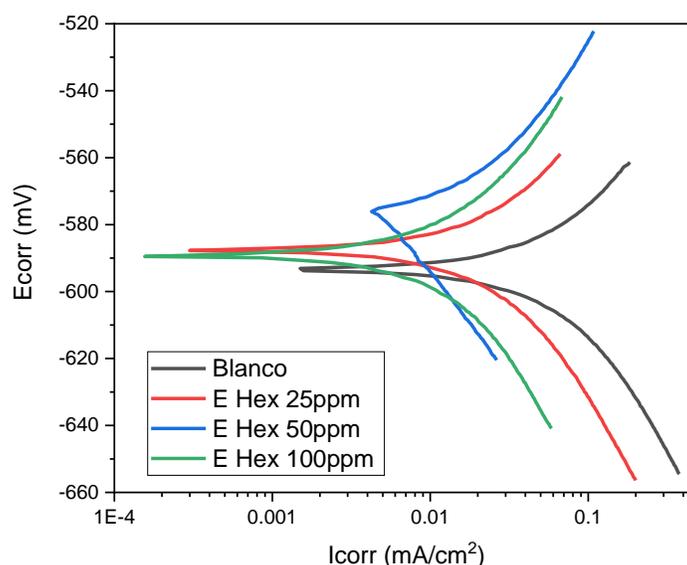


Figura 4.14 Curvas de resistencia a la polarización del extracto hexánico.

En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros obtenidos de la resistencia a la polarización lineal electroquímica. De acuerdo con los valores calculados se observaron cambios en la E_{corr} e I_{corr} debido a la disminución de los sitios activos en la superficie del metal como consecuencia de la formación de una posible película protectora. De igual manera el blanco presenta la mayor densidad de corriente, la cual disminuye con la adición del inhibidor excepto para la concentración de 100 ppm donde su valor disminuye y presenta un E_{corr} más noble. La concentración de 50 ppm presenta el valor menos activo de E_{corr} , un mayor porcentaje de eficiencia y la velocidad de corrosión menor se obtuvo con la concentración de 50 ppm

Tabla 4.3 E_{corr} , I_{corr} y eficiencia del extracto de hexano

Concentración	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	-593.33	0.053	-	5.83E-04
25 ppm	-587.79	0.025	53	2.75E-04
50 ppm	-575.908	0.05	90	5.50E-05

100 ppm	-589.42	0.014	74	1.54E-04
---------	---------	-------	----	----------

4.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto de Hexano.

En la Figura 4.15 se muestran las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En el diagrama de Nyquist Figura 4.15a el blanco muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución. Los diagramas de Nyquist para las diferentes concentraciones de inhibidor hexánico presentan por lo menos semicírculos deprimidos en altas y medias frecuencias, un tercer semicírculo incompleto para bajas frecuencias. El primer semicírculo corresponde a la transferencia de carga y el segundo a la adsorción y formación de una película sobre la superficie metálica.

Figura 4.15b presenta la gráfica de Bode y de ángulo de fase que sugiere la presencia de dos constantes de tiempo capacitivos para las diferentes concentraciones del inhibidor. El módulo de impedancia mayor es para las concentraciones de 100 ppm y 50 ppm seguido de 25 ppm. El ángulo de fase máximo aparente crece a medianas frecuencias a un valor cercano de 58° para 25 ppm y ligeramente abajo de este, con un valor aproximado de 56° para 50 ppm. Así mismo la concentración de 100 ppm muestra una disminución en el ángulo de fase a un valor de 55° . La gráfica de ángulo de fase presentan ensanchamiento en sus valores máximos corroborando los dos semicírculos observados en el diagrama de Nyquist. A bajas frecuencias se presentan los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del acero en presencia del inhibidor que forma una película protectora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la superficie del metal se generan zonas activas al desprenderse el inhibidor, o en todo caso se presenta porosidad en donde el medio electrolítico es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica. Esto se ve reflejado en el diagrama de Bode y ángulo de fase en donde el ángulo de fase presenta valores positivos(Onyeachu et al., 2019; Stern & Geary, 1950)

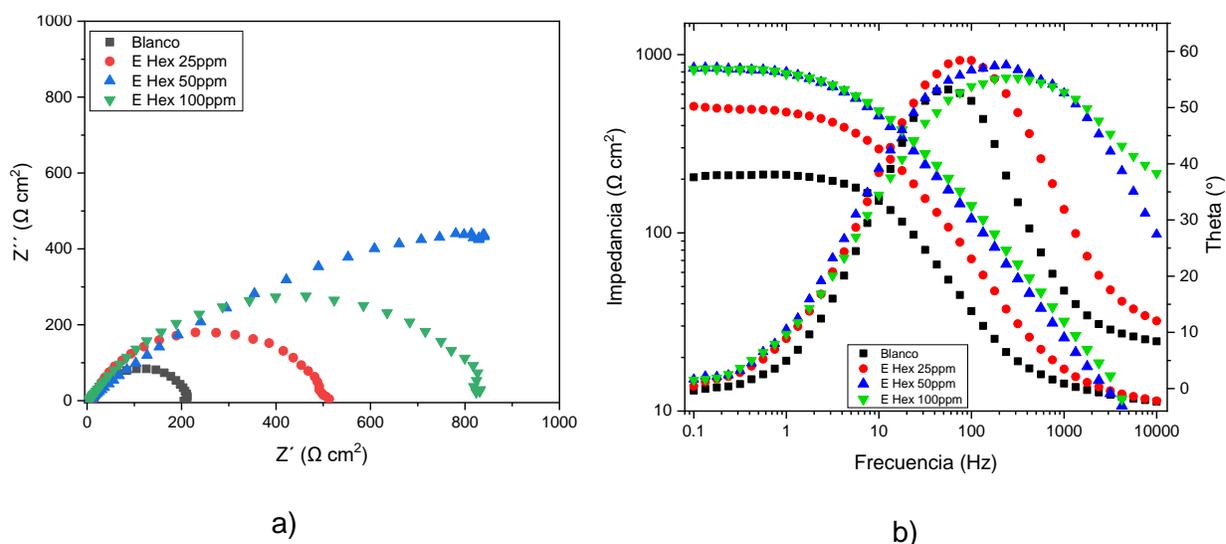


Figura 4.15 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto hexánico: a) Nyquist y b) Bode

4.6.3 Ruido electroquímico para el extracto Hexano.

La Figura 4.16a, muestra el ruido en corriente y potencial para el blanco, en donde en el ruido en potencial se observan oscilaciones de baja amplitud y alta frecuencia (ruido blanco) constante. En el gráfico de corriente se observan oscilaciones entre valores de $1\text{E}-3$ a $1\text{E}-7$ mA/cm², orientados hacia ambos sentidos, lo que podría indicar un proceso de corrosión uniforme sobre la superficie del acero al carbón típico en este medio electrolítico (Mansfeld et al., 2001; J. C. Uruchurtu & Dawson, 1987) e.

En la Figura 4.16b muestra como ejemplo los diagramas de ruido electroquímico para la concentración de 50 ppm del extracto hexánico. Mientras que en los valores de potencial no se observa un cambio significativo, en corriente si existe En el gráfico de corriente se observan las oscilaciones acompañadas de transitorios donde la media disminuye cuatro órdenes de magnitud

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en presencia del inhibidor a 50 ppm, observándose oscilaciones y transitorios de mayor amplitud entre valores de $1\text{E}-10$ a $1\text{E}-6$ mA/cm² orientados hacia valores más positivos, lo cual puede indicar la presencia de corrosión localizada.

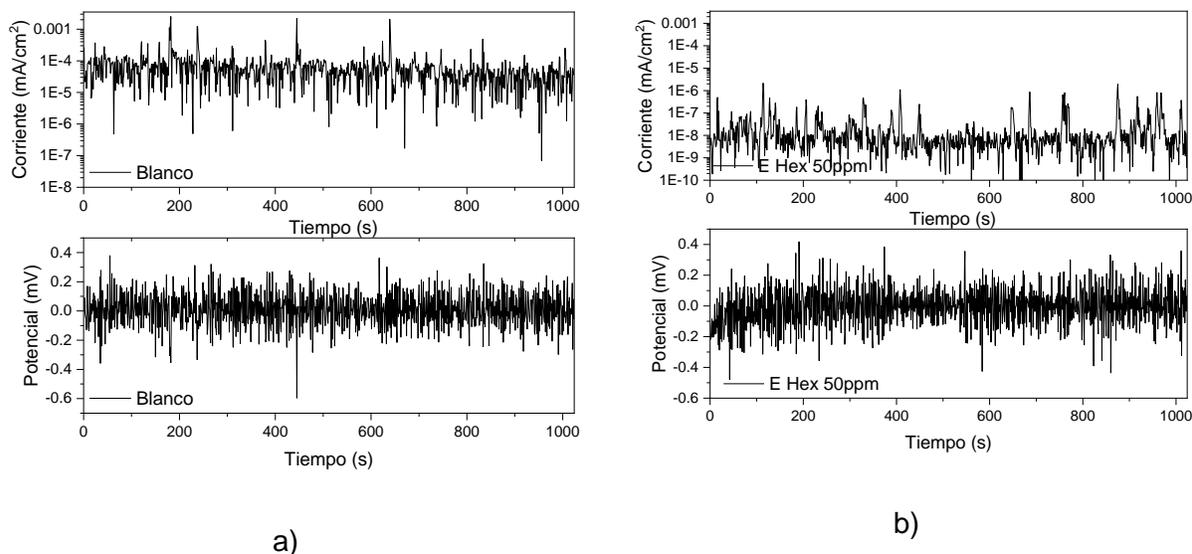


Figura 4.16 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto hexánico.

4.6.4 FTIR para el extracto de Hexano

En la Figura 4.17, se muestra observa una banda grande de alargamiento C-H correspondiente a enlaces C-H de hidrocarburos entre 2930 y 2860 cm⁻¹. En la región 1636 cm⁻¹ (m-s) se muestra una señal de alargamiento correspondiente a carboxilos, posibles carbonilos, y grupos aminos. En 1159 cm⁻¹ (s) una señal de alargamiento que corresponde a grupo carbonilo y carboxilos presentes en polisacáridos y proteínas (Mohamed et al., 2017; Oliveira et al., 2014)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

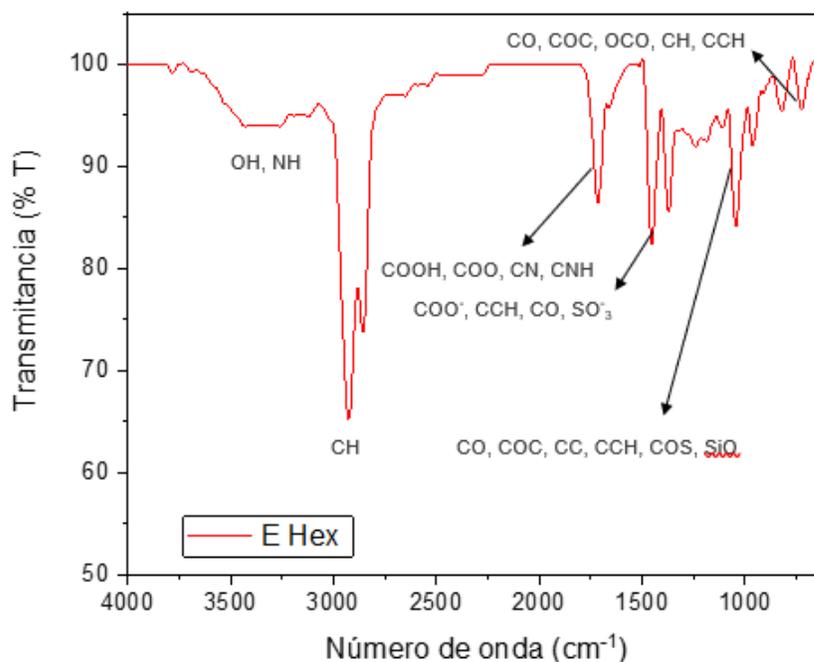


Figura 4.17 Espectro de FTIR para el extracto hexánico

4.6.5 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (CG-EM) del extracto hexánico.

El extracto de hexano se analizó también por la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectroscopia. La identidad de los siguientes compuestos fue establecida mediante la comparación de sus patrones de fragmentación con los de la biblioteca NIST (National Institute of Standards & Technology), se consideró una similitud $\geq 80\%$ para establecer mayor concordancia

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

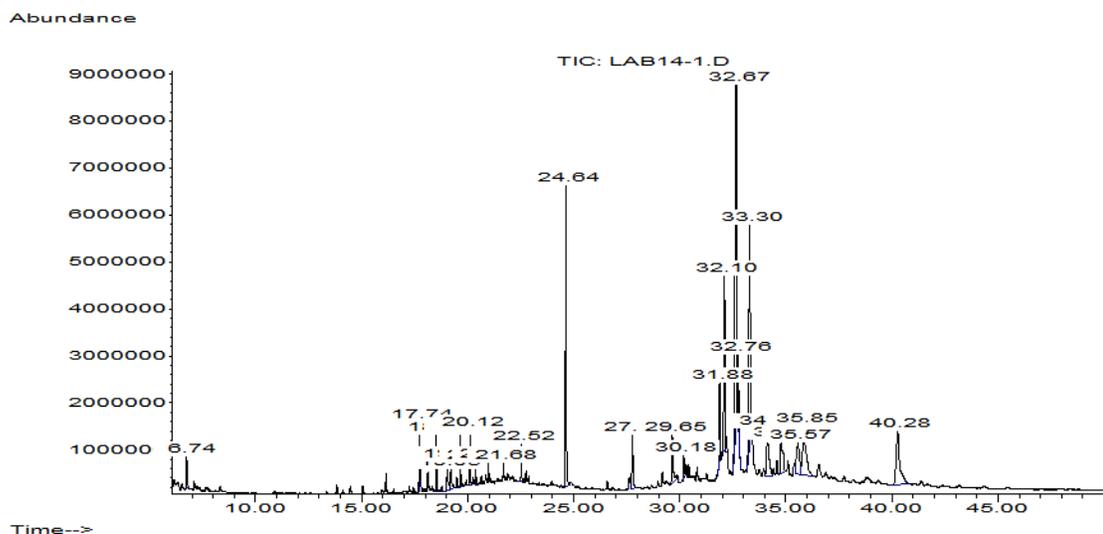
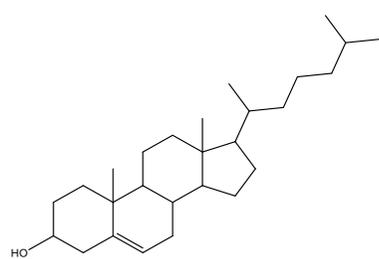


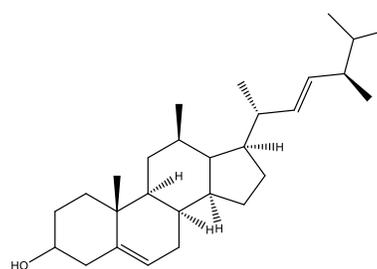
Figura 4.18 Cromatograma extracto hexánico.

En la Figura 4.18 se muestra el cromatograma obtenido de la extracción con hexano, muestra la presencia de 21 compuestos más abundantes con porcentajes de área entre 0.192% a 22.702% esta información se muestra en la Tabla 4.3. Se identificaron los siguientes compuestos: Colest-5-en-3-ol (Tr: 32.668 min con un porcentaje relativo de 22.70%), Ergosta-5,22-dien-3-ol (Tr: 33.299 min con un porcentaje relativo de 13.40%) y Chol-8-en-24-al, 3-hidroxi-4,4,14-trimetil- (Tr: 40.28 min con un porcentaje relativo de 7.59 %) como compuestos mayoritarios mostrados en la Figura 4.19 como a), b) y c) respectivamente. Los tres espectros de masas correspondientes a los compuestos mayoritarios se encuentran en la sección de anexos como: Anexo 2, 3 y 4 respectivamente.



Colest-5-en-3-ol

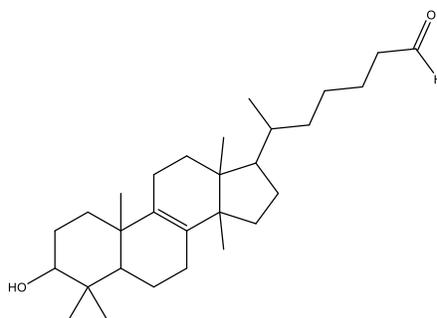
a)



Ergosta-5,22-dien-3-ol

b)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Chol-8-en-24-al,3-hidroxi-4,4,14-trimetil-

c)

Figura 4.19 Compuestos mayoritarios del extracto hexánico a) Colest-5-en-3-ol, b) Ergosta-5,22-dien-3-ol y c) 3-hidroxi-4,4,14-trimetil-.

En (Khandekar & Johns, 1990a) se realizó un estudio de la corrosión en acero al carbón sumergido en lechos de pastos marinos donde identificó al Colest-5-en-3-ol mostrando una mayor distribución sobre la superficie metálica y por consiguiente una mejor protección en comparación a otros compuestos. En (Khandekar & Johns, 1990b), se encuentra un estudio sobre la evaluación de esteroides extraídos de pastos marinos donde se encontró la presencia de Colest-5-en-3-ol. 1

En (Chyhyrynets' & Vorob'iova, 2013) se evaluó el extracto de aceite de canola mostrando altos niveles de protección anticorrosión de acero en Na_2SO_4 , donde se identificó a Ergosta-5,22-dien-3-ol como uno de los compuestos mayoritarios del extracto. De igual manera en (Vasyliiev & Vorobiova, 2019) se centra en la aplicación del extracto de molienda de canola como inhibidor de la corrosión del acero dulce en el agua del grifo se identificó la presencia de Ergosta-5,22-dien-3-ol como uno de los compuestos mayoritarios

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.4 Compuestos mayoritarios del extracto hexánico.

	Compuesto	Formula molecular	Tr. (min)	Masas [m] ⁺	Porcentaje relativo (%)
1	Decano	C ₁₀ H ₂₂	6.748	142	1.208
2	Fitona	C ₁₈ H ₃₆ O	17.744	268	1.113
3	Fitol	C ₂₀ H ₄₀ O	18.526	294	1.291
4	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	19.045	256	1.247
5	Palmitato de etilo	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	19.209	284	0.915
6	Araquidonato de etilo	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	19.656	332	1.247
7	Palmitato de propilo	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	20.122	298	1.333
8	Palmitato de butilo	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	20.989	312	0.330
9	Oleato de butilo	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	21.679	338	0.192
10	4,8,12,16-tetrametilheptadecan-4-olida	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	22.520	324	0.908
11	Colesta-4,6-dieno-3beta-ol	C ₂₇ H ₄₄ O	29.653	366	2.170
12	Betacaroteno	C ₄₀ H ₅₆	30.179	536	0.622
13	Desmosterol	C ₂₇ H ₄₄ O	31.874	384	3.373
14	colesta-5,22-dien-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O	32.103	384	7.203
15	15 colest-5-en-3-ol	C ₂₇ H ₄₆ O	32.668	386	22.702
16	Colestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	32.760	388	2.616

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

17	Ergosta-5,22-dien-3- ol	C ₂₈ H ₄₆ O	33.299	398	13.405
18	26,26-dimetil- 5,24(28)-ergostadien- 3beta-ol	C ₃₀ H ₅₀ O	34.127	426	4.052
19	Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	34.770	412	3.133
20	Fucoesterol	C ₂₉ H ₄₈ O	35.848	412	6.573
21	Chol-8-en-24-al, 3- hidroxi-4,4,14-trimetil-	C ₂₇ H ₄₄ O ₂	40.28	400	7.591

4.7 Pruebas electroquímicas para el extracto diclorometano.

A continuación, se analizan los resultados de las pruebas para el extracto de diclorometano.

4.7.1 Resistencia a la polarización para el extracto diclorometano.

En la Figura 4.20 se muestran las curvas de resistencia de polarización lineal obtenidas en HCl 0.5 M para el acero al carbón y las diferentes concentraciones del extracto de diclorometano. En ausencia del inhibidor se observa un comportamiento activo del acero, el cual es mitigado con la presencia del inhibidor generando un desplazamiento de las curvas hacia densidades de corrientes más bajas y potenciales de corrosión más nobles. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican un potencial más noble para 25 ppm, y una mayor disminución en la I_{corr} del acero para 100 ppm, provocado una menor interacción de los iones agresivos con la superficie del metal, lo cual podría indicar la presencia de una película protectora formada a partir del inhibidor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

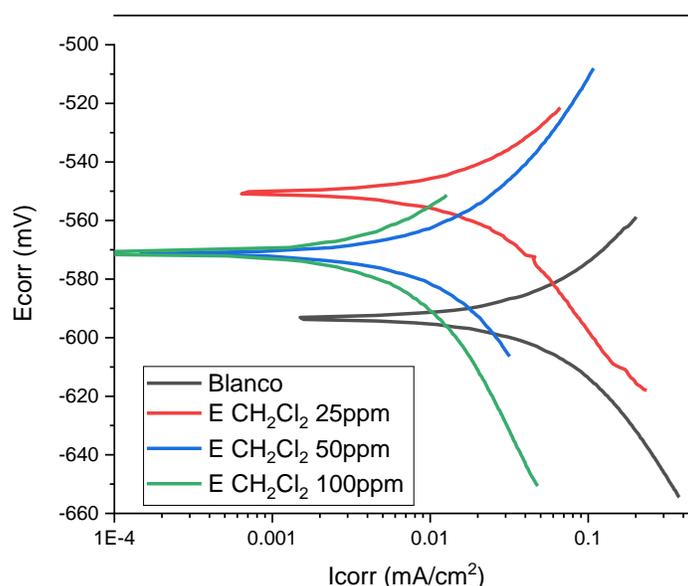


Figura 4.20 Curvas de resistencia a la polarización del extracto diclorometano

En la Tabla 4.5 se muestran los parámetros obtenidos de las curvas de resistencia a la polarización lineal electroquímica. De acuerdo con los valores calculados se observó un cambio significativo en la E_{corr} e I_{corr} debido a la disminución de los sitios activos en la superficie del metal como consecuencia de la formación de una película protectora. De igual manera el blanco presenta la mayor densidad de corriente, la cual disminuye con la adición del inhibidor, en este caso la concentración de 25 ppm presenta un E_{corr} más noble. La concentración de 100 ppm presenta el valor menor de I_{corr} y mayor porcentaje de eficiencia.

Tabla 4.5 E_{corr} , I_{corr} y eficiencias del extracto de diclorometano.

Concentración	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	-593.33	0.053	-	5.83E-04
25 ppm	-550.306	0.019	64	2.09E-04
50 ppm	-571.341	0.018	66	1.98E-04
100 ppm	-571.29	0.007	87	7.70E-05

4.7.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para el extracto diclorometano

En la Figura 4.21 se muestran las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En el diagrama de Nyquist Figura 4.21a, el blanco muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución seguido. Los diagramas de Nyquist para las diferentes concentraciones de inhibidor presentan por lo menos dos semicírculos, el segundo incompleto semicírculos deprimidos que aumentan de diámetro a medida que aumenta la concentración, alcanzando el valor máximo a 100 ppm.

Figura 4.21b, presenta la gráfica de Bode y de ángulo de fase que sugiere la presencia de por lo menos dos constantes de tiempo para las diferentes concentraciones del inhibidor. El módulo de impedancia mayor es el de 100 ppm seguido de 50 y 25 ppm. El ángulo de fase máximo aparente crece a medianas frecuencias a un valor cercano de 62° para 25 ppm y ligeramente abajo de este, con un valor aproximado de 60° y presenta un ligero desplazamiento a la derecha para 100 ppm. Así mismo la concentración de 50 ppm muestra una disminución en el ángulo de fase a un valor de 50° . A bajas frecuencias se presentan los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del acero en presencia del inhibidor que forma una película protectora.

En la superficie metálica se generan zonas activas al desprenderse el inhibidor, o en todo caso se presenta porosidad en donde el medio electrolítico es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica. Esto se ve reflejado en el diagrama de Bode-fase en donde el ángulo a bajas frecuencias tiene valores positivos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

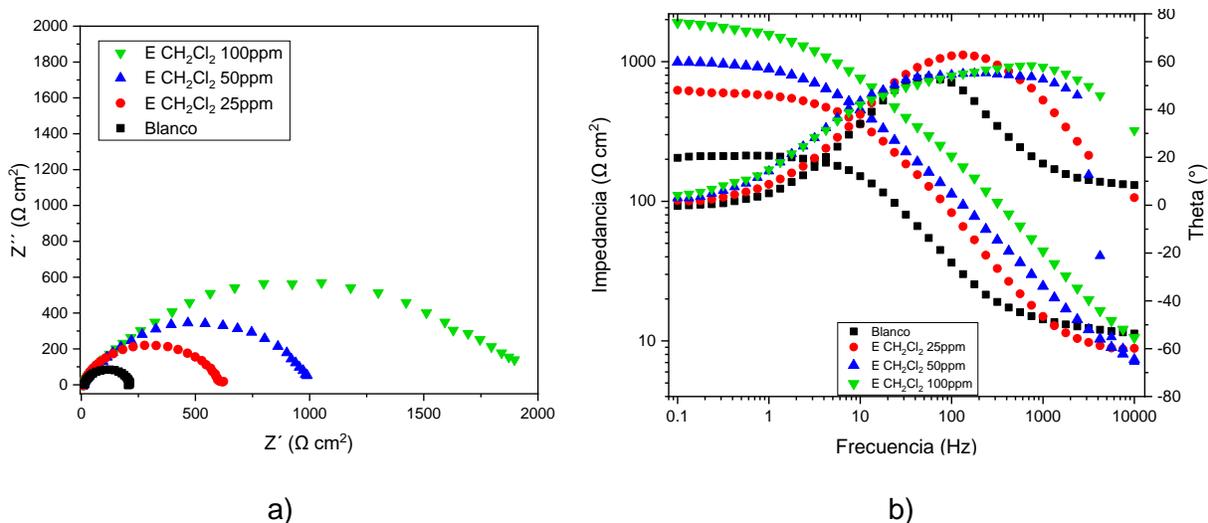


Figura 4.21 Comparación del blanco con las concentraciones del extracto de diclorometano: a) Nyquist y b) Bode

4.7.3 Ruido electroquímico para el extracto diclorometano.

En la Figura 4.22a, muestra el ruido en corriente y potencial para el blanco, en donde en el ruido en potencial se observan oscilaciones de baja amplitud y alta frecuencia (ruido blanco) constante. En el gráfico de corriente se observan oscilaciones entre valores de $1\text{E}-3$ a $1\text{E}-7$ mA/cm², orientados hacia ambos sentidos, lo que podría indicar un proceso de corrosión uniforme sobre la superficie del acero al carbón típico en este medio (Mansfeld et al., 2001; J. C. Uruchurtu & Dawson, 1987).

Como ejemplo en la Figura 4.22b muestra los diagramas de ruido electroquímico para la concentración de 100 ppm del extracto de diclorometano. Al inicio de la serie de tiempo en potencial se observan los transitorios de mayor amplitud que disminuyen a partir de los 240 segundos aproximadamente disminuyen de intensidad y amplitud y a partir de eso se observan transitorios de menor después de esto se presentan valores de potencial continuos parecido al del blanco. En el gráfico de corriente se observan las oscilaciones acompañadas de transitorios y oscilaciones de baja amplitud entre valores de 0 y $1\text{E}-7$ mA/cm². Se observan transitorios más amplios y separados entre sí, orientados hacia valores más positivos. Lo cual puede indicar la presencia de corrosión localizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

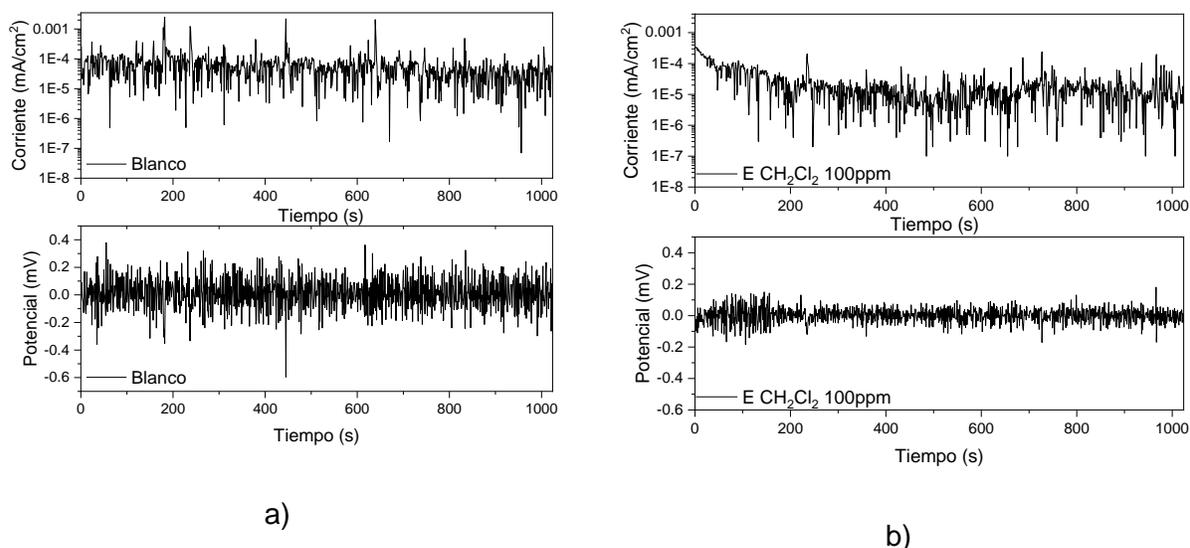


Figura 4.22 Ruido electroquímico de a) Blanco y b) Extracto de diclorometano.

4.7.4 FTIR para el extracto de diclorometano

En la Figura 4.23, correspondiente al espectro del extracto de diclorometano se presenta similar al extracto anterior (hexano) y se pueden observar dos bandas delgadas correspondientes al alargamiento de enlaces C-H de hidrocarburos entre 2930 y 2860 cm^{-1} . En región 1636 cm^{-1} (m-s) se muestra una señal de alargamiento correspondiente a carboxilos, posibles carbonilos, y grupos aminos. En 1159 cm^{-1} (s) una señal angosta que corresponde a grupo carbonilo y carboxilos presentes en polisacáridos y proteínas (Mohamed et al., 2017; Oliveira et al., 2014)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

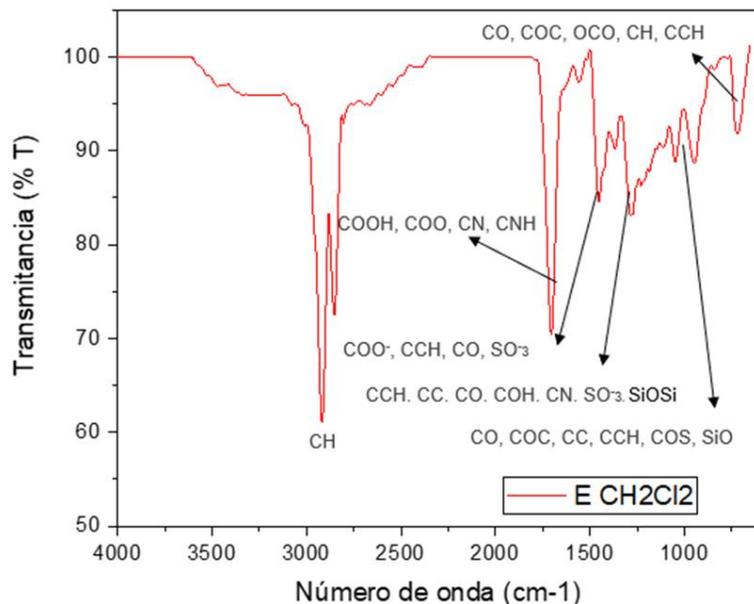


Figura 4.23 Espectro de FTIR para el extracto de diclorometano.

4.7.5 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (CG-EM) del extracto de diclorometano.

El extracto de diclorometano se analizó de la misma manera que el extracto hexánico la identidad de los siguientes compuestos fueron establecidas mediante la comparación de sus patrones de fragmentación con los de la biblioteca NIST, considerándose una similitud $\geq 80\%$ para establecer mayor concordancia

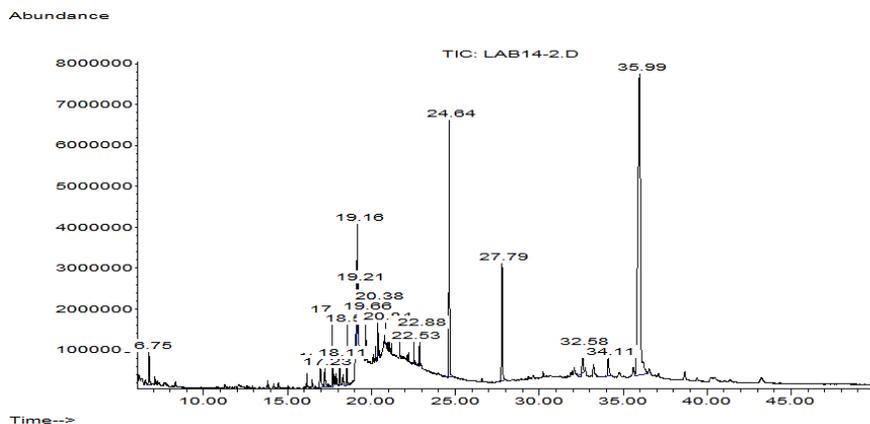
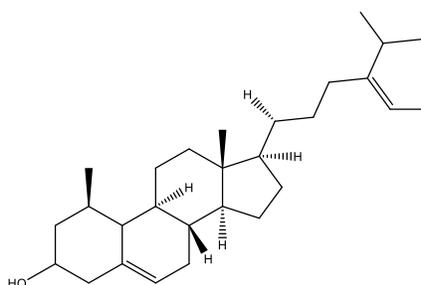


Figura 4.24 Cromatograma del extracto de diclorometano.

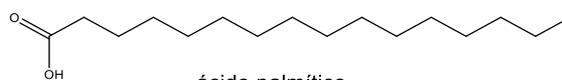
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4.24 se muestra el cromatograma obtenido de la extracción con Diclorometano muestra la presencia de 14 compuestos más abundantes con porcentajes de área entre 0.491% a 53.909% esta información se muestra en la Tabla 4.5. Se encontró Estigmasta-5,24(28)-dien-3-ol (Tr: 35.972 min con un porcentaje relativo de 53.90 %) y al ácido palmítico (Tr: 19.150 min con un porcentaje relativo de 6.26%) como compuestos mayoritarios, mostrados en la Figura 4.25 como a) y b) respectivamente. Los tres espectros de masas correspondientes a los compuestos mayoritarios se encuentran en la sección de anexos como: Anexo 5 y 6 respectivamente.



Estigmasta-5,24(28)-dien-3-ol

a)



ácido palmítico

b)

Figura 4.25 Compuestos mayoritario del extracto de diclorometano, a) Estigmasta-5,24(28)-dien-3-ol y b) ácido palmítico

Derivados del ácido palmítico muestran un buen desempeño inhibitor de la corrosión, esto indica que el ácido palmítico sería un candidato potencial para la protección del acero contra la corrosión en aplicaciones militares y civiles (Han 2010).podría retardar la corrosión en acero al carbón sumergido en H_2SO_4 debido a la adsorción del ácido palmítico sobre la superficie metálica, pudiendo indicar cierta propiedad repelente del compuesto retardando el intercambio de especies corrosivas solubles en agua hacia la superficie metálica (Tripathy et al., 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En (Eddy et al., 2014) se realizó un estudio sobre la inhibición de la corrosión del aluminio e HCl donde se determinó que el efecto del inhibidor se atribuye en gran medida a la presencia de heteroátomos en estigmasta-5,22-dien-3-ol.

Tabla 4.6 Compuestos mayoritarios extracto diclorometano.

	Compuesto	Formula molecular	Tr. (min)	Masas [m]+	Porcentaje relativo (%)
1	Decano	C ₁₀ H ₂₂	6.742	142	1.906
2	Ácido propiónico, 3-(1-hidroxi-2-isopropil-5-metilciclohexil)-	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	16.949	224	2.119
3	Ácido acético, 2-(2,2,6-trimetil-7-oxa-biciclo[4.1.0]hept-1-il)-propenil éster	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	17.225	238	2.086
4	Palmitato de metilo	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	18.545	270	2.058
5	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	19.150	256	6.268
6	Palmitato de etilo	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	19.215	284	1.148
7	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico, éster metílico	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	19.656	318	1.162
8	Fitol	C ₂₀ H ₄₀ O	20.378	296	1.729

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9	Oleato de etilo	$C_{20}H_{38}O_2$	20.838	310	0.491
10	Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	22.533	280	0.680
11	Adipato de dioctilo	$C_{22}H_{42}O_4$	22.881	370	1.395
12	colest-5-en-3-ol	$C_{27}H_{46}O$	32.576	386	1.442
13	29- metilisofucosterol	$C_{30}H_{50}O$	34.100	426	1.792
14	Estigmasta- 5,24(28)-dien-3-ol	$C_{29}H_{48}O$	35.909	412	53.909

4.8 Comparación de concentraciones óptimas.

Habiendo establecido los extractos que mostraron tener mejor efecto inhibitorio a la corrosión en acero al carbón en medio ácido, se procedió a la comparación de estos, a continuación, se muestran los resultados.

4.8.1 Resistencia a la polarización.

Se muestran en la Figura 4.26 las curvas de polarización obtenidas de las dos concentraciones óptimas de los inhibidores más eficacia con respecto a la velocidad de corrosión para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En ausencia del inhibidor se observa un comportamiento activo del acero, el cual es mitigado con la presencia del inhibidor generando un desplazamiento de las curvas hacia densidades de corrientes más bajas y potenciales de corrosión más nobles. Los cambios observados en presencia del inhibidor indican un potencial más noble para 100 ppm del extracto de diclorometano, y una mayor disminución en la I_{corr} del acero para 50 ppm del extracto hexánico, provocando una menor interacción de los iones

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

agresivos con la superficie del metal, lo cual podría indicar la presencia de una película protectora formada a partir del inhibidor.

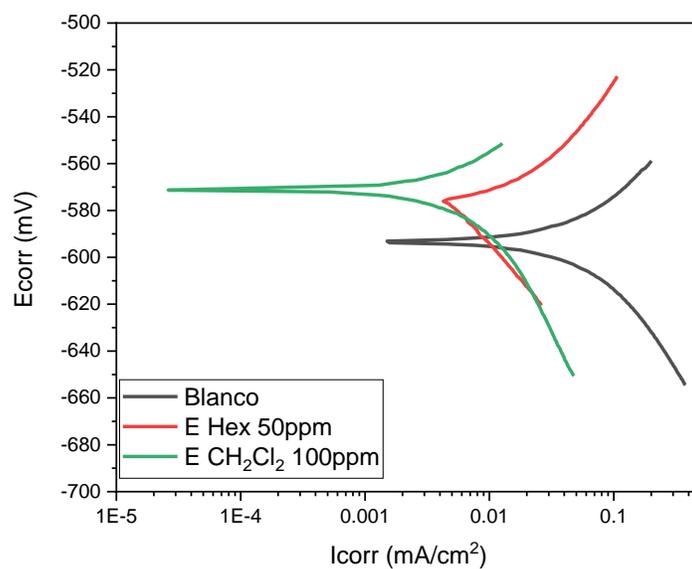


Figura 4.26 Curvas de resistencia a la polarización de las mejores concentraciones.

El extracto hexánico tiene la mayor eficiencia con un valor de 90 % de igual manera su velocidad de corrosión es menor con un valor de 0.000055 (5.50E-05) mm/año.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.7 E_{corr} , I_{corr} y eficiencias de las mejores concentraciones.

Concentración	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	-593.33	0.053	-	5.83E-04
Hexano 50 ppm	-575.908	0.005	90	5.50E-05
CH ₂ Cl ₂ 100 ppm	-571.29	0.007	87	7.70E-05

4.8.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 4.27 se muestran las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidas para las concentraciones óptimas de mejores inhibidores para el acero al carbón inmerso en HCl 0.5 M. En el diagrama de Nyquist Figura 4.27a, el blanco muestra la formación de un semicírculo deprimido a altas frecuencias, este semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga del metal a la solución. Los diagramas de Nyquist para las diferentes concentraciones de inhibidor presentan por lo menos dos semicírculos deprimidos que aumentan de diámetro a medida que aumenta la concentración, alcanzando el valor máximo a 100 ppm del extracto de diclorometano.

En la Figura 4.27 b) presenta la gráfica de Bode y de ángulo de fase que sugiere la presencia de por lo menos dos constantes de tiempo asociados a los dos semicírculos deprimidos del diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones del inhibidor. El módulo de impedancia mayor es el de 100 ppm del extracto de diclorometano seguido de 50 ppm del extracto de hexano. El Angulo de fase máximo crece a medianas frecuencias a un valor cercano de 58° para 100 ppm de diclorometano y ligeramente abajo de este, con un valor aproximado de 57° para 50 ppm del extracto de hexano. A bajas frecuencias se presentan los fenómenos de transporte de masa que ocurren sobre la superficie del acero en presencia del inhibidor que forma una película protectora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la superficie metálica se generan zonas activas al desprenderse del inhibidor, o en todo caso se presenta porosidad en donde el medio electrolítico es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica. Esto se ve reflejado en el diagrama de Bode-fase en donde el ángulo a bajas frecuencias tiene valores positivos

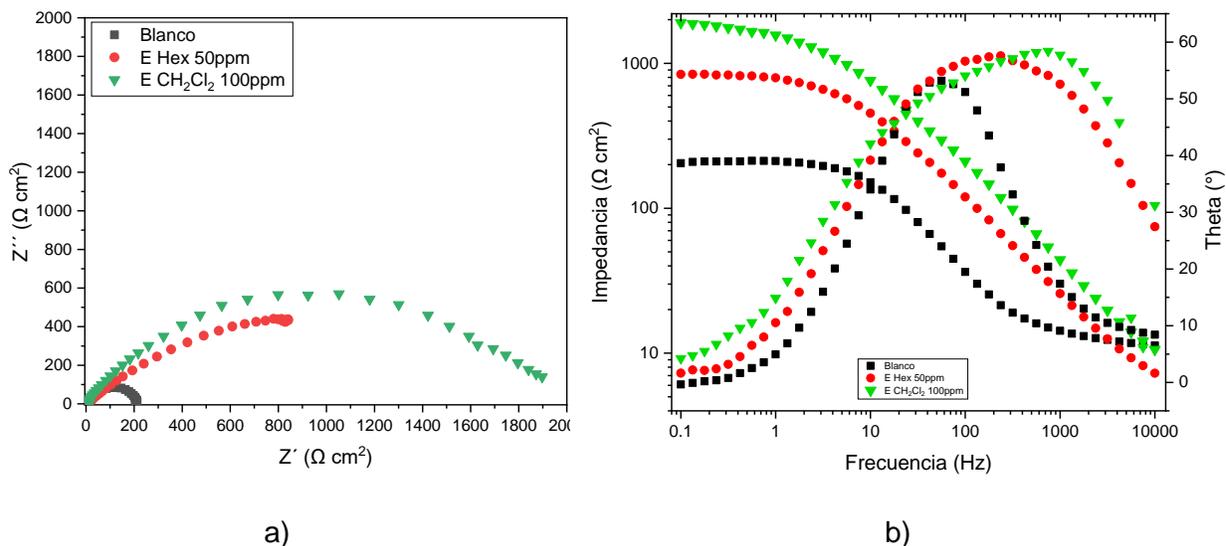


Figura 4.27 Comparación del blanco con las mejores concentraciones

4.8.3 Resistencia a la polarización (R_p)

A continuación, en la Tabla 4.7 se presentan los datos de resistencia a la polarización de todas las concentraciones de ambos extractos y en la Figura 4.28 se ilustran en una gráfica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.8 Valores de R_p para extracto de hexano y diclorometano.

Extractos	R_p
Blanco	19
E Hex 25 ppm	223.11
E Hex 50 ppm	1000
E Hex 100 ppm	577.90
E CH_2Cl_2 25 ppm	229.29
E CH_2Cl_2 50 ppm	1189.06
E CH_2Cl_2 100 ppm	1470.58

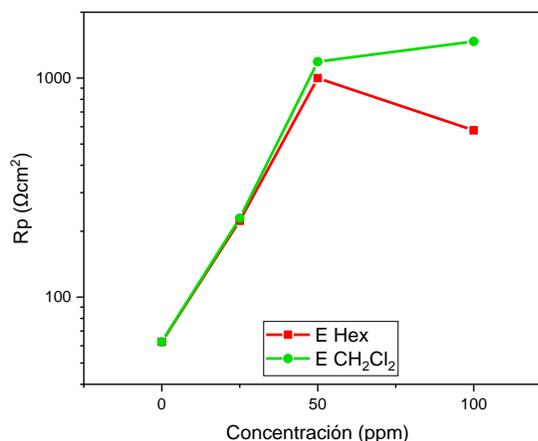


Figura 4.28 Gráfico de R_p para extracto de hexano y diclorometano.

Para el extracto de hexano la concentración de 50 ppm muestra el valor más grande de R_p , sin embargo, para el extracto de diclorometano la concentración de 100 ppm es la que presenta los valores más grandes de R_p . Se puede observar que el diclorometano presenta un rendimiento continuo en función a la concentración del inhibidor. Siendo estas las concentraciones que presentan una menor velocidad de corrosión, y por lo tanto un mayor efecto inhibitorio.

4.8.4 Resistencia en ruido (R_n).

En la Tabla 4.8 se observan los valores de resistencia en ruido de ambos extractos. Para el extracto de hexano la concentración de 50 ppm mostró el mejor valor de R_n 881890 Ω , indicando una disminución en la velocidad de corrosión, así como un mayor efecto inhibitorio con respecto a las demás concentraciones. El extracto de diclorometano obtuvo un valor de R_n 1029 Ω para la concentración de 100 ppm siendo este su mejor resultado con respecto a sus otras concentraciones, la Figura 4.29 se muestran los valores de manera grafica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.9 Valores de Rn de extracto hexánico y diclorometano

Extractos	Rn (Ω)
Blanco	702
E Hex 25 ppm	737
E Hex 50 ppm	881890
E Hex 100 ppm	19
E CH ₂ Cl ₂ 25 ppm	1370
E CH ₂ Cl ₂ 50 ppm	4975
E CH ₂ Cl ₂ 100 ppm	1029

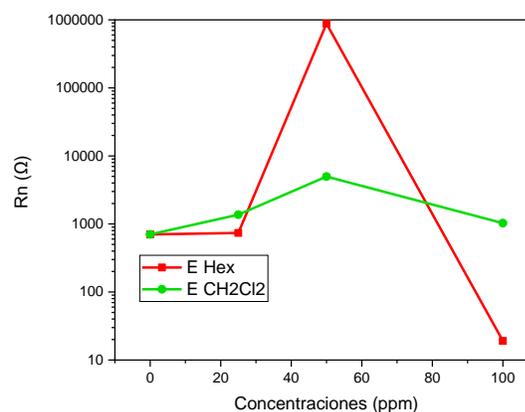


Figura 4.29 Gráfico de Rn de extracto hexánico y diclorometano.

4.8.5 Isotermas de adsorción.

Para ver qué tipo de interacción ocurre entre la superficie del metal y el extracto se utilizó la isoterma de Langmuir, ecuación 4.4.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad [4.4]$$

$$\theta = \frac{\text{Eficiencia del inhibidor}}{100} \quad [4.5]$$

La correlación se obtiene al graficar el valor de la concentración (C) entre el grado de cobertura (θ) con respecto a la concentración como se muestra en la Figura 4.30.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

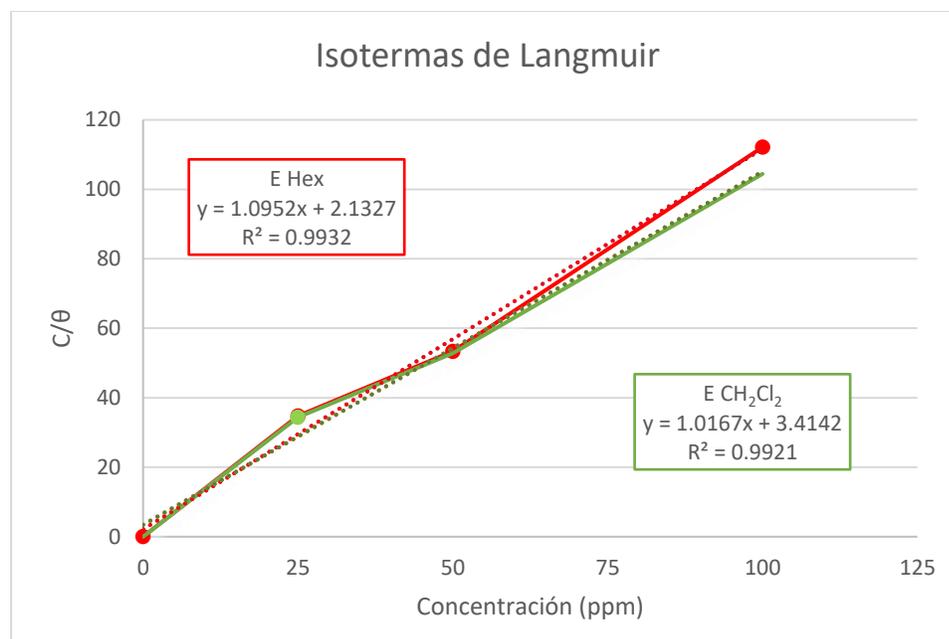


Figura 4.30 Isotermas de Langmuir.

Diferentes autores han empleado el valor de coeficiente de regresión (R^2) para determinar la adecuación de los datos del proceso de adsorción de una isoterma de adsorción (Adejo et al., 2014; Singh et al., 2016b)

Con esto en cuenta, se puede decir que los datos de las concentraciones óptimas para ambos extractos se ajustan más a las isotermas de Langmuir debido a que el gráfico (C/θ) contra C resultó lo más parecido a una línea recta con un valor de coeficiente R^2 más ajustado a la unidad, con respecto a las demás isotermas mostradas en la sección de anexos como: Anexo 7

El valor de $\frac{1}{K_{ads}}$ se obtiene la pendiente de la recta como se muestra en la Figura 4.31, recordando que K_{ads} es la constante de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

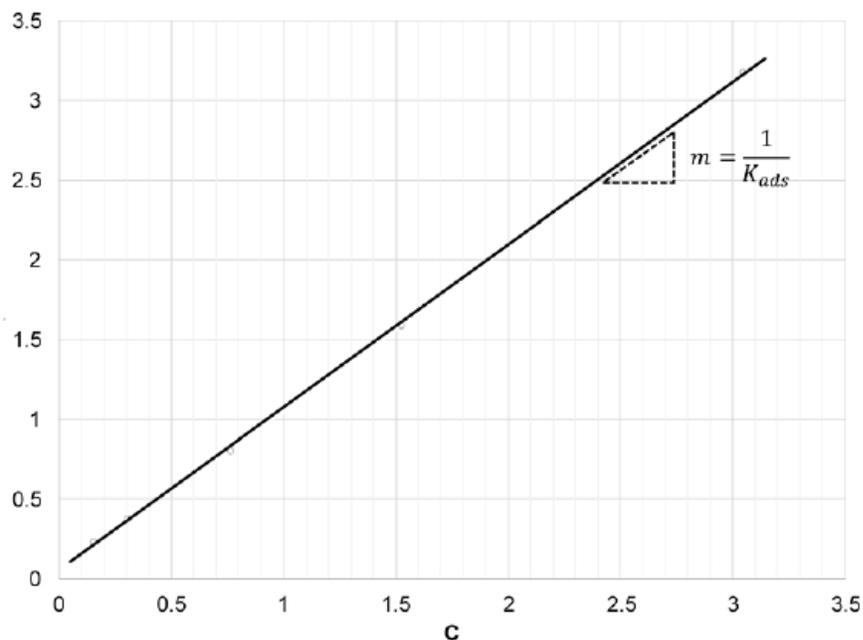


Figura 4.31 Ajuste típico de una isoterma de Langmuir

Con la constante de adsorción se puede determinar la energía libre de Gibbs de adsorción (ΔG°_{ads}) utilizando la ecuación 4.6

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5K_{ads}) \quad [4.6]$$

R= constante de los gases ideales 8.3144 J/mol K

T= Temperatura en grados Kelvin (298.15K)

55.5 corresponde a la concentración molar del agua en solución

Tabla 4.10 Energía libre de Gibbs de adsorción.]

Extractos	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
Hexano	0.7819	-9.34
CH ₂ Cl ₂	0.9210	-9.75

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si el valor de ΔG°_{ads} tiene valores negativos significa que las moléculas del inhibidor se adsorben de manera espontánea sobre la superficie metálica. Cuando $\Delta G^{\circ}_{ads} \leq -20 \text{kJmol}^{-1}$ se trata de fisisorción y quimisorción cuando $\Delta G^{\circ}_{ads} \geq -40 \text{kJmol}^{-1}$. Si el resultado de ΔG°_{ads} tuviera valores que se encuentran entre estos rangos significa que es un mecanismo mixto, en otras palabras, que ocurren simultáneamente quimisorción y fisisorción (Adejo et al., 2014; Ituen et al., 2017). La Tabla 4.9 muestra los valores de la energía libre de Gibbs de adsorción donde se observa que para ambos extractos el valor es menor a -20kJmol^{-1} por lo tanto la interacción del extracto de hexano y de diclorometano con la superficie metálica se lleva a cabo por fisisorción.

4.9 Pruebas de 24 h

Una vez teniendo las concentraciones óptimas de los extractos más efectivos se llevaron a cabo pruebas de 24 horas para ver su comportamiento con respecto al tiempo. A continuación, se muestran los resultados.

4.9.1 Resistencia a la polarización (R_p)

En la Figura 4.32 se muestran las curvas de polarización de las pruebas a 24h, y se puede observar diferencia con las pruebas anteriores ya que los potenciales de corrosión se desplazaban hacia valores positivos. Estas por el contrario se desplazan hacia valores más negativos, después de 24 horas. Con la adición del inhibidor se modificaron los valores del potencial hacia valores más activos con respecto al blanco, siendo el extracto de diclorometano con 100 ppm el que presenta el valor más activo de ambos extractos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

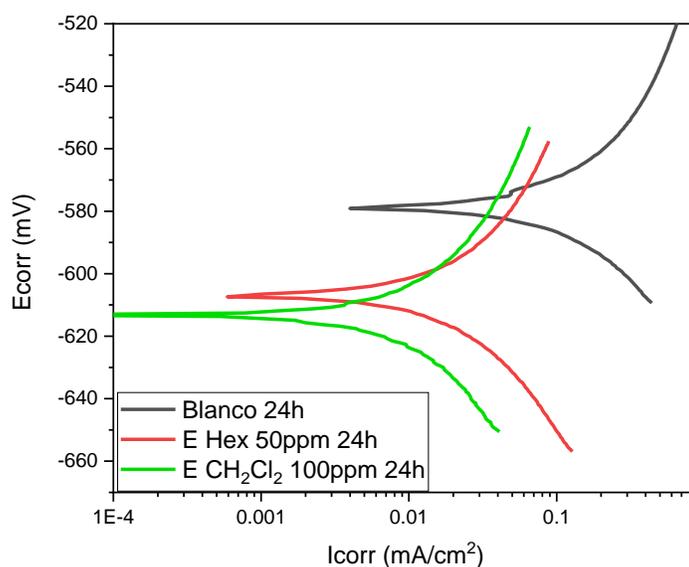


Figura 4.32 Curvas de resistencia a la polarización de pruebas de 24 h

En la Tabla 4.10 se puede observar una densidad de corriente mayor para el blanco. El extracto de diclorometano mostró tener mayor de resistencia a la polarización, así como la menor densidad de corriente, por consiguiente, la mejor eficiencia con un valor de 90% y la velocidad de corrosión más baja con un valor de 0.000187 mm/año, mostrando el mejor efecto inhibitorio para acero al carbón en HCl en 24 h.

Tabla 4.11 Ecorr, Icorr y eficiencias de las pruebas de 24 h.

Concentración	Ecorr (mV)	Rp	Icorr (mA/cm ²)	Eficiencia (%)	Vcorr (mm/año)
Blanco 24h	-593.33	62.5	0.188	-	2.07E-03
Hexano 50 ppm 24h	-575.908	338.4	0.024	87	2.64E-04
CH ₂ Cl ₂ 100 ppm 24h	-571.29	1196.4	0.017	91	1.87E-04

En la Figura 4.33 se muestran los valores de resistencia a la polarización de manera gráfica, donde se observan mejor las diferencias entre los valores de los extractos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

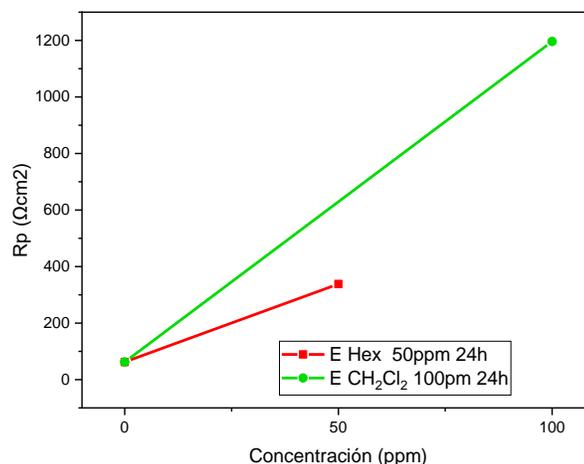


Figura 4.33 Grafica de valores de Rp y concentraciones óptimas.

4.9.2 Circuitos equivalentes

El ajuste de los valores electroquímicos con circuitos equivalentes, se realizaron con el programa Zview. Se buscó un menor porcentaje de error en todos los datos, así como una X^2 más cercana a 0, para disminuir el margen de error.

El circuito equivalente Randles del blanco Figura 4.34 y la Tabla 4.12 muestra los valores de dicho circuito, donde la resistencia a la solución (R_s) es de 3.798 ohms/cm² la cual se conecta a una capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de 0.00080 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ que está en paralelo con una Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de 83.42 ohms/cm², con una n_1 que refleja un semicírculo deprimido debido a la rugosidad superficial ocasionada por la corrosión uniforme en medio ácido

Tabla 4.12 Valores del circuito equivalente para el blanco.

Muestra	R_s (ohms/cm ²)	R_{ct} (ohms/cm ²)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_1	R_{ox} (ohms/cm ²)	C_{ox} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_2	X^2
Blanco	3.792	83.42	8.0E-04	0.7346	-	-	-	3.7E-02

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

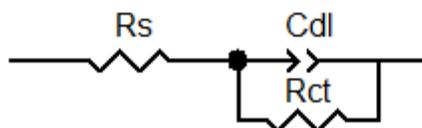


Figura 4.34 Circuito equivalente Randles.

El circuito equivalente de Randles para el extracto de hexano a 50 ppm Figura 4.34 y la Tabla 4.13 muestra los valores del circuito, donde se puede observar una resistencia a la solución (R_s) de 9.925 ohms/cm² que se conecta a una capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de 3.2355E-4 μ F/cm², y que está en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de 488.7 ohms-cm².

Tabla 4.13 Valores del circuito equivalente para el hexano.

Muestra	R_s (ohms/cm ²)	R_{ct} (ohms/cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)	n_1	R_{ox} (ohms/cm ²)	C_{ox} (μ F/cm ²)	n_2	χ^2
Hexano	9.925	488.7	3.2E-04	0.669				1.4E-03

El circuito equivalente del extracto de diclorometano a 100 ppm Figura 4.35 y la Tabla.4.13 donde presenta una resistencia a la solución (R_s) de 8.193 ohms/cm² que se conecta a una capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de 3.3411E-07 μ F/cm², que está en paralelo con una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) de 200.2 ohms/cm². A diferencia de los circuitos anteriores se añadió un circuito adicional, una capacitancia de película (C_{ox}) con valor de 4.8005E-4 μ F/cm², y una resistencia de poro de película (R_{ox}) de 884.5 ohms/cm².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.14 Valores del circuito equivalente para el diclorometano.

Muestra	R_s (ohms/cm ²)	R_{ct} (ohms/cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)	n_1	R_{ox} (ohms/cm ²)	C_{ox} (μ F/cm ²)	n_2	χ^2
CH ₂ Cl ₂	8.193	200.2	3.3E-07	0.72	884.5	4.8E-04	0.431	6.4E-04

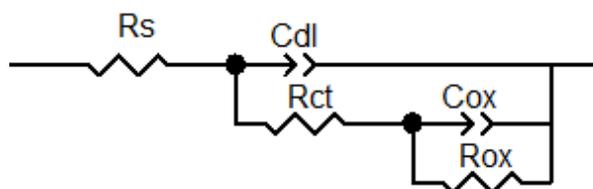


Figura 4.35 Circuito equivalente para diclorometano a 100 ppm.

4.9.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 4.36 a se muestra el diagrama de Nyquist comparando la muestra referencia (blanco) y con las concentraciones óptimas del extracto (EHex 50 ppm y ECH₂Cl₂ 100 ppm) a 24 horas. Se puede observar el semicírculo típico del blanco, y que en ambas concentraciones aumentó la resistencia a la transferencia de carga, siendo del de diclorometano el que presenta mejor comportamiento observándose en este caso al menos tres semicírculos deprimidos a diferencia de las pruebas anteriores donde solo se observaban. En la Figura 4.36 b se muestra el diagrama Bode donde tomando como referencia el blanco, ambos valores de impedancia total aumentan, pero se observa un valor más alto para 100 ppm de diclorometano. En los picos de ángulo de fase se puede observar un valor menor de 50° y picos amplios para ambas concentraciones de compuesto inhibidor y su efecto en la capacitancia de la doble capa y pseudo-capacitancia del inhibidor, con la diferencia que en 100 ppm de diclorometano parece haber tres picos relacionadas a constantes de tiempo en la cual el tercer semicírculo puede estar relacionado a fenómenos de transporte, el cual el tercer semicírculo está relacionado con los fenómenos de transporte.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

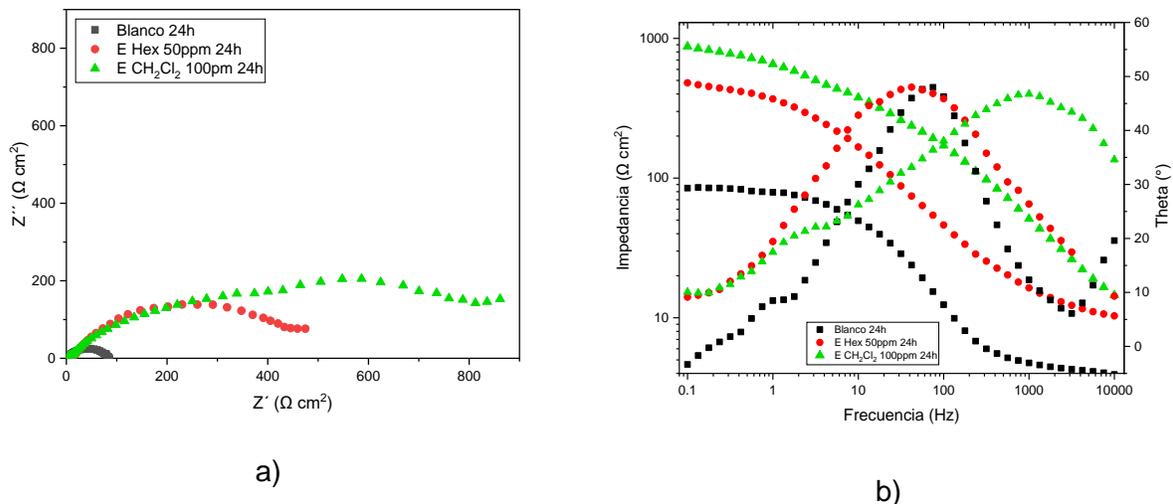


Figura 4.36 Comparación de las concentraciones óptimas a 24h a) Nyquist y b) Bode

4.9.4 Resistencia al ruido (Rn) y eficiencia a la inhibición

En la Tabla 4.15 se muestran las Rn ohms/cm² y las eficiencias de las concentraciones óptimas a 24h, ambos datos de las concentraciones óptimas disminuyeron. Sin embargo, el extracto de diclorometano continúa mostrando mayor eficiencia a la corrosión.

Tabla 4.15 Valores de Rn y eficiencias 24h

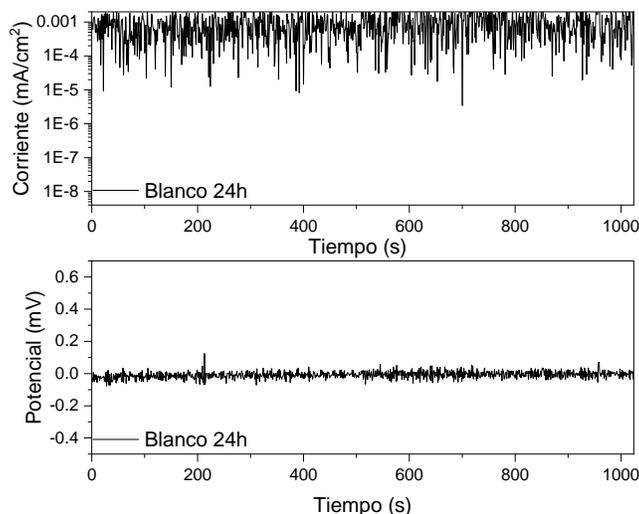
Extractos	Rn	Eficiencias (%)
Blanco	0	-
E Hex 50 ppm 24h	338	87
E CH ₂ Cl ₂ 100 ppm 24h	1196	91

4.9.5 Ruido electroquímico

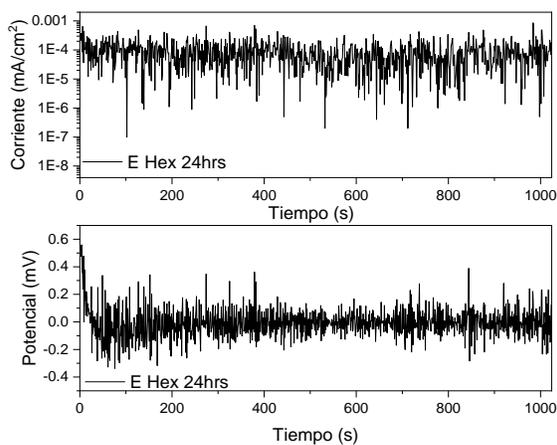
La Figura 4.37a muestra ruido en potencial y corriente del blanco donde se muestran oscilaciones aleatorias. Se puede observar que en el ruido en corriente hay mayor fluctuación y variaciones teniendo amplitudes de 0.001 mA/cm² a 1E-5 mA/cm².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

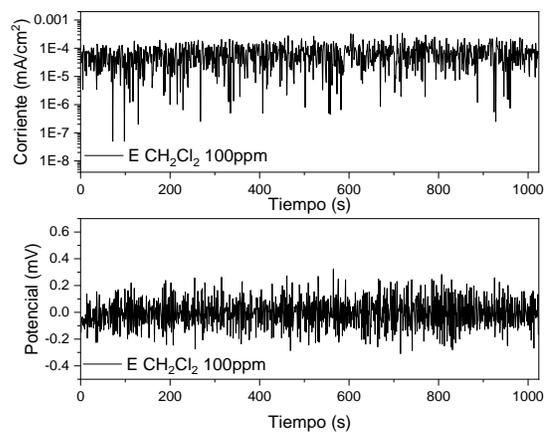
En el gráfico de potencial se observa mayor fluctuación a los 200 s, una ligera disminución entre 200 a 500 segundos para después aumentar y mantenerse hasta el término de la prueba.



a)



b)



c)

Figura 4.37 Comparación de ruido electroquímico a) blanco 24h, b) E. hexano 50 ppm y c) E. diclorometano 100ppm

En la Figura 4.37b en ruido en corriente del extracto hexánico muestra que al inicio de la prueba se observa el desplazamiento hacia valores más negativos. En el diagrama de potencial se puede observar una disminución en los transitorios entre los 400 y 700 segundos lo cual puede indicar la formación de una capa de productos de corrosión o bien la interacción del extracto

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

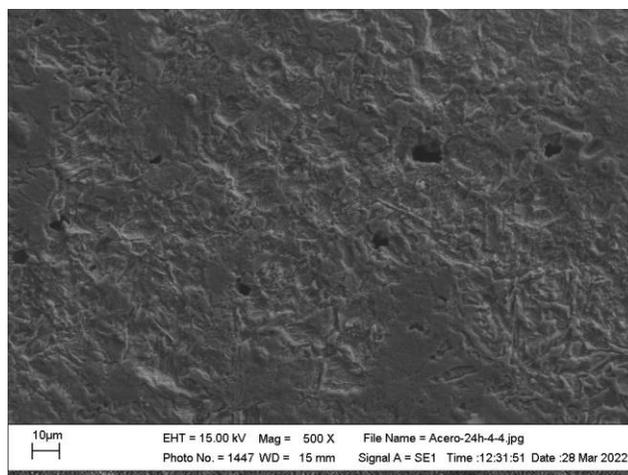
hexánico con la superficie del metal. El aumento de los transitorios a partir de los 700 segundos puede indicar un rompimiento o desorción de la capa protectora, que podría indicar la presencia de corrosión mixta.

La Figura 4.37c muestra el ruido en potencial y corriente de 100 ppm del extracto de diclorometano a 24h. Se puede observar que en ruido en corriente hay poca diferencia entre los resultados obtenidos del extracto hexánico, se puede ver una disminución en las oscilaciones. En el diagrama de potencial se observan un comportamiento similar en los transitorios, que de igual manera podría indicar la presencia de corrosión mixta.

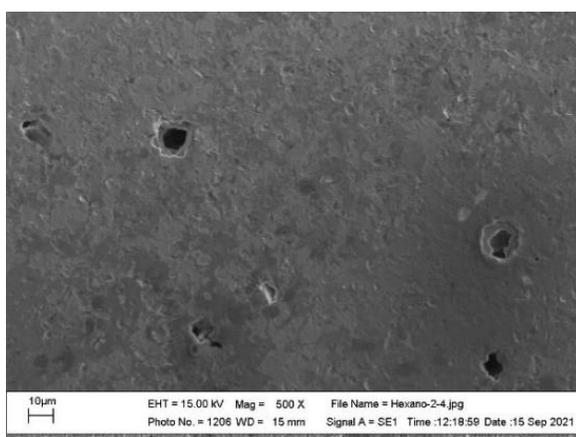
4.9.6 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

En la Figura 4.38 se muestran las comparaciones de las superficies: a) blanco 24h, b) extracto de hexano 50 ppm y c) para el extracto de diclorometano 100 ppm a 500X. En la Figura 4.38a se puede observar un mayor desgaste superficial y la presencia de picaduras debido al ataque del medio electrolítico (HCl 0.5 M). En la Figura 4.38b se muestra una disminución en el desgaste superficial y las picaduras se muestran con una marca inicial sobre la superficie seguida del orificio de dicha picadura, lo que podría indicar la formación de una capa protectora ya sea de productos de corrosión generada por el extracto hexánico, y el rompimiento de dicha capa. En la Figura 4.38c se observa una disminución en el desgaste superficial con respecto al blanco 24 h, así como la presencia de picaduras que podría indicar la presencia de una capa protectora, su rompimiento y la formación y ruptura de otras capas. A diferencia del extracto hexánico y del blanco 24 h, en este caso se puede observar el fondo de las picaduras presentes.

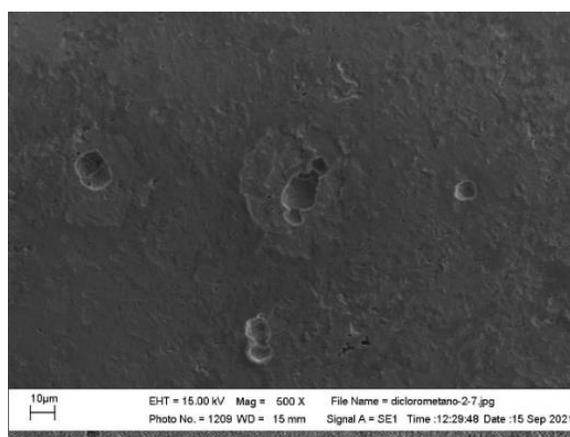
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



a)



b)

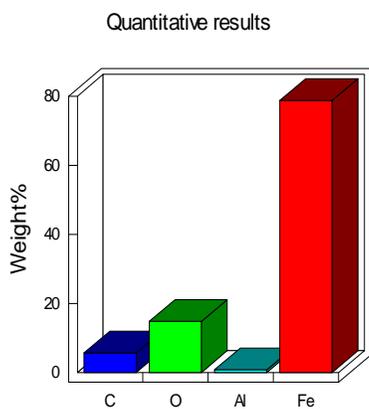


c)

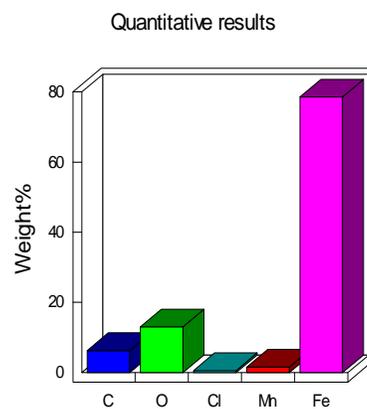
Figura 4.38 Comparación de probetas: a) Blanco 24h, b) E hexánico 50 ppm y c) E. diclorometano 100 pm-

En la figura 4.39 se muestra el análisis elemental de cada probeta: a) blanco 24h, b) extracto de hexano 50 ppm y c) para el extracto de diclorometano 100 ppm, el análisis se realizó tanto en la superficie denominado como a.1, b.1 y c.1, así como en la picadura denominado como a.2, b.2 y c.2.

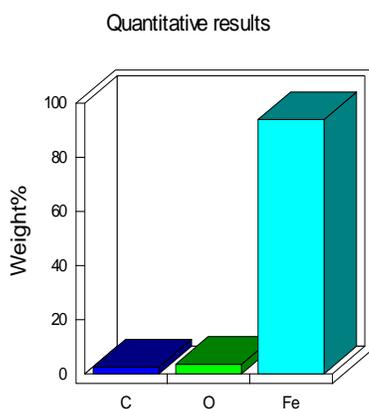
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



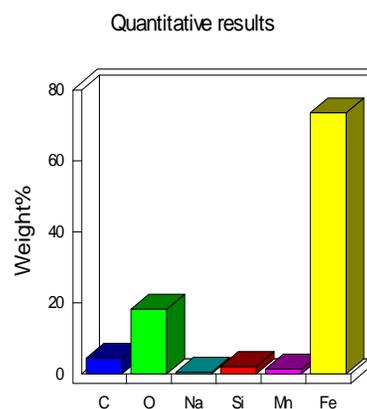
a.1)



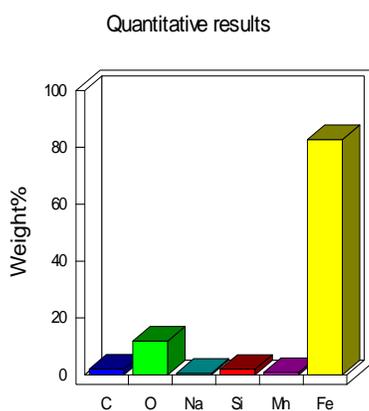
a.2)



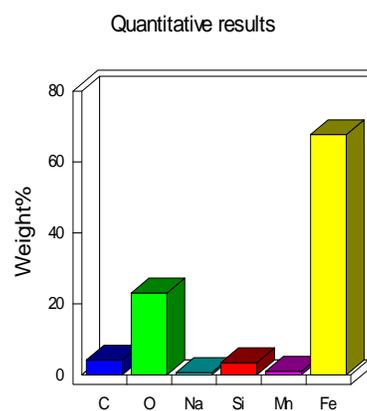
b.1)



b.2)



c.1)



c.2)

Figura 4.39 Análisis elemental de cada probeta después de las 24 h: a.1) y a.2) blanco, b.1) y b.2) E. hexano y c.1) y c.2) E. diclorometano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4.39 a.1 se muestra el análisis cuantitativo de la superficie de la probeta del blanco 24 h donde se identificó: 78.7% Fe, 14.78% O, 5.70% C y 0.77% de Al. Mientras en la Figura 4.39 a.2 correspondiente a la picadura, se identificó: 78.5% de Fe, 13% de O, 6.28% de C, 1.5% de Mn y 0.58% de Cl.

En la Figura 4.39 b.1 se muestra el análisis cuantitativo de la superficie de la probeta tratada con el extracto de hexano donde se identificó: 94.01% de Fe, 3.53% de O y 2.46% de C en peso. En la Figura 4.39 b.2 se muestra el análisis cuantitativo de la picadura donde se identificó: Fe: 73.55%, O: 18.22%, C: 4.41%, Si: 2.03%, Mn: 1.36% y Na: 0.43%.

En la Figura 4.39 c.1 se muestra el análisis cuantitativo de la superficie de la probeta tratada con extracto de diclorometano, se identificó Fe: 82.78%, O: 11.85%, C: 2.02%, Si: 1.96%, Mn: 0.82% y Na: 0.58%. En la Figura 4.39 c.2 se muestra el análisis cuantitativo de la picadura donde se identificó Fe: 67.72%, O: 23.09%, C: 4.18%, Si: 3.39%, Mn: 1.00% y Na: 0.62%.

Tabla 4.16 análisis porcentual de Fe, O y C

Elemento	Fe (%)	O (%)	C (%)
Superficie de la probeta solo con el blanco (4.39a1)	78.7	14.78	5.70
Picadura de la probeta solo con el blanco (4.39a2)	78.5	13	6.28
Superficie de la probeta tratada con E CH ₂ Cl ₂ (4.39 b.1)	94.01	3.53	2.46
Picadura de la probeta tratada con E CH ₂ Cl ₂ (4.39 b.2)	73.55	18.22	4.41
Superficie de la probeta tratada con E Hexano (4.39 c.1)	82.78	11.85	2.02
Picadura de la probeta tratada con E Hexano (4.39 c.2)	67.72	23.09	4.18

En la Tabla 4.16 se puede observar que en el análisis superficial en comparación al blanco 24h ambas probetas tratadas con extractos mostraron aumento en el porcentaje en peso del Fe y C, así como la disminución del O. En cuanto al análisis en las picaduras ambos extractos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mostraron aumento en O, disminución de Fe y C, lo cual indica la formación de óxidos que protege temporalmente el metal.

Capitulo 5. Conclusiones y recomendaciones.

5.1 Conclusiones.

Con respecto a los resultados mostrados anteriormente se concluye lo siguiente:

- Todos los extractos del sargazo mostraron tener efecto inhibitorio sobre el acero al carbón en HCl 0.5M.
- Los extractos de hexano y diclorometano mostraron tener mayor eficiencia a la inhibición con un porcentaje de 90% para el extracto de hexano con 50 ppm y 87% para 100 ppm del extracto de diclorometano.
- El extracto hexánico con 50 ppm muestra tener un comportamiento parecido al de diclorometano con 100 ppm.
- El extracto de diclorometano a 100 ppm parece tener mejor comportamiento con respecto al tiempo aumentando su eficiencia de 87 a 91 % después de las 24 h.
- La isoterma de Langmuir fue la que más se ajustó a los datos experimentales indicando que la interacción entre el metal y los extractos (hexano y diclorometano) es mediante Fisorción.

5.2 Recomendaciones.

- Hacer más pruebas con respecto al tiempo.
- Probar otros materiales con el mismo medio.
- Probar otros medios electrolíticos para el acero al carbón.

Referencias

- Adejo, S. O., Ekwenchi, M. M., Gbertyo, J. A., Menengea, T., & Ogbodo, J. O. (2014). Determination of Adsorption Isotherm model best fit for methanol leaf extract of *Securinega virosa* as corrosion inhibitor for corrosion of mild steel in HCl. *JOURNAL OF ADVANCES IN CHEMISTRY*, 10(5), 2737–2742.
<https://doi.org/10.24297/jac.v10i5.891>
- Adewuyi, A., Göpfert, A., & Wolff, T. (2014). Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium. *Industrial Crops and Products*, 52, 439–449.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.045>
- Aguirre Muñoz, A. (2019). *El Sargazo en el caribe mexicano, la negación y el voluntarismo a la realidad. 2.*
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. (2012). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (6th ed.).
- Azwanida, N. (2015). A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. *Medicinal & Aromatic Plants*, 04(03).
<https://doi.org/10.4172/2167-0412.1000196>
- Badea G E, Caraban A, Sebesan M, Cret P, & Setel A. (2010a). POLARISATION MEASUREMENTS USED FOR CORROSION RATES DETERMINATION. *JOURNAL OF SUSTENABLE ENERGY*, 1(1).
- Badea G E, Caraban A, Sebesan M, Cret P, & Setel A. (2010b). POLARISATION MEASUREMENTS USED FOR CORROSION RATES DETERMINATION. *JOURNAL OF SUSTENABLE ENERGY*, 1(1).

REFERENCIAS

- Bautista, A., Vergara, K. A., Dávila, K. J. v, Mariaca, K. L., & González, J. A. (1997). Comparación del ruido electroquímico con las técnicas de impedancia y resistencia de polarización en el sistema acero/hormigón. *Revista Metalurgia*, 33, 113–119. <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>
- Brown, L., Lemay, H., Bursten, B., Murphy, C., & Woodward, P. (2012). *QUÍMICA LA CIENCIA CENTRAL* (12th ed.). <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>
- Callister. (1915). *Ciencia e Ingeniería de Los Materiales* (1st ed.). www.FreeLibros.org
- Callister, W. D. (2007). *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons.
- Chyhyrnyets', O. E., & Vorob'iova, V. I. (2013). Original article submitted No-vember 30. In *Translated from Fyzyko-Khimichna Mekhanika Materialiv* (Vol. 49, Issue 3). Ukrainian Original.
- Cinvestav. (2019). *Sargazo, conociendo al "enemigo."*
- Dariva, C. G., & Galio, A. F. (2016). Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications. In *Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications* (pp. 366–379). Nova Science Publishers, Inc. <https://doi.org/10.5772/57255>
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S. J., Gomez, L. D., Gallimore, W. A., & Tonon, T. (2021). Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation pathways. *Science of the Total Environment*, 762. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143134>

REFERENCIAS

- Solution by Some Indole Derivatives. In *Article in International Journal of Electrochemical Science* (Vol. 8). www.electrochemsci.org
- Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). metodo de acción de inhibidores. *Revista de Metalurgia*, 39, 140–158.
- González, J. A., Albéniz, J., & Feliu, S. (1996). Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes. *Revista Metalurgia*, 32. <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>
- González-Masís, J., & Garita-Arce, L. (2013). Corrosion rate evaluation of the carbon steel trough electrochemical techniques. *Tecnología En Marcha*, 27, 13–22.
- Guiñón, V., Dirigido, P., García, J., Dra, A., & D^a, A. (2011). *ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA POLARIZACIÓN ANÓDICA Y CATÓDICA SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE NÍQUEL, CROMO Y ACEROS INOXIDABLES EN LiBr*. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA .
- Hart, E. (2016). Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications. In *Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications*. Nova Science Publishers, Inc. <https://doi.org/10.5772/57255>
- Ituen, E., Akaranta, O., & James, A. (2017). Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chemical Science International Journal*, 18(1), 1–34. <https://doi.org/10.9734/csji/2017/28976>
- Johns, E. M., Muhling, B. A., Perez, R. C., Müller-Karger, F. E., Melo, N., Smith, R. H., Lamkin, J. T., Gerard, T. L., & Malca, E. (2014). Amazon River water in the northeastern Caribbean Sea and its effect on larval reef fish assemblages during April 2009. *Fisheries Oceanography*, 23(6), 472–494. <https://doi.org/10.1111/fog.12082>

REFERENCIAS

- Khandekar, N., & Johns, R. B. (1990a). Marine corrosion studies-I. A study of early diagenesis in a temperate seagrass bed. In *Org. Geochem* (Vol. 15, Issue 5).
- Khandekar, N., & Johns, R. B. (1990b). Marine corrosion studies-II. A biomarker study tracing the early formation of biofilms on steel plates in a marine environment. In *Org. Geochem* (Vol. 15, Issue 5).
- Khiya, Z., Hayani, M., Gamar, A., Kharchouf, S., Amine, S., Berrekhis, F., Bouzoubae, A., Zair, T., & el Hilali, F. (2019). Valorization of the *Salvia officinalis* L. of the Morocco bioactive extracts: Phytochemistry, antioxidant activity and corrosion inhibition. *Journal of King Saud University - Science*, 31(3), 322–335.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.11.008>
- Loto, & Roland T. (2017). *Redalyc. Corrosion inhibition studies of the combined admixture of 1, 3-diphenyl-2-thiourea and 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde on mild steel in dilute acid media*. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309050434003>
- Malo, J. M., Uruchurtu, J., & Corona, O. (2002). Corrosion Detection of Mild Steel in a Two-Phase Hydrocarbon/Electrolyte System Under Flow Conditions Using Electrochemical Noise. *CORROSION SCIENCE SECTION*.
- Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C. H., & Nagiub, A. (2001). Concerning trend removal in electrochemical noise measurements. *Corrosion Science*, 43, 341–352.
www.elsevier.com/locate/corsciCorrosionScience43
- Martínez-González, G. (2019). Sargassum: The atypical irruption of an ancient ecosystem. *Salud Publica de Mexico*, 61(5), 698–700. <https://doi.org/10.21149/10838>

REFERENCIAS

- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3–29). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- Monticelli, C. (2018). Corrosion inhibitors. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry* (pp. 164–171). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13443-2>
- Nadi, I., Belattmania, Z., Sabour, B., Reani, A., Sahibed-dine, A., Jama, C., & Bentiss, F. (2019). Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Gravimetric, electrochemical and surface studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.253>
- Nagiub, A., & Mansfeld, F. (n.d.). *Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA*. www.elsevier.com/locate/corsciCorrosionScience43
- Nagiub, A., & Mansfeld, F. (2001). *Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA*. www.elsevier.com/locate/corsciCorrosionScience43
- Oliveira, R. C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J. M., & Garcia, O. (2014). Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on Sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. *Chemical Engineering Journal*, 239, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.042>
- Onyeachu, I. B., Obot, I. B., Sorour, A. A., & Abdul-Rashid, M. I. (2019). Green corrosion inhibitor for oilfield application I: Electrochemical assessment of 2-(2-pyridyl) benzimidazole for API X60 steel under sweet environment in NACE brine ID196. *Corrosion Science*, 150, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.010>

REFERENCIAS

- Osuna Ruiz, I., Hurtado Oliva, M., & Nieves Soto, M. (2016). Algas marinas potencial. *Cinvestav*.
- Rafi, M. M., Lodi, S. H., & Nizam, A. (2014). Chemical and Mechanical Properties of Steel Rebars Manufactured in Pakistan and Their Design Implications. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(2), 338–348. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000812](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000812)
- Rodríguez-Martínez, R., & van Tussenbroek, B. I. (2017). *Afluencia masiva de sargazo pelágico a la costa ASEAN-Nepal Import/Export View project Thalassia testudinum population genetics View project*.
<https://www.researchgate.net/publication/317222216>
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica) Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection (Technical note). *Tecnología En Marcha*, 28, 127–136.
- Salensky, G. (1987). *Organic corrosion inhibitors*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72943>
- Samiento-Bustos, E., Rodriguez, J. G. G., Uruchurtu, J., Dominguez-Patiño, G., & Salinas-Bravo, V. M. (2008). Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr + ethylene glycol + H₂O mixture. *Corrosion Science*, 50(8), 2296–2303. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.014>
- Sánchez Vargas, H. E., de la Cruz Aragoneses, M. de L., Nápoles García, M. F., & Castillo Picón, F. (2021). Evaluación del uso de inhibidores de corrosión en el decapado ácido de una planta galvánica. *TAYACAJA*, 4(1), 62–72.
<https://doi.org/10.46908/tayacaja.v4i1.153>

REFERENCIAS

- Santiago Cruz, R. (2014). *Determinación del ARNm para citocromo c en líneas celulares de CaCu, cultivadas en presencia del extracto de Sargassum buxifolium (Chauvin) M. J. Wynne*. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
- Sayyah, S. M., El-Deeb, M. M., Abd El-Rehim, S. S., Ghanem, R. A., & Mohameda, S. M. (2015). Experimental and theoretical evaluation on the effect of the terminal side chain of a polymeric surfactant on the inhibition efficiency of aluminum corrosion in acid medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32(6), 417–429.
<https://doi.org/10.4152/pea.201406417>
- Sentíes, A., & Dreckmann, K. (2013). Algas marinas en el Caribe mexicano. *Conabio*, 107, 7–11.
- Singh, P., Quraishi, M. A., Gupta, S. L., & Dandia, A. (2016a). Investigation of the corrosion inhibition effect of 3-methyl-6-oxo-4-(thiophen-2-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile (TPP) on mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Taibah University for Science*, 10(1), 139–147.
<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.07.005>
- Singh, P., Quraishi, M. A., Gupta, S. L., & Dandia, A. (2016b). Investigation of the corrosion inhibition effect of 3-methyl-6-oxo-4-(thiophen-2-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile (TPP) on mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Taibah University for Science*, 10(1), 139–147.
<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.07.005>
- Smith, W. F. (William F., Hashemi, Javad., Nagore Cázares, Gabriel., & González-Caver, P. Alejandro. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (cuarta).
- Sneddon, J., Masuram, S., & Richert, J. C. (2007). Gas chromatography-mass spectrometry-basic principles, instrumentation and selected applications for detection

REFERENCIAS

- of organic compounds. In *Analytical Letters* (Vol. 40, Issue 6, pp. 1003–1012).
<https://doi.org/10.1080/00032710701300648>
- Stern, ~~, & Geary, A. L. (1950). Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 6, 55–63.
- Thilagavathi, R., Prithiba, A., & Rajalakshmi, R. (2019). Performance Evaluation of Sargassum Polycystum C. Agardh Seaweed Extract as Green Inhibitor for Acid Corrosion of Mild Steel. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(1), 241–254.
<https://doi.org/10.13005/ojc/350129>
- Tripathy, D. B., Murmu, M., Banerjee, P., & Quraishi, M. A. (2019). Palmitic acid based environmentally benign corrosion inhibiting formulation useful during acid cleansing process in MSF desalination plants. *Desalination*, 472.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114128>
- Ugaz, D. A., Mesa, Z. I., & Ugaz, M. D. (1991). VELOCIDAD DE CORROSION DE ACEROS NACIONALES AISI 1010 EN ACIDO SULFURICO COMO MEDIO AGRESIVO. *Revista de Química*, 1, 21–38.
- Uruchurtu Chavarín, J., & Ramírez Reyes, J. L. (2010). *Metodos experimentales en la Ciencia de la corrosión impedancia electroquímica* (J. Uruchurtu Chavarín & J. L. Ramírez Reyes, Eds.).
- Uruchurtu, J. (2011). *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica Atmospheric corrosion in the state of Veracruz View project*.
<https://www.researchgate.net/publication/271851470>
- Uruchurtu, J. C., & Dawson, J. L. (1987). Noise Analysis of Pure Aluminum Under Different Pitting Conditions. *National Association of Corrosion Engineers*, 10(2), 1571.

REFERENCIAS

- Valladares Cisneros, M. G., Melgoza Alemán, R. M., & Cuevas Arteaga, C. (2015). Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos. *Ciencia y Tecnología*.
- Vasyliiev, G., & Vorobiova, V. (2019). Rape grist extract (*Brassica napus*) as a green corrosion inhibitor for water systems. In *Materials Today: Proceedings* (Vol. 6). www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853
- Velázquez-González, M. A., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Valladares-Cisneros, M. G., & Hermoso-Diaz, I. A. (2014). Use of *Rosmarinus officinalis* as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium. *American Journal of Analytical Chemistry*, *05*(02), 55–64. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.52009>
- Wang, M., Hu, C., Barnes, B. B., Mitchum, G., Lapointe, B., & Montoya, J. P. (2019). *The great Atlantic Sargassum belt*. <http://science.sciencemag.org/>
- Wood, R. J. K., Wharton, J. A., Speyer, A. J., & Tan, K. S. (2002). Investigation of erosion-corrosion processes using electrochemical noise measurements. In *Tribology International* (Vol. 35). www.elsevier.com/locate/triboint
- Yaillet, E. :, & Carvajal, A. (2017). ANÁLISIS ELEMENTAL PROSPECTIVO DE LA BIOMASA ALGAL ACUMULADA EN LAS COSTAS DE LA REPÚBLICA DOMINICANA DURANTE 2015 PROSPECTIVE ELEMENTAL ANALYSIS OF ALGAL BIOMASS ACUMULATED AT THE DOMINICAN REPUBLIC SHORES DURING 2015 (Vol. 44). <http://centroazucar.uclv.edu.cu>
- Yurt, A., Duran, B., & Dal, H. (2014). An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface. *Arabian Journal of Chemistry*, *7*(5), 732–740. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.010>

REFERENCIAS

- Zhang, R., Zhang, X., Tang, Y., & Mao, J. (2020). Composition, isolation, purification and biological activities of Sargassum fusiforme polysaccharides: A review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 228). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115381>
- Znini, M. (2019). Arabian Journal of Medicinal & Aromatic Plants Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums-A review. *Arabian Journal of Medicinal & Aromatic Plants*.

Anexos

Table 2

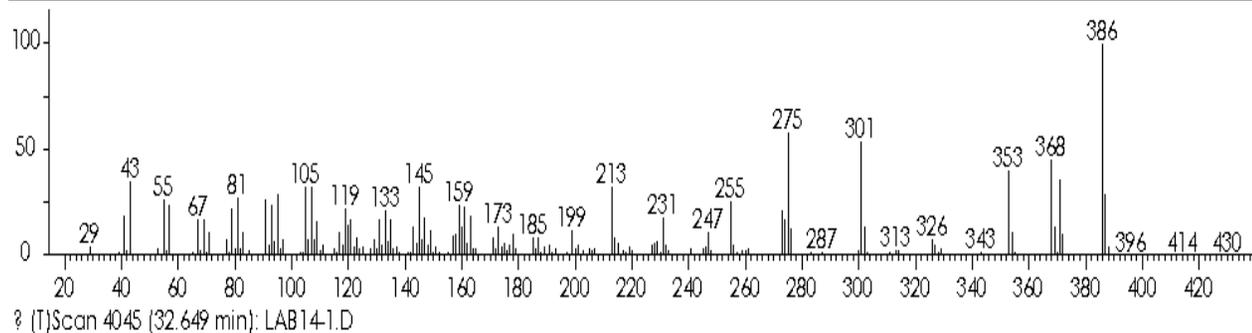
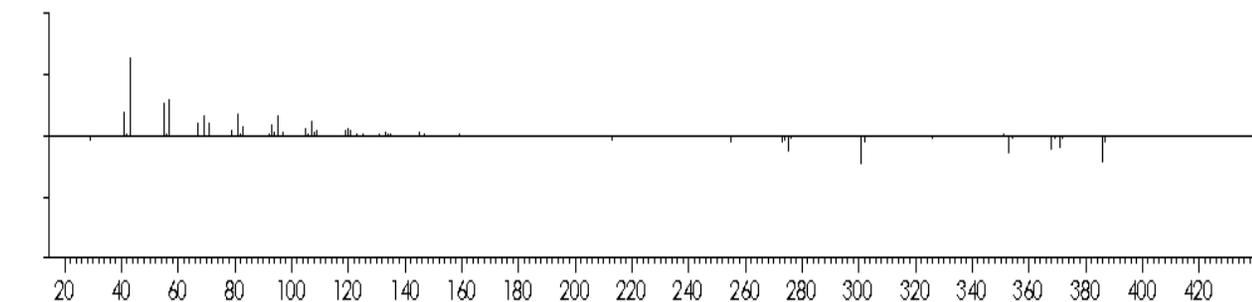
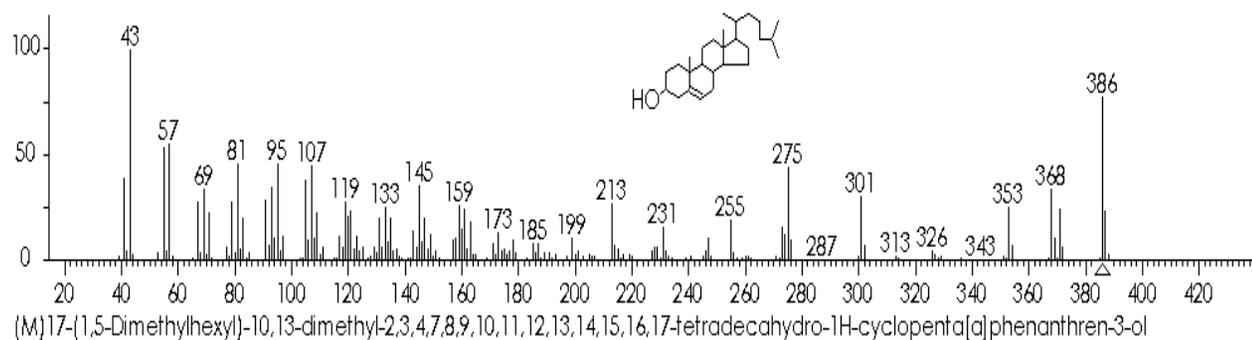
Band assignments of the FTIR spectra for *Sargassum* sp. before (Sarg.) and after (La) lanthanum(III) biosorption at 3.60 mmol L⁻¹. Symbols: s, shoulder; ν , stretching; δ , bending; τ , internal rotation; ω , wagging. The values in bold were used for the calculation of the Δ parameter (Eq. (2)).

Sarg. (cm ⁻¹)	La (cm ⁻¹)	Possible assignments
3700–3000		ν (OH): sugars, amino acids e biosilica; ν (NH): amino acids
2924	2922	ν (CH) α -anomeric: sugars; ν (CH) antisymmetric: mainly sugars
2858	2862	ν (CH) β -anomeric: sugars; ν (CH) symmetric: mainly sugars
1728 (s)	1728	ν (C=O) in COOH: alginate and amino acids
1636	1639	ν (CO ₂ ⁻) antisymmetric: alginate and proteins; ν (C=O) + ν (CN) + δ (NH) in primary amides: amino acid side chains
1539 (s)	1531	δ (NH ₃ ⁺) antisymmetric: N-terminal amino acids; ν (CN) + δ (CNH) in secondary amides: peptide bond
1423	1425	ν (CO ₂ ⁻) symmetric: alginate and amino acids
1381 (s)	1375	ν (CC) + δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + δ (CCO) + τ (CCCH): mainly sugars; ν (O=S=O) antisymmetric in sulfonate: fucoidan
1325 (s)	1333	δ (COH) + δ (OCH) + δ (CCH) + ν (CO) + τ (CCCH) + ω (CH): mainly sugars
1252	1247	ν (CO) in COOH: alginate and amino acids; ν (CNC): amino acids; ν (S=O) in sulfate: fucoidan; δ (CCH) + δ (COH) + δ (OCH): mainly sugars
1159	1157	ν (CO) + ν (CC) + ν (COC) + δ (COH): mainly sugars; ν (CN): amino acids; ν (O=S=O) symmetric in sulfonate: fucoidan; ν (SiOSi) antisymmetric: biosilica
943 (s)	945 (s)	ν (CO) + ν (CC) + ν (CCH) + δ (CO) + δ (CCO) + τ (CCCC) + τ (OCCC): mainly sugars; α (1 → 4) glycosidic bond in alginate
901	903 (s)	ν (CO) + ν (CC) + δ (CC) + δ (CCH) + τ (CCCC) + τ (OCCC): mainly sugars; ν (pyranose ring): sugars; δ (CH) β -anomeric: sugars; ν (COS) symmetric: fucoidan; ν (SiO) in SiOH: biosilica
818	818	δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): mainly sugars; δ (CH) α -anomeric: sugars; M residues in alginate; δ (COS): fucoidan; ν (SiO) in SiOH: biosilica
781 (s)	779 (s)	ν (COC) + δ (CCO) + δ (CCH) + τ (CO): mainly sugars; ν (pyranose ring): sugars; G residues in alginate
737 (s)	741 (s)	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + δ (CCH) + δ (CCC) + δ (OCO) + τ (CO) + τ (OCCC): mainly sugars; ω (NH): proteins
671	669	ν (CH) + ν (CC) + δ (CCO) + τ (CCO) + τ (CCCC) + τ (OCCC): mainly sugars; ν (O=S=O) in sulfate: fucoidan
619	617	δ (CCO) + τ (CCO): mainly sugars; ν (O=S=O) in sulfate: fucoidan
555 (s)	557 (s)	δ (CCO) + τ (CO): mainly sugars; δ (O=S=O) antisymmetric: fucoidan; ν (O=S=O) in sulfate: fucoidan

Anexo 1 Tabla de referencia para número de onda en FTIR

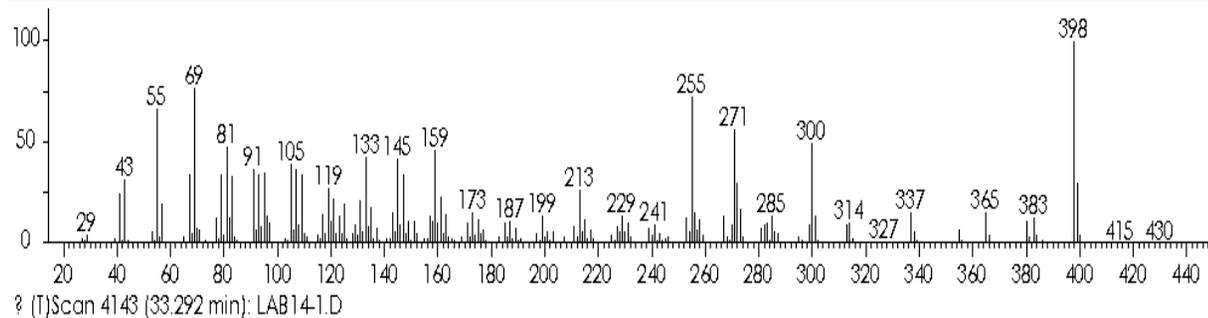
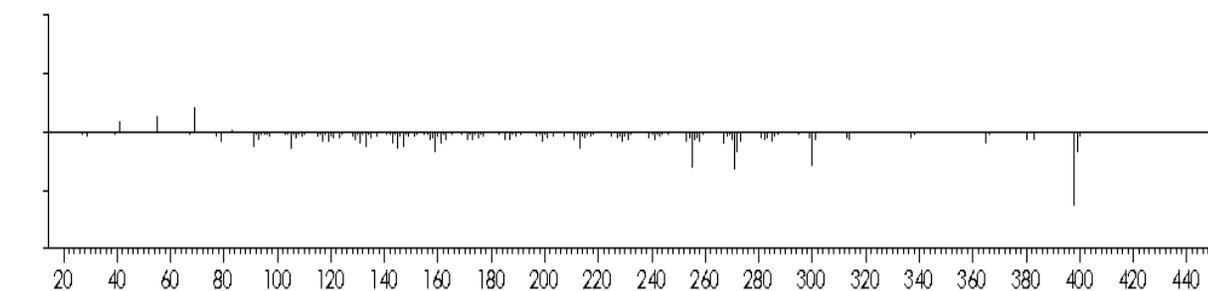
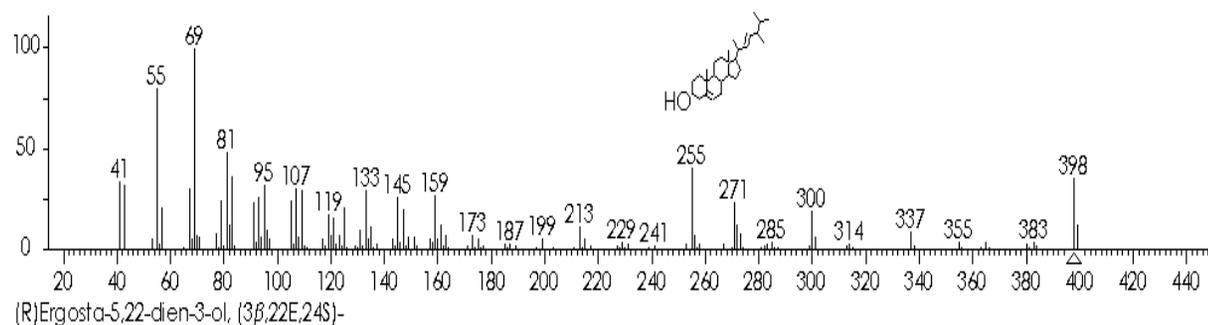
Fuente: (Oliveira et al., 2014)

REFERENCIAS



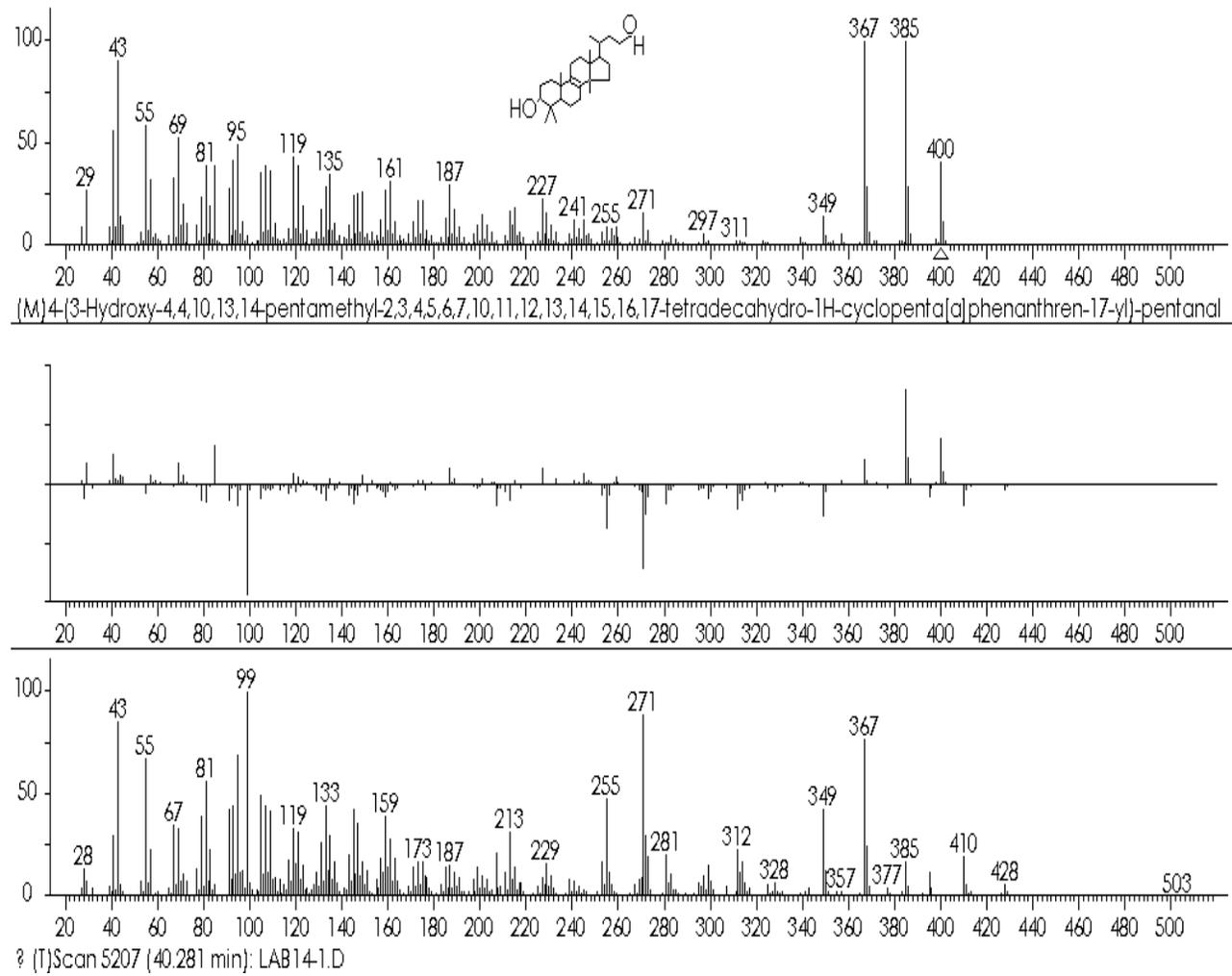
Anexo 2 Espectro de masas del primer compuesto mayoritario en extracto de hexano con 22.70% de porcentaje relativo colest-5-en-3-ol (Tr: 32.668 min)

REFERENCIAS



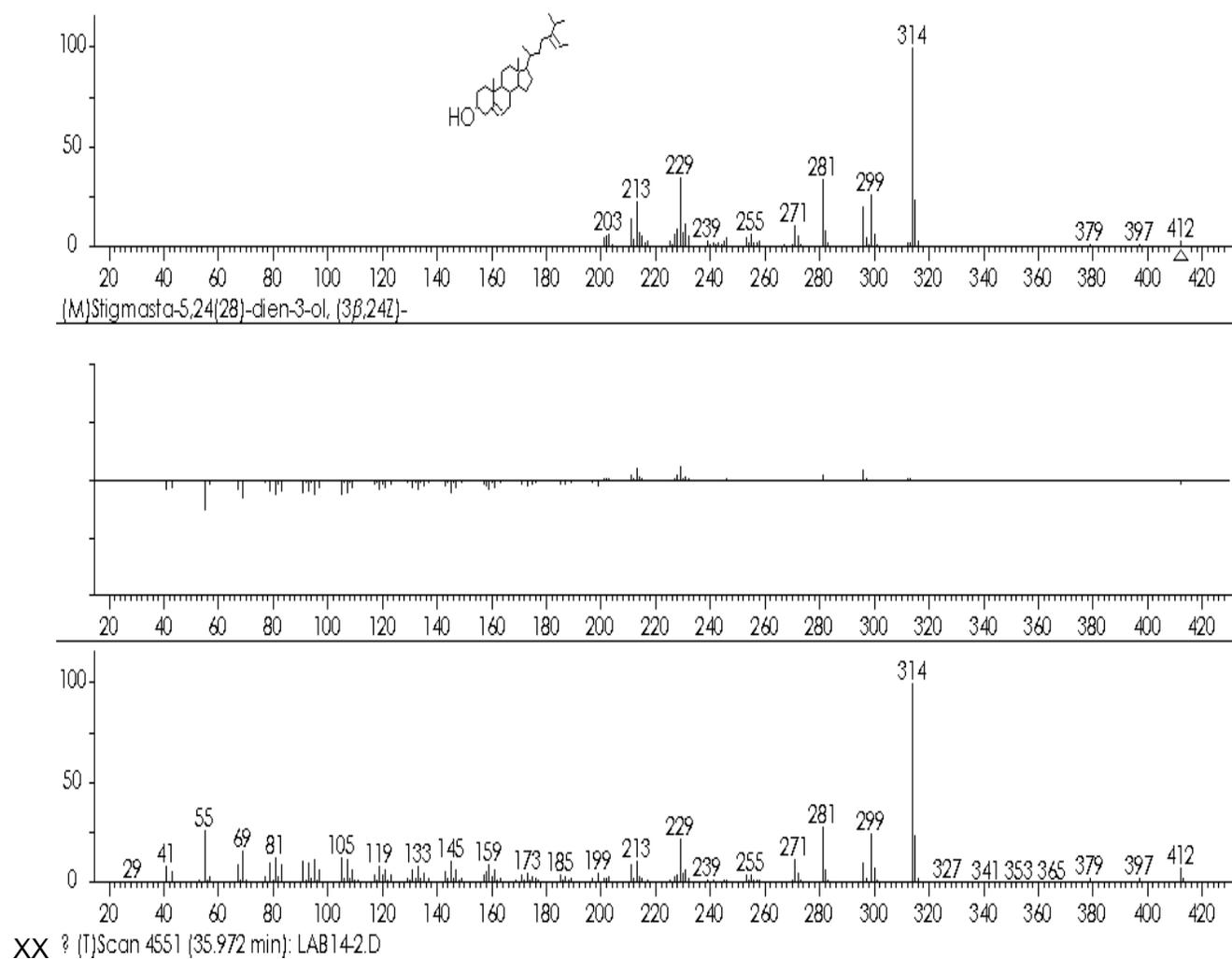
Anexo 3 Espectro de masas del segundo compuesto mayoritario en extracto de hexano con 13.405% de porcentaje relativo Ergosta-5,22-dien-3-ol (Tr: 33.299 min).

REFERENCIAS



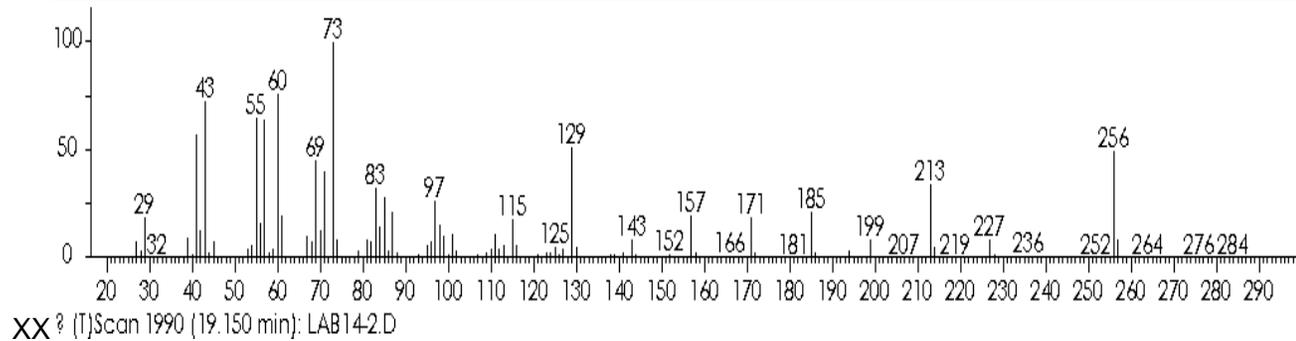
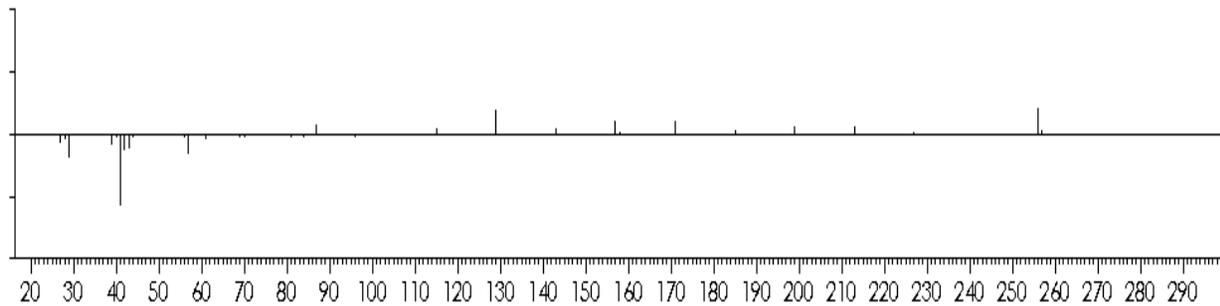
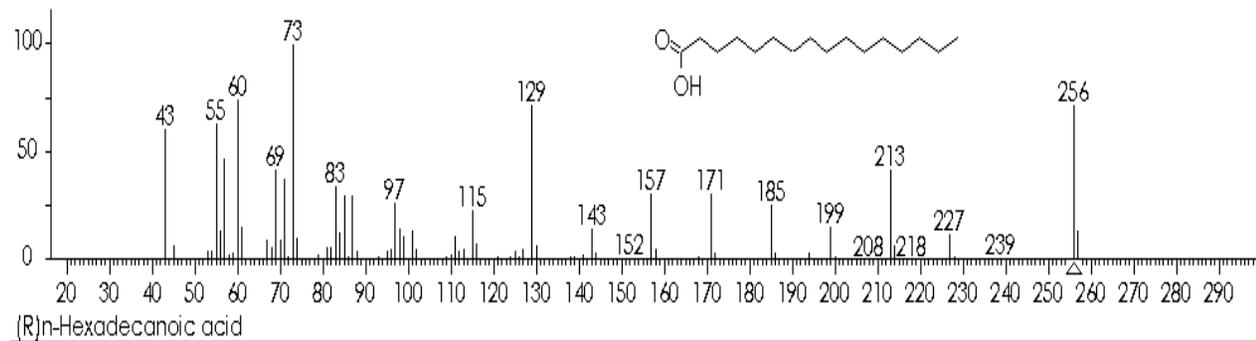
Anexo 4 Espectro de masas del Tercer compuesto mayoritario en extracto de hexano con 7.591% de porcentaje relativo chol-8-en-24-al,3-hidroxi-4,4,14-trimetil- (Tr: 40.281 min).

REFERENCIAS



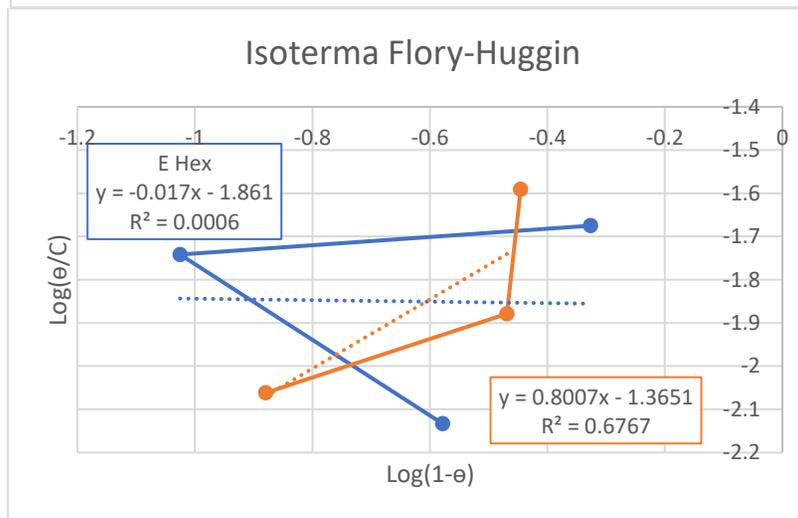
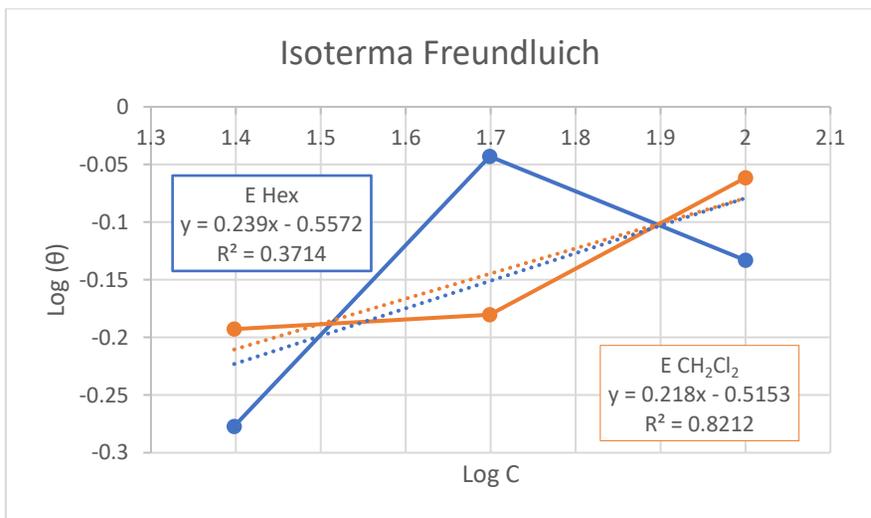
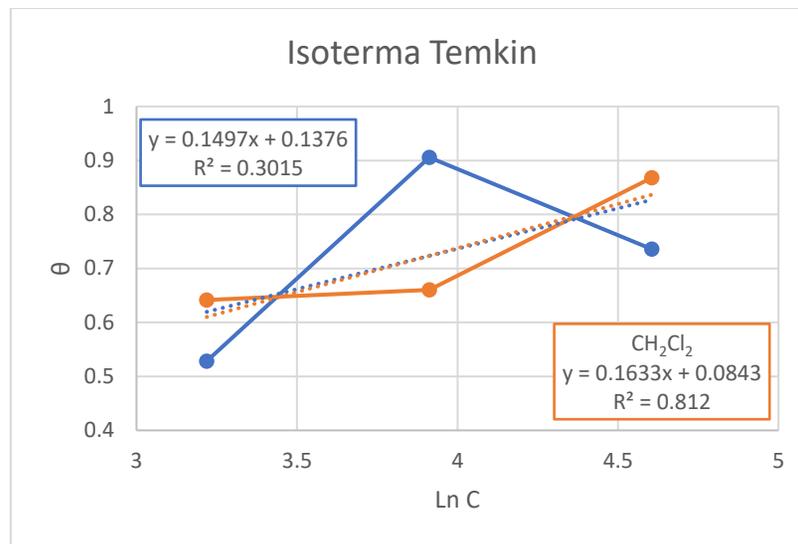
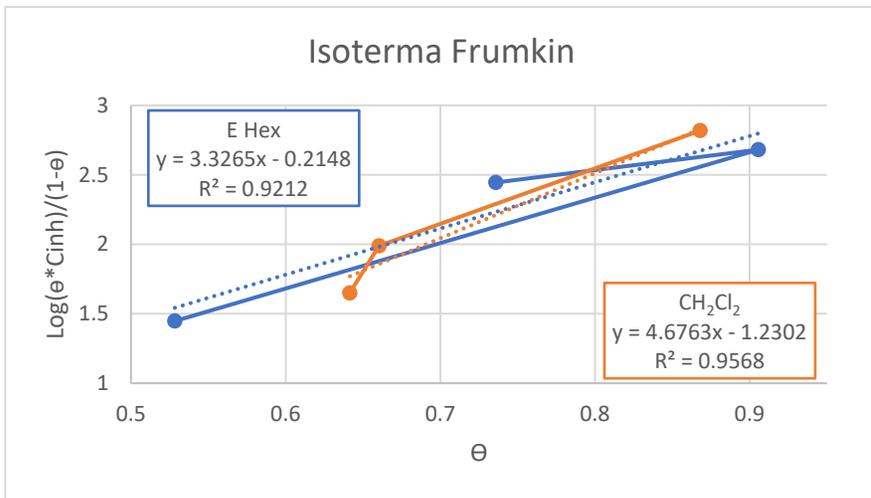
Anexo 5 Espectro de masas del primer compuesto mayoritario en extracto de diclorometano con 53.909% de porcentaje relativo Estigmasta-5,24(28)-dien-3-ol (Tr: 35.972 min).

REFERENCIAS



Anexo 6 Espectro de masas del segundo compuesto mayoritario en extracto de diclorometano con 6.268% de porcentaje relativo ácido palmítico (Tr: 19.150 min).

REFERENCIAS



Anexo 7 Isotermas de adsorción

Cuernavaca, Morelos, 16 de marzo de 2022.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: “Corrosión del acero al carbón en medio ácido y su posible inhibición a partir de extractos obtenidos del sargazo.”, que presenta la alumna **Gabriela Ivonne Serrano Villanueva**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

DRA. LAURA PATRICIA ALVAREZ BERBER

DR. ROY LÓPEZ SESENES

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2022-03-17 09:07:13 | Firmante

ZK3eYabfjX88uEDvyOWS2uMeJy+cGxGw6vWnKhv7IQMAceh6YEJHwZlg5lIXGyxRspptmR6scMGOeqTRtIVNICfUD0InNtmJWCN/fNwUQ3XREkfpHcaagsWLOhU8Ch2I9JUJHPTvCJFAX5TogjSdDFZ9Qo1NexguRtRWDulyf9dT5emf5uYQf5lkmfx47JiTQQ2kMfsMLaQWgDYbv7eOz42gjoE+k5msi2XRLGarS+IO9jmRrrRH17B8n2E732VEk2Jwywh1zmbKd6pAroBt39saJEUtldeL4/4s5lc7H4MYxXqExN1locwMm/Uku9zaSapXMG/Qoc8s/rnow==

LAURA PATRICIA ALVAREZ BERBER | Fecha:2022-03-17 10:26:08 | Firmante

TuInzvHa0y7U866FnBZYpgtHPtw/gg4bzWRiqoyagrQkRjN7f3BDuRcq4JNN9bksZQFa/Qn3HJcMxBRBIR3R40HDjGeQgF15vLzSKcPTRpJG9Qbn7Qeo7qzS0/rH0/mzlsx5hQCOgNwJxRT2RDeGN4DunU4H/863i6S+zJzxs5TlxQ+NPz+ciz0UhfY9Z/q9zuUMA/8uTaJP/5kR2NHm1S0QEYcSluM2sdqLjJHVrsli2VQjtvSMcxPuB6+rpy6rPTbPFXssyWtm5/ELzFyDmH9DYtP8wJ8Jdm5HNQ4cmSQ1q/7WljHfDvCx6ci6t6CU/nh9KZfmyDwRqMIU1w==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2022-03-18 18:45:41 | Firmante

UnkxhzOBnpQCHztrgJNzL5CwlfU2ezt9hujKiEoFhPIxipGu86FQZFVeM2zokoh7rysvz0U7qqLmG46AonmkSWwNXVmmsJkeTofDxPqa9OKYrTHed+aC7XtG8klri/3YIV+AuU2i7KqZ6hP1R6GdPzX4vBZpR+8996lTRgZFUg5ryizEQL23GbNXIPUvnTGII7GT11Zz0G0WVW5TP/OInCWbXlsGwkl+888akT0d1TQYlxjA/k1ZGMxhJ/3nxbLgqrXpT2w9VJTFcjrA9zoACn953f3Ux4X2p9dculGjCnZ7k+BS9aW+sLVss/PmeAAEwuY5zDvCkKuRDOs4JbQ==

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2022-03-21 13:20:45 | Firmante

XRxKZsn/ffHgmqGVJzZbhe+xjPwetsr5N8jQocGdYtoF78MpCTnZraj0fj6D+S1D/95wh126KWx7Vsv9wvWkfrmb8iOrDna48AGrku/rSKEYrcVxXe9ayGmclAATJZSOPayu82MpsrdiRYpA5WjNq8iHnXKZn/VqAdSVeZgAaop6+GeG3Dp8Zrp2umzowpRuVo3Deewtr3pINQTLjzYotgQ75Cegv/NsGosUaz8TxV0og7j4MRDJVobreaxAEqMoj4cZZW4AZ00a/zt1mR15SrMUZDA25Y4C1ivi1rdpIXMPzqFYFVWjiJK8+kTBXirpHb2jOldleHJ7ZqAjC+uLdtDA==

ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS | Fecha:2022-05-09 13:55:28 | Firmante

GVIN5ygHP8efAJjpkF2NoKIQR8dgoUnA7dA3Lh3ccYcxy6ISEnDJ8YMO7PJ26bE3XDjv7f1ptSPSIRb1BW4L8vWVihdJN1V14FYRzm3R6X1tqSTNzOvukf9+YZ3NbxdBTDzQ+fSk2R+q+eSk6AX+2gz2hKg4KOvIWzfQIITPR3RR/1iObIiNlvcRltzpOS/UjYRRSzykLiA7oeWu2KaVxtpUggXh7zSgK5lrvxLtoJsqY0awmjB0Nu2XDfeBUrNoKJxDti0VB/GCUkYYTjfmK7/R70jUyb5niYz817cYSR3MHXiQY16sFN7i4j8Z3Pfr5VFJ2hXV43FFXW/WKJA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



jT9DvpZXU

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/beZJmA3Mti95W3sa466a2JQORdIU6dZI>

