

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

# INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALUMINIO EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> POR CHENOPODIUM AMBROSIOIDES

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES

> PRESENTA I.M. IRAM ANTONIO DÁVALOS RIVERA

ASESOR: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ CO-ASESORA: DRA. MARIA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

> COMITÉ REVISOR DR. MYKOLA KAKASEY DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN DR. ISAÍ ROSALES CADENAS







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 28 de febrero de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ COORDINADOR DEL POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS P R E S E N T E

11 22-

( Blatter

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALUMINIO EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> POR CHENOPODIUM AMBROSIOIDES" que presenta el alumno **IRAM ANTONIO DÁVALOS RIVERA**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. MYKOLA KAKAZYEY	A probado	PRec
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	Xangle -
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Alnue	X
DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS	Aprobado (	ALA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado >	and has

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.

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

## DEDICATORIA

A mi compañera de vida Bertha María Alcántara Sánchez, gracias amor, por tu amor, por ser, estar y coexistir, por apoyarme siempre, por ayudarme a crecer como persona, sigamos caminando juntos en esta hermosa travesía que hemos trazado.

A mis padres, que sin ellos yo no tendría la oportunidad de escribir estos renglones, por enseñarme lo poco que hasta ahora creo entender de este maravilloso viaje llamado vida.

A mi madre Irina Dolores Rivera Sedeño por su amor infinito, por su apoyo incondicional y comprensión en todas las decisiones que he tomado en la vida, gracias por su consejo, sus valores y su motivación constante.

A mi padre Iram Antonio Dávalos por su gran amor, por ese regaño a tiempo, gracias por el ejemplo, por enseñarme el camino del trabajo arduo y mostrarme que nada es lo suficientemente difícil si le pongo empeño y dedicación.

A mis sobrinos lan, ladhi e Ivanna, gracias por todas esas sonrisas y buenos momentos que hemos compartido y que me han hecho sentir el tío más afortunado. Los amo enanos. A mis hermanas Iris e Ive, las quiero.

A papá Abraham, a mamá Félix, a mamá Ene, les mando un beso y un abrazo tan grande como su legado hasta allá donde se encuentran, siempre están en mi mente y corazón.

A mis amigos, Zamora, Haddad, Chimino, Peña, El Tío, Hugo, Kevin, Tecla, Darío, Miguelin y los que me faltan.

A la vida misma.

"La ciencia sin conciencia destruye y se destruye a sí misma" Abraham Rivera Sandoval

i

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por aceptar ser mi asesor, por el conocimiento compartido y por darme la oportunidad de dar este gran paso.

A la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros por los consejos adecuados a la disposición de su tiempo y de su espacio.

Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por compartir con gran pasión su enorme conocimiento científico.

Al Dr. Isaí Rosales Cadena por siempre tener el comentario justo en el momento adecuado.

Al Dr. Mykola Kakazey por dar una clase en varios idiomas y despertar siempre mi atención hacia su cátedra.

Al Dr. José Alfredo Rodríguez Ramírez por su amistad y por su impulso para dar por terminado esta etapa.

Al Dr. Roy López Sesenes por su gran amistad y apoyo.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por mi formación profesional.

Al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por los espacios, recursos y facilidades prestadas durante mi estancia y a todas las personas que laboran ahí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el recurso brindado durante el periodo de investigación.

### RESUMEN

Se evaluó el efecto del extracto hexánico y metanólico del *Chenopodium ambrosioides* como inhibidor de la corrosión del aluminio en 1M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para su evaluación se usaron las técnicas electroquímicas, gravimétricas y espectroscópicas como; curvas de polarización potenciodinámicas, espectroscopia por impedancia electroquímica, así como por la pérdida de masa. UV-Visible se realizaron micrografías en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se usaron las concentraciones de 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000ppm a las temperaturas de 25, 40 y 60°C

Las curvas de polarización de extracto hexánico y metanólico a 25°C muestra un comportamiento similar, el poco efecto de la concentración del inhibidor tanto en la rama anódica como en la rama catódica de las curvas de polarización los cuales no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, las pendientes anódicas y catódicas fueron afectadas muy poco por lo que se puede decir que es un inhibidor de tipo mixto.

Las curvas de polarización a 40°C empiezan a cambiar de acuerdo al incremento de la concentración con la densidad de corriente, algunas concentraciones llevan a un cambio en la región anódica de la curva, a 60°C no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, el valor del potencial permaneció prácticamente sin cambios significativos por el inhibidor mientras que densidad de corriente lo hizo de manera muy discreta. En la región anódica se puede observar que ciertas curvas tienen un efecto de pasivación en las concentraciones ya se observa un cambio radical en la región anódica tanto del inhibidor hexánico como del metanólico y en varias concentraciones tienen tendencia a la pasivación.

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica la mejor eficiencia obtenida mediante los diagramas de Nyquist fue a 25°C para el inhibidor hexánico se obtuvo a 900ppm y para el metanólico fue de 200ppm donde se observaron semicírculos capacitivos y semicírculos inductivos a bajas frecuencias,

iii

lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción de alguna especie.

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica la mejor eficiencia fue en 800ppm para el inhibidor hexánico y de 200ppm para el inhibidor metanólico a 40°C coincidieron los efectos en los semicírculos de ambos extractos se muestran unos semicírculos capacitivos a frecuencias intermedias, seguidas por un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción.

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a 60°C en general se observa para los dos inhibidores, hexánico y metanólico, que el diámetro de los semicírculos tiene un comportamiento típico de adsorción lo cual aumenta con la concentración del inhibidor y tiene tendencia a formar un doble bucle, después del semicírculo inductivo se forma otro semicírculo capacitivo lo cual quiere decir que el proceso tiene un control mixto de adsorción/desorción y transferencia de carga, en 800ppm donde se obtiene el diámetro mayor y una mejor eficiencia.

En las pruebas gravimétricas de pérdida de masa se observó que la concentración del *Chenopodium ambrosioides* en la pérdida de masa y la eficiencia del inhibidor a 25, 40 y 60°C se puede ver que la pérdida de masa disminuye ligeramente con la concentración del inhibidor, a mayor temperatura mayor pérdida de masa. la velocidad de corrosión disminuye y se obtiene su valor mínimo a 500ppm, a 40°C la velocidad de corrosión continúa bajando a medida que la concentración aumenta

Estas técnicas fueron complementadas por microscopio electrónico de barrido, donde se observaron las muestras después de las pruebas y registraron daños mínimos sobre la superficie metálica del material y espectroscopia UV-VIS.

# ABSTRACT

The effect of the hexane and methanolic extract of *Chenopodium ambrosioides* as a corrosion inhibitor of aluminum in 1M and H2SO4 was evaluated. For its evaluation electrochemical, gravimetric and spectroscopic techniques were used as; Potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, as well as mass loss. UV-Visible micrographs were performed on the scanning electron microscope (MEB). Concentrations of 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 and 1000ppm were used at temperatures of 25, 40 and 60 ° C

The polarization curves of hexane and methanol extract at 25 ° C show a similar behavior, the little effect of the inhibitor concentration on both the anodic branch and the cathodic branch of polarization curves which show no evidence of layer formation Passive only dissolution, the anodic and cathodic slopes were very little affected by what can be said to be a mixed type inhibitor.

The polarization curves at 40 ° C begin to change according to the increase in concentration with the current density, some concentrations lead to a change in the anodic region of the curve, at 60 ° C they show no evidence of passive layer formation only dissolution, the value of the potential remained practically without significant changes by the inhibitor while current density did so very discreetly. In the anodic region it can be observed that certain curves have a passivation effect in the concentrations, a radical change in the anodic region of both the hexanic and the methanol inhibitor is observed and in several concentrations they have a tendency to passivation.

For the electrochemical impedance Spectroscopy tests the best efficiency obtained by Nyquist diagrams was at 25 ° C for the hexane inhibitor was obtained at 900ppm and for the methanolic it was 200ppm where capacitive semicircles and inductive semicircles were observed at low frequencies, which suggests that the corrosion process is controlled by the adsorption / desorption of some species.

For the electrochemical impedance Spectroscopy tests, the best efficiency was 800ppm for the hexanic inhibitor and 200ppm for the methanol inhibitor at 40 ° C,

the effects on the semicircles of both extracts coincided, capacitive semicircles are shown at intermediate frequencies, followed by a inductive semicircle at low frequencies, which suggests that the corrosion process is controlled by adsorption / desorption.

For the Electrochemical Impedance Spectroscopy tests at 60 ° C in general it is observed for both inhibitors, hexane and methanolic, that the diameter of the semicircles has a typical adsorption behavior which increases with the concentration of the inhibitor and has a tendency to form a double loop, after the inductive semicircle another capacitive semicircle is formed which means that the process has a mixed control of adsorption / desorption and load transfer, at 800ppm where the larger diameter and better efficiency are obtained.

In gravimetric mass loss tests it was observed that the concentration of *Chenopodium ambrosioides* in mass loss and the efficiency of the inhibitor at 25, 40 and 60 ° C can be seen that the mass loss decreases slightly with the concentration of the inhibitor, the higher the temperature, the greater the loss of mass. the corrosion rate decreases and its minimum value is obtained at 500ppm, at 40 ° C the corrosion rate continues to decrease as the concentration increases These techniques were complemented by scanning electron microscope, where the samples were observed after the tests and recorded minimal damage to the metal surface of the material and UV-VIS spectroscopy.

# MARCO REFERENCIAL

### Objetivo general

Usar extractos de productos naturales, tales como el *Chenopodium ambrosioides* (epazote), para inhibir la corrosión del Aluminio por H<sub>2</sub>SO<sub>4.</sub>

### **Objetivos Específicos**

- Estudiar la capacidad inhibitoria del epazote en la corrosión del aluminio en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante técnicas electroquímicas y gravimétricas.
- Evaluar el efecto de la concentración del extracto de Chenopodium ambrosioides, temperatura y concentración del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la inhibición de la corrosión del aluminio
- Evaluar el efecto del medio de extracción del extracto de Chenopodium ambrosioides: Hexano y Metanol, en la inhibición de la corrosión del aluminio en H<sub>2</sub>SO<sub>4.</sub>

## Hipótesis

Existe la posibilidad de que el extracto *Chenopodium ambrosioides* tenga la capacidad de inhibir la corrosión del aluminio en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mediante técnicas electroquímicas y gravimétricas. El alcance radica en obtener resultados de mayor eficiencia con menor concentración del extracto y usando un solvente menos polar. Asimismo, interpretar los resultados de las pruebas mediante cálculos, la teoría electroquímica y el análisis espectroscópico de IR y UV-VIS.

## Justificación

La corrosión es un proceso natural que ocurre en todos los metales y también en los no metales. La corrosión por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> constituye el 35% de las fallas de los ductos que transportan petróleo crudo. El aluminio y sus aleaciones se prestan para muchas aplicaciones en la ingeniería debido a su peso ligero y excelentes vii

propiedades mecánicas, sin embargo, el estudio de la corrosión en este material es muy necesario debido a la creciente utilización del mismo en los diferentes tipos de industrias por lo tanto es de suma importancia el estudio de la inhibición de la corrosión del aluminio en medios ácidos. El aluminio se usa en forma pura, aleado con otros metales o en compuestos no metálicos. Su uso más popular es como papel aluminio, el cual consiste de una lámina con un espesor tan delgado que resulta fácilmente maleable. Además, es ampliamente utilizado en la industria alimentaria para la fabricación de latas que funcionan como envases de bebidas.

La relación resistencia/peso es de gran importancia en la industria aeronáutica, debido a que un menor peso implica un ahorro de combustible para la aeronave; por lo que el aluminio es muy utilizado en esta industria, ya que con un menor peso puede alcanzar una resistencia comparable con el hierro (Castro L. F., 2014).

Uno de los métodos de prevenir esa corrosión es mediante el uso de inhibidores. Los más usados son compuestos orgánicos, los cuales son muy caros, altamente tóxicos e incompatibles con el medio ambiente. Últimamente se ha evaluado el uso de extractos de productos naturales como el epazote, el rábano, el nopal, la manzana, etc. que pueden ser usados como inhibidores más amigables con el medio ambiente e igualmente de eficientes.

Durante años se han estudiado diferentes formas de inhibirla, que si bien son eficientes dañan el medio ambiente, debido al uso de metales pesados y otros componentes tóxicos. Hoy en día se ha demostrado que el uso de inhibidores de corrosión obtenidos de extractos de plantas, flores y frutos contribuye de manera importante para frenar este dañino proceso.

En el área de farmacología se han comprobado que algunos extractos de plantas han logrado inhibir la pérdida de radicales libres y reducir la oxidación en el cuerpo humano. Este hallazgo se trasladó al área industrial para buscar si este fenómeno se podía presentar en los metales, de ahí que se iniciara el estudio de inhibidores naturales de corrosión.

#### Estructura de la tesis

Este trabajo se compone por cinco capítulos. El primero, es una introducción al tema de corrosión e inhibidores, en el cual se describen sus definiciones y principales usos. En el capítulo dos, se expone un breve estado del arte, en el cual se identifican los principios básicos de la corrosión, sus tipos e inhibidores. Así mismo, se presentan algunos estudios que se han realizado con extractos naturales en diferentes solventes y tejidos. En el capítulo tres, se expone la metodología que se siguió para realizar los experimentos. Se detalla el material y equipo empleado, las condiciones de experimentación, preparación de las muestras, celdas. Además, se describe el método experimental empleado. En el capítulo cuatro, se analizan los resultados obtenidos referentes al estudio electroquímico de la corrosión del aluminio y la capacidad inhibitoria del *Chenopodium ambrosioides* en este material, con diferentes solventes, metanol y hexano, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en diferentes concentraciones y temperaturas. Finalmente, en

# TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTI	JLO	1 INTRODUCCIÓN2
1.1	Co	rrosión3
1.2	Inh	ibidores de Corrosión4
CAPÍTI	JLO	2 MARCO TEÓRICO
2.1	Def	finición de Corrosión6
2.2	La	Corrosión como ciencia7
2.3	Imp	oortancia de la Corrosión7
2.4	Со	rrosión en los Metales8
2.5	Тір	os de Corrosión9
2.5	.1	Corrosión de Acuerdo al Mecanismo10
2.5.1	.1	Corrosión Química10
2.5.1	.2	Corrosión Inducida Microbiológicamente (MIC) 10
2.5.1	.3	Corrosión en Medios Acuosos 11
2.6	Por	Aspectos de la Superficie Atacada11
2.6	.1	Corrosión Uniforme11
2.7	Co	rrosión Localizada Microscópica12
2.7	.1	Corrosión por Erosión12
2.7	.2	Corrosión Galvánica 12
2.7	.3	Corrosión por Picado 13
2.7	.4	Corrosión por Agrietamiento13
2.8	Со	rrosión Localizada Microscópica14
2.8	.1	Corrosión Intergranular14
2.8	.2	Corrosión Bajo Tensión14
2.9	Áci	do Sulfúrico

2.9.1	El Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) y sus Propiedades	. 15
2.9.2	Aplicaciones	. 16
2.10 Inh	ibidores de Corrosión	. 16
2.10.1	Inhibidores Anódicos	. 17
2.10.2	Inhibidores Catódicos	. 18
2.10.3	Inhibidores Orgánicos	. 18
2.11 Me	canismos de Inhibición a la Corrosión	. 19
2.12 Téo	cnicas para Evaluar los Inhibidores de la Corrosión	. 19
2.12.1	Técnicas Directas	. 19
2.12.2	Técnicas Indirectas	. 19
2.12.3	Técnicas Electroquímicas	. 20
2.12.4	Curvas de Polarización	. 20
2.12.5	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	. 23
2.13 Inte	erpretación de datos	. 26
2.13.1	Velocidad de Corrosión	. 26
2.14 Inh	ibidores Naturales para la Corrosión	. 27
2.15 EI (	Chenopodium Ambrosioides (Epazote)	. 30
2.16 Alu	minio	. 31
2.16.1 C	Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C	. 33
2.17 Téo	cnicas de Análisis Instrumental Espectroscópico	. 35
2.17.1	Espectroscopia UV-Visible	. 37
2.17.2	Análisis Espectrofotómetro de UV-visible	. 37
2.17.3	Espectroscopia Infrarroja	. 38
2.18 Mic	roscopio Electrónico de Barrido	. 39
CAPITULO	3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	. 44

3.1 Material 44
3.2 Preparación del Electrodo de Trabajo44
3.3 Preparación del Electrolito45
3.4 Preparación del inhibidor natural de corrosión 45
3.5 Celda Electroquímica 46
3.6 Técnica Gravimétrica de Pérdida de Masa46
3.7 Equipos electroquímicos (operación y descripción) 47
3.7.1 Pruebas Electroquímicas 47
3.7.2 Curvas de Polarización 47
3.7.2.1 Evaluación del inhibidor de corrosión por extrapolación Tafel 47
3.7.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica 48
3.8 Pruebas Gravimétricas: Pérdida de peso49
3.9 Procedimiento para la determinación de espectrofotometría del extracto antes y después de la prueba electroquímica50
3.10 Procedimiento para la determinación por espectrofotometría por transformada de Fourier de las pruebas obtenidas antes y después de las pruebas electroquímicas
3.11 Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) 51
3.12 Preparación de muestra52
CAPITULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS
4.1 Curvas de Polarización53
4.1.1 Curvas de polarización a 25°C a diferentes concentraciones de Chenopodium ambrosioides
4.1.2 Curvas de Polarización a 40°C a diferentes concentraciones de Chenopodium ambrosioides

4.1.3 Curvas de Polarización a 60°C a diferentes concentraciones	de
Chenopodium ambrosioides.	61
4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	65
4.2.1 Diagramas de Nyquist a 25°C	65
4.2.2 Diagramas de Nyquist a 40°C	66
4.2.3 Diagramas de Nyquist a 60°C	68
4.3 Pruebas Gravimétricas: Pérdida de Peso	69
4.4 Micrografías tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido LEO	VP
1450 del Aluminio corroído a diferentes temperaturas	70
4.4.1 Micrografías del aluminio a diferentes temperaturas con 700ppm inhibidor	de 71
4.4.2 Micrografías del aluminio a diferentes temperaturas con 900ppm	de
inhibidor	71
4.5 Espectroscopia uv-visible	72
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	74
REFERENCIAS	76

# LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Fig. 2. 1 Esquema de Corrosión7
Fig. 2. 2 Fenómeno de la Corrosión9
Fig. 2. 3 Clasificación de la corrosión9
Fig. 2. 4 Esquema de la corrosión química 10
Fig. 2. 5 Corrosión uniforme en placa rectangular12
Fig. 2. 6 Corrosión por erosión 12
Fig. 2. 7 Corrosión Galvánica 13
Fig. 2. 8 Corrosión por picado 13
Fig. 2. 9 Corrosión por Picado 14
Fig. 2. 10 Corrosión intergranular 14
Fig. 2. 11 Corrosión Bajo Tensión 14
Fig. 2. 12 La corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente
es el sobre potencial21
Fig. 2. 13 Relación de $\eta$ contra log i
Fig. 2. 14 Rectas de Tafel 22
Fig. 2. 15 Diagrama de Argand25
Fig. 2. 16 Diagrama de Nyquist 25
Fig. 2. 17 Diagrama de Bode26
Fig. 2. 18 Representación de un circuito equivalente simple y su respuesta 26
Fig. 2. 19 Cálculo de la pendiente de Tafel 27
Fig. 2. 20 Clasificación de los inhibidores de corrosión de acuerdo con su origen 28
Fig. 2. 21 Planta de epazote (Chenopodium ambrosioides) 30
Fig. 2. 22Grafica del diagrama de Pourbaix para aluminio a 25°C
Fig. 2. 23 Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C delimitando las zonas de
corrosión, pasividad e inmunidad35
Fig. 2. 24 Microscopio Electrónico de Barrido 39
Fig. 2. 25 Perfil de intensidad de disco Airy en un punto. En ordenadas se
representa la intensidad de la imagen. En abscisas la diferencia entre el eje de la

# **CAPÍTULO 3**

Fig. 3.	1 Montaje de la probeta				45
Fig. 3.	2 Maceración de epazote	Fig. 3.	3 Obtención d	e extracto	en el roto
evapor	ador				45
Fig. 3.	4 Ejemplo de celda electroqu	ıímica			46
Fig. 3.	5 Prueba de pérdida de masa	a Fig. 3.	6 Probeta antes	Fig. 3.	7 Probeta
despue	és				50

# **CAPÍTULO 4**

Fig. 4. 1Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto hexánico del Chenopodium
ambrosioides a 25°C
Fig. 4. 2 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto de metanólico del Chenopodium
ambrosioides a 25°C
Fig. 4. 3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a diferentes concentraciones del extracto hexánico del Chenopodium
ambrosioides a 40°C58

Fig. 4. 7 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto hexánico de Chenopodium Ambrosioides a 25°C... 65 Fig. 4. 8 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico de Chenopodium Ambrosioides a 25°C 66 Fig. 4. 9 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto hexánico de Chenopodium Ambrosioides a 40°C... 67 Fig. 4. 10 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico de Chenopodium Ambrosioides a 40°C... 67 Fig. 4. 10 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico de Chenopodium Ambrosioides a 40°C 67 Fig. 4. 11 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del inhibidor de hexano de Chenopodium Ambrosioides a 60°C 68 Fig. 4. 12 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico de Chenopodium Ambrosioides a 60°C 68 Fig. 4. 13 Efecto de la concentración del Chenopodium Ambrosioides a 60°C 69 Fig. 4. 13 Efecto de la concentración del Chenopodium ambrosioides en la pérdida de masa sobre la corrosión del aluminio inmerso en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25, 40 y 60°C

# LISTA DE TABLAS

# **CAPÍTULO 2**

Tabla 2. 1 Propiedades del aluminio.	33
Tabla 2. 2 Señales utilizadas en los métodos instrumentales (Romero, 1999:6)	36
Tabla 2. 3 Comparativo entre TEM y SEM	40

# **CAPÍTULO 4**

Tabla 4.	1Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto hexánico a 25°C55
Tabla 4.	2 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto metanólico a 25°C 56
Tabla 4.	3 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto hexánico a 40°C58
Tabla 4.	4 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto metanólico a 40°C 60
Tabla 4.	5 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto hexánico a 60°C62
Tabla 4.	6 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización
en el extr	acto metanólico a 60°C64

# **CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN**

El ser humano siempre ha buscado la forma de transformar los recursos que tiene a su alrededor para su beneficio y a través de la historia ha sido capaz de acrecentar estos beneficios para producir desarrollos sociales y tecnológicos, que se han ido perfeccionando en ramas de estudio que hoy conocemos como ciencia, llámese: física, química, matemáticas, historia, antropología, etc.

Gracias a estos grandes avances se han obtenido excelentes resultados para mejorar las condiciones de vida actuales del ser humano, sin embargo, existen daños colaterales como la contaminación, extinción de recursos naturales, entre otros, que nos han llevado a replantear el uso adecuado de nuestras materias primas y la optimización de las mismas.

En las últimas dos décadas del siglo XXI se han generado grandes avances en el área de las ciencias químicas y la optimización de sus recursos, se han generado materiales más fuertes y ligeros. Los ingenieros y científicos han contribuido en gran medida con la creación y uso de metodologías y tecnologías que no alteran los ecosistemas. Con ello se busca mejorar la interacción entre naturaleza y sociedad para la solución de problemas con mira hacia la sustentabilidad.

Uno de los problemas a los que se enfrenta la electroquímica es la corrosión. Para evitar este fenómeno se han desarrollado inhibidores naturales de corrosión, que son recubrimientos amigables con el ambiente para la protección de materiales. Esto ha sido beneficiado por la nueva ola de la química verde, que ha servido para que el problema de la contaminación vaya disminuyendo.

Para obtener metales en forma libre, a partir de los minerales que se encuentran en los yacimientos, el hombre ha creado métodos en los que se consumen grandes cantidades de energía. Los metales y aleaciones producidos con alto contenido energético reaccionan química y electroquímicamente con el medio que los rodea, para formar un compuesto estable lo que conduce a la pérdida del metal, en un proceso conocido como corrosión (Speight, 2014).

2

#### 1.1 Corrosión

La corrosión es un fenómeno que altera diversos tipos de materiales. Algunos de los más afectados son los metales, debido a que en condiciones de humedad, acidez o salinidad se genera una reacción de oxidación. Por lo tanto, un metal se corroe o pasa a un estado más oxidado, cuando es inestable ante los productos formados por su corrosión. De manera que este fenómeno es estudiado desde la física y la química, cuyos estudiosos siguen en la búsqueda de técnicas nuevas para evitar que esta fuerza destruya los materiales que utilizamos día con día y que son fundamentales para el desarrollo tecnológico, económico y social.

La corrosión involucra el movimiento de los iones metálicos en la solución, los cuales se desplazan desde las zonas activas del metal (ánodo) hacia un aceptor en zonas menos activas (cátodo), a través del electrolito, causando la dilución y desgaste del material (Abdullah, 2011).

Para el caso del aluminio se sabe que es un material que por su naturaleza tiene una alta resistencia a la corrosión ya que se forma una capa de óxido sobre su superficie que lo protege de la corrosión y la importancia de seguir estudiando su inhibición de corrosión por diferentes mecanismos se debe a que es un material de mucha utilidad en todo tipo de industria, ya que es fácil de obtener, de modificar y tiene múltiples aplicaciones.

La capa pasiva originada por exposición al aire, tiene un espesor entre 20 a 100 Å. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva, vuelve a regenerarse rápidamente. (Lucas K. 1993). El óxido de esta capa pasiva tiene un volumen molecular 1.5 veces mayor que el del aluminio, con lo que trabaja a compresión. (Wernick, S. et al., 1987)

En general el aluminio resiste bien a la corrosión en los siguientes medios: NH<sub>4</sub>OH, ácido acético y muchos ácidos orgánicos, ácidos grasos, ácido nítrico>80%, agua destilada, atmosfera no marina, azufre y atmosferas sulfurosas y gases refrigerantes sulfurados. Por el contrario, la resistencia a la corrosión del aluminio es baja en: ácidos fuertes (tales como HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF), álcalis, mercurio y sus sales, agua de mar, aguas con iones de metales pesados, disolventes clorados y alcoholes a temperaturas elevadas (Otero E. 1997).

#### **1.2** Inhibidores de Corrosión

Los inhibidores químicos son importantes para la protección de los materiales de agentes corrosivos. Los de mayor éxito son elaborados con aminas, sales cuaternarias de aminas e imidazolinas. Aunado a lo anterior, estos inhibidores disminuyen la velocidad de corrosión; principalmente, la producida por la combinación o aumento de la polarización anódica, la reducción del movimiento y el aumento de la resistencia eléctrica en la superficie de metal. Sin embargo, estos productos tan importantes para la industria, son hechos comúnmente a base de productos químicos altamente costosos y contaminantes para el medio ambiente.

La corrosión afecta la economía, los gastos generados por el control y prevención de este problema son enormes y se estima que corresponden del 2% al 4% del producto interno bruto de un país industrializado (Huu, 2004; Abdel-Gaber et al., 2006).

Es muy difícil encontrar un inhibidor químico que tenga una buena protección en los materiales en diferentes condiciones y que no dañe los ecosistemas. Es de vital importancia elaborar inhibidores como se plantea en la química verde, cuyos principios indican reducir o eliminar el uso o la generación de sustancias tóxicas en el diseño, fabricación y aplicación de los químicos. Incluso se busca conocer formas de utilizar compuestos orgánicos. De esta forma el uso de químicos anticorrosivos conlleva menor riesgo para la salud y el medio ambiente.

Los riesgos más prominentes, tanto económicos como ambientales y sociales, se presentan en las grandes instalaciones industriales, como centrales eléctricas o plantas de procesos químicos. La corrosión, en muchos casos, es la causante de las paradas de plantas de procesos, disminuye la eficiencia de funcionamiento de los equipos (Abdel-Gaber et al., 2006) y causa accidentes como incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos a la atmósfera, al agua o a la tierra (Chen et al., 2008; Restrepo et al., 2009).

En este sentido, se han realizado diversos estudios para conocer las propiedades de inhibición que tienen los compuestos orgánicos. Los resultados fueron significativos para la eficiencia de la inhibición, principalmente con los compuestos con N, S y P. No obstante, no son la solución pues son tóxicos para algunos seres vivos y la mayoría son costosos. Es por ello que estudiar los extractos de plantas como inhibidores de corrosión es necesario y podría mejorar el impacto económico y ecológico de este sector de la industria de los materiales. Al respecto, Pandian Bothi Rahja et al (2008) concluyeron que algunos extractos de vegetales contienen ingredientes en abundancia, que inhiben con alta eficiencia.

# **CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO**

#### 2.1 Definición de Corrosión

Para entender la corrosión debemos de saber que esta es parte de un fenómeno electroquímico y esta sucede cuando se establece una corriente de electrones cuando hay una diferencia de potencial entre un punto y otro. Cuando de una especie química los electrones se transfieren y migran a la otra especie, se comporta como ánodo la especie que emite electrones y como cátodo la especie que los recibe y es donde se hace la reducción.

Ánodo: Me	$e \rightarrow Men+ + ne-$	Ec.	2. ′	1
Cátodo: 2F	l+ + 2e- H2	Ec.	2. :	2

Debe de haber un diferencial electroquímico para que esto ocurra entre especies, si apartamos una especie y esta hace una semireacción, a esto se le puede denominar semipar electroquímico y si agrupamos los semipares se dará el par electroquímico. Cada uno de los semipares están agrupados a su potencial de reducción (anteriormente a este fenómeno se le nombraba potencial de oxidación).

Las especies metálicas o químicas que exhiben un potencial de reducción más positivo procederán como una reducción y viceversa, el que exhibe un potencial de reducción más negativo procederá como oxidación. La reacción a este fenómeno se observa mejor en una celda electroquímica como se muestra en las ecuaciones 2.1 y 2.2 (Philip A. Shweitzer 2006).

Es indispensable la existencia de un electrolito para que se logre la corrosión electroquímica independiente del ánodo y el cátodo (también se le conoce como corrosión húmeda), las cargas eléctricas se transmiten por electrones que van del ánodo al cátodo a través del metal y estas cargas en el electrolito se dan por medio de los iones (Cortés M. 2005)

Por lo tanto, a la corrosión se le puede definir como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico con su entorno en el que se encuentra expuesto. Es un fenómeno natural en el cual el material sufre un ataque

químico o electroquímico, en degradación de sus propiedades físicas y químicas, hasta mecánicas (Berrocal et al 2013). En otras palabras, es un fenómeno electroquímico natural por medio del cual los sistemas químicos tienden a su estado de equilibrio estable (oxidación) (Reyes-Castillo, 2011).



Fig. 2. 1 Esquema de Corrosión

### 2.2 La Corrosión como ciencia

Como se ha observado la corrosión es un cambio químico que se debe a los procesos de corrosión electroquímica y sucede gracias a la estructura y composición de un metal que determina el comportamiento de la corrosión. Los estudios científicos de este tema nos ayudan para mejorar sus mecanismos, estos son: a) entender las causas de la corrosión y; b) la manera de evitar o disminuir los daños que esta ocasiona.

### 2.3 Importancia de la Corrosión

En las últimas décadas el estudio de la corrosión y su forma para evitarla ha tomado gran relevancia, ya que de esta se desprenden diferentes factores para estudiarla, estos son: economía, seguridad y conservación. Para tratar de reducir el impacto de estos factores los científicos e ingenieros de la corrosión se han planteado un objetivo claro, evitar en medida de lo posible los daños materiales que se traducen en daños económicos. Es bien sabido que las pérdidas ocasionadas por este fenómeno se ven reflejadas en sistemas como tanques de almacenamiento, piezas metálicas de máquinas, plataformas marinas, barcos, tuberías, puentes, entre otros.

Los diseñadores no pueden dejar de lado la correcta elección de materiales para el diseño de máquinas o artefactos utilizados en la vida cotidiana, ya que una mala elección puede ser de consecuencias catastróficas si sucede por ejemplo en los componentes de avión, mecanismos de un automóvil, recipientes a presión que contienen productos químicos tóxicos. Si alguno de estos llega a fallar durante su uso el daño sería irreversible.

La corrosión puede causar severos daños al medio ambiente, daños mecánicos, desgaste de herramientas y maquinaria y un alto costo por mantenimiento industrial; debido a que los métodos para su prevención resultan poco eficaces para conseguir un control de la degradación de los materiales por corrosión (Hernández, H. et al 2015).

Por esto es de vital importancia poner atención en la seguridad y el mantenimiento adecuado que se le debe de dar a los equipos ya mencionados, ya que la falla de un metal debido a la corrosión no solo es por la pérdida del mismo, sino también por la energía que se ocupó para transformarlo y el esfuerzo humano para producirlo y fabricarlo.

### 2.4 Corrosión en los Metales

Este fenómeno ocurre en todos los metales (excepto los metales nobles, oro, platino, etc.) debido a su naturaleza inestable según el medio en el que se encuentran (agua de mar, soluciones acidas, salmueras) y cada metal tiene mayor o menor tendencia a corroerse debido a la cantidad de energía que se ocupa para transformarlo desde que es mineral hasta que se convierte en metal.

Desde siempre, toda la metalurgia ha consistido en reducir los óxidos en bajos hornos, luego en altos hornos, para fabricar el metal. La corrosión, de hecho, es el regreso del metal a su estado natural, el óxido (Genesca. 2002).

Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve (Ávila y Genesca, 1996).



Fig. 2. 2 Fenómeno de la Corrosión

# 2.5 Tipos de Corrosión

La corrosión comúnmente se clasifica de acuerdo a dos argumentos: según su forma y según su medio en el que ocurre. A continuación, se muestra un cuadro donde se observa su clasificación.



Fig. 2. 3 Clasificación de la corrosión

En seguida se explicarán algunos tipos de corrosión descritos en el cuadro anterior:

#### 2.5.1 Corrosión de Acuerdo al Mecanismo

### 2.5.1.1 Corrosión Química

La oxidación comienza en la superficie del metal y la capa de óxido forma una barrera que tiende a entorpecer la continuación de la oxidación. Para que la oxidación pueda continuar deben poder juntarse el oxígeno con el metal, y esto solo puede ocurrir ya sea por difusión del metal a través del óxido hacia la superficie o del oxígeno a través del óxido a través del óxido hacia el metal o ambos. Ambos procesos ocurren, pero generalmente el paso del metal es más rápido que el oxígeno, ya que el metal es apreciablemente más pequeño en forma iónica que el oxígeno (radio Fe2+ = 0.83 A; radio O2- = 1.32 A) y luego su movilidad es mayor. (Schulz, 2003).



Fig. 2. 4 Esquema de la corrosión química.

#### 2.5.1.2 Corrosión Inducida Microbiológicamente (MIC)

Las condiciones corrosivas pueden ser desarrolladas o incrementadas por microorganismos vivientes como resultado de su influencia en las reacciones anódicas y catódicas. (Reza y Javaherdashti, 2008). Esta actividad metabólica

puede causar el deterioro de un material metálico de manera directa o indirecta. Esta actividad puede: (Schweitzer, 2004)

- Producir un ambiente corrosivo
- Crear celdas electrolíticas en la superficie del metal
- Alterar la resistencia de las películas protectoras
- Tener una influencia en la reacción anódica o catódica del proceso de corrosión
- Alterar la composición del ambiente

# 2.5.1.3 Corrosión en Medios Acuosos

Por lo regular este tipo de corrosión es de naturaleza electroquímica y sucede cuando dos reacciones electroquímicas se realizan en la superficie del metal. Dando como resultado que los elementos del metal o aleación cambien del estado metálico al estado oxidado.

Este tipo de corrosión tiene como principal característica que ocurre en presencia de un electrolito por ejemplo el agua de mar. Normalmente se considera peligroso no únicamente por la pérdida de material sino también porque algunos casos se tratan de ataques localizados, lo que da origen a picaduras.

# 2.6 Por Aspectos de la Superficie Atacada

# 2.6.1 Corrosión Uniforme

Este tipo de corrosión puede identificarse muy fácilmente ya que se hace presente en toda la superficie del material, ocasionando una perdida homogénea del metal, por lo que su promedio de penetración es similar en casi cualquier punto. Esta es la forma más bondadosa de corrosión pues hace posible calcular sencillamente la vida útil de los materiales corroídos. (Robergue Pierre R. 1999). Este tipo de corrosión puede moderarse de varias formas, usando un inhibidor al ambiente, aplicando una capa al material de otro metal, por medio de protección catódica o cambiando de ambiente.



Fig. 2. 5 Corrosión uniforme en placa rectangular

### 2.7 Corrosión Localizada Microscópica

### 2.7.1 Corrosión por Erosión

Generalmente este tipo de corrosión se desarrolla en condiciones de alta velocidad, choque o turbulencia y puede ser visible en codos de tuberías, agitadores o impulsores de bombas. Esta se genera debido a que el medio corrosivo siempre se encuentra en movimiento sobre una superficie metálica, por lo tanto, la velocidad de ataque aumenta debido al roce mecánico, de ahí que se le nombre corrosión por erosión.



Fig. 2. 6 Corrosión por erosión

## 2.7.2 Corrosión Galvánica

Esta ocurre cuando dos metales diferentes se encuentran en contacto o conectados por un conductor eléctrico. Debido a que los metales tienen diferentes potenciales eléctricos, esto beneficia a que un metal actué como ánodo y otro se comporte como cátodo y cuanto mayor es la diferencia de potencial hay más probabilidad de que ocurra este fenómeno, el metal que se corroe más se le denomina activo y al metal que no sufre daño se le llama metal noble.

El ataque selectivo no se distribuye de forma homogénea, ya que se localiza en zonas determinadas de la superficie metálica. Uno de los casos en los que se da este tipo de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diferentes metales de que están constituidas (Otero-Huerta, 2000).



#### Fig. 2. 7 Corrosión Galvánica

### 2.7.3 Corrosión por Picado

Esta se presenta por la formación de orificios de una superficie parcialmente inatacada donde las picaduras pueden tener distintas formas, la misma forma puede ser responsable de su avance y en consecuencia una picadura puede ser considerada como grieta o hendidura.

Por lo general este proceso es lento y puede llevarse meses o incluso años antes de poder ser visible, por lo que puede ocasionar fallas inesperadas. Debido a que el tamaño de la picadura es pequeño y las diminutas cantidades de metal que se deshacen para formarlas, hacen que su descubrimiento sea demasiado difícil en etapas iniciales.



Fig. 2. 8 Corrosión por picado

## 2.7.4 Corrosión por Agrietamiento

Una grieta en condiciones ambientales específicas, pueden volverse eventualmente diferentes de las ya existentes en superficies abiertas y limpias, de modo que un medio agresivo puede causar corrosión en las grietas. Las grietas se encuentran por lo general en empalmes, tornillos, traslapes, remaches entre otros y se pueden formar por raspaduras en la película del recubrimiento, por depósitos de suciedad y por productos de corrosión.

La corrosión por agrietamiento generalmente se le atribuyen los siguientes factores:

- Cambios de acidez en la grieta o hendidura.
- Escasez de oxígeno en la grieta.
- Desarrollo de iones diferentes en la hendidura.
- Agotamiento de Inhibidor en la grieta.



# 2.8 Corrosión Localizada Microscópica

## 2.8.1 Corrosión Intergranular

En este tipo de corrosión ocurre generalmente en los límites de grano de un metal por un agente corrosivo y su ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite de grano. La corrosión ocurre cuando el agente corrosivo ataca el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada que produce perdida en la resistencia mecánica y de su ductilidad. El material de los límites de grano actúa como ánodo y el resto del grano que tiene mayor volumen como cátodo (Guillen, 1997).



Fig. 2. 10 Corrosión intergranular

# 2.8.2 Corrosión Bajo Tensión

Esta sucede en acción conjunta de un medio corrosivo y esfuerzos de tensión, que en ciertas ocasiones dará como resultado la fractura de la aleación metálica, estas fracturas ocurrirán con una carga menor a la de su carga requerida para su falla debido a la presencia del medio corrosivo.

Esta corrosión se puede presentar incluso sin tener un deterioro visible, no obstante, esta puede penetrar hasta los puntos de esfuerzo estimulando una fractura del tipo intergranular. Su velocidad de dispersión depende del nivel de esfuerzo, de la concentración de la solución y de la temperatura.



Fig. 2. 11 Corrosión Bajo Tensión

#### 2.9 Ácido Sulfúrico

El ácido sulfúrico se produce por una reacción catalítica a través del oxígeno y el dióxido de azufre, que da lugar al trióxido de azufre que cuando se disuelve en agua crea ácido sulfúrico. Este es una de los ácidos más conocidos, utilizados y temidos alrededor del mundo.

Se usa en procesos industriales y en la fabricación de productos químicos como: farmacéuticos, explosivos, fertilizantes, tratamiento del acero, detergentes, baños electrolíticos etc. De ahí que se mencione que el desarrollo industrial de un país va de la mano con la capacidad de producción de este ácido.

### 2.9.1 El Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y sus Propiedades

Se puede definir como ácido al compuesto que tiene la capacidad de ceder protones (H<sup>+</sup>) al agua y a una base como una sustancia le cede iones OH<sup>-</sup> al agua, este tiene la capacidad de ceder los dos protones que tiene al agua. Es un líquido aceitoso, denso, incoloro e inodoro con baja presión de vapor. Soluble en agua, aunque esta adición pueda estimular una reacción violenta y exotérmica. El ácido concentrado puede altamente corrosivo para los metales y no es inflamable.

Un ácido es una sustancia que forma enlaces covalentes aportando orbitales electrónicos vacíos y la base es la sustancia que forma enlaces covalentes aportando pares electrónicos sin compartir. (Callister, 1996)

Para que el ácido se comporte como tal, tiene que formarse con un compuesto para que este actué como base. Por ejemplo, el agua, la cual tiene un doble carácter (ácido o base según con que reaccione) capta protones que cede el ácido sulfúrico a partir de reacciones simplificadas que se muestran a continuación:

$H_2SO_4 + H_2O >> H_3O^+ + HSO_4^-$	Reacción irreversible	Ec. 2. 3
$HSO_4^- + H_2O << >> H_3O^+ + SO_4^{2-}$	Proceso de equilibrio	Ec. 2. 4

Para el primer proceso ocurre una reacción irreversible, ya que sucede en toda su extensión, mientras que el segundo acontece en un determinado porcentaje, por eso se puede decir que se trata de un proceso de equilibrio (Chang, 1998)

Algunas de sus propiedades son:

- Factor de conversión (20°C y 101,3kPa): 1 ppm = 4,07 mg/m<sup>3</sup>
- Peso molecular: 98,08
- Fórmula molecular: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Solubilidad: soluble en agua y alcohol etílico
- Punto de ebullición: 338°C (98%) (El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro anhidro se descompone a 340°C)
- Punto de fusión: 10,3°C
- Presión de vapor: < 0,001 torr (0,13Pa) a 20°C
- Densidad de vapor: 3,4 veces la del aire

# 2.9.2 Aplicaciones

El ácido sulfúrico tiene varias aplicaciones, a continuación, se destacarán algunas de las más importantes:

- Tiene una elevada afinidad con el agua
- Disolvente de muestras como: metales, óxidos metálicos y compuestos orgánicos
- Electrolito (es usado como fuente de iones) muy utilizado en las pilas de los automóviles.
- Reactivo y disolvente para procesos de síntesis orgánica
- Ayuda al refinamiento del petróleo crudo.

## 2.10 Inhibidores de Corrosión

Son compuestos químicos que se incorporan a ambientes corrosivos donde se encuentran los metales a proteger, normalmente son mezclas de uno o más componentes activos, comúnmente se adicionan al medio corrosivo a bajas concentraciones.

El inhibidor de corrosión es una sustancia química que se incorpora al ambiente corrosivo para desacelerar su velocidad de corrosión. El desarrollo de los inhibidores de corrosión aplicados en diferentes industrias se remite a la década de los años 40's, de ahí a la fecha se tiene registros del uso de los inhibidores, aunque no se tiene una fecha exacta de su comienzo. (Jovancicevic, *et al* 1999).

Los inhibidores interactúan con la superficie metálica para protegerla, su uso se restringe a sistemas cerrados o semi cerrados, pueden introducirse de manera puntual (una aplicación) o de forma continua con adiciones graduales y controladas. Su modo de empleo depende del material a proteger y de las condiciones a las que está sometido.

Su comportamiento puede ser muy peligroso, dado que en función de su concentración o de las circunstancias, puede tomar el papel de inhibidor o de estimulador de corrosión. Existen dos tipos de inhibidores y muchas veces se utiliza una combinación de ambos. (Hong, *et al* 2002).

#### 2.10.1 Inhibidores Anódicos

Los inhibidores anódicos, también llamados pasivadores son sustancias oxidantes, por lo general, inorgánicas, que aumentan el potencial electroquímico del material por proteger, volviéndolo más noble (Revie, 2011).

Estos inhibidores crean un cambio en el potencial de corrosión en la dirección positiva o anódica, obligando a que la superficie metálica vaya a la zona de pasivación, existen dos tipos de inhibidores pasivantes:

Aniones oxidantes que pueden pasivar el metal en ausencia de oxígeno (cromatos, nitritos, nitratos) y iones no oxidantes, estos necesitan la presencia de oxígeno para pasivar (fosfatos, tungstatos, molibdatos). Suelen ser peligrosos cuando son utilizados en concentraciones bajo su límite mínimo, acelerando su velocidad de corrosión o causando picaduras

#### 2.10.2 Inhibidores Catódicos

Estos inhibidores normalmente reducen la ocurrencia de reacción catódica o selectivamente se aceleran en las áreas catódicas para acrecentar la impedancia en la superficie.

Generalmente actúan evitando la reducción de oxígeno mediante la formación de una película superficial que impide el flujo de O<sub>2</sub> o del producto respectivo de reducción (Godínez, et al 2003).

Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. (Ávila y Genesca, 1996) como ejemplo tenemos al bicarbonato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de cinc.

#### 2.10.3 Inhibidores Orgánicos

Generalmente este tipo de inhibidores se adsorben en la superficie del metal dando como resultado la formación de películas delgadas que surgen de la atracción física o química que se da entre la superficie metálica y el compuesto.

Dentro del grupo de inhibidores orgánicos se incluyen alcoholes acetilénicos, aldehídos aromáticos, alquenilfenones, aminas (Quraishi y Jamal, 2001), amidas, imidazoles (Okafor et al., 2009; Zhang et al., 2007), nitrilos, sales de iminio, triazoles, piridina y sus derivados, derivados de quinolina, derivados de tiourea, tiosemicarbazida, tiocianatos, entre otros (Finšgar y Jackson, 2014).

Los inhibidores orgánicos de adsorción pueden tener cierta tendencia a ser catódicos o anódicos, pero generalmente son mixtos, capaces de modificar ambas ramas de las curvas de polarización (Sandianes, Uruchurtu, Calderón 2012).

Algunos ejemplos de inhibidores orgánicos son: hidracina, aminas, amidas, tiourea, benzoatos, silicatos, morfolina, fosfatos orgánicos, ácidos alifáticos, etc. Algunos inhibidores de tipo orgánico pueden incluso, causar daños a los riñones, al hígado y perturbar los procesos bioquímicos, así como el funcionamiento enzimático en general (Abdallah et al., 2010).
## 2.11 Mecanismos de Inhibición a la Corrosión

Para entender los mecanismos de inhibición de corrosión debemos considerar que el inhibidor generalmente se adsorbe en la superficie de un metal a través de diferentes mecanismos por ejemplo la fisisorción o la quimisorción, de esta manera se previene que el oxígeno entre al cátodo.

La eficiencia del inhibidor depende de factores en los que se pone a prueba, por ejemplo (composición del metal, composición de la solución, temperatura, pH, etc.) así como de su propia estructura molecular.

## 2.12 Técnicas para Evaluar los Inhibidores de la Corrosión

Existen diferentes técnicas para medir la eficacia de un inhibidor, las más comunes se inician en un laboratorio, simulando los ambientes diferentes en los que se pondrá a prueba el inhibidor tales como: presión, composición de la solución, esfuerzos de tensión, composición de gases, temperatura, entre otros.

Esta es la primera etapa durante la cual se encuentran diversas dificultades para reproducir los ambientes requeridos y donde se pondrá especial énfasis en las mediciones de los cambios generados durante su utilización y observar si hay resultados positivos en la reducción del proceso de corrosión. Existen dos tipos de técnicas para evaluar los procesos de corrosión, estas son: técnicas directas e indirectas:

## 2.12.1 Técnicas Directas

Este tipo de técnicas, muestran de manera directa el resultado del proceso de corrosión, como lo es el de pérdida de peso del material. Existen diferentes tipos de técnicas como lo son: cupones de corrosión, análisis de iones metálicos en solución entre otras.

## 2.12.2 Técnicas Indirectas

Las técnicas indirectas miden el resultado de los procesos electroquímicos o de disolución de metal. Estas son la difusión de hidrogeno y las electroquímicas, las cuales se utilizaron en este trabajo.

## 2.12.3 Técnicas Electroquímicas

Estas técnicas han sido de vital importancia para la evaluación de la velocidad de corrosión y todos los fenómenos que se involucran en el proceso de reacción de corrosión. Hoy en día su uso es tan cotidiano que ya no podemos imaginar la ciencia e ingeniería de la corrosión sin el uso de estas técnicas, que se llevan a cabo en laboratorios que se encuentran en condiciones controladas, con equipos de cómputo y programas específicos podemos llevar a cabo nuestros experimentos para analizar los datos obtenidos de los mismos.

Para estudiar estas técnicas se tiene que monitorear el potencial y la corriente ya que el potencial indica la fuerza conductora y la corriente muestra la velocidad del proceso, estas técnicas se utilizan de manera frecuente debido al éxito, rapidez y precisión en la evaluación de la velocidad de corrosión.

Si se requiere analizar la efectividad y el comportamiento de un inhibidor de corrosión las técnicas electroquímicas que se usan de manera habitual son las curvas de polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica.

## 2.12.4 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización nos muestran la información sobre la interdependencia que existe entre el potencial y la intensidad de corriente (i vs E), estas curvas se obtienen aplicando corriente constante y midiendo el potencial, se puede repetir este proceso para diversos valores de corriente y medir en cada caso el nuevo potencial obtenido.

A principios de este siglo, un investigador llamado Tafel halló en forma experimental que, a menudo, el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $\eta$ , a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i(neta)$$
 Ec. 2. 5

En donde  $\eta$  se le conoce como sobre potencial y se le define como:

 $\eta = E(aplicado) - E(equilibrio)$  Ec. 2. 6



Fig. 2. 12 La corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobre potencial

El valor de la constante "a" está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i<sub>o</sub>) bajo condiciones de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial  $\eta$  es cero. Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva (+ $\eta$ ) se dice que el proceso es anódico, o sea, el metal se oxida o disuelve. Si la desviación es negativa (- $\eta$ ), el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, habiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico.

La figura 2.13 representa gráficamente la relación de  $\eta$  contra log i para la reacción anódica de disolución (corrosión) metálica de la pieza de cobre considerada en el ejemplo cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación en la dirección positiva (+ $\eta$ ) (cuadrante superior derecho).

Se observa que, al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución de Cu (log i). En la misma figura se aprecia la conducta que sucedería en el caso de que la lámina de cobre hubiera sido alejada del equilibrio, pero ahora en la dirección negativa o catódica (-η) (cuadrante interior izquierdo).

Esto se realizaría simplemente cambiando la polaridad de las conexiones en la fuente de poder. La reacción catódica que se efectuaría, sería predominantemente la depositación de cobre como se indica. Ambos procesos giran alrededor del potencial de equilibrio (Ávila y Genesca 1996).



Fig. 2. 13 Relación de η contra log i

Para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

Para una reacción anódica (i>0):

ηa= a + b log i (b>0) Ec. 2. 7

Para una reducción catódica (i<0): ηc= a'- b' log | i | (b'>0) Ec. 2. 8

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la Figura 2.14



Fig. 2. 14 Rectas de Tafel

Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es

evidente, puesto que se debe obtener a i=0 un sobrepotencial  $\eta=0$  y no  $\eta=\pm\infty$  como lo indicaría la ley de Tafel (Stern y Geary 1957).

## 2.12.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

## E= IR Ec. 2. 9

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

#### E=IZ

#### Ec. 2. 10

En la ecuación anterior Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y, por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia

 $Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{E}$  Ec. 2. 11

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o "fasores", los cuales pueden ser representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand".

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

 $E = \Delta E \operatorname{sen} \omega t$  Ec. 2. 12

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular. (Mendoza, Duran y Genésica)



Fig. 2. 15 Diagrama de Argand

Los datos que se obtienen de las pruebas EIS, se pueden registrar de dos formas diferentes, un componente real de la impedancia total (Z') y un componente imaginario de la impedancia total (Z''), grafico de Nyquist y un módulo de impedancia (|Z|) y ángulo de fase ( $\varphi$ ) grafico de Bode.

## Gráfico de Nyquist

Donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 (-Z"), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.



Fig. 2. 16 Diagrama de Nyquist

## Gráfico de Bode

se representan el logaritmo del módulo de la impedancia (log |Z|) y el desfase ( $\varphi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia (log  $\omega$ ). La información que

se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia. (Vázquez, J. 2007)



rig. 2. Tr Diagrama do Dodo

El análisis de las gráficas de impedancia se auxilia con su representación con los circuitos eléctricos equivalentes, como se muestra en la siguiente figura, la cual representa un circuito equivalente simple que contiene una resistencia y un capacitor en paralelo sin dejar de considerar la resistencia de la solución. (Jones, 1996)



Fig. 2. 18 Representación de un circuito equivalente simple y su respuesta

## 2.13 Interpretación de datos

## 2.13.1 Velocidad de Corrosión

La información principal que se puede obtener de las curvas de polarización es la velocidad de corrosión. Para las reacciones que son principalmente controladas por activación (por ejemplo, reacciones por transferencia de carga o reacciones

por transferencia de masa que suceden a una velocidad menor que la velocidad límite), la densidad de corriente se puede expresar en función del sobrepotencial ( $\eta$ ) donde el valor de  $\eta$  es:

$\eta = E_{aplicado} - E_{circuito abierto}$	Ec. 2. 13
η= β log l/l <sub>0</sub>	Ec. 2. 14

La ecuación anterior es conocida como la ecuación de Tafel, donde  $\beta$  es la pendiente de Tafel, I es la densidad de corriente aplicada, I<sub>0</sub> es la densidad de corriente de intercambio. De esta manera la pendiente Tafel para las reacciones anódica y catódica se pueden obtener de la región lineal de la curva de polarización.



Fig. 2. 19 Cálculo de la pendiente de Tafel

Una vez que las pendientes han sido identificadas, es posible extrapolar en ambas regiones (anódica y catódica) en un punto en el que las velocidades de reacción sean equivalentes.

## 2.14 Inhibidores Naturales para la Corrosión

Es casi imposible evitar la corrosión, sin embargo, es posible controlarla. Para prevenir el daño por corrosión de tuberías, tanques de mezclado, tubos en espiral, y otras superficies metálicas, la formación de ácidos necesita ser inhibida por el uso de una solución efectiva de inhibidores de corrosión (Finšgar y Jackson, 2014).

Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio (Raja y Sethuraman, 2008;). Estas sustancias retardan el proceso de corrosión incrementan el comportamiento de la polarización anódica y/o catódica, reducen el movimiento o difusión de los iones hacia la superficie metálica y acrecientan la resistencia eléctrica de la superficie (Sastri, 2014).

Los inhibidores orgánicos se utilizan en sistemas de enfriamiento y comúnmente son de tipo aniónico como el mercaptobenzotiazol (MBT), sulfatos de sodio y fosfonatos (Tansuğ et al., 2014).



Fig. 2. 20 Clasificación de los inhibidores de corrosión de acuerdo con su origen

Los peligros de la mayoría de los inhibidores orgánicos sintéticos se conocen comúnmente y las nuevas legislaciones ambientales, como la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos y la Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas de la Unión Europea, generan la necesidad de desarrollar inhibidores de corrosión ambientalmente amigables.

La mayoría de los inhibidores naturales no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes en la naturaleza. Hasta el momento, ya se han utilizado extractos a partir de semillas, frutas, hojas, flores, etc. (Raja y Sethuraman, 2008; Abdullah, 2011) y se ha encontrado que reducen notablemente la velocidad de corrosión.

En los extractos de plantas, están presentes un gran número de compuestos químicos, especialmente heterocíclicos, que inhiben la corrosión de manera eficiente (Sathiyanathan et al., 2005; Oladele y Okoro, 2011). El efecto inhibidor se atribuye a la adsorción de estas sustancias orgánicas sobre la superficie del metal, que bloquea los sitios activos o forman una capa protectora (Abdel-Gaber et al., 2006; Singh et al., 2010; Anuradhaa et al., 2008).

Los datos existentes demuestran que la mayoría de inhibidores orgánicos actúan por adsorción en la interfase metal/solución; mediante el desplazamiento de las moléculas de agua formando una película compacta que funciona como barrera (Abdel-Gaber et al., 2006). En general, los principales tipos de interacción entre un inhibidor orgánico y la superficie del metal, son la quimisorción y/o fisisorción. Se ha sugerido que las moléculas adsorbidas físicamente se unen al metal en cátodos locales y la disolución del metal se retarda cuando se impide la reacción catódica, mientras que las moléculas adsorbidas químicamente protegen las áreas anódicas (Oguzie, 2008).

Las características de inhibición de la corrosión del extracto acuoso de semillas de *Coriandrum sativum* L. fueron estudiadas por (Prabhu y Rao. 2013) para el control de la corrosión del aluminio en solución 1,0 M de ácido fosfórico usando técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. La adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica obedeció a una isoterma de adsorción de Langmuir. Las mediciones de polarización mostraron que el extracto actuó como inhibidor mixto.

Se ha estudiado la inhibición de aluminio en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M por extractos de Spondias mombin L. utilizando la técnica gravimétrica estándar a 30 - 60 °C. Se empleó la tendencia de la eficiencia de inhibición con la temperatura, para proponer el mecanismo de inhibición. La eficiencia de inhibición del extracto aumentó con la concentración, pero disminuyó con la temperatura (Obi-Egbedi et al., 2012).

# 2.15 El Chenopodium Ambrosioides (Epazote)

*Chenopodium ambrosioides L.*, de la familia *Chenopodiace* (*sinon.*: C. *antherminiticum* A. Gray., *Botrys Ambrosioides* L., *Blitum Ambrosioides* L.), es conocida en México como epazote o hierba del zorrillo. paico, bitia, caa-ne, en Argentina y Perú; erva de Santa María, mastruz, en Brazil; 'worm grass', 'Mexican tea', 'fit weed', en EUA; aritasou, en Japón; simé kontwá, patois en Dominica. Es una planta aromática, perenne, más o menos pubescente, con el tallo usualmente postrado olor fuerte, de aproximadamente 40 cm de altura; las hojas son oblongo-lanceoladas y serradas, de entre 4 cm de longitud a 1 cm de ancho, con pequeñas flores verdad en panículos terminales densos, cada uno con cinco sépalos. El caliz persistente circunda al fruto y las semillas son negras y no mayores a 0.8 mm de longitud (Gadano et al., 2006, Jamali et al., 2006).



Fig. 2. 21 Planta de epazote (Chenopodium ambrosioides)

Epazote proviene del náhuatl *epatl*, hierba fétida y *tzotl*, dulce, lo cual se refiere al olor tan fuerte que tiene esta hierba. De acuerdo con Takholm (1977) el género *Chenopodium* comprende 120 especies. Las infusiones y decocciones de las hojas, raíces e influrecencias de *C. Ambrosioides* se han utilizado por siglos de

manera tradicional por varias poblaciones nativas de América Latina y el Caribe como condimento y en medicina étnica. Durante, las primeras décadas del siglo XX, el aceite esencial de *C. Ambrosioides* era uno de los antihelmínticos de mayor distribución en humanos, perros, gatos, caballos y cerdos (Nascimento, et al; 2006). Su uso decayó en la década de los años 1940 al descubrirse antihelmínticos menos tóxicos (Quinian, et al., 2002). La manera tradicional de preparar *C. Ambrosioides* es a partir de las hojas secas, como una infusión y el resultado es una solución de color amarillo intenso.

El aceite esencial de *C. Ambrosioides* es un líquido incoloro o ligeramente amarillo de consistencia no muy viscosa, con olor penetrante y pungente parecido al alcanfor, con un sabor levemente amargo, que se extrae de planta completa, especialmente de las semillas y frutos, por destilación a vapor (Gadano et al., 2006).

## 2.16 Aluminio

El aluminio ha contribuido al desarrollo del ser humano a través de la historia, siendo la evolución en las necesidades humanas y tecnológicas lo que permitió el desarrollo de los procesos industriales hacia condiciones inimaginables y sorprendentes. El aluminio fue conocido por el hombre por primera vez en 1808 pero no fue hasta 1827 que se le atribuyó el descubrimiento a Frederich Wöler (Askeland et al., 2012).

El aluminio es el metal más abundante sobre la corteza terrestre, y el tercer elemento más abundante después del oxígeno y el silicio (Klein C. y Hurlbut C.S., 2003). Destacado por su capacidad de resistir la corrosión y por su baja densidad, es atractivo para la industria, lo que ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en cantidad como en variedad de usos, solamente superado por el hierro (Rodríguez J. et al., 2006).

Dicho metal se obtiene de la bauxita, roca blanda formada principalmente por hidróxido de aluminio (Al (OH)3); la cual se refina convirtiéndose en tipo de óxido de aluminio conocido como alúmina (Al2 O3), que mediante una reacción química provocada por un proceso electroquímico es reducido a aluminio. (Vargel C., 2004). Debido a las exigencias cada vez más complejas de la era moderna, los metales han evolucionado en los procesos de conformado y en sus aplicaciones. A fin de satisfacer dichas exigencias, se han creado aleaciones y materiales compuestos más ligeros en peso con buenas propiedades de resistencia, desgaste y corrosión a temperaturas elevadas (Vargel C., 2004).

El aluminio y sus aleaciones representan una categoría importante de materiales debido a su alto valor tecnológico y amplia gama de aplicaciones industriales, especialmente en el sector aeroespacial, industrias y doméstico. El uso de estos materiales en instalaciones livianas está muy extendido. Sin embargo, el aluminio y sus aleaciones, son materiales reactivos y son propensos a reaccionar. (Mountarlier, V. et al. 2005)

Es bien sabido que se desarrolla una película compacta, fuertemente adherente y continua sobre aluminio tras la exposición a la atmósfera o soluciones acuosas. Esta película es responsable de la resistencia a la corrosión del aluminio en la mayoría de los entornos. (Young, L., 1961).

El aluminio depende de la formación. de una película de óxido pasiva compacta y adherente por su inmunidad a la corrosión en diversos ambientes. Esta película superficial es anfótera y se disuelve sustancialmente cuando el metal está expuesto a altas concentraciones de ácidos o bases. (Ashassi-Sorkhabi, H. et al . 2006).

El empleo de estructuras poliméricas naturales ecológicas y amigables con el ambiente, extraído de hojas o extractos de semillas, como inhibidores de corrosión está ganando gran preferencia e interés debido a su efecto seguro uso práctico, bajo costo y fuentes renovables de materiales. (Abiola, O.K. y Otaigbe, J.O.E. 2009)

Se utilizan soluciones ácidas para decapado, grabado químico y electroquímico de aluminio. Por lo tanto, la inhibición de la corrosión del aluminio en medios ácidos tiene una gran importancia (Abdallah, M. 2004)

Durante muchas décadas, las sales de cromato se usaron como inhibidores de corrosión para aleaciones de aluminio, ya que forman películas altamente protectoras en la superficie de la aleación. Sin embargo, se desaconseja el uso de sales de cromato por su toxicidad y se alientan alternativas a ellos. (Zhao, J. et. al. 2001)

Por otro lado, la oxidación agresiva en los metales férreos es una limitante para el uso de este tipo de materiales; caso contrario es observado en las piezas de aluminio, donde la oxidación es imperceptible, ya que se forma una capa superficial de óxido de aluminio (Al2 O3), la cual puede ser removida con un proceso de pulido ya que no se incorpora dentro de la matriz (Vargel C., 2004).

El aluminio exhibe pasividad en varios entornos gracias a la formación de una película de óxido pasiva, compacta y adherente. Sin embargo, esta película superficial es anfótera y se disuelve sustancialmente cuando está expuesto a altas concentraciones de ácidos (pH<5) o bases (pH>9), algunos ácidos son ampliamente utilizados para la limpieza con ácido y electro-pulido de aluminio, pero muestran una fuerte corrosión en el mismo. Debido a la agresión general de las soluciones ácidas, los inhibidores se utilizan para evitar la disolución de metales, así como el consumo de ácido. Existe una extensa lista de varios tipos de inhibidores naturales para la corrosión de aluminio. (Gu, Z.M. y Lu, J.L., 1997)

Símbolo	AI
Número Atómico	13
Punto de Fusión	660,32 °C
Punto de Ebullición	2519 °C
Densidad	2,70 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
Color	Plateado-blanco.

Tabla 2. 1 Propiedades del aluminio.

# 2.16.1 Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard (usualmente agua a 25°C). (Otero, E. 1997) El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas puedes construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos. (Pourbaix, M. 1987)

Como puedes observar en las figuras siguientes, hay tres tipos de líneas que se muestran en el diagrama de Pourbaix para el aluminio, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- Líneas horizontales. Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- Líneas verticales. Indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- Líneas oblicuas. Indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

Los diagramas de Pourbaix son útiles en el campo de la corrosión, además de en otros muchos campos, tales como electrolisis industrial, recubrimiento, electroobtención y electrorefinado de metales, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia, etc. (ASM Handbook, vol 13. 1996).

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como, por ejemplo, hierro, aluminio, zinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como, por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. (Muñoz,



M. s/f).

34



Fig. 2. 22Grafica del diagrama de Pourbaix para aluminio a 25°C

Fig. 2. 23 Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C delimitando las zonas de corrosión, pasividad e inmunidad.

## 2.17 Técnicas de Análisis Instrumental Espectroscópico

Las técnicas instrumentales están basadas en la medida de una propiedad de la muestra, por ejemplo, una propiedad eléctrica o la absorción de radiación electromagnética. Las técnicas espectrométricas son utilizados en la química analítica, están basados en la interacción de la radiación electromagnética, u otras partículas, con un analito para identificarlo o determinar su concentración. Ejemplos de estas técnicas son la espectrofotometría (ultravioleta, visible, o infrarrojo), fluorimetría, espectroscopía atómica (absorción, emisión), espectrometría de masa, espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de rayos X (absorción, fluorescencia), química electroanálítica

(potenciométrica, voltamétrica, electrolítica), cromatografía (gas, líquido) y radioquímica.

Las técnicas instrumentales son generalmente más sensibles y selectivas que las técnicas clásicas, pero son menos precisas, del orden de 1 % o más. Usualmente son más rápidas, pueden ser automatizadas y capaces de medir más de un analito a la vez. Las técnicas cromatográficas son particularmente útiles para analizar mezclas complejas. Estas realizan los pasos de separación y medida simultáneamente. Los constituyentes son separados a medida que son fluidos desde una columna de material apropiado, el cual interacciona en diferente grado con los analitos y son medidos con un apropiado detector a medida que estos emergen de la columna, para producir una señal de pico ascendente proporcional a la cantidad de analito. La tabla 1 enumera la mayoría de las señales analíticas que se suelen utilizar en el análisis instrumental

Señal	Métodos instrumentales				
Emisión de radiación	Espectroscopía de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones, Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y visible)				
Absorción de radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopía fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopía de resonancia de espín electrónico				
Dispersión de la radiación	Turbidimetría; nefelometría; espectroscopía Raman				
Refracción de la radiación	Refractometría; interferometría				
Difracción de la radiación	Métodos de difracción de rayos X y de electrones				
Rotación de la radiación	Polarimetría; dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular				
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría				
Carga eléctrica	Coulombimetría				
Corriente eléctrica	Polarografía; amperometría				
Resistencia eléctrica	Conductimetría				
Razón masa a carga	Espectrometría de masas				
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos				
Propiedades térmicas	Conductividad térmica y métodos de entalpía				
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución isotópica				

Tabla 2. 2 Señales utilizadas en los métodos instrumentales (Romero, 1999:6)

Como puede observarse en la segunda columna de la tabla 2.1, el químico moderno dispone de una serie enorme de herramientas para realizar los análisis, tantas, de hecho, que la elección entre ellas es a menudo difícil. En esta sección, se describe cómo se realiza dicha elección.

## 2.17.1 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) utiliza la radiación electromagnética de las regiones visibles ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radicación es absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta, visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose del exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío.

Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible, así como en el UV, como es el caso de β-caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz es atenuada hasta I. Esta fracción de radicación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) (T = I/Io).

Por estos aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (A =  $-\log T$ ), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente (Holler y Skoog, 1998).

## 2.17.2 Análisis Espectrofotómetro de UV-visible

La espectrofotometría de ultravioleta-visible es una técnica de medición de concentración de masa de elementos y compuestos (especies), químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio indica:

Es la interacción entre la energía electromagnética con la materia. En forma más específica la espectrofotometría ultravioleta-visible se fundamenta en medir la radiación monocromática absorbida por un elemento o molécula causante de desplazamientos electrónicos a capas superiores, estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción como se muestra en la figura

Radiación	Efecto	Técnica	Información	
		Espectroscópica	Obtenida	
UV-Visible	Transiciones entre	Espectroscopia	Existencia de	
	los orbitales	ultravioleta-visible	cromóforos y/o	
	atómicos y	conjugación en		
	moleculares		molécula a partir de	
			las absorciones	
			observadas	

# 2.17.3 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) emplea la región infrarroja del espectro electromagnético. De las técnicas IR, la más usada es la espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, esta puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra, para identificar algunos grupos funcionales.

-Espectroscopia del Infrarrojo cercano

-Espectroscopia del Infrarrojo medio

-Espectroscopia del Infrarrojo lejano

Radiación	Efecto	Técnica	Información	
		Espectroscópica	Obtenida	
Infrarrojo	Deformación de los	Espectroscopia	Grupos funcionales a	
	enlaces químicos.	Infrarroja	partir de las	
	Vibración molecular		absorciones	
			observadas.	

# 2.18 Microscopio Electrónico de Barrido

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de scanning (SEM) o de barrido, en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM).



Fig. 2. 24 Microscopio Electrónico de Barrido

Aunque los fundamentos teóricos del TEM y del SEM son similares, conviene recalcar cuales son los puntos principales comunes y que diferencian ambos sistemas, a saber:

TEM	SEM
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Haz electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras íntegras
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectara	Ausencia de lente proyectara
Pantalla en el interior de la columna	Pantalla en tubo Brown

Imagen en dos dimensiones	Imagen tridimensional
Resolución de 0,5 nm	Resolución de 10 nm
Aumentos hasta 500.000	Aumentos hasta 140.000

Tabla 2. 3 Comparativo entre TEM y SEM

Un microscopio es un instrumento diseñado para hacer visibles objetos que el ojo no es capaz de distinguir. Cuando los rayos de luz emitidos por un punto pasan a través de una lente de apertura semiangular alfa, se forma una imagen no mayor que un punto, pero cuya intensidad se manifiesta en forma del llamado disco de Airy (Fig.2.23). La distancia (D) entre los dos mínimos de dicho anillo situados a ambos lados del pico de máxima intensidad viene dada por la expresión:



Fig. 2. 25 Perfil de intensidad de disco Airy en un punto. En ordenadas se representa la intensidad de la imagen. En abscisas la diferencia entre el eje de la lente, O: ojo de la lente, D: diámetro de disco central de intensidad dado por D=1.22 Lambda/nsenalfa.

Donde A es la longitud de onda de la luz, n el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto y a la semiapertura numérica. Cuando dos puntos emisores se encuentran muy próximos (Fig.2.24) las intensidades de

ambos en la imagen final se solapan. Así, la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. Como se puede deducir de la expresión anterior, la resolución no depende de ninguna propiedad de la lente a excepción de a.



Fig. 2. 26 Definición de resolución en términos de separación del disco de Airy. El máximo central de una imagen coincide con el primer mínimo de densidad de la imagen adyacente, D=1.22 lambda/nsenalfa.

# Características del MEB

El fundamento del MEB radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de w-7 Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) (Fig.2.25) desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 1 O nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 1 o-14 Á hasta unos w-10-1o-12 Á. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de w-14 Á supone una emisión de 1015 e-/seg, mientras que, en la definitiva, de w-12 Á, es de 6.106 e-/seg.



Fig. 2. 27 Componentes de la "óptica" del SEM convencional

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.



Fig. 2. 28 Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM) en el que se muestran los diferentes componentes del mismo. LP: light pipe, F: fotomultiplicador, ORC: osciloscopio de rayos catódicos, GB: generador de barrido, BA: bobinas de amplificación.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen esecundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada e- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e-. Los e- secundarios, finalmente, previo paso por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen (fig.2.27).



Fig. 2. 29 Camino seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y formación de la imagen.

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio (Renau-Piqueras y Faura, s/f).

# **CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En esta sección se describirán los materiales y reactivos químicos ocupados en la realización de las distintas pruebas que se desarrollaron durante esta investigación, tomando al *Chenopodium ambrosioides* (epazote) como inhibidor de la corrosión, al aluminio como el material que fue sometido a las distintas pruebas, el equipo de laboratorio y software empleado en las distintas técnicas electroquímicas utilizadas para el análisis de los experimentos.

Se describen los procedimientos que se realizaron para la extracción, preparación del inhibidor, probetas, preparación de la solución de trabajo, celda electroquímica empleada para el desarrollo de las pruebas de impedancia electroquímica y para las curvas de polarización.

## 3.1 Material

El material que se utilizó en esta investigación fue un aluminio comercial con una pureza del 99% en forma de barra cilíndrica de 0.5 cm de diámetro.

## 3.2 Preparación del Electrodo de Trabajo

La varilla de aluminio de aproximadamente 0.5cm de diámetro, se cortó en secciones de 3cm de longitud para que se elaboraran los electrodos de trabajo. Las piezas de trabajo fueron encapsuladas en resina poliéster cristal MC-40, para esto se utilizó un tubo de PVC como molde que previamente se engraso (grasa silicón)

Posteriormente con la pieza de trabajo colocada dentro del tubo de PVC se procede a llenar con resina hasta que cubra el aluminio por completo y aún más esto para poder sujetarla de una manera adecuada para las operaciones de lijado y pulido, una vez seca la resina el desmolde se pudo realizar fácilmente gracias al engrasado ya mencionado.



## Fig. 3. 1 Montaje de la probeta

# 3.3 Preparación del Electrolito

Para la realización de estas pruebas electroquímicas y gravimétricas de pérdida de peso se empleó una solución de  $H_2SO_4$  a 1M, el volumen de ácido sulfúrico fue de 50ml de la solución de  $H_2SO_4$ , que posteriormente de diluyo con el inhibidor en las concentraciones de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000ppm.

# 3.4 Preparación del inhibidor natural de corrosión

El material vegetal se adquirió comercialmente en un mercado local de la ciudad de Cuautla Morelos. Las hojas totalmente secas se trituraron en trozos pequeños y se sometieron a proceso de extracción y a maceración, por lo que se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 1000ml y se agregó hexano o metanol según el caso hasta que el material vegetal se cubrió en su totalidad alcanzando la marca de graduación del matraz Erlenmeyer de 700ml.

El material vegetal y solvente se dejaron en reposo por 72 horas, se filtró el solvente y se recuperó el contenido químico extraído, separando el hexano por su punto de ebullición a través de destilación, empleando un rotaevaporador. El solvente recuperado se agregó nuevamente al material vegetal y la extracción se realizó como se describe en tres ocasiones. Finalmente se obtuvo un residuo liquido de color amarillo-verdoso.



Fig. 3. 2 Maceración de epazote



Fig. 3. 3 Obtención de extracto en el roto evaporador

# 3.5 Celda Electroquímica

Se utilizaron vasos de precipitado de 250 ml de capacidad. El electrodo de calomel saturado será usado como electrodo de referencia, un electrodo de grafito será utilizado como electrodo auxiliar y los electrodos elaborados con aluminio como electrodos de trabajo.



Fig. 3. 4 Ejemplo de celda electroquímica

En este experimento se utilizaron tres electrodos que se describen a continuación:

- a) Electrodo Auxiliar (AE): Varilla de Grafito
- b) Electrodo de Referencia (RE): Electrodo de Calomel Saturado

c) Electrodo de Trabajo (WE): Electrodo de aluminio soldado a un extremo con alambre de cobre y embebido en resina cristal.

# 3.6 Técnica Gravimétrica de Pérdida de Masa

En esta técnica se cortaron piezas de aluminio en pequeñas porciones, se lijaron hasta grano 600 por toda la superficie midiendo el área y el peso de cada muestra, enjuagando con acetona, posteriormente la pieza se sumergió en su totalidad en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1M en un vaso de 50ml donde también contenían diferentes concentraciones del inhibidor 100, 300, 500, 700, 900 ppm a diferentes temperaturas 25°C, 40°C y 60°C, la eficiencia del inhibidor se determina usando la siguiente ecuación:

Donde  $\omega_0$  es la pérdida de masa sin inhibidor y  $\omega_1$  es la pérdida de masa con inhibidor

## 3.7 Equipos electroquímicos (operación y descripción)

#### 3.7.1 Pruebas Electroquímicas

Para estas pruebas se emplearon interfaces electroquímicas GillAC de ACM instruments para verificar el desempeño del inhibidor junto con el equipo Gamry PC4/300 de Gamry Instruments que permite aplicar diversas técnicas electroquímicas como Impedancia, LPR y Ruido Electroquímico

### 3.7.2 Curvas de Polarización

#### 3.7.2.1 Evaluación del inhibidor de corrosión por extrapolación Tafel

En estos estudios se utilizaron dispositivos como lo son, un potenciostato/galvanostato de ACM Instruments para realizar las curvas de polarización potenciodinámica, el espécimen se polarizo en valores de ±300mV anódica y catódicamente con respecto al potencial de corrosión E<sub>corr</sub>, la velocidad de barrido fue de 1m V/s, registrando la corriente de manera continua con el cambio de potencial.

El material de trabajo se sumergió en la solución 15 min antes de iniciar la prueba para que el electrodo de trabajo alcanzara un periodo de pre-corrosión, posteriormente se conectaron el equipo de trabajo a los electrodos y se inició la prueba con una velocidad de barrido de 60mV/min.

Para las pruebas distintas a temperatura ambiente se utilizó una parrilla para llevar la solución a la temperatura de trabajo deseada, 40 y 60°C respectivamente para iniciar las pruebas con los parámetros adecuados. Cuando se encontraron las condiciones adecuadas de trabajo, se procedió a la inmersión de los electrodos que componen el arreglo de la celda electroquímica y se esperó que E<sub>corr</sub> no tuviera variaciones.

En el caso del inhibidor, este se adiciono antes de iniciar la prueba y se dejó reposar 15 minutos en promedio esperando a que el potencial se estabilizara, después de esto se dio inicio al barrido potenciodinámico. A fin de hacer comparaciones adecuadas se hicieron mediciones en blanco de la solución y se comparó con las concentraciones anteriormente mencionadas.

Para determinar el valor de la eficiencia de inhibición en porcentaje (E%), se utilizó el método de extrapolación de Tafel que se explica con la siguiente ecuación:

$$IE (\%) = \frac{I_{corr} - I^{\circ}_{corr}}{I_{corr}} \times 100 \qquad \text{Ec. 3. 2}$$

Donde IE es el porcentaje de eficiencia de corrosión, Icorr es la densidad de corriente de corrosión sin inhibidor y l°corr es la densidad de corriente de corrosión con inhibidor.

## 3.7.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Esta es una técnica donde se aplica una señal de CA al sistema electroquímico, donde se analiza la respuesta del sistema frente a una variación, comúnmente se aplica una señal de voltaje pequeña (potencial), para después medir la corriente. La variación es tan rápida que normalmente no incide en los fenómenos de transporte de materia.

Con estos datos se obtienen buenos resultados para el estudio de caracterización superficial de los materiales, porque con esta referencia podemos obtener información del sistema tales como mecanismos de corrosión, formación de productos, difusión electrónica y películas de corrosión.

El equipo utilizado en las pruebas de EIS fue un Gamry PC4/300. Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron en diferentes rangos de frecuencia desde 20000Hz a 100Hz, con una amplitud de voltaje de 10±mV vs el potencial de corrosión.

## 3.8 Pruebas Gravimétricas: Pérdida de peso

Para el desarrollo de estas pruebas gravimétricas, se emplearon probetas cilíndricas, estas probetas fueron pesadas y medidas para obtener los resultados de pérdida de masa y determinar la eficiencia del inhibidor.

La fórmula utilizada para pérdida de masa por unidad de área es la siguiente:

$$A \stackrel{=}{=} A \qquad \underline{\Delta W} \qquad \underline{W - W_0} \qquad \qquad \text{Ec. 3. 3}$$

Donde W es el peso inicial y  $W_0$  es el peso final, A corresponde al área total de las probetas.

También se puede calcular la eficiencia de inhibición de cada una de las concentraciones con la siguiente ecuación:

$$E_W\% = 100 X 1(\frac{W}{W_0}) - Ec. 3.4$$

A continuación, se describe como se colocaron las probetas durante la prueba:

1.- En un recipiente esterilizado por calor seco se vierte el electrolito

2.- Las piezas que se utilizaron se limpian con agua destilada y se secan con aire caliente

3.- A las probetas se les realizo un barreno por donde se introdujo un hilo plástico para que se mantuvieran suspendidas en la tapa del recipiente dentro de la solución.

4.-Las probetas se sumergen en distintas concentraciones del inhibidor, durante 72h.

5.- Las pruebas se realizaron a diferentes temperaturas 25, 40 y 60°C

6.- Cuando se cumplió el periodo de inmersión de las probetas se retiraron de la solución.

7.- Una vez retiradas las probetas se les realizo el siguiente procedimiento:

a) Se preparo acido inhibido a 1g de trióxido de antimonio, 2.5g de cloruro de estaño, aforado con HCI hasta los 50 ml y se llevó a una temperatura de 60°C

b) Se sumergieron las probetas en el ácido inhibido durante 1 minuto, se retiraron y se lavaron en chorro de agua para remover residuos de la superficie.

c) Con un cepillo de cerdas finas se limpiaron las probetas y se enjuagaron nuevamente de manera abundante.

d) Se secan con aire caliente y se pesan de nueva cuenta para conocer los nuevos valores de la masa de las probetas

e) Se repite el paso c) hasta obtener un resultado de peso estable.



Fig. 3. 5 Prueba de pérdida de masa





Fig. 3. 7 Probeta después Fig. 3. 6 Probeta antes de prueba

# 3.9 Procedimiento para la determinación de espectrofotometría del extracto antes y después de la prueba electroquímica.

de prueba

En el espectrofotómetro las muestras en solución se ponen en una celda de cuarzo, se utilizan dos lámparas: una de H o deuterio para la región UV y una de halógeno para la región visible.

- La luz pasa de manera simultánea por la celda de referencia y la celda de la muestra.
- El espectrofotómetro compara la luz que pasa por la muestra con la que pasa por la celda de referencia
- La radiación transmitida es detectada, el espectrofotómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que pasa por las celdas

# 3.10 Procedimiento para la determinación por espectrofotometría por transformada de Fourier de las pruebas obtenidas antes y después de las pruebas electroquímicas.

En este análisis se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojo Bruker tensor 27, para el análisis del extracto metanólico de las hojas de Chenopodium Ambrosioides y de sus productos de corrosión, el escaneo de la muestra se muestra en rango de longitud de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, para la preparación de la prueba de realizo el siguiente procedimiento:

- 1. El extracto se dejó secar en una caja Petri
- Se extiende una película sobre el disco de cloruro de sodio pulverizando el material obteniendo una pastilla de bromuro de potasio. Se emplean estas sales porque son invisibles a la luz IR
- 3. Se tritura el extracto seco con la sal purificada (bromuro de potasio) finamente para remover efectos dispersores de los cristales grandes
- Esta mezcla se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla traslucida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrofotómetro
- 5. Es importante destacar que los espectros obtenidos a partir de preparaciones distintas de la muestra se verán ligeramente distintos entre sí debido a los diferentes estados físicos en los que se encuentra la muestra y a que en algunos casos los agentes aglomerantes también absorben el IR formando bandas características.

# 3.11 Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido consta de tres detectores los cuales se encargan de clasificar imágenes de electrones secundarios, electrones de retrodispersión y analizador de energía dispersa de rayos X (EDX o EDS), estos dispositivos se encuentran dentro de la cámara de vacío.

El metal de muestra se coloca en el porta muestras de la cámara de vacío del microscopio, ahí se escanea por un haz de luz de electrones, convirtiendo esa

señal eléctrica en una imagen en tres dimensiones que se puede observar en el monitor de la computadora del dispositivo.

El analizador de electrones de retrodispersión del microscopio electrónico de barrido realiza varios análisis que son presentados con histogramas o con imágenes de distribución de los elementos químicos que se encuentran en la muestra, esta información se obtiene mediante el software INCA que recoge durante un tiempo determinado (minutos) con fotones emitidos por la muestra clasificándolos según su energía, su espectro se puede analizar con un histograma donde el eje X mide la energía (Kiloelectronvolts) y el eje Y mide la intensidad.

El espectro realiza de forma automática la identificación y análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos por medio de picos en la campana de Gauss que son observados en el histograma. En una muestra se eligen varios sitios de interés para verificar si contienen los mismos elementos o si existe variación de estos en una unidad de área.

## 3.12 Preparación de muestra

Es de suma importancia que las muestras que se vayan a observar en el MEB estén totalmente libres de líquidos y además que estas sean conductoras, los tipos de muestras pueden ser minerales, metales, biológicas e incluso algunos polímeros, su preparación es sencilla, el material se tiene que recubrir con una película de carbono o una delgada capa de oro de un espesor entre 10 y 25 nm, este depósito de películas metálicas se realiza mediante evaporación térmica, la muestra se fija en el portaobjetos con pintura de plata o cinta adhesiva de carbono, para darle propiedades conductoras.

# **CAPITULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS**

## 4.1 Curvas de Polarización

4.1.1 Curvas de polarización a 25°C a diferentes concentraciones de Chenopodium ambrosioides

En la figura 4.1 se muestran las curvas de polarización a 25°C evaluadas con inhibidor obtenido de hexano a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La figura nos muestra que el poco efecto de la concentración del inhibidor tanto en la rama anódica como en la rama catódica de las curvas de polarización los cuales no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

Su comportamiento es muy similar tanto en la parte anódica como en la parte catódica de las curvas con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -750mV comportándose de manera noble, excepto por la que está a 600ppm que presenta un  $E_{corr}$  = -500mV siendo este el más activo. En 1000ppm muestra un comportamiento diferente en la región anódica, lo que se podría decir que sufre una pasivación, las pendientes anódicas y catódicas fueron afectadas muy poco por lo que se puede decir que es un inhibidor de tipo mixto.



Fig. 4. 1Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto hexánico del *Chenopodium ambrosioides* a 25°C

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.1 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 600ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 400ppm del inhibidor hexánico.

Concentración	Ecorr	lcorr	Ва	Bc	EI
inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-679.56134	3.74E-02		180	
100ppm	-687.515064	2.38E-02		198	28
200ppm	-680.886961	2.30E-02		208	24
300ppm	-660.339841	1.90E-02		205	37
400ppm	-703.422511	4.93E-02		214	35
500ppm	-686.189443	3.19E-02		208	40
600ppm	-536.394312	1.66E-02		283	6
700ppm	-688.840685	2.91E-02		209	49
800ppm	-700.10846	1.96E-02		195	23
900ppm	-707.399373	2.57E-02		210	86
1000ppm	-682.212581	1.46E-02		243	83
Tabla 4. 1Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto hexánico a 25°C

En la figura 4.2 se muestran las curvas de polarización a 25°C evaluadas con inhibidor obtenido de metanol a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La figura nos muestra que el poco efecto de la concentración del inhibidor tanto en la rama anódica como en la rama catódica de las curvas de polarización los cuales no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

Su comportamiento es muy similar tanto en la parte anódica como en la parte catódica de las curvas con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -650mV comportándose de manera general como noble, excepto por la que está a 600ppm que presenta un comportamiento diferente en la curva siendo este el más activo



Fig. 4. 2 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto de metanólico del *Chenopodium ambrosioides* a 25°C

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.2 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$ 

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 900ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 300ppm del inhibidor metanólico.

Concentración	Ecorr	lcorr	Ва	Bc	EI
inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-654.923599	3.77E-02		178	
100ppm	-660.016978	3.84E-02		192	-93
200ppm	-668.293718	3.72E-02		191	-15
300ppm	-675.933786	5.10E-02		193	-61
400ppm	-682.937182	4.47E-02		183	-58
500ppm	-681.663837	4.86E-02		227	-51
600ppm	-676.570458	4.17E-02		228	-25
700ppm	-676.570458	4.52E-02		233	-40
800ppm	-657.470289	4.05E-02		244	62
900ppm	-647.920204	2.60E-02		158	-15
1000ppm	-655.560272	3.42E-02		231	-48

Tabla 4. 2 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto metanólico a 25°C

## 4.1.2 Curvas de Polarización a 40°C a diferentes concentraciones de Chenopodium ambrosioides

En la figura 4.3 se muestran las curvas de polarización a 40°C evaluadas con inhibidor obtenido de hexano a 40°C a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de  $H_2SO_4$ .

La figura nos muestra que el efecto de la concentración del inhibidor fue casi nulo en ambas ramas de la curva de polarización (anódica y catódica) no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo se distingue disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

Su comportamiento es muy similar tanto en la parte anódica como en la parte catódica de las curvas con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -750mV a 200 ppm comportándose de manera noble, excepto por la que está a 700ppm que presenta un  $E_{corr}$  = -800mV siendo este el más activo

Ambas partes de la curva, tanto la parte anódica como la catódica, sufren ligeras modificaciones por parte del inhibidor por lo que puede considerarse un inhibidor de tipo



mixto

Fig. 4. 3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  a diferentes concentraciones del extracto hexánico del *Chenopodium ambrosioides* a 40°C.

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.3 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$ 

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 500ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 800ppm del inhibidor hexánico.

Concentración	Ecorr	lcorr	Ва	Bc	EI
inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-826.297883	1.42E-01		161	
100ppm	-782.069052	1.03E-01		242	-31
200ppm	-763.923891	1.18E-01		165	2
300ppm	-825.730847	4.46E-02		196	23
400ppm	-778.666835	7.60E-02		175	13
500ppm	-753.717238	1.33E-01		187	-9
600ppm	-779.800907	7.49E-02		179	1
700ppm	-840.47379	7.79E-02		181	-3
800ppm	-758.820565	9.41E-02		160	38
900ppm	-755.418347	7.93E-02		158	32
1000ppm	-758.253528	1.01E-01		167	-1

Tabla 4. 3 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto hexánico a 40°C

En la figura 4.4 se muestran las curvas de polarización a 40°C evaluadas con inhibidor obtenido de metanol a 40°C a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Esta figura nos muestra que el efecto de la concentración del inhibidor fue mínimo en ambas ramas de la curva de polarización (anódica y catódica) no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo se distingue disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

Su comportamiento es muy similar tanto en la parte anódica como en la parte catódica de las curvas con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -750mV en una concentración de 1000ppm comportándose de manera noble, excepto por la que está a 800ppm que presenta un  $E_{corr=}$  -850mV siendo este el más activo

Ambas partes de la curva, tanto la parte anódica como la catódica, sufren modificaciones ligeras por parte del inhibidor por lo que puede considerarse un inhibidor de tipo mixto



Fig. 4. 4 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico del *Chenopodium ambrosioides* a 40°C

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.4 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 1000ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 800ppm del inhibidor metanólico.

Concentración	Ecorr	lcorr	Ba	Bc	EI
Inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-822.646405	1.57E-01		176	
100ppm	-820.978503	1.46E-01		151	-537
200ppm	-797.627872	9.52E-02		157	-356
300ppm	-863.787991	8.51E-02		165	-513
400ppm	-804.855448	7.42E-02		157	-248
500ppm	-802.075612	1.17E-01		158	-430
600ppm	-839.881394	1.05E-01		171	-395
700ppm	-854.336546	8.72E-02		162	-425
800ppm	-792.068199	9.74E-02		160	-442
900ppm	-754.262417	1.28E-01		163	-431
1000ppm	-735.359526	3.12E-01		223	-542

Tabla 4. 4 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto metanólico a 40°C

## 4.1.3 Curvas de Polarización a 60°C a diferentes concentraciones de Chenopodium ambrosioides.

En la figura 4.5 se muestran las curvas de polarización a 60°C evaluadas con inhibidor obtenido de hexano a 60°C a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de  $H_2SO_4$ .

La figura nos muestra que el poco efecto de la concentración del inhibidor tanto en la rama anódica como en la rama catódica de las curvas de polarización los cuales no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

En la región anódica se puede observar que ciertas curvas tienen un efecto de pasivación en las concentraciones de 200,400, 500, 900 1000ppm su comportamiento es muy similar en la parte catódica de las curvas, con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -800mV a 700ppm comportándose de manera noble, excepto por la que está a 900ppm que presenta un  $E_{corr}$  = -930mV siendo este el más activo



Fig. 4. 5 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto de hexánico del *Chenopodium ambrosioides* a 60°C

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.5 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$ 

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 600ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 300ppm del inhibidor hexánico.

Concentración	Ecorr	Icorr	Ва	Bc	EI
inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-827.215648	1.39E-01		155	
100ppm	-892.960638	1.45E-01		180	76
200ppm	-869.053369	1.61E-01		157	-179
300ppm	-881.671094	2.20E-01		181	-374
400ppm	-914.211543	1.09E-01		178	80
500ppm	-883.663366	1.66E-01		187	12
600ppm	-813.933832	1.45E-01		179	-76
700ppm	-817.918377	1.07E-01		180	38
800ppm	-823.231104	1.29E-01		164	-233
900ppm	-932.806085	1.00E-01		181	85
1000ppm	-908.898817	1.48E-01		157	52

Tabla 4.5 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto hexánico a 60°C

En la figura 4.6 se muestran las curvas de polarización a 25°C evaluadas con inhibidor obtenido de metanol a 60°C a diferentes concentraciones de *Chenopodium ambrosioides* en presencia del medio agresivo 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La figura nos muestra que el poco efecto de la concentración del inhibidor tanto en la rama anódica como en la rama catódica de las curvas de polarización los cuales no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que l<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente.

En la región anódica se puede observar que ciertas curvas tienen un efecto de pasivación en las concentraciones de 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000ppm su comportamiento es muy similar en la parte catódica de las curvas, con un potencial promedio de  $E_{corr=}$  -800mV a 1000ppm comportándose de manera noble, excepto por la que está a 500ppm que presenta un  $E_{corr}$  = -900mV siendo este el más activo



Fig. 4. 6 Curvas de Polarización Potenciodinámicas para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto de metanólico del *Chenopodium ambrosioides* a 60°C

Por su parte los parámetros electroquímicos como  $E_{corr}$  e  $I_{corr,}$  así como las pendientes Tafel catódica y anódica (Bc y Ba) y la eficiencia de inhibición(%E), se muestran en la tabla 4.6 obtenidos a partir de las curvas de polarización del efecto de la concentración para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Se observa una ligera modificación por el extracto de *Chenopodium ambrosioides* en la parte anódica y catódica de las curvas, lo que indica que es un inhibidor tipo mixto.

El mayor potencial de corrosión se obtuvo en una concentración de 900ppm y la menor densidad de corriente en la superficie metálica se da en una concentración de 700ppm del inhibidor metanólico.

Concentración	Ecorr	lcorr	Ва	Bc	EI
inhibidor	(mV <sub>ecs</sub> )	(A/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	(%)
0ppm	-847.191562	1.86E-01		133	
100ppm	-890.728477	1.65E-01		149	91
200ppm	-812.239392	2.42E-01		173	17
300ppm	-903.605592	1.53E-01		170	90
400ppm	-850.870738	1.50E-01		171	16
500ppm	-917.7091	1.58E-01		180	90
600ppm	-885.822909	1.78E-01		172	82
700ppm	-851.483934	3.87E-01		203	74
800ppm	-885.209713	1.71E-01		175	79
900ppm	-803.041452	2.15E-01		208	18
1000ppm	-817.14496	1.40E-01		183	80

Tabla 4. 6 Parámetros electroquímicos obtenidos para las curvas de polarización en el extracto metanólico a 60°C

## 4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

### 4.2.1 Diagramas de Nyquist a 25°C

En la figura 4.7 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el extracto hexánico de *Chenopodium ambrosioides* a 25°C, se puede observar un semicírculo capacitivo y frecuencias intermedias y altas, seguidas por un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción de alguna especie intermedia. Se puede ver que el diámetro del semicírculo aumenta con la concentración. El semicírculo con mayor diámetro y mejor eficiencia se obtuvo a 900ppm.



Fig. 4. 7 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto hexánico de *Chenopodium ambrosioides* a 25°C

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  para el extracto metanólico a 25°C, se puede observar un semicírculo capacitivo y frecuencias intermedias y altas, seguidas por un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción de alguna especie intermedia. Se puede ver que el

diámetro del semicírculo aumenta con la concentración. El semicírculo con mayor diámetro y mejor eficiencia se obtuvo a 200ppm.



Fig. 4. 8 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto metanólico de *Chenopodium ambrosioides* a 25°C

## 4.2.2 Diagramas de Nyquist a 40°C

En la figura 4.9 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de  $H_2SO_4$ De extracto hexánico a 40°C, se puede observar un semicírculo capacitivo y frecuencias intermedias y altas, seguidas por un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción de alguna especie intermedia.

Se puede ver que el diámetro del semicírculo aumenta con la concentración. Después del semicírculo inductivo hay otro semicírculo capacitivo a muy bajas frecuencias. Esto quiere decir que ahora el proceso de corrosión tiene un control mixto: adsorción/desorción de una especie intermedia y por transferencia de carga.

El semicírculo con mayor diámetro y mejor eficiencia se obtuvo a 800ppm.



66

Fig. 4. 9 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto hexánico de *Chenopodium ambrosioides* a 40°C

En la figura 4.10 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de  $H_2SO_4$ De extracto metanólico a 40°C, se puede observar un semicírculo capacitivo y frecuencias intermedias y altas, seguidas por un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, lo cual sugiere que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción/desorción de alguna especie intermedia.

Se puede ver que el diámetro del semicírculo aumenta con la concentración. Después del semicírculo inductivo hay otro semicírculo capacitivo a muy bajas frecuencias. Esto quiere decir que ahora el proceso de corrosión tiene un control mixto: adsorción/desorción de una especie intermedia y por transferencia de carga.

El semicírculo con mayor diámetro y mejor eficiencia se obtuvo a 200ppm.



Fig. 4. 10 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y diferentes concentraciones del extracto metanólico de *Chenopodium ambrosioides* a 40°C

## 4.2.3 Diagramas de Nyquist a 60°C

En la figura 4.11 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de extracto hexánico a 60°C, en general se observa que el diámetro de los semicírculos tiene un comportamiento típico de adsorción lo cual aumenta con la concentración del inhibidor y tiene tendencia a formar un doble bucle, después del semicírculo inductivo se forma otro semicírculo capacitivo lo cual quiere decir que el proceso tiene un control mixto de adsorción/desorción y transferencia de carga, en 800ppm donde se obtiene el diámetro mayor y una mejor eficiencia.



Fig. 4. 11 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del inhibidor de hexano de *Chenopodium ambrosioides* a 60°C

En la figura 4.12 se muestra el diagrama de Nyquist del aluminio en 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> De extracto metanólico a 60°C, en general se observa que el diámetro de los semicírculos tiene un comportamiento típico de adsorción lo cual aumenta con la concentración del inhibidor y tiene tendencia a formar un doble bucle, después del semicírculo inductivo se forma otro semicírculo capacitivo lo cual quiere decir que el proceso tiene un control mixto de adsorción/desorción y transferencia de carga, en 800ppm donde se obtiene el diámetro mayor y una mejor eficiencia.



Fig. 4. 12 Diagrama de Nyquist para el aluminio en 1M de  $H_2SO_4$  y diferentes concentraciones del extracto metanólico de *Chenopodium ambrosioides* a 60°C

#### 4.3 Pruebas Gravimétricas: Pérdida de Peso

La figura 4.13 muestra el efecto de la concentración del *Chenopodium ambrosioides* en la pérdida de masa y la eficiencia del inhibidor a 25, 40 y 60°C se puede ver que la pérdida de masa disminuye ligeramente con la concentración del inhibidor, a mayor temperatura mayor pérdida de masa, la velocidad máxima de corrosión es en 60°C a 100ppm, a las tres temperaturas se nota que después de 100ppm la velocidad de corrosión disminuye conforme aumenta la concentración del inhibidor y la eficiencia del inhibidor aumenta con la concentración del inhibidor pero disminuye con la temperatura. A 25°C la velocidad de corrosión continúa bajando a medida que la concentración aumenta



Fig. 4. 13 Efecto de la concentración del *Chenopodium ambrosioides* en la pérdida de masa sobre la corrosión del aluminio inmerso en 1M de  $H_2SO_4$  a 25, 40 y 60°C

## 4.4 Micrografías tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido LEO VP 1450 del Aluminio corroído a diferentes temperaturas

En la figura 4.14 se muestran los productos de corrosión formados en la superficie del material sin inhibidor a diferentes temperaturas. A 25 y 40°C prácticamente no se encuentra diferencia, el ataque en la superficie metálica es muy similar.

El ataque por corrosión fue muy poco, pero a 60°C se observa una formación mayor de los productos de corrosión del aluminio debido a una mayor velocidad de corrosión.



a) 25°C







c) 60°C

Fig. 4. 14 Micrografías a 25X de aluminio corroído sin inhibidor a 25, 40 y 60°C

# 4.4.1 Micrografías del aluminio a diferentes temperaturas con 700ppm de inhibidor

En la figura 4.15, se muestran los productos de corrosión formados en la superficie del material con inhibidor a diferentes temperaturas. A 25°C no se observa prácticamente ningún daño, a 40°C se pueden observar más productos de corrosión, el ataque en la superficie metálica es muy similar a la de la temperatura ambiente, pero a 60°C se puede ver un mayor daño en la superficie del material.



a) 25 °C



b) 40 °C



c) 60°C

Fig. 4. 15 Micrografías a 200X de aluminio corroído con 700ppm de inhibidor y a 25, 40 y 60°C

# 4.4.2 Micrografías del aluminio a diferentes temperaturas con 900ppm de inhibidor

En la figura 4.16, se muestran los productos de corrosión formados en la superficie del material con inhibidor a diferentes temperaturas. A 25°C no se observa daño aparente, mientras que a 40°C se pueden observar más productos de corrosión, el

ataque en la superficie metálica es muy similar a la de la temperatura ambiente, pero a 60°C se puede observar un mayor daño en la superficie del material.







b) 40°C



c) 60°C

Fig. 4. 16 Micrografías a 1000X de aluminio corroído con 900ppm de inhibidor y a 25, 40 y 60°C

## 4.5 Espectroscopia uv-visible

La figura 4. muestra el espectro de uv-visible del extracto total, así como de los productos de corrosión en  $H_2SO_4$  del aluminio, en el cual se aprecia que no hay diferencia significativa alguna entre los espectros de IR del extracto (700ppm + 1M de  $H_2SO_4$  antes de dar inicio el experimento) y tiempo final (700ppm + 1M de  $H_2SO_4$  después del experimento).



Fig. 4. 17 Espectro de absorción de uv-visible del extracto de *Chenopodium ambrosioides*, así como de los productos de corrosión.

## CAPITULO 5 CONCLUSIONES

El extracto de *Chenopodium ambrosioides* resulto ser un buen inhibidor de la corrosión 1M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Su eficiencia aumento con la concentración, pero disminuyo con la temperatura.

Los extractos se comportaron de manera similar eso se puede observar en las curvas de polarización, se observaron efectos muy parecidos en las pendientes anódicas y catódicas de las curvas a 25°C, no se mostró una formación de capa pasiva, solo se observó disolución en la parte anódica de las curvas. Su eficiencia fue de 86% a una concentración de 900ppm para el extracto hexánico y de 62% a una concentración de 62% a 800ppm.

Para el caso de las curvas de polarización a 40°C nos muestra que el efecto de la concentración del inhibidor fue casi nulo en ambas ramas de la curva de polarización (anódica y catódica) tanto en el extracto hexánico como metanólico, no muestran evidencia de formación de capa pasiva solo se distingue disolución, el valor de E<sub>corr</sub> permaneció prácticamente inalterado por el inhibidor mientras que I<sub>corr</sub> lo hizo solo marginalmente. Los valores de eficiencia para el extracto hexánico fue de 38% a una concentración de 800ppm.

En el caso de las curvas de polarización a 60°C nos muestra que la mejor eficiencia en el extracto hexánico se obtuvo a 900ppm y fue de 85% a diferencia de las curvas a temperatura inferior en este caso en la parte anódica se observan varias concentraciones del inhibidor que tienden a la pasivación del aluminio en general en concentraciones altas, la eficiencia en el extracto de metanol fue de 91% a 100ppm.

. En las pruebas gravimétricas se observa a 25°C la velocidad de corrosión disminuye y se obtiene su valor mínimo a 500ppm, a 40 y 60°C la velocidad de corrosión continúa bajando a medida que la concentración aumenta, se puede ver que la pérdida de masa disminuye ligeramente conforme aumenta la concentración del inhibidor, también se observa que a mayor temperatura mayor pérdida de masa

Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica la mejor eficiencia a 25° de extracto hexánico fue de 84% a 900ppm y de extracto de

metanol fue de 61% a 200ppm el mecanismo del proceso de corrosión estuvo controlado por proceso de adsorción de especies

La espectroscopia de impedancia electroquímica para el extracto hexánico a 40°C nos dio la formación de semicírculos capacitivos a frecuencias altas, así como semicírculos inductivos para frecuencias bajas su eficiencia se mostró del 50% a 500ppm, se notó que los semicírculos aumentaron conforme aumento la concentración del inhibidor.

En el extracto de metanol la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica realizada a 40°C arrojo resultados similares a la de extracto hexánico, se forma el semicírculo capacitivo con su parte inductiva y su eficiencia fue de 11% a 200ppm

La temperatura máxima a la que se hicieron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica es de 60°C aquí la eficiencia del extracto hexánico fue de 30% a una concentración de 700ppm y la eficiencia del extracto metanólico fue de 28% en una concentración de 900ppm aquí los semicírculos aumentan con la concentración y tienen un comportamiento típico de adsorción lo cual aumenta con la concentración del inhibidor y tiene tendencia a formar un doble bucle, se puede decir que el proceso tiene un control mixto de adsorción/desorción y transferencia de carga del metal al medio agresivo.

## REFERENCIAS

Abiola, O.K., Otaigbe, J.O.E. (2009) Corros. Sci. 51 pp 2790–2793.

- Abdallah, M., Radwan, M., Shahera, Shohayeb, S., Abdelhamed, S. (2010). Use of some natural oils as crude pipeline corrosion inhibitors in sodium hydroxide solutions. Chem. Technol. *Fuels Oils*. 46. pp. 354-362.
- Abdel-Gaber, A.M., Abd-El-Nabey, B.A., Sidahmed, I.M., El-Zayady, A.M. y M. Saadawy. (2006). Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corros. Sci.* 48. pp. 2765–2779.
- Abdallah, M. (2004) Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, Corros. Sci. 46 pp. 1981–1996.
- Abdullah, D. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*. 63 (4) pp. 227–233.
- Anuradhaa, K., Vimalab, R., Narayanasamyc, B., Arockia, J., Rajendrand, S. (2008). Corrosion inhibition of carbon steel in low chloride media by an aqueous extract of hibiscus rosa-sinensis linn. *Chem. Eng. Commun.* 195. pp. 352-366.
- Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B., Seifzadeh, D., (2006) Appl. Surf. Sci. 252 4039.
- Askeland D., Fulay P., y Wright, W., (2012). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Sexta Edicion. Mexico D.F: Cengage Learning, Inc.
- "ASM Handbook, (1996) vol. 13: Corrosion, ninth edition.", Ed. ASM International, pág. 24.
- Ávila, J. y Genesca, J. (1996). Más Allá de la Herrumbre. México: FCE
- Avila, J. y Geneca, J. (2012). Más Allá de la Herrumbre II. La Lucha Contra la Corrosion. México: FCE.
- Berrocal. M., Altamiranda. E., Meza. P., Tejeda. L., (2013). Uso de Extractos de Plantas Como Inhibidores de Corrosión. Colombia: Informador Técnico.
- Callister, W., (1996). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 3ª ed Chang, R., (2007). Química. 9ed Nueva York: Mc Graw Hill.
- Castro L. F. (2014). Aleaciones de Aluminio y su Importancia en la Industria Aeroespacial. *Metal Actual*. 31, pp. 12-20.

- Chen, D., Howe, K., Dallman, J., Bruce, C. (2008). Corrosion of aluminium in the aqueous chemical environment of a loss-of-coolant accident at a nuclear power plant. *Corros. Sci.* 50, pp. 1046–1057.
- Cortes. M., Ortiz. P. (2004) Corrosión. Apuntes cientíticos. 4, pp. 13-18.
- Finšgar, M., Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*. 86, pp. 17-41.
- Gadano, A. B., Gurni, A.A., Carballo, M.A., 2006. Argentine folk medicine: Genotoxic effects of Chenopodiaceae family. *J. Ethnopharmacol*.103(3), pp. 246-251.
- Godinez, R., Meas, Y., Ortega-Borges, R. y Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión, *Revista de metalurgia*. 39 (29), pp. 140-158.
- Gómez, J. (2008). Epazote (Chenopodium ambrosioides). Revisión a sus características morfológicas, actividad farmacológica, y biogénesis de su principal principio activo, ascaridol. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. 7 (1), p.3-9.
- Gu, Z.M., Lu, J.L., (1997) A review and development of corrosion inhibitor for aluminum, Chemical Cleaning 13 pp. 31–32
- Hernández, H., Franco, M., Miranda, J., Hernández, E., Espinoza, A., Fajardo, G. (2015). Gel de aloe-vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 6 (3), pp. 9-23.
- Hong, T., Sun, Y., Jepson, W.P. (2002). Corrosion Science. 44, p101
- Huu, N. (2004). The inhibition of copper corrosión in aqueous environments heterocyclic compounds. *Tesis doctoral*. Universidad Tecnológica de Queensland.
- Jamali, A., Kouhila, M., Ait Mohamed, L., Jaouhari, J.T., Idlimam, A., Abdenouri, N. 2006. Sorption isotherms of Chenopodium ambrosioides leaves at three temperatures. *J. Food Eng.*, 72(1), pp. 77-84.
- Javaherdashti, R. (2011) *Microbiologycally Influenced Corrosion and Engineering Insight*. EEUU: Springer.

- Jones, D.A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion*. 2nd ed. USA: Prentice Hall Inc.
- Jovancicevic, V., Ramachandran, S. and Prince, P. (1999) Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors. Corrosion, 55, 449-455.
- Klein C., y Hurlbut C.S. (2003). *Manual de mineralogía, Volumen* 2. Barcelona: Reverté S.A.
- Lucas K. A. y Clarke H. (1993). *Corrosion aluminium-based metal matrix Composites*. Nueva York: John Wiley and sons Inc.
- Mendoza, J., Duran, R. y Genesca, J. (s/f) *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. México: Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química UNAM.
- Mountarlier, V., Gigandet, M.P., Normand, B., Pagetti, J. (2005) Corros. Sci. 47 (37).
- Muñoz, M. (s/f) *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*. Universidad Politécnica de Valencia
- Nascimento, F. R. F., Cruz, G.V.B., Pereira, P.V.S., Maciel, M.C.G., Silva, L.A., Azevedo, A.P.S., Barroqueiro, E.S.B., Guerra, N.M. (2006). Ascitic and solid Ehrlich tumor inhibition by Chenopodium ambrosioides L. treatment. *Life Sci.* 78 (22), pp. 2650- 2653.
- Obi-Egbedi, N., Obot, I., Umoren, S. (2012). Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry*. 5(3), pp. 361-373.
- Oguzie, E.E. (2008). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corros. Sci.* 50. pp. 2993–2998.
- Okafor, P., Liu, X., Zheng, Y. (2009). Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO2-saturated solution. *Corrosion Sci.* 51, pp. 761–768.

- Oladele, S.K. y Okoro, H.K. (2011). Investigation of corrosion effect of mild steel on orange juice. African. *Journal of Biotechnology*, 10(16), pp. 3152-3156.
- Otero E., Corrosión y degradación de materiales, Ed. Síntesis, Madrid, (2000), 121-135, 309-310.
- Pourbaix, M. (1987) "Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección
- Prabhu, D., Rao, P. (2013). Coriandrum sativum L.—A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution. *Journal* of Environmental Chemical Engineering. 1(4), pp. 676-683.
- Quinian, M. B., Quinlan, R.J., Nolan, J.M. (2002). Ethnophysiology and herbal treatments of intestinal worms in Dominica, West Indies. J. Ethnopharmacol. 80(1), pp. 75-83.
- Quraishi, M., Jamal, D. (2001) Corrosion inhibition of N-80 steel and mild steel in 15% boiling hydrochloric acid by a triazole compound—SAHMT. *Mater. Chem. Phys.* 68, pp. 283–287
- Raja, P., Sethuraman, M. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Mater Lett.* 62, pp. 113–11.
- Renau-Piqueras, J & Faura, M. (s/f) Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Sección de Microscopía Electrónica. Valencia: Centro de Investigación. Hospital "La Fé".
- Restrepo,C., Simonoff, J., Zimmerman, R. (2009). Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. Int. J. Crit. *Infrastruct. Prot.* (2), pp. 38-50.

Revie R. W. (2011). Uhlig's Corrosion Handbook. USA: Wiley & Sons, Inc.

Roberge, P. (1999) Handbook of Corrosion Engineering. Nueva York: Mc Graw Hill

- Rodríguez J., Castro L. y Del Real, J.C. (2006). *Procesos industriales para materiales metálicos*. Madrid España: Vision Net
- Romero, X. (1999). *Manual de prácticas de laboratorio de análisis instrumental espectroscopía*. México: Universidad de los Andes.
- Sandianes, B., Uruchurtu, J., Calderon, O. (2012) *Tecnología Química*. 32, pp. 112-120.

- Sastri, V. (2014). 6- Types of corrosion inhibitor for managing corrosion in underground pipelines. *Underground Pipeline Corrosion*. pp. 166-211.
- Sathiyanathan, R., Maruthamuthu, S., Selvanayagam, M., Mohanan, S., Palaniswamy, N. (2005). Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extract of Rinicius communis leaves. *Ind. J. Chem. Tech.* 12, pp. 356- 360.
- Singh, A., Ahamad, I., Singh, V. K., Quraishi, M. H. (2010). Inhibition effect of environmentally benign Karanj (Pongamia pinnata) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. J Solid State Electrochem, 15, pp. 1087–1097.
- Skoog, D., West. D., Holler, F., Crouch, F., (1998) *Fundamentos de Química Analítica*. 9ed. EEUU: Cengage Learning.
- Speight, J. (2014). Chapter 6 en Corrosion Monitoring and Control. Oil and Gas Corrosion Prevention. 109-149.
- Stern, M. y Geary, A.L. (1957). Electrochemical polarización. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.* 41(1).
- Schweitzer, P (2004) Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. EEUU: CRC Press.
- Schweitzer. P. A. (2006). Paints and Coatings Applications and Corrosion Resistance. EEUU: Taylor y Francis Group, LLC.
- Schulz, U., Peters, M., (2003). Graded Coatings for thermal, wear and corrosion barriers. *Materials Science and Engineering*. A. 362, pp. 61-80
- Takholm, V. 1977. Students Flora of Egypt. Cairo University, Cairo, Egypt, pp. 888.
- Tansuğ, G., Tüken, T., Giray, E., Fındıkkıran, G., Sığırcık, G., Demirkol, O., Erbil,M. (2014). A new corrosion inhibitor for copper protection. *Corrosion Science*. 84, pp. 21-29
- Vargel C. (2004). Corrosion of Aluminium. Kidlington. Oxford: Elsevier Ltd.
- Vázquez, J. (2007). Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. *Tesis de Maestría*. España: Universidad Politécnica de Valencia

- Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P. G. (1987). Capítulo 5. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. 5th. ed. EEUU: publications ASM. pp. 220-288.
- Young, L., (1961) Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, pp. 4–9.
- Zhang, G., Chen, C., Lu, M., Chai, C., Wu, X. (2007). Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO2-containing aqueous solution. Mater. *Chem. Phys.* 105, pp. 331–340.
- Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D., McCreery, R.L., Frankel, G.S., (2001) Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, Surf. Coat. Technol. 140, pp. 51–57.