



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN CIENCIAS BASICAS Y APLICADAS

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN INGENIERIA
Y CIENCIAS APLICADAS**

**“SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE INHIBIDORES DE
LA CORROSION BASADOS EN TIERRAS RARAS RECUPERADAS
DE MAGNETOS PERMANENTES.”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRO EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

RIGOBERTO VAZQUEZ RAMIREZ

ASESOR INTERNO: **DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ**

ASESOR EXTERNO: **DR. GUILLERMO SALINAS SOLANO**

CUERNAVACA, MOR.

JUNIO 2019

RESUMEN

En este trabajo se reporta el proceso hidrometalúrgico vía ácida para la recuperación de tierras raras de magnetos permanentes de discos duros de computadoras postconsumo, llevando a cabo la separación y precipitación de las tierras raras con HCl y ácido oxálico respectivamente, obteniendo rendimientos de recuperación del 96% mediante la modificación de los métodos tradicionales que incluyen un proceso de re-precipitación y purificación de los oxalatos de tierras raras sintetizados.

Se sintetizaron sales de cloruros, nitratos y sulfatos a partir de los óxidos de tierras raras recuperados de los magnetos permanentes, y de óxidos de Nd grado reactivo químico, como inhibidores de la corrosión para su estudio y evaluación de la corrosión del acero API X65, mediante técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización potenciodinámica, potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, además de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Los resultados mostraron en general que los inhibidores a base de tierras raras reducen la velocidad de corrosión del acero, siendo los de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a 100 ppm y los de cloruro de tierras raras a 500 ppm los que alcanzaron una máxima eficiencia de inhibición con un 89% para cada uno. Además, se determinó que la eficiencia de inhibición cambió ligeramente cuando se incrementó la concentración de iones cloruro a pesar del aumento en la concentración del inhibidor.

Se demostró que la adsorción de los iones de inhibidor de tierras raras sobre la superficie del material promovió la formación de una película protectora de óxidos/hidróxidos, que reducen el intercambio de electrones con las especies oxidantes, actuando como inhibidores de tipo mixto con un fuerte efecto catódico.

ABSTRACT

This paper reports the hydrometallurgical process acid pathway for the recovery of rare earths from permanent magnets of hard drives from post-consumer computers, carrying out the separation and precipitation of rare earths with HCl and oxalic acid respectively, obtaining recovery yields of 96 % by modifying traditional methods that include a process of re-precipitation and purification of synthesized rare earth oxalates.

Chloride, nitrate and sulfate salts were synthesized from rare earth oxides recovered from permanent magnets, and from Nd oxides of chemical reactive grade, as corrosion inhibitors for their study and evaluation of API X65 corrosion steel, by electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization curves, open circuit potential, resistance to linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy, in addition to scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersion spectrometry (EDS).

The results showed in general that rare earth-based inhibitors reduce the corrosion rate of steel, with those of $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ at 100 ppm and those of rare earth chloride at 500 ppm which achieved maximum inhibition efficiency with 89% for each one. In addition, it was determined that the inhibition efficiency changed slightly when the concentration of chloride ions was increased despite the increase in the concentration of the inhibitor.

It was shown that adsorption of rare earth inhibitor ions on the surface of the material promoted the formation of a protective film of oxides/hydroxides, which reduce the exchange of electrons with oxidizing species, acting as mixed-type inhibitors with a strong cathodic effect.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, **Dr. José Gonzalo González Rodríguez**, por haberme aceptado como su estudiante y por la confianza que depositó en mí para sacar adelante este proyecto de tesis.

A mi coasesor, **Dr. Guillermo Salinas Solano**, por todo su apoyo y asesoría que me brindo para la finalización de este proyecto, así como su gran amistad que me ha regalado desde hace ya muchos años.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por haberme otorgado la beca de maestría, que sin ella no hubiera podido realizar este proyecto.

Al **Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)**, por haberme dado la oportunidad y su voto de confianza de ser parte de este gran centro de investigación y poder continuar con mis estudios de maestría.

Al **Instituto de Ciencias Físicas-UNAM (ICF)**, por darme la oportunidad de ocupar sus instalaciones y laboratorios para la recuperación, síntesis y evaluación de los inhibidores basados en tierras raras, al **Dr. Lorenzo Martínez Gómez** que me permitió ser parte del grupo de investigación y en especial al **Dr. Jesús Porcayo Calderón**, por darme este proyecto de tesis para su realización y cuya autoría es completamente suya.

A mi **comité evaluador**, por la aportación de sus comentarios y el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A los técnicos académicos **Dra. Maura Casales Díaz**, por permitirme utilizar los laboratorios de ICF y al **Mtro. José Juan Ramos Hernández**, por su apoyo durante los análisis mediante SEM y XRD para este trabajo de tesis.

A mis **compañeros de generación**, por aceptarme como uno más de ustedes a pesar de la diferencia de edades.

DEDICATORIAS

A mi hija ***Katherine Casiel*** por ser mi fuente de inspiración y motivo, porque gracias a ella y por ella pude continuar mis estudios después de muchos de años de ausencia.

A mis padres ***Raúl Vázquez Juárez*** y ***Rosario Ramírez Figueroa*** que siempre han creído en mí a pesar de todas las caídas que he tenido en mi vida, así como por la confianza y amor incondicional que siempre me han brindado, **GRACIAS**.

A mis hermanos ***Hernán Raúl, Emmanuel, Gilberto, Josué y Rosario Melina***, por estar siempre conmigo en las buenas y en las peores adversidades.

A mi abuela que en paz descanse ***Facunda Figueroa Huicochea***, a su entrañable recuerdo y cariño que siempre le tuvimos, **nunca vamos a olvidarte**.

A todos mis **Amigos**, a los que están y a los que se han ido, gracias por brindarme su amistad y apoyo sinceros.

INDICE

RESUMEN i

ABSTRACT ii

AGRADECIMIENTOS iii

DEDICATORIAS iv

LISTA DE TABLAS viii

LISTA DE FIGURAS iv

CAPITULO I **INTRODUCCION** 1

CAPITULO II **MARCO TEORICO** 4

2.1 RESIDUOS ELECTRONICOS. 4

2.1.1 Definición de Residuos Electrónicos. 4

2.1.2 Clasificación de los Residuos Electrónicos. 5

2.1.3 Contenido de los Residuos Electrónicos. 6

2.2 MAGNETOS PERMANENTES. 8

2.2.1 Antecedentes. 8

2.2.2 Características de los Magnetos Permanentes.	9
2.2.3 Magnetos de Nd ₂ Fe ₁₄ B.	10
2.3 PROCESOS CORROSION Y SUS METODOS DE PROTECCION.	13
2.3.1 El Proceso de Corrosión y su Importancia.	13
2.3.2 Inhibidores Y Pasivadores.	15
2.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN A BASE DE TIERRAS RARAS.	19
2.4.1 Efectividad de las Tierras Raras como Inhibidores de la Corrosión y Sinergismos.	20
2.4.2 Mecanismo de Inhibición de Corrosión de las Tierras Raras.	22
2.4.3 Características de la Película de Inhibidor.	23
2.4.4 Formación y Crecimiento de la Película Protectora.	23

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

25

3.1 RECUPERACION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE MAGNETOS PERMANENTES.	25
3.1.1 Proceso de Recuperación de las Tierras Raras.	25
3.1.2 Desmagnetización de los Magnetos Permanentes.	25
3.1.3 Caracterización de los Magnetos Permanentes.	26
3.1.4 Reducción de Tamaño de los Magnetos Permanentes.	26
3.1.5 Lixiviación de los Magnetos Permanentes.	27
3.1.6 Precipitación de las Tierras Raras Presentes en los Magnetos Permanentes.	29
3.1.7 Purificación de los Oxalatos de Tierras Raras.	30
3.1.8 Calcinación de los Oxalatos de Tierras Raras.	30
3.2 SINTESIS DE LOS INHIBIDORES DE LAS CORROSION A PARTIR DE OXIDOS DE TIERRAS RARAS.	32
3.2.1 Síntesis de Inhibidores a partir de Óxidos de Tierras Raras de Magnetos Permanentes.	32
3.2.2 Síntesis de Inhibidores a partir de Óxidos de Neodimio (Nd ₂ O ₃) Grado Reactivo.	32
3.3 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES SINTETIZADOS.	33

CAPITULO IV	RESULTADOS Y DISCUSION	37
--------------------	-------------------------------	-----------

4.1 PROCESO DE RECUPERACION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE MAGNETOS PERMANENTES.	37
4.1.1 Caracterización de dos Magnetos Permanentes.	37
4.1.2 Proceso de Obtención de los Oxalatos de Tierras Raras.	39
4.1.3 Síntesis de los Óxidos de Tierras Raras.	50
4.2 SINTESIS DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSION.	54
4.2.1 Inhibidores de la Corrosión a Partir Óxidos de Tierras de Magnetos Permanentes.	54
4.2.2 Inhibidores de la Corrosión a partir de Óxidos de Neodimio Grado Reactivo Químico.	61
4.3 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES DE TIERRAS RARAS SINTETIZADOS.	65
4.3.1 Caracterización Metalográfica del Acero.	65
4.3.2 Evaluación Electroquímica de los Inhibidores a Base de Óxidos de Neodimio Grado Reactivo.	68
4.3.2.1 <i>Cloruro de Neodimio.</i>	68
4.3.2.2 <i>Nitrato de Neodimio.</i>	86
4.3.2.3 <i>Sulfato de Neodimio.</i>	97
4.3.3 Evaluación Electroquímica de los Inhibidores a Base de Óxidos de Tierras Raras Recuperados de Magnetos Permanentes.	108
4.3.3.1 <i>Cloruro de Tierras Raras.</i>	108
4.3.3.2 <i>Nitrato de Tierras Raras.</i>	119
4.3.3.3 <i>Sulfato de Tierras Raras.</i>	130

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	141
---------------------------------------	------------

REFERENCIAS	143
--------------------	------------

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Categorías de residuos eléctricos y electrónicos según la Directiva de la Unión Europea.	5
Tabla 2.2 Composición material de los residuos eléctricos y electrónicos (en porcentajes).	6
Tabla 2.3 Temperatura de Curie para algunos materiales seleccionados.	11
Tabla 2.4 Composición promedio de los magnetos de NdFeB en wt%.	11
Tabla 2.5 Algunas aplicaciones donde se utilizan imanes permanentes avanzados, típicamente Nd ₂ Fe ₁₄ B.	12
Tabla 2.6 Características de los tipos de adsorción de los inhibidores.	19
Tabla 4.1 Peso en gramos de los elementos contenidos en la muestra de 100 g de magnetos.	39
Tabla 4.2 Cantidad de cloruros obtenidos estequiométricamente del proceso de lixiviación de la muestra de 100 g de magnetos.	39
Tabla 4.3 Cantidad estequiométrica de oxalatos de tierras raras y hierro hidratados obtenidos de una muestra de 100 g de magnetos.	40
Tabla 4.4 Cantidad de oxalatos de tierras raras y hierro hidratados obtenidos en laboratorio de la muestra de 100 g de magnetos.	40
Tabla 4.5 Cantidad de óxidos de tierras raras obtenidos en laboratorio del proceso de recuperación de la muestra de 100 g de magnetos de discos duros.	50
Tabla 4.6 Cantidad estequiométrica de óxidos de tierras raras obtenidos del proceso de extracción de la muestra de 100 g de magnetos de discos duros.	51
Tabla 4.7 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de NdCl ₃ .	72
Tabla 4.8 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de Nd(NO ₃) ₃ .	88
Tabla 4.9 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de Nd ₂ (SO ₄) ₃ .	100
Tabla 4.10 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras.	111
Tabla 4.11 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras.	122
Tabla 4.12 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras.	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Partes de un disco duro desmantelado de laptop, así como un par de magnetos permanentes de NdFeB.	9
Figura 2.2 Ejemplo de tres casos en los que los inhibidores de corrosión afectan la cinética de corrosión. (a) inhibidor mixto, (b) inhibidor catódico y (c) inhibidor anódico.	16
Figura 2.3 Eficiencias de inhibición de varios inhibidores.	22
Figura 3.1 a) Magnetos de discos duros, b) Magnetos de discos duros desmagnetizados y desmantelados, c) Material desmagnetizado a 400°C.	26
Figura 3.2 Muestra de magnetos permanentes desmagnetizados y reducidos a un tamaño de malla 5 (4 mm).	27
Figura 3.3 Proceso de lixiviación de los magnetos permanentes de discos duros en HCl previamente desmagnetizados y triturados.	28
Figura 3.4 Residuos sólidos obtenidos de la lixiviación de los magnetos permanentes con HCl.	28
Figura 3.5 Proceso de precipitación de tierras raras contenidas en el licor de magnetos permanentes de discos duros.	30
Figura 3.6 Diagrama del Proceso de Recuperación de Tierras Raras.	31
Figura 3.7 Arreglo experimental para las pruebas electroquímicas.	34
Figura 3.8 Potenciostato-Galvanostato utilizado para las pruebas electroquímicas.	34
Figura 3.9 Difractómetros de Rayos X utilizados para la caracterización del material sintetizado a) D2 Phaser y b) D8 Advance.	35
Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido.	36
Figura 4.1 a) Análisis elemental por EDS, b) Análisis cuantitativo de los magnetos permanentes NdFeB.	38
Figura 4.2 Micrografías de los magnetos permanentes NdFeB.	38
Figura 4.3 Oxalatos de tierras raras (neodimio y praseodimio) sintetizados a partir de los magnetos permanentes de discos duros.	41
Figura 4.4 a) Análisis elemental por EDS, b) Análisis cuantitativo de los oxalatos de tierras de Nd y Pr.	41
Figura 4.5 Micrografías de los oxalatos de tierras raras sintetizados de los magnetos permanentes.	42
Figura 4.6 Espectros de difracción de rayos X de los oxalatos de Nd y Pr sintetizados a partir de los magnetos permanentes.	42
Figura 4.7 Residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.	43
Figura 4.8 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.	44
Figura 4.9 Micrografías de los residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.	44
Figura 4.10 Espectros de difracción de rayos X de los residuos del proceso de precipitación de las tierras raras.	45
Figura 4.11 Residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.	45
Figura 4.12 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.	46
Figura 4.13 Micrografías de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.	46
Figura 4.14 Espectros de difracción de rayos X de los residuos del proceso de purificación de las tierras raras.	47

Figura 4.15 Oxalatos de Hierro obtenidos como subproducto del proceso de recuperación de las tierras raras.	48
Figura 4.16 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los oxalatos de hierro como subproductos.	48
Figura 4.17 Micrografías de los oxalatos de hierro obtenidos como subproducto del proceso de recuperación de las tierras raras.	49
Figura 4.18 Espectros de difracción de rayos X de los oxalatos de hierro obtenidos como subproducto.	49
Figura 4.19 Óxidos de tierras raras obtenidos de los magnetos permanentes de discos duros postconsumo.	50
Figura 4.20 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los óxidos de tierras raras.	51
Figura 4.21 Micrografías de los óxidos de tierras raras sintetizados.	52
Figura 4.22 Espectros de difracción de rayos X de los óxidos de tierras raras sintetizados.	52
Figura 4.23 Resultados del proceso hidrometalúrgico utilizado para la recuperación de tierras raras a partir de magnetos permanentes postconsumo.	53
Figura 4.24 Cloruros de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de magnetos permanentes.	54
Figura 4.25 Micrografías de los cloruros de tierras raras sintetizados.	55
Figura 4.26 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los cloruros de tierras raras.	55
Figura 4.27 Espectros de difracción de rayos X de los cloruros de tierras raras sintetizados.	56
Figura 4.28 Nitratos de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de magnetos permanentes.	57
Figura 4.29 Micrografías de los nitratos de tierras raras sintetizados.	57
Figura 4.30 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los nitratos de tierras raras.	58
Figura 4.31 Espectros de difracción de rayos X de los nitratos de tierras raras sintetizados.	58
Figura 4.32 Sulfatos de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de magnetos permanentes.	59
Figura 4.33 Micrografías de los sulfatos de tierras raras sintetizados.	59
Figura 4.34 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los sulfatos de tierras raras.	60
Figura 4.35 Espectros de difracción de rayos X de los sulfatos de tierras raras sintetizados.	61
Figura 4.36 Cloruro de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.	62
Figura 4.37 Espectros de difracción de rayos X de los cloruros de neodimio grado reactivo químico.	62
Figura 4.38 Nitrato de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.	63
Figura 4.39 Espectros de difracción de rayos X de los nitratos de neodimio grado reactivo químico.	64
Figura 4.40 Sulfato de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.	64
Figura 4.41 Espectros de difracción de rayos X de los sulfatos de neodimio grado reactivo químico.	65
Figura 4.42 Microestructura del acero API 5L X65 en aumentos de 1000x y 2000x.	66
Figura 4.43 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental del acero empleado API 5L X65.	67
Figura 4.44 Mapeo de los elementos presentes en el acero API 5L X65.	67
Figura 4.45 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $NdCl_3$.	70
Figura 4.46 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $NdCl_3$.	71
Figura 4.47 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $NdCl_3$.	73
Figura 4.48 Efecto de la concentración de $NdCl_3$ en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.	74

- Figura 4.49** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de NdCl_3 a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 76
- Figura 4.50** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor. 77
- Figura 4.51** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de NdCl_3 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 78
- Figura 4.52** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de NdCl_3 . 81
- Figura 4.53** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor. 82
- Figura 4.54** Vista a mayor magnificación del aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor y mapeo de elementos. 83
- Figura 4.55** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de NdCl_3 a 30°C. 84
- Figura 4.56** Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de NdCl_3 y mapeo de elementos. 85
- Figura 4.57** Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. 86
- Figura 4.58** Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. 87
- Figura 4.59** Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. 89
- Figura 4.60** Efecto de la concentración de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl. 90
- Figura 4.61** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 91
- Figura 4.62** Diagramas de Nyquist **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 92
- Figura 4.63** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. 94
- Figura 4.64** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C. 95
- Figura 4.65** Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ y mapeo de elementos. 96
- Figura 4.66** Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. 98
- Figura 4.67** Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. 99
- Figura 4.68** Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. 101
- Figura 4.69** Efecto de la concentración de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl. 101
- Figura 4.70** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 103
- Figura 4.71** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 104
- Figura 4.72** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. 105
- Figura 4.73** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a 30°C. 106
- Figura 4.74** Vista de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ y mapeo de elementos. 107
- Figura 4.75** Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras. 109

- Figura 4.76** Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras. 110
- Figura 4.77** Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras. 112
- Figura 4.78** Efecto de la concentración de los cloruros de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl. 112
- Figura 4.79** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de inhibidor de cloruro de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 114
- Figura 4.80** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de cloruro de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 115
- Figura 4.81** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de cloruro de tierras raras. 117
- Figura 4.82** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras a 30°C. 118
- Figura 4.83** Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de cloruro de tierras raras y mapeo de elementos. 119
- Figura 4.84** Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras. 120
- Figura 4.85** Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras. 121
- Figura 4.86** Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras. 123
- Figura 4.87** Efecto de la concentración de los nitratos de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl. 123
- Figura 4.88** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de nitrato de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 124
- Figura 4.89** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de nitrato de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 125
- Figura 4.90** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 250 ppm de nitrato de tierras raras. 127
- Figura 4.91** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras a 30°C. 128
- Figura 4.92** Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 250 ppm de nitrato de tierras raras y mapeo de elementos. 129
- Figura 4.93** Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras. 130
- Figura 4.94** Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras. 131
- Figura 4.95** Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras. 133
- Figura 4.96** Efecto de la concentración de los sulfatos de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl. 134
- Figura 4.97** Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de inhibidor de sulfato de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización. 135
- Figura 4.98** Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de sulfato de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl. 136
- Figura 4.99** Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 1000 ppm de sulfato de tierras raras. 137
- Figura 4.100** Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras a 30°C. 138
- Figura 4.101** Vista de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 1000 ppm de sulfato de tierras raras y mapeo de elementos. 140

CAPITULO I

INTRODUCCION

El ser humano en su afán de lograr mejores condiciones de vida a lo largo de la historia ha empleado los metales y sus aleaciones por sus excelentes propiedades mecánicas, elevada transferencia de calor y conducción de la electricidad y, casi sin quererlo hemos creado una dependencia tal que sería imposible de hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de estos materiales (Ávila y Genescá 1995). Sin embargo, casi todos los metales y sus aleaciones se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, dejando de ser funcionales y perdiendo todas sus propiedades derivado de su exposición al medio que los envuelve, lo cual reduce su tiempo de vida útil generando uno de los costos más importantes dentro de la industria que alcanza varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), que en naciones del primer mundo como Estados Unidos, Japón o Gran Bretaña fluctúa entre el 3 y 4 por ciento (Jones 1996) (Kermani and Harrop 1996).

La definición de corrosión mayormente aceptada es la que establece que el deterioro de los materiales es el resultado de las reacciones químicas con su ambiente, siendo los materiales aquellas sustancias utilizadas en la construcción de máquinas, equipos de proceso, así como otros productos manufacturados. Estos materiales incluyen metales, polímeros y cerámicos, mientras que los ambientes pueden ser líquidos y gases (Stansbury and Buchanan 2000). Por otro lado, para mitigar los daños ocasionados por la corrosión en las superficies metálicas se cuentan con diversas técnicas de protección entre las que destacan el uso de inhibidores de la corrosión, siendo utilizados en la actualidad una amplia gama de compuestos inorgánicos como inhibidores de la corrosión metálica en sistemas acuosos (Godínez *et al.* 2003). Entre estos, los sistemas más ampliamente utilizados por su versatilidad y su buena relación efectividad-coste, están los basados en compuestos de Cr(VI), específicamente en su forma de cromatos (Khaled *et al.* 2011). Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado el peligro que representa el uso de este tipo de compuestos de cromo hexavalente, debido a su alta toxicidad y sus propiedades carcinógenas, así como a su negativa repercusión en el medio ambiente, ocasionando severas restricciones a su uso por las normas ambientales internacionales (Ho *et al.* 2006).

Por estos motivos, recientemente la investigación se ha enfocado en el desarrollo de nuevos inhibidores de la corrosión más amigables con el medio ambiente en sustitución a los utilizados a base de cromo. En esa misma línea, se ha estudiado el comportamiento como inhibidores de corrosión de diversos compuestos orgánicos, tales como benzoatos y glucosatos, e inorgánicos, como fosfatos, molibdatos, silicatos, nitritos o sales de zinc (Cohen 1995). Así mismo, hace algunos años también se ha venido estudiando el comportamiento de sales lantánidas como inhibidores de corrosión de metales y aleaciones (principalmente Al, Fe, Mg, y Zn) debido a su bajo nivel de toxicidad ya que su ingestión e inhalación no se considera nociva para la salud, siendo sus efectos tóxicos de sus óxidos muy similares a los producidos por el cloruro de sodio, por lo que se les puede considerar como una buena

alternativa de protección (Bernal *et al.* 1995) (Bethencourt *et al.* 1997) (Bethencourt *et al.* 1998).

Se han reportado diversos estudios utilizando sales lantánidas a base de Ce y La como inhibidores de la corrosión en su forma de cloruros, nitratos u otras sales (Aballe *et al.* 1997) (Aballe *et al.* 2001) (Ho *et al.* 2006) (Khaled 2013) (Mohammedi *et al.* 2015), llevándose a cabo en soluciones ricas en cloruros mostrando una gran capacidad de inhibición atribuido a la elevada reactividad de las tierras raras. Por otro lado, también se ha observado que el incremento del pH ocasionado por las reacciones de reducción del oxígeno en los sitios catódicos de la superficie metálica, provoca la precipitación de los iones de tierras raras promoviendo la formación de una capa protectora de óxidos hidratados complejos sobre dichos sitios catódicos, disminuyendo de esta manera la reacción de reducción del oxígeno, así como el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión (Zhu *et al.* 2013) (Davó and de Damborenea 2004).

A pesar de lo anterior, las principales aplicaciones tecnológicas de las tierras raras han sido en el campo de la electrónica como fósforos, láseres, imanes permanentes, baterías, refrigeración magnética, aplicaciones a futuro como superconductividad a alta temperatura y en transporte en post-economía de hidrocarburos (Sáez Puche *et al.* 2000). Desde el punto de vista de su abundancia los elementos La, Ce, Pr y Nd se perfilan como los principales candidatos para ser utilizados como inhibidores de corrosión, siendo el neodimio el elemento de tierras raras más crítico con respecto a la disponibilidad actual ya que se utiliza con mayor frecuencia en imanes de alto rendimiento (Sprecher *et al.* 2014a), y que de acuerdo con algunos estudios se prevé que en los próximos 25 años la demanda de neodimio y disprosio aumentará en un 700% y 2600% respectivamente (Binnemans *et al.* 2013), es por ello que este elemento en particular se puede aprovechar para la síntesis de inhibidores de corrosión si se consideran las nuevas tecnologías de reciclaje de tierras raras a partir de los residuos electrónicos que lo contengan.

Debido a que la producción de aparatos electrónicos constituye el sector de mayor crecimiento de la industria manufacturera en los países desarrollados, siendo la innovación tecnológica y la globalización del mercado los principales contribuyentes al proceso vertiginoso de sustitución o desecho de estos productos, generando anualmente toneladas de residuos electrónicos en el mundo, incluido México (UNESCO 2010). Estos residuos además contienen sustancias tóxicas y contaminantes, en donde el 60% de su composición corresponde a metales pesados, metales preciosos y tierras raras (Eu, La, Nd, Pr, Y, etc.), las cuales estas últimas son sustancias conocidas en el desarrollo tecnológico, pero de mucha escasez en la corteza terrestre (Ogondo *et al.* 2011) (Ibarra 2017) y consideraras por la Unión Europea como materias primas críticas con mayor riesgo de abastecimiento (Binnemans *et al.* 2013).

De entre los principales residuos electrónicos generados se encuentran los magnetos a base de Nd (NdFeB), debido a que son actualmente la mejor opción como una fuente magnética en dispositivos electrónicos, teniendo una producción total estimada de 120 000 t para el año 2020 (Humphries 2013).

Debido a lo anterior, el presente trabajo de tesis se realiza sobre la recuperación y aprovechamiento de tierras raras provenientes de magnetos permanentes (NdBFe) como desperdicios electrónicos de discos duros de computadoras post-consumo, para la síntesis de inhibidores de la corrosión a base de tierras raras, evaluando su desempeño inhibitorio mediante técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, analizando las muestras corroídas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidas EDS.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

Actualmente el reciclaje de los residuos electrónicos es muy importante y ha aumentado constantemente a nivel mundial debido a la gran demanda en el consumo de aparatos electrónicos. En este capítulo se realizará una revisión bibliográfica acerca de los elementos de tierras raras presentes en este tipo de residuos, sus aplicaciones tecnológicas, procesos de recuperación, así como su capacidad inhibitoria de la corrosión de metales y sus aleaciones en ambientes agresivos.

2.1 RESIDUOS ELECTRONICOS.

2.1.1 DEFINICION DE RESIDUOS ELECTRONICOS.

Los aparatos eléctricos y electrónicos han dado una gran cantidad de beneficios y facilidades al desarrollo de la humanidad, por lo que en las últimas décadas y principalmente al inicio del nuevo siglo, la producción y utilización de estos dispositivos ha aumentado de manera acelerada a nivel mundial en todos los ámbitos en los que se desenvuelve el ser humano, de ahí que la industria electrónica y principalmente la de producción de aparatos constituye actualmente el sector de mayor crecimiento en los países desarrollados.

Pero así como se ha incrementado el consumo de los aparatos electrónicos a nivel mundial, así también ha aumentado la producción de desechos de este tipo de productos debido a la sustitución, renovación o eliminación de los mismos.

El resultado de todo esto, es que se adquieren nuevos aparatos, con pronto descarte de los anteriores, los cuales son arrojados directamente a la basura con el resto de los residuos sólidos urbanos, principalmente en las localidades donde no existe una política de reuso o reciclaje.

Por esta razón podemos definir a la basura electrónica como todo desecho o subproducto de un dispositivo diseñado para funcionar con energía eléctrica, bien provista por redes públicas, baterías u otros campos electromagnéticos, así como también las partes para transmitir la electricidad. También se le conoce como *Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE)*, término derivado del anglosajón *Waste Electrical and Electronic Equipmet (WEEE)*, expresión que suele abreviarse como *e-Waste* (Urbina 2014).

Esta definición ha sido utilizada para designar una gran diversidad de productos, de los domésticos a los profesionales, que abarca los televisores, monitores, computadoras, scanners, impresoras, equipos de audio, DVD, videocámaras, teléfonos móviles, juguetes electrónicos, herramientas eléctricas, lámparas fluorescentes y todos los electrodomésticos, los cuales generalmente son compuestos por metales, vidrio, diversos tipos de plásticos y por otros componentes peligrosos que necesitan un tratamiento especial (Cassia 2006).

2.1.2 CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS ELECTRONICOS.

Los productos o aparatos que al final de su vida útil puedan constituir residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), de acuerdo a la Directiva de la Unión Europea sobre RAEE (Directiva EU 2002) se clasifican en 10 categorías listadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Categorías de residuos eléctricos y electrónicos según la Directiva de la Unión Europea (Directiva EU 2002).

N°	Categoría	Ejemplos
1	Grandes electrodomésticos.	Neveras, congeladores, lavadoras, lavaplatos, etc.
2	Pequeños electrodomésticos.	Aspiradoras, planchas, secadoras de pelo, etc.
3	Equipos de informática y telecomunicaciones.	Computadoras personales, impresoras, computadoras portátiles, fotocopiadoras, teléfonos, etc.
4	Aparatos electrónicos de consumo.	Radios, televisores, cámaras de video, etc.
5	Aparatos de alumbrado.	Luminarias, tubos fluorescentes, etc.
6	Herramientas eléctricas y electrónicas.	Taladros, sierras y máquinas de coser.
7	Juguetes, equipos deportivos y de tiempo libre.	Trenes y carros eléctricos, consolas de video y juegos de video.
8	Aparatos médicos.	Aparatos de radioterapia, cardiología, diálisis, etc.
9	Instrumentos de medida y control.	Termostatos, detectores de humo o reguladores de calor.
10	Máquinas expendedoras.	Máquinas expendedores de bebidas calientes, botellas, latas o productos sólidos.

Esta clasificación parece estar en proceso de convertirse en un estándar ampliamente aceptado. De las diez categorías listadas en la tabla anterior, las categorías 1-4 representan casi el 95% de los residuos electrónicos generados.

Otra clasificación utilizada para los residuos eléctricos y electrónicos comprende una división de tres líneas, denominada mediante colores (Buitrago *et. al.* 2011) de la siguiente forma:

- **Línea blanca:** comprende todo tipo de electrodomésticos grandes y pequeños, como por ejemplos: neveras, lavadoras, lavavajillas, hornos y cocinas.
- **Línea marrón:** comprende todos los electrónicos de consumo como televisores, equipos de sonido y de video.
- **Línea gris:** comprende los equipos informáticos (computadoras, teclados, ratones, etc.) y de telecomunicaciones (teléfonos móviles, terminales de mano o portátiles, etc.).

Sin embargo, este tipo de clasificación tiene un marcado enfoque desde la perspectiva de su comercialización.

2.1.3 CONTENIDO DE LOS RESIDUOS ELECTRONICOS.

Cuando se eliminan o reciclan residuos electrónicos sin control alguno, se puede predecir la ocurrencia de impactos negativos en el medio ambiente y en la salud humana.

A diferencia de otro tipo de desechos municipales, los desechos electrónicos contienen una mezcla compleja de materiales peligrosos y muy tóxicos y metales nobles con valor

económico. Habida cuenta de que es posible encontrar hasta 60 elementos de la tabla periódica en los aparatos electrónicos complejos, se necesitan tecnologías sofisticadas para su tratamiento, a fin de lograr recuperar la mayor cantidad posible de estos recursos valiosos, reduciendo al máximo los efectos sociales o ambientales negativos. Todo ello plantea dificultades a los recicladores, pero también les brinda oportunidades (Kitsara 2014).

Según el Centro Temático Europeo de Gestión de Residuos y Recursos, el hierro y el acero son los materiales más comunes encontrados en los aparatos eléctricos y electrónicos, y dan cuenta de casi la mitad del peso total de este tipo de residuos, tal y como se muestra en la Tabla 2.2. Los plásticos son el segundo mayor componente por peso, con aproximadamente 21 por ciento los residuos y los metales no ferrosos incluidos metales preciosos, representan alrededor del 13 por ciento del peso total de los RAEE (el cobre da cuenta del 7 por ciento) (Silva 2009).

Tabla 2.2 Composición material de los residuos eléctricos y electrónicos (en porcentajes) (Silva 2009).

Materiales	Composición (%)
Hierro y acero	47.9
Plásticos de combustión no retardada	15.3
Cobre	7.0
Vidrio	5.4
Plásticos de combustión retardada	5.3
Aluminio	4.7
Placas de circuitos impresos	3.1
Otros	4.6
Madera y madera contrachapada	2.6
Concreto y cerámica	2.0
Otros materiales no ferrosos	1.0
Goma	0.9

En los últimos años, los riesgos para la salud y el medio ambiente que entraña la eliminación de los desechos electrónicos, y el volumen cada vez mayor de estos, han llevado a los encargados de formular las políticas públicas a centrarse en la adopción de prácticas más responsables para su eliminación como son los Convenios de Basilea y Estocolmo o la Iniciativa de la Universidad de Naciones Unidas para resolver el problema de la basura electrónica (StEP e-Waste).

Además de los imperativos ambientales y de salud ligados a la eliminación responsable de desechos electrónicos, esta resulta aconsejable desde un punto de vista económico. Cada vez está más extendida la opinión de que los desechos electrónicos representan un producto valioso. Los dispositivos electrónicos constituyen otra fuente de metales de base como el cobre (Cu) y el estaño (Sn); de metales especiales como el cobalto (Co), el indio (In) y el antimonio (Sb); y de metales nobles como la plata (Ag), el oro (Au), el paladio (Pd) y el platino (Pt). Aunque las cantidades usadas en cada dispositivo son pequeñas (por ejemplo, se utilizan 250 mg de plata en un teléfono móvil), si se piensa que las ventas mundiales de teléfonos móviles se sitúan en cientos de millones, son evidentes los beneficios económicos

que pueden reportar la recuperación y el reciclado de este tipo de teléfonos y otros dispositivos eléctricos y electrónicos desechados u obsoletos (Kitsara 2014).

De acuerdo con el Informe de Análisis de la Actividad de Patentamiento en el Ámbito de las Tecnologías Relacionadas con los Desechos Electrónicos, solicitado por la Secretaría del Convenio de Basilea, se subraya la mercantilización de los desechos electrónicos y se señala el considerable aumento de la actividad de patentamiento relacionada con la recuperación de metales de tierras raras, muy valiosos (por ejemplo, el lantano, el neodimio y el praseodimio), que se emplean en los dispositivos electrónicos modernos, y también con la recuperación de metales nobles, como el oro, la plata y el platino, de la corriente de desechos electrónicos.

Los datos apuntan a que la recuperación de metales de tierras raras se está convirtiendo en un ámbito de interés, que goza de una protección amplia en muchas jurisdicciones.

En el informe también se señalan los tres sectores de innovación principales siguientes en el ámbito de la innovación en el tratamiento de desechos electrónicos, a saber, la descontaminación, la separación química y la extracción de metales (OMPI 2013).

2.2 MAGNETOS PERMANENTES.

2.2.1 ANTECEDENTES.

De entre los residuos electrónicos que más impacto tienen a nivel mundial se encuentran las computadoras no solo por su alto volumen de generación sino también por la gran cantidad de sustancias químicas que contienen.

De acuerdo con datos publicados (Veit and Bernardes 2015), en el 2011 fueron vendidas a nivel mundial alrededor de 372 millones de computadoras, y cuyas ventas fueron proyectadas en 517 millones de unidades para el 2015.

Una computadora personal está compuesta generalmente por un monitor, fuente de poder, la unidad central de procesamiento (CPU), esta incluye a su vez una placa de circuitos impresos, cables, unidad de DVD y el disco duro (Ibarra 2017).

Una de las partes más importante de una computadora ya sea de escritorio o portátil, son las unidades de disco duro (HDD por sus siglas en inglés) que son dispositivos de almacenamiento de datos de archivos digitales mediante un sistema de grabación magnética.

Como se sabe, el funcionamiento del disco duro se basa en el movimiento de rotación: en ellos se graban los datos, mientras los discos giran a grandísima velocidad, normalmente a 7200 revoluciones por minuto (Cancelo *et al.* 2007).

Los discos duros a su vez están conformados por una serie de dispositivos que le permiten el correcto funcionamiento y almacenaje de la información entre los que se encuentran los actuadores, que son motores que mueven la estructura que contiene las cabezas de lectura entre el centro y el borde externo de los discos. Estos utilizan un electromagneto empujado contra magnetos permanentes fijos para mover los cabezales a través del disco. (Wood 2009). En la Figura 2.1 se muestran las diferentes partes de un disco duro de una laptop.

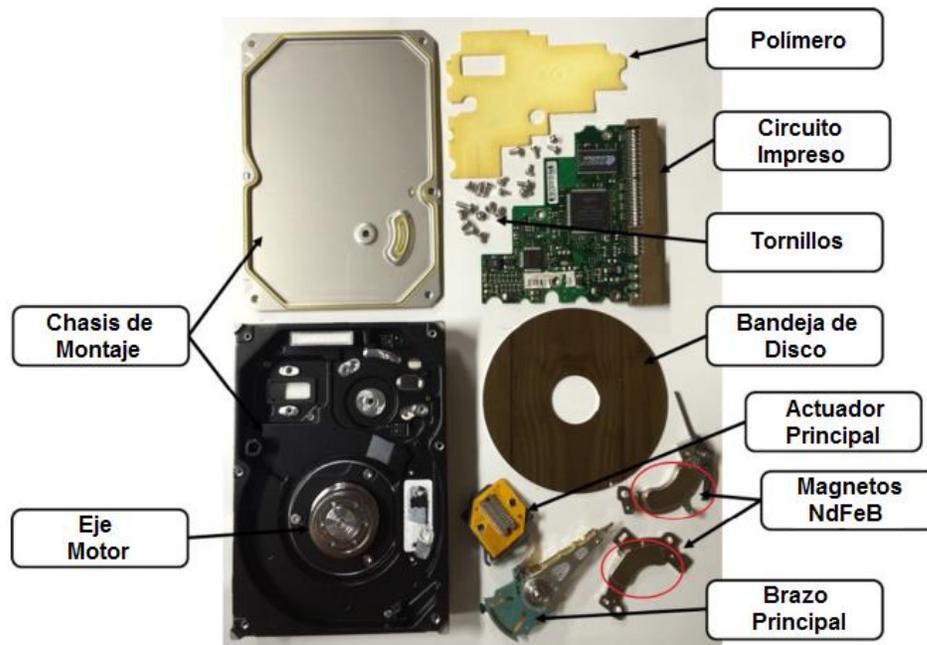


Figura 2.1 Partes de un disco duro desmantelado de laptop, así como un par de magnetos permanentes de NdFeB (München and Veit 2017).

Como también puede observarse en la Figura 2.1, los discos duros constan de 2 magnetos: un magneto adherido a una resina en el eje motor, el cual hace girar los discos y una magneto sinterizado en el motor de bobina dinámica, que controla el cabezal de lectura (Binnemans *et al.* 2013).

También se ha reportado que los discos duros más utilizados en productos electrónicos son los que contienen magnetos de NdFeB, con 674 millones de unidades manufacturadas solo hasta el año 2009 (Zepf 2013).

Este tipo de magnetos son los magnetos permanentes más fuertes hasta el día de hoy, jugando un papel muy importante en nuestra vida moderna ya que están presentes en muchos dispositivos avanzados y diferentes tipos de motores. Además presentan una habilidad única para convertir la energía eléctrica en energía mecánica, transmitir y distribuir la energía eléctrica, facilitar la comunicación por medio de microondas y proveer las bases para los sistemas de almacenamiento de datos. Entre sus aplicaciones mencionadas anteriormente en el campo de la computación, también se encuentran en la industria automotriz y de transporte, la electrónica, productos para la automatización en fábricas, industria médica, industria alternativa y aplicaciones militares (Rollat *et al.* 2016).

2.2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Los magnetos permanentes son materiales ferromagnéticos, que después de ser magnetizados por un campo magnético alto, mantienen su magnetización elevada aun con cambios de temperatura o con la presencia de campos magnéticos externos (Coey 1997). En general, un magneto es un material capaz de almacenar energía y esta energía viene dada por el producto (BH) donde B es la denominada magnetización remanente y H es el campo coercitivo (Askeland 1998).

Por tal motivo, para la fabricación de potentes magnetos permanentes (también llamados *magnetos duros*) para cualquier aplicación en particular se necesitan tomar en cuenta las siguientes características (Fraden 2010):

- Remanencia elevada (B).
- Campo coercitivo alto (H).
- Potencia elevada o máximo producto de la energía (BH).
- Ciclo de histéresis grande.

A lo largo de la historia los magnetos permanentes han sido encontrados en forma natural, tal como la magnetita (Óxido de Fe), o han sido producidos por el hombre, tales como el alnico (producidos principalmente con base a Fe, Al, Ni y Co), o las ferritas (de Ba y la de Sr) (Tanaka *et. al.* 2013), pero todos estos presentan valores muy bajos del producto (BH).

Por esta razón, las tierras raras ofrecen una alternativa decisiva en la mejora de las propiedades anteriores, ya que presentan constantes de anisotropía magnetocristalina dos órdenes de magnitud superiores a la del hierro, que dan valores elevados de H , y por otro lado, los momentos magnéticos intrínsecos de la mayoría de las tierras raras superan a los elementos de transición clásicos como el hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) que conducen a valores altos de B (Sáez Puche *et al.* 2000).

Por lo que a partir de la década de los 60 aparecieron los primeros magnetos de tierras raras (Richman and McNaughton 1997), que al combinarse con elementos de transición que poseen elevadas temperaturas de Curie como por ejemplo Fe y Co, se consiguen preparar aleaciones tales como sistemas SmCo o YCo, que resultan ser excelentes magnetos permanentes con temperaturas de Curie superiores a 700 °C y valores de (BH) de hasta 250 KJ/m³, tres veces superior al AlNiCo que era el mejor magneto permanente hasta el año 1967 (Fidler and Schrefl 1996), (Coey 1997).

2.2.3 MAGNETOS DE Nd₂Fe₁₄B.

Dado el encarecimiento del precio del cobalto en los años ochenta, las empresas dedicadas a la fabricación de magnetos permanentes, se vieron en la necesidad de buscar nuevos materiales en donde el cobalto no estuviera presente, además de mantener un precio competitivo (Hadjipanayis *et. al.* 1983) (Sáez Puche *et al.* 2000). Por lo que, en el año de 1984 fue desarrollado un nuevo tipo de súper magneto basado en hierro Nd₂Fe₁₄B (conocido como NdFeB, “Neo” y/o 2-14-1), casi de modo simultáneo por las empresas General Motors (GM), Sumitomo Special Metal Co. Ltd. (Sumitomo) y por el Laboratorio de Investigación Naval de E. U. (NRL por sus siglas en inglés) (Pérez-Alcázar 2016). Llegando de este modo la tercera generación de magnetos permanentes (Pan 2013) (Sagawa *et. al.* 1987), los cuales son fabricados típicamente con una fase primaria de Nd₂Fe₁₄B de estructura tetragonal (Croat *et. al.* 1984) (Givord *et. al.* 1984) (Sagawa *et. al.* 1984a), una fase de una fracción de volumen más pequeña rica en boro NdFe₄B₄ y una fase rica en neodimio (Fu *et. al.* 2013) (Jiménez *et. al.* 2012). Las propiedades magnéticas superiores de este tipo de magnetos son las principales razones de su aplicabilidad, siendo su magnetización de saturación de aproximadamente 16 kG y un máximo producto magnético de 450 kJ/m³, cuyo valor es de los más elevados hasta este momento (Sagawa *et. al.* 1984b) (Herbst *et. al.* 1984) (Sepehri-Amin *et. al.* 2012).

Sin embargo, los imanes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ no resisten altas temperaturas, ya que su temperatura de Curie es de alrededor de 312°C (Herbst and Croat 1991), siendo de los más bajos de los imanes permanentes tal y como puede verse en la Tabla 2.3. Así mismo, son también muy susceptibles a la corrosión por lo que son protegidos por capas protectoras, principalmente de níquel y/o cobre (de Campos *et. al.* 2014).

Tabla 2.3 Temperatura de Curie para algunos materiales seleccionados (Coey 1997).

Material	Temperatura de Curie ($^\circ\text{C}$)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	312
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	450
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{N}_3$	476
SmCo_5	720
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	827

Estos imanes además de contener hierro (Fe), neodimio (Nd) y boro (B), también contienen praseodimio (Pr), disprosio (Dy) y trazas de algunos metales de transición. La presencia de elementos como cobalto (Co) y disprosio (Dy) en estos imanes ayuda a incrementar la temperatura de Curie y la estabiliza (Zakotnik *et al.* 2016).

En cuanto a la adición de disprosio y terbio (Tb), se utiliza para mejorar la coercitividad de los imanes, ya que incrementa la anisotropía magnética del compuesto $(\text{Nd, Dy, Tb})\text{FeB}$; sin embargo, reduce considerablemente su remanencia (Hirota *et. al.* 2006) (Yan *et. al.* 2010). De acuerdo a varios estudios, se han obtenido distintas concentraciones de estos metales en los imanes de NdFeB , siendo la composición promedio la que se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Composición promedio de los imanes de NdFeB en wt% (München and Veit 2017).

Elemento	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co
Promedio	25.3	3.83	2.66	64.56	0.97	2.42

Finalmente, la combinación inmejorable de bajo precio y espectaculares propiedades magnéticas hacen que los imanes de NdFeB sean usados en una gran variedad de aplicaciones. En la Tabla 2.5 se enlistan los productos y aplicaciones que contienen imanes de NdFeB . Aquellas aplicaciones que presentan un asterisco son las que muestran un acelerado crecimiento para la próxima década, tales como componentes de disco duro, las llamadas “bicicletas eléctricas” o scooters con motor que son muy comunes en Asia, vehículos híbridos y generadores de energía eólica (Lewis and Jiménez-Villacorta 2012).

Tabla 2.5 Algunas aplicaciones donde se utilizan imanes permanentes avanzados, típicamente $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Pérez-Alcázar 2016).

Categoría	Ejemplos de Aplicación
Computadoras y automatización de oficina	Discos duros, motores de rotación de CD-ROM Motores de bobina de voz y pick-up Motores de impresoras y fax

Electrónica de consumo	Video cámaras, reproductores de DVD* Altavoces, micrófonos y auriculares Celulares
Accesorios	Motores de accesorios domésticos y aires acondicionados Bombas de agua Sistemas de seguridad
Automatización en fábricas	Acoplamientos magnéticos y cojinetes Zapatillas Motores, servomotores y generadores
Industria médica	Imágenes por resonancia magnética Instrumentos quirúrgicos e implantes médicos
Automoción y transporte	Motores de encendido y motores dc sin escobillas Ciclas eléctricas y vehículos híbridos y eléctricos* Bombas de combustible eléctricas
Energías alternativas	Sistemas de potencia de viento*, olas y mareas Sistemas de generación de potencia Sistemas de almacenamiento de energía
Militar	Armas, proyectiles de precisión guiados Vehículos, motos acuáticas, aviones Sistemas de comunicación, radares, satélites

*Presentarán gran crecimiento en la próxima década.

2.3 PROCESOS CORROSION Y SUS METODOS DE PROTECCION.

2.3.1 EL PROCESO DE CORROSION Y SU IMPORTANCIA.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción. Esta definición no incluye a los materiales no metálicos. Los plásticos pueden hincharse o agrietarse y romperse; la madera, abrirse o pudrirse; el granito, erosionarse y el cemento Portland, lixiviarse, pero en la actualidad el término corrosión se aplica sólo al ataque químico de los metales (Uhlig 1975).

El término “aherrumbrado” u “oxidación” se aplica a la corrosión del hierro y de las aleaciones en las que éste es el metal base; en este proceso se forman productos de corrosión compuestos en su mayor parte por óxidos de hierro hidratados. Por lo tanto, los metales no ferrosos se corroen pero no se aherrumbran.

En la *corrosión química* o también llamada *solución directa*, un material se disuelve en un medio líquido corrosivo. El material seguirá disolviéndose, hasta que haya consumido todo o se sature el líquido. Un ejemplo sencillo es la sal disuelta en agua.

Mientras que la *corrosión electroquímica*, forma más común de ataque de los metales, ocurre cuando los átomos de metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme se consume gradualmente el metal, se forma un subproducto de este proceso. La corrosión

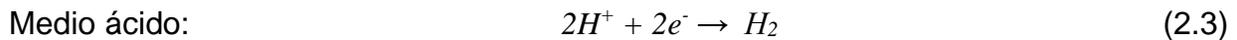
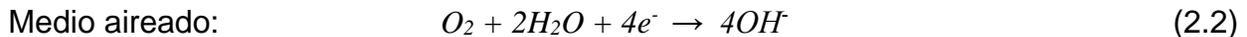
electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en el agua o en el aire húmedo. En este proceso ocurre un circuito eléctrico y el sistema se conoce como una *celda electroquímica*. Ejemplos de esta reacción son la corrosión en tuberías de acero y en lienzos de acero para automóvil, lo cual forma agujeros en dicho metal y herrumbre como subproductos (Askeland 1998).

La corrosión también puede definirse en términos de la disolución anódica de los metales. De este modo, para que el proceso de corrosión tenga lugar, es necesaria la existencia de un cátodo (donde se llevan a cabo las reacciones de reducción) y un ánodo (donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación). Tanto el ánodo como el cátodo, deben de estar conectados para que ocurra el intercambio de electrones (e^-) (Flemming *et al.* 2009).

En la reacción anódica, el metal (Me) actúa como un reactivo, debido a que presenta la pérdida de electrones hacia especies presentes en el medio (oxidación); siendo la reacción anódica sostenida por el consumo de electrones por parte de la reacción de reducción y que puede ser expresada por la ecuación 2.1:



Dependiendo del medio donde se encuentre el metal, las semirreacciones que pueden llevarse a cabo son (ecuaciones 2.2 y 2.3):



La presencia de otras especies iónicas en el medio que actúan como agentes oxidantes, ejemplo, Fe^{3+} , Cu^{2+} , contribuyen al consumo de electrones y favorecen el proceso de corrosión (López 2017), (Jones 1996).

En cuanto a la importancia de la corrosión, de acuerdo con evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión fijan las pérdidas anuales causadas, en los países industrializados y en vías de desarrollo, en torno al 3.5 por 100 del producto nacional bruto. Cualquiera puede imaginarse, a partir de este dato, la elevadísima cuantía de los costes originados por la corrosión, responsable de que, de 1/4 a 1/3 de la producción mundial de acero se dedique a la reposición de las estructuras metálicas deterioradas (Uhlig 1975).

Estas cifras pueden considerarse todavía como excesivamente conservadoras, pues, en la mayoría de los casos, incluyen sólo los costes directos ocasionados por las medidas preventivas, de mantenimiento, o por la sustitución de las partes corroídas, siendo así que una evaluación más real debería incluir las ramificaciones primarias, como pérdidas de producción, costes de las plantas durante el par, coeficientes de seguridad en el diseño para prevenir los desgastes provocados por la corrosión, o disminución de la calidad en la producción a consecuencia de la impurificación por los productos de la corrosión, entre otras (González 1989).

No es previsible que los mayores ahorros potenciales en los costos de la corrosión provengan de nuevos avances o descubrimientos, sino de un mejor uso de los conocimientos ya adquiridos, cuya correcta aplicación se estima representaría una reducción de pérdidas del 22.7 por 100, recomendándose como medidas fundamentales para la consecución de tal logro las siguientes (Shreir *et al.* 2000):

- Mejor diseminación de la información sobre corrosión y protección,
- Necesidad de una mayor educación en materia de corrosión, y
- Aumento de la preocupación o conciencia sobre los riesgos de la corrosión.

En algunas ocasiones, la selección adecuada de los materiales es suficiente para prevenir su corrosión en el medio al que serán expuestos. Sin embargo, para prolongar la vida útil del metal seleccionado, este tendrá que ser protegido y de este modo disminuir el daño por el medio con el que se encuentra en contacto. Las técnicas de protección son muy variadas y algunas veces particulares para el equipo o estructura a proteger. No obstante, existen una serie de métodos de protección de uso general que pueden ser aplicados solos o combinados, según sea el caso de estudio. Estas formas de protección involucran la aplicación de corriente eléctrica (protección catódica y anódica), de recubrimientos metálicos, orgánicos e inorgánicos y el uso de inhibidores y pasivadores. (Winston Revie 2011) (Revie and Uhlig 2008).

2.3.2 INHIBIDORES Y PASIVADORES.

Un inhibidor es una sustancia que detiene o desacelera una reacción química, en consecuencia, un inhibidor de corrosión es una sustancia que agregada al medio agresivo, generalmente en pequeñas concentraciones (ppm), disminuye eficazmente la velocidad de corrosión del metal en contacto con dicho medio (Pizarro 2006). Existen varias clases de inhibidores que se pueden agrupar como sigue: 1) pasivadores, 2) inhibidores orgánicos, que incluyen los compuestos en forma de pastas y los inhibidores de decapado, y 3) inhibidores en fase vapor (Uhlig 1948).

Los pasivadores son lo por lo general sustancias oxidantes inorgánicas, por ejemplo, cromatos, nitritos o molibdatos, que pasivan el metal y desplazan el potencial de corrosión varias décimas de voltio hacia valores más nobles. Los inhibidores no pasivantes tales como los inhibidores de corrosión son por lo común sustancias orgánicas que sólo tienen un ligero efecto sobre el potencial de corrosión, cambiándolo bien en sentido más noble o más activo, normalmente no más que unos pocos milis o centivoltios. En general, los inhibidores del tipo pasivante reducen la velocidad de corrosión a valores muy bajos, siendo en este aspecto más eficaces que la mayor parte del tipo no pasivante; por lo tanto representan los mejores inhibidores disponibles para determinadas combinaciones metal-medio agresivo (Uhlig 1975).

En muchos casos, el papel de los inhibidores es formar un recubrimiento en la superficie de una o varias capas de grosor molecular que sirve como una barrera. Muchos inhibidores orgánicos eficaces tienen un grupo reactivo unido a un hidrocarburo. El grupo reactivo interactúa con la superficie del metal, y la porción de hidrocarburo de la molécula está en contacto con el medio ambiente.

El comportamiento del potencial de corrosión se puede utilizar para determinar cuál de las reacciones es la más afectada por el inhibidor. Teniendo presente su carácter electroquímico, se puede lograr una reducción de la velocidad de corrosión mediante: *inhibición anódica*, *catódica* o *mixta* (Pizarro 2006). En la Figura 2.2 se muestran los tres casos. En la Figura 2.2 (a), el inhibidor de la corrosión afecta a las curvas anódica y catódica igualmente. La velocidad de corrosión se reduce al valor i_{inhib} , pero el potencial de corrosión no se ve afectado. En la Figura 2.2 (b), la reacción catódica se ve afectada en mayor medida, y el potencial de corrosión se desplaza a un valor más negativo. En la Figura 2.2 (c), la reacción anódica se ve afectada en mayor medida, y el potencial de corrosión se desplaza a un valor más positivo. El cambio en el potencial de corrosión en presencia de un inhibidor de este modo se puede utilizar para estimar la cinética de inhibición (Uscanga 2014).

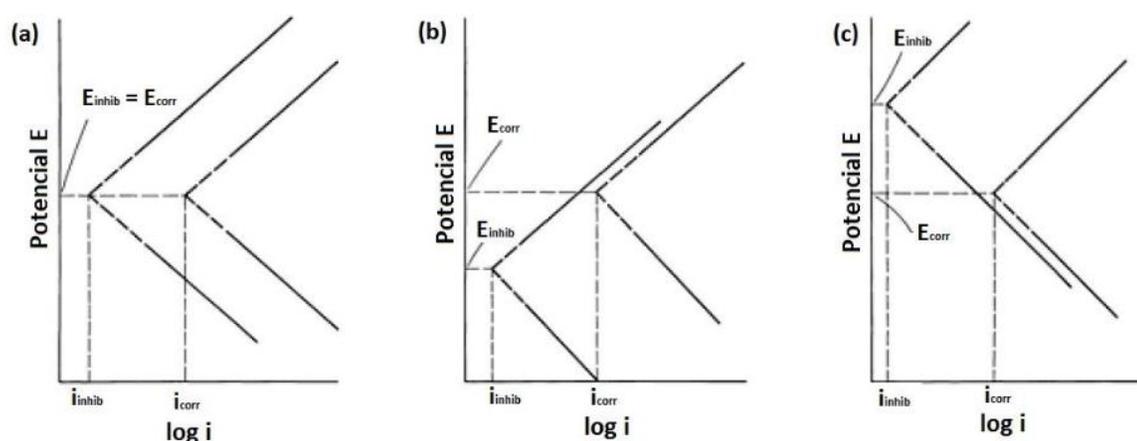


Figura 2.2 Ejemplo de tres casos en los que los inhibidores de corrosión afectan la cinética de corrosión. (a) inhibidor mixto, (b) inhibidor catódico y (c) inhibidor anódico (Uscanga 2014).

La concentración crítica de inhibidor puede depender del pH y de la presencia de otros constituyentes. Concentraciones mucho más altas pueden ser necesarias, dependiendo de los otros constituyentes. La concentración real necesaria para un sistema dado debe determinarse experimentalmente. Del mismo modo, muchos inhibidores orgánicos provocan una disminución drástica de la velocidad de la corrosión en concentraciones muy bajas, especialmente para hierro en soluciones ácidas, con ningún beneficio observado al aumentar la concentración del inhibidor. A veces, la corrosión puede aumentar con la concentración del inhibidor hasta que se alcanza un máximo, seguido por una disminución rápida con aún más aumentos en la concentración. Además, la acción sinérgica puede observarse en que la eficacia de un inhibidor es dependiente de la presencia de otra especie, por ejemplo, agentes de oxígeno u otros oxidantes.

Los inhibidores son a menudo fáciles de aplicar y ofrecen la ventaja de aplicación *in situ*, sin causar interrupciones significativas del proceso. Para elegir un inhibidor, se deben tener en cuenta varias consideraciones (Gómez 2016):

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

Debido a que muchos tipos de inhibidores se adsorben en la superficie metálica y protegen el metal base, es necesario determinar si su adsorción es física o química mediante el uso de isotermas de adsorción, dentro de las cuales se encuentran las propuestas por Langmuir, Temkin, Frumkin y Freundlich (López 2017) (Winston 2011).

Isoterma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir es un modelo de adsorción para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie. Determina la capacidad máxima de adsorción de una especie en la superficie (en este caso, la superficie metálica). Esta isoterma considera que el proceso de adsorción se lleva a cabo a temperatura constante. Considera además que la adsorción es localizada, es decir, solamente una molécula de inhibidor es capaz de adsorberse por cada sitio activo de la superficie, formando una monocapa completa cuando se alcanza la adsorción máxima. Para dar lugar a la formación de la monocapa, se considera que la superficie es homogénea y que cada sitio de adsorción puede adherir solo una molécula de adsorbato. El modelo de Langmuir supone que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas y que, por lo tanto, la energía de adsorción es la misma para todos los sitios de adsorción.

Isoterma de Temkin.

Este isoterma se deriva de la isoterma de Langmuir. Sin embargo, considera que la energía de adsorción decrece linealmente al aumentar la superficie que se recubre. En el modelo de Temkin el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente, debido a las posibles interacciones del adsorbato-adsorbente. Además, supone que la adsorción es uniforme sobre toda superficie de estudio.

Isoterma de Frumkin.

El modelo de isoterma de Frumkin es una extensión de la isoterma de Langmuir, pero toma en cuenta la existencia de interacciones entre moléculas (especies) que pueden adsorberse en la superficie de estudio y cómo éstas afectan la adsorción por repulsión o atracción de las moléculas.

Isoterma de Freundlich.

La isoterma de Freundlich parte del hecho de que el proceso de adsorción se lleva a cabo en capas múltiples y temperatura constante sobre una superficie heterogénea, es decir, sobre una superficie rugosa (microporosa), por lo tanto, no supone la formación de una monocapa como Langmuir.

Las ecuaciones que rigen las isothermas antes mencionadas se resumen a continuación (Winston 2011):

Isoterma	Ecuación	Ecuación linealizada	
Langmuir	$K_{ads}C = \frac{\theta}{1 - \theta}$	$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}}$	(2.4)
Temkin	$K_{ads}C = e^{f\theta}$	$\ln C = f\theta - \ln K_{ads}$	(2.5)
Frumkin	$K_{ads}C = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) e^{f\theta}$	$\ln \left[C \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \right] = f\theta - \ln K_{ads}$	(2.6)
Freundlich	$K_{ads}C^{1/n} = \theta$	$\ln C = n \ln \theta - n \ln K_{ads}$	(2.7)

En donde K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción, C la concentración de inhibidor en el medio, f una constante de interacción molecular (cuando $f < 0$ la fuerza es repulsiva y cuando $f > 0$, la fuerza es de atracción entre moléculas adsorbidas), θ es el grado de cobertura superficial del inhibidor y n un parámetro del adsorbente para una temperatura en particular, donde $n > 1$.

En la búsqueda de la isoterma de adsorción que represente adecuadamente un sistema, se supone que el proceso de corrosión es uniforme en todo el electrodo de trabajo, es por ello, que la velocidad de corrosión (V_{corr}) para las muestras que contengan inhibidor deberá ser igual al número de especies activas que permanecen sin bloquear después de que se lleva a cabo la adsorción de la molécula del inhibidor en cuestión.

El grado de cobertura (θ) puede determinarse a partir de la ecuación 2.8, donde i_{corr}^0 y i_{corr}^{inh} son los valores de la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor respectivamente.

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \quad (2.8)$$

Con el valor de K_{ads} se puede determinar el valor de la energía de adsorción, ΔG_{ads}^0 (ecuación 2.9), siendo R la constante de los gases (8.314 J/mol K), T la temperatura (K) y 55.5 es la concentración molar de agua en solución.

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln[55.5 \cdot K_{ads}] \quad (2.9)$$

Una vez conocido el valor de ΔG_{ads}^0 , es posible determinar el tipo de adsorción física o química de las moléculas adsorbidas sobre el metal. En la Tabla 2.6 se muestran los valores característicos.

Tabla 2.6 Características de los tipos de adsorción de los inhibidores (López 2017).

ADSORCIÓN	
Física o Fisisorción	Química o Quimisorción
$ \Delta G_{ads}^0 $ menores o cercanas a 20 KJ/mol	$ \Delta G_{ads}^0 $ mayores de 40 KJ/mol
Interacciones débiles entre el adsorbato/adsorbente del tipo Van de Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno.	Resulta de compartir o transferir electrones de las moléculas con la superficie del metal, formando enlaces fuertes de tipo covalente que originan la formación de un nuevo compuesto.
Formación de una o múltiples capas	Formación de una sola capa
Adsorción reversible	Generalmente irreversible.

2.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN A BASE DE TIERRAS RARAS.

Entre las primeras aplicaciones de las tierras raras como inhibidores de la corrosión fueron en respuesta a la necesidad de encontrar sustitutos para los cromatos, impuesto por los nuevos estándares internacionales que requieren de inhibidores que no sean tóxicos y a la vez amigables con el medio ambiente (Bethencourt *et al.* 1998) (Sastri 2011).

Muchos trabajos se abocan al estudio del uso de los lantánidos como inhibidores para varios metales y aleaciones como aluminio, zinc, bronce, níquel y acero al carbono o aceros inoxidable. Los lantánidos o tierras raras son empleados como inhibidores catódicos y como participantes del desarrollo de la película de conversión. Es conocido que los iones de tierras raras forman hidróxidos insolubles que los capacita para ser utilizados como inhibidores catódicos. Además, tienen baja toxicidad y su ingesta o inhalación no ha sido considerada dañina para la salud; los efectos de los óxidos son similares a los producidos por el cloruro de sodio. Por otro lado, las tierras raras son competitivas económicamente dado que son relativamente abundantes en la naturaleza. La cantidad de cerio, por ejemplo, es la misma que la de cobre y su obtención se vio incrementada en los recientes años. Considerando todo lo anterior, es acertado considerar a esta familia de compuestos para desarrollar métodos de protección de superficies susceptibles de corroerse (van Soestbergen *et al.* 2013).

Inicialmente, las tierras raras, sobre todo el cerio, fueron utilizadas para proteger contra la corrosión a metales expuestos a alta temperatura y en respuesta a las regulaciones impuestas sobre el uso de los cromatos. Debido a que los cromatos son utilizados extensamente en la protección de aleaciones de aluminio aeroespacial, muchas de las investigaciones llevadas a cabo han involucrado el estudio de las sales de tierras raras en la inhibición de la corrosión de estas aleaciones (Bethencourt *et al.* 1998).

El uso de los compuestos de tierras raras se ha ido incrementado en muchos campos de aplicación. Como resultado de esto, grandes concentraciones de estos compuestos están

ingresando al ambiente y acumulándose en el cuerpo humano. De acuerdo con los estudios llevados a cabo por Haley (Haley 1965), estos compuestos tienen baja toxicidad, no son dañinos si son ingeridos o inhalados de acuerdo a la estabilidad de los complejos. A manera de ejemplo, los compuestos de tierras raras quelados pueden ser excretados rápidamente a través de las vías urinarias, mientras que los iones de tierras raras no quelados forman fácilmente coloides en la sangre que pueden atacar el hígado y el bazo. Adicionalmente, la exposición a largo plazo de sales de tierras raras, parece causar neumoconiosis (enfermedad pulmonar) en humanos. Pero a pesar de su amplio uso de las tierras raras, muchos toxicólogos están de acuerdo que se requieren muchas pruebas para asegurar que su uso sea seguro para propósitos prácticos (Hirano and Suzuki 1996).

2.4.1 EFECTIVIDAD DE LAS TIERRAS RARAS COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN Y SINERGISMOS.

La efectividad de las tierras como inhibidores de la corrosión de los aceros al carbono, fue primeramente demostrada en 1984 por Goldie y McCarroll, los cuales encontraron que concentraciones de 0.001M de $Ce[NO_3]_3 \cdot 7H_2O$ o $La[NO_3]_3 \cdot 7H_2O$ producían una eficiencia de inhibición de la corrosión de 91% y 82%, respectivamente, en soluciones de NaCl 3.5% (Amadeh *et al.* 2008).

Los primeros estudios llevados a cabo por Hinton y colaboradores (Hinton 1992) (Arnott *et al.* 1985) (Arnott *et al.* 1989) han demostrado que la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio 7075-T6 (Al-Zn) disminuyó en un orden de magnitud cuando se adicionaron 100 ppm de compuestos de tierras raras en una solución de 0.1 M de NaCl. De lo anterior se determinó que la cinética de reducción de oxígeno fue reducida y el potencial de corrosión se desplazó hacia potenciales más bajos. Soluciones de cerio y praseodimio mostraron una mejor inhibición, con grandes desplazamientos en el potencial de corrosión y densidades de picaduras más bajas en comparación con otro tipo de sales de tierras raras. Por otro lado, se comparó la evolución de la corrosión en la presencia de 1000 ppm de cloruros de tierras raras con otro tipo de sales como $FeCl_2$, $CoCl_2$ y $NiCl_2$, siendo los de $CeCl_3$ el que mostró el mejor grado de inhibición (Arnott *et al.* 1989).

Experimentos llevados a cabo en otro tipo de aleaciones de aluminio, como el AA5083 (Al-Mg), mostraron resultados similares a los anteriores con 500 ppm de $CeCl_3$ siendo este el mejor inhibidor contra la corrosión (Bethencourt *et al.* 1997). Para el caso de la aleación AA2014 (Al-Cu), la adición de 1000 ppm de $CeCl_3$ en una solución de 3.5% de NaCl incremento la resistencia de la polarización y disminuyó la velocidad de corrosión en un orden de magnitud (Mishra and Balasubramaniam 2007). Además, estudios han demostrado que las mezclas binarias de sales de tierras raras presentan un efecto sinérgico. Por ejemplo, una solución binaria de cloruro dopada con 250 ppm de $CeCl_3$ + 250 ppm de $LaCl_3$ tiene un mayor efecto en la cinética de reducción del oxígeno y a la resistencia a la polarización comparada con el efecto de los compuestos individuales (Aballe *et al.* 2001).

Por otro lado, mediante métodos de pérdida de peso, se ha demostrado que el compuesto $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ es un efectivo inhibidor para el acero AISI 1020 en agua blanda en reposo y expuesta al aire. A pH 5.5, concentraciones de 50 ppm de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (2×10^{-4} M) produjeron reducciones significativas en la velocidad de corrosión. Concentraciones superiores a este

valor presentaron muy poco efecto agregado (Hinton 1992). A pH 6.5, las pruebas realizadas demostraron que el CeCl_3 fue un inhibidor efectivo en agua sólo en concentraciones mayores a 200 ppm (8×10^{-4} M), debido a la tendencia de los iones Ce^{3+} a precipitar a pH 6.5-7 en las zonas catódicas (van Soestbergen *et al.* 2013).

En otros estudios (Lu and Ives 1993), se demostró que la implantación de iones cerio en el acero AISI 205 reduce la velocidad de corrosión en NaCl en dos órdenes de magnitud. En dichos estudios se sugirió que el crecimiento de una capa de óxido de cerio produjo el bloqueo de áreas anódicas y catódicas, produciendo una reducción de la velocidad de corrosión.

Recientemente, se han hecho pruebas enfocadas en el desarrollo de inhibidores híbridos de compuestos orgánicos-inorgánicos, los cuales exhiben un comportamiento sinérgico. Como ejemplo, Ho y colaboradores (Ho *et al.* 2006) (Birbilis *et al.* 2005), han investigado la factibilidad del acoplamiento de los metales de tierras raras con compuestos orgánicos multifuncionales tales como difenil- (dpp^-) o dibutil- (dbp^-) fosfato. En este caso, las curvas de polarización llevados a cabo en una solución aireada mostraron que el $\text{Ce}(\text{dpp})_3$ es un efectivo inhibidor catódico, disminuyendo la cinética de reducción del oxígeno en un orden de magnitud y el potencial de corrosión hasta 150 mV. Por lo que se ha propuesto que, en el inicio del proceso de corrosión el pH local se eleva hasta alcanzar el estado de disociación del compuesto inhibidor, permitiendo que el Ce^{3+} se deposite sobre las partículas intermetálicas de la aleación AA2024-T3 y el dpp^- forme un complejo insoluble sobre la matriz de aluminio (Markley *et al.* 2007).

En resumen, las sales de tierras raras y sus compuestos muestran una eficiencia similar a la de los cromatos. Y su capacidad para impedir eficazmente la cinética catódica de una gran variedad de aleaciones de aluminio hace que este tipo de inhibidores sean candidatos prometedores para reemplazar los altamente efectivos pero tóxicos cromatos.

Finalmente, en la Figura 2.3 se muestran las eficiencias de inhibición de algunos inhibidores, así como sus combinaciones binarias. Se utilizó la relación con la mejor eficiencia inhibitoria para cada combinación, en donde la inhibición es muy promisoria, no obstante, ninguna de dichas combinaciones puede alcanzar el desempeño del cromato de sodio (Sastri 2011).



Figura 2.3 Eficiencias de inhibición de varios inhibidores (Sastri 2011).

2.4.2 MECANISMO DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN DE LAS TIERRAS RARAS.

Un método propuesto por Aldykewicz y colaboradores (Aldykewicz *et al.* 1995), confirmó la naturaleza catódica de las sales de cerio sobre la aleación de aluminio AA2024. En esta prueba un par galvánico aluminio-cobre fue utilizado para asemejar el comportamiento electroquímico de las partículas intermetálicas presentes dentro de la matriz de aluminio. Los resultados mostraron que la inhibición de la corrosión está relacionada con la formación de una película rica en cerio sobre la superficie de cobre. Además, los experimentos libres de corrosión realizados en una solución de cloruro de cerio mostraron que el cerio se concentró únicamente en el cobre conteniendo partículas intermetálicas (Hinton 1992).

De este modo, un mecanismo de inhibición de la corrosión ha sido propuesto el cual involucra la formación de una película insoluble sobre las partículas intermetálicas en respuesta al incremento en el pH local de la interface metal/electrolito. La solubilidad de las sales de tierras raras disminuye en ambientes alcalinos resultando en la formación de un óxido/hidróxido insoluble que se adhiere fuertemente a la superficie. Esta película provee de una barrera para la difusión del oxígeno y el transporte de electrones para la reacción de reducción del oxígeno, por lo que de este modo el proceso general de corrosión disminuye (Aldykewicz *et al.* 1995).

Un mecanismo similar fue propuesto por Yasakau y colaboradores (Yasakau *et al.* 2006), el cual trata sobre la deposición del cerio y el lantano sobre la fase-S en la aleación AA2024. En esta se determinó que la precipitación de hidróxidos sobre las partículas de la fase-S inhibe los procesos anódicos y catódicos, y disminuye la redeposición del cobre sobre la superficie.

A pesar del mecanismo propuesto de inhibición mediante compuestos de tierras raras, una mejor explicación para la inhibición por cerio se ha descrito involucrando la oxidación del

Ce^{3+} al Ce^{4+} bajo condiciones suficientemente alcalinas. Debido a la complejidad de la reacción de reducción del oxígeno, se puede proceder a una ruta de reducción de dos electrones en la cual el oxígeno se reduce para producir peróxido de hidrógeno en la proximidad de las partículas intermetálicas. La oxidación del Ce^{3+} se llevará a cabo en la presencia de peróxido de hidrógeno resultando en la precipitación de CeO_2 insoluble (Aldykewicz *et al.* 1996). En el caso donde la reducción del oxígeno ocurre mediante una ruta de reducción de cuatro electrones, la oxidación del cerio es probable que ocurra lejos de las partículas intermetálicas dejando una deficiente deposición de la película. La evidencia de la oxidación del Ce^{3+} también fue respaldada mediante estudios de espectroscopía de electrones de rayos X en la aleación AA7075-T6 (Arnott *et al.* 1989).

2.4.3 CARACTERÍSTICAS DE LA PELÍCULA DE INHIBIDOR.

En la literatura, diversos estudios llevados a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (Isaacs *et al.* 1991) (Zhu *et al.* 2013), demostraron que la topografía y estructura de las películas protectoras formadas sobre diversos metales en contacto con iones de tierras raras son muy complejas y que mientras que la estructura y la composición varía de acuerdo al sustrato, dichas películas formadas tienen varias características en común. Estas películas formadas en los diferentes sustratos consisten en una capa de fondo amorfa con películas cristalinas de diferentes tamaños, arreglos y formas, además de que comienzan a formarse inmediatamente después de la inmersión, cubriendo gradualmente la superficie metálica.

En otros estudios (Arnott *et al.* 1985) (Hinton and Wilson 1989), se observó mediante espectroscopía Auger que la aleación de aluminio AA7075 inmersa en una solución de 0.1 M de NaCl por 20 días y con la adición de 1000 ppm de $NdCl_3$, $PrCl_3$ y $CeCl_3$ respectivamente, presentaron la mejor protección contra la corrosión (con un factor de protección superior a diez). Dichas películas formadas presentaron espesores de entre 100 a 500 nm a medida que transcurre el tiempo de inmersión y por lo tanto, la concentración de óxidos de tierras raras en las películas se ve igualmente incrementada. Cabe aclarar que, el tamaño y forma de las partículas que son parte integral de la capa base formada y que constituyen la película protectora, quedan determinadas por el tipo de sustrato y el catión específico de tierras raras que se esté utilizando.

2.4.4 FORMACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA PROTECTORA.

El mecanismo de formación de la película inhibidora requiere la activación de varias celdas electroquímicas sobre la superficie metálica, asociadas a características microscópicas como los límites de grano, precipitados, fases constituyentes e inclusiones, o características de micropartículas como defectos que, naturalmente existen en las películas de óxidos. En dichos sitios ocurren reacciones anódicas (disolución de metal) y reacciones catódicas (reducción del oxígeno y evolución del hidrógeno), en donde, el proceso catódico genera condiciones alcalinas cerca de la superficie del metal que llevan a la precipitación localizada de óxidos hidratados de tierras raras. Este proceso consiste con el depósito y crecimiento de islas de óxidos de estos cationes. Estas islas formadas se asocian con la mayor actividad en los sitios anódicos y catódicos en la microestructura del metal (Arnott *et al.* 1989) (Hinton and Wilson 1989) (Hinton *et al.* 1986).

El desarrollo de partículas más grandes (agujas y placas) y las formaciones cristalinas son un indicio de que, aunque la película formada cubre la superficie metálica, los procesos anódicos y catódicos deben continuar a través de los defectos de la película. El tamaño de algunas partículas sugiere que deberían existir algunas áreas localizadas de elevado pH, fenómeno que podría estar asociado a procesos catódicos que ocurren en la película, en asociación a procesos anódicos que ocurren a través de los defectos de la película (corrosión submicroscópica). Las partículas y formaciones contenidas en estas películas protectoras difieren en función del catión y del sustrato y éstos tienen una fuerte influencia en la velocidad de reducción del oxígeno. Debido a ello, las variaciones en la composición, la estructura de la película y el número de defectos submicroscópicos presentes, probablemente representan los diferentes niveles de inhibición de la corrosión observada con los diferentes cationes de tierras raras (Roselli *et al.* 2013) (Roselli 2016).

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la síntesis y evaluación de los inhibidores de la corrosión a partir de tierras raras de magnetos permanentes de discos duros de computadoras postconsumo, los magnetos primeramente fueron caracterizados mediante técnicas de análisis por microscopía electrónica, para después ser sometidos a un proceso de recuperación de las tierras raras utilizando métodos hidrometalúrgicos, a fin de convertirlos en sus óxidos correspondientes y poder llevar a cabo la síntesis de dichos inhibidores. Una vez obtenidos los inhibidores anteriormente mencionados, se procedió a su evaluación y desempeño contra la corrosión mediante técnicas electroquímicas, haciendo una comparación de su eficiencia de estos con respecto a inhibidores previamente sintetizados a partir de óxidos de neodimio grado reactivo analítico.

3.1 RECUPERACION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE MAGNETOS PERMANENTES.

3.1.1 PROCESO DE RECUPERACIÓN DE LAS TIERRAS RARAS.

Para la recuperación de las tierras raras, de acuerdo con la literatura (Jha *et al.* 2016) se utilizaron procesos hidrometalúrgicos vía ácida para la lixiviación de los magnetos y la precipitación y purificación de las tierras raras. Dado lo anterior, una muestra de 100 g de magnetos permanentes se sometió a varias etapas para la obtención final de los óxidos de tierras raras, siendo estas las siguientes:

- Desmagnetización.
- Reducción de tamaño.
- Lixiviación vía ácida.
- Precipitación selectiva.
- Purificación.
- Calcinación.

3.1.2 DESMAGNETIZACIÓN DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Los magnetos permanentes se sometieron a un proceso de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de Curie (400°C) durante 4 horas aproximadamente en un horno tipo mufla, para eliminar sus propiedades magnéticas (Lee *et al.* 2013), y así llevarlos a la siguiente etapa del proceso la cual es la reducción de tamaño. En las figuras siguientes se pueden observar los magnetos antes y después de la desmagnetización.



Figura 3.1 a) Magnetos de discos duros, b) Magnetos de discos duros desmagnetizados y desmantelados, c) Material desmagnetizado a 400°C.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Para llevar a cabo el análisis composicional de los magnetos de discos duros de computadoras, la muestra seleccionada a la cual se le eliminó su magnetismo, se clasificó por tamaños y formas. Posteriormente, se tomó una pieza para su análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) aplicando un análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar la concentración de tierras raras, Fe y B presente en dichos magnetos.

Cabe mencionar que, para su análisis a la muestra de magneto previamente desmagnetizada, se le retiro la capa de níquel que la protege contra el proceso de corrosión.

3.1.4 REDUCCIÓN DE TAMAÑO DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Una vez llevada a cabo la etapa de desmagnetización de los magnetos permanentes, estos se sometieron al proceso de reducción de tamaño mediante un molino de martillos, hasta alcanzar un tamaño de malla de 5 (4 mm), que de acuerdo con la literatura (München and Veit 2017) se alcanza la mayor área de contacto de los magnetos con el ácido previamente seleccionado a fin acelerar el proceso de lixiviación de los mismos. Los magnetos ya triturados se pueden observar en la Figura 3.2.



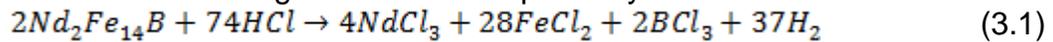
Figura 3.2 Muestra de magnetos permanentes desmagnetizados y reducidos a un tamaño de malla 5 (4 mm).

3.1.5 LIXIVIACIÓN DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Con el objetivo de recuperar las tierras raras y de retirar el Fe y B de los magnetos, la digestión de estos se realizó mediante un proceso hidrometalúrgico vía ácida, siendo los ácidos más ampliamente utilizados para este proceso el HCl, H₂SO₄ y HNO₃ respectivamente (Yoon *et al.* 2014).

De acuerdo con la literatura reportada (Itakura *et al.* 2006), para este proyecto se utilizó HCl grado reactivo químico (37 wt% en H₂O, marca Sigma-Aldrich), debido a su excelente desempeño en la disolución de magnetos tipo Nd₂Fe₁₄B recubiertos con una capa de Ni.

Para la digestión acida se utilizó la cantidad calculada estequiométricamente de acuerdo a la composición química de los magnetos (Nd₂Fe₁₄B) (Sagawa *et al.* 1987) y a la reacción de cada metal del magneto de acuerdo a las reacciones reportadas en la literatura (Lee *et al.* 2013), obteniendo de esta manera la siguiente reacción química y su secuencia de cálculo:



$$(m_{\text{magneto}} \cdot g) (\% \text{ Me}) \left(\frac{1}{PM_{\text{Me}}, \text{mol}} \right) \left(\frac{\# \text{mol}_{\text{HA}}}{\# \text{mol}_{\text{Me}}} \right) \left(\frac{PM_{\text{HA}}, \text{g}}{1} \right) \left(\frac{1}{C_{\text{HA}} \frac{\text{g HA}}{100 \text{ g sol.}}} \right) \left(\frac{1}{\rho_{\text{HA}}, \text{mL}} \right) = V_{\text{HA}}, \text{mL} \quad (3.2)$$

La lixiviación mediante HCl de la muestra de 100 g de magnetos triturados junto con la capa de Ni que los protege, se realizó en vasos de precipitado de 1000 ml por un periodo de 5 horas a temperatura ambiente, tal y como se muestra en la Figura 3.3.

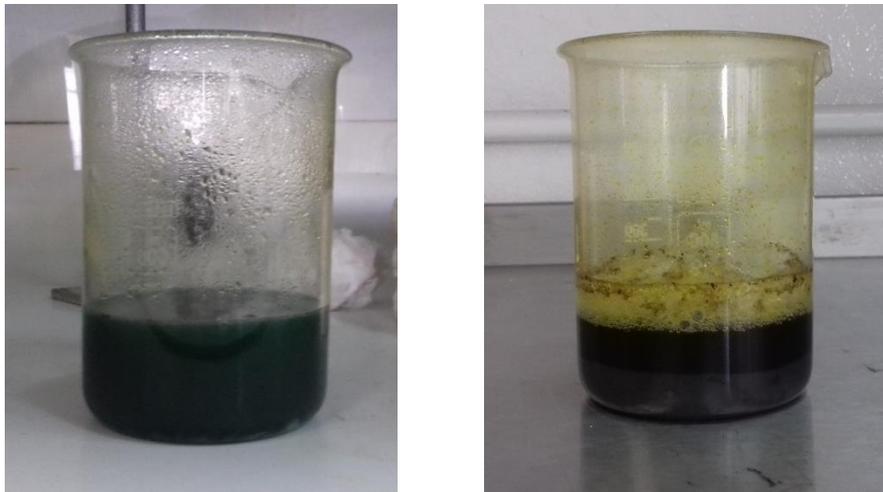


Figura 3.3 Proceso de lixiviación de los magnetos permanentes de discos duros en HCl previamente desmagnetizados y triturados.

Después de transcurrido el tiempo de lixiviado de los magnetos, la solución resultante se filtró al vacío utilizando agua destilada caliente a fin de separar los residuos sólidos obtenidos, como puede observarse en la Figura 3.4. Los residuos obtenidos del proceso de lixiviación

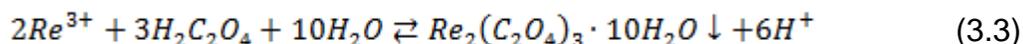
corresponden principalmente al recubrimiento de níquel que protege a los magnetos y que no se logró diluir en HCl.



Figura 3.4 Residuos sólidos obtenidos de la lixiviación de los magnetos permanentes con HCl.

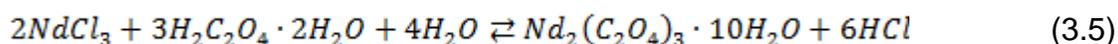
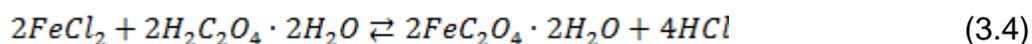
3.1.6 PRECIPITACIÓN DE LAS TIERRAS RARAS PRESENTES EN LOS MAGNETOS PERMANENTES.

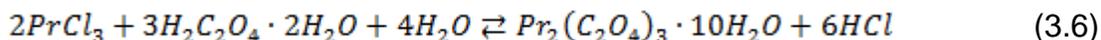
Con el propósito de separar los elementos de tierras raras del Fe y B, se procedió a realizar la precipitación de estos elementos de la solución obtenida del proceso de digestión de los magnetos, siendo esta solución una mezcla de cloruros líquidos de tierras raras, además de cloruros de Fe y B. La separación selectiva de las tierras raras se realizó agregando ácido oxálico dihidratado (marca J.T. Baker) previamente disuelto en agua destilada a los cloruros líquidos lixiviados, precipitando de este modo las tierras raras de acuerdo a la literatura (Rabatho *et al.* 2013) como oxalatos hidratados de Nd y Pr, como se indica en la siguiente reacción (Chi and Xu 1999):



Cabe mencionar que, en base a algunos estudios (Croat *et al.* 1984) (Zakotnik *et al.* 2016) los magnetos permanentes se elaboran con mezclas de tierras raras principalmente de Nd y Pr, con el fin de mejorar las propiedades magnéticas de estos magnetos.

De acuerdo a lo anterior, con las cantidades de cloruros de tierras raras obtenidas, se calculó la cantidad estequiométrica de ácido oxálico para la precipitación de Nd y Pr respectivamente mediante el uso de la reacción 3.3, obteniendo de esta manera las siguientes reacciones químicas y su posterior secuencia de cálculo:





$$(m_{\text{cloruros}} \text{ g}) \left(\frac{1}{PM_{\text{cloruros}} \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{\# \text{ mol } H_2C_2O_4}{\# \text{ mol}_{\text{cloruros}}} \right) \left(\frac{PM_{H_2C_2O_4} \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1} \right) \left(\frac{1}{C_{H_2C_2O_4} \frac{\text{g } H_2C_2O_4}{100 \text{ g sol.}}} \right) = m_{H_2C_2O_4} \text{ g} \quad (3.7)$$

La Figura 3.5, muestra la precipitación de las tierras raras con la adición del ácido oxálico formando oxalatos de tierras raras.



Figura 3.5 Proceso de precipitación de tierras raras contenidas en el licor de magnetos permanentes de discos duros.

Los oxalatos de tierras raras sólidos, se filtraron al vacío y se lavaron con agua destilada caliente para eliminar las trazas de cloruros de Fe líquidos.

3.1.7 PURIFICACIÓN DE LOS OXALATOS DE TIERRAS RARAS.

Para garantizar una mayor pureza de los tierras raras a partir de los magnetos, se aplicó un proceso de purificación de los oxalatos de Nd y Pr obtenidos, mediante la adición de HCl, seguido de ácido oxálico disuelto en agua destilada y volviendo a filtrar al vacío los oxalatos sólidos purificados con agua destilada caliente.

Para lo anterior, los cristales de oxalatos de tierras raras separados, se sometieron a un proceso de purificación con 300 ml de HCl, el cual se mantuvo con agitación magnética por 5 minutos, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de Fe presente en forma de oxalatos de Fe (sólidos) que precipitaron junto con los oxalatos de tierras raras. Posterior a esto, a la solución se le agregaron dos terceras partes del ácido oxálico estequiométrico que se utilizó en el proceso de precipitación y se mantuvo en agitación magnética por 5 minutos.

Una vez obtenidos los oxalatos purificados de tierras raras hidratados, estos se filtraron al vacío y se llevaron a sequedad a una temperatura de 80 °C.

3.1.8 CALCINACIÓN DE LOS OXALATOS DE TIERRAS RARAS.

Los oxalatos de tierras raras se calcinaron a una temperatura de 900 °C por 4 horas, dando como resultado una mezcla de óxidos de Neodimio (Nd_2O_3) y óxidos de Praseodimio (Pr_2O_3), los cuales se analizaron mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (XRD) para determinar el grado de pureza de estos óxidos.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques del proceso general utilizado para la recuperación de las tierras raras a partir de los magnetos utilizado en este trabajo de tesis.

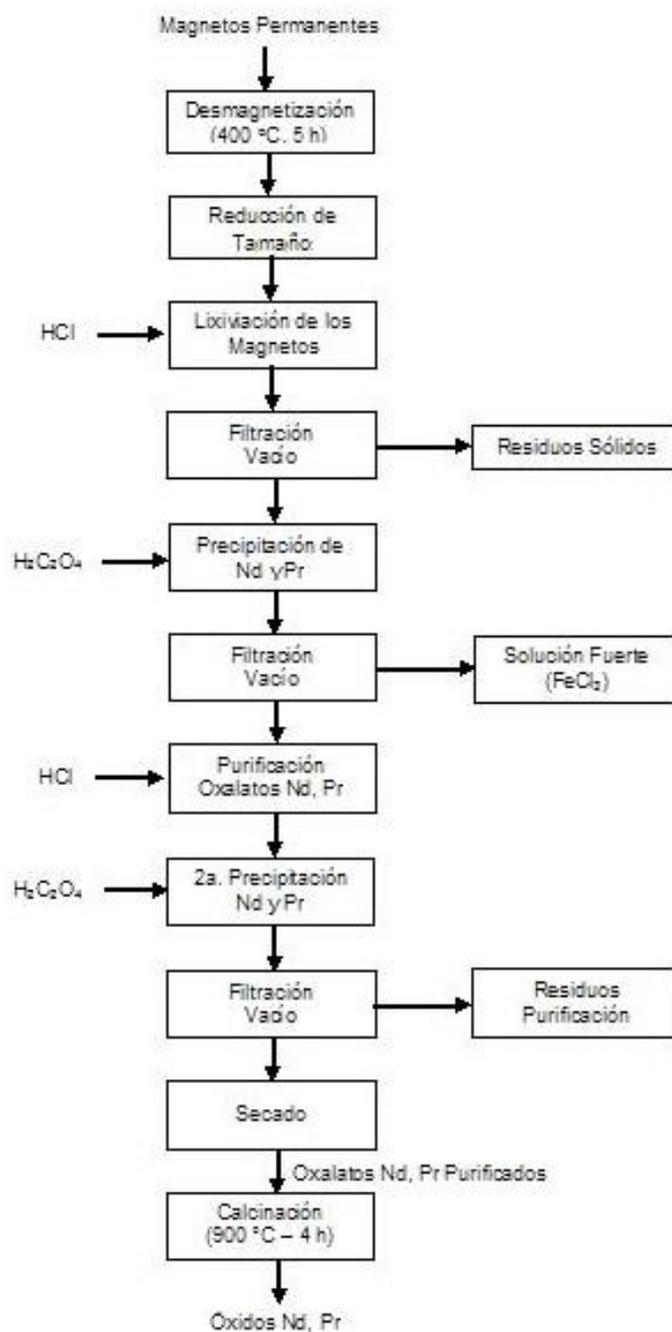


Figura 3.6 Diagrama del Proceso de Recuperación de Tierras Raras.

3.2 SINTESIS DE LOS INHIBIDORES DE LAS CORROSION A PARTIR DE OXIDOS DE TIERRAS RARAS.

3.2.1 SINTESIS DE INHIBIDORES A PARTIR DE OXIDOS DE TIERRAS RARAS DE MAGNETOS PERMANENTES.

Una vez calcinados los oxalatos de tierras raras hasta obtener los óxidos correspondientes, se procedió a la síntesis de los inhibidores de la corrosión, para esto se emplearon ácidos minerales grado reactivo tales como ácido clorhídrico, HCl (37 wt% en H₂O); ácido sulfúrico, H₂SO₄ (97.9 wt%) y ácido nítrico, HNO₃ (66 wt%), los cuales se adquirieron de la compañía Sigma-Aldrich.

Con los ácidos antes mencionados se realizó la síntesis de los inhibidores en forma de sales de cloruros, sulfatos y nitratos de tierras raras respectivamente. Estas sales fueron obtenidas disolviendo los óxidos de tierras raras en una solución diluida del ácido correspondiente hasta obtener una solución clara, la cual se llevó a sequedad a una temperatura de 60°C, siendo los inhibidores resultantes los utilizados para las pruebas de corrosión.

Una vez sintetizados los inhibidores anteriores, se llevaron a cabo análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (XRD) para comprobar el grado de pureza de estas sales.

Cabe aclarar que, las diferentes sales formadas de Nd y Pr se presentan como una mezcla y con el objetivo de comparar algún tipo de efecto sinérgico de estos inhibidores contra la corrosión, se sintetizaron los mismos tipos de sales utilizando solamente óxidos de neodimio (Nd₂O₃) grado reactivo.

3.2.2 SINTESIS DE INHIBIDORES A PARTIR DE OXIDOS DE NEODIMIO (Nd₂O₃) GRADO REACTIVO.

Como se mencionó anteriormente, se sintetizaron inhibidores a partir de óxidos de neodimio grado reactivo adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich, con el propósito de poder comparar la eficiencia de inhibición de estos con respecto a los inhibidores a base de tierras de raras de magnetos permanentes. Para esto, se utilizó el mismo procedimiento expuesto anteriormente y se emplearon los mismos reactivos químicos (ácidos minerales) para la síntesis de las diferentes sales.

Antes de emplear estos inhibidores para las diferentes pruebas de corrosión, una vez sintetizados se analizaron los polvos mediante difracción de rayos X (XRD) para conocer la composición de estas sales.

3.3 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES SINTETIZADOS.

Como material de estudio para las pruebas de corrosión, se empleó el acero API X65. Este material fue cortado en piezas pequeñas de 11x11 mm a las cuales se les soldó un alambre de cobre en una de sus caras mediante la técnica de soldadura por puntos. Posterior a esto, las piezas a evaluar fueron encapsuladas en resina epoxi, desbastadas con papel abrasivo de grado 120 hasta 1200, lavadas con agua destilada y alcohol, secadas y empleadas inmediatamente para las pruebas electroquímicas.

Al material de acero API X65 se le hicieron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y estudios de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), con el propósito de conocer la composición y microestructura de este material. Para esto, se realizó el corte de una pieza de 10 x 10 mm, la cual se desbato con papel abrasivo de grado 120 hasta 1200 y pulida con polvo de alúmina (Al_2O_3) con un tamaño de grano de 0.3 micras. Para revelar la microestructura de la pieza metálica, se utilizó Nital al 2% (2 ml de HNO_3 y 98 ml de etanol) como solución de ataque.

Como medio corrosivo se utilizó una solución de NaCl al 3.5% en agua destilada, a una temperatura de 30°C y bajo condiciones no aireadas. Para evaluar el desempeño como inhibidores de la corrosión de las sales de tierras raras sintetizadas tanto de los magnetos permanentes como de los de grado reactivo, se emplearon 5 diferentes concentraciones siendo estas: 100, 250, 500, 750 y 1000 ppm.

Para las evaluaciones electroquímicas, se ocupó una celda electroquímica de tres electrodos (ver Figura 3.7) en donde las muestras de acero encapsuladas sirvieron como electrodos de trabajo, como electrodo de referencia un electrodo de alambre de platino y una barra de grafito con un área mayor al del electrodo de trabajo como contra electrodo o electrodo auxiliar. Para estas pruebas de corrosión, se empleó un nuevo electrodo de trabajo para cada tipo y concentración de inhibidor.



Figura 3.7 Arreglo experimental para las pruebas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas empleadas para las pruebas de corrosión fueron, curvas de polarización potenciodinámicas (CPP), medidas de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), resistencia a la polarización lineal (LPR, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Para esto se utilizó un Potenciostato-Galvanostato marca Gamry Instruments, modelo 1000, con interface electrónica a una computadora de escritorio, para el registro y procesamiento de los datos por medio del software Gamry Echem Analyst.



Figura 3.8 Potenciostato-Galvanostato utilizado para las pruebas electroquímicas.

Las curvas de polarización se obtuvieron mediante el escaneo del electrodo de trabajo aplicando un potencial de -1000 a 200 mV con respecto al potencial de circuito abierto. Para esto, antes del inicio de los ensayos electroquímicos, se esperó la estabilización de la celda por un lapso de 15 minutos antes de iniciar el escaneo a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Las medidas de OCP se realizaron a través del registro del potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia en intervalos de una hora.

Para las medidas de LPR, el electrodo de trabajo fue polarizado a ± 20 mV con respecto a su potencial de circuito abierto, los valores de resistencia a la polarización se determinaron de la pendiente obtenida de la relación $E-I$ y sus mediciones se hicieron en intervalos de una hora.

Los espectros de impedancia electroquímica, se obtuvieron aplicando una perturbación de amplitud de 10 mV con respecto al potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo y un barrido de frecuencias de 100 KHz a 0.01 Hz. Con los resultados de impedancia y ángulo de fase, se elaboraron los correspondientes diagramas de Nyquist y Bode. Todas las medidas de CPP, OCP, LPR y EIS se realizaron por un lapso de 24 horas.

Para la realización de los análisis cualitativos de las muestras, se emplearon los difractómetros de rayos X marca Bruker AXS modelo D2 Phaser y D8 Advance, Germany (Figura 3.9), mientras que para los análisis morfológicos y químicos semicuantitativos por espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) se realizaron con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-IT500 (Figura 3.10).



Figura 3.9 Difractómetros de Rayos X utilizados para la caracterización del material sintetizado a) D2 Phaser y b) D8 Advance.



Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados y análisis obtenidos mediante microscopia electrónica y difracción de rayos X de las tierras raras recuperadas de los magnetos permanentes, así como de los inhibidores de la corrosión sintetizados a partir tanto de los óxidos de tierras raras de los magnetos como de los de grado reactivo químico respectivamente. También se describen y discuten los resultados de la evaluación de los inhibidores mencionados anteriormente en las pruebas de corrosión a través de las gráficas correspondientes a las curvas potenciodinámicas, resistencia a la polarización lineal, potencial de corrosión y espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.1 PROCESO DE RECUPERACION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE MAGNETOS PERMANENTES.

En esta sección se presentan los resultados de los análisis mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) realizados por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), así como los de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) a los magnetos permanentes de llegada. De la misma forma se caracterizan los oxalatos y óxidos de tierras raras de interés en este estudio y también se caracterizan los residuos para garantizar la mínima pérdida de dichos compuestos.

4.1.1 CARACTERIZACION DE LOS MAGNETOS PERMANENTES.

Los resultados de los análisis químicos obtenidos de los magnetos sometidos al proceso de desmagnetización, se muestran en la Figura 4.1, en donde se pueden observar los elementos presentes y la composición porcentual de los mismos. En estos análisis se muestra claramente la elevada cantidad del elemento Fe, seguido del Nd y en menor proporción se encuentran los elementos Pr y B respectivamente, que de acuerdo con la literatura (Herbst, *et al.* 1984.) (Croat *et al.* 1984), los magnetos basados en las aleaciones de Nd y Pr proporcionan el valor más elevado del producto energético, y por lo tanto son los más ampliamente utilizados en el mercado.

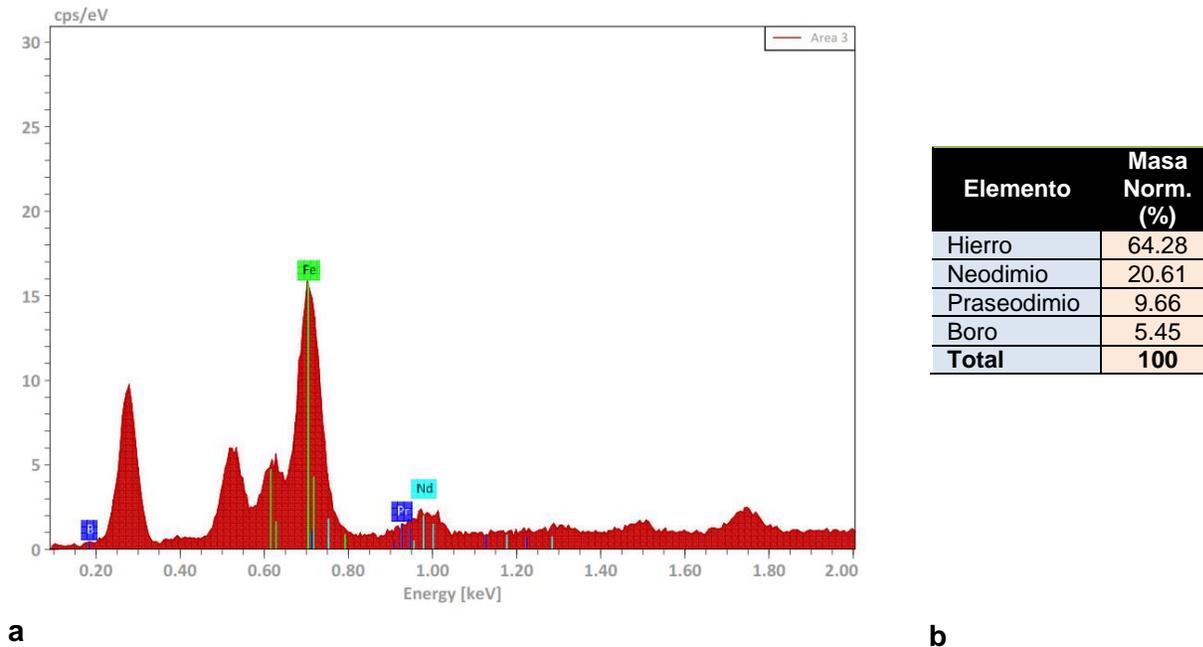


Figura 4.1 a) Análisis elemental por EDS, b) Análisis cuantitativo de los magnetos permanentes NdFeB.

En la Figura 4.2 se pueden observar los resultados de los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra aleatoria de magnetos. En dichos estudios se aprecian la microestructura, así como la matriz de la fase ferromagnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (gris claro), la cual es responsable de la elevada magnetización de saturación de este tipo de materiales originada por la presencia de los elementos de tierras raras (Nd y Pr) (München and Veit 2017).

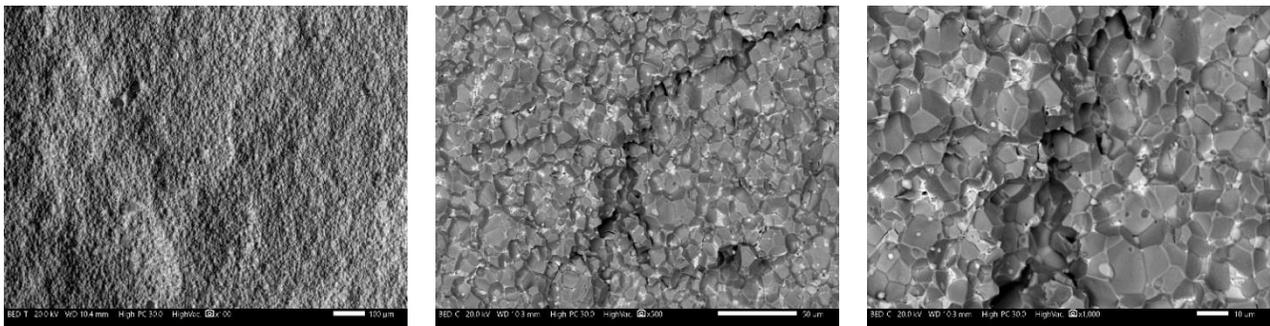


Figura 4.2 Micrografías de los magnetos permanentes NdFeB.

4.1.2 PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS OXALATOS DE TIERRAS RARAS.

Lixiviación vía ácida de los magnetos.

Para el proceso de lixiviación de los magnetos, se tomó en cuenta la composición química de estos en base a la tabla de la Figura 4.1, con el objetivo de poder obtener las cantidades en

peso de los mismos a partir de los 100 g de la muestra. Los resultados se indican en la Tabla 4.1. Para lo anterior se determinó que de los 100 g de la muestra de magnetos el 12.5 % corresponde a la película protectora de níquel (Ni).

Tabla 4.1 Peso en gramos de los elementos contenidos en la muestra de 100 g de magnetos.

Metal	Cantidad (g)
Hierro	56.25
Neodimio	18.03
Praseodimio	8.45
Boro	4.77
Total	87.50

De acuerdo a las cantidades de la Tabla 4.1, la cantidad de HCl estequiométrica fue de 368.69 ml, al cual se le adicionó un 15% (55.31 ml), para asegurar que el ácido fuera el reactivo en exceso y la muestra de magnetos el reactivo limitante.

De los resultados de la Tabla 4.1 también se obtuvieron las cantidades estequiométricas de cloruros a partir de los 100 g de la muestra de magnetos digerida en HCl. Dichos resultados se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Cantidad de cloruros obtenidos estequioméricamente del proceso de lixiviación de la muestra de 100 g de magnetos.

Cloruro	Cantidad (g)
Hierro (FeCl_2)	143.61
Neodimio (NdCl_3)	31.32
Praseodimio (PrCl_3)	14.83
Boro (BCl_3)	9.48
Total	199.24

Precipitación y purificación de las tierras raras y su análisis.

Para la precipitación de las tierras raras, se calculó la cantidad necesaria en gramos de ácido oxálico, siendo esta de 55.58 g y que al igual que en el caso de la lixiviación con HCl se le adicionó el 15% en exceso (8.34 g) para asegurar que este fuera el reactivo en exceso y la muestra de cloruros de tierras raras el reactivo limitante.

Se calcularon las cantidades estequiométricas de oxalatos hidratados de Fe, Nd y Pr respectivamente, las cuales se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Cantidad estequiométrica de oxalatos de tierras raras y hierro hidratados obtenidos de una muestra de 100 g de magnetos.

Oxalato	Cantidad (g)
Neodimio ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	45.77
Praseodimio ($\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	21.77

Hierro ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	203.77
Total	271.31

Por otra parte, en la Tabla 4.4 se muestran las cantidades de oxalatos de Nd, Pr y Fe obtenidos en laboratorio siguiendo el proceso de recuperación mencionado en el Capítulo III y que se muestra en forma general en la Figura 3.6.

Tabla 4.4 Cantidad de oxalatos de tierras raras y hierro hidratados obtenidos en laboratorio de la muestra de 100 g de magnetos.

Oxalato	Cantidad (g)
Neodimio ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	44.05
Praseodimio ($\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	20.94
Hierro ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	200.40
Total	265.39

Como puede observarse en las Tablas 4.3 y 4.4, las cantidades obtenidas de oxalatos de tierras raras (Nd y Pr) tanto estequiométrica como experimentalmente, son muy similares dando con esto un rendimiento del 96% para ambos compuestos, por lo que se puede decir que este proceso de recuperación de tierras raras es bastante eficiente. Siendo el proceso de purificación de vital importancia a la hora de recuperar la mayor cantidad posible de estos elementos de tierras raras.

Posteriormente, tanto los oxalatos de tierras raras obtenidos, como de los residuos de los procesos de lixiviación y purificación, fueron sometidos a análisis mediante difracción de rayos X y EDS para determinar la composición química de las sustancias obtenidas, así como el grado de pureza de los mismos.

En la Figura 4.3 se puede observar la apariencia física de los oxalatos purificados de Nd y Pr obtenidos del proceso de lixiviación y precipitación selectiva de los licores de cloruros de tierras raras.



Figura 4.3 Oxalatos de tierras raras (neodimio y praseodimio) sintetizados a partir de los magnetos permanentes de discos duros.

La Figura 4.4, se muestra el análisis EDS realizado a los oxalatos de Nd y Pr. En este análisis se observa principalmente la presencia de los elementos mayoritarios de Nd, Pr y O, concluyendo que el compuesto principal es el oxalato de Nd y Pr como se esperaba. Para corroborar el análisis, se obtuvieron los porcentajes en peso de los oxalatos sintetizados, los cuales se pueden ver en la tabla de la Figura 4.4. En esta tabla se observa que el elemento más abundante es el oxígeno seguido del neodimio y praseodimio.

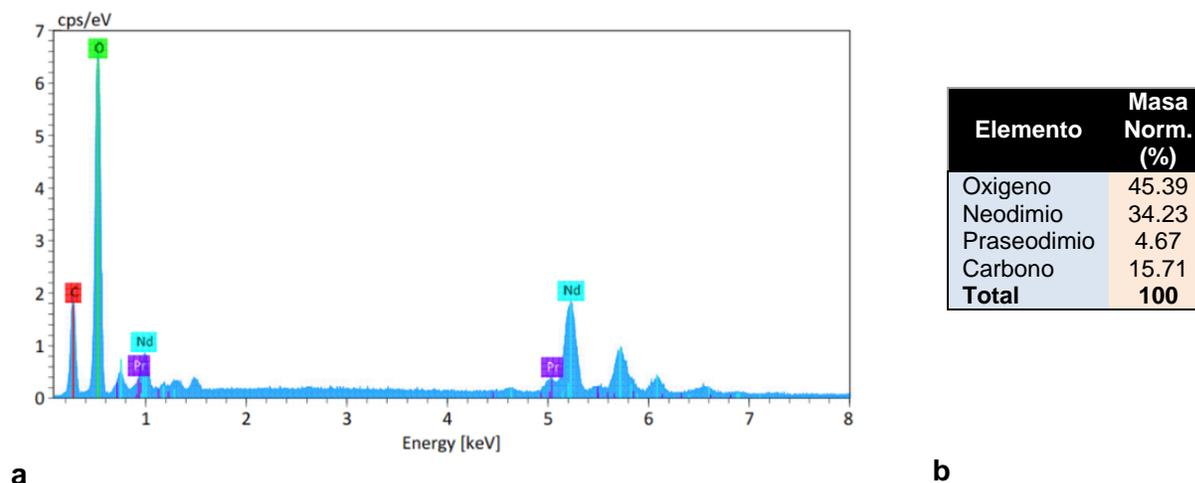


Figura 4.4 a) Análisis elemental por EDS, **b)** Análisis cuantitativo de los oxalatos de tierras de Nd y Pr.

En la Figura 4.5, se muestran las micrografías mediante SEM a diferentes magnificaciones de los oxalatos de Nd y Pr respectivamente, en donde se puede apreciar a más detalle la morfología de los polvos de los oxalatos obtenidos, donde se distingue la forma rectangular de las partículas.

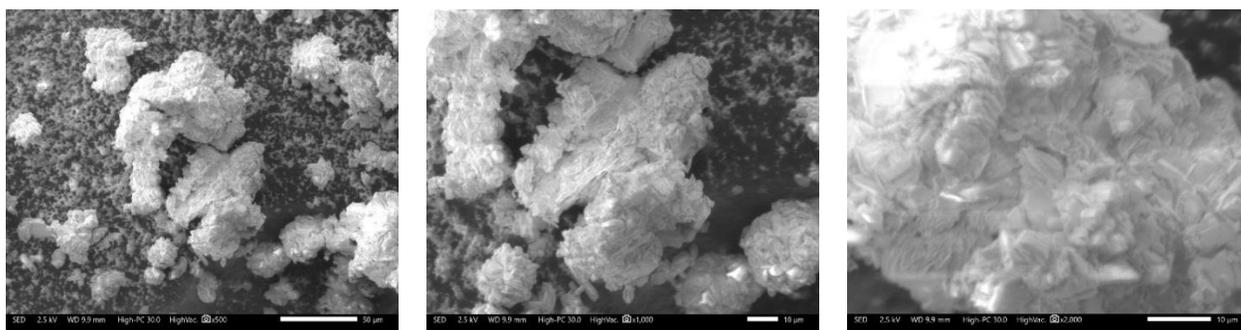


Figura 4.5 Micrografías de los oxalatos de tierras raras sintetizados de los magnetos permanentes.

En la figura 4.6, se muestra el espectro de rayos X de la muestra de oxalato de tierras raras obtenida, en donde se aprecia que dichas tierras raras se encuentran presentes como oxalatos decahidratados, lo cual coincide con lo reportado en la literatura (Rabatho *et al.* 2013).

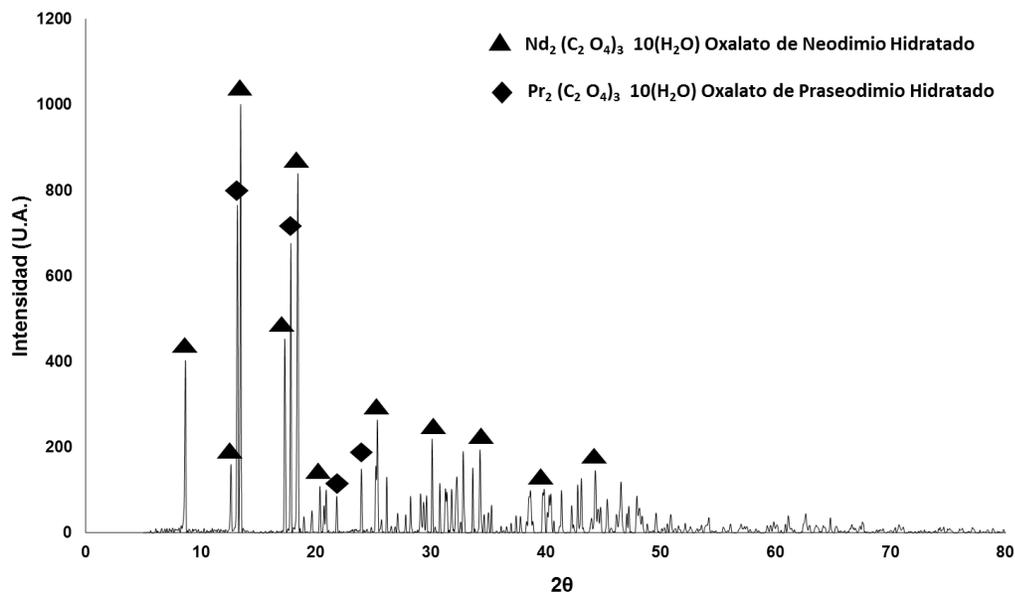


Figura 4.6 Espectros de difracción de rayos X de los oxalatos de Nd y Pr sintetizados a partir de los magnetos permanentes.

Análisis de los residuos de la precipitación selectiva de las tierras raras.

Con el propósito de verificar la eficiencia del proceso de recuperación de las tierras raras de los magnetos permanentes, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X y SEM (EDS) de los residuos del proceso de precipitación los cuales son discutidos en las figuras siguientes.

En la Figura 4.7, se pueden observar los residuos del proceso de precipitación después de ser sometidos a secado, los cuales presentan una tonalidad café esto es debido a que aparentemente están compuestos principalmente de cloruros de hierro (FeCl_2).

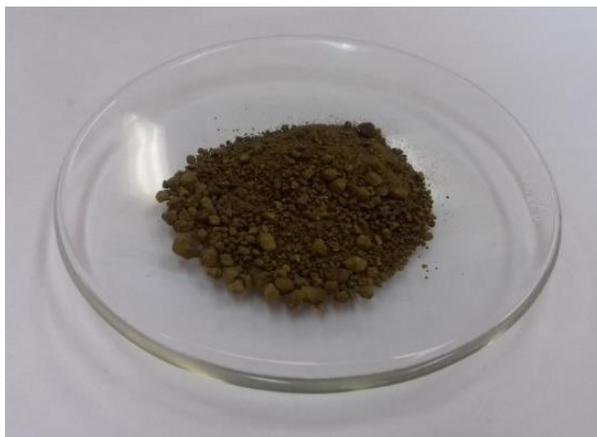


Figura 4.7 Residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.

Para comprobar lo anterior, en la Figura 4.8 se muestran los resultados del análisis EDS de la composición elemental de dichos residuos. En estos, claramente se observan los picos

correspondientes a los elementos Fe, Cl, O y C, los cuales corresponden a los residuos de oxalato de hierro formados durante la precipitación de las tierras raras y los cloruros que se formaron durante la lixiviación con HCl. Los porcentajes en masa de los elementos presentes en los residuos del proceso de precipitación, se pueden observar en la Tabla de la Figura 4.8. Esta tabla muestra una clara abundancia de los elementos cloro y hierro, siendo estos los principales elementos presentes en estos residuos después del proceso de precipitación y filtración.

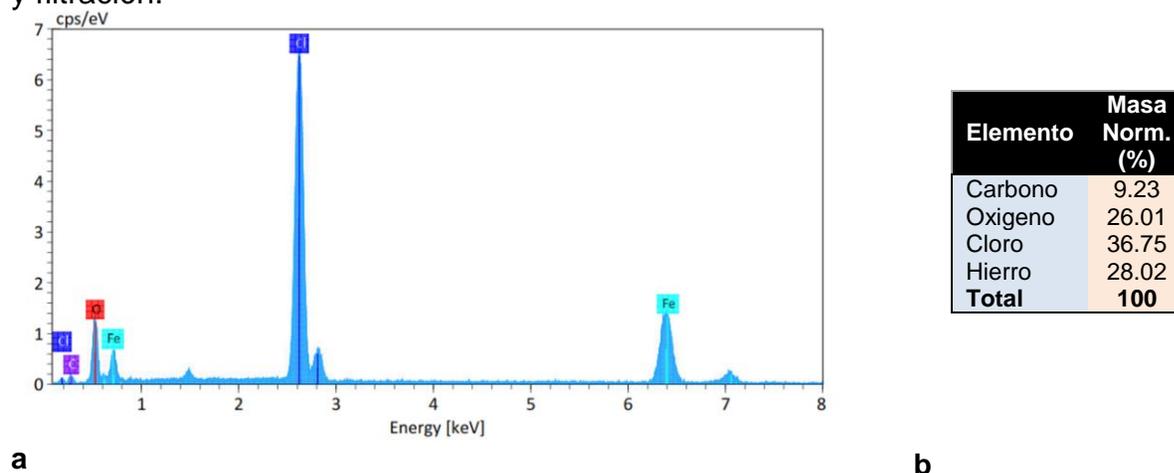


Figura 4.8 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.

Como se observa en los resultados de los análisis de la Figura 4.8, no se encontró la presencia de los elementos de tierras raras tanto de Nd como de Pr en los residuos de precipitación de los magnetos, lo que demuestra que este proceso de extracción propuesto para este proyecto de tesis resulta altamente eficiente para la recuperación de dichos elementos.

En la Figura 4.9, se muestran las micrografías a diferentes magnificaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo de los residuos del proceso de precipitación de los magnetos, en donde se pueden apreciar la forma rectangular de las partículas formadas.

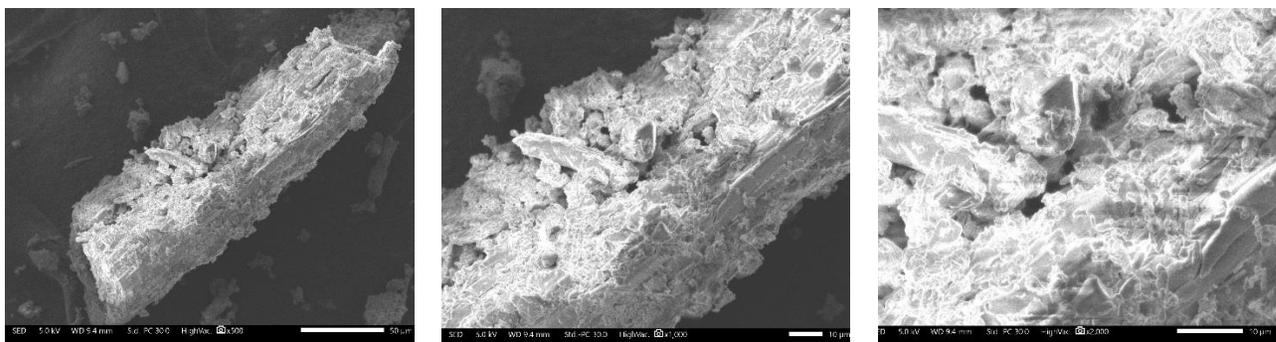


Figura 4.9 Micrografías de los residuos del proceso de precipitación de los magnetos permanentes.

Adicionalmente a los resultados anteriores, los análisis de difracción de rayos X (ver Figura 4.10) realizados a los polvos de los residuos del proceso de precipitación, revelaron que la presencia del elemento hierro se encuentra presente en forma de oxalato de hierro dihidratado y como cloruro de hierro (II), siendo este último la fase dominante, además de estos compuestos, también se encontró la presencia de ácido oxálico sin reaccionar debido a que este se adicionó en el proceso de precipitación como un reactivo en exceso.

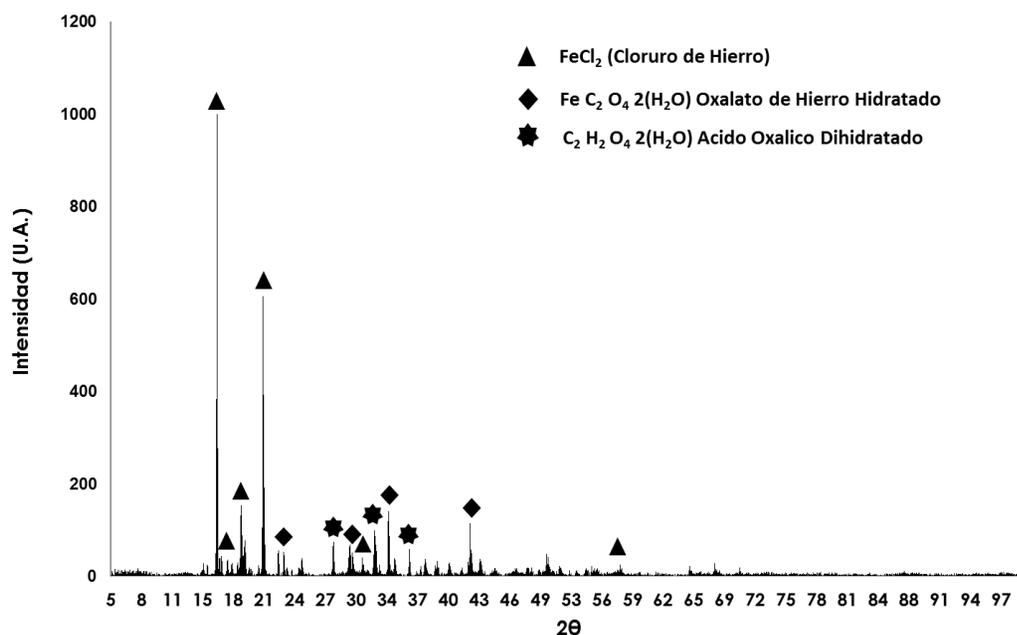


Figura 4.10 Espectros de difracción de rayos X de los residuos del proceso de precipitación de las tierras raras.

Análisis de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.

En la Figura 4.11 se observa la apariencia física de los polvos una vez sometidos a sequedad de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras. En esta, se muestra mediante su tonalidad amarilla que están conformados casi exclusivamente por compuestos a base de hierro.



Figura 4.11 Residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.

En la Figura 4.12, se muestra el análisis por EDS y la composición en masa de los residuos de purificación de los oxalatos de Nd y Pr, donde se observa que los picos principales corresponden a los elementos O, Fe, y C respectivamente, además de los porcentajes en masa de los elementos presentes de los oxalatos de tierras raras. Como se puede ver en este análisis la cantidad de Nd y Pr es mínima (6.96% y 1.6%) respectivamente en comparación con la cantidad de Fe (14.41%) eliminado de los oxalatos de tierras raras durante la precipitación y filtrado al vacío en el proceso de purificación.

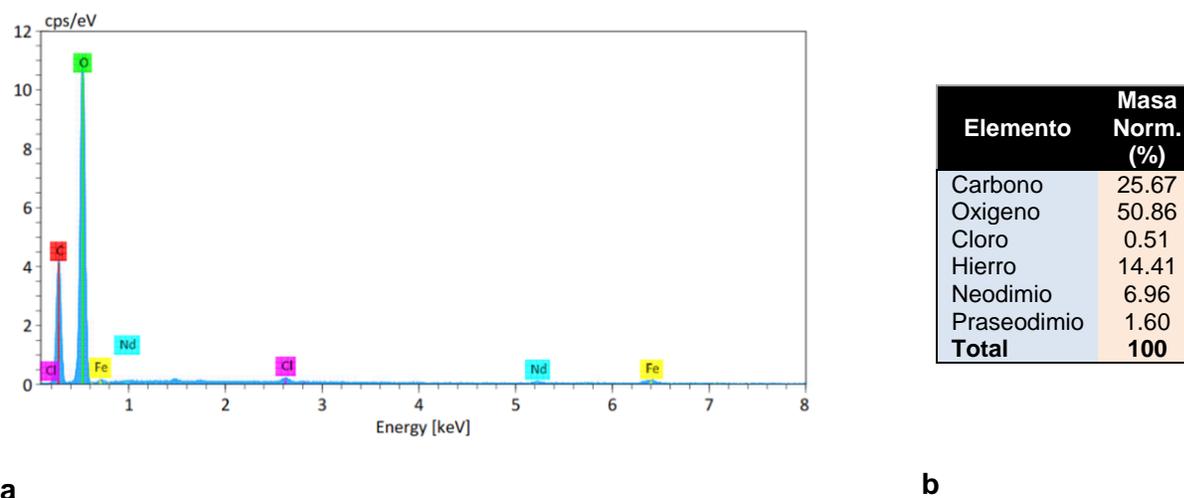


Figura 4.12 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.

La Figura 4.13 muestra las micrografías de los polvos de los residuos de purificación del proceso de recuperación de las tierras raras a diferentes aumentos, observándose la forma alargada y rectangular de las partículas formadas durante este proceso.

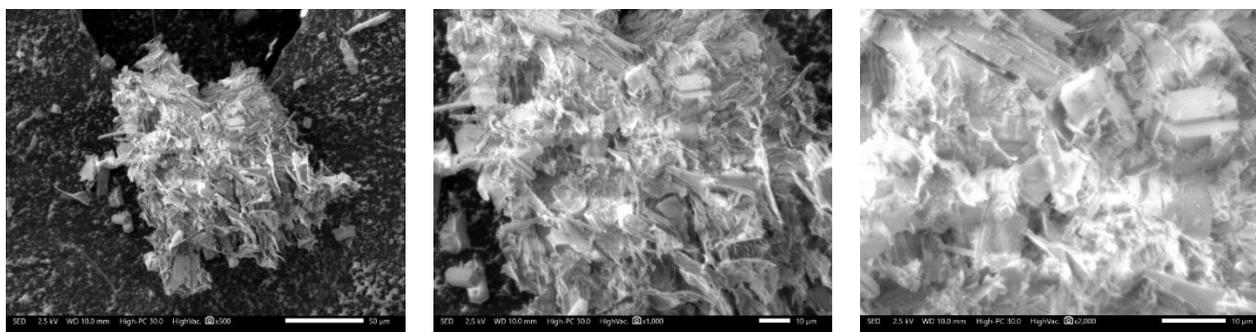


Figura 4.13 Micrografías de los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras.

Con el fin de conocer los compuestos presentes en los residuos del proceso de purificación de los oxalatos de tierras raras, se llevaron a cabo los espectros de difracción de rayos X (Figura 4.14), en donde se muestran el Fe, Nd y Pr presentes como en los oxalatos de hierro, neodimio y praseodimio hidratados respectivamente, así como compuestos de cloruros de

dichos elementos que es lo que se esperaba de acuerdo con los análisis por EDS de la Figura 4.12.

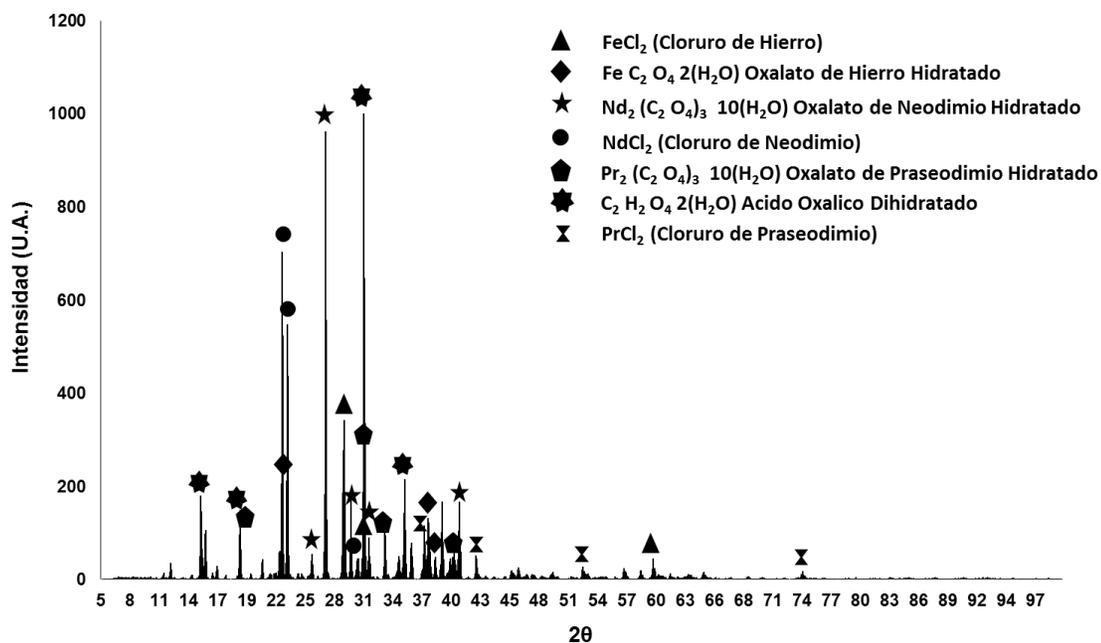


Figura 4.14 Espectros de difracción de rayos X de los residuos del proceso de purificación de las tierras raras.

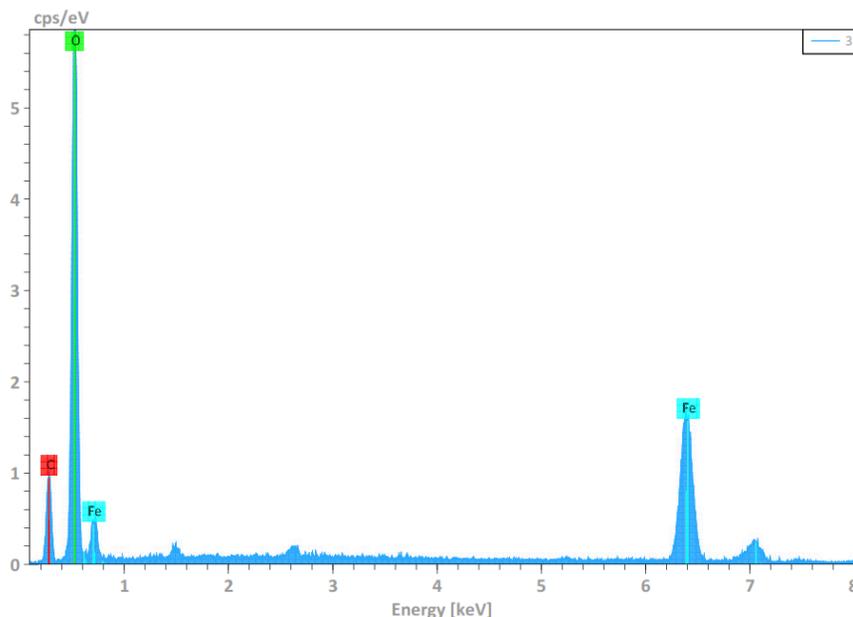
Análisis de los oxalatos de hierro obtenidos como subproducto.

Del proceso de recuperación de los elementos de tierras raras de los imanes permanentes, se obtuvieron como subproducto oxalatos de hierro hidratados cuya apariencia física se muestra en la Figura 4.15 y a los que también se les hicieron análisis por SEM, EDS y XRD a fin de descartar la presencia de los elementos Nd y Pr en este subproducto.



Figura 4.15 Oxalatos de Hierro obtenidos como subproducto del proceso de recuperación de las tierras raras.

Los análisis por EDS de los oxalatos de hierro de la Figura 4.16, muestra solamente la presencia de los elementos hierro, carbón y oxígeno, lo cual nos permite confirmar que el proceso de extracción de tierras raras empleado en este proyecto es muy eficiente al no encontrarse la presencia de los elementos Nd y Pr tanto en los residuos de la lixiviación y precipitación como en estos subproductos.



Elemento	Masa Norm. (%)
Carbono	16.14
Oxígeno	53.49
Hierro	30.38
Total	100

a

b

Figura 4.16 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los oxalatos de hierro como subproductos.

La Figura 4.17 muestra las micrografías a distintas magnificaciones de los oxalatos de hierro formados, en donde se pueden apreciar los aglomerados que forman las diferentes partículas que componen este tipo de compuesto.

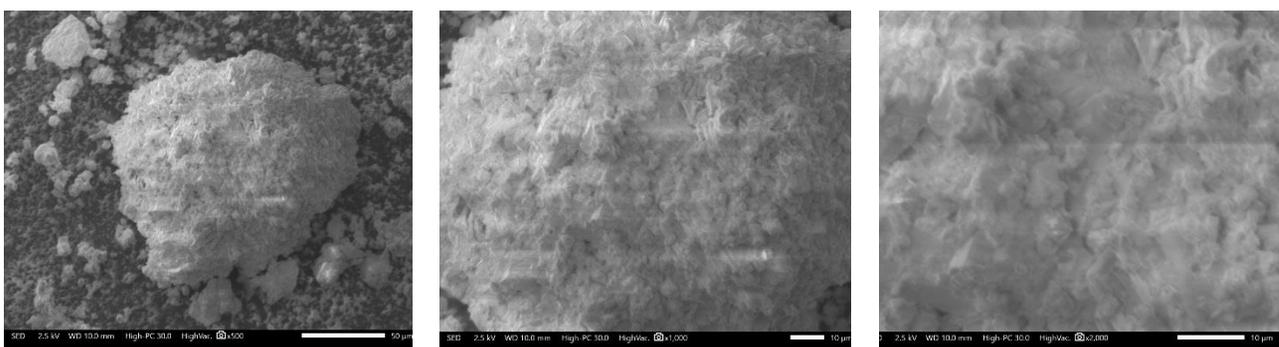


Figura 4.17 Micrografías de los oxalatos de hierro obtenidos como subproducto del proceso de recuperación de las tierras raras.

Los análisis mediante XRD que se muestran en la Figura 4.18, se pueden observar que los compuestos formados como subproductos del proceso de recuperación de las tierras raras a

partir de magnetos, se encuentran como oxalatos de hierro dihidratados, coincidiendo con los resultados de los análisis por EDS de la Figura 4.16, no encontrándose también la presencia de oxalatos de Nd y Pr respectivamente.

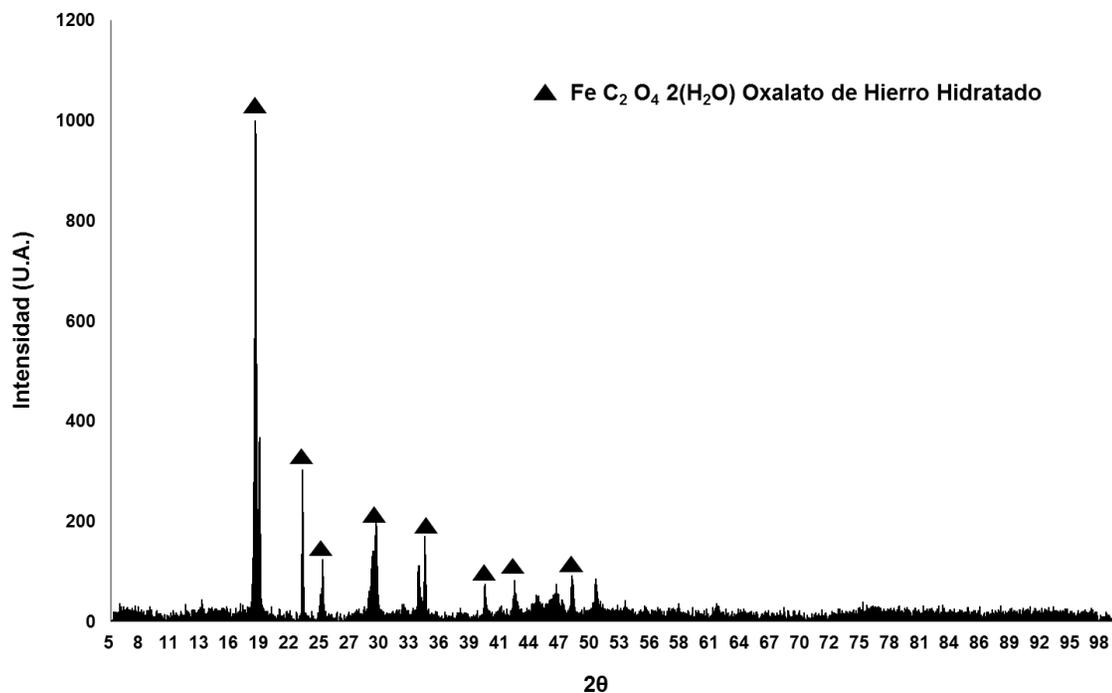


Figura 4.18 Espectros de difracción de rayos X de los oxalatos de hierro obtenidos como subproducto.

4.1.3 SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DE TIERRAS RARAS.

Una vez sintetizados los oxalatos de tierras raras a partir de los magnetos permanentes, estos se sometieron a un proceso de calcinación a 900 °C, con el fin de obtener sus correspondientes óxidos, los cuales se pueden observar en la Figura 4.19.



Figura 4.19 Óxidos de tierras raras obtenidos de los magnetos permanentes de discos duros postconsumo.

Posteriormente, los óxidos de tierras raras ya sintetizados fueron pesados y de acuerdo al resultado de la Tabla 4.4 se observó una pérdida de peso del 52.85%, producto del proceso de calcinación de los oxalatos de Nd y Pr, siendo estas pérdidas en la forma de CO₂ y H₂O de la molécula de oxalato. En base a estos resultados podemos obtener la masa para cada tipo de óxido siendo esta la que se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Cantidad de óxidos de tierras raras obtenidos en laboratorio del proceso de recuperación de la muestra de 100 g de magnetos de discos duros.

Oxido de Tierra Rara	Cantidad (g)
Neodimio (Nd ₂ O ₃)	20.81
Praseodimio (Pr ₂ O ₃)	9.83
Total	30.64

Si aplicamos el porcentaje de pérdida de peso anterior (52.85%) para los resultados estequiométricos de la Tabla 4.3, obtenemos las cantidades estequiométricas de óxidos de Nd y Pr que se muestran en la Tabla 4.6.

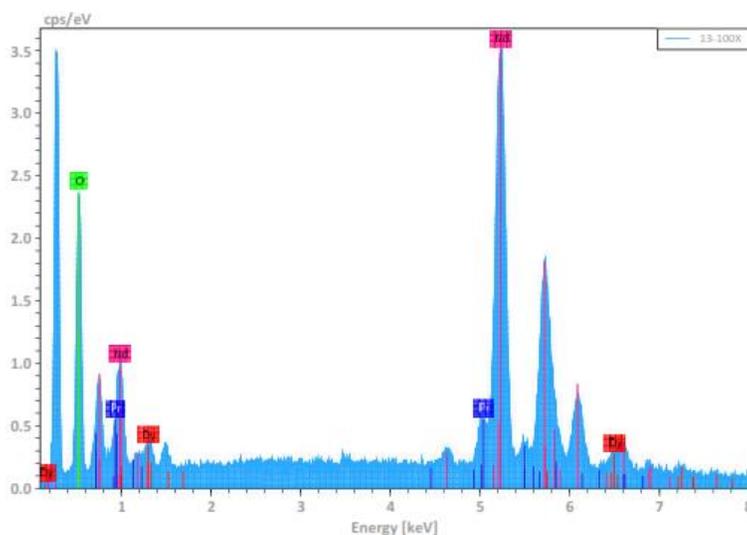
Tabla 4.6 Cantidad estequiométrica de óxidos de tierras raras obtenidos del proceso de extracción de la muestra de 100 g de magnetos de discos duros.

Oxido de Tierra Rara	Cantidad (g)
Neodimio (Nd ₂ O ₃)	21.45
Praseodimio (Pr ₂ O ₃)	10.14
Total	31.59

Como en el caso de los oxalatos de Nd y Pr las diferencias entre los óxidos obtenidos en laboratorio en comparación con los calculados estequiométricamente son muy pequeñas, dando un rendimiento del proceso de calcinación del 97% para ambos tipos de óxidos.

Enseguida, los óxidos de tierras raras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, SEM y EDS para poder determinar la composición química y evaluar las vías de recuperación empleadas.

La Figura 4.20, muestra el análisis por EDS y la composición en masa de los óxidos de Nd y Pr obtenidos. Como puede verse en esta figura, los elementos más abundantes son los correspondientes a los elementos O y Nd respectivamente, y en una menor proporción el elemento Pr, lo cual coincide con el análisis elemental de los magnetos. Por otro parte, cabe resaltar la presencia del elemento disprosio (Dy) aunque en una cantidad muy pequeña (4.64 %) pero que no se había observado en los análisis anteriores, y tal y como se mencionó en el capítulo dos este elemento es de uso común en este tipo de magnetos ya que se adiciona con el fin de mejorar las propiedades magnéticas y la temperatura de Curie de este tipo de aleaciones.



Elemento	Masa Norm. (%)
Oxígeno	15.54
Neodimio	71.78
Praseodimio	8.04
Disproseo	4.64
Total	100

a

b

Figura 4.20 a) Análisis por EDS y b) Composición elemental de los óxidos de tierras raras.

En la Figura 4.21 se observan las micrográficas realizadas a los polvos de los óxidos de las tierras raras sintetizados, mostrando aglomerados de diferentes formas y tamaños de las partículas formadas.

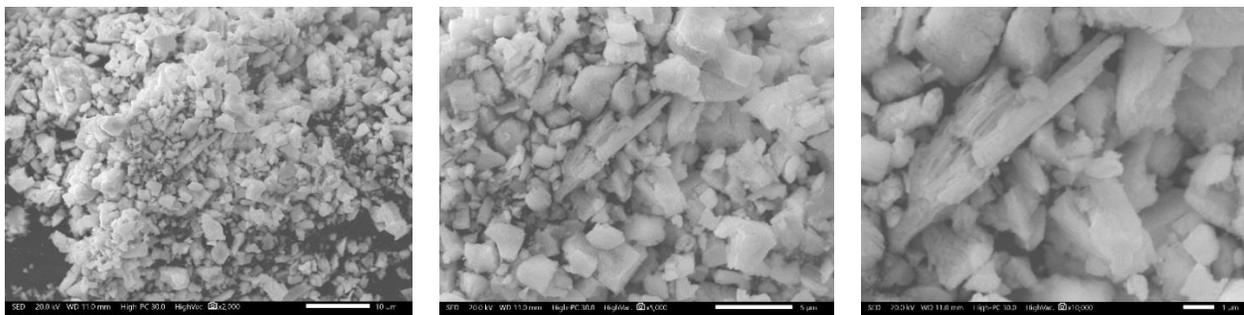


Figura 4.21 Micrográficas de los óxidos de tierras raras sintetizados.

Los patrones de difracción de rayos X de los óxidos de tierras raras, se pueden observar en la Figura 4.22. En dicha figura se pueden ver las fases de óxidos de neodimio y praseodimio respectivamente, siendo las de neodimio las más abundantes coincidiendo con los análisis por EDS de la Figura 4.20.

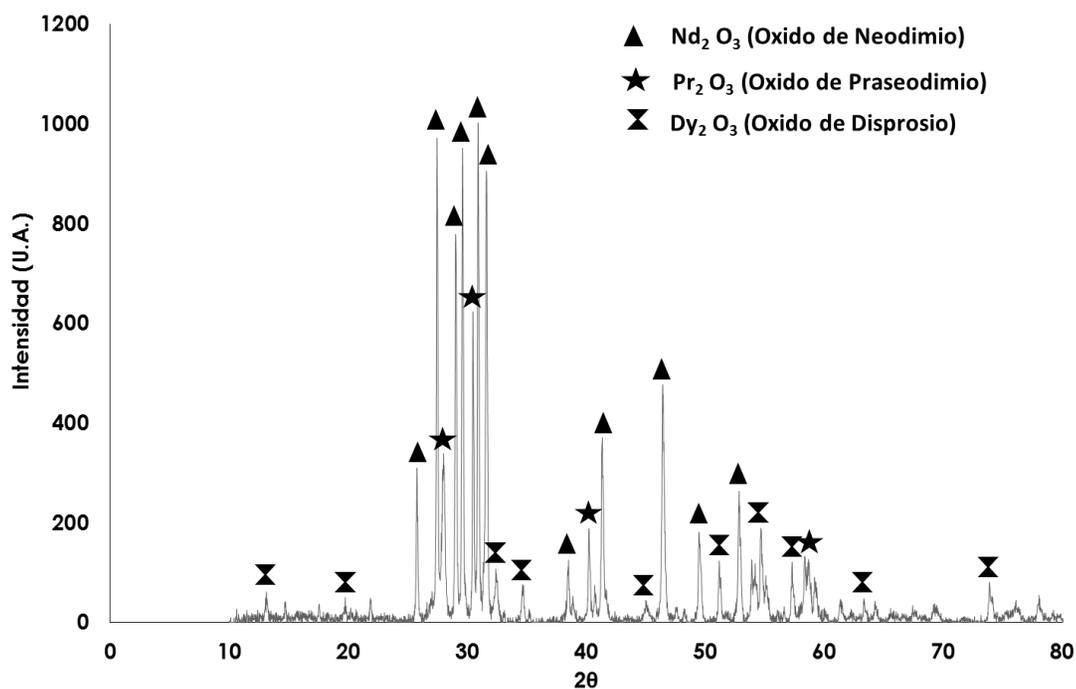
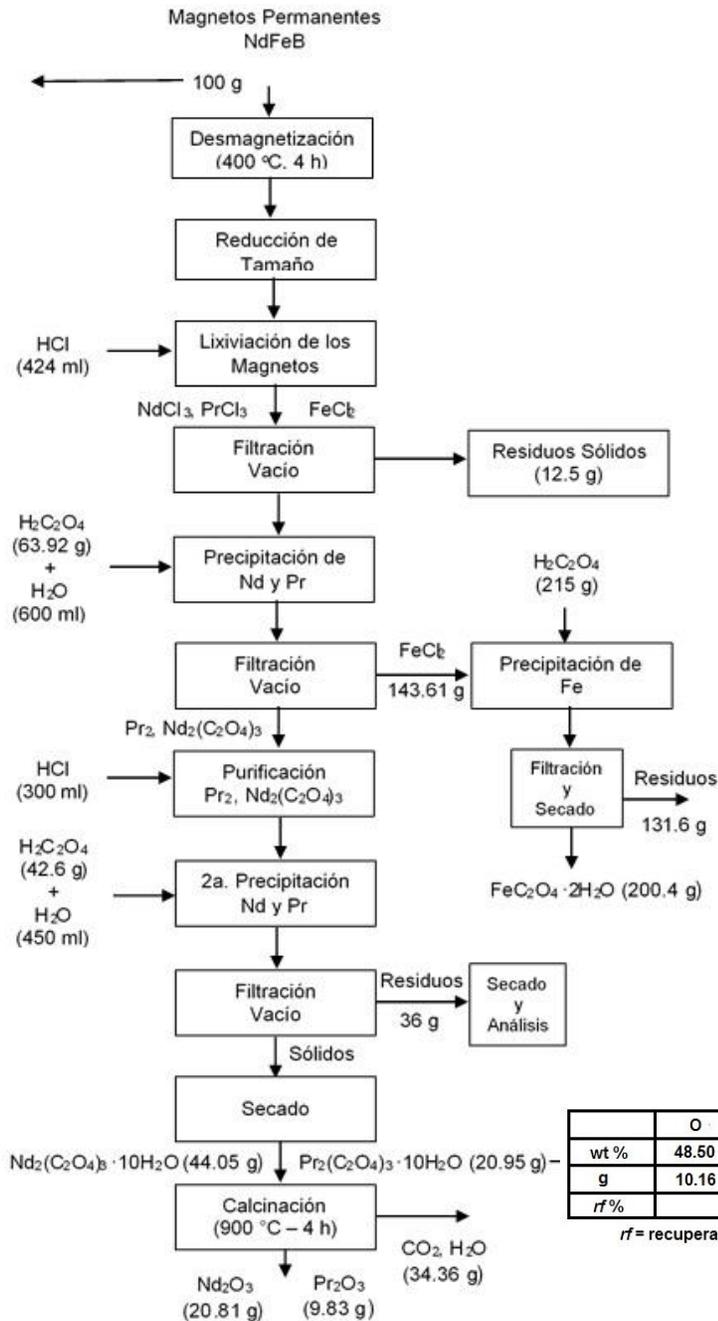


Figura 4.22 Espectros de difracción de rayos X de los óxidos de tierras raras sintetizados.

En la Figura 4.23, podemos observar el diagrama de bloques de todo el proceso de recuperación de tierras raras a partir de los magnetos permanentes de discos duros, hasta llegar a los óxidos de tierras raras y sus respectivas cantidades obtenidas, que se serán utilizados para la síntesis y evaluación de los inhibidores de la corrosión que son el objetivo principal de este proyecto de tesis.

	Fe	Nd	Pr	B
wt %	64.28	20.61	9.66	5.45
g	56.25	18.03	8.45	4.77



	O	Nd	C	H
wt %	48.05	39.38	9.83	2.73
g	21.17	17.35	4.33	1.20
rf %		96.17		

rf = recuperación final

	O	Pr	C	H
wt %	48.50	38.83	9.92	2.75
g	10.16	8.73	2.08	0.57
rf %		96.21		

rf = recuperación final

Figura 4.23 Resultados del proceso hidrometalúrgico utilizado para la recuperación de tierras raras a partir de magnetos permanentes postconsumo.

4.2 SINTESIS DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSION.

4.2.1 INHIBIDORES DE LA CORROSION A PARTIR OXIDOS DE TIERRAS DE MAGNETOS PERMANENTES.

Con el propósito de evaluar las tierras raras recuperadas de los imanes permanentes como inhibidores de la corrosión, se llevó a cabo la síntesis de los mismos mediante el procedimiento explicado en el capítulo anterior, siendo los resultados los siguientes para cada tipo de inhibidor sintetizado.

Cloruros de Tierras Raras.

Este tipo de sal se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Capítulo III, dando como resultado los cloruros correspondientes cuya apariencia física y color se muestran en la Figura 4.24.

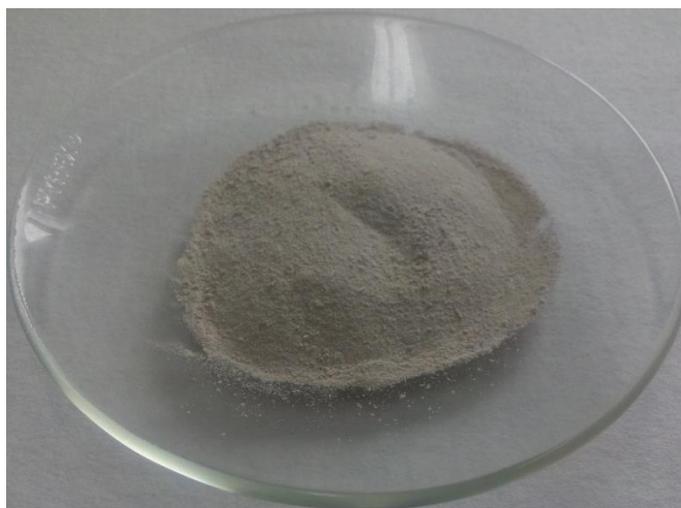


Figura 4.24 Cloruros de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de imanes permanentes.

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran aglomerados de partículas de cloruros con formas esféricas tal y como puede observarse en la Figura 4.25.

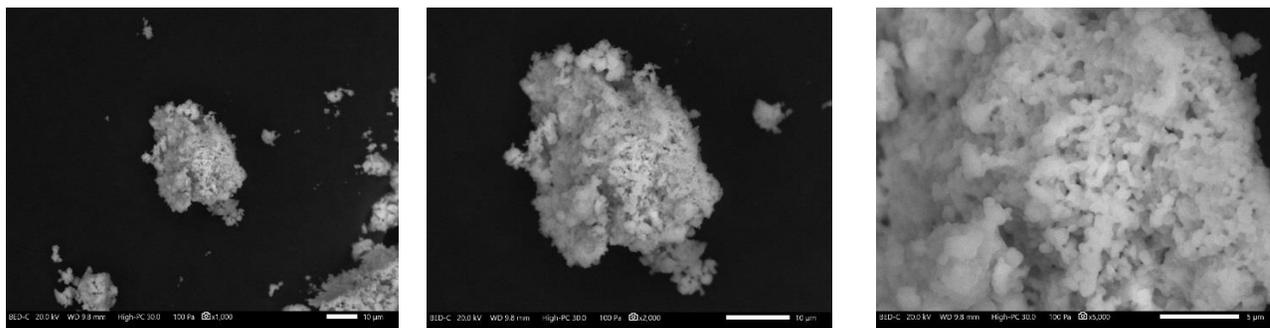


Figura 4.25 Micrografías de los cloruros de tierras raras sintetizados.

A las mismas sales se les realizó el análisis químico mediante EDS para evaluar su composición y de este modo descartar cualquier tipo de impurezas presentes. En la Figura 4.26 se muestran dichos análisis, en donde se aprecian los picos correspondientes a cada elemento presente en la sal, siendo los de mayor intensidad los de cloro y neodimio respectivamente, y los de menor intensidad los de praseodimio y disprosio. Estos resultados concuerdan con los de la tabla de la misma figura, en este caso el elemento neodimio es el que se encuentra con el mayor porcentaje en peso (48.77%) seguido del cloro (41.07 %), los demás elementos se encuentran como trazas tal y como se ha venido reportando en la literatura. Cabe resaltar, que en dichos análisis no se observa ningún otro tipo de elemento presente y que nos pudiera ocasionar algún tipo de impureza en la sal.

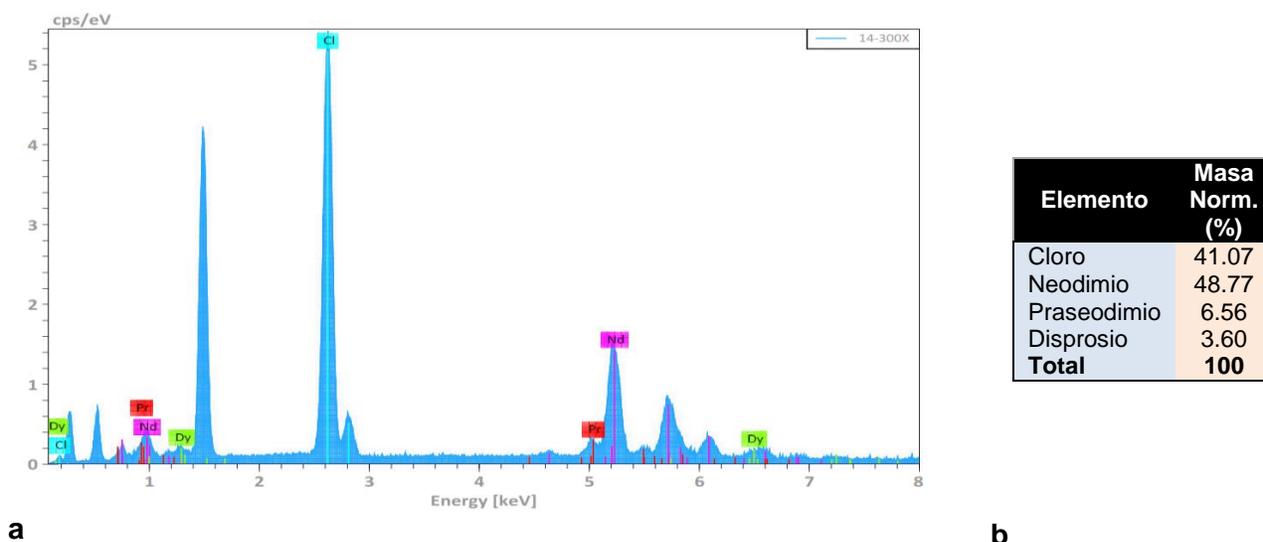


Figura 4.26 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los cloruros de tierras raras.

Para conocer los diferentes tipos de compuestos sintetizados, en la Figura 4.27 se describen los espectros de difracción de rayos X realizados a la sal, en donde se pueden apreciar los picos de mayor intensidad correspondientes a los de cloruros de neodimio, seguido de los de cloruros de praseodimio y finalmente a muchas menores intensidades los de disprosio. De acuerdo con estos resultados de XRD, todos los compuestos de cloruros sintetizados se presentan unidos por 6 moléculas de agua (hexahidratados) dado a que contienen agua de cristalización en su molécula.

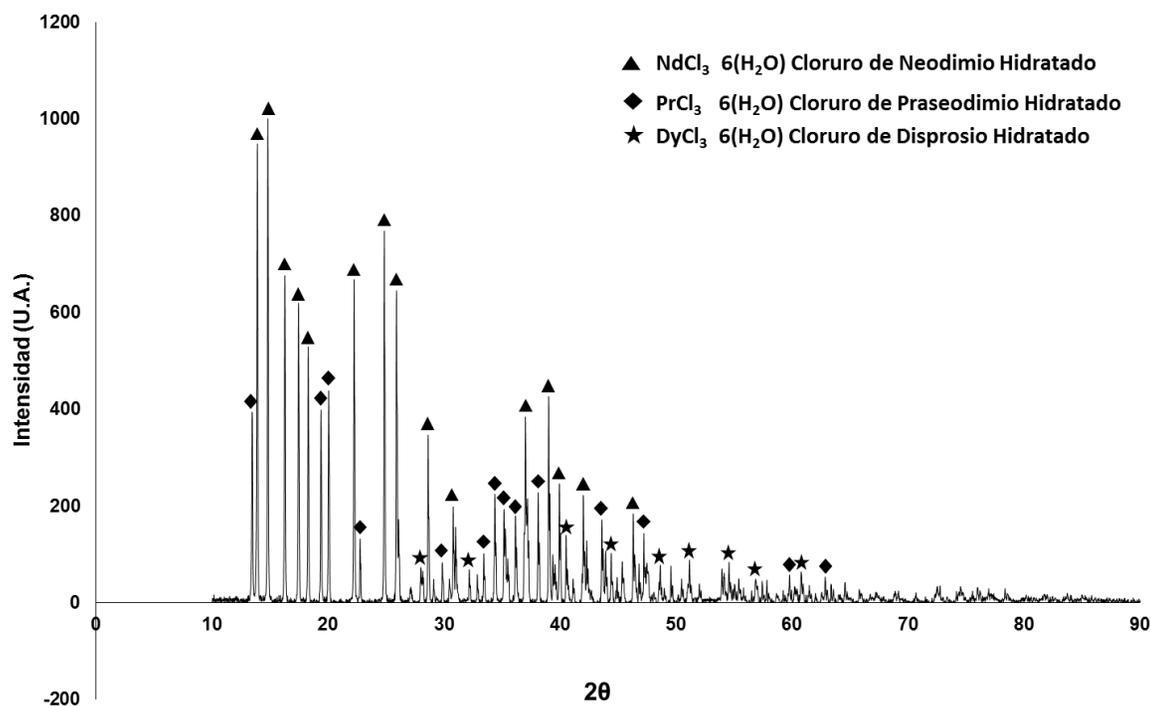


Figura 4.27 Espectros de difracción de rayos X de los cloruros de tierras raras sintetizados.

Nitratos de Tierras Raras.

En la Figura 4.28, se muestran las sales de nitratos de tierras raras sintetizados, observándose la apariencia física y el color de la sal formada.



Figura 4.28 Nitratos de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de magnetos permanentes.

Con el fin de conocer la forma y tamaño de las partículas formadas de la sal sinterizada, en la Figura 4.29 se dan a conocer las micrografías tomadas al polvo de dicha sal. En estas se

observan los aglomerados que forman, así como las diferentes formas geométricas que adquieren dichas partículas.

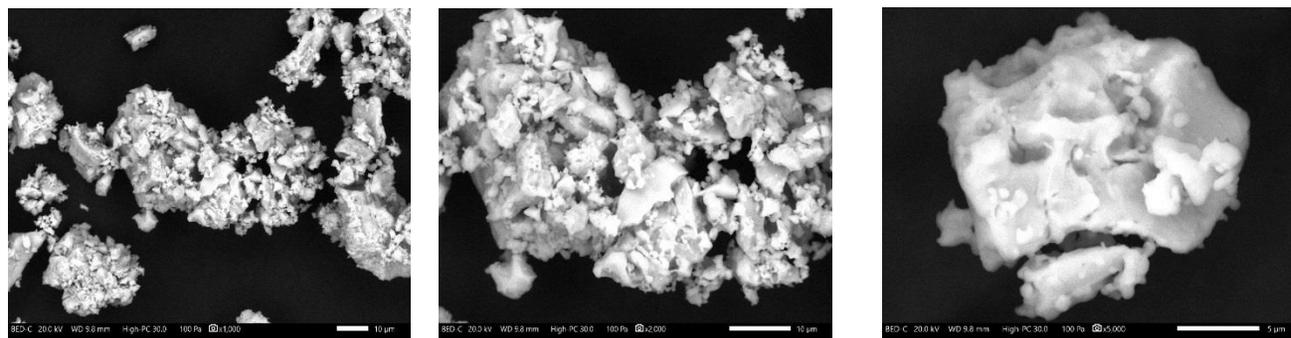


Figura 4.29 Micrografías de los nitratos de tierras raras sintetizados.

En los resultados de los análisis por EDS realizados a la sal de nitratos de tierras raras (Figura 4.30), se confirma la presencia de los elementos que conforman dicho compuesto, siendo los elementos O, N y Nd los de mayor abundancia (65.72, 20.66 y 11.98 % respectivamente). En este caso no se observa la presencia del elemento Dy, únicamente el elemento Pr pero a una concentración muy baja (1.64%). Tampoco se nota la presencia de otro tipo de elementos que pudieran promover algún tipo de impurezas.

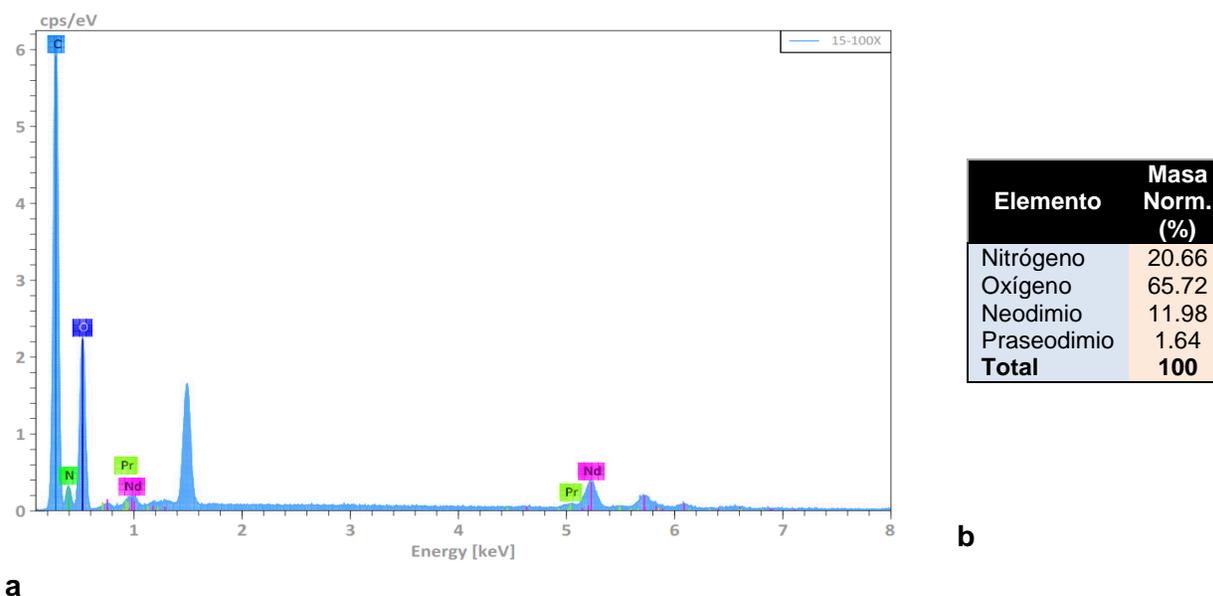


Figura 4.30 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los nitratos de tierras raras.

Mediante los análisis difracción de rayos X realizados a las sales anteriores, en la Figura 4.31 se muestran los diferentes espectros de difracción obtenidos, en estos se observa la formación de los compuestos tanto de nitrato de neodimio como de praseodimio, además como en el caso de los cloruros de tierras raras ambos compuestos se presentan en la forma de sales hexahidratadas.

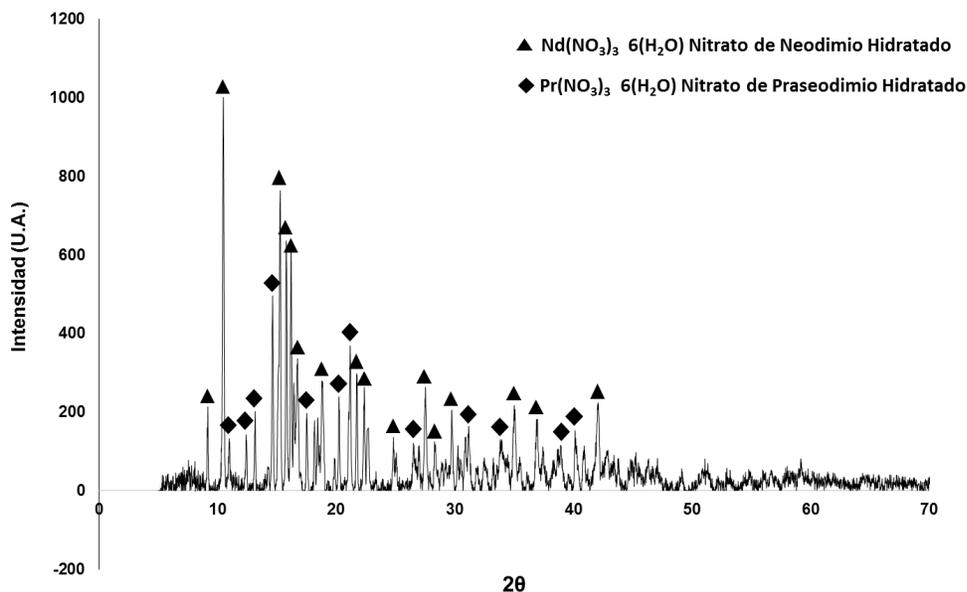


Figura 4.31 Espectros de difracción de rayos X de los nitratos de tierras raras sintetizados.
Sulfatos de Tierras Raras.

En la Figura 4.32 se puede observar la sal de sulfatos de tierras raras sintetizadas después de ser sometidas sequedad, dejando ver el color y apariencia de los polvos obtenidos.



Figura 4.32 Sulfatos de tierras raras sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de imanes permanentes.

De la misma forma que las demás sales sinterizadas, también se realizó un análisis por SEM para observar el tamaño y forma de las partículas formadas, las cuales se pueden ver en la Figura 4.33. En estas micrografías a diferentes aumentos, se nota la formación de partículas de diferentes tamaños y con una forma geométrica parecida a la de un prisma rectangular.

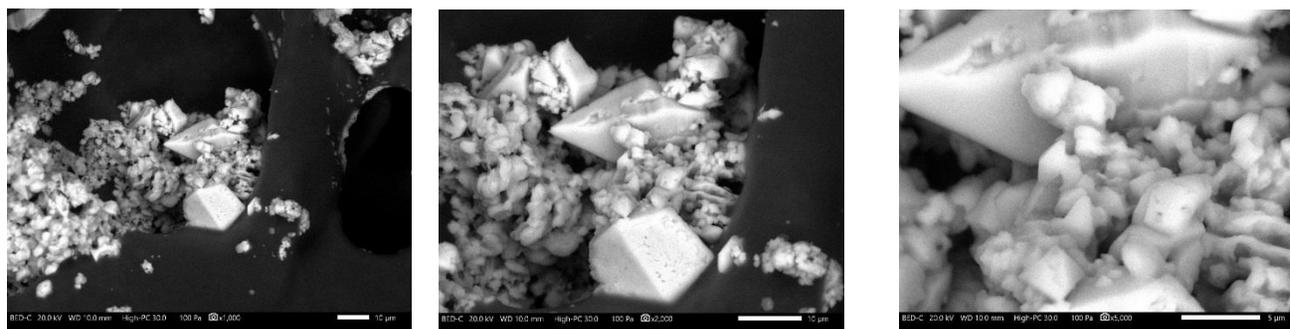


Figura 4.33 Micrografías de los sulfatos de tierras raras sintetizados.

De los resultados de los análisis por EDS practicados a las sales anteriores (ver Figura 34), se pudo corroborar la presencia de los elementos O, S, Nd y Pr, así como del porcentaje de cada uno de ellos, siendo el más abundante el O seguido del Nd y el S con el 61.53, 21.37 y 14.10 % respectivamente. El menos abundante tal y como se esperaba fue el Pr con 3.01 % solamente. No se notó la presencia de otro elemento que pudiera ser considerado como impureza, por lo que se puede decir que esta sal se encontró lo suficientemente apropiada para ser utilizada como inhibidor para las pruebas de corrosión.

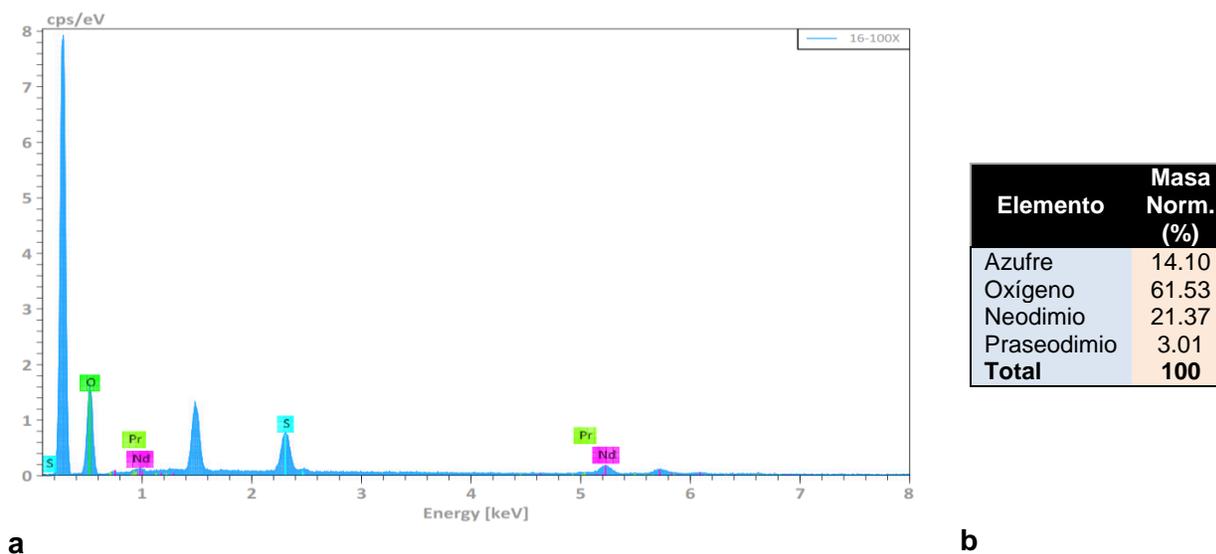


Figura 4.34 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental de los sulfatos de tierras raras.

Finalmente, de los estudios de difracción de rayos X realizados a las sales de sulfatos que se presentan en la Figura 4.35, se pueden notar la presencia de los compuestos de sulfato de neodimio y praseodimio respectivamente, siendo los primeros los que cuenta con los picos de mayor intensidad, coincidiendo con los resultados por EDS. Al igual que con las demás sales sintetizadas, ambos compuestos adquieren su forma hidratada pero con la diferencia de que estos se unen a dos moléculas más de agua volviéndose sulfatos octahidratados.

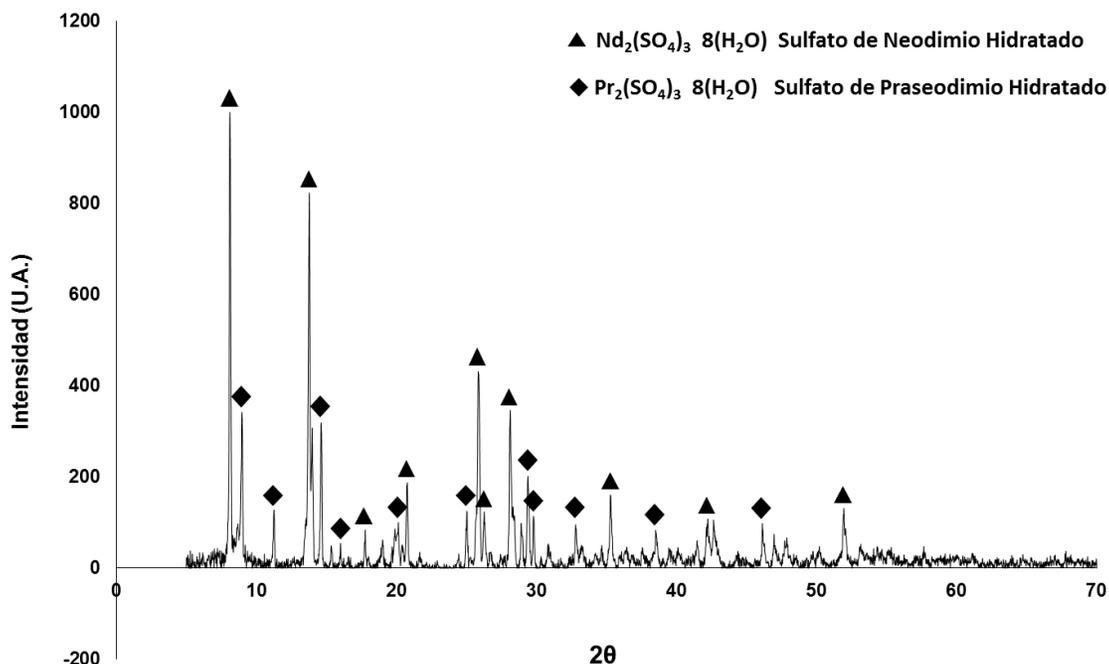


Figura 4.35 Espectros de difracción de rayos X de los sulfatos de tierras raras sintetizados.

4.2.2 INHIBIDORES DE LA CORROSION A PARTIR DE OXIDOS DE NEODIMIO GRADO REACTIVO QUIMICO.

Como se explicó en el Capítulo anterior, a fin de comparar los inhibidores sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras recuperados de los magnetos permanentes para las pruebas de corrosión, se realizó la síntesis de inhibidores a base de óxidos de neodimio grado reactivo, a los cuales también se les aplicaron análisis mediante SEM, EDS y XRD con el propósito de comprobar la pureza de estas sales, así como a la posible presencia de elementos impuros.

Cloruro de Neodimio.

Esta se sintetizó y después de ser sometido a sequedad se observó una tonalidad rosada del polvo tal y como se muestra en la fotografía de la Figura 4.36.



Figura 4.36 Cloruro de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.

De acuerdo con los estudios de difracción de rayos X a los polvos de cloruro de neodimio de la Figura 4.37, se puede comprobar la formación de la sal de cloruro en su forma hexahidratada, tal y como sucedió con los cloruros de tierras raras a partir de óxidos de magnetos explicados anteriormente.

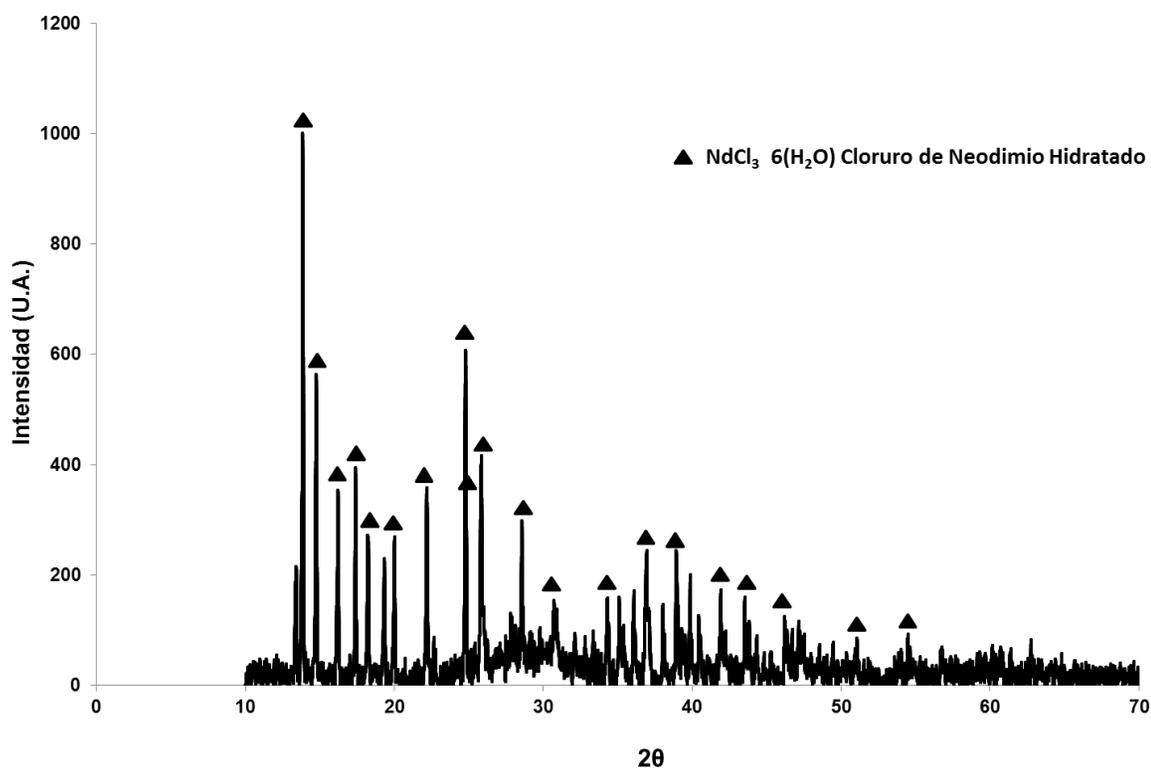


Figura 4.37 Espectros de difracción de rayos X de los cloruros de neodimio grado reactivo químico.

Nitrato de Neodimio.

Esta sal elaborada se puede observar en la fotografía de la Figura 4.38, en donde se aprecia su aspecto físico una vez secada así como su tonalidad.



Figura 4.38 Nitrato de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.

Con el fin de comprobar cualitativamente los compuestos formados, en la Figura 4.39 se muestran los espectros de difracción de rayos X de los polvos sintetizados, dando como resultado la presencia del compuesto esperado de nitrato de neodimio hexahidratado, siendo este el único que se registra en dichos espectros.

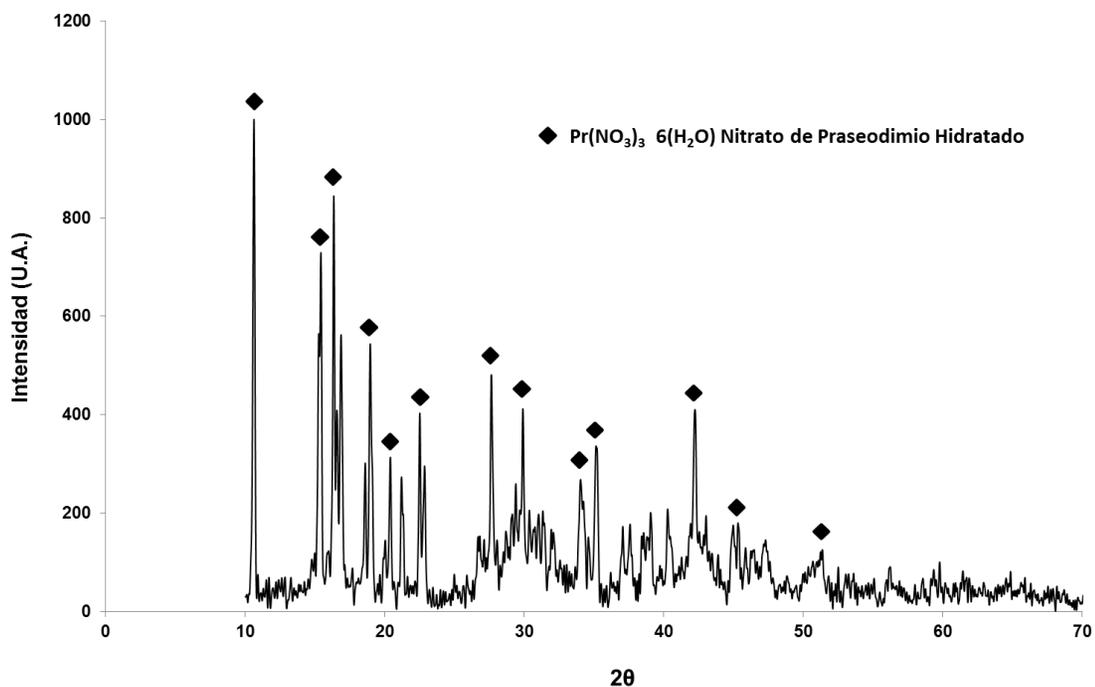


Figura 4.39 Espectros de difracción de rayos X de los nitratos de neodimio grado reactivo químico.

Sulfato de Neodimio.

El resultado de la síntesis de esta sal se puede ver en la Figura 4.40, en donde se observa su forma física y tonalidad del polvo.



Figura 4.40 Sulfato de neodimio sintetizado a partir de óxidos de tierras raras grado reactivo químico.

Por último, en la Figura 4.41 se presentan los resultados de difracción de rayos X realizados a los polvos sintetizados, en donde, se observan los picos correspondientes únicamente al

compuesto de sulfato de neodimio y tal y como sucediera con los sulfatos de tierras raras de los magnetos permanentes, también se sintetizan en su forma octahidratada.

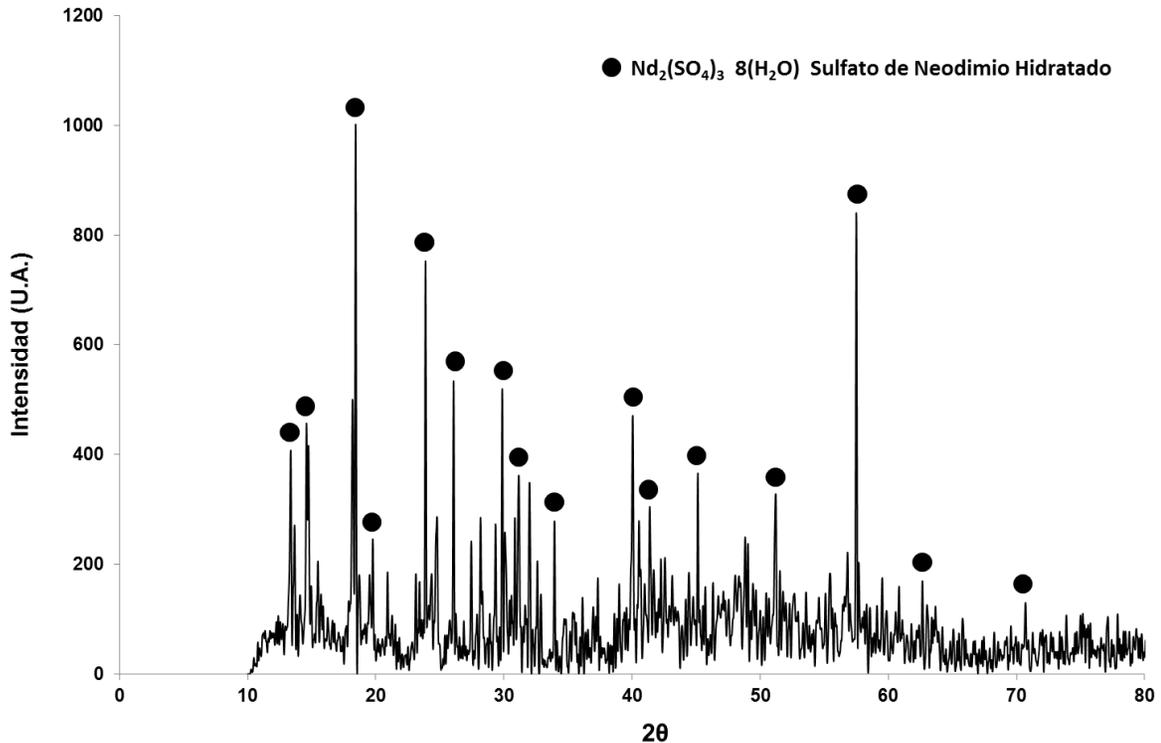


Figura 4.41 Espectros de difracción de rayos X de los sulfatos de neodimio grado reactivo químico.

4.3 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES DE TIERRAS RARAS SINTETIZADOS.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la evaluación de los inhibidores sintetizados tanto a partir de los magnetos permanentes como de los óxidos de neodimio grado reactivo químico, en las pruebas de corrosión mediante técnicas electroquímicas especificadas en el procedimiento experimental de este trabajo.

4.3.1 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DEL ACERO.

La caracterización metalográfica del acero empleado en este trabajo de tesis se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes aumentos. En la Figura 4.42 se muestran las micrografías a 1000 y 2000 aumentos, en donde se pueden observar la fase ferrítica (fase gris) y la perlítica (fase blanca). Así mismo, también se realizó el cálculo del tamaño promedio de grano mediante la norma ASTM E112 (ASTM E112 2010), siendo este de un tamaño ASTM 17 ($0.99 \mu\text{m}$).

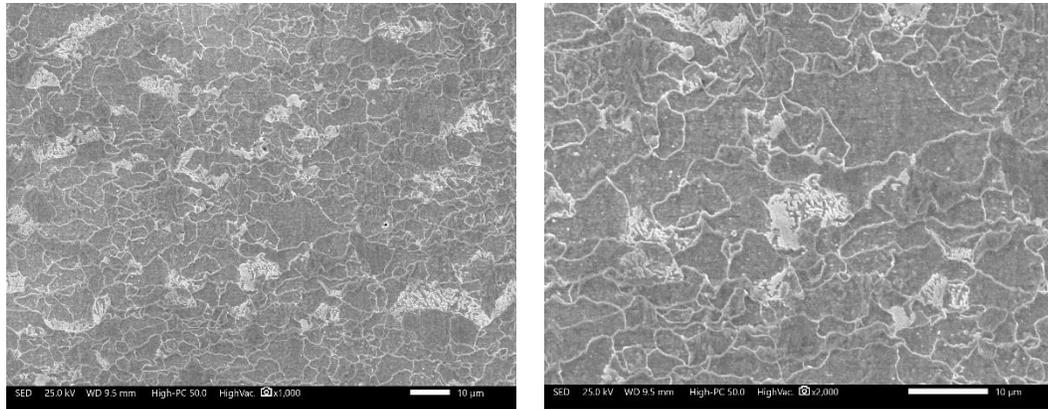
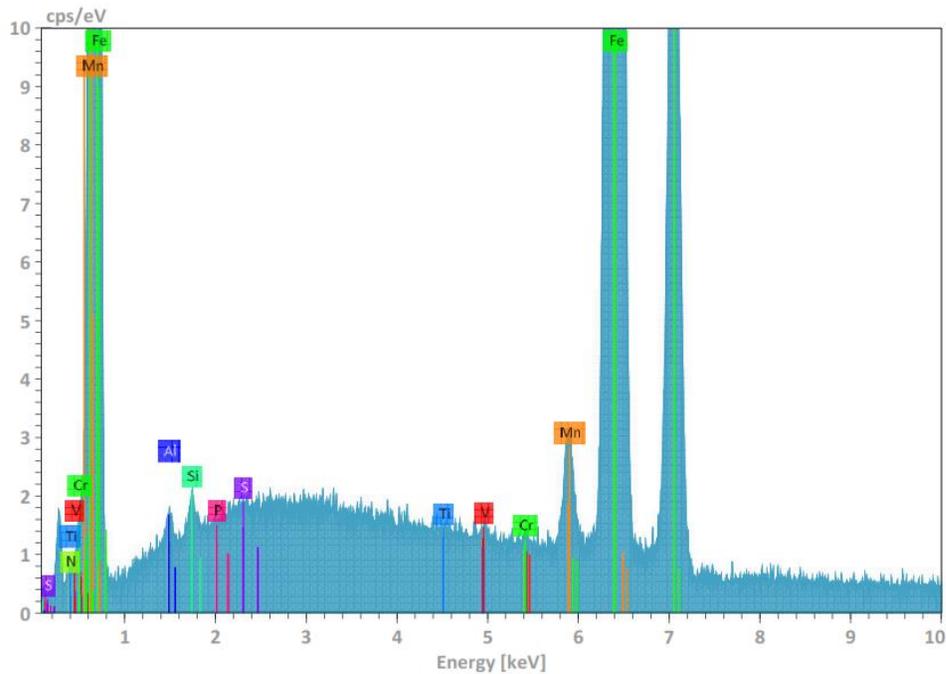


Figura 4.42 Microestructura del acero API 5L X65 en aumentos de 1000x y 2000x.

En las Figuras 4.43 y 4.44 se presentan los análisis por EDS del acero X65, mostrando su composición elemental, así como los mapeos de los elementos presentes, en donde se pueden apreciar estos elementos microaleantes o residuales cuya proporción es similar a la reportada en diferentes trabajos sobre este tipo de acero (Natividad *et al.* 2017) (Vera *et al.* 2015) (Natividad *et. al.* 2015) (El-Danaf *et al.* 2013). El carbono representa menos del 0.3% en peso siendo propio para los aceros al bajo carbono como se menciona en la literatura (Soeiro *et al.* 2013) (Davis 2001).

Estos elementos residuales le confieren diferentes propiedades como por ejemplo, el carbono que es el elemento principal en el acero que controla la microestructura para cualquier condición de tratamiento térmico dada, el azufre beneficia la maquinabilidad del acero y da lugar a efectos anisotrópicos, el silicio mejora la permeabilidad magnética y aumenta la resistividad eléctrica, y elementos como el aluminio, vanadio, titanio, níquel, y cromo mejoran sus propiedades físicas y mecánicas como el fortalecimiento a la precipitación, mejora la soldabilidad, maquinabilidad y resistencia a la corrosión (Davis 2001).



Elemento	Masa Norm. (%)
Aluminio	0.33
Silicio	0.21
Fósforo	0
Azufre	0.02
Titanio	0
Vanadio	0.05
Cromo	0.05
Manganeso	1.01
Hierro	98.32
Total	100

a

b

Figura 4.43 a) Análisis por EDS y **b)** Composición elemental del acero empleado API 5L X65.

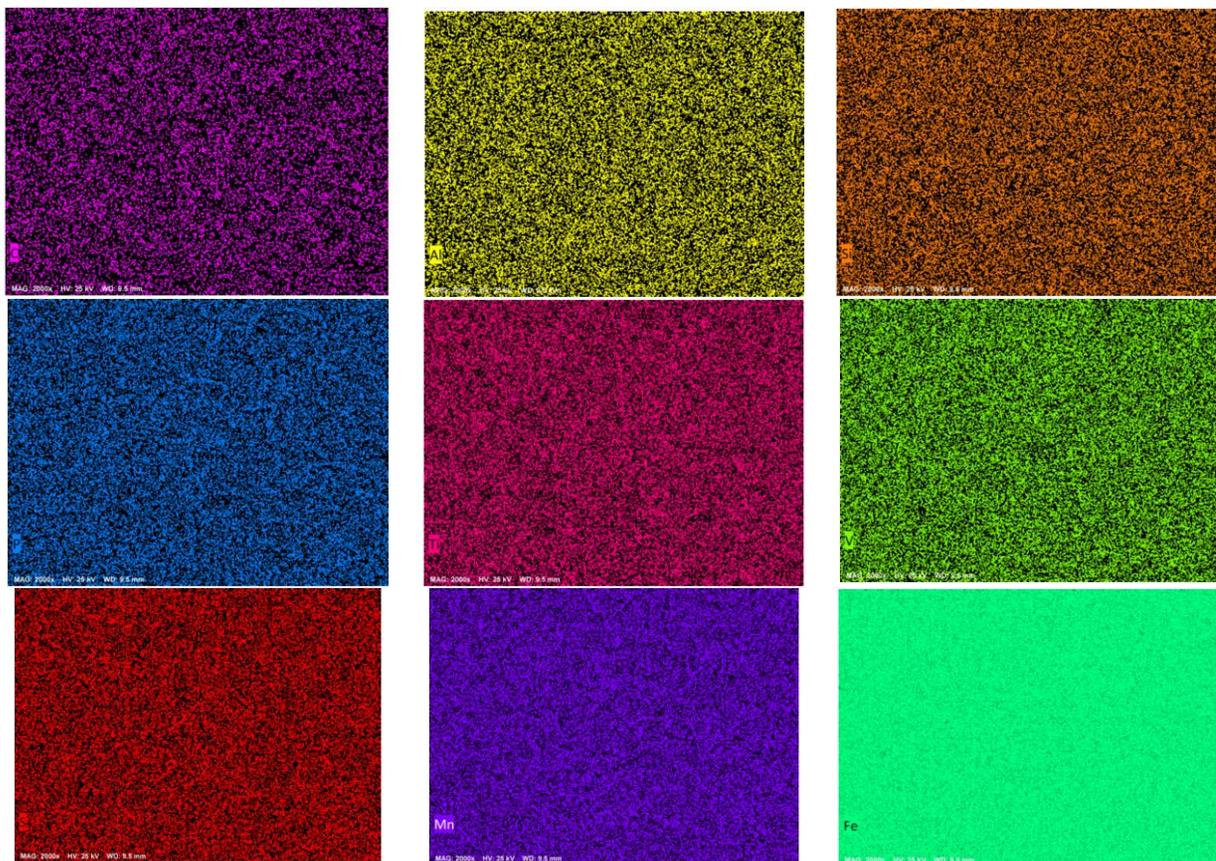


Figura 4.44 Mapeo de los elementos presentes en el acero API 5L X65.

4.3.2 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES A BASE DE OXIDOS DE NEODIMIO GRADO REACTIVO.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la evaluación de los inhibidores sintetizados a partir de óxidos de neodimio grado reactivo químico mediante técnicas electroquímicas a diferentes concentraciones en una solución de 3.5% NaCl a 30 °C durante 24 horas de inmersión, así como los análisis mediante SEM y EDS de los productos de corrosión formados.

4.3.2.1 Cloruro de Neodimio.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

La Figura 4.45 muestra la variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes concentraciones de NdCl_3 , en donde primeramente se observó que en la ausencia de los iones de tierras raras del inhibidor el acero mostró una caída repentina en los valores de OCP de -785 mV hasta -840 mV durante la primera hora de inmersión manteniéndose estable hasta la segunda hora y a partir de ahí hasta las 10 horas se incrementaron dichos valores seguido de una disminución hasta el final de la prueba.

Es bien conocido que observando el potencial de circuito abierto se puede evaluar la formación de productos de corrosión protectores, y que de acuerdo con Gurappa (Gurappa I. 2002) un incremento en los valores de potencial en la dirección positiva indica la formación de una película pasiva relacionada a los productos de corrosión, mientras que un potencial estable demuestra que la película es estable y protege la superficie. Sin embargo, una caída de potencial hacia valores negativos sugiere el rompimiento, disolución y/o la no formación de dicha película (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Por otro lado, en base a algunos trabajos se ha sugerido que los cambios repentinos de los valores de OCP al inicio de la prueba puede ser una consecuencia de la reorganización de la capa superficial debido a la aceleración de los procesos anódicos o a la disminución en la actividad de los procesos catódicos (Zhu *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

En este caso de acuerdo con la Figura 4.45, un cambio hacia valores más activos al inicio de la prueba indica una disolución de alguna película protectora preformada y consecuentemente incrementa la cinética de la reacción de disolución anódica, mientras que un cambio hacia valores de potencial más positivos desde la primera hora hasta las 10 horas de inmersión corresponde a la formación de una película de óxido protectora, la cual se diluye o rompe a partir de las 10 horas de inmersión y hacia el final de la prueba (Rahmouni *et al.* 2005) (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Sin embargo, con la presencia de los iones de Nd se registra una caída repentina en los valores de OCP durante las primeras 3 horas de inmersión para todas las concentraciones. También se observa que para las concentraciones más bajas (100 y 250 ppm) a partir de las 6 horas de inmersión un cambio hacia valores de OCP más positivos hacia el final de la

prueba, mientras que para las concentraciones más altas (500, 750 y 1000 ppm) un cambio hacia valores más activos.

Además se sabe que el desplazamiento de los valores de OCP hacia valores más activos está asociado con un incremento en la velocidad de la reacción anódica (disolución del metal) y que también puede corresponder a la presencia de un proceso de inhibición de la reacción catódica (Mohammedi *et al.* 2015). De la misma manera, de acuerdo con Porcayo *et al.* una rápida caída hacia potenciales más negativos está relacionado con la adición del inhibidor al medio corrosivo, permitiendo un cambio en el equilibrio químico del sistema corrosivo debido a la adición de un compuesto alcalino (Porcayo-Calderon *et al.* 2017).

Para el caso de los inhibidores de la corrosión en soluciones ricas en cloro, el desplazamiento hacia valores de OCP más activos se ha asociado con la formación de una capa de productos de tierras raras sobre los sitios catódicos de la superficie metálica, bloqueando la reacción de reducción del oxígeno disuelto (Arenas and de Damborenea 2003) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

También de acuerdo a la literatura, se ha sugerido que un desplazamiento en los valores de OCP mayores a ± 85 mV con respecto al blanco, es típico de inhibidores de tipo anódico o catódico dependiendo de la dirección del desplazamiento, de otra manera se consideraría como inhibidores de tipo mixto (Amin *et al.* 2011) (Al-Otaibi *et al.* 2012).

Finalmente, de acuerdo con los resultados de la Figura 4.45 se observa una variación en los valores de OCP dentro del rango de los ± 85 mV, lo que confirma que este tipo de inhibidor actúa como uno de tipo mixto con un fuerte efecto catódico.

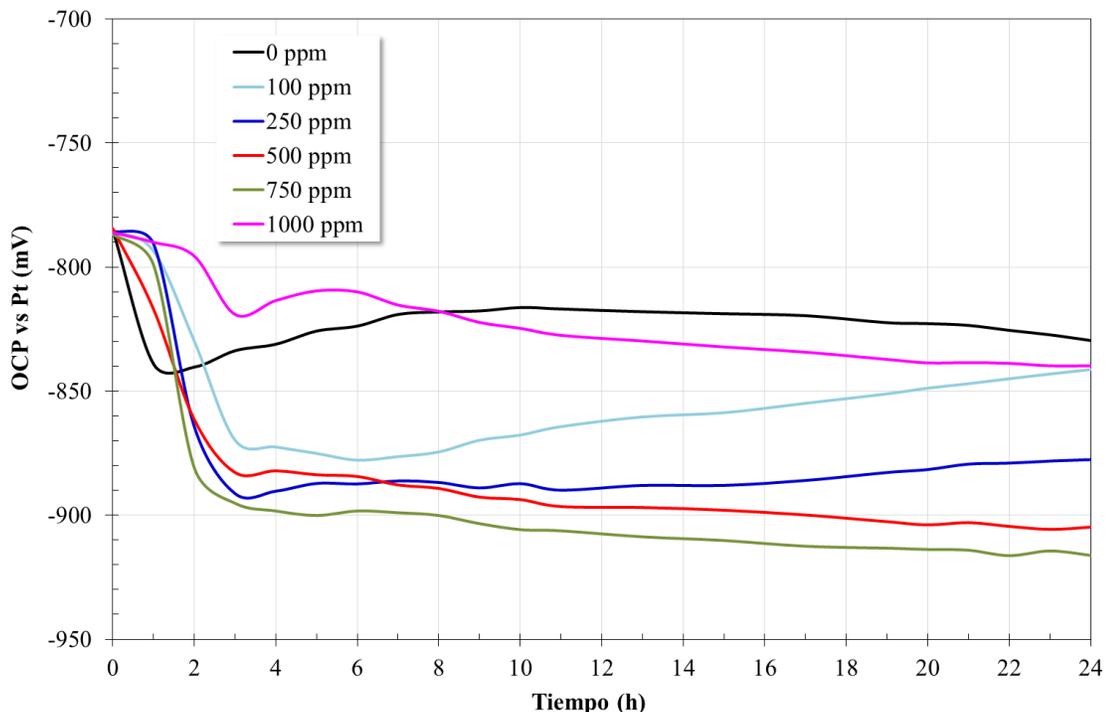


Figura 4.45 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de NdCl₃.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

La Figura 4.46 muestra las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición de NdCl_3 a diferentes concentraciones, observándose en ausencia de inhibidor un comportamiento activo en la rama anódica siendo esto relacionado a la rápida disolución de los productos de corrosión formados que actúan sobre la superficie del acero para protegerlo contra las especies corrosivas y los procesos de corrosión localizada (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Con la presencia del inhibidor se puede ver un comportamiento activo, sin evidencia de una capa pasiva. En cuanto a las densidades de corriente de corrosión, se nota un cambio hacia valores más bajos en la rama anódica para todas las concentraciones de inhibidor con respecto al blanco, lo que sugiere que la presencia de los iones Nd^{3+} afecta la reacción anódica del proceso de corrosión electroquímica del acero (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

En el caso de la rama catódica de acuerdo con la Figura 4.46 se observa que las densidades de corriente catódicas son mayores que las del blanco a excepción de la concentración a 100 ppm, siendo esta reducción debido a la alta concentración de iones OH^- en los sitios catódicos y a la elevada reactividad de los iones Nd^{3+} , los cuales reaccionan formando una capa insoluble de óxidos e hidróxidos sobre dichos sitios reduciendo de esta manera la velocidad de reducción del oxígeno y del proceso de corrosión por picaduras (Hinton B.R.W. 1992) (Hinton B.R.W. 1995) (Mishra and Balasubramaniam 2007) (Zhu *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

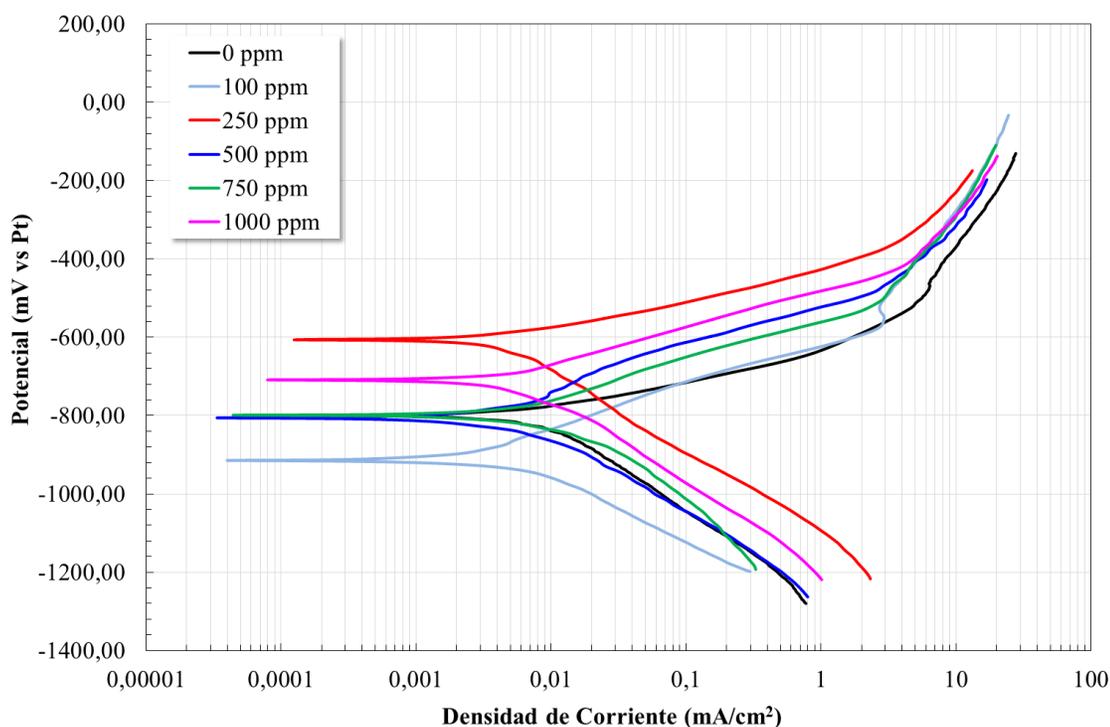


Figura 4.46 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de NdCl_3 .

La Tabla 4.7 muestra los parámetros electroquímicos originados de las curvas de polarización en la que se puede ver tanto una disminución hacia potenciales de corrosión más activos como un aumento hacia potenciales más nobles con la adición del inhibidor, siendo el más negativo el obtenido con la adición de 100 ppm y el más positivo con 250 ppm respectivamente. De acuerdo con el trabajo de Bernal *et al.* los inhibidores catódicos reducen la corriente de corrosión cambiando los valores del potencial de corrosión hacia valores negativos, mientras que un cambio hacia valores positivos es debido a la acción de los inhibidores anódicos (Bernal *et al.* 1995), por lo que de acuerdo con los resultados de la tabla este tipo de inhibidor modifica tanto el proceso anódico como catódico de corrosión tal y como se observó en la Figura 4.46.

Por otro lado, también se nota una disminución en la densidad de corriente de corrosión, siendo la densidad de corrosión más baja a 100 ppm cercana a un orden de magnitud. Las densidades de corriente de corrosión más altas fueron a las concentraciones más elevadas de 750 y 1000 ppm respectivamente, lo cual puede deberse al incremento en la concentración de iones Cl^- en el electrolito debido a la adición del inhibidor, así como también de acuerdo con trabajos recientes (Porcayo Calderón *et al.* 2015) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) el incremento de los valores de I_{corr} con el incremento de la concentración del inhibidor está relacionado a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las moléculas de inhibidor y su empaquetamiento sobre la superficie del metal, provocando la desorción del inhibidor y la creación de sitios no protegidos que son propensos a ser corroídos aumentando de esta manera el I_{corr} .

En cuanto al valor de las pendientes de las ramas anódicas y catódicas de acuerdo con la Tabla se observa que los valores aumentan para las primeras mientras que para las catódicas disminuyen su valor conforme aumenta la concentración de inhibidor, indicando con esto que el inhibidor de NdCl_3 es de tipo mixto (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Tabla 4.7 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de NdCl_3 .

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	Ba (mV/década)	Bc (mV/década)	I_{corr} (mA/cm ²)
0	-799	89	245	0.01
100	-914	138	126	0.004
250	-606	77	237	0.006
500	-806	146	171	0.006
750	-799	119	140	0.008
1000	-709	109	215	0.008

- **Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).**

La Figura 4.47 muestra la variación el valor de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones del inhibidor de NdCl_3 , obteniéndose dichos valores al polarizar el electrodo de trabajo con ± 20 mV con respecto al valor de OCP a una velocidad de barrido

1.0 mV/s (Porcayo-Calderon *et al.* 2017) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). En esta Figura se pueden observar diversas fluctuaciones en el valor de R_p en la ausencia de inhibidor después de la primera hora del experimento, lo cual está asociado a una rápida formación y disolución de una película de productos de corrosión sobre la superficie del metal, indicando con esto que estos productos no actúan como una barrera protectora contra la difusión de especies agresivas. De las 13 horas hasta las 15 horas se aprecia un aumento uniforme en los valores para posteriormente volver a presentar otras fluctuaciones hacia el final de la prueba.

Cuando el inhibidor es adicionado en todos los casos se observa un incremento en los valores de la resistencia a la polarización durante las primeras 10 horas de inmersión y posteriormente una tendencia ascendente menos pronunciada fue notada con algunas oscilaciones. Esta tendencia demuestra la capacidad inhibitoria de los iones de tierras raras en este tipo de inhibidores, en este caso iones Nd^{3+} , ya que disminuyen la velocidad de corrosión del acero.

De acuerdo con los resultados del gráfico, la mejor resistencia a la corrosión se presentó con las concentraciones de 250 y 500 ppm respectivamente y las más bajas resistencias fueron las de 100, 750 y 1000 ppm. Cuando se presenta una disminución del valor de R_p con un incremento en la concentración del inhibidor, se dice que está relacionado con la eficiencia en el empaquetamiento de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal y a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre ellas provocando que más sitios activos aparezcan sobre su superficie, es decir, aumenta la densidad de sitios activos lo que permite un incremento en la velocidad de corrosión (Rivera-Grau *et al.* 2012) (Porcayo-Calderon *et al.* 2015) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). En cambio, por otro lado, si la concentración de inhibidor es demasiado baja los sitios activos no protegidos se mantienen presentes en la superficie del material disminuyendo también los valores de R_p .

La eficiencia de inhibición en función de la concentración de $NdCl_3$ se muestra en la Figura 4.48. En esta Figura se ve un aumento en la eficiencia inmediatamente después de agregar el inhibidor hasta alcanzar un máximo a las 10 horas para después presentar valores más estables de eficiencia, coincidiendo este comportamiento con los reportados de RPL. En este caso las eficiencias obtenidas estuvieron en el rango de 74% a 88%, siendo la mejor (88%) la correspondiente a la concentración de 500 ppm. Tal y como sucediera con los resultados del gráfico de R_p tanto la menor como las mayores concentraciones tuvieron las más bajas eficiencias debido a las razones antes expuestas.

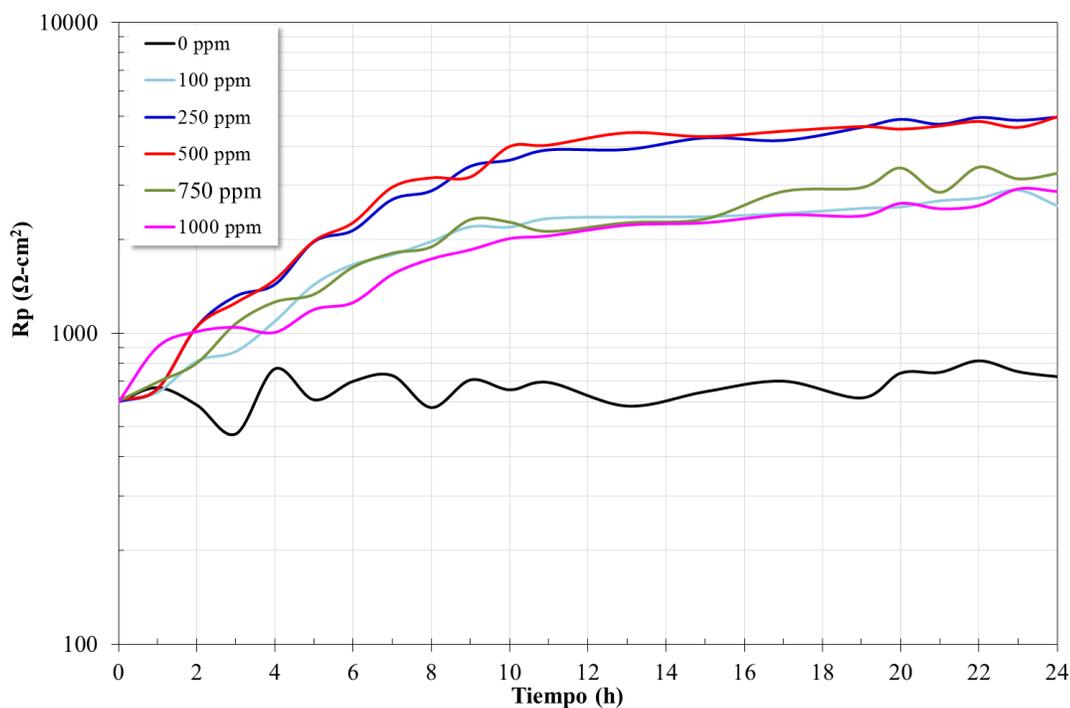


Figura 4.47 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de NdCl_3 .

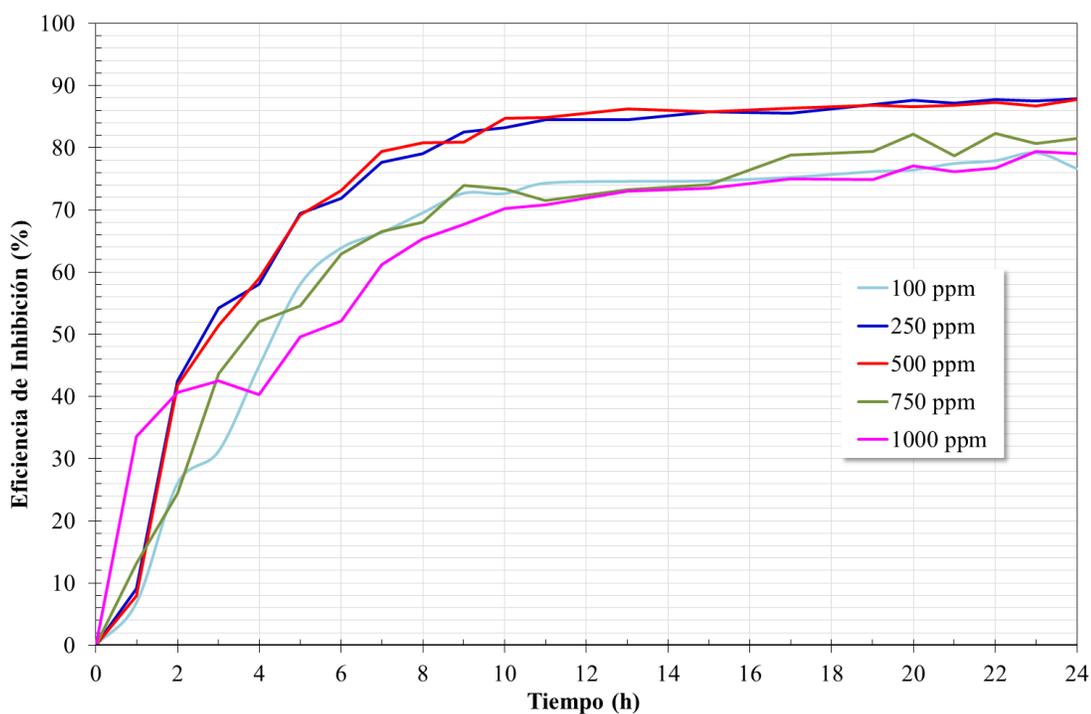


Figura 4.48 Efecto de la concentración de NdCl_3 en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

Con el propósito de evaluar el tipo de interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica, se determinaron los isotermas de adsorción. Para lo anterior, es bien conocido que la adsorción de las moléculas de inhibidor es llevada a cabo por un proceso de sustitución con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie metálica formando una película con características protectoras (Heydari and Javidi 2012). Dichos isotermas fueron determinados en base a la información obtenida de las medidas de R_p , adaptando los datos experimentales de acuerdo al isoterma de Langmuir (Porcayo-Calderon *et al.* 2017).

Este modelo es el más ampliamente utilizado y en donde los valores de θ (% de la superficie del electrodo de trabajo cubierta por el inhibidor) y la concentración (mol/L) del inhibidor en cada prueba de corrosión son usados, expresándose mediante la ecuación 2.4 del Capítulo II. Siendo la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}^0) determinada mediante la ecuación 2.9.

Para el caso de la eficiencia de inhibición ($E\%$) esta se encuentra directamente relacionada con la superficie cubierta (θ) del electrodo por el inhibidor de la corrosión ($E\% = \theta$) (Zhang *et al.* 2001) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). El grado de la superficie cubierta (θ) se determinó de acuerdo a la ecuación 4.1.

$$\theta = 1 - \frac{Rp_i}{Rp_u} \quad (4.1)$$

Donde Rp_u son los valores de la resistencia a la polarización sin inhibidor y Rp_i son los valores de la resistencia a la polarización con inhibidor (Porcayo-Calderon *et al.* 2017). Los valores del porcentaje del área cubierta por el inhibidor se calcularon mediante los valores de R_p a diferentes concentraciones.

La Figura 4.49 muestra el isoterma de adsorción, en donde se nota claramente que el proceso de adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie metálica obedece el modelo de adsorción de Langmuir, debido a que se obtiene una línea recta con una pendiente cercana a la unidad (0.9962). También de acuerdo con los valores experimentales del gráfico, se encontró que la relación entre $\frac{C}{\theta}$ vs C sigue una tendencia lineal que se puede expresar mediante la ecuación 4.2, teniendo la misma forma que la ecuación 2.4 de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = 1.2911C - 2 \times 10^{-5} \quad (4.2)$$

Donde C es la concentración en mol/L y el valor de la constante de equilibrio de adsorción K_{ads} corresponde a la inversa de la ordenada al origen, $K_{ads} = \frac{1}{2 \times 10^{-5}} = 50000$. Este valor nos permite conocer la habilidad de adsorción de los iones de Nd^{+} sobre la superficie del acero y además su magnitud refleja su eficiencia inhibitoria. También se le relaciona con la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) a través de la ecuación 2.9, obteniendo un valor de -39.88 kJ/mol, el cual indica que el inhibidor se adsorbe fuertemente sobre la superficie del material.

De acuerdo con algunos autores (Heydari and Javidi 2012) (Dong *et al.* 2011) los valores de ΔG_{ads}^0 cercanos a -20 kJ/mol están asociados con interacciones electrostáticas entre las moléculas del inhibidor y la superficie del material, lo que se le conoce como fisorción, mientras que los valores cercanos o mayores a -40 kJ/mol están relacionados a fuertes interacciones entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica denominándose quimisorción.

Para este caso, con el inhibidor de $NdCl_3$ los valores de ΔG_{ads}^0 obtenidos indican una elevada afinidad de adsorción debido a que se comparten o transfieren cargas entre las moléculas del inhibidor hacia la superficie metálica formando enlaces de tipo coordinado siendo este característico de los procesos de quimisorción que provocan el desplazamiento de las moléculas de agua de la superficie del acero (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017). El valor negativo de la energía libre de adsorción indica que el proceso de quimisorción es espontáneo (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

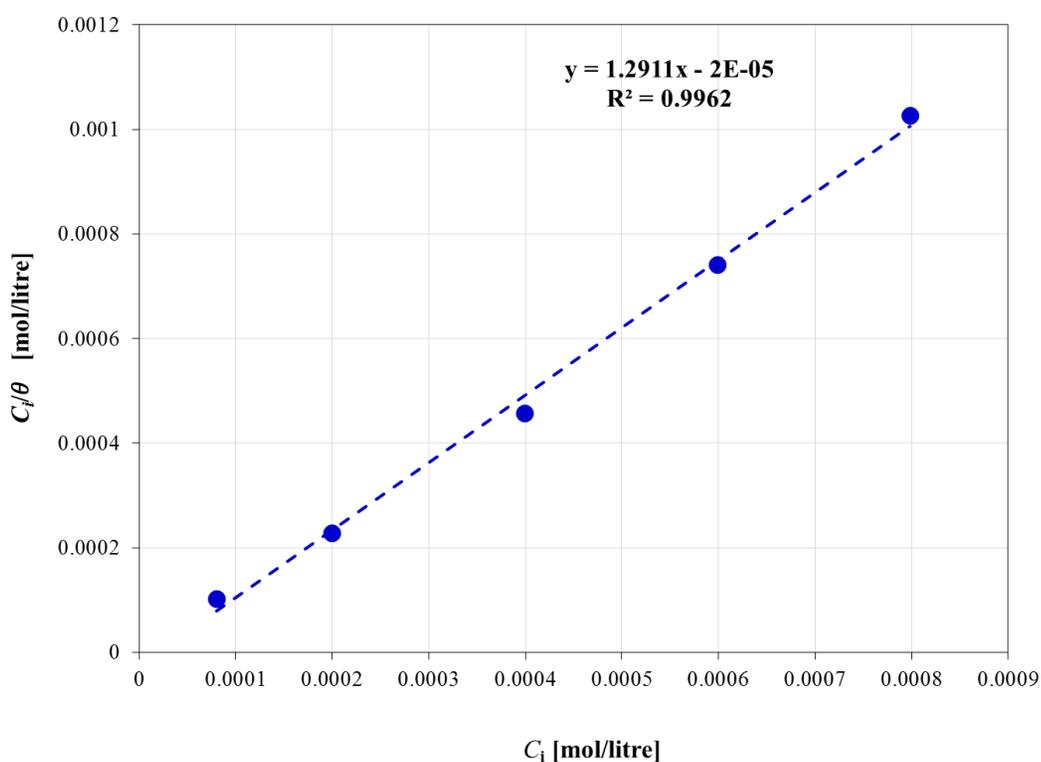


Figura 4.49 Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de $NdCl_3$ a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

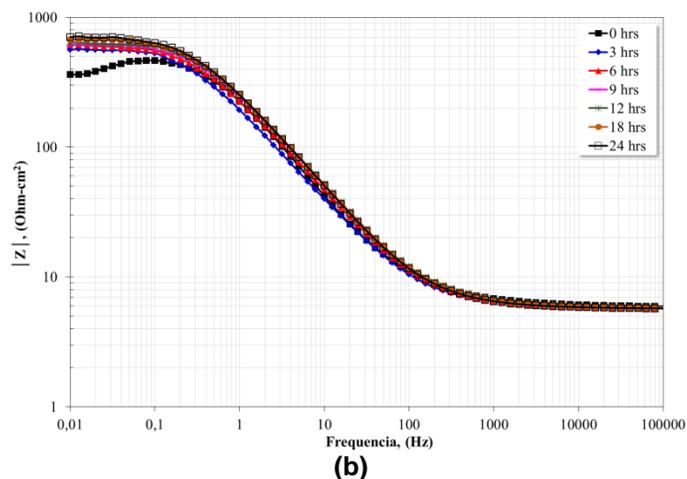
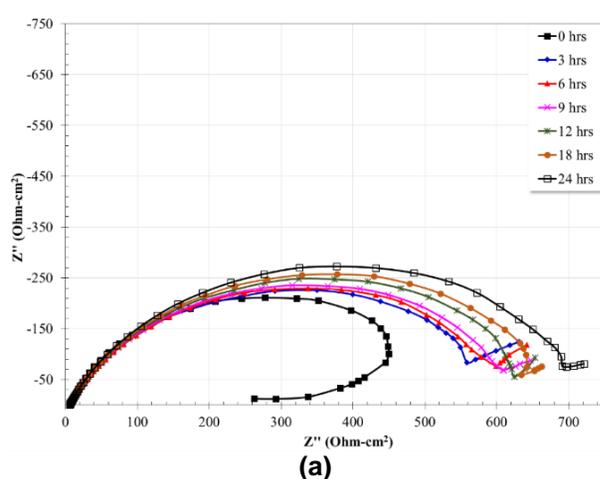
La evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 en una solución de 3.5% de NaCl en la ausencia de inhibidor después de 24 horas de inmersión se muestra en la Figura 4.50. De acuerdo al diagrama de Nyquist el acero muestra la presencia de un semicírculo capacitivo deprimido cuyo diámetro incrementa conforme transcurre el

tiempo siendo menor a $1000 \Omega\text{-cm}^2$. Lo anterior se confirma mediante el diagrama de Bode el cual muestra la presencia de una sola constante de tiempo a una frecuencia de alrededor de 10 Hz con un ángulo de fase máximo de 62° .

En cuanto a la evolución del módulo de impedancia, $|Z|$, se observa una respuesta típica de resistencia a la solución caracterizada por un plateau a altas frecuencias (≥ 1000 Hz) y un ángulo de fase cercano a cero, que indica la ausencia de alguna capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero con características viscosas que pudieran afectar la difusión de especies (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Del mismo diagrama de Bode también es posible ver un comportamiento capacitivo sobre la superficie del electrodo de trabajo a frecuencias intermedias, ($1000 \text{ Hz} > f > 1 \text{ Hz}$), definida por una pendiente menor de -1 mostrando una relación lineal del módulo de impedancia con la frecuencia y un ángulo de fase menor a 90° , lo que sugiere que las capas localizadas sobre la superficie del material no son completamente capacitivas y/o protectoras (Amin *et al.* 2011) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018), además de que los procesos de corrosión pueden estar bajo un control mixto (difusión y transferencia de cargas) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017).

Finalmente en la región de bajas frecuencias ($f < 1 \text{ Hz}$) se puede ver el desarrollo de un plateau que aumenta ligeramente en los valores del módulo de impedancia conforme pasa el tiempo. Por otro lado, se sabe que en la región de bajas frecuencias son detectados diversos procesos como: transferencia de carga, transferencia de masa, adsorción u otros procesos de relajación que se dan en la interface película-electrolito o dentro de los poros de la película superficial (Porcayo-Calderon *et al.* 2017). De acuerdo con los datos de los diagramas se pueden definir los procesos de difusión y absorción ocurriendo sobre la superficie del acero, debido a la absorción de especies intermedias (FeOH) derivadas de la hidrólisis del hierro (Ortega-Sotelo *et al.* 2011).



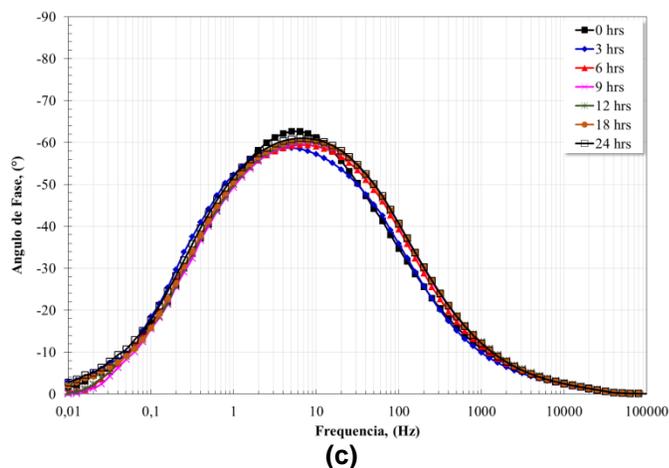


Figura 4.50 Diagramas de a) Nyquist y b) y c) de Bode para el acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor.

En la Figura 4.51 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes concentraciones de inhibidor de NdCl_3 después de 24 horas de inmersión. En primer lugar, de acuerdo con el diagrama de Nyquist se puede notar la presencia de un único semicírculo capacitivo sin importar la concentración de inhibidor adicionado, aumentando el diámetro del semicírculo con la concentración hasta 500 ppm para luego disminuir, sin embargo, los diagramas de Bode revelan la existencia de dos constantes de tiempo. El hecho de que en el diagrama de Nyquist solo sea visible una sola constante de tiempo, es debido a que la primera constante de tiempo se origina desde la región de frecuencias intermedias, siendo los datos experimentales mostrados los correspondientes a la región de bajas frecuencias.

De acuerdo al diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, la primera constante de tiempo está localizada en la región de frecuencias intermedias (de 10 a 200 Hz), debido a la respuesta capacitiva del acero (Salinas-Solano G. *et al.* 2018), mientras que la segunda constante de tiempo se observa a frecuencias menores de 1 Hz que corresponde a la formación de productos de corrosión protectores (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Las dos constantes de tiempo están asociadas con un cambio en la pendiente de la relación $\log f$ versus $\log |Z|$ a las frecuencias indicadas anteriormente. Por otro lado, se puede observar un incremento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, lo cual se puede atribuir al aumento en la resistencia de la transferencia de carga del acero resultando en una reducción en la velocidad de corrosión. Así mismo, los valores máximos del módulo de impedancia se corresponden con los resultados de R_p y de eficiencia de inhibición, los cuales indican que con la concentración de 500 ppm de NdCl_3 se obtiene la mayor inhibición del proceso de corrosión del material.

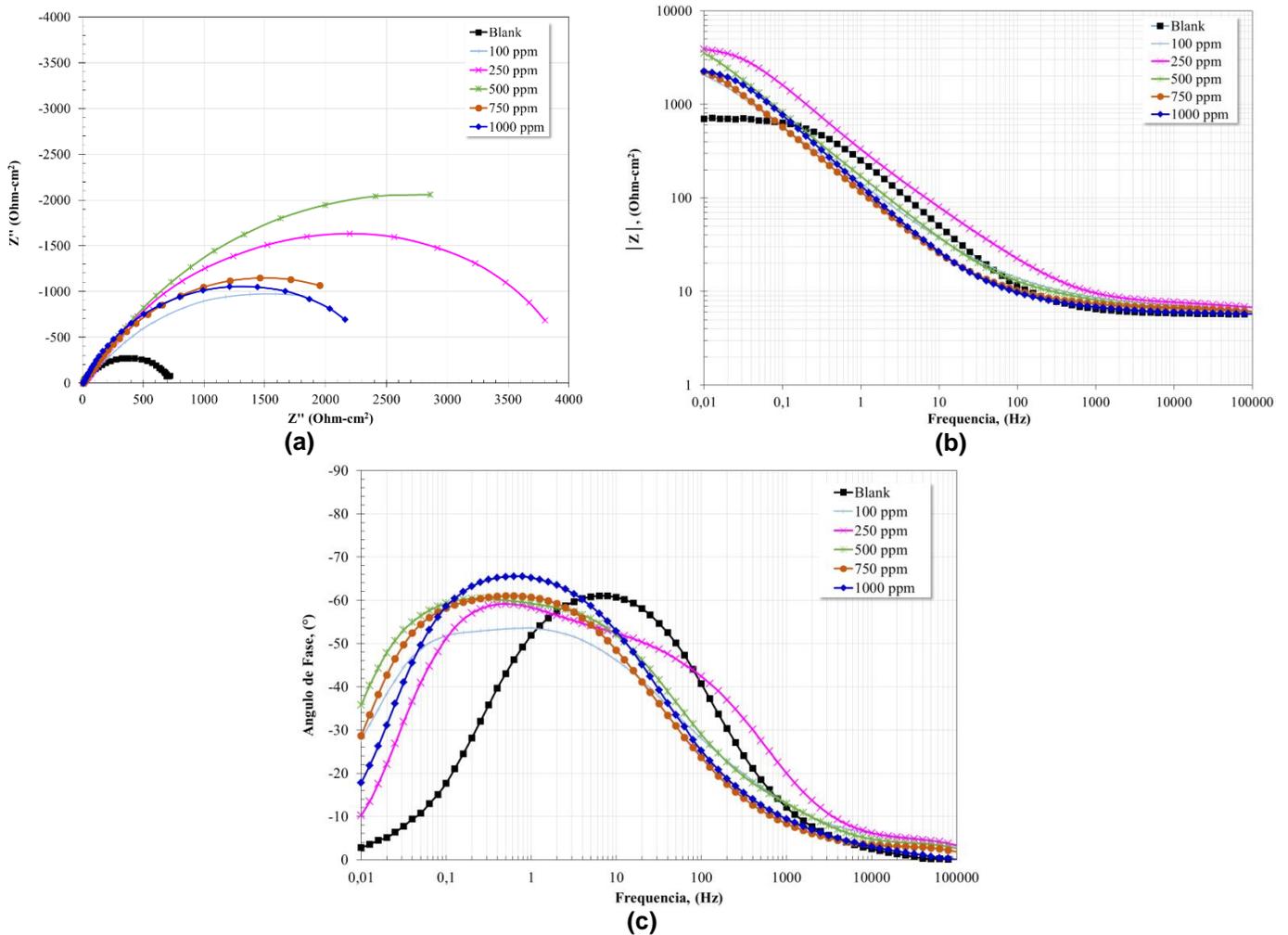


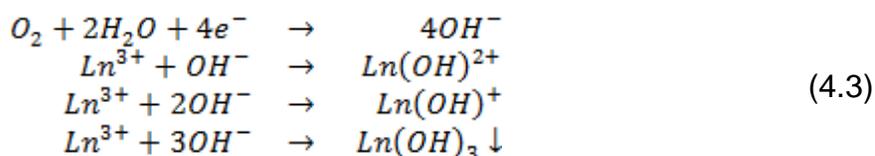
Figura 4.51 Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de NdCl_3 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 500 ppm de NdCl_3 .

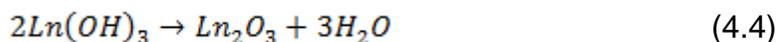
La Figura 4.52 muestra la evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 500 ppm de NdCl_3 . En general, del diagrama de Nyquist se nota la presencia de solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro incrementa conforme transcurre el tiempo de inmersión, sin embargo, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo. De lo anterior, se ha sugerido que en sistemas pasivos, el proceso de corrosión es controlado por reacciones que ocurren en la interfaz con el electrolito que son registradas en la región de bajas frecuencias, por lo que la señal más prevaeciente en los diagramas de Nyquist corresponde a este tipo de procesos (Zhu *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018). El incremento en el diámetro de los semicírculos también indicaría un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (Ashassi-Sorkhabi *et al.* 2008) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Es evidente que la ausencia de los plateaus tanto en la región de bajas frecuencias como en la de altas frecuencias son debidos a la presencia de una constante de tiempo en esas regiones, de lo cual se puede establecer que para el caso de la ausencia de un plateau a bajas frecuencias indicaría que el módulo de impedancia máximo es mayor que el ultimo valor registrado, así como a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies sobre la superficie de dicho electrodo, tal y como se demostró en otros trabajos de investigación (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

De acuerdo con los resultados anteriores, se puede inferir que con la presencia del NdCl_3 produce un cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, el cual puede estar atribuido a la formación o deposición de una película de óxido de Nd sobre la superficie del acero. La precipitación de esta película es debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes del metal con los iones OH^- producidos en los sitios catódicos. Posteriormente, al aumentar el pH en los sitios catódicos se provoca que precipiten compuestos de tipo $\text{Me}(\text{OH})_3$, los cuales consecuentemente se convierten en óxidos metálicos más estables (Me_2O_3), tal y como se ha descrito en la literatura consultada (Aramaki 2001) (Zhang *et al.* 2005) (Yasakau *et al.* 2006) (Khaled 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018). De forma general la reacción de hidrólisis de los cationes lantánidos (Ln) puede ocurrir de acuerdo a la siguiente reacción:



Dado que los hidróxidos de tierras raras son únicamente estables en ambientes alcalinos, su estabilidad dependerá de la producción continua de los iones OH^- , permitiendo su crecimiento a través de la formación de una película tridimensional que inhibe el proceso de corrosión. De lo anterior, al disminuir el pH ocasiona que dicha película formada se diluya, convirtiéndose casi instantáneamente en un óxido junto con la formación de hidróxidos complejos:



La reacción anterior se puede relacionar con la presencia y evolución de la primera constante de tiempo debido a la formación de una película protectora con características hidrofóbicas. Dicha naturaleza hidrofóbica de los óxidos de tierras raras se ha asociado con su singular configuración electrónica caracterizada por la presencia de orbitales metálicos inaccesibles que reducen su afinidad por el agua ya que únicamente los átomos de oxígeno unidos directamente a la tierra rara están disponibles para formar enlaces de hidrógeno con el agua (Lundy *et al.* 2017) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Finalmente, la presencia de la segunda constante de tiempo observada en la región de bajas frecuencias, representa la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y la resistencia a la transferencia de carga previniendo la difusión de especies agresivas hacia la superficie metálica y su evolución se debe a la existencia de las primeras dos constantes de tiempo (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

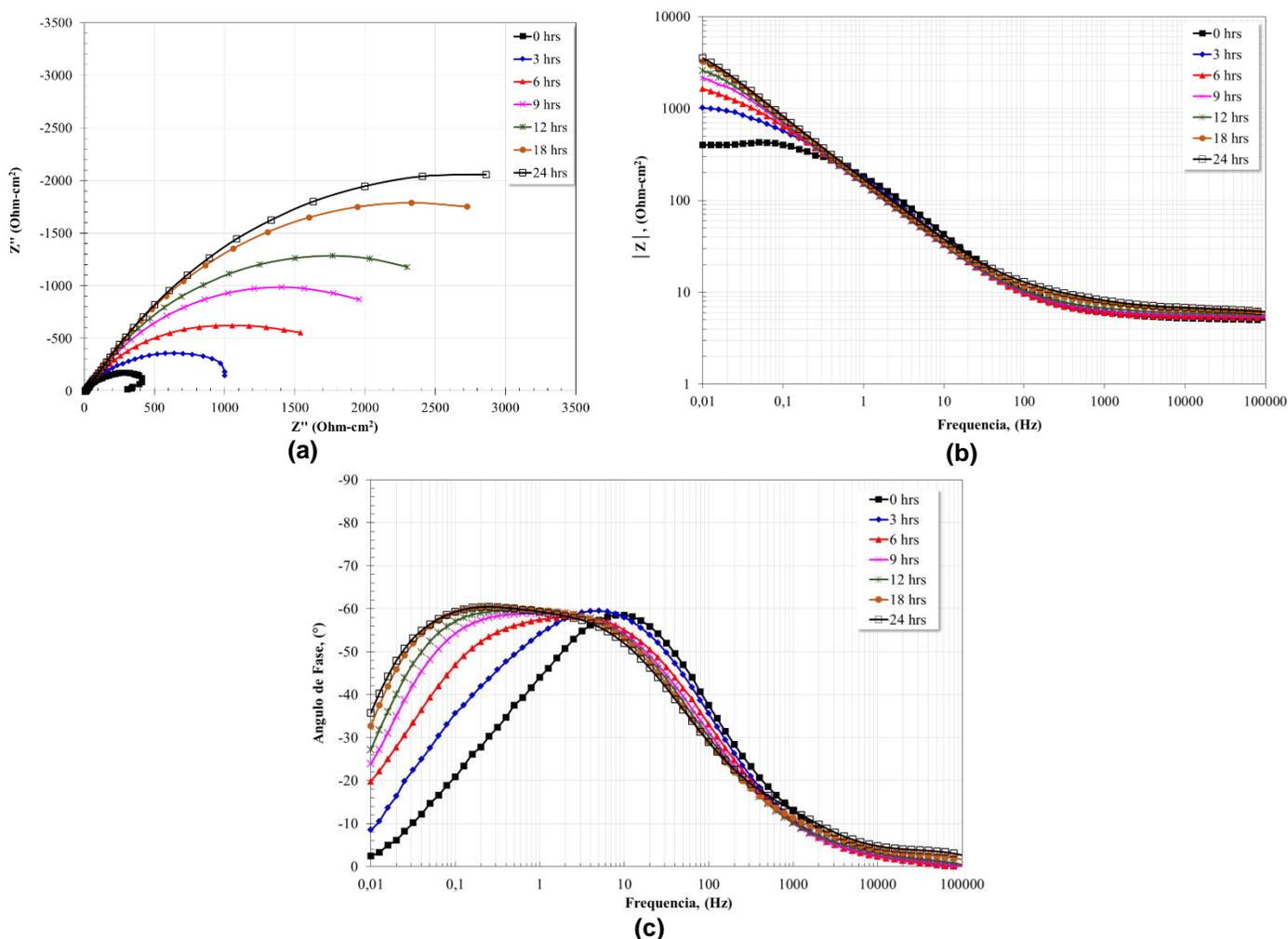
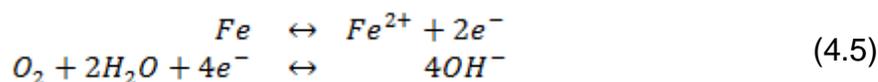


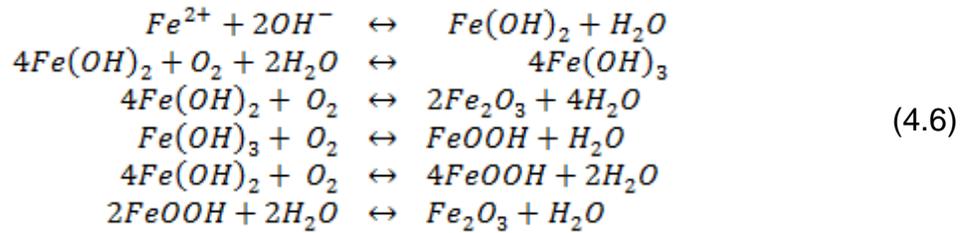
Figura 4.52 Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de NdCl_3 .

- **Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.**

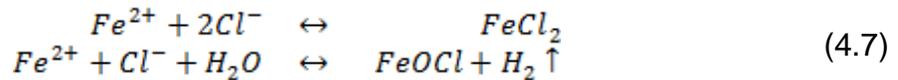
La Figura 4.53 muestra el aspecto morfológico de la superficie del acero API X65 expuesto por 24 horas en una solución de 3.5% de NaCl en ausencia de inhibidor. De las microfotografías mostradas se puede ver que el acero experimentó un proceso de corrosión no uniforme en donde el ataque por picaduras fue muy evidente, debido a la presencia posiblemente de cloruros. Por otra parte, la ausencia de productos de corrosión indicaría que el acero no es capaz de formar alguna capa de productos de corrosión protectores, lo que haría suponer la formación de productos de corrosión solubles, los cuales ocurrirían de acuerdo a las reacciones básicas de oxidación del hierro y reducción del agua (Guo *et al.* 2015) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018):



Además de la formación de compuestos de hierro no protectores como hidróxidos o oxihidróxidos y de los óxidos de hierro respectivamente:



Por otro lado, la presencia de los iones cloruro promueve la formación de cloruros y oxiclорuros de hierro altamente solubles:



El ataque experimentado del acero puede estar relacionado con su microestructura, ya que como se ha mencionado en otros estudios (El-Danaf *et al.* 2013) (Vera *et al.* 2015) dependiendo de las condiciones de manufactura y tratamiento térmico de los acero del tipo X65 presentarán en su microestructura diferentes tipos de fases como ferrita poligonal, ferrita cuasipoligonal, ferrita bainítica, ferrita granular bainítica, y cuya combinación de fases puede favorecer un efecto galvánico entre estas, provocando la corrosión de la fase menos estable electroquímicamente, siendo generalmente la fase ferrita; además si se considera que no existe una distribución uniforme de la relación local anódica/catódica provocaría que el acero pueda corroerse localmente (Shibaeva *et al.* 2014) (Gou *et al.* 2015) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

La microestructura del acero API X65 revelada de la Figura 4.42, en donde se observa la presencia de las fases ferrita y perlita, al compararla con la microestructura de la morfología superficial posterior al proceso de corrosión (Figura 4.53), es posible notar el gran parecido entre ellas, demostrando de este modo que la presencia de múltiples fases puede originar la aparición de pares galvánicos que reducen la resistencia a la corrosión del acero en estudio.

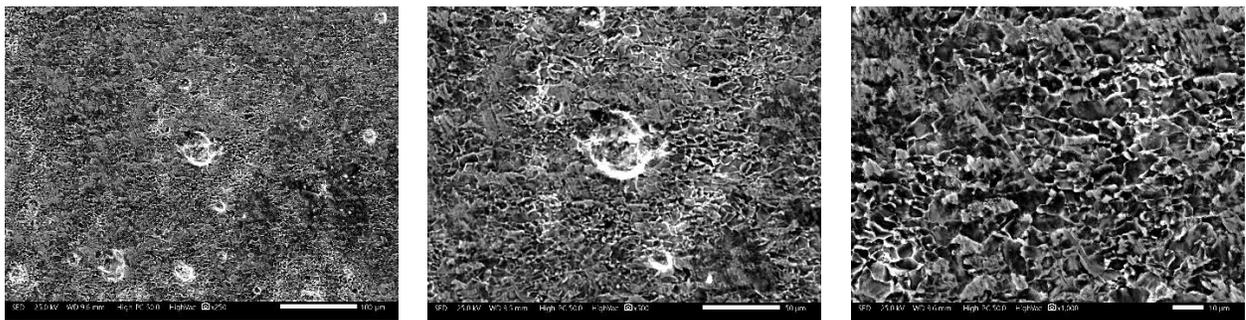


Figura 4.53 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor.

Por último, en la Figura 4.54 se muestra una vista a mayor magnificación de la superficie del acero y el mapeo de elementos, en donde se pueden ver los principales elementos presentes

sobre la superficie del material. De acuerdo con los valores tanto de OCP como R_p reportados anteriormente, en la cual se puede ver que a pesar de que en las primeras diez horas de inmersión dichos valores presentan un comportamiento favorable a la resistencia a la corrosión, posterior a este tiempo se observa la degradación de la capa protectora la cual puede estar relacionada a la corrosión localizada por picaduras que a su vez es originada por la formación de productos de corrosión altamente solubles como los mencionados en las reacciones de las ecuaciones 4.6 y 4.7 cuya presencia se demuestra en los mapeos de los elementos de Fe, Cl y O.

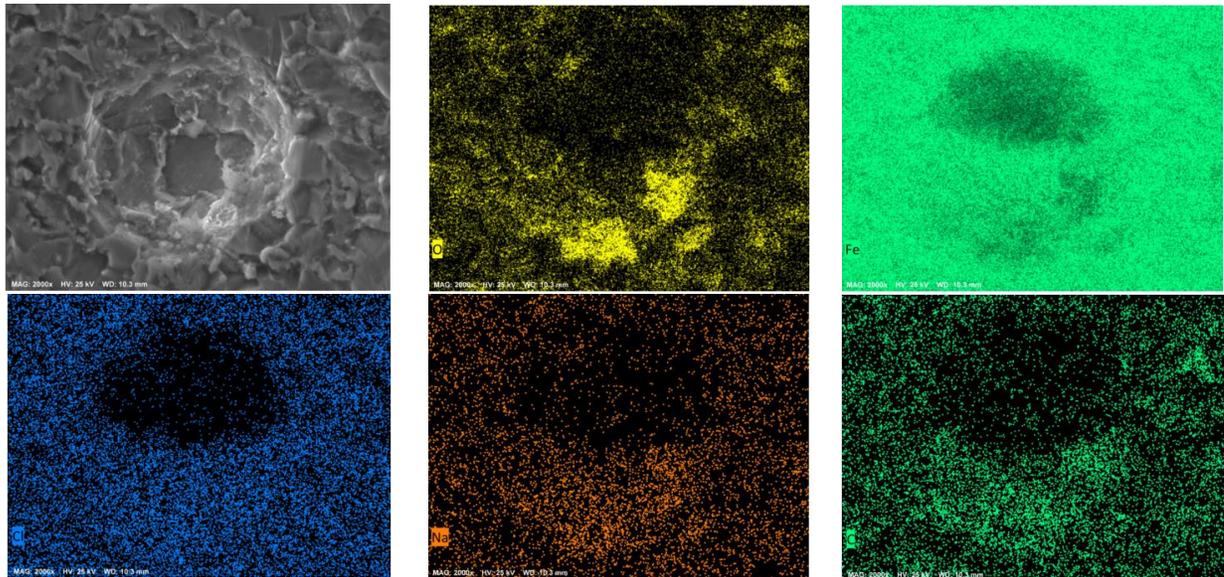


Figura 4.54 Vista a mayor magnificación del aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl en ausencia de inhibidor y mapeo de elementos.

El aspecto morfológico de las muestras de acero API X65 corroídas en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones del inhibidor de $NdCl_3$ son mostradas en la Figura 4.55. En estas micrografías se puede ver que la apariencia superficial es completamente diferente que la observada en la prueba sin inhibidor (Figura 4.53), además de la presencia de una capa superficial de productos de corrosión con algunas protuberancias o nódulos posiblemente formados de compuestos de tierras raras como se han visto en otros trabajos (Arnott *et al.* 1989) (Hinton 1992) (Forsyth *et al.* 2002) (Arenas *et al.* 2002) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Esta capa puede estar relacionada con la menor degradación del acero la cual presenta una corrosión más uniforme coincidiendo con los resultados obtenidos de las técnicas electroquímicas (Figuras 4.45 y 4.47), en donde la resistencia a la polarización indica que con la adición del inhibidor que es absorbido sobre la superficie del material, formaría una barrera protectora que impide la difusión de especies corrosivas disminuyendo de este modo la velocidad de corrosión y a su vez evitando la corrosión localizada del metal.

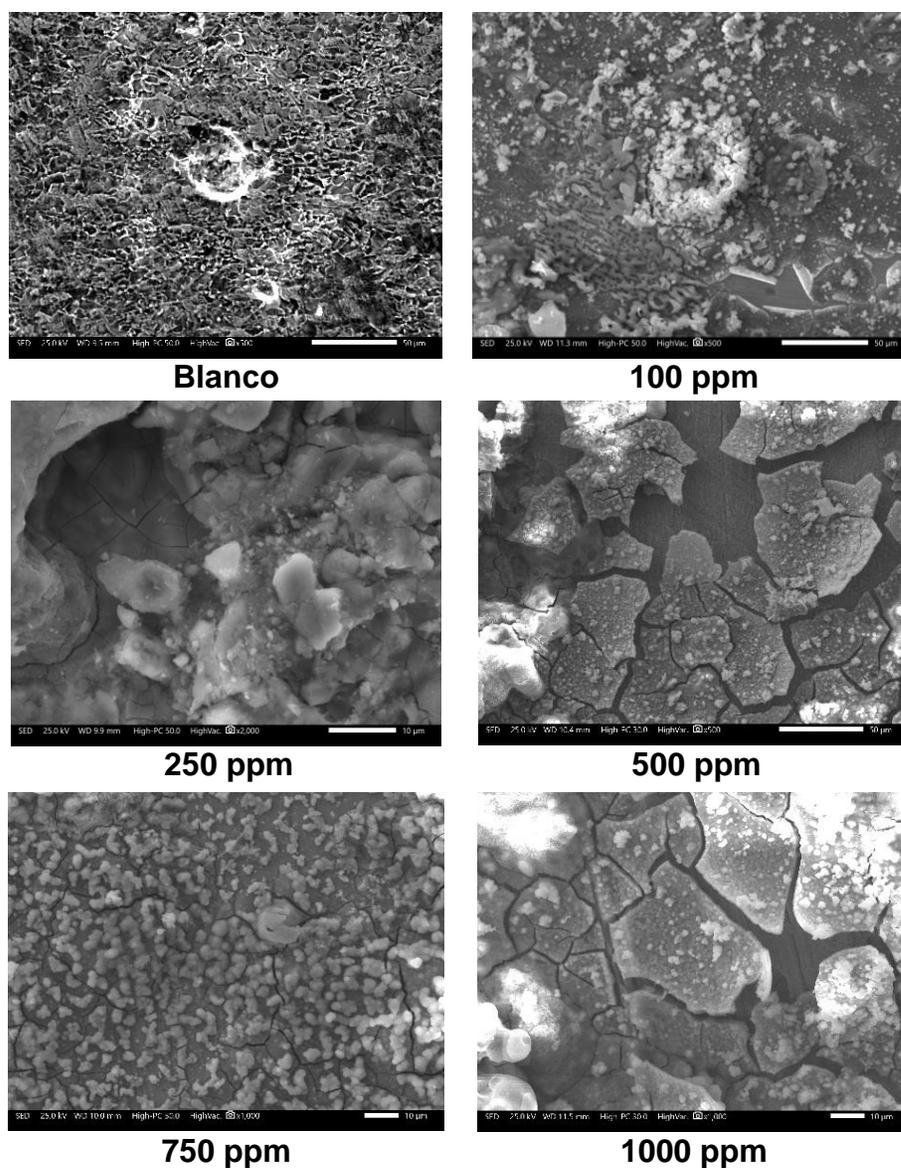


Figura 4.55 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de NdCl₃ a 30°C.

La Figura 4.56 muestra una vista a mayor aumento de los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como la presencia de múltiples cristales sobre aparentes sitios catódicos. El mapeo de los elementos muestra que la capa formada sobre el acero está constituida principalmente de Nd, con una mayor cantidad detectada de este elemento en los cristales con formas de nódulos o globulares que sobresalen de dicha capa.

Mediante un análisis puntual por EDS de la muestra de acero se observó la composición elemental siguiente: Fe = 62%, O = 22%, Nd = 14% y Al, Si, S, Cl, Ti, V, Mn = 2% respectivamente. De lo anterior se puede decir que el efecto protector del material se observa claramente cuando al adicionar el inhibidor este se adsorbe químicamente sobre la superficie del acero formando una capa delgada de oxihidróxidos lo cual se puede comprobar

mediante las micrografías anteriores coincidiendo con los resultados de los análisis de Rp y OCP lo que sugiere una mejora en la resistencia del material y por consiguiente en su vida útil (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

A pesar de que la formación de una capa protectora sobre la superficie del acero limita el intercambio de electrones con las especies oxidantes, las reacciones anódicas y catódicas se llevan a cabo a través de microdefectos en la película. Estas imperfecciones como los poros (sitios catódicos) pueden causar que además de la ruptura y desprendimiento de la capa protectora los iones Nd^{3+} sean capaces de precipitarse y sellar dichos poros originando la formación de los nódulos o protuberancias vistas en las micrografías (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

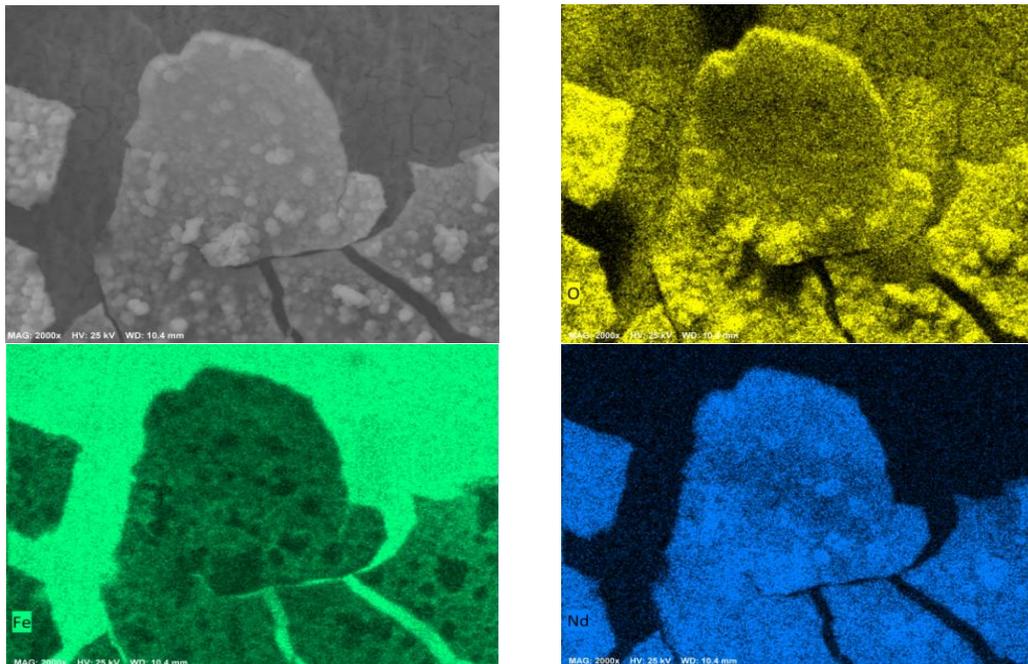


Figura 4.56 Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de NdCl_3 y mapeo de elementos.

4.3.2.2 Nitrato de Neodimio.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

La variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ se muestra en la Figura 4.57, en donde puede verse que los valores de los sistemas a 250, 500 y 1000 ppm son los que presentan las mayores fluctuaciones durante las primeras cuatro horas del experimento lo cual podría estar asociado a una rápida formación y disolución de una película sobre la superficie metálica (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). Posterior a este tiempo se nota un comportamiento en los valores de OCP casi estables hasta el final de la prueba.

Por otro lado, las concentraciones a 100 y 750 ppm presentan cambios en los valores de potencial durante las primeras dos horas de inmersión, notándose una rápida caída en dichos valores lo cual está relacionado con la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero al momento de adicionarlo al medio corrosivo tal y como sucediera con el de NdCl_3 .

De acuerdo con los resultados de los valores de OCP de la Figura 4.57 se observa una variación en los valores dentro del rango de los ± 85 mV con respecto a los valores del gráfico a 0 ppm, demostrando que este inhibidor actúa como uno de tipo mixto con una fuerte tendencia catódica (Amin *et al.* 2011) (Al-Otaibi *et al.* 2012).

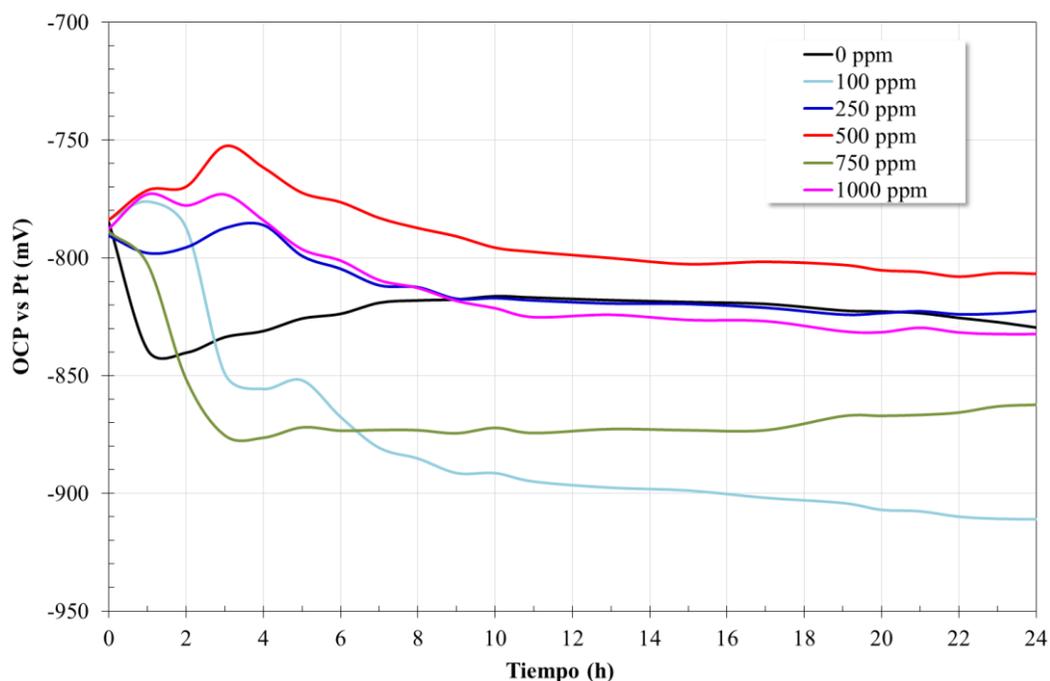


Figura 4.57 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

Los resultados obtenidos de las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición del inhibidor de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones se dan en la Figura 4.58, en donde se observa que los valores del potencial de corrosión con respecto de la curva del blanco cambian hacia la dirección catódica para todas las concentraciones del inhibidor (Ali *et al.* 2008). Así mismo, en dicha Figura se puede ver que las densidades de corriente de corrosión son más bajas para las concentraciones de 100, 250 y 750 ppm respectivamente.

Para el caso de las densidades de corriente anódica, se nota un cambio hacia valores más bajos para todas las concentraciones de inhibidor con respecto al blanco, lo que sugiere que la presencia de los iones Nd^{3+} también afecta la reacción anódica de corrosión del acero. Por otro lado, igualmente para todas las concentraciones de inhibidor se puede ver una zona de pasivación y que de acuerdo con algunos estudios es el resultado de la acción de los iones

nitrato que actúan como inhibidores de tipo anódico (Bernal *et al.* 1995) (Aramaki 2001) (Rodič and Milosev 2016).

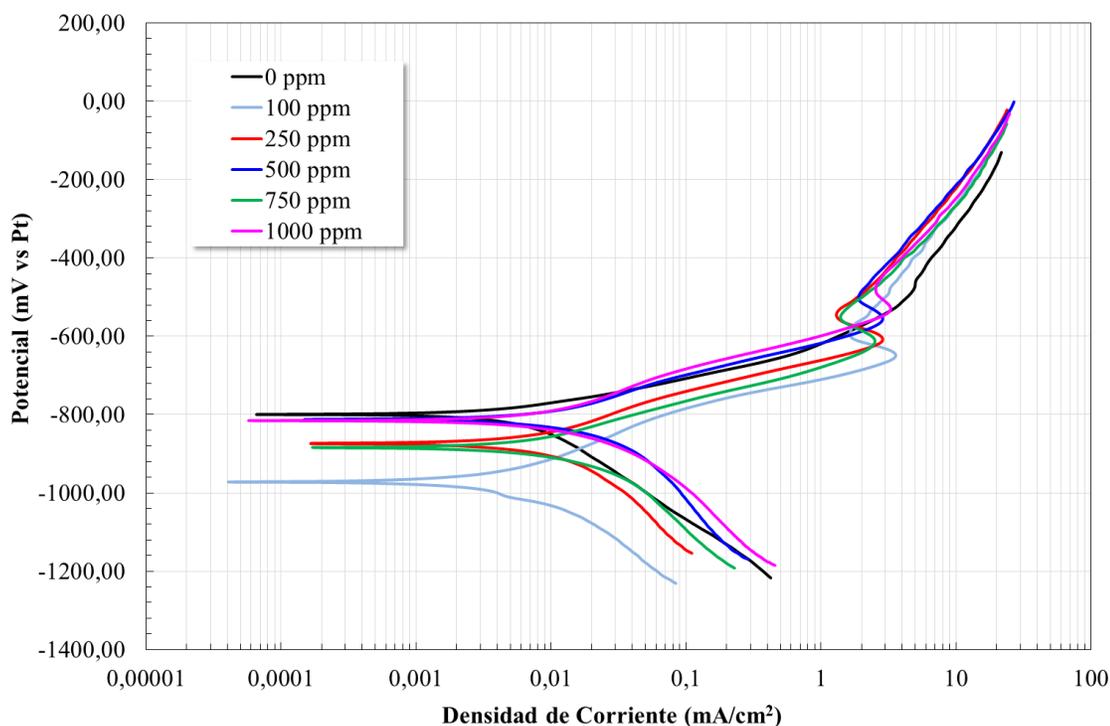


Figura 4.58 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

Los parámetros electroquímicos originados de las curvas de polarización se pueden ver en la Tabla 4.8, en la que se nota un aumento de los potenciales de corrosión hacia valores más activos con la adición del inhibidor, siendo el más negativo el obtenido con la concentración de 100 ppm, así como también una densidad de corriente de corrosión más baja (0.006 mA/cm^2) cercana a un orden de magnitud.

A partir de 250 ppm se observa que las densidades de corrosión fueron las más altas, lo cual como se explicó anteriormente pudo deberse a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las moléculas de inhibidor y su empaquetamiento sobre la superficie del metal, provocando la desorción de este y la creación de sitios no protegidos aumentando de esta manera el I_{corr} .

De acuerdo con la variación de los valores de las pendientes de Tafel de las ramas anódicas y a la disminución de las catódicas conforme incrementa la concentración de inhibidor, se puede decir que este inhibidor tiene un comportamiento de tipo mixto con un efecto predominantemente catódico.

Tabla 4.8 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	B_a (mV/década)	B_c (mV/década)	I_{corr} (mA/cm ²)
0	-799	89	245	0.01
100	-972	138	184	0.006
250	-873	112	153	0.009
500	-812	107	111	0.01
750	-885	96	101	0.008
1000	-816	119	135	0.01

- **Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).**

En la Figura 4.59 se da a conocer la variación en los valores de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones del inhibidor de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, en donde se aprecia un aumento en los valores de R_p al ser adicionado el inhibidor para todas las concentraciones hasta aproximadamente 10 horas de inmersión, y posterior a esto un comportamiento ascendente menos pronunciado con algunas oscilaciones hasta el final de la prueba, esto es debido al aumento del área del metal cubierta por el inhibidor con el tiempo, disminuyendo de esta manera la velocidad de corrosión del material.

En base a los resultados obtenidos, se observa que la mejor resistencia a la corrosión se obtuvo con la concentración de 500 ppm y la más baja resistencia con 250 ppm respectivamente. Como se mencionó anteriormente, cuando existe una disminución en los valores de R_p al incrementarse la concentración inhibidor se debe a un ineficiente empaquetamiento de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal y a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre ellas que provocan que aparezcan más sitios activos sobre la superficie y por lo tanto incrementa la velocidad de disolución del metal. Sin embargo, cuando la concentración de inhibidor es sumamente baja también suele presentarse una disminución en los valores de R_p debido a que los sitios activos no se protegen completamente por lo que se mantienen presentes sobre la superficie.

En cuanto a la eficiencia de inhibición la cual se encuentra en función de la concentración de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ tal y como se reporta en la Figura 4.60, se distingue un aumento repentino en el valor de la eficiencia en el momento de adicionar el inhibidor alcanzando un máximo a las 8 horas aproximadamente en donde posteriormente se nota un comportamiento cuasi estable con algunas ligeras oscilaciones. Las eficiencias obtenidas se presentaron entre 70% hasta 82%, siendo en este caso la más alta la correspondiente a la concentración de 500 ppm y la más baja la de 250 ppm.

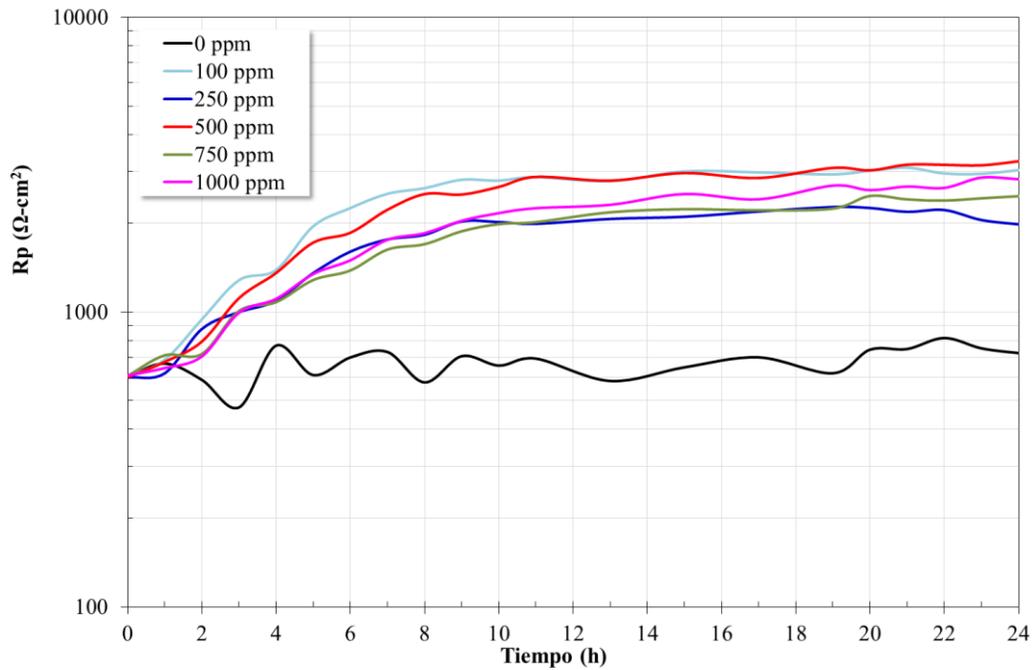


Figura 4.59 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

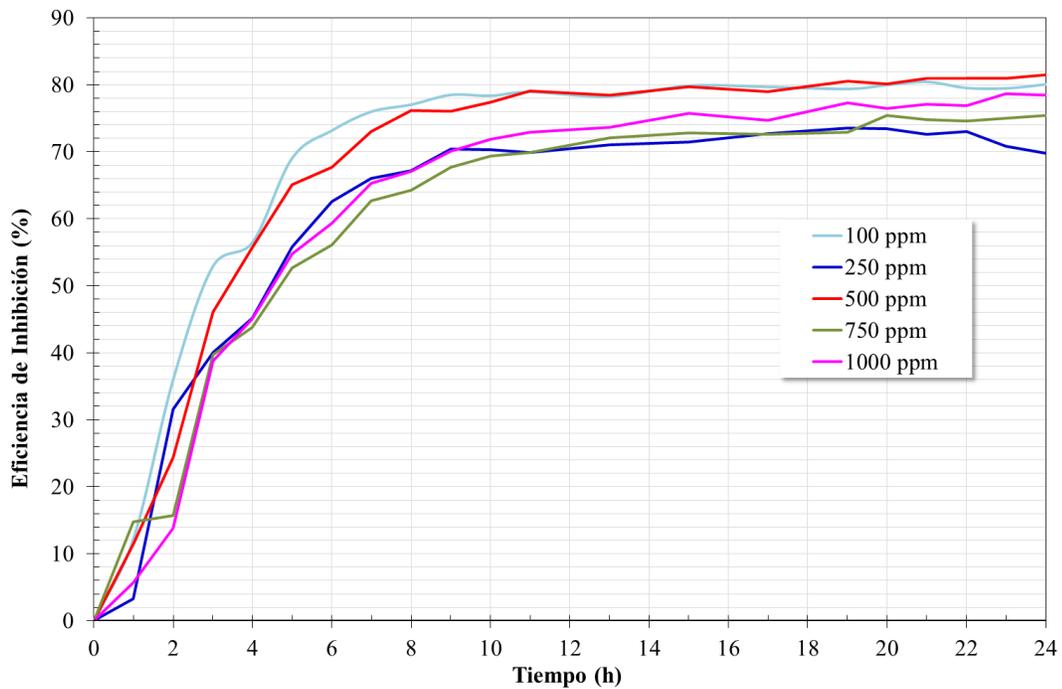


Figura 4.60 Efecto de la concentración de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

Como se mencionó anteriormente se determinaron las isotermas de adsorción en base a la información obtenida de las medidas de Rp, ajustando los datos experimentales de acuerdo a la isoterma de Langmuir, siendo los valores del porcentaje del área cubierta por el inhibidor θ calculados mediante los valores de Rp a diferentes concentraciones del inhibidor.

En la Figura 4.61 se da a conocer el isoterma de adsorción, en donde se observa que el proceso de adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie metálica obedece al modelo de adsorción de Langmuir, esto debido a que se obtiene una línea recta con una pendiente cercana a la unidad de 0.9971, así como también, en base a los valores experimentales del gráfico, se encontró que la relación entre $\frac{C}{\theta}$ vs C sigue una tendencia lineal que puede expresarse mediante la ecuación 4.8, la cual tiene la misma forma que la ecuación de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = 1.2909C + 3 \times 10^{-6} \quad (4.8)$$

En este caso el valor de la constante de equilibrio de adsorción K_{ads} que corresponde a la inversa de la ordenada al origen fue, $K_{ads} = \frac{1}{3 \times 10^{-6}} = 1000000$, mientras que el valor de la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) se obtuvo de -47.93 kJ/mol, indicando que el inhibidor se adsorbe fuertemente sobre la superficie del metal (Porcayo-Calderon *et al.* 2017).

De acuerdo con el resultado anterior de ΔG_{ads}^0 , el inhibidor de $Nd(NO_3)_3$ presenta una elevada afinidad de adsorción debido a que se comparten o transfieren cargas entre las moléculas del inhibidor hacia la del acero formando enlaces de tipo coordinado obedeciendo esto a un proceso de quimisorción (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017), el cual se produce de manera espontánea debido a su valor negativo (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

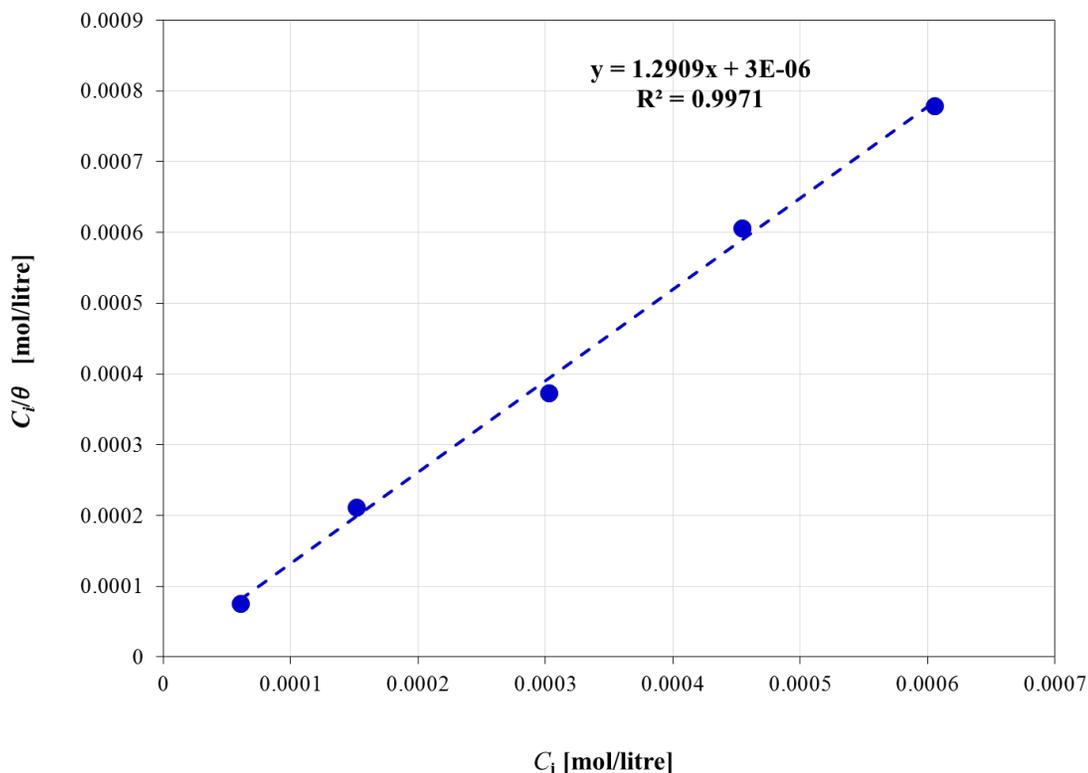


Figura 4.61 Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

La Figura 4.62 muestra los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a 30°C a diferentes concentraciones de inhibidor de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ después de 24 horas de inmersión. En base a los resultados del diagrama de Nyquist se observa la existencia de un solo semicírculo capacitivo para todas las concentraciones de inhibidor estudiado. A pesar de lo anterior, de los diagramas de Bode se puede ver la presencia de dos constantes de tiempo que no se pueden notar en el diagrama de Nyquist debido a que la primera constante de tiempo se origina en la región de intermedias frecuencias, mientras que los datos experimentales solo muestran la región de bajas frecuencias tal y como sucediera con los resultados anteriores del inhibidor de NdCl_3 .

Según al diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, la primera constante de tiempo está localizada en la región de frecuencias intermedias, es decir, de 10 a 300 Hz, y finalmente la segunda constante de tiempo se observa a frecuencias menores de 1 Hz.

Por otra parte, se puede observar un incremento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, lo cual se puede atribuir al aumento en la resistencia de la transferencia de carga del acero. De los resultados anteriores, se puede establecer que los valores máximos del módulo de impedancia coinciden con los resultados de R_p y de eficiencia de

inhibición, indicando que con la concentración de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ se obtiene la mayor inhibición del proceso de corrosión del metal.

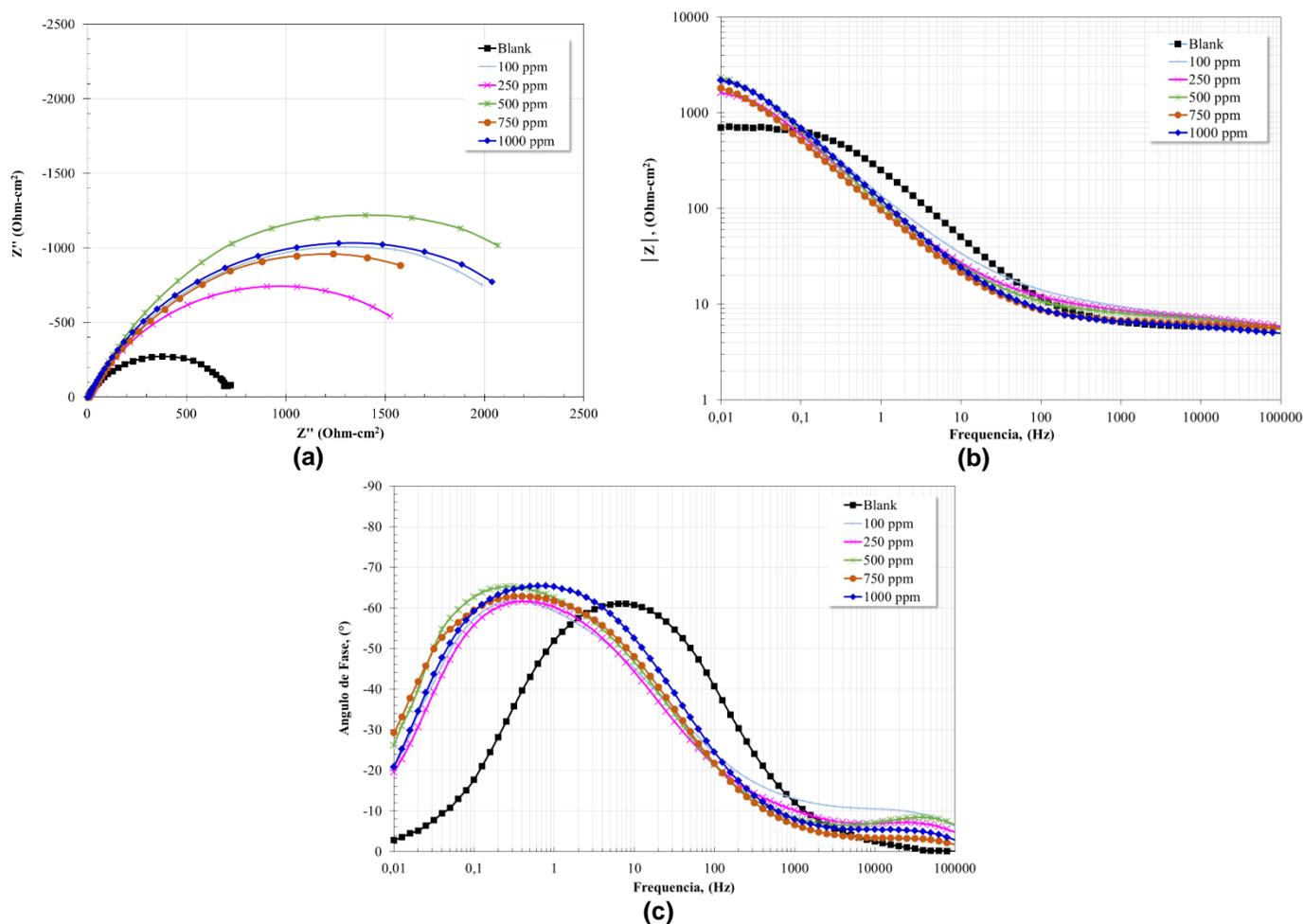


Figura 4.62 Diagramas de Nyquist **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

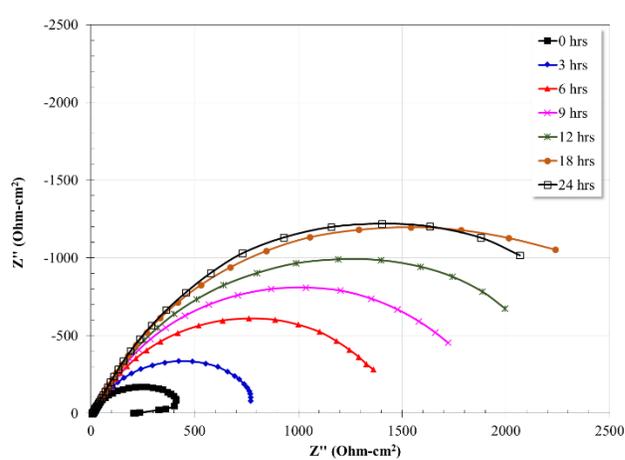
La evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ se muestra en la Figura 4.63. De esta Figura, se puede ver que en el diagrama de Nyquist aparece un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro va incrementando conforme transcurre el tiempo de inmersión, pero en el diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo, en donde la primera constante de tiempo se puede ver en la región de frecuencias intermedias (alrededor de los 4 Hz) con un ángulo de fase máximo de 48° , mientras que en la región de bajas frecuencias (≤ 1 Hz) se localiza la segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo alrededor de 65° , incrementando el valor del módulo de impedancia en alrededor de un orden de magnitud.

Así como en el caso del inhibidor de NdCl_3 , la ausencia de los plateaus tanto en la región de bajas frecuencias como en la de altas frecuencias son debidos a la presencia de una

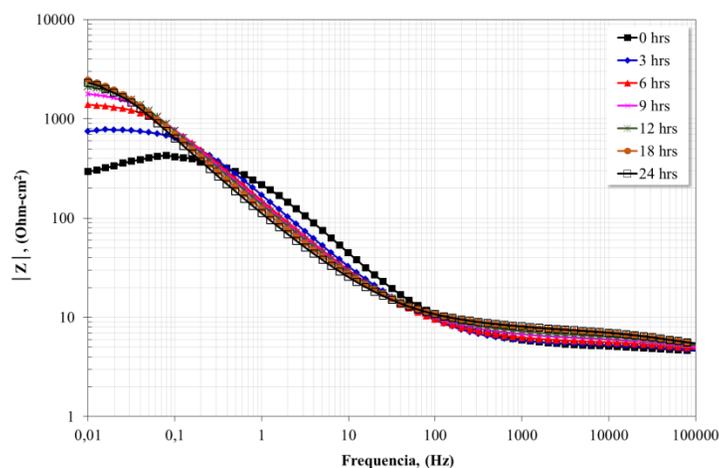
constante de tiempo en aquellas dos regiones, y tal y como se explicó anteriormente, en el caso de la ausencia de un plateau a bajas frecuencias indicaría que el módulo de impedancia máximo es mayor que el ultimo valor registrado, así como también a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies sobre la superficie del acero (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

En base a lo anterior, se puede suponer que con la presencia del inhibidor de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ se produce un cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, atribuido a la formación o deposición de una película de óxido de Nd sobre la superficie del metal, debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes lantánidos con los iones OH^- producidos en los sitios catódicos.

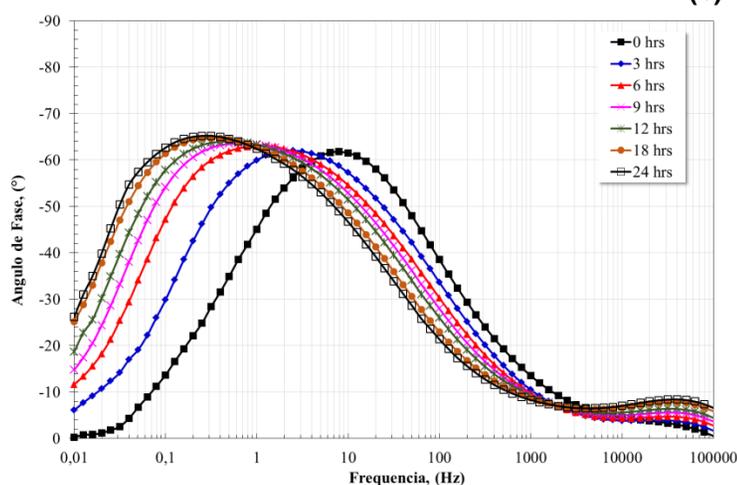
De forma similar, de acuerdo a la reacción 4.4 se puede relacionar la presencia y evolución de la segunda constante con la formación de una película protectora con características hidrofóbicas. Por último, la tercera constante de tiempo observada en la región de bajas frecuencias, representaría la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y la resistencia a la transferencia de carga (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).



(a)



(b)



(c)

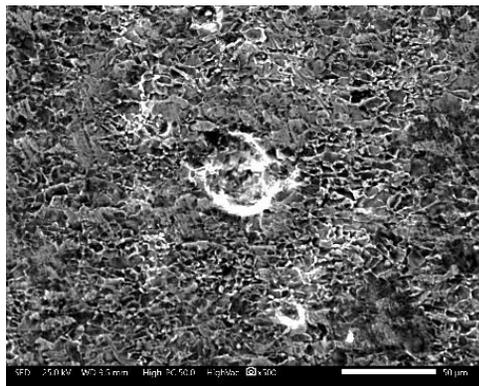
Figura 4.63 Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.

- **Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.**

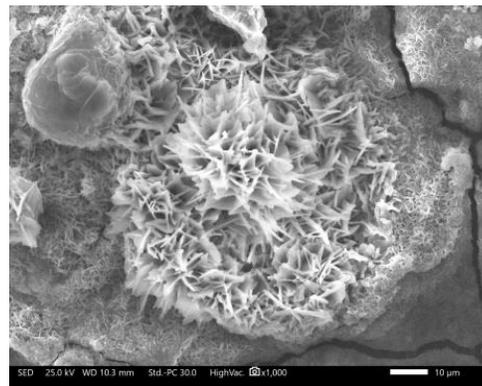
En la Figura 4.64 se muestra el aspecto morfológico de las muestras de acero API X65 corroídas en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones del inhibidor de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, en donde se aprecia la apariencia superficial de las muestras claramente diferente que la observada en la prueba sin inhibidor.

Por otro lado, también se observa la presencia de una capa superficial con productos de corrosión con cristales de diferentes formas geométricas entre las que destacan protuberancias o nódulos, reticulares y de forma de agujas o varillas tal y como se han visto en otros estudios (Arenas *et al.* 2001) (Arenas and de Damborenea 2003) (Forsyth *et al.* 2002) (Zhang *et al.* 2005) (Roselli *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018), los cuales se encuentran conformados de elementos de tierras raras. De acuerdo con Bruce R. W. Hinton que establece que la topografía y estructura de la película formada sobre la superficie del metal puede ser muy compleja y diferir en su composición en base al tipo de sustrato metálico utilizado en la presencia de cationes de tierras raras específicos dando lugar a partículas cristalinas con diferente tamaño, forma y arreglo (Hinton 1992).

Esta capa a su vez puede estar relacionada con un menor proceso de corrosión del acero formando de este modo una barrera protectora que impediría la difusión de especies agresivas, lo que coincidiría con los resultados de OCP y R_p de las Figuras 4.57 y 4.59 que muestran que con la adición del inhibidor el cual es adsorbido químicamente se obtiene una mayor resistencia del material y una mejora en su vida útil.



Blanco



100 ppm

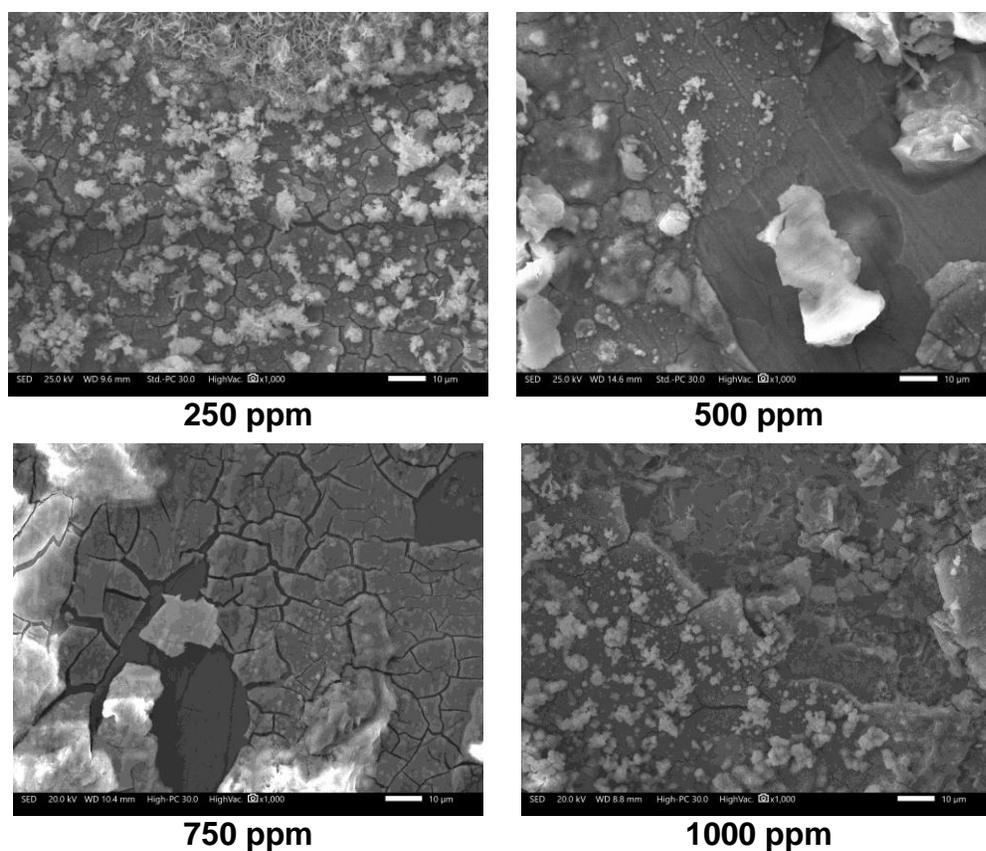


Figura 4.64 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C.

Una vista a mayor magnificación de los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como el mapeo de sus elementos se puede ver en la Figura 4.65. En este caso, el mapeo de los elementos muestra que la capa formada sobre sustrato de acero está constituida principalmente de Nd, presentando una mayor cantidad de este elemento en los cristales que sobresalen de dicha capa y que presentan formas globulares.

Esta capa protectora sobre la superficie del acero hace que el intercambio de electrones con las especies oxidantes se reduzca debido a que los cristales formados se precipitan sobre los sitios catódicos (poros) sellándolos y dando origen a las protuberancias que se ven en la Figura 4.65.

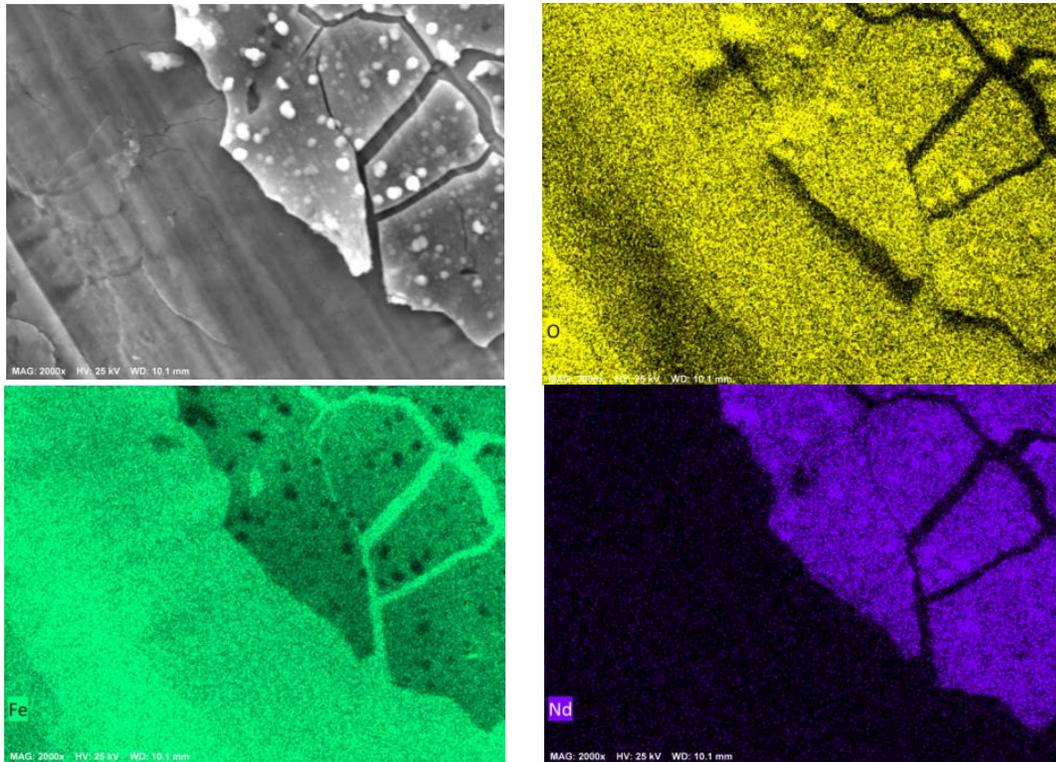


Figura 4.65 Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ y mapeo de elementos.

4.3.2.3 Sulfato de Neodimio.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

En la Figura 4.66 se muestra la variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes concentraciones de inhibidor de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, mostrando una fluctuación durante la primera hora de la prueba para las concentraciones de 250 y 500 ppm y a partir de ahí hasta las 10 horas de inmersión una caída en los valores del potencial hasta tener un comportamiento casi constante hacia el final de la prueba, lo cual puede deberse como se explicó con los anteriores inhibidores a una rápida formación y disolución de una película sobre la superficie del acero, hasta alcanzar un comportamiento casi estable en dicha película a partir de las 10 horas de prueba.

Para el caso de las concentraciones de 100 y 1000 ppm se aprecia una caída abrupta en los valores de potencial durante las primeras cinco horas de inmersión debido a la adsorción del inhibidor en el acero y a partir de ahí un incremento en los valores hacia el final del experimento. Dicho aumento anterior está relacionado a la formación de productos de corrosión estables, los cuales van formando una película cada vez más gruesa conforme pasa el tiempo (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Tal y como sucediera con los inhibidores anteriores a base de cloruros y nitratos, de acuerdo con los resultados obtenidos de la Figura 4.66, se puede deducir que este inhibidor se encuentra dentro del rango de los ± 85 mV con respecto a los valores de la concentración a 0 ppm, clasificándose como uno de tipo mixto con un efecto predominantemente catódico.

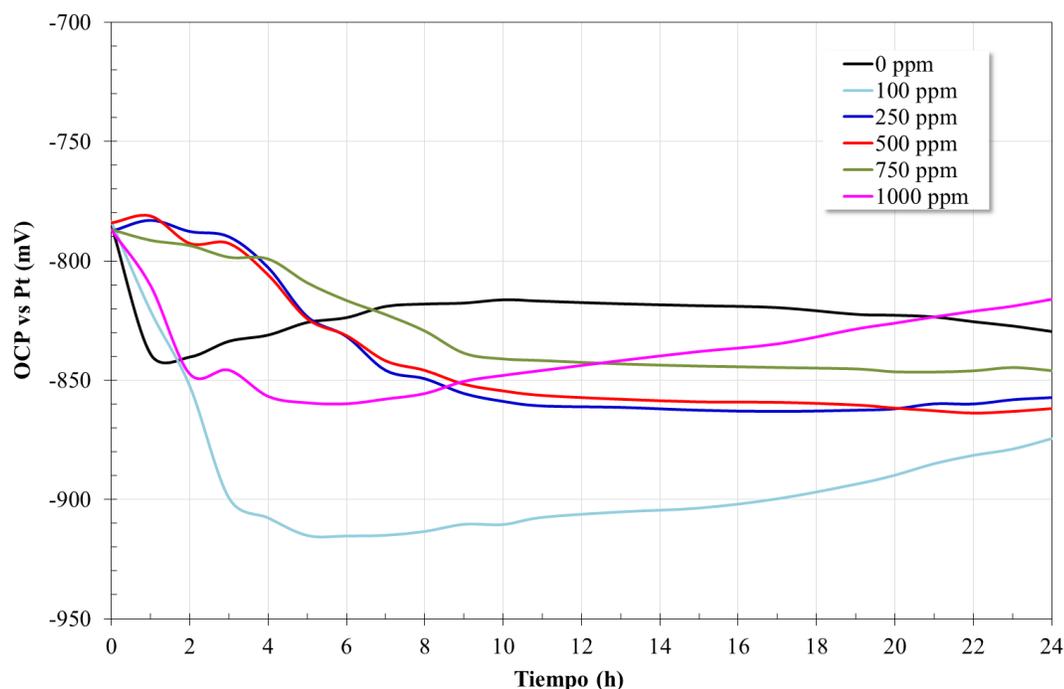


Figura 4.66 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

Las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a diferentes concentraciones se muestran en la Figura 4.67 observándose un cambio en la dirección catódica del potencial de corrosión con respecto de la curva del blanco a concentraciones de 100, 250 y 500 ppm. En este mismo sentido, también se nota una disminución de las densidades de en la rama catódica a las mismas concentraciones siendo la más baja a 100 ppm, la cual se debe a la alta concentración de iones OH^- sobre los sitios catódicos y la alta reactividad de los iones Nd^{3+} que al reaccionar forman una capa de óxidos e hidróxidos en dichos sitios disminuyendo la velocidad de corrosión (Behrsing *et al.* 2014) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Para la rama anódica es posible observar un cambio de las pendientes hacia potenciales por encima del potencial de corrosión, confirmando que la presencia de los iones Nd^{3+} del inhibidor afecta igualmente la reacción anódica del proceso de corrosión del acero.

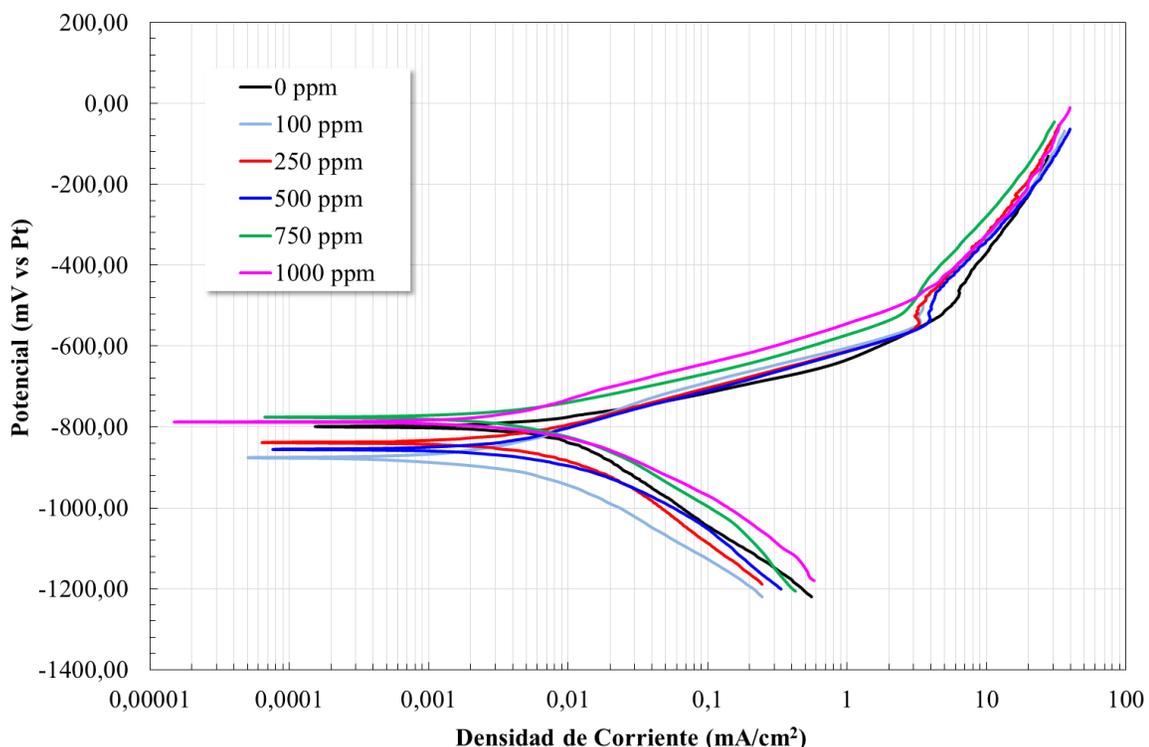


Figura 4.67 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

La Tabla 4.9 presenta los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización en la que se nota un aumento de los potenciales de corrosión hacia valores más activos para las concentraciones de 100, 250 y 500 ppm tal y como se pudo ver en la Figura 4.67, siendo el más negativo el obtenido con una concentración de 100 ppm con 876 mV, así como la mayor disminución de la densidad de corriente de corrosión (0.004 mA/cm^2) que fue cercana a un orden de magnitud.

A partir de los valores de la Tabla también se puede ver que cuando se adiciona el inhibidor los iones Nd^{3+} modifican el proceso de corrosión del acero API X65, ya que afecta las pendientes de Tafel anódica y catódica, es decir, que afecta simultáneamente tanto la disolución anódica del metal como la reducción catódica del oxígeno, por lo que se trataría de un inhibidor de tipo mixto.

En base al aumento de los valores de las pendientes de Tafel de las ramas anódicas y a la disminución de los valores de las catódicas al incrementarse la concentración del inhibidor, se puede decir que presenta un comportamiento mixto con un efecto catódico predominante de acuerdo con el desplazamiento negativo del potencial de corrosión (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Tabla 4.9 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	B_a (mV/década)	B_c (mV/década)	i_{corr} (mA/cm ²)
0	-799	89	245	0.01
100	-876	122	168	0.004
250	-838	108	207	0.006
500	-855	121	187	0.006
750	-776	93	200	0.008
1000	-788	112	158	0.006

- **Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).**

La variación en los valores de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ se presenta en la Figura 4.68 en la cual se observa en dichos valores de R_p al momento de adicionarse el inhibidor en todas las concentraciones hasta las 8 horas de los experimentos, mostrando posteriormente un estado casi estacionario con algunas fluctuaciones principalmente con la concentración de 100 ppm hacia el final de la prueba.

Para este caso de acuerdo con los resultados del gráfico, la mejor resistencia a la corrosión se obtuvo con la concentración de 100 ppm siendo las mayores concentraciones las que obtuvieron menores R_p , esto debido como ha explicado anteriormente al déficit de empaquetamiento de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero y a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre ellas incrementando de esta manera la densidad de sitios activos.

En la Figura 4.69 se muestra la eficiencia de inhibición del $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, en donde puede verse un aumento repentino al adicionar el inhibidor hasta alcanzar una eficiencia máxima a las 7 horas aproximadamente, para después presentar un comportamiento más estable, siendo el valor máximo de 89% para la concentración de 100 ppm y el mínimo de 70% para la concentración de 750 ppm respectivamente.

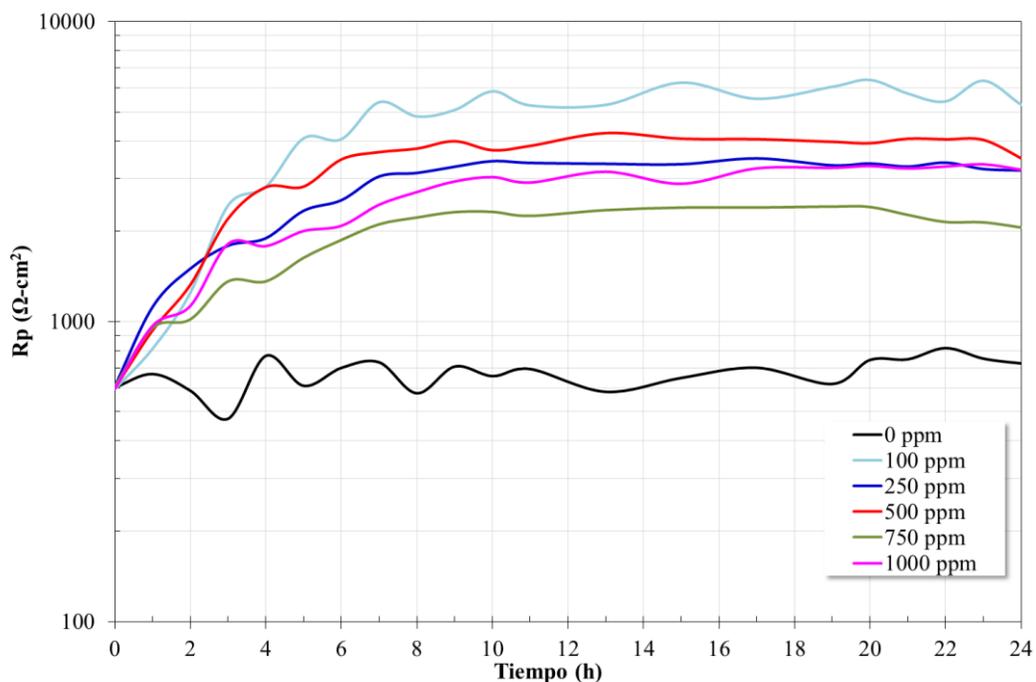


Figura 4.68 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

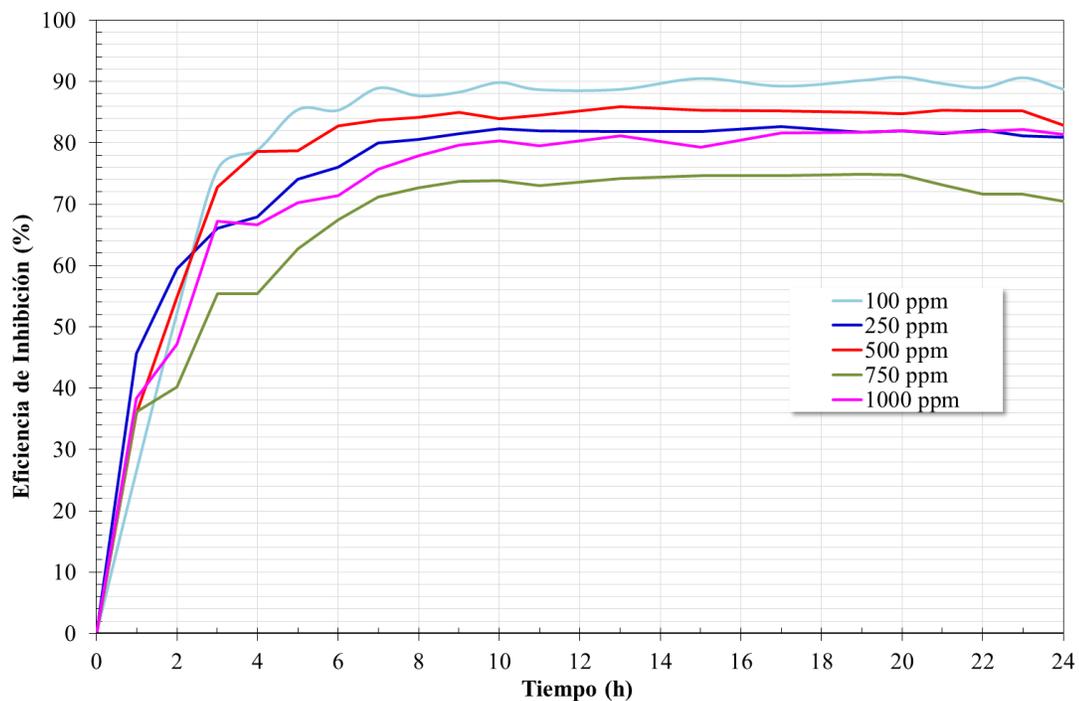


Figura 4.69 Efecto de la concentración de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

Con el fin de conocer el tipo de interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica, se llevó a cabo la determinación de los isotermas de adsorción de acuerdo con la información obtenida de las medidas de Rp, adaptándose los datos experimentales al isoterma de Langmuir, siendo el porcentaje del área cubierta por el inhibidor (θ) calculado mediante los valores de Rp en función de la concentración del inhibidor.

Como puede verse en la Figura 4.70 el proceso de adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del acero obedece al modelo de adsorción de Langmuir, debido a que se obtiene una línea recta con una pendiente cercana a la unidad cuyo valor es de 0.9856. Por otra parte, de acuerdo con los valores experimentales de la Figura, se encontró que la relación entre $\frac{C}{\theta}$ vs C sigue una tendencia lineal que puede expresarse mediante la ecuación 4.9, siendo similar a la ecuación de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = 1.287C - 5 \times 10^{-6} \quad (4.9)$$

El valor de la constante de equilibrio de adsorción K_{ads} la cual corresponde a la inversa de la ordenada al origen fue de, $K_{ads} = \frac{1}{5 \times 10^{-6}} = 1265822.785$, mientras que el valor de la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) se obtuvo de -48.56 kJ/mol, indicando que este inhibidor se adsorbe fuertemente sobre la superficie del material (Porcayo-Calderon *et al.* 2017). De acuerdo a lo anterior se puede establecer que el inhibidor de $Nd_2(SO_4)_3$ presenta una elevada afinidad de adsorción dado que se comparten o transfieren cargas entre las moléculas del inhibidor hacia las del metal formando enlaces de tipo coordinado dando lugar a un proceso de quimisorción (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017), el cual se produce de manera espontánea debido a su valor negativo (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

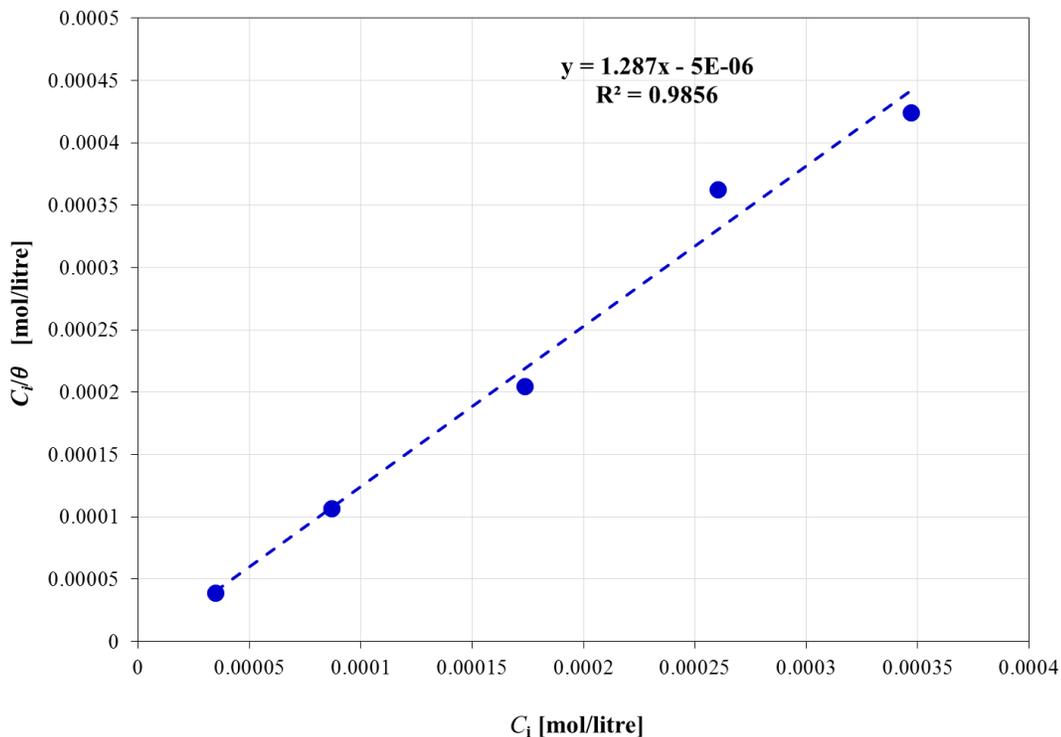


Figura 4.70 Isotherma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

En la Figura 4.71 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a 30°C a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ después de 24 horas de inmersión. Del diagrama de Nyquist se observa la existencia de un solo semicírculo capacitivo sin importar la concentración del inhibidor. Sin embargo, al igual como sucediera con los anteriores inhibidores de los diagramas de Bode se puede ver la presencia de dos constantes de tiempo que no se logran ver en el diagrama de Nyquist debido a que la primera constante de tiempo se origina en la región de intermedias frecuencias, mientras que los datos experimentales solo muestran la región de bajas frecuencias.

De acuerdo al diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, la primera constante de tiempo está localizada en la región de frecuencias intermedias (de 10 a 200 Hz aproximadamente), y la segunda constante de tiempo se observa a frecuencias menores de 1 Hz, es decir, en la región de bajas frecuencias.

También, es posible observar un incremento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias de alrededor de un orden de magnitud el cual se relaciona al aumento en la resistencia de la transferencia de carga del material. Los valores máximos del módulo de impedancia que se obtuvieron coinciden con los resultados de R_p y de eficiencia de

inhibición, en donde la concentración de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ es la que obtiene la mayor inhibición del proceso de corrosión del acero.

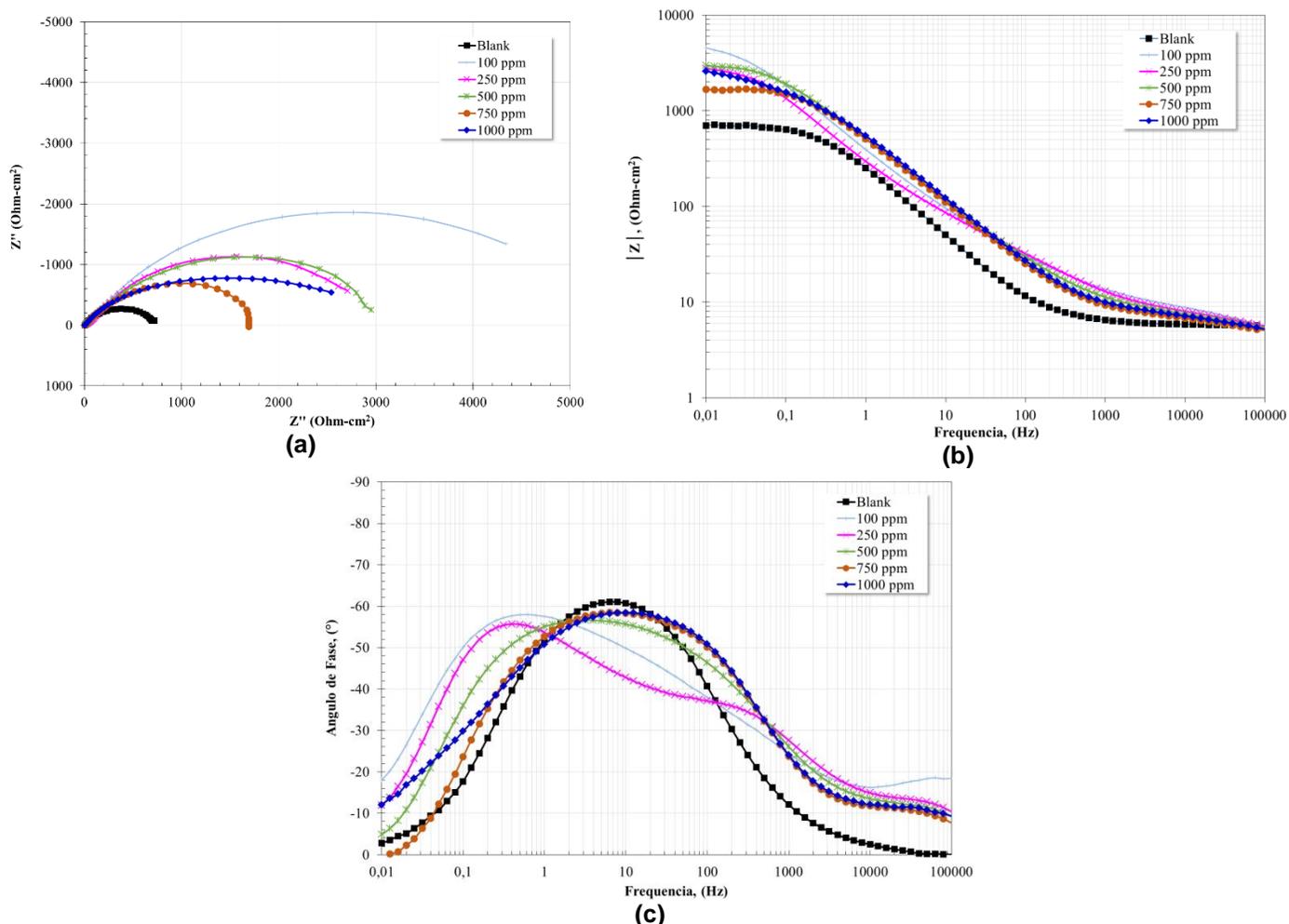


Figura 4.71 Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

La Figura 4.72 muestra la evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, de la cual se puede apreciar que en el diagrama de Nyquist aparece un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro va incrementando conforme transcurre el tiempo de inmersión hasta las 18 horas, pero a las 24 horas se nota una disminución en los valores de impedancia que podría indicar que los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero se desprendieron exponiéndolo al electrolito de tal forma que al penetrar la película formada corroe la superficie del metal subyacente (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Sin embargo, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo, en donde la primera constante de tiempo se presenta en la región de frecuencias intermedias (alrededor de los 10 Hz) con un ángulo de fase máximo de 51° ,

mientras que en la región de bajas frecuencias (≤ 1 Hz) se localiza la segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo alrededor de 60° , incrementando el valor del módulo de impedancia en alrededor de un orden de magnitud.

La ausencia de un plateau a bajas frecuencias indicaría que el módulo de impedancia máximo es mayor que el ultimo valor registrado, así como también a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies sobre la superficie del acero (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Por lo tanto, con la presencia del inhibidor de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ se produce un cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, debido a la formación o deposición de una película de óxido de Nd sobre la superficie del metal. De acuerdo a la reacción 4.4 se puede relacionar la presencia y evolución de la primera constante de tiempo con la formación de una película protectora con características hidrofóbicas. Por último, la segunda constante de tiempo observada en la región de bajas frecuencias, representaría la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y la resistencia a la transferencia de carga (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

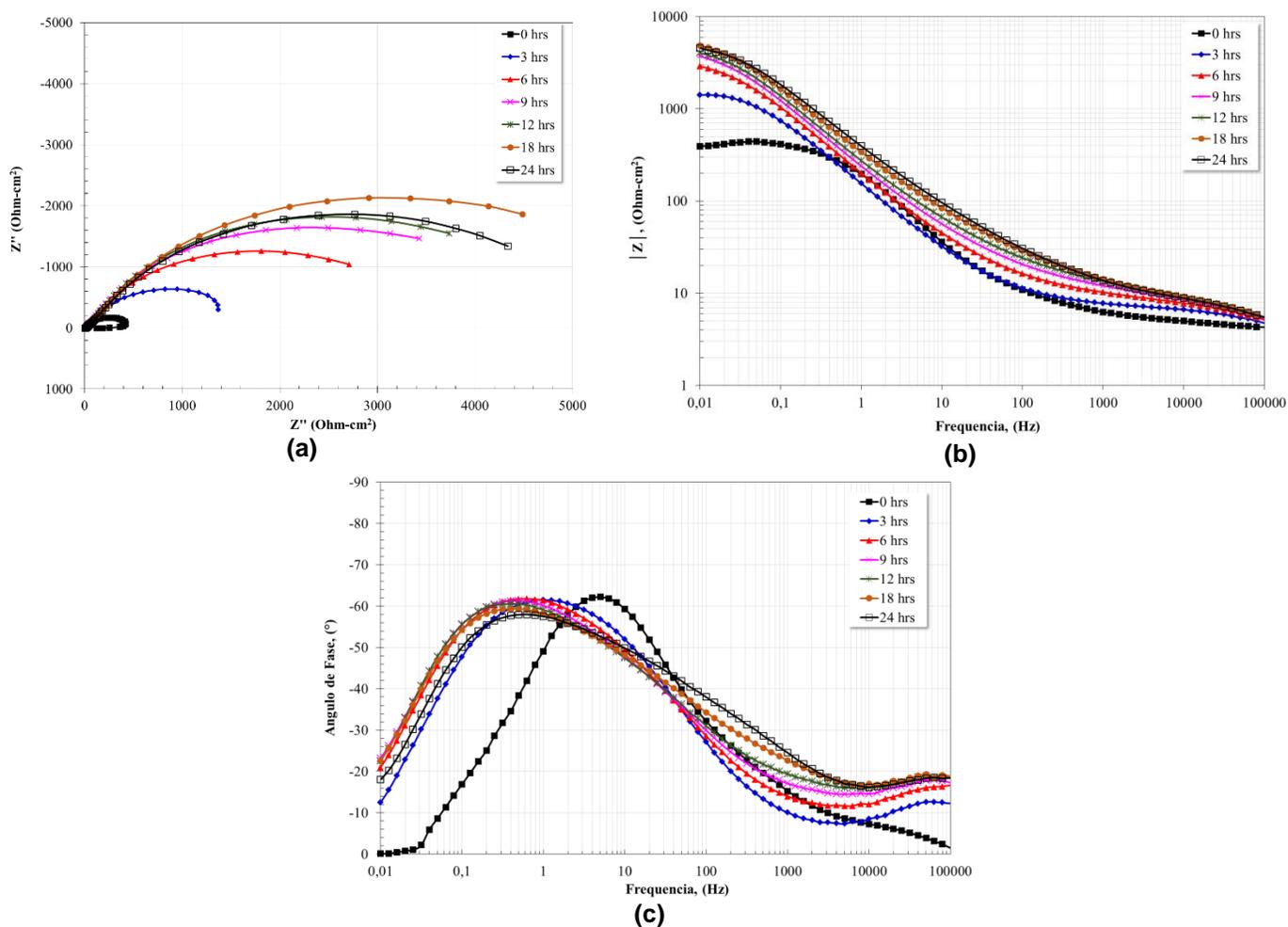
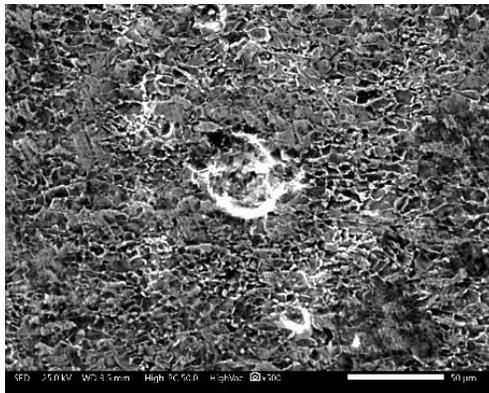


Figura 4.72 Evolución de los diagramas de a) Nyquist y b) y c) de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$.

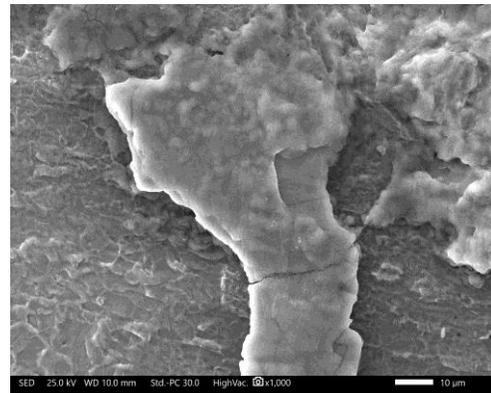
- ***Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.***

La Figura 4.73 muestra el aspecto morfológico de las muestras de acero API X65 corroídas en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, observándose además de una apariencia superficial muy diferente a la observada en la prueba sin inhibidor, la presencia de una película sobre la superficie del acero con productos de corrosión con cristales de diferentes formas y tamaños como los vistos con los inhibidores anteriores y que pudieran igualmente ser conformados de iones Nd^{3+} .

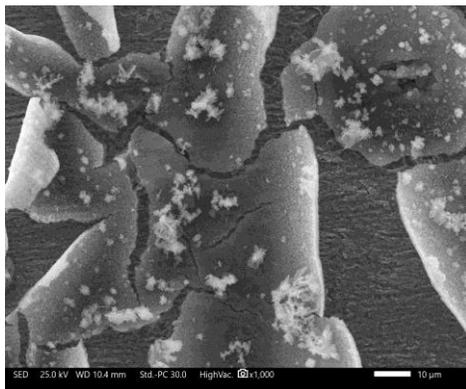
La presencia de esta capa sobre la superficie de la aleación permite que la difusión de las especies corrosivas disminuya notablemente formando una barrera protectora coincidiendo de esta manera con los resultados mostrados en los diagramas de R_p y OCP, los cuales establecen que al adicionar el inhibidor este es absorbido químicamente sobre el metal disminuyendo su degradación y aumentando a la vez su resistencia a la corrosión.



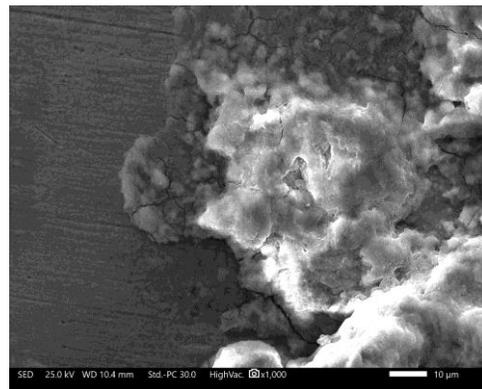
Blanco



100 ppm



250 ppm



500 ppm

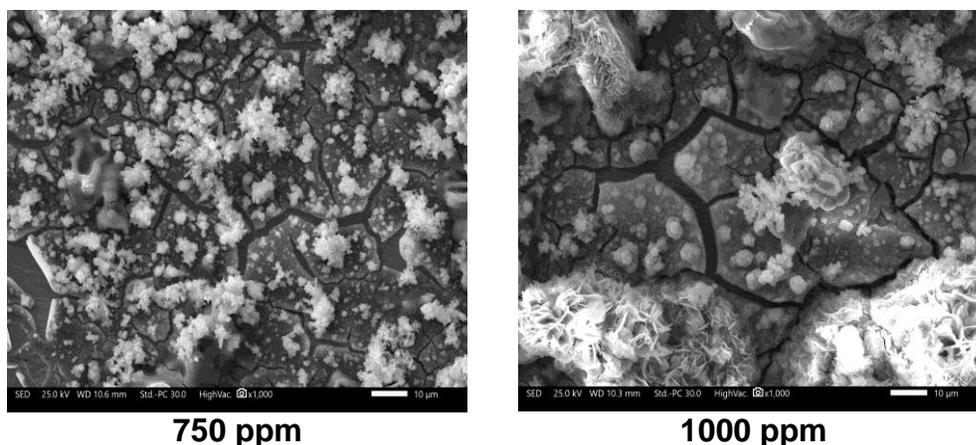


Figura 4.73 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ a 30°C .

Los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como el mapeo de sus elementos pueden verse en la Figura 4.74, en la cual se muestran los principales elementos que forman la capa sobre el acero constituida de óxidos de neodimio. Esta capa de acuerdo con las micrografías se encuentra unida fuertemente al sustrato metálico y presenta algunos cristales cuya forma de protuberancias o nódulos sobresalen de la película cubriendo los sitios catódicos (poros) como se vio con los demás inhibidores.

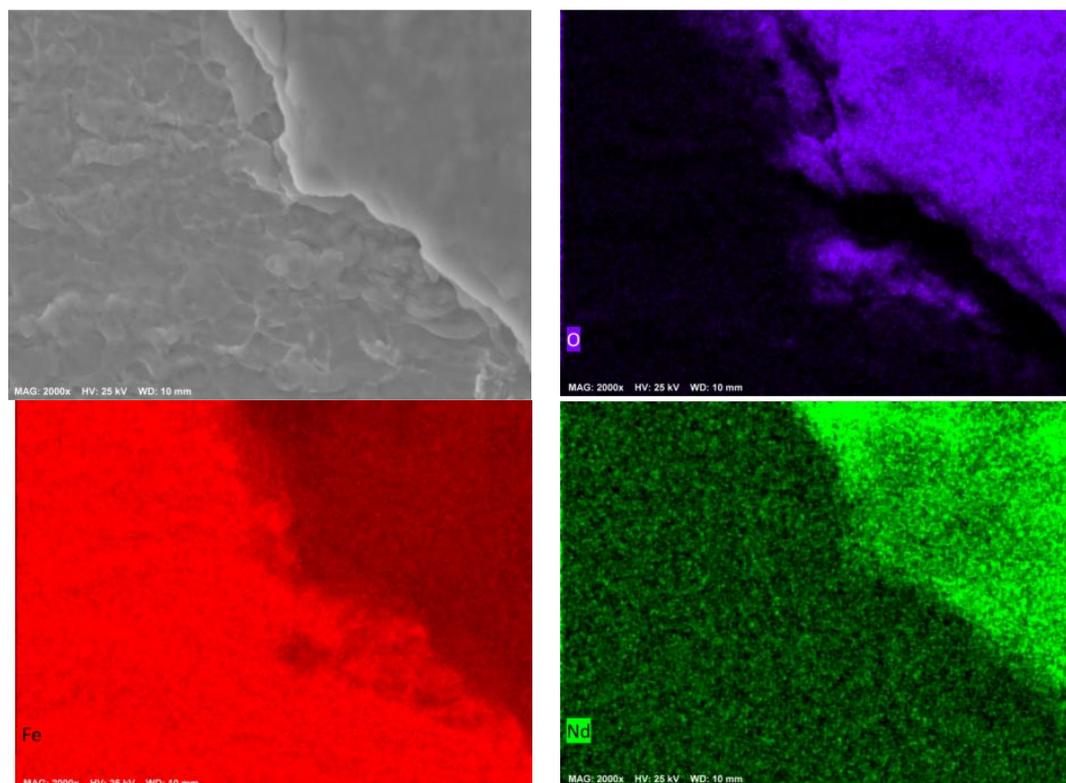


Figura 4.74 Vista de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ y mapeo de elementos.

4.3.3 EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS INHIBIDORES A BASE DE OXIDOS DE TIERRAS RARAS RECUPERADOS DE MAGNETOS PERMANENTES.

En esta parte se dan a conocer los resultados de la evaluación de los inhibidores sintetizados a partir de óxidos de tierras raras obtenidos de los magnetos permanentes mediante técnicas electroquímicas a diferentes concentraciones en un solución de 3.5% NaCl a 30 °C durante 24 horas de inmersión, así como los análisis mediante SEM y EDS de los productos de corrosión formados.

4.3.3.1 Cloruro de Tierras Raras.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

La Figura 4.75 muestra la variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes concentraciones cloruro de tierras raras, observándose una caída en los valores de potencial para las concentraciones 100, 250 y 1000 ppm respectivamente durante las primeras tres horas de inmersión, presentando la de 1000 ppm una disminución constante en los valores hacia el final de la prueba producto una disolución o rompimiento de la película formada (Gurappa I. 2002). Para las concentraciones de 100 y 250 ppm a partir de las cinco horas de inmersión se nota un aumento repentino en los valores debido a la formación de productos de corrosión estables, los cuales van formando una película cada vez más gruesa conforme transcurre el tiempo (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Para el caso de las concentraciones a 500 y 750 ppm se observan valores de potencial casi estables durante las primeras 5 horas del experimento, y a partir de ese lapso de tiempo una disminución en los valores hacia el final, ocasionada por la disolución o rompimiento de la película formada sobre la superficie del acero.

Como se ha explicado anteriormente, cuando la diferencia en los valores de OCP es al menos de 85 mV en relación a la medida del potencial para la prueba sin inhibidor, los inhibidores se pueden considerar como anódicos, catódicos o de tipo mixtos, en este caso para el inhibidor de cloruros de tierras raras, dado que los valores se encuentran dentro del rango establecido puede ser clasificado como de tipo mixto con un efecto catódico. Adicionalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos los valores más activos del potencial de corrosión se observaron con la adición de 1000 ppm.

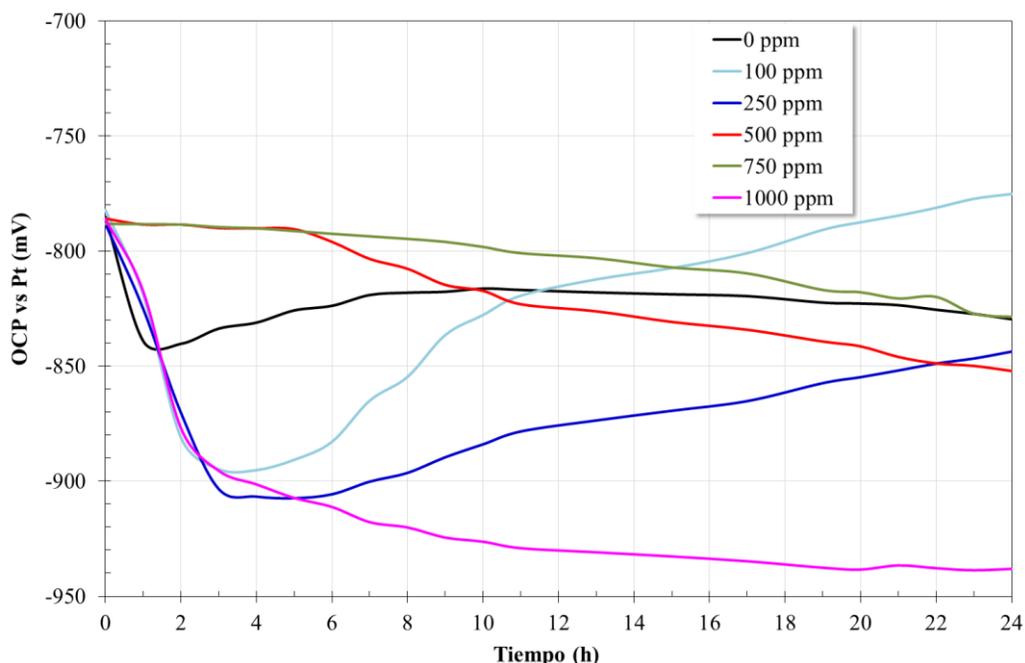


Figura 4.75 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

En la Figura 4.76 se muestran las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición de cloruro de tierras raras a diferentes concentraciones. En este caso se puede observar un cambio del potencial de corrosión hacia valores más activos a partir de 250 ppm con respecto de la curva a 0 ppm.

En un sentido similar, se nota un cambio hacia valores más bajos para las densidades de corriente en la rama anódica para todas las concentraciones de inhibidor y en la rama catódica los valores más bajos fueron a 100 y 250 ppm con respecto al blanco, demostrando que la presencia de los iones del inhibidor también afecta la reacción anódica del proceso de corrosión del acero (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

En la rama catódica tal y como se mencionó en la prueba con inhibidor de NdCl_3 , la disminución de la corriente de corrosión fue debida a elevada concentración de iones OH^- sobre los sitios catódicos y a la alta reactividad de los diferentes iones lantánidos presentes en el inhibidor formando una capa de óxidos e hidróxidos reduciendo de este modo la velocidad de corrosión catódica.

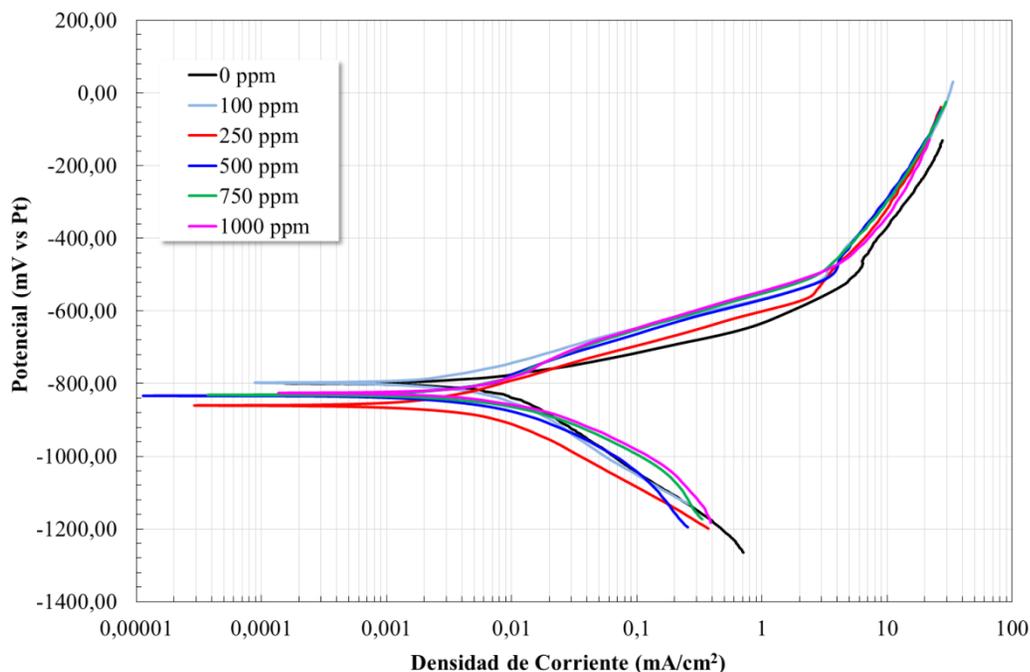


Figura 4.76 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización se muestran en la Tabla 4.10 en donde se puede apreciar una disminución de los potenciales de corrosión hacia valores más activos a partir de la adición del inhibidor, siendo el valor más negativo el correspondiente a la concentración de 250 ppm, además de presentar el valor más bajo de la densidad de corriente de corrosión de 0.005 mA/cm^2 , esto a pesar del incremento de la concentración de los iones Cl^- por la adición del inhibidor mostrando una caída cercana a un orden de magnitud.

Al igual como ocurriera con el inhibidor de NdCl_3 se observa que a altas concentraciones se presentan las mayores velocidades de corrosión debido como se explicó anteriormente a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las moléculas de inhibidor y su empaquetamiento sobre la superficie del metal, así como al incremento de los iones cloruro en el electrolito (Bernal *et al.* 1995).

Por otra parte, dado el aumento en los valores de las pendientes de las ramas anódicas y a la disminución de las ramas catódicas conforme aumenta la concentración del inhibidor se puede decir que este tiene un comportamiento mixto con un efecto catódico predominante.

Tabla 4.10 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	B_a (mV/década)	B_c (mV/década)	I_{corr} (mA/cm ²)
0	-799	89	245	0.0101
100	-798	109	175	0.006
250	-859	112	161	0.005
500	-833	121	130	0.005
750	-831	128	97	0.006
1000	-826	139	120	0.007

- ***Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).***

En la Figura 4.77 se muestra la variación de los valores de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras en donde se aprecia que estos valores incrementan durante las primeras 10 horas de inmersión cuando el inhibidor es adicionado a la celda presentando algunas oscilaciones después de ese tiempo y hasta el final de la prueba.

Para este tipo de inhibidor la resistencia a la corrosión más alta se obtuvo con 500 ppm, siendo los valores más bajos para el resto de las concentraciones debido por un lado a la poca cantidad de inhibidor que cubre los sitios activos y por el otro al exceso del mismo que provoca que las fuerzas de repulsión aumenten así como el déficit en el empaquetamiento de las moléculas sobre la superficie del acero.

De acuerdo con los valores de R_p obtenidos de la Figura 4.77 se llevó a cabo el cálculo de los valores de la eficiencia de inhibición en función de la concentración de cloruro de tierras raras (ver Figura 4.78). En este caso se observa que la mayor eficiencia de inhibición se obtuvo con la concentración de 500 ppm con un valor de 89% y el valor más bajo con 74% para la concentración de 1000 ppm respectivamente.

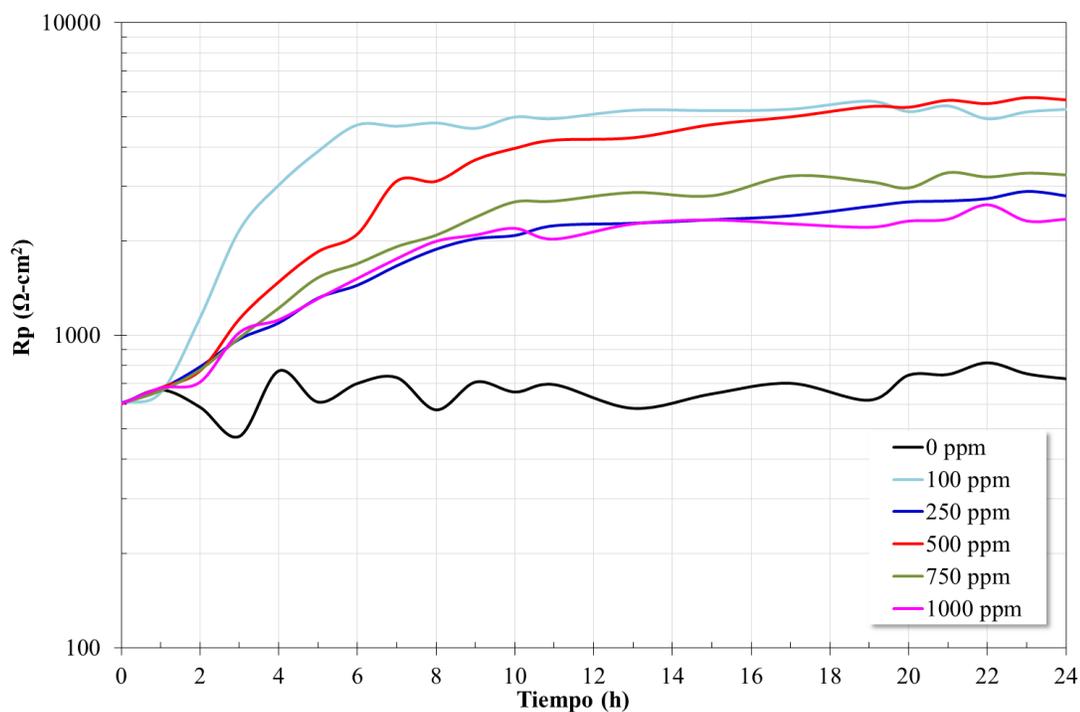


Figura 4.77 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras.

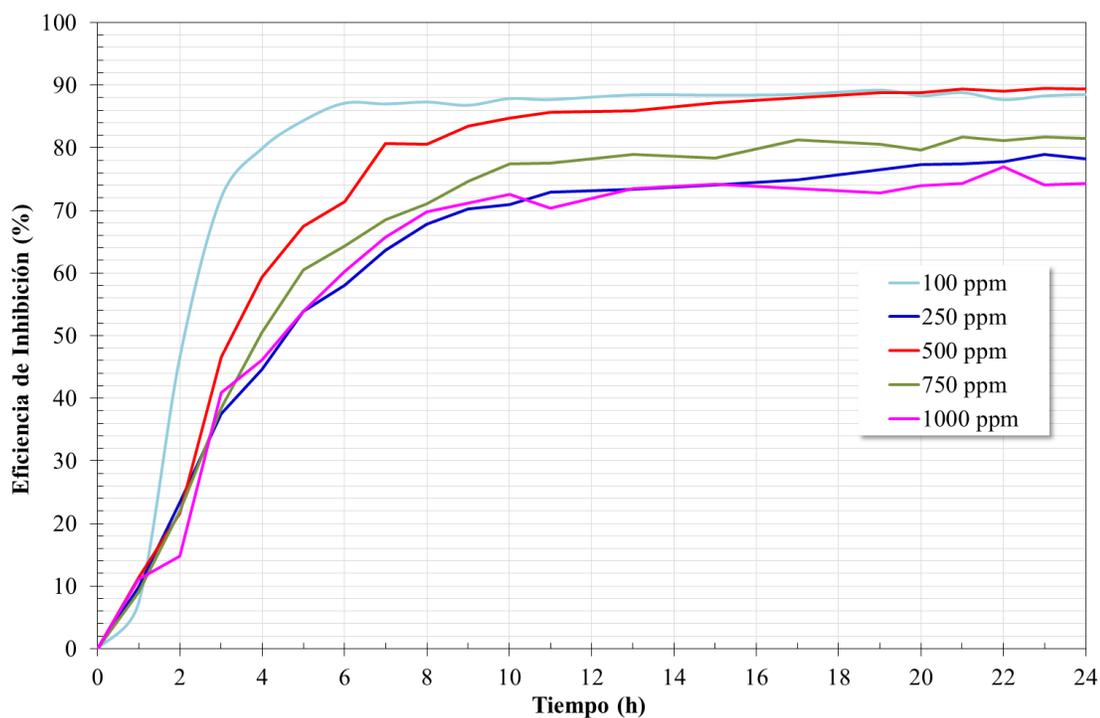


Figura 4.78 Efecto de la concentración de los cloruros de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

El tipo de interacción entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica, se llevó a cabo mediante la determinación de los isothermas de adsorción de acuerdo con la información obtenida de las medidas de Rp, utilizando los datos experimentales de acuerdo al isoterma de Langmuir, siendo el porcentaje del área cubierta por el inhibidor (θ) calculado mediante los valores de Rp en función de la concentración del inhibidor.

En base a lo anterior, en la Figura 4.79 se demuestra que el proceso de adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie material obedece al modelo de adsorción de Langmuir, ya que se obtiene una línea recta con una pendiente cercana a la unidad con un valor de 0.9907. Así mismo, de acuerdo con los valores experimentales obtenidos, se encontró que la relación entre $\frac{C}{\theta}$ vs C sigue igualmente una tendencia lineal que puede expresarse mediante la ecuación 4.10:

$$\frac{C}{\theta} = 1.3273C - 3 \times 10^{-5} \quad (4.10)$$

El valor calculado de la constante de equilibrio K_{ads} fue de 33333.33. Por otra parte, la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero se llevó a cabo mediante un proceso de quimisorción debido a que la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) obtuvo un valor de -48.56 kJ/mol, por lo que se puede decir que este tipo de inhibidor de cloruros comparte o transfiere cargas entre sus moléculas con las del metal en estudio (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017), produciéndose de forma espontánea dado su valor negativo (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

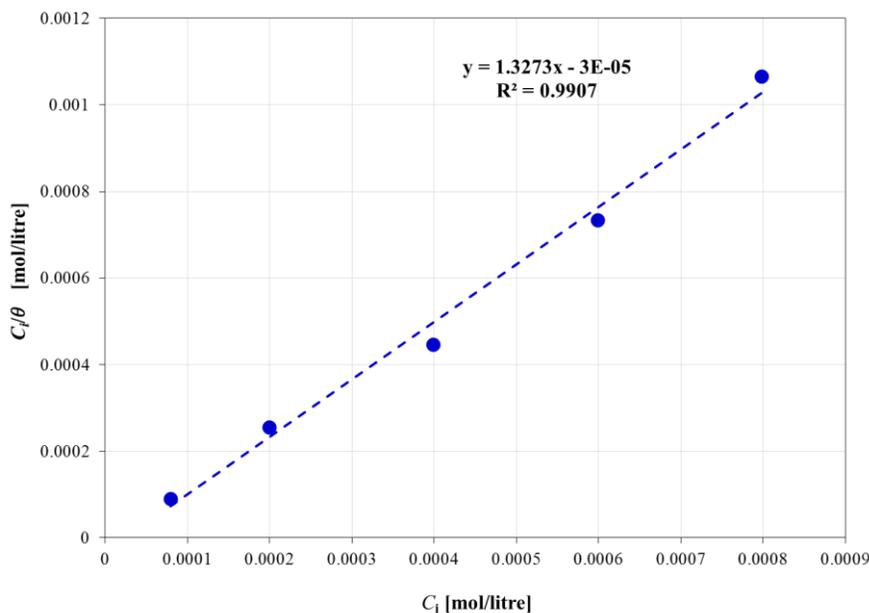


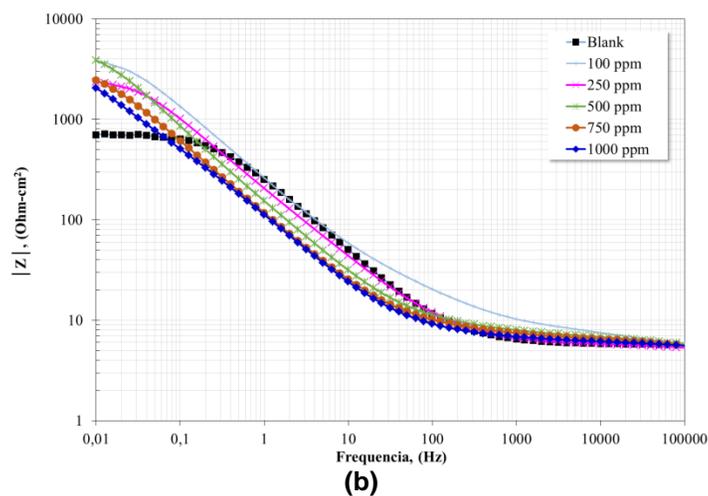
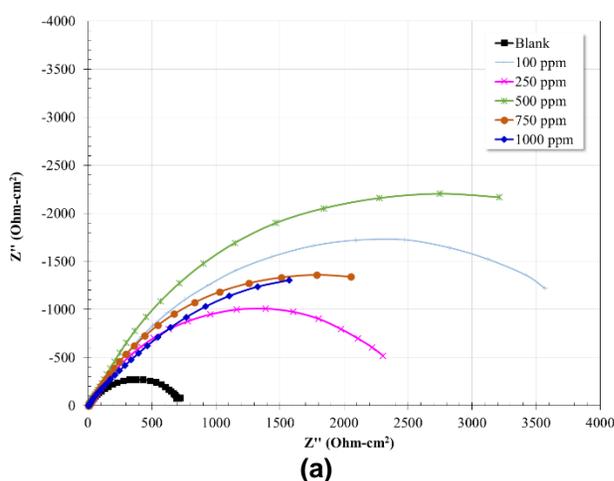
Figura 4.79 Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de inhibidor de cloruro de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

En la Figura 4.80 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras después de 24 horas de inmersión. De acuerdo con el diagrama de Nyquist se puede observar la presencia de un único semicírculo capacitivo sin importar la concentración de inhibidor adicionado, pero en los diagramas de Bode se revela la existencia de dos constantes de tiempo y al igual como sucediera con el NdCl_3 , el hecho de que solo sea visible una sola constante de tiempo en el diagrama de Nyquist, es porque la primera constante de tiempo se origina desde la región de frecuencias intermedias, mientras que los datos experimentales obtenidos corresponden a la región de bajas frecuencias.

Para el caso del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se puede ver que la primera constante de tiempo está localizada en la región de frecuencias intermedias (de 10 a 300 Hz aproximadamente) y la segunda constante de tiempo se observa a frecuencias menores de 1 Hz.

También se logra distinguir un aumento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, lo cual puede estar relacionado a un aumento en la resistencia de la transferencia de carga del acero. Los valores máximos del módulo de impedancia obtenidos se corresponden con los resultados de los diagramas de R_p y de eficiencia de inhibición, que indicarían que con la concentración de 500 ppm de inhibidor se logra la menor velocidad de corrosión del material.



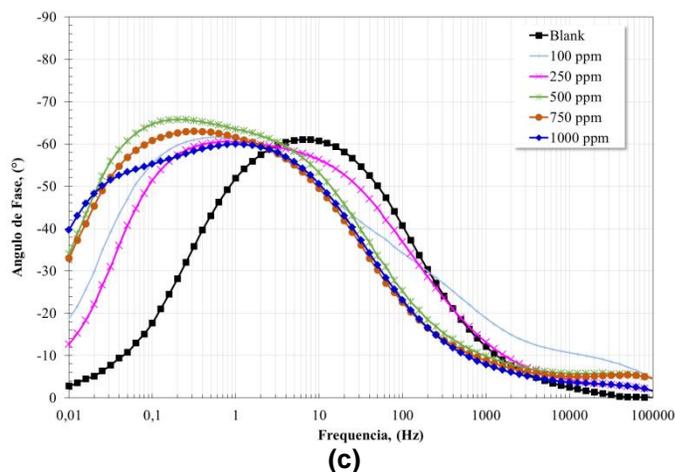


Figura 4.80 Diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de cloruro de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 500 ppm de Cloruro de Tierras Raras.

La evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 500 ppm de cloruro de tierras raras se muestra en la Figura 4.81. En general, del diagrama de Nyquist se observa la presencia de un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro se ve incrementado conforme transcurre el tiempo de inmersión, pero a pesar de lo anterior, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo. Como se ha explicado anteriormente, como el proceso de corrosión es controlado por reacciones que ocurren en la región de bajas frecuencias, solamente este tipo de señales son la que aparecen en los diagramas de Nyquist (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018), así mismo, en aumento en el diámetro de los semicírculos estaría relacionado a un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (Ashassi-Sorkhabi *et al.* 2008) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, la primera evolución de la constante de tiempo se observa a frecuencias intermedias alrededor de los 2 Hz con un ángulo de fase máximo de 61° y en la región de bajas frecuencias (≤ 1 Hz) se localiza la segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo alrededor de 65° , con un incremento en el valor del módulo de impedancia de aproximadamente de un orden de magnitud.

En cuanto a la ausencia de los plateaus tanto en la región de bajas como de altas frecuencias se puede relacionar a la existencia de una constante de tiempo en aquellas regiones, en este caso la ausencia de un plateau a bajas frecuencias indicaría que el módulo de impedancia máximo es mayor que el ultimo valor registrado y a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que con la presencia del cloruro de tierras raras se produce un cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, que como sucediera con el inhibidor de NdCl_3 , puede deberse a la formación o deposición de una película de óxido de

Nd sobre la superficie del acero, en donde dicho mecanismo ocurre a través de las reacciones de hidrólisis de la ecuación 4.3 y a la formación de óxidos/hidróxidos complejos de tierras raras de la reacción 4.4.

Para el caso de la presencia y evolución de la primera constante de tiempo puede estar originada con la formación de una película protectora con características hidrofóbicas, y finalmente la segunda constante de tiempo observada en la región de bajas frecuencias, representaría la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y la resistencia a la transferencia de carga (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

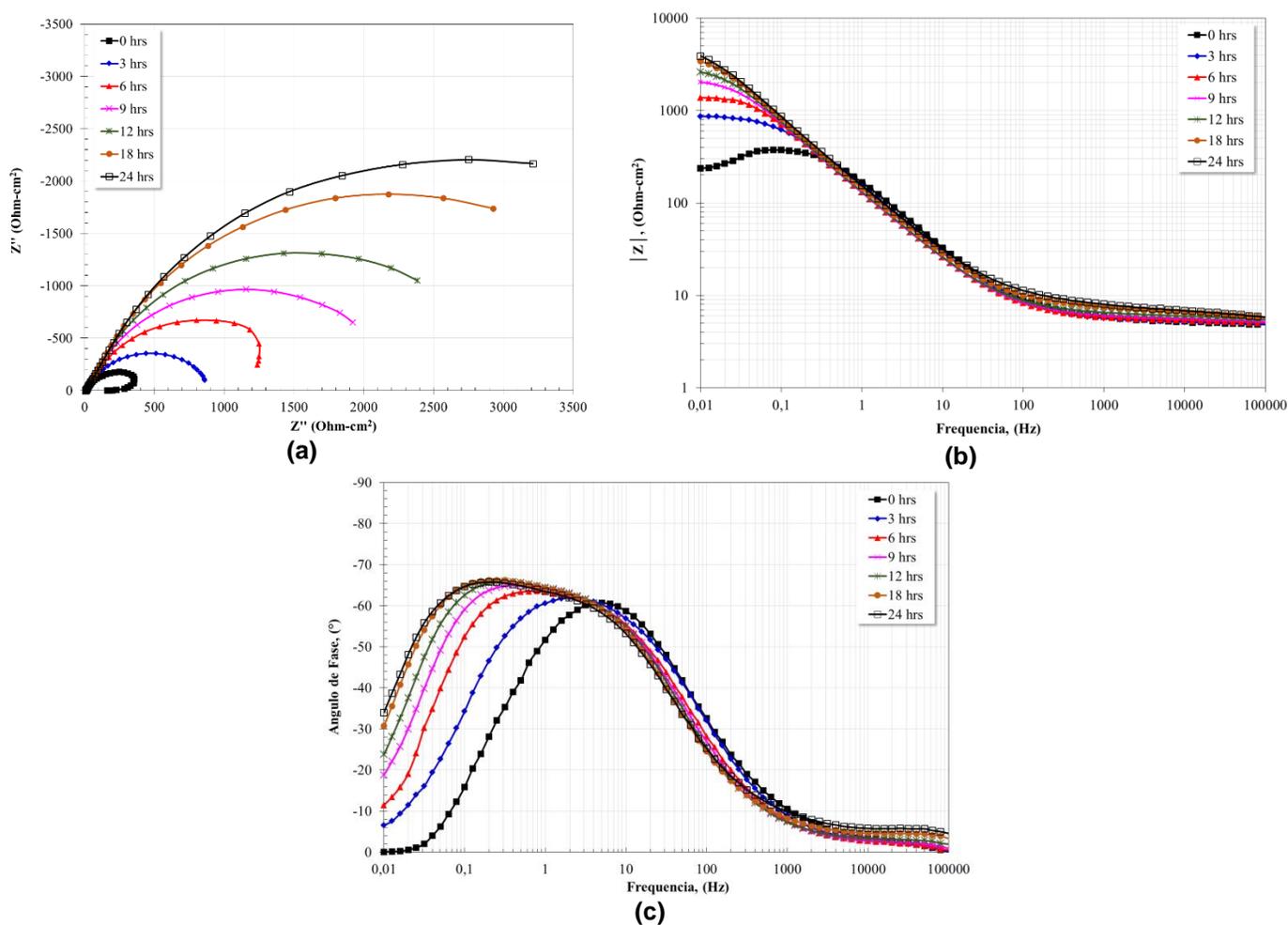


Figura 4.81 Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 500 ppm de cloruro de tierras raras.

- ***Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.***

La Figura 4.82 muestra el aspecto morfológico de la superficie del acero API X65 corroídas en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras. Se puede ver claramente que la apariencia

superficial es diferente a la observada en la prueba sin inhibidor, con la presencia de una película sobre la superficie del acero con cristales con forma de protuberancias o nódulos, reticulares y de forma de agujas o varillas (Arenas *et al.* 2001) (Arenas and de Damborenea 2003) (Forsyth *et al.* 2002) (Zhang *et al.* 2005) (Roselli *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018), los cuales pudieran estar conformados por iones de tierras raras.

Esta capa de tierras raras sobre la superficie de la aleación podría limitar el intercambio de electrones con las especies oxidantes haciendo que se disminuya la corrosión del metal, tal y como se pudo ver en los resultados de los análisis de Rp y OCP de las Figuras 4.75 y 4.77 respectivamente, esto mediante su absorción química sobre la superficie formado una capa delgada de oxihidróxidos de acuerdo al isoterma de Langmuir (Figura 4.79).

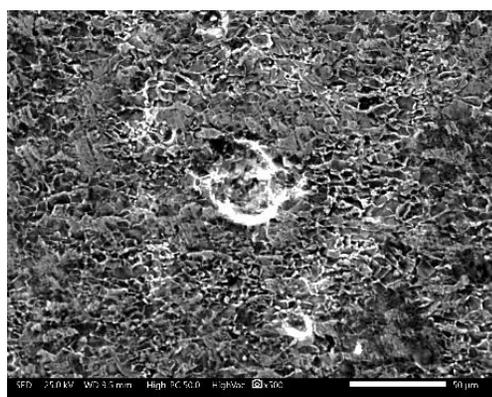
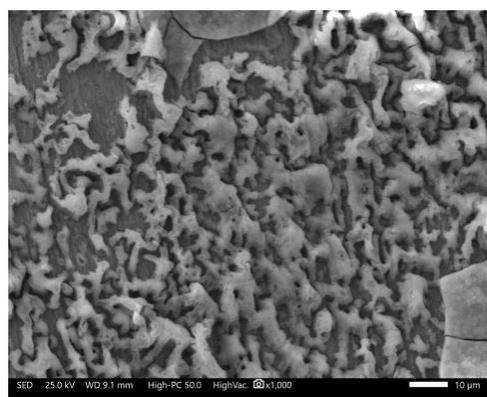
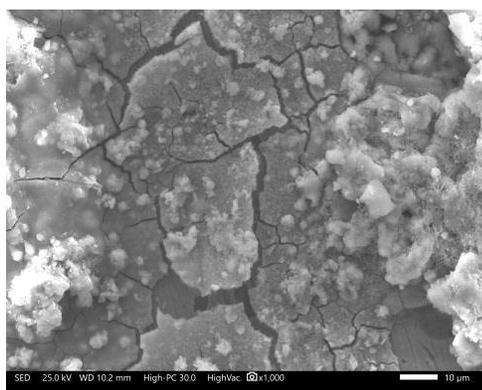
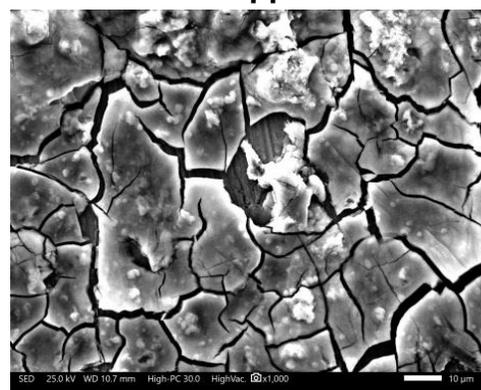
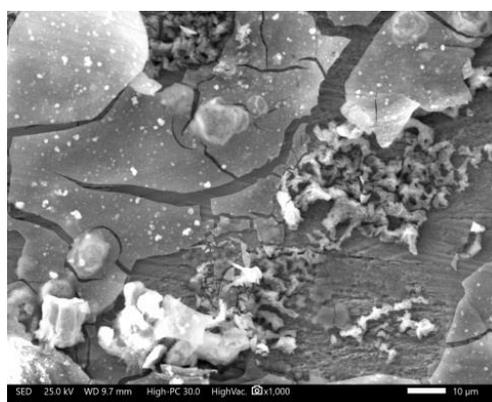
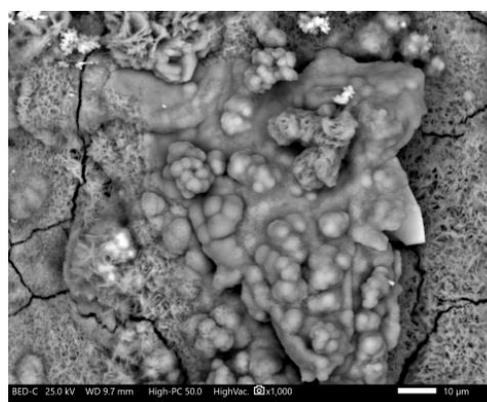
**Blanco****100 ppm****250 ppm****500 ppm****750 ppm****1000 ppm**

Figura 4.82 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras a 30°C.

Los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como el mapeo de sus elementos de cloruro de tierras raras a una concentración de 500 ppm se pueden ver en la Figura 4.83. En este caso, se observa que la capa que cubre la aleación está constituida por los elementos Nd, Pr y Dy, formando una barrera protectora que a pesar que la aísla del electrolito, las reacciones tanto anódicas como catódicas son llevadas a cabo a través de los microdefectos de esta capa. Tal y como se explicó anteriormente, las imperfecciones como poros (sitios catódicos) hace que los iones de tierras raras detectados sea capaces de precipitarse y sellarlos produciendo las diferentes formas de los cristales detectados como protuberancias y agujas.

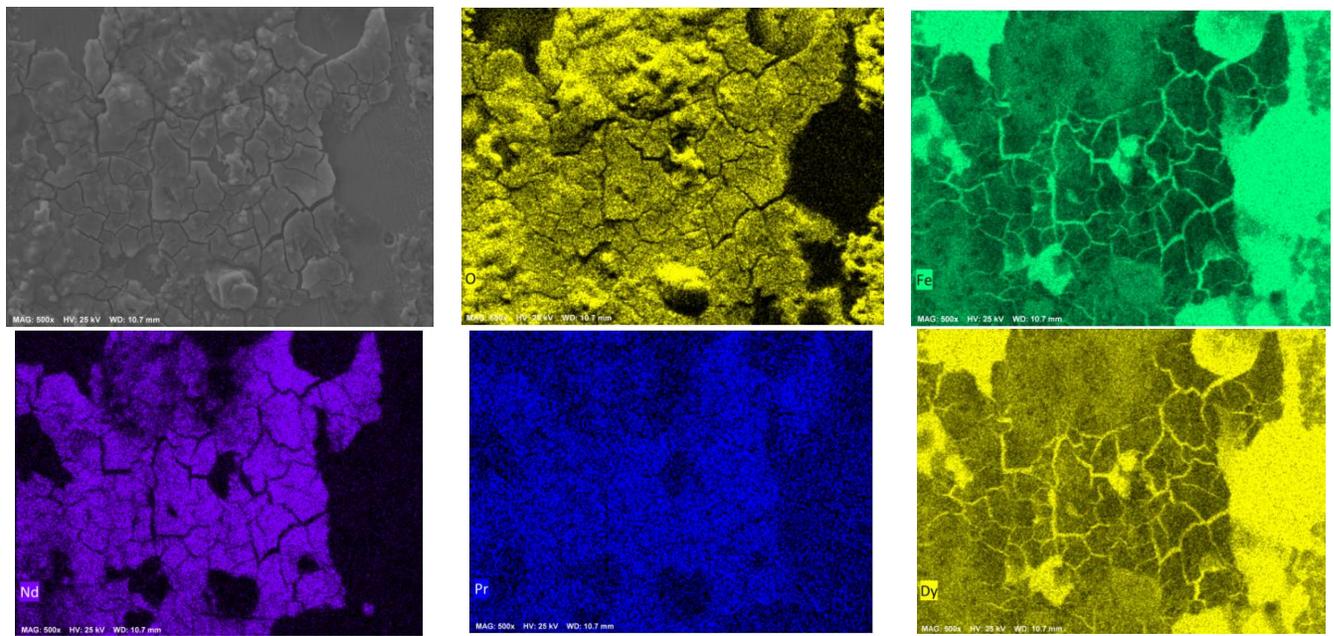


Figura 4.83 Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 500 ppm de cloruro de tierras raras y mapeo de elementos.

4.3.3.2 Nitrato de Tierras Raras.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

La variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras se muestra en la Figura 4.84. En esta se puede ver una fluctuación en los valores de potencial para la concentración de 250 ppm durante la primera hora de inmersión, la cual se vuelve a repetir posteriormente a las seis horas, esto es debido a una rápida formación y disolución de una película sobre la superficie del metal y hacia el final de la prueba se observa una ligera disminución en los valores originada por la disolución de dicha película.

Para el caso de las concentraciones de 100, 750 y 1000 ppm, se nota una disminución en los valores durante la primera hora del experimento, siendo la de 1000 ppm la que mostro un comportamiento casi estable hasta el final de la prueba, mientras que las de 100 y 750 ppm presentaron un comportamiento muy parecido con algunas fluctuaciones en los valores en el potencial.

Por último, la prueba con 500 ppm de nitratos de tierras raras es la que tuvo la mayor caída en los valores del potencial de corrosión durante las primeras dos horas de inmersión, originada por la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica y posterior a esto un comportamiento casi estable hasta alcanzar una fluctuación entre las 19 y 21 horas de inmersión producida por una formación y disolución de una película protectora sobre la superficie del acero en estudio.

Como ha sucedido con los anteriores inhibidores, este también se encuentra dentro del rango establecido en la literatura consultada (± 85 mV) (Gurappa I. 2002) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018), la cual indica que puede ser clasificado como de tipo mixto con un efecto catódico.

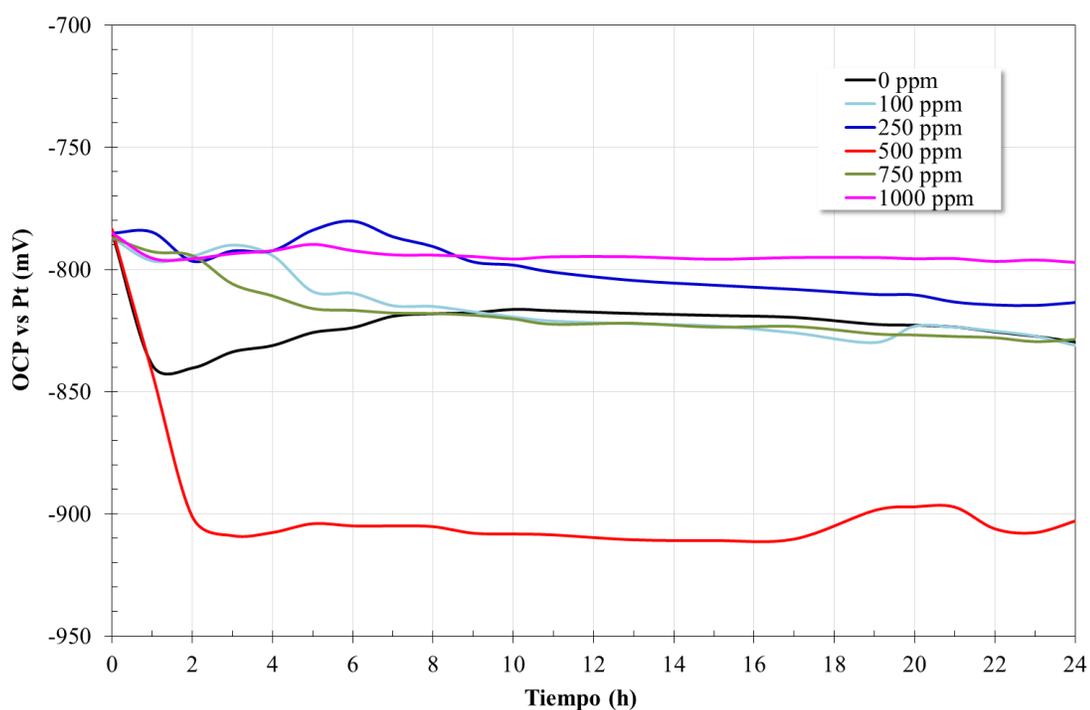


Figura 4.84 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

En la Figura 4.85 se dan a conocer los resultados obtenidos de las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición de nitrato de tierras raras a diferentes concentraciones, en este caso y al igual como ocurriera con el de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ los valores del potencial de corrosión con respecto al blanco cambian hacia la dirección catódica para todas las concentraciones del inhibidor.

También se puede ver una disminución en las densidades de corriente en la rama catódica para las concentraciones de 100, 250 y 500 ppm, esto debido a la formación de una película de óxidos e hidróxidos sobre los sitios catódicos mediante la reacción de los iones de tierras raras con los iones OH^- inhibiendo de este modo el proceso de corrosión del acero.

Para la rama anódica se aprecia un cambio hacia valores más bajos de las densidades de corriente de corrosión para todas las concentraciones de inhibidor con respecto al blanco, modificando también la reacción de disolución del material debido a la presencia de los iones de tierras raras y a la acción de los iones nitrato que forman una zona de pasivación en dicha rama.

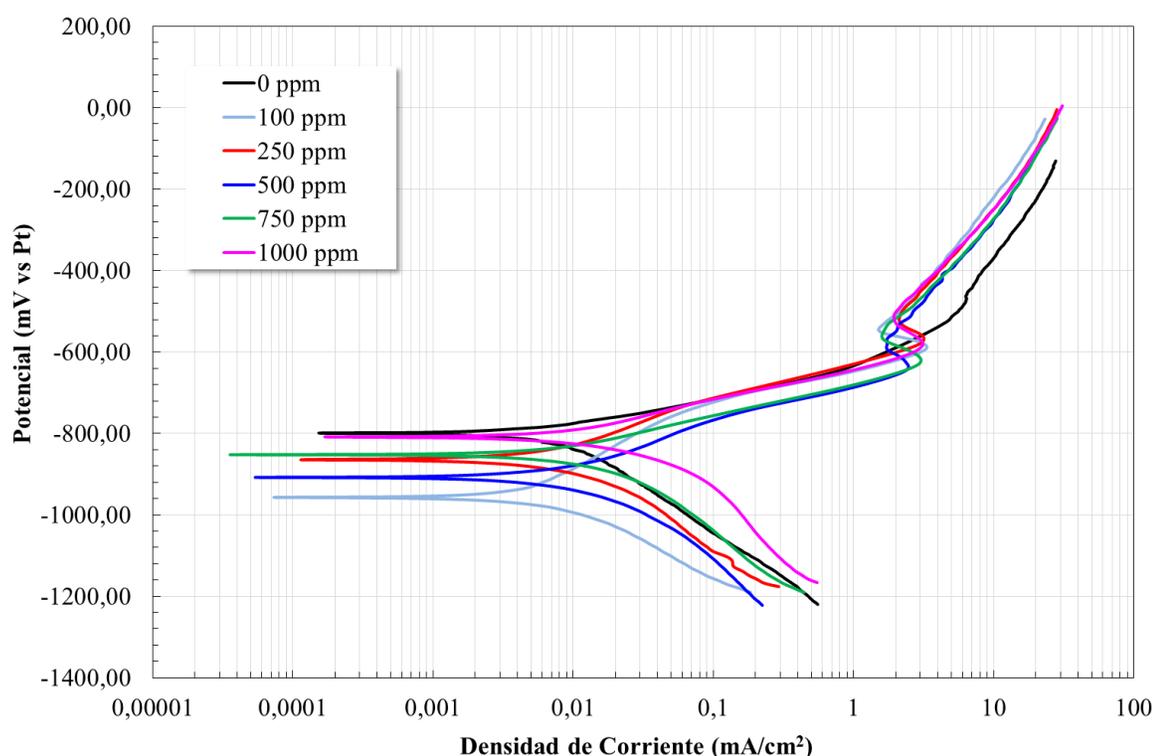


Figura 4.85 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras.

La Tabla 4.11 muestra los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámicas, notándose un aumento de los potenciales de corrosión hacia valores más negativos con la adición del inhibidor, siendo los más negativos los correspondientes a las primeras tres concentraciones (100, 250 y 500 ppm).

La densidad de corriente de corrosión más baja (0.006 mA/cm^2) se obtuvo con una concentración de 250 ppm la cual fue cercana a un orden de magnitud y la más alta a 1000 ppm (0.02 mA/cm^2) siendo este aumento a consecuencia de las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las moléculas de inhibidor que afecta su empaquetamiento sobre la superficie del acero originando sitios no protegidos propensos a ser corroídos incrementando el valor de la corriente.

Al igual que con los demás inhibidores con el aumento de los valores de las pendientes de las ramas anódicas y a la disminución del valor de las catódicas cuando se incrementa la concentración de inhibidor, se considera que este inhibidor presenta un comportamiento mixto con un efecto catódico predominante.

Tabla 4.11 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	B_a (mV/década)	B_c (mV/década)	I_{corr} (mA/cm^2)
0	-799	89	245	0.0101
100	-957	188	149	0.007
250	-864	110	105	0.006
500	-909	138	166	0.01
750	-852	97	155	0.01
1000	-809	119	152	0.02

- **Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).**

Los valores obtenidos de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras se dan en la Figura 4.86 mostrando un incremento inmediatamente después de adicionar el inhibidor hasta alcanzar un valor más estable a las 10 horas de la prueba, en todos los casos se observan algunas fluctuaciones en los valores debido a la formación y disolución de la película formada sobre el acero en estudio siendo la concentración de 250 ppm la que presentó mayores valores de resistencia a la corrosión, mientras que el resto de las concentraciones presentaron valores más bajos debido a lo expuesto anteriormente con los demás inhibidores.

En cuanto a los valores de eficiencia mostrados en la Figura 4.87, los cuales se calcularon a partir de los valores de R_p de la Figura 4.86, se logra determinar que la eficiencia se incrementa repentinamente durante las primeras dos horas de la inmersión hasta alcanzar un comportamiento más estable a las 10 horas, siendo la concentración de 250 ppm la que obtuvo una eficiencia mayor con 77% y la menor con 66% para la concentración de 750 ppm.

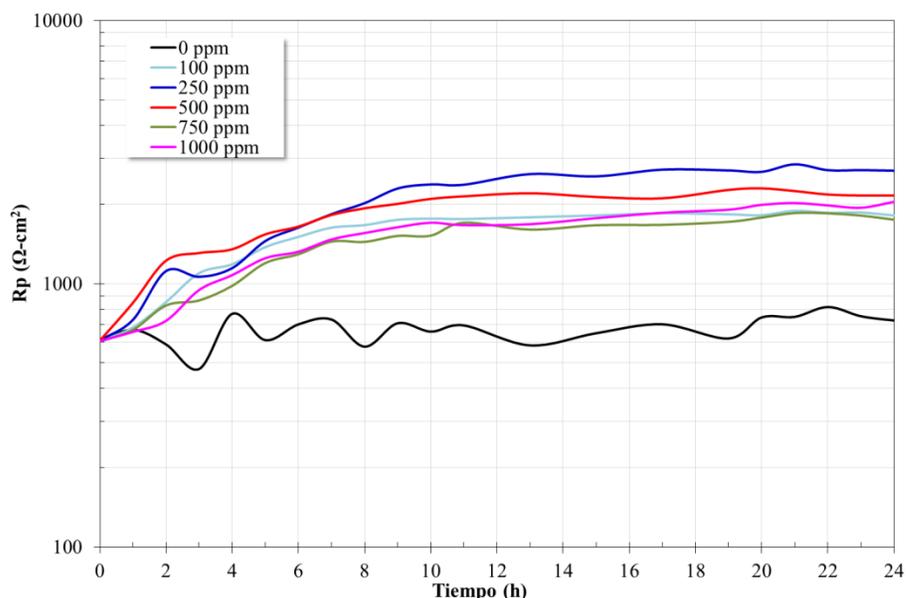


Figura 4.86 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras.

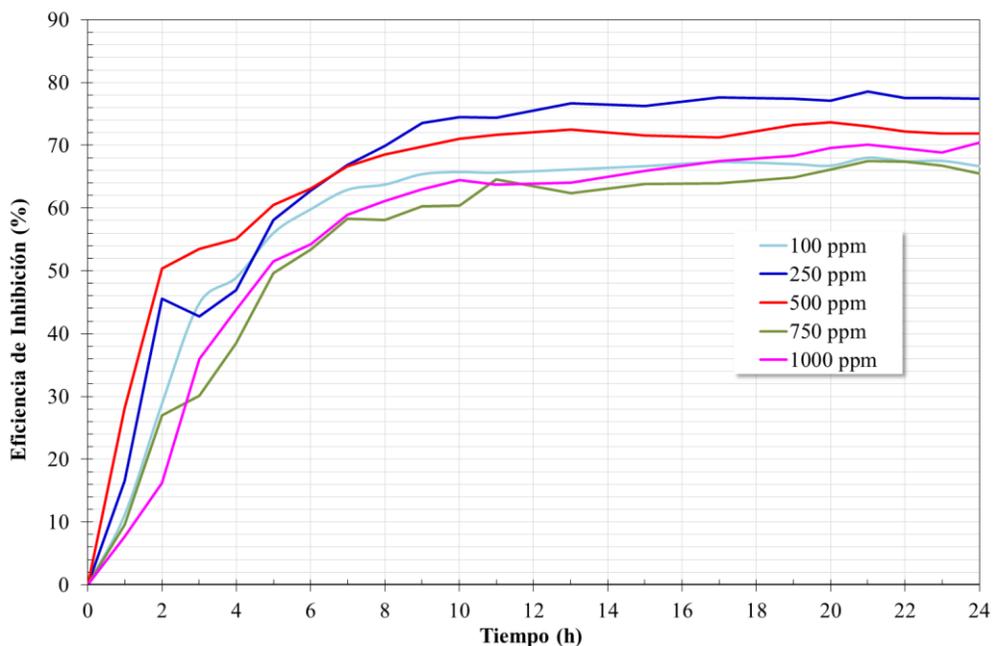


Figura 4.87 Efecto de la concentración de los nitratos de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

Se determinaron los isotermas de adsorción utilizando las medidas de R_p con el propósito de conocer el tipo de interacción entre las moléculas de nitrato de tierras raras y la superficie del acero API X65. Las concentraciones del inhibidor fueron las mencionadas anteriormente y se emplearon sus valores de R_p para el cálculo de θ .

La Figura 4.88 muestra el isoterma de adsorción de las moléculas del inhibidor a diferentes concentraciones sobre la superficie del metal, en donde se puede notar que este tipo de modelo se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir debido a que presenta una línea recta con una pendiente cercana a la unidad cuyo valor es de 0.9969. Por otro lado, según los valores experimentales se demostró que la relación entre $\frac{C}{\theta}$ vs C sigue una tendencia lineal expresada mediante la ecuación 4.11:

$$\frac{C}{\theta} = 1.471C - 1 \times 10^{-5} \quad (4.11)$$

La constante de equilibrio K_{ads} fue calculada en 100000, mientras que la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) obtuvo un valor de -41.74 kJ/mol, demostrando de este modo que la adsorción del inhibidor sobre la superficie del material se llevó a cabo mediante un proceso de quimisorción el cual se produce de manera espontánea dado su valor negativo (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017) (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

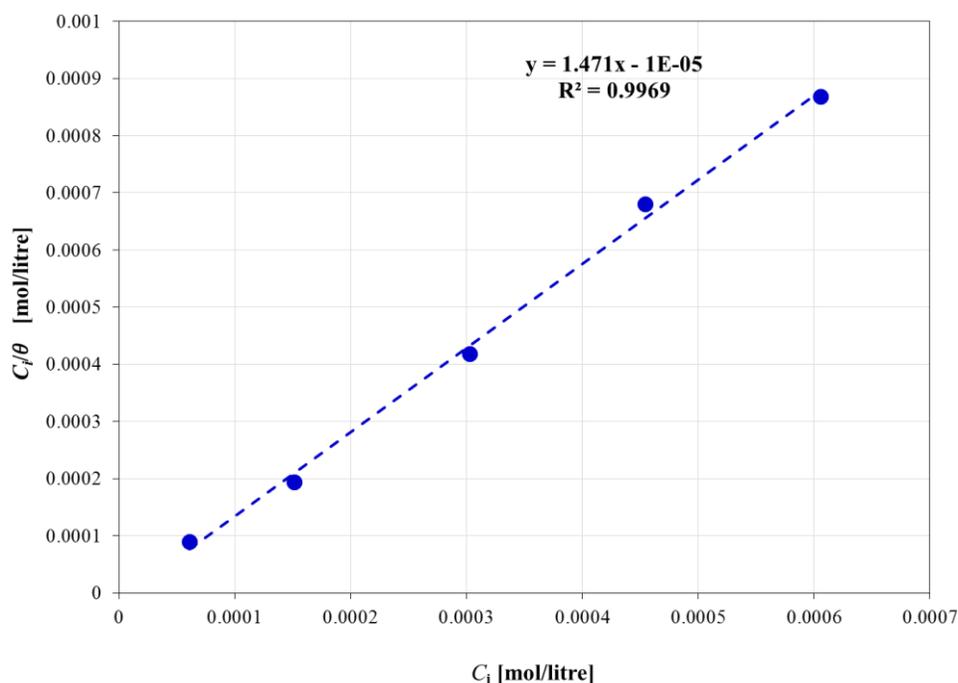


Figura 4.88 Isotherma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de nitrato de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Spectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

Los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras después de 24 horas de inmersión (Figura 4.89), muestran de acuerdo con el diagrama de Nyquist la presencia de un único semicírculo capacitivo para todas las concentraciones de inhibidor. Sin embargo, los diagramas de Bode revelan la existencia de dos constantes de tiempo, en donde solamente

una es visible en el diagrama de Nyquist debido a que como sucediera con los demás inhibidores, la primera constante de tiempo se origina desde la región de frecuencias intermedias, siendo la constante de tiempo visible la que corresponde a la región de bajas frecuencias.

En el diagrama de Bode de módulo de impedancia, se puede ver que la primera constante de tiempo está localizada en la región de frecuencias intermedias (de 10 a 200 Hz aproximadamente) y la segunda se observa a frecuencias menores de 1 Hz.

Por otro lado, también se puede visualizar un aumento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, siendo esto relacionado al incremento en la resistencia de la transferencia de carga del material. Los valores máximos del módulo de impedancia obtenidos se corresponden con los resultados de los diagramas de R_p y de eficiencia de inhibición, que indicarían que con la concentración de 250 ppm de inhibidor se logra la mayor inhibición de la corrosión del metal.

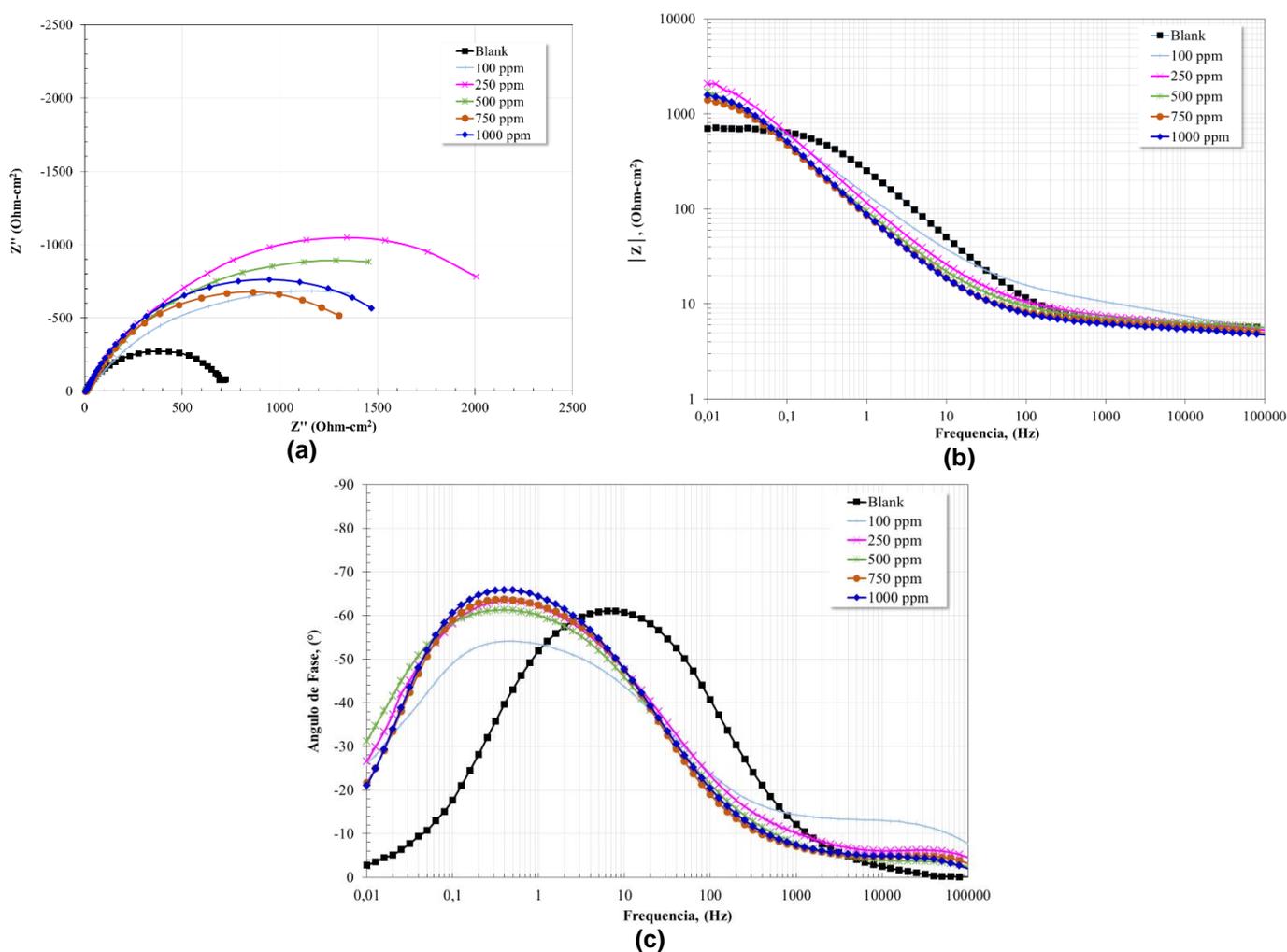


Figura 4.89 Diagramas de a) Nyquist y b) y c) de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de nitrato de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 250 ppm de Nitrato de Tierras Raras.

La evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 250 ppm de nitrato de tierras raras se muestra en la Figura 4.90. Del diagrama de Nyquist se puede ver la presencia de un solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro incrementa conforme transcurre el tiempo de inmersión que como se mencionó anteriormente estaría relacionado con un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (Ashassi-Sorkhabi *et al.* 2008) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). Pero de los resultados del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo, siendo la primera evolución observada alrededor de los 10 Hz en la región de frecuencias intermedias con un ángulo de fase máximo de 47° y en la región de bajas frecuencias (≤ 1 Hz) se localiza la segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo alrededor de 63° , con un incremento en el valor del módulo de impedancia menor a un orden de magnitud.

La ausencia del plateau en la región de bajas frecuencias indicaría que el módulo de impedancia máximo es mayor que el último valor registrado y/o a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Así mismo, de acuerdo con los resultados de los diagramas de Nyquist y Bode se puede establecer que con la presencia de nitrato de tierras raras produce un efecto de cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, debido a la formación o deposición de una película de óxido de Nd sobre la superficie del acero, mediante una serie de reacciones de hidrólisis como se muestran en la ecuación 4.3 y a la formación de óxidos/hidróxidos complejos de tierras raras (reacción 4.4).

La presencia y evolución de la primera constante de tiempo observada en el diagrama de Bode, se podría originar mediante la formación de una película protectora con características hidrofóbicas, mientras que la segunda constante de tiempo de la región de bajas frecuencias, representaría la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y a la resistencia a la transferencia de carga (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

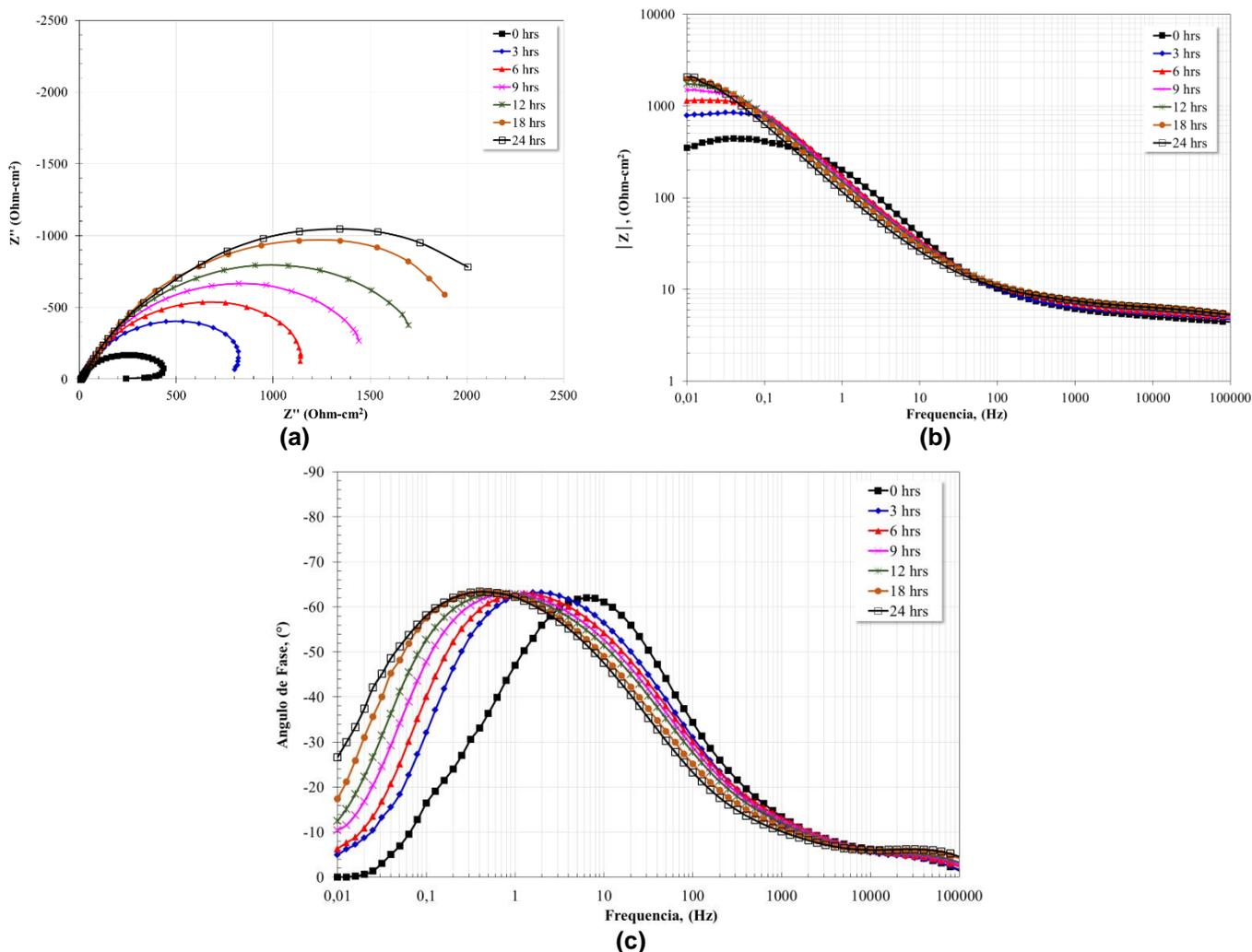


Figura 4.90 Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 250 ppm de nitrato de tierras raras.

- ***Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.***

Se muestra el aspecto morfológico de la superficie del acero API X65 corroída en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras en la Figura 4.91, en donde también se nota un cambio en la apariencia superficial con respecto a la observada en la prueba sin inhibidor (ver Figura 4.53), con una capa cubriendo la superficie del acero y con cristales con morfologías y tamaños variados entre las que destacan protuberancias o nódulos, reticulares y de forma de agujas (Arenas *et al.* 2001) (Arenas and de Damborenea 2003) (Forsyth *et al.* 2002) (Zhang *et al.* 2005) (Roselli *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018), siendo conformados por elementos de tierras raras en forma de óxidos.

Como se explicó anteriormente, esta capa que cubre la superficie de la aleación limita el intercambio de electrones con las especies oxidantes o agresivas haciendo que se disminuya su degradación, coincidiendo con los resultados de los análisis de R_p y OCP de las Figuras

4.84 y 4.86 respectivamente, a través su absorción química formando una capa delgada de oxihidróxidos de tierras raras.

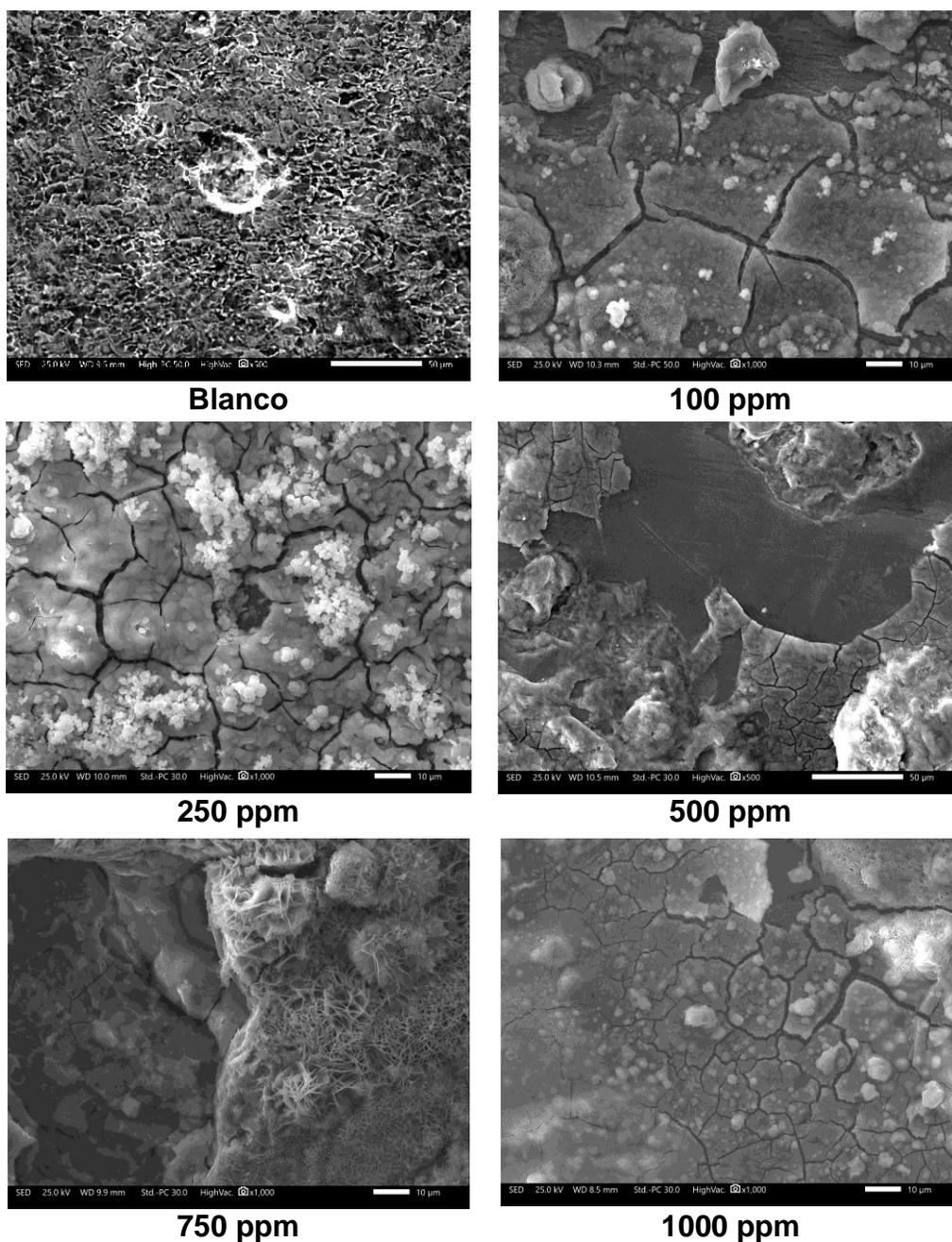


Figura 4.91 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de nitrato de tierras raras a 30°C.

En la Figura 4.92 se aprecian los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como el mapeo de sus elementos de nitrato de tierras raras a una concentración de 250 ppm, observándose que la película está constituida por los elementos Nd y Pr, con una

mayor presencia de estos elementos en los cristales formados como protuberancias que son capaces de precipitarse y sellar los microdefectos de la aleación.

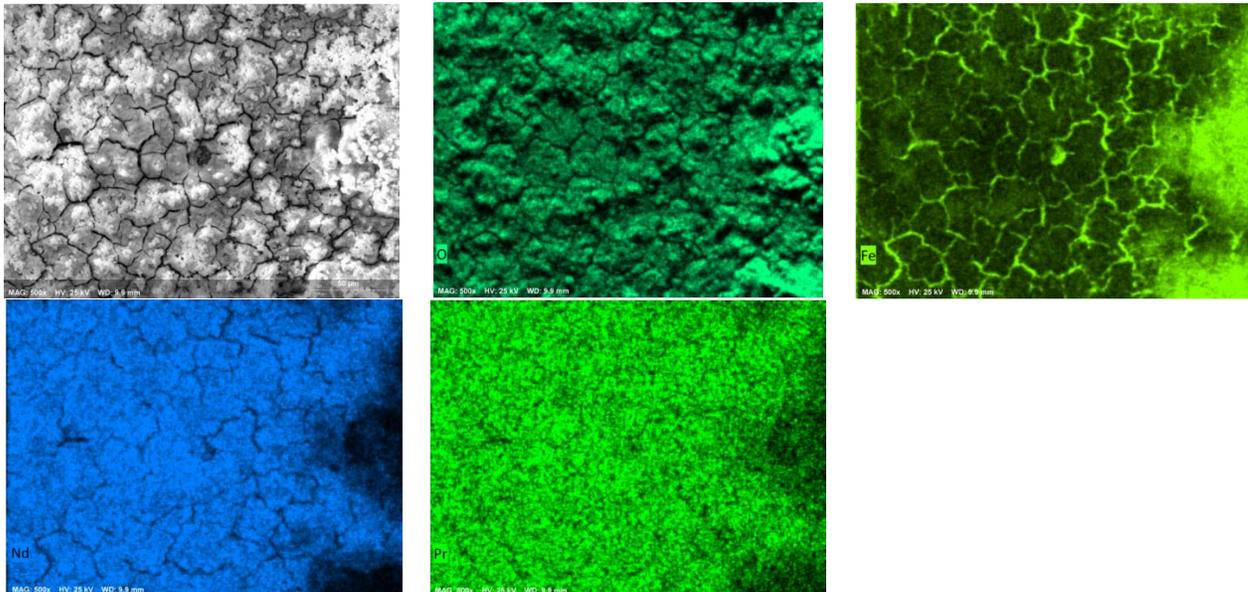


Figura 4.92 Vista a una mayor magnificación de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 250 ppm de nitrato de tierras raras y mapeo de elementos.

4.3.3.3 Sulfato de Tierras Raras.

- **Potencial de Circuito Abierto (OCP).**

La variación de los valores de OCP del acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% como una función del tiempo a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras se muestra en la Figura 4.93, en la cual se logra observar una caída repentina en los valores de OCP durante las primeras tres horas del experimento cuando el inhibidor es adicionado. Posterior a ese tiempo, es posible observar un estado cuasi estacionario en los valores a excepción de las concentraciones de 750 y 1000 ppm que tienden a incrementarse conforme transcurre el tiempo hacia el final de la prueba producto de un aumento en el espesor de la película formada sobre el acero.

Como se ha mencionado anteriormente, la caída en los valores de OCP hacia potenciales más activos puede estar asociada a la presencia de algún proceso de inhibición de la reacción catódica, en donde los inhibidores basados en tierras raras forman una película de productos de tierras raras sobre los sitios catódicos de la superficie metálica cuando se encuentran en contacto con una solución rica en cloro bloqueando de esta manera la reacción de reducción del oxígeno (Arenas and de Damborenea 2003) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

De acuerdo con los resultados de la Figura 4.93, se puede establecer que los valores de OCP registrados se encuentran dentro del parámetro de ± 85 mV, indicando de este modo

que este tipo de inhibidor de sulfatos se clasifica como de tipo mixto con un fuerte efecto predominantemente catódico.

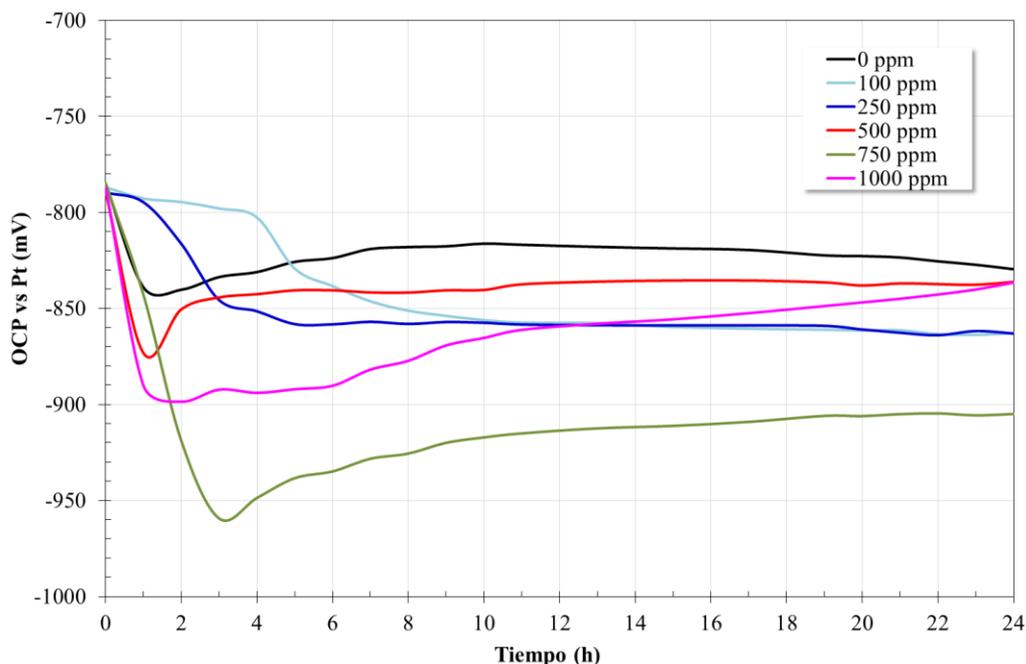


Figura 4.93 Variación en los valores de OCP para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras.

- **Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).**

En esta prueba se puede apreciar que las curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% con la adición de sulfato de tierras raras presenta un cambio hacia la dirección catódica del potencial de corrosión con respecto de la curva a 0 ppm conforme se incrementa la concentración (ver Figura 4.94). Notándose además una disminución de las densidades de corriente de la rama ocasionada por la alta concentración de iones OH^- sobre los sitios catódicos y la alta reactividad de los iones de tierras raras que forman una capa de óxidos e hidróxidos sobre estos disminuyendo la velocidad de corrosión del acero (Behrsing *et al.* 2014) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

Para el caso de la rama anódica se observa un cambio de las pendientes hacia potenciales por encima del potencial de corrosión, producto de la presencia de los iones de tierras raras que afectan también la reacción anódica del proceso de corrosión electroquímica.

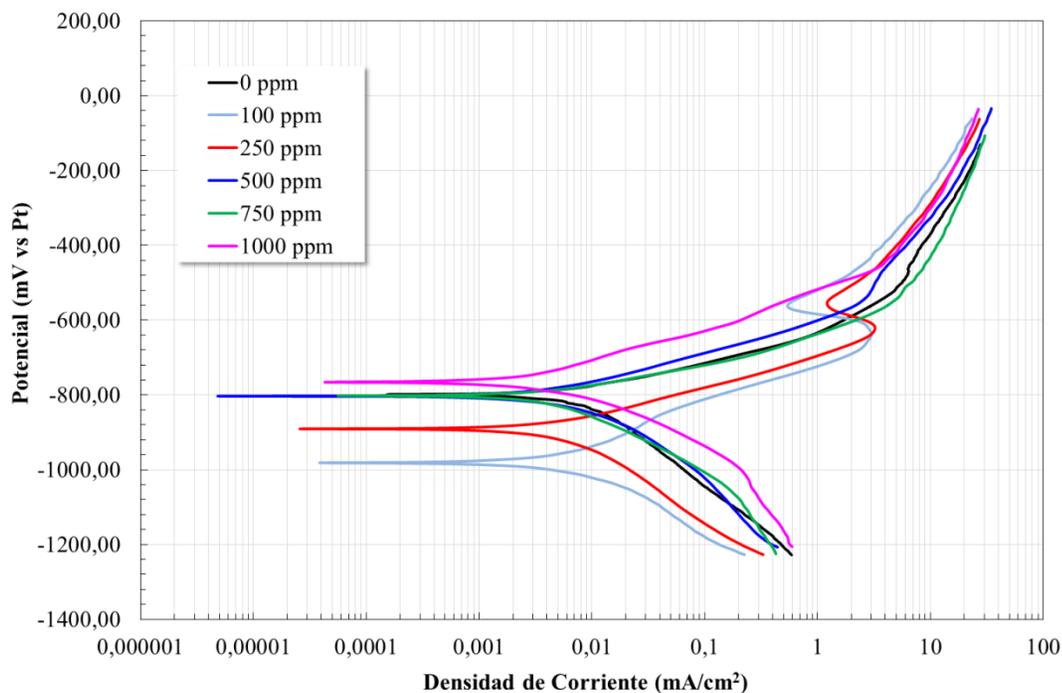


Figura 4.94 Curvas de polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras.

Los parámetros electroquímicos extraídos de las curvas de polarización potenciodinámica presentados en la Tabla 4.12 muestran un aumento del potencial de corrosión hacia valores más negativos para todas las concentraciones excepto la de 1000 ppm, siendo el más activo el obtenido a 100 ppm con 982 mV.

Como también puede verse conforme se incrementa la concentración del inhibidor se disminuye la densidad de corriente cercana a un orden de magnitud, lo cual implica que dicho desplazamiento es causado por la modificación de la reacción de reducción del oxígeno inhibiendo el proceso de corrosión del acero. Por otro lado, de acuerdo a la Figura 4.94 al modificarse también la densidad de corriente de la rama anódica se puede decir que afecta de igual manera el proceso de disolución anódica local.

En este caso tal y como sucediera con los inhibidores anteriores se aprecia un aumento en los valores de las pendientes de las ramas anódicas, así como una disminución de los pendientes en las catódicas cuando se incrementa la concentración del inhibidor, por lo que se puede sugerir que este inhibidor a base de sulfatos presenta un comportamiento de tipo mixto con un efecto catódico predominante (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

Tabla 4.12 Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para el acero X65 a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras.

Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	B_a (mV/década)	B_c (mV/década)	I_{corr} (mA/cm ²)
0	-799	89	245	0.01
100	-982	131	154	0.007
250	-891	88	201	0.007
500	-803	92	175	0.007
750	-802	78	178	0.007
1000	-766	101	124	0.005

- ***Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).***

La Figura 4.95 presenta los valores obtenidos de R_p del acero API X65 en función del tiempo a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras en donde se nota un comportamiento muy diferente al obtenido con el inhibidor de sulfato de neodimio, en este caso se aprecia un incremento menos pronunciado alcanzando un valor más estable a las 10 horas de la prueba a excepción de las concentraciones de 100 ppm y 750 ppm respectivamente, que para el caso de 100 ppm se obtuvo un valor máximo de R_p a las 6 horas de inmersión para posteriormente presentar una disminución gradual hacia el final de la prueba y para 750 ppm el aumento en los valores de R_p se inicia hasta las 17 horas aproximadamente con un incremento casi uniforme con ligeras fluctuaciones hacia el final del experimento.

Los valores de la eficiencia mostrados en la Figura 4.96 calculados de los valores de R_p , muestran que la eficiencia se incrementa súbitamente durante las primeras horas después de adicionar el inhibidor, siendo la concentración de 1000 ppm la que obtuvo el mayor porcentaje de eficiencia con 74% y la concentración de 750 ppm el menor porcentaje con 44%. Cabe señalar que la eficiencia para la concentración de 100 ppm comienza a disminuir a partir de las 6 horas y que la concentración de 750 ppm tiene un aumento más atenuado conforme pasa el tiempo de la prueba hasta las 15 horas en la cual se nota incremento más pronunciado.

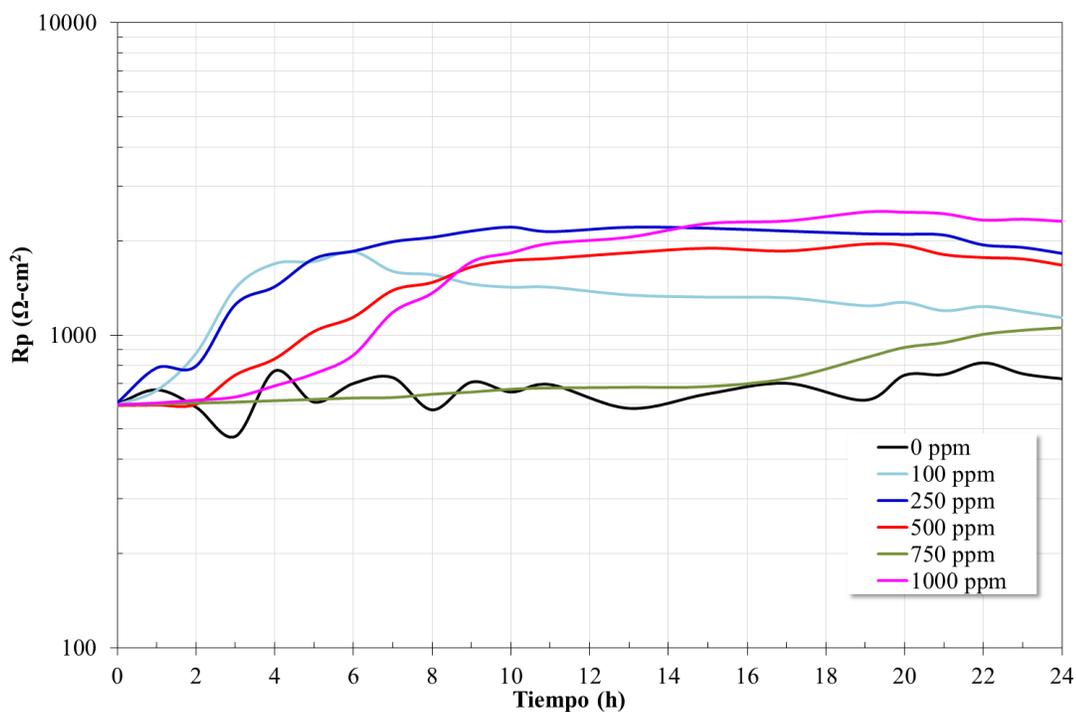


Figura 4.95 Variación en los valores de resistencia a la polarización para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras.

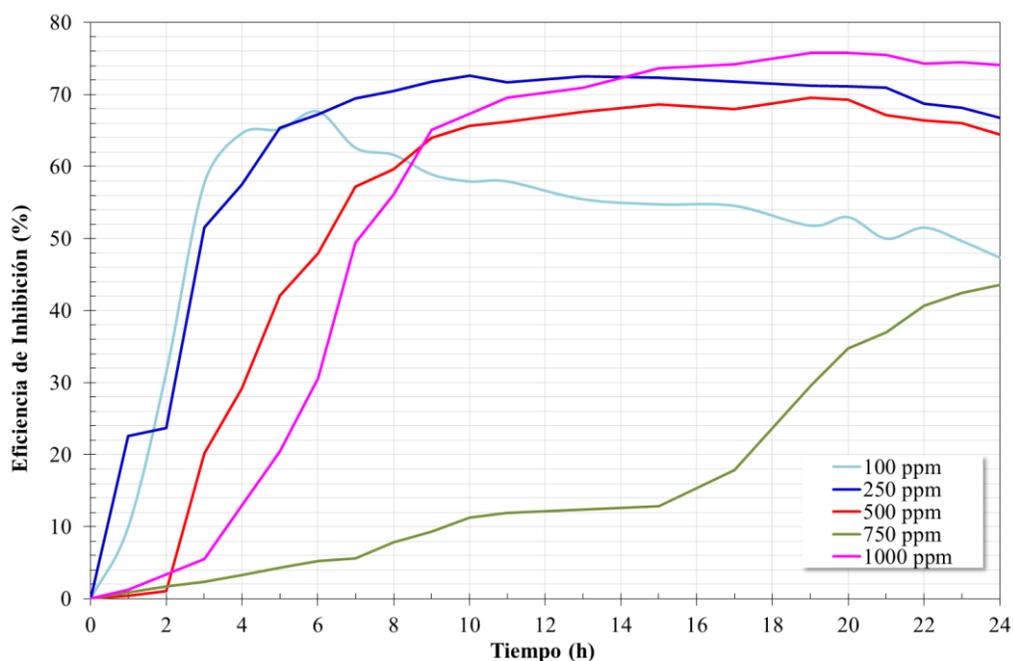


Figura 4.96 Efecto de la concentración de los sulfatos de tierras raras en la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl.

- **Isoterma de adsorción de Langmuir.**

Los isotermas de adsorción fueron determinados con el propósito de dar a conocer el tipo de interacción entre las moléculas de sulfato de tierras raras y las del material en estudio, para esto se utilizaron los valores de Rp del inhibidor a diferentes concentraciones (100, 250, 500, 750 y 1000 ppm respectivamente).

En la Figura 4.97 se observa el isoterma de adsorción de las moléculas del inhibidor a diferentes concentraciones sobre la superficie del acero, en la cual se puede apreciar que este no se ajusta lo suficiente al modelo de adsorción de Langmuir debido a que presenta un coeficiente de correlación que no es muy próximo a la unidad cuyo valor es de 0.7554, esto puede ser debido a que al momento de sintetizar el inhibidor de sulfato de tierras raras empleando para esto ácido sulfúrico en exceso, el cual debido a que presenta un punto de ebullición elevado (290 °C) (Dean John A. 1989), no se logró eliminar completamente dicho exceso durante el proceso de secado provocando las bajas eficiencias de inhibición reportadas en la Figura 4.97 si estas son comparadas con los resultados obtenidos con las de sulfato de neodimio.

Sin embargo, de acuerdo a los valores experimentales se puede ver que la relación $\frac{C}{\theta}$ vs C puede seguir una tendencia lineal expresada mediante la ecuación 4.12:

$$\frac{C}{\theta} = 1.6293C + 2 \times 10^{-5} \quad (4.12)$$

En este caso, la constante de equilibrio K_{ads} calculada la cual corresponde a la inversa de la ordenada en el origen fue de 1265822.785, mientras que la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) presentó un valor de -48.56 kJ/mol, indicando de esta manera que el inhibidor se adsorbe fuertemente sobre la superficie del material mediante un proceso de quimisorción produciéndose de manera espontánea de acuerdo a su valor negativo (Salinas-Solano G. *et al.* 2018) (Porcayo-Calderon *et al.* 2017) (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 2016).

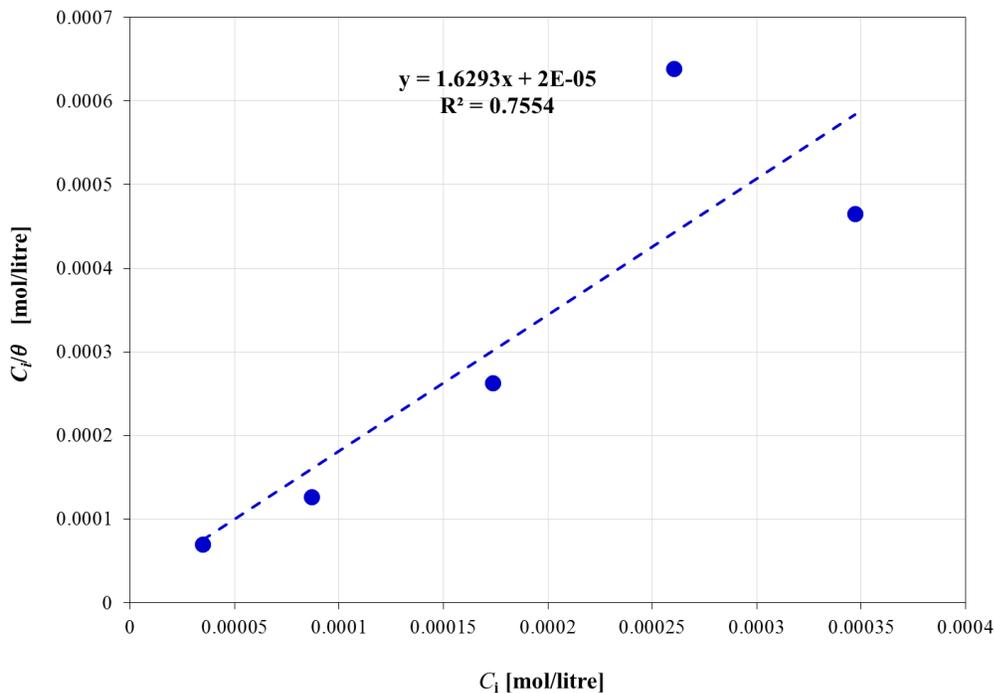


Figura 4.97 Isotherma de adsorción de Langmuir para el acero API X65 expuesto en una solución de 3.5% NaCl a varias concentraciones de inhibidor de sulfato de tierras raras a 30°C obtenidos de los valores de resistencia a la polarización.

- ***Spectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).***

La Figura 4.98 muestra los diagramas de Nyquist y Bode para el acero API X65 en una solución de NaCl al 3.5% a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras después de 24 horas de inmersión, en la cual de acuerdo con el diagrama de Nyquist se nota la presencia de un solo semicírculo capacitivo para todas las concentraciones de inhibidor, pero en los diagramas de Bode se observa la presencia de dos constantes de tiempo debido a que como se ha explicado anteriormente la primera constante de tiempo se origina desde la región de frecuencias intermedias.

Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se ver claramente que la primera constante de tiempo está localizada en la región frecuencias intermedias (de 10 a 100 Hz aproximadamente) y la tercera se observa a frecuencias menores de 1 Hz. También se logra apreciar un aumento en el módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias, siendo esto relacionado al incremento en la resistencia de la transferencia de carga del acero. Finalmente los valores máximos del módulo de impedancia obtenidos concuerdan con los resultados de los diagramas de R_p y de eficiencia de inhibición, que indican que con la concentración de 1000 ppm de inhibidor se logra la mayor inhibición de la corrosión del metal.

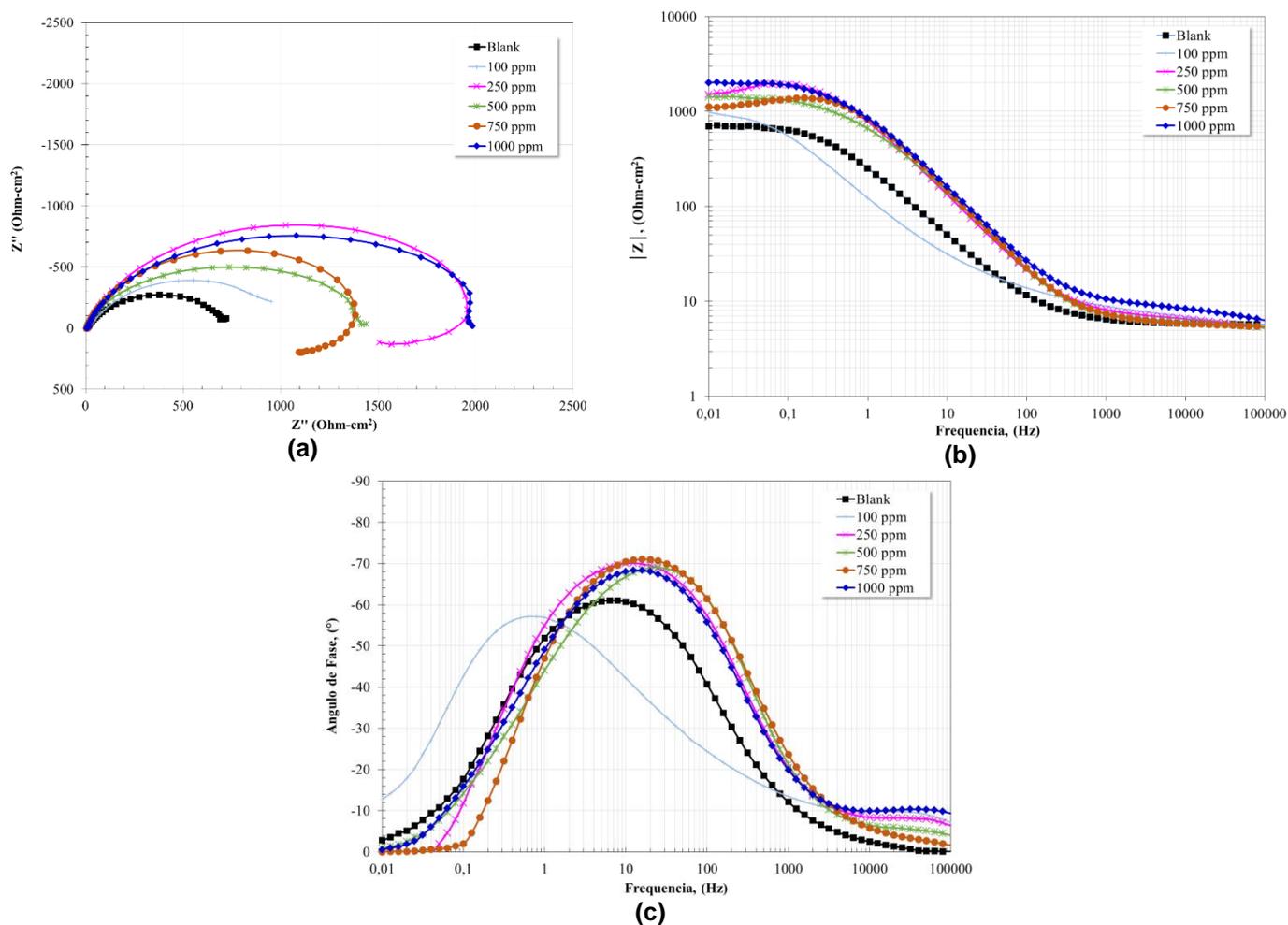


Figura 4.98 Diagramas de a) Nyquist y b) y c) de Bode para el acero API X65 con y sin la adición de sulfato de tierras raras después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl.

a) 1000 ppm de Sulfato de Tierras Raras.

La Figura 4.99 muestra la evolución del espectro de impedancia en función del tiempo para el acero API X65 con la adición de 1000 ppm de sulfato de tierras raras. De esta Figura el diagrama de Nyquist revela la presencia de solo semicírculo capacitivo cuyo diámetro incrementa conforme transcurre el tiempo de inmersión lo cual estaría relacionado con un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (Ashassi-Sorkhabi *et al.* 2008) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018). Por otro lado, de los resultados del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observan dos constantes de tiempo, siendo la primera constante observada alrededor de los 9 Hz en la región de frecuencias intermedias con un ángulo de fase máximo de 67° y en la región de bajas frecuencias (≤ 1 Hz) se localiza la segunda constante de tiempo con un ángulo de fase máximo alrededor de 60° . También se puede ver un incremento en el valor del módulo de impedancia menor a un orden de magnitud.

La ausencia a bajas frecuencias estaría indicando que el módulo de impedancia máximo es mayor que el ultimo valor registrado y/o a la presencia de algún proceso de difusión-adsorción de especies (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018).

La presencia del sulfato de tierras raras produce un efecto de cambio en el mecanismo del proceso de corrosión, debido a la formación o deposición de una película de óxido de Nd sobre la superficie del acero, mediante una serie de reacciones de hidrolisis y a la formación de óxidos/hidróxidos complejos de tierras raras.

Finalmente la presencia y evolución de la primera constante de tiempo observada en el diagrama de Bode, se podría relacionar a la formación de una película protectora con características hidrofóbicas, mientras que la segunda constante de tiempo en la región de bajas frecuencias, representaría la respuesta capacitiva de la doble capa electroquímica y a la resistencia a la transferencia de carga (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018) (Salinas-Solano G. *et al.* 2018).

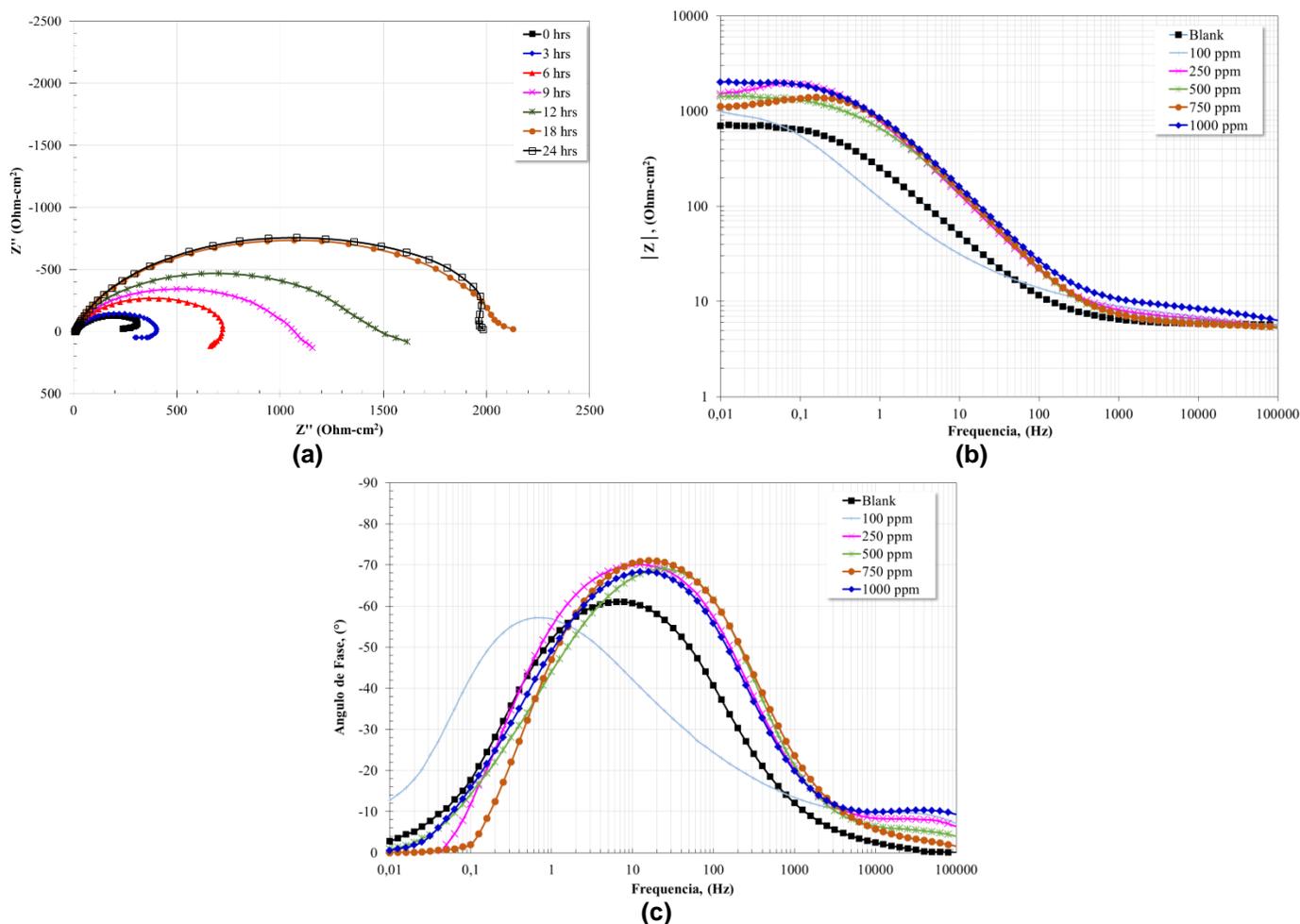


Figura 4.99 Evolución de los diagramas de **a)** Nyquist y **b)** y **c)** de Bode para el acero API X65 en una solución de 3.5% NaCl con la adición de 1000 ppm de sulfato de tierras raras.

- **Análisis Morfológico de las Superficies Corroídas.**

El aspecto morfológico de la superficie del acero API X65 corroída en una solución de 3.5% de NaCl durante 24 horas de inmersión con diferentes concentraciones de cloruro de tierras raras se puede ver en la Figura 4.100, mostrando una película cubriendo la superficie de la aleación en donde se aprecia una precipitación de cristales de diferentes tamaños y formas como protuberancias o nódulos, reticulares y de agujas (Arenas *et al.* 2001) (Arenas and de Damborenea 2003) (Forsyth *et al.* 2002) (Zhang *et al.* 2005) (Roselli *et al.* 2013) (Martínez de la Escalera D.M. *et al.* 2018), cuya composición sería por elementos de tierras raras.

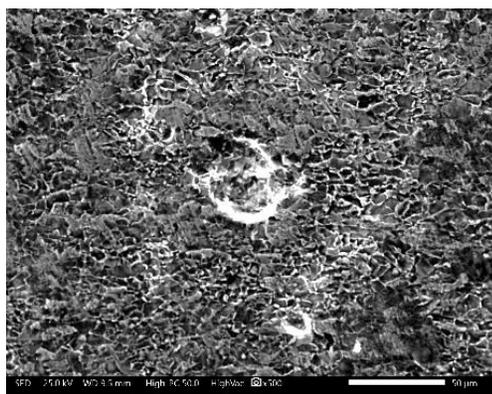
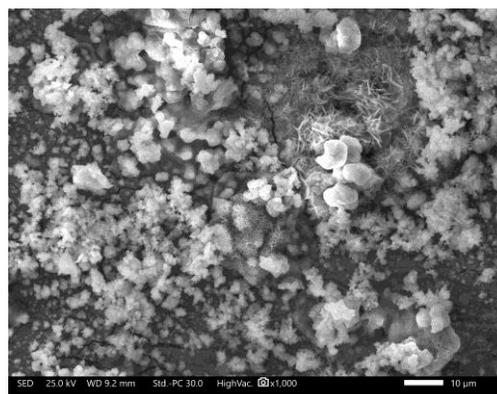
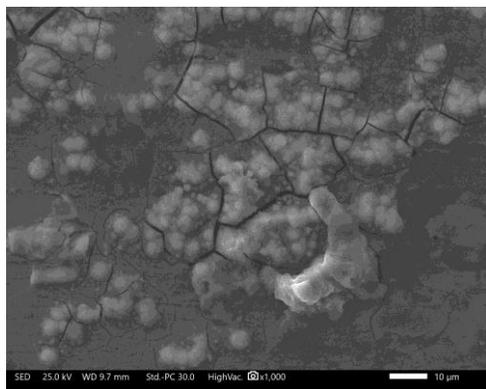
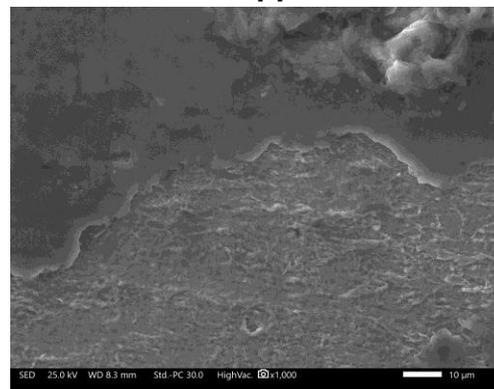
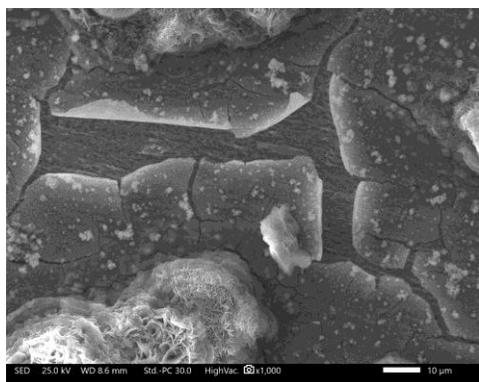
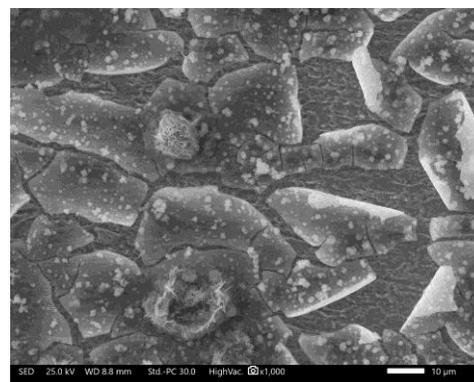
**Blanco****100 ppm****250 ppm****500 ppm****750 ppm****1000 ppm**

Figura 4.100 Aspecto morfológico del acero API X65 después de 24 horas de inmersión en una solución de 3.5% NaCl a diferentes concentraciones de sulfato de tierras raras a 30°C.

Una vista a mayor magnificación de los productos de corrosión sobre la superficie del acero API X65 así como el mapeo de sus elementos de los sulfatos de tierras raras a una concentración de 250 ppm se puede ver en la Figura 4.101, en donde dichos productos forman una capa que de acuerdo a los mapeos está constituida casi exclusivamente de los elementos de tierras raras de Nd y Pr respectivamente, presentando una mayor presencia de estos elementos en los cristales precipitados como protuberancias en forma de nódulos los cuales son capaces de sellar los poros de la aleación aumentando de esta manera la resistencia a la corrosión de la aleación.

Esta capa formada de óxidos de tierras raras y que cubre la superficie del acero permite que el intercambio de electrones con las especies agresivas se vea limitado, coincidiendo con los resultados de los análisis de Rp y OCP de las Figuras 4.93 y 4.95, en donde se observa una disminución del proceso de corrosión al absorberse químicamente el inhibidor.

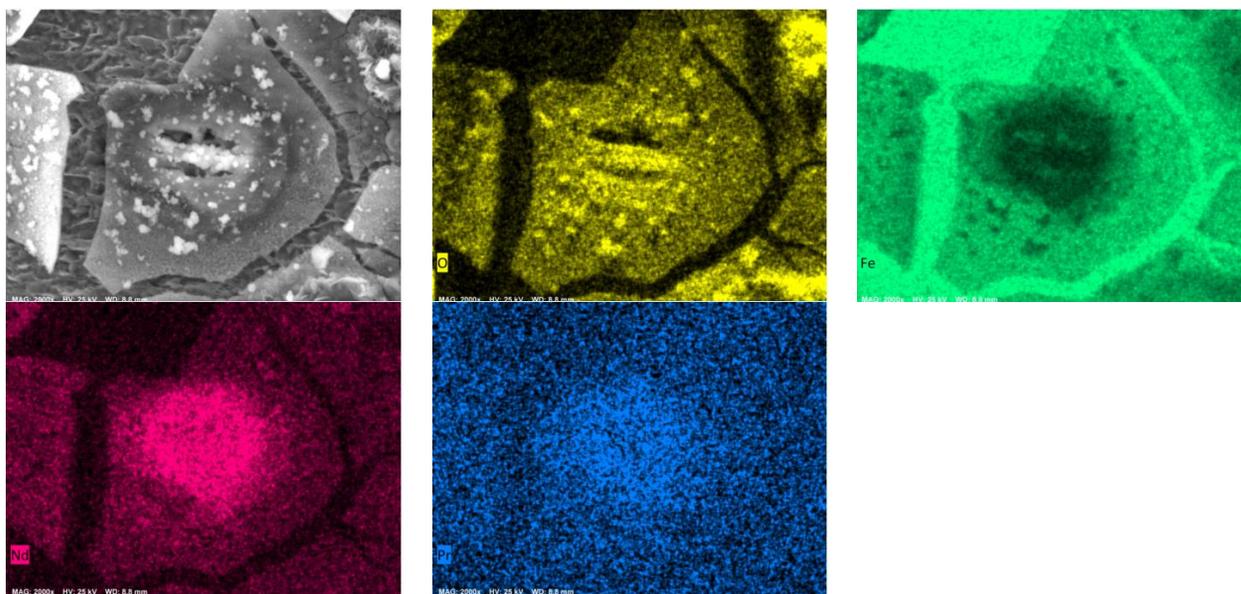


Figura 4.101 Vista de la capa de los productos de corrosión desarrollada sobre la superficie del acero con la adición de 1000 ppm de sulfato de tierras raras y mapeo de elementos.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A través de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de investigación fue posible llevar a cabo la recuperación de las tierras raras en su forma de óxidos, presentes en los magnetos permanentes de los discos duros de computadoras postconsumo mediante procesos hidrometalúrgicos. Así mismo, se llevó a cabo la síntesis de los diferentes inhibidores utilizados para su evaluación en los procesos de corrosión en el acero API X65 en una solución de 3.5% de NaCl a 30°C

Por lo que de acuerdo a estos resultados se pueden destacar las siguientes conclusiones y recomendaciones:

De los procesos de separación y recuperación de las tierras raras de los magnetos permanentes por tratamientos hidrometalúrgicos, se obtuvo un rendimiento del 96% de recuperación de estos elementos, mediante la modificación de los métodos tradicionales involucrando para esto un proceso de re-precipitación y purificación de los oxalatos de tierras raras formados para posteriormente se calcinados hasta obtener su correspondientes óxidos.

Los análisis llevados a cabo por EDS tanto a los residuos como a los subproductos del proceso de separación de las tierras raras de los magnetos permanentes, solamente se lograron encontrar trazas de estos elementos en los residuos de purificación, concluyendo que este proceso es muy eficiente para la recuperación de tierras raras en este tipo de residuos electrónicos.

En lo que respecta a la evaluación de la corrosión de los inhibidores, sintetizados tanto a partir de los óxidos provenientes de los magnetos permanentes, como de los óxidos de Nd grado reactivo, mediante las diferentes técnicas electroquímicas empleadas, se demostró que los iones de tierras raras son capaces de reducir la velocidad de corrosión del acero API X65 en ambientes ricos en cloruros.

Para el caso de los inhibidores a base de óxidos de neodimio grado reactivo, la máxima eficiencia de inhibición se alcanzó con 100 ppm de $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ con el 89%, mientras que para los sintetizados a partir de los óxidos de tierras raras de magnetos permanentes, la máxima protección fue con 500 ppm de cloruro de tierras raras con el 89% de eficiencia.

Cabe resaltar que, en lo que respecta a las pruebas de NdCl_3 y cloruro de tierras raras, sus valores de eficiencia de inhibición resultaron ser muy similares y cercanas al 90%, por lo que se puede decir que a pesar de que se haya incrementado la concentración de iones Cl^- , la eficiencia de protección del acero solo se vio afectada muy ligeramente. Además de que las trazas de otros elementos presentes como Pr y Dy en los cloruros de tierras raras no fueron significativas en los resultados obtenidos.

De acuerdo con los resultados de las curvas de polarización y OCP se puede concluir que todos los inhibidores utilizados en este trabajo de tesis actuaron como de tipo mixto con un

fuerte efecto predominantemente catódico. Mientras que en los análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica y morfológicos por SEM se observó la presencia de una capa protectora compuesta de óxidos/hidróxidos de tierras raras, cuya presencia fue capaz de reducir el intercambio de electrones con las especies agresivas del medio.

Por último, la presencia de microdefectos de la capa formada sobre la superficie del material provocó la formación de morfologías tales como nódulos, protuberancias y agujas, esto provocado por la formación de sitios activos.

Entre las recomendaciones que se podrían proponer a partir de la experiencia adquirida y de los análisis de los resultados, para el caso del proceso de recuperación de tierras raras, se recomienda emplear el uso de agentes oxidantes en el proceso de lixiviación como el peróxido de hidrógeno combinado con HCl con el propósito de llevar a cabo la recuperación en menores tiempos. Por otro lado, se podría considerar la aplicación de ácidos orgánicos como agentes lixiviantes, con el fin de reducir el impacto ambiental de los procesos de lixiviación y purificación.

En cuanto a las pruebas de los inhibidores, se recomienda llevar a cabo las evaluaciones en otro tipo de materiales o aleaciones, a diferentes temperaturas y medios como CO₂, así como en celdas electroquímicas en condiciones de flujo.

REFERENCIAS

- Aballe A., Bethencourt M., Botana F.J., Marcos M., Perez J. y Rodríguez M.A. (1997). *Inhibidores de Escaso Impacto Medioambiental. Sistemas Basados en Tierras Raras*. Rev. Metal. Madrid. Vol. 33. No. 6. pp. 363-369.
- Aballe A., Bethencourt M., Botana F.J. and Marcos M. (2001). *CeCl₃ and LaCl₃ Binary Solutions as Environmental-Friendly Corrosion Inhibitors of AA5083 Al-Mg Alloy in NaCl Solutions*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 323-324. pp. 855-858. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01160-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01160-4).
- Aldykewicz A.J. Jr., Isaacs H.S. and Davenport A.J. (1995). *The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminium-Copper Alloys*. Journal of Electrochemical Society. Vol. 142. No. 10. pp. 3342-3350. DOI: 10.1149/1.2049985.
- Aldykewicz A.J. Jr., Davenport A.J. and Isaacs H.S. (1996). *Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods*. Journal of Electrochemical Society. Vol. 143. No. 1. pp. 147-154. DOI: 10.1149/1.1836400.
- Ali S.A., Al-Muallem H.A., Saeed M.T. and Rahman S.U. (2008). *Hydrophobic-Tailed Bicycloisoxazolidines: A Comparative Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric and Sulfuric Acid Media*. Corrosion Science. Vol. 50. pp. 664-675. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.10.010.
- Al-Otaibi M.S., Al-Mayouf A.M., Khan M., Mousa A.A., Al-Mazroa S.A. and Alkhatlan H.Z. (2012). *Corrosion Inhibitory Action of Some Plant Extracts on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media*. Arabian Journal of Chemistry. Vol. 7. No. 3. pp. 340-346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.015>.
- Amadeh A., Allahkaram S.R., Hosseini S.R., Moradi H. and Abdolhosseini A. (2008). *The Use of Rare Earth Cations as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aerated NaCl Solution*. Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 55. No. 3. pp. 135-143. DOI: <http://dx.doi.org/10.1108/00035590810870446>.
- Amin M.A., Ahmed M.A., Arida H.A., Kandemirli F., Saracoglu M., Arslan T. and Basaran M.A. (2011). *Monitoring Corrosion and Corrosion Control of Iron in HCl by Non-Ionic Surfactants of the TRITON-X Series – Part III. Immersion Time Effects and Theoretical Studies*. Corrosion Science. Vol. 53. pp. 1895-1909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.007>.
- Aramaki Kunitsugu (2001). *Treatment of Zinc Surface with Cerium (III) Nitrate to Prevent Zinc Corrosion in Aerated 0.5 M NaCl*. Corrosion Science. Vol. 43. pp. 2201-2215.

- Arenas M.A., Bethencourt M., Botana F.J., de Damborenea J. and Marcos M. (2001). *Inhibition of 5083 Aluminium Alloy and Galvanised Steel by Lanthanide Salts*. Corrosion Science. Vol. 43. pp. 157-170. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00051-2).
- Arenas M.A., Conde A. and de Damborenea J.J. (2002). *Cerium: A Suitable Green Corrosion Inhibitor for Tinsplate*. Corrosion Science. Vol. 44. pp. 511-520. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00053-1).
- Arenas M.A. and de Damborenea J.J. (2003). *Growth Mechanisms of Cerium Layers on Galvanised Steel*. Electrochimica Acta. Vol. 48. pp. 3693-3698. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00507-3.
- Arnott D.R., Ryan N.E., Hinton B.R.W., Sexton B.A. and Hughes A.E. (1985). *Auger and XPS Studies of Cerium Corrosion Inhibition on 7075 Aluminium Alloy*. Applications of Surface Science. Vol. 22/23. pp.236-251. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90056-X).
- Arnott D.R., Hinton B.R.W. and Ryan N.E. (1989). *Cationic-Film-Forming Inhibitors for the Protection of the AA 7075 Aluminium Alloy Against Corrosion in Aqueous Chloride Solution*. Corrosion Science. Vol. 45. No. 1. pp.12-18.
- Ashassi-Sorkhabi H., Seifzadeh D. and Hosseini M.G. (2008). *EN, EIS and Polarization Studies to Evaluate the Inhibition Effect of 3H-Phenothiazin-3-One, 7-Dimethylamin on Mild Steel Corrosion in 1M HCl Solution*. Corrosion Science. Vol. 50. No. 12. pp. 3363-3370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.022>.
- Askeland Donald R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 3ª. Edición. Internacional Thomson Editores.
- ASTM E112 (2010). *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International. DOI: 10.1520/E0112-10.
- Ávila J. y Genescá J. (1995). *Más Allá de la Herrumbre*. Fondo de Cultura Económica. Segunda Reimpresión.
- Behrsing T., Deacon G.B. and Junk P.C. (2014). *The Chemistry of Rare Earth Metals, Compounds, and Corrosion Inhibitors. Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. Chapter 1. Edited by Maria Forsyth and Bruce Hinton. Elsevier. Woodhead Publishing. DOI: 10.1533/9780857093585.1.
- Bernal S., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., Perez-Omil J.A. and Vidal H. (1995). *Lanthanide Salts as Alternative Corrosion Inhibitors*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 225. pp. 638-641.
- Bethencourt, M., Botana F.J., Cauqui M.A., Marcos M. Rodríguez M.A. and Rodríguez-Izquierdo J.M. (1997). *Protection Against Corrosion in Marine Environments of AA5083 Al-Mg Alloy by Lanthanide Chlorides*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 250. p.p. 455-460. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02826-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02826-5).

- Bethencourt, M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M. and Rodriguez-Chacon M.A. (1998). *Lanthanide Compounds as Environmentally-friendly Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloys: A Review*. Corrosion Science. Vol. 40. No. 11. p.p. 1803-1819.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang. Y., Walton A., y Buchert M (2013). *Recycling of Rare Earths: A Critical Review*. Journal of Cleaner Production. Vol. 51. pp. 1-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- Birbilis N., Buchheit R.G., Ho. D. L. and Forsyth M. (2005). *Inhibition of AA2024-T3 on a Phase-by-Phase Basis Using an Environmental Benign Inhibitor, Cerium Dibutyl Phosphate*. Electrochemical and Solid-State Letters. Vol. 8. No. 11. pp. C180-C183. DOI: 10.1149/1.2073672.
- Buitrago C., Rodríguez J., Sánchez M., Suárez L. y López A. (2011). *Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia: Lineamientos Técnicos para el Manejo de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos*. Bogotá, Colombia. Centro Nacional de Producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales. pp. 9-10.
- Cancelo L. P. y Alonso G. J. M. (2007). *La Tercera Revolución: Comunicación, Tecnología y su Nomenclatura en Inglés*. Ed. Netbiblo, S.L.
- Cassia R. A., Moraes F. P. J., Andrade de Gouveia V. R. (2006). *El Crecimiento de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos Fuera de Uso: El impacto Ambiental que Representan*. Rev. AIDIS Ing. Cien. Amb. Vol. 1 No. 1.
- Chi R. and Xu Z. (1999). *A Solution Chemistry Approach to the Study of Rare Earth Element Precipitation by Oxalic Acid*. Metallurgical and Materials Transactions B. Vol. 30B. pp. 189-195.
- Coey J.M.D. (1997). *Permanent Magnetism*. Solid State Communications. Vol. 102. No. 2-3. pp. 101-105.
- Cohen S.M. (1995). *Review: Replacement for Chromium Pretreatments on Aluminum*. Corrosion Engineering. Vol. 51. No. 1. pp. 71-78. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3293580>.
- Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W. y Pinkerton F.E. (1984). *Pr-Fe and Nd-Fe-Based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets (Invited)*. J. Appl. Phys. 55 (6). 2078-2082.
- Dean John A. (1989). LANGE Manual de Química. Tomo II. Décimo tercera edición. McGrawHill. p. 4-122.
- Davies J. R. (editor). 2001. *Metals Handbook: Desk Edition*. By ASM International Handbook Committee. Second Edition. USA.

- Davó B. and de Damborenea J.J. (2004). *Use of Rare Earth Salts as Electrochemical Corrosion Inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) Alloy in 3.56% NaCl*. *Electrochimica Acta*. Vol. 49. pp. 4957-4965. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.06.008.
- De Campos Marcos F., Rodrigues D., Vitoretto F. P., Tavares L.V., de Souza K.S.T., de Castro J.A. (2014). *Microstructural Characterization of a High Copper (Nd_{0.75}Pr_{0.25})₂Fe₁₄B Magnet*. *Materials Science Forum*. Vol. 802. pp. 518-523. Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.802.518.
- Directiva EU. 2002. *The European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)*. E. Union. Editor. 2002/96/EC.
- Dong L., Yuanhua L., Yigang D. and Dezhi Z. (2011). *Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by Rice Bran Extracts*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. Vol. 58. No. 4. pp. 205-210. DOI: <https://doi.org/10.1108/00035591111148920>.
- El-Danaf E., Baig M., Almajid A., Alshalfan W., Al-Mojil M. and Al-Shahrani S. (2013). *Mechanical, Microstructure and Texture Characterization of API X65 Steel*. *Materials and Design*. Vol. 47. pp. 529-538. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.031>.
- Fidler J. and Schrefl T. (1996). *Overview of Nd-Fe-B Magnets and Coercivity (invited)*. *J. Appl. Phys.* 79 (8). pp. 5029-5034.
- Flemming H.C., Sriyutha Murthy P., Venkatesan R., Cooksey K.E. (Springer, 2009). *Marine and Industrial Biofouling*. Springer Series on Biofilms. Vol. 4. DOI: 10.1007/978-3-540-69796-1.
- Forsyth M., Wilson K., Behrsing T., Forsyth C., Deacon G.B. and Phanasgoankar A. (2002). *Effectiveness of Rare-Earth Metal Compounds as Corrosion Inhibitors for Steel*. *Corrosion*. Vol. 58. No. 11. pp. 953-960. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3280785>.
- Fraden Jacob (2010). *Handbook of Modern Sensors. Physics, Designs and Applications*. Fourth Edition. Ed.Springer.
- Fu X., Han X., Du Z., Feng H. y Li Y. (2013). *Microestructural Investigation of Nd-rich Phase in Sintered Nd-Fe-B Magnets Through Electron Microscopy*. *J. Rare Earths*. 31. pp. 765-771. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60355-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60355-X).
- Givord D., LiH.S. y Moreau J.M. (1984). *Magnetic Properties and Cristal Structure of Nd₂Fe₁₄B*. *Solid State Communications*. Vol. 50. No. 6. pp. 497-499.
- Godínez L.A., Meas Y., Ortega-Borges R. y Corona A. (2003). *Los Inhibidores de Corrosión*. *Revista de Metalurgia de Madrid*. Vol. 39. pp. 140-158. DOI: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2003.v39.i2.325>.
- Gómez Chacón Virginia Lidia. (2016). *Eficiencia de un Inhibidor Verde Extraído de Cáscara de Manzana Mediante el Sistema Soxhlet en la Corrosión del Acero 1018 en Medio*

Ácido. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (cimav) Departamento de Estudios de Posgrado.

González Fernández J.A. (1989). *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Gonzalez-Rodriguez J.G., Porcayo-Calderon J., Vazquez-Velez E., Martinez de la Escalera L.M., Canto J. and Martinez L. (2016). *Use of a Palm Oil-Based Imidazoline as Corrosion Inhibitor for Copper in 3.5% NaCl Solution*. International Journal of Electrochemical Science. Vol. 11. pp. 8132-8144. DOI: 10.20964/2016.10.46.

Guo Y., Li Ch., Liu Y., Yu L., Ma Z., Liu Ch. and Li H. (2015). *Effect of Microstructure Variation on the Corrosion Behavior of High-Strength Low-Alloy Steel in 3.5 wt% NaCl Solution*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. Vol. 22. No. 6. pp. 604-612. DOI: 10.1007/s12613-015-1113-z.

Gurappa I. (2002). *Characterization of Different Materials for Corrosion Resistance Under Simulated Body Fluid Conditions*. Materials Characterization. Vol. 49. pp. 73-79.

Hadjipanayis G.C., Hazelton R.C. y Lawless K.R. (1983). *New Iron-Rare-Earth Based Permanent Magnet Materials*. Appl. Phys. Lett. 43(8). pp. 787-799.

Haley Thomas J. (1965). *Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements*. Journal of Pharmaceutical Sciences. Vol. 54. No. 5. pp. 663-670. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600540502>.

Han J., Yang Y., Brown B. and Nestic S. 2007. *Electrochemical Investigation of Localized CO₂ Corrosion on Mild Steel*. NACE International. Corrosion, Conference & Expo. Paper No. 07323.

Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., and Yelon W.B. (1984). *Relationships between Crystal Structure and Magnetic Properties in Nd₂Fe₁₄B*. Physical Review B. Vol. 29. No. 7. Pp. 4176-4178.

Herbst J.F. y Croat J.J. (1991). *Neodymium-Iron-Boron Permanent Magnets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 100. pp. 57-78.

Heydari M. and Javidi M. (2012). *Corrosion Inhibition and Adsorption of an Amido-Imidazoline Derivative on API 5L X52 Steel in CO₂-Saturated Solution and Synergistic Effect*. Corrosion Science. Vol. 61. pp. 148-155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.034>.

Hinton B.R.W., Arnott D.R. and Ryan N.E. (1986). *Cerium Conversion Coatings for the Corrosion Protection of Aluminium*. Materials Forum. Vol. 9. No. 3. pp. 162-173.

Hinton B.R.W. and Wilson L. (1989). *The Corrosion Inhibition of Zinc with Cerous Chloride*. Corrosion Science. Vol. 29. No. 8. pp. 967-985.

- Hinton B.R.W. (1992). *Corrosion Inhibition with Rare Earth Metal Salts*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 180. pp. 15-25. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90359-H](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90359-H).
- Hinton B.R.W. (1995). *Corrosion Prevention and Control*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 21. Chapter 140. Edited by K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring. Elsevier Science B.V.
- Hirano S. and Suzuki K.T. (1996). *Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds*. Environmental Health Perspectives. Vol. 104. Supplement 1. Pp. 85-95. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.96104s185>.
- Hirota K., Nakamura H., Minowa T. y Honshima M. (2006). *Coercivity Enhancement by Grain Boundary Diffusion Process to Nd-Fe-B Sintered Magnets*. IEEE Transactions of Magnetics. Vol. 42. No. 10. Pp. 2909-2911. doi: <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2006.879906>.
- Ho D., Brack N., Scully J., Markley T., Forsyth M. and Hinton B. (2006) *Cerium Dibutylphosphate as a Corrosion Inhibitor for AA2024-T3 Aluminum Alloys*. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 153. No. 9. pp. B392-B401. DOI: 10.1149/1.2217260.
- Humphries Marc (2013). *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. Congressional Research Service. 7-5700. www.crs.gov R41347.
- Ibarra Burgos Raquel (2017). *Recuperación de Óxido de Neodimio a partir de los Magnetos de Discos Duros de Computadoras Postconsumo*. Tesis de Licenciatura. Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria. Quito, Ecuador.
- Isaacs H.S., Davenport A.J. and Shipley A. (1991). *The Electrochemical Response of Steel to the Presence of Dissolved Cerium*. Journal of Electrochemical Society. Vol. 138. No. 2. pp. 390-393.
- Itakura T., Sasai R. y Itoh H. (2006). *Resource Recovery from Nd-Fe-B Sintered Magnet by Hydrothermal Treatment*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 408-412. pp. 1382-1385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.088>.
- Jha K.M., Kumkari A., Panda R., Kumar R.J., Yoo K. and Lee Y.J. (2016). *Review on Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals*. Hydrometallurgy. Vol. 165. pp. 2-26. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.
- Jiménez J.M., Vélez G.Y., Zamora L.E., y Pérez G.A. (2012). *Structural and Magnetic Properties Study of Nd₁₆Fe_{76-x}Ni_xB₈ Alloys with Low Ni Contents*. Revista de Física. Universidad del Valle, Cali, Colombia. No. 44. pp. 11-21.
- Jones Denny A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion*. Second Edition. Prentice Hall.

- Kermani M.B. and Harrop D. (1996). *The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry*. SPE Production & Facilities. pp. 186-190. DOI: 10.211829784-PA.
- Khaled K.F., Abdelshafi N.S., El-Maghraby A. and Al-Mobarak N. (2011). *Molecular Level Investigation of the Interaction of Cerium Dioxide Layer on Steel Substrate Used in Refrigerating Systems*. J. Mater. Environ. Sci. 2 (2). pp. 166-173.
- Khaled K.F. (2013). *Electrochemical Evaluation of Environmentally Friendly Cerium Salt as Corrosion Inhibitor for Steel in 3.5% NaCl*. International Journal of Electrochemical Science. Vol. 8. pp. 3974-3987.
- Kitsara Irene (2014) *Los Desechos Electrónicos y la Innovación: Aprovechar su Valor Oculto*. Revista OMPI. No. 3. 2-8.
- Lee CH., Chen Y., Liao Ch., Popuri R.S., Tsai S. and Hung Ch. (2013). *Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet*. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 44A. pp. 5825-5833. DOI: 10.1007/s11661-013-1924-3.
- Lewis L. H. and Jimenez-Villacorta F. (2012). *Perspectives of Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation*. Metallurgical and Materials Transactions A. DOI: 10.1007/s11661-012-1278-2.
- López Aguilar Claudia. (2017). “*Desarrollo de una Microcelda Electroquímica de Flujo para el Estudio de Inhibidores de Corrosión*”. Tesis Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de Química Física Aplicada.
- Lu Y.C. and Ives M.B. (1993). *The Improvement of the Localized Corrosion Resistance of Stainless Steel by Cerium*. Corrosion Science. Vol. 34. No. 11. pp. 1773-1785. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90015-9).
- Lundy R., Byrne C., Bogan J., Nolan K., Collins M.N., Dalton E. and Enright R. (2017). *Exploring the Role of Adsorption and Surface State on the Hydrophobicity of Rare Earth Oxides*. ACS Applied Materials & Interfaces. DOI: 10.1021/acsami.7b01515.
- Markley T.A., Forsyth M. and Hughes E.A. (2007). *Corrosion Protection of AA2024-T3 Using Rare Earth Diphenyl Phosphates*. Electrochimica Acta. Vol. 52. pp. 4024-4031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.028>.
- Martinez de la Escalera D.M., Ramos-Hernandez J.J., Porcayo-Palafox E., Porcayo-Calderon J., Gonzalez-Rodriguez J.G. and Martinez-Gomez L. (2018). *Effect of Nd³⁺ Ion Concentration on the Corrosion Resistance of API X70 Steel in Chloride-Rich Environments*. Advances in Materials Science and Engineering. Vol. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/9328317>.
- Mishra A.K. and Balasubramaniam R. (2007). *Corrosion Inhibition of Aluminium by Rare Earth Chlorides*. Materials Chemistry and Physics. Vol. 103. pp. 385-393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.026>.

- Mohammedi D., Ismail F., Rehamnia R., Bensalem R. and Savadogo O. (2015). *Corrosion Behaviour of Steel in the Presence of Rare Earth Salts: Synergistic Effect*. Corrosion Engineering, Science and Technology. Vol. 50. No. 8. pp. 633-638. DOI: 10.1179/1743278215Y.0000000030.
- München D.D. and Veit H.M. (2017). *Neodymium as the Main Feature of Permanent Magnets from Hard Disk Drives (HDDs)*. Waste Management. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.032>.
- Natividad C., García R., López L. H., Contreras A. and Salazar M. (2015). *Improvement of Mechanical Properties of API X-65 Steel by Non-Conventional Heat Treatment*. Springer International Publishing Switzerland. R. Pérez Campos et al. (eds.). Materials Characterization. Chapter 8. pp. 71-77. DOI: 10.1007/978-3-319-15204-2_8.
- Natividad C., García R., López L. H., Contreras A. and Salazar M. (2017). *Metallurgical Characterization of API X65 Steel Joint Welded by MIG Welding Process with Axial Magnetic Field*. Materials Research. Vol. 20. No. 5. pp. 1174-1178. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0182>.
- Ogondo F.O., Williams I.D. and Cherrett T.J. (2011). *How are WEEE Doing? A Global Review of the Management of Electrical and Electronic Wastes*. Waste Management. Vol. 31. pp. 714-730. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.10.023.
- OMPI (Organización Mundial de la Propiedad Intelectual) (2013). *Análisis de la Actividad de Patentamiento en el Ámbito de las Tecnologías Relacionadas con los Desechos Electrónicos*.
- Ortega-Sotelo D. M., Gonzalez-Rodriguez J. G., Neri-Flores M. A., Casales M., Martinez L. and Martinez-Villafañe A. (2011). CO₂ Corrosion Inhibition of X-70 Pipeline Steel by Carboxyamido Imidazoline. J. Solid State Electrochem. Vol. 15. pp. 1997-2004. DOI: 10.1007/s10008-010-1226-2.
- Pan S. (2013). *Rare Earth Permanent-Magnet Alloys' High Temperature Phase Transformation: In-Situ and Dynamic Observation and Its Application in Material Design*. Springer, New York.
- Pérez-Alcázar Germán Antonio (2016). *Imanes Permanentes: Características, Aplicaciones y Futuro*. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. Vol. 40, No. 155. 221-233.
- Pizarro Cabrera Raúl. (2006). *Protección Contra la Corrosión Mediante el Empleo de Inhibidores*. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. Vol. 9. No. 1. pp. 25-32.
- Porcayo-Calderón J., Regla I., Vazquez-Velez E., Martinez de la Escalera L.M., Canto J. and Casales-Diaz M. (2015). *Effect of the Unsaturation of the Hydrocarbon Chain of Fatty-Amides on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel Using EIS and Real-Time Corrosion Measurement*. Journal of Spectroscopy. Vol. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/184140>.

- Porcayo-Calderón J., Rivera-Muñoz E.M., Peza-Ledesma C., Casales-Díaz M., Martínez de la Escalera L.M., Canto J. and Martínez-Gómez L. (2017). *Sustainable Development of Palm Oil: Synthesis and Electrochemical Performance of Corrosion Inhibitors*. Journal of Electrochemical Science and Technology. Vol. 8. No. 2. pp. 133-145. DOI: <https://doi.org/10.5229/JECST.2017.8.2.133>.
- Rabatho P. J., Tongamp W., Takasaki Y., Haga K. and Shibayama A. (2013). *Recovery of Nd and Dy from Rare Earth Magnetic Waste Sludge by Hydrometallurgical Process*. J. Mater. Cycles Waste Manag. Vol. 15, pp. 171-178, DOI: 10.1007/s10163-012-0105-6
- Rahmouni K., Keddam M., Srhiri A. and Takenouti H. (2005). *Corrosion of Copper in 3% NaCl Solution Polluted by Sulphide Ions*. Corrosion Science. Vol. 47. pp. 3249-3266. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.06.017.
- Revie R.W. and Uhlig H.H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Fourth Edition. Wiley Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Richman R.H. and McNaughton W.P. (1997). *Permanent-Magnet Materials: Research Directions and Opportunities*. Journal of Electronic Materials. Vol. 26. No. 6. 415-422.
- Rivera-Grau L.M., Casales M., Regla I., Ortega-Toledo D.M., González-Rodríguez J.G. and Martínez Gómez L. (2012). *CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline Derivatives Based on Coconut Oil*. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 7. pp. 13044-13057.
- Rodič P. and Milosevič I. (2016). *Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium (III) and Cerium (IV) Salts*. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 163. No. 3. pp. C85-C93.
- Rollat A., Guyonnet D., Planchon M., Tuduri J. (2016). *Prospective Analysis of the Flows of Certain Rare Earths in Europe at the 2020 Horizon*. Waste Management. 49, pp. 427-436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.011>.
- Roselli S., Revuelta M.V., Deyá M.C. y Romagnoli R. (2013) *Protección del Acero con Pinturas con Sales de Tierras Raras como Pigmentos Anticorrosivos*. 3er. Congreso Iberoamericano y XI Jornada. Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio. Tópico 3. No. 16. URI: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/4449>.
- Roselli Sol. (2016). *Pinturas Anticorrosivas con Compuestos de Tierras Raras para la Protección del Acero*. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de la Plata. Argentina.
- Saez Puche R., Cascales C., Porcher P. y Maestro P. (2000). *Tierras Raras: Materiales Avanzados*. Anales de la Real Sociedad Española de Química. Segunda Época. pp. 11-26.

- Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., y Matsuura Y. (1984a). *New Material for Permanent Magneto on a Base of Nd and Fe (Invited)*. J. Appl. Phys. 55(6). pp. 2083-2087.
- Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., y Hiraga K. (1984b) *Permanent Magnet Materials Base on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds (Invited)*. IEEE Transactions on Magnetics. Vol. Mag. 20. No. 5. pp. 1584-1589.
- Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S. y Matsuura Y. (1987). *Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials*. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 26. No. 6. pp. 785-800.
- Salinas-Solano G., Porcayo-Calderón J., Martínez de la Escalera L.M., Canto J., Casales Díaz M., Sotelo-Mazón O., Henao John and Martinez-Gomez L. *Development and Evaluation of a Green Corrosion Inhibitor Base on Rice Bran Oil Obtained from Agro-Industrial Waste*. Industrial Crops & Products. Vol. 119. pp. 111-124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.009>.
- Sastri V.S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors. Theory and Practice*. Jhon Wiley & Sons, Inc. Wiley Series in Corrosion.
- Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T. y Hono K. (2012). *Grain Boundary and Interface Chemistry of an Nd-Fe-B-Based Sintered Magnet*. Acta Materialia. 60. Pp. 819-830.
- Shibaeva V.T., Laurinavichyute K.V., Tsirlina A.G., Arsekin M.A. and Grigorovich V.K. (2014). *The Effect of Microstructure and Non-Metallic Inclusions on Corrosion Behavior of Low Carbon Steel in Chloride Containing Solutions*. Corrosion Science. Vol. 80. pp. 299-308. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.038>.
- Shreir L.L., Jarman R.A. and Burstein G.T. (2000). *Corrosion. Metal/Environment Reactions*. Volume 1. Butterworth-Heinemann. Third Edition.
- Silva Uca (2009). *Gestión de Residuos Electrónicos en América Latina*. Ediciones Sur. pp. 25-31.
- Soeiro J. J. C., Bellentani R. D., and Duarte B. S. (2013). *A Brief History Review of Development on API Steels Welding for Pipeline*. Soldag. Insp. Sao Paulo. Vol. 18. No. 2. pp. 176-195.
- Sprecher B., Kleijn R. y Kramer G.J. (2014b). *Recycling Potencial of Neodimium: The Case of Computer Hard Disk Drives*. Enviromental Science & Technology. Vol. 48. pp. 9506-9513. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es501572z>.
- Stansbury E.E. and Buchanan R.A. (2000). *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International. The Materials Information Society.

- Tanaka M., Oki T., Koyama K., Narita H. and Oishi T. (2013). *Recycling of Rare Earths from Scrap*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 43. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59536-2.00002-7>.
- Uhlig Herbert H. (1948). *The Corrosion Handbook*. John Wiley & Sons. The Electrochemical Society Inc. New York, N.Y.
- Uhlig Herbert H. (1975). *Corrosión y Control de Corrosión*. Urmo, S.A. de Ediciones.
- UNESCO. (2010). *Los Residuos Electrónicos: Un Desafío para la Sociedad del Conocimiento en América Latina y el Caribe*. Editores. Plataforma RELAC SUR/IDRC. Uca Silva. UNESCO Montevideo. Günther Cyranek.
- Urbina Jairo Hernán (2014). *Basura Electrónica. Cuando el Progreso Enferma el Futuro*. Fundación Humanidad Ahora. Colombia.
- Van Soestbergen, M., Erich S.J.F., Huinink H.P. and Adan O.C.G. (2013). *Inhibition of pH fronts in Corrosion Cells Due to the Formation of Cerium Hydroxide*. *Electrochimica Acta*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.148>.
- Veit H.M. and Bernardes A.M. 2015. *Electronic Waste: generation and management*. In: Veit H.M. Moura Bernardes A. (Eds.) *Electronic Waste*. Springer International Publishing, Cham. pp 3-12.
- Vera R., Vinciguerra F., and Bagnara M. (2015). *Comparative Study of the Behavior of API 5L-X65 Grade Steel and ASTM A53-B Grade Steel Against Corrosion in Seawater*. *International Journal of Electrochemical Science*. Vol. 10. pp. 6187-6198.
- Winston Revie R. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook*. Third Edition. The Electrochemical Society Series. John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- Wood Roger (2009). *Future Hard Disk Drive Systems*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321. 555-561.
- Yan G., McGuinness P.J., Farr J.P.G. y Harris I.R. (2010). *Optimisation of the Processing of Nd-Fe-B with Dysprosium Addition*. *Journal of Alloys and Compounds*. 491. pp. L20-L24.
- Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Lamaka S.V. and Ferreira M.G.S. (2006). *Mechanism of Corrosion Inhibition of AA2024 by Rare-Earth Compounds*. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 110. pp. 5515-5528. DOI: 10.1021/jp0560664.
- Yoon H., Kim Ch., Chung W. K., Lee S., Joe A., Shin Y., Lee S. and Kim J. (2014). *Leaching Kinetics of Neodymium in Sulfuric Acid from E-Scrap of NdFeB Permanent Magnet*. *Korean Journal of Chemical Engineering*. DOI: 10.1007/s11814-013-0259-5.
- Zakotnik M., Tudor C.O., Peiró L. T., Afiuny P., Skomski R. y Hatch G.P. (2016). *Analysis of Energy Usage in Nd-Fe-B Magnet to Magnet Recycling*. *Environmental Technology & Innovation*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2016.01.002>.

- Zhang X., Wang F., He Y and Du Y. (2001). *Study of the Inhibition Mechanism of Imidazoline Amide on CO₂ Corrosion of Armco Iron*. Corrosion Science. Vol. 43. pp. 1417-1431. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00160-8).
- Zhang L.J., Zhang Z., Zhang J.Q. and Cao C.N. (2005). *The Study of the La(NO₃)₃ Inhibition on X70 Pipeline Steel in 3.0(wt.%) NaCl Solution*. Materials and Corrosion. Vol. 56. No. 9. pp. 630-635. DOI: 10.1002/maco.200503864.
- Zepf V. (2013). *Rare Earth Elements*. Springer, Berlin, Heidelberg (Springer Theses).
- Zhu Y., Zhuang J., Yu Y. and Zeng X. (2013). *Research on Anti-Corrosion Property of Rare Earth Inhibitor for X70 Steel*. Journal of Rare Earths. Vol. 31. No. 7. pp. 734-740. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60350-0.

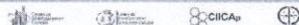


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 22 de noviembre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
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 "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN BASADOS EN TIERRAS RARAS RECUPERADAS DE MAGNETOS PERMANENTES" que presenta el alumno **RIGOBERTO VAZQUEZ RAMIREZ**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	APROBADO	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	APROBADO	
DR. ROY LÓPEZ SESENES (FCQel)	APROBADO	
DR. GUILLERMO SALINAS SOLANO (ICF-UNAM)	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJR*RSU/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

**UA
EM**

Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023