



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“USO DEL CLORURO DE BIS (2-ALQUILAMIDOETIL)
AMONIO DERIVADO DEL ACEITE DE AGUACATE
COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN DE ALUMINIO
2024 INMERSO EN NaCl A DIFERENTES
CONCENTRACIONES”**

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO

Presenta:
JULIO CESAR MANRIQUEZ SOTO

Asesor Interno:
DR. ROY LÓPEZ SESENES

Asesor Externo:
DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

Cuernavaca, Morelos, a 02 de junio de 2021

Cuernavaca, Mor., a 21 de octubre de 2020

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DR. ROY LÓPEZ SÉSENES
DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ
DRA. AMÉRICA MARÍA RAMÍREZ ARTEAGA
DRA. ARELI RIZO AGUILAR

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Uso del cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio derivado del aceite de aguacate como inhibidor de corrosión de aluminio 2024 inmerso en NaCl a diferentes concentraciones.

Que presenta (el) o (la) **C. JULIO CESAR MANRIQUEZ SOTO**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ	
	DR. ROY LÓPEZ SÉSENES	
	DRA. EDNA VÁZQUEZ VÉLEZ	
	DRA. AMÉRICA MARÍA RAMÍREZ ARTEAGA	
	DRA. ARELI RIZO AGUILAR	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg



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

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

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-10-21 19:35:12 | Firmante
Aok0bVjA6UKvt+wdUH8p9S7vUfIA6cpBICFM+iFaUAvtJSwt3elbL7ZKce2WRcZi30sQKefbfnrzIVZ8vMQF65n0z8uZ9TP4SwNLJ9mw9pwvzxpLA3TLrTpSOv3IQ4SQK8Ej7ipld2IKjuyZMwk5b2jC9vNGLMy1jvllFb0QbDINZdCP7MGSLDdd31ubF1gnAe6XLPW0w1DruV6j794SBvxK10.8kYINyWPClcVKLVqWRGVAn8GnMqIphjH5K1jSAWIF4RA5I8/GL1a6MGLJ96BRsbBOyYjDLNBGoR6Zq5yELI31LpMrdYucC64o0kQdMluBsRY9AmPWOMUd9g --

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



q2S3FT

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/SGURdFLMWQOy0vySQHqRuZKcmKYjNHto>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023



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

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

Sello electrónico

EDNA VÁZQUEZ VELEZ | Fecha:2020-11-16 18:46:18 | Firmante
 uY14To0H2iLIKWETJmVq04xDyPjVdXEHdGmrgR201iz5o+Q2SDSUTs27Q+DXIS80biURjccq2Hf/9n9G2xbhJz3alwMVBVDYeni/OBrsCBKJzGSyRPAWzY0XQfzNBd7ofSZ6PSkMSvKn2XxiMITBH0roT8HCHBrZArYW8j7szTbbcBHj90mmVggyeq2sMy2zBj/VgMSWwMHXS/PhnNCPHB1JtnQonkhrO3rZRIIRYS61/5CRBzC86vN8soJfrdp9cJ84ttvxqoLUXhFpww0y5TF0v/GYzxCww3tpZDixULNNONEADdpm4CdG+W8vpzWoFVYNgh1EAMoEvQ==

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-11-17 11:17:53 | Firmante
 h+F4ENw7oUSLL1I3Z8uoBzaJqYtrDTvSspoEUzSrXyOyRzJxGt+KjBYI9Ns7SKWvij9OASL9LoZpWxVCVqdPjxjLUJ5+yQYecE31f0zi009Z5jXenxDHmomjX13ytshCbCLWT28zzDUdvzefLwceQ6LA/TJHPpkxHGSSY1wkVOCKIHkykVHCvJmJEYMAvu+2XtN4KDgJnktwVuku6kHDwyw9EIQKPy7rK+AT/IIIPJaJbTlPrIEJUZRTIuBRVv3e4Kt10QhmfFnBwL2g7wh4Bdz2E09z73stnmJGLaXBATbDdNFgzolTX/LIhTQMniU9RCRMD/eeEZKg==

ARELI RIZO AGUILAR | Fecha:2020-11-18 23:30:26 | Firmante
 bwY543edwYonR22EO28oYsJzO6XVospilWUX+4105nz7S2X2xAy8Vhithdx6DImmdVjKwaYnZmLypczZeCtInVQjgQqWe1KtvtKGYoZXA Vpnp4uSDHzVDLemooVXqARPIgWBrE3h1L6CihBSvkbIXLX8B706kI9Z4Srs0sOnnaX2SYHLHNGG4bOTgm8XchSdfnRz4EarJtmJ6RY2grE+VWSOy7SYQef3tcaAOmkDhV4Iuvht+HXQ17UIKQLFKQHPDLJnP4z4/r12zICLKaICDuTQF4KfkeexgmCYEqsL0AhjtuQ11Mp0Y4z3kQGjAu9jeZBFwBxps+2sIQ==

AMERICA MARIA RAMIREZ ARTEAGA | Fecha:2020-11-24 15:12:44 | Firmante
 dFhxPmNhtuqv0exbYW1i9L+mvoQ4QTCDLQskasi1NrdY6UKVS1Udb0dyE5IY1jFeR1gZd2p8HrqWXO4tbAHBm6lvTLvknNNUEXxmek8cewaPzBaVp5utoc4K68z622ghx8AXAhiZUjhxwn5T9wk25Uf6ODWtnNWShc5mZs36fqB0kbIQG8dFER60bsri4d88qfNm+Vei2746uzfsOH6NQaVaD1bdv6pF04CzFyp1p6/4uXJ9MM6jaZBGFUHFcdE0bG4p2+dCO r9f7hIRV9PscE4VNH7AH7YZwbUIQFEkY4P5bAVMcjuOHG2URinFZqOTcnMFy7sg==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2021-01-22 10:47:33 | Firmante
 dbf19LbUKznWxNz6ir3HMx7gk+1Kc62SMxNqZ+Dk+aLl88nqUGaGHDjti6ns5NcTRUmuvVqbO9mVsU+Qa/w9V+s/eAIF5QIKncSV0ysyFibAzESM+Cl2GIT2BkoVr1N3rIRZWcQznuw+KavcCvcd467qEgHuTzdWCUEBo48EG5qoRDCir9y0Ej43J0DEQ7IH2m6FpWHHvZk+qHCErMzS1ghfFJyTgmo365gxxRVL1ZSulYjyCFAdxNnUm4Z2IimhiWRbbhKIL6B5LxGj/RBK9rHwhYrSn2XLXTUx0JEIzghL1wkQjOOHkxiqX8szQh9ZRtQ==

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



e2sZju

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/keellCwCYE8PyVRasCMzjyDeydU51N>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023

DEDICATORIAS

A mis padres Julio Manríquez Rivas y Susana Soto Vergel, por todo el apoyo, comprensión y consejos a lo largo de mi vida y en esta etapa universitaria.

A mi hermano menor Marco Antonio Manríquez Soto por el apoyo moral y sus sabios consejos, a pesar de su edad.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Ciencias Químicas E Ingeniería por su apoyo.

A la Profesora María de Jesús Bahena Plascencia por el apoyo moral, de conocimiento y ayudarme para encontrar mi verdadero potencial.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roy López Sesenes por el apoyo brindado en la Estancia Profesional de Investigación en la redacción de este presente trabajo.

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por el apoyo recibido

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por abrirme las puertas para desarrollar mi trabajo de investigación.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por todo el apoyo recibido durante mi carrera, así como a la Dra. Fernanda Morales Guzmán por todo el apoyo recibido durante mi carrera y a los profesores que me impartieron clases durante mi estancia en la universidad.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por aceptarme en estudiar en la Máxima Casa de Estudios del Estado de Morelos la carrera de Ingeniería Química y por todos los momentos vividos durante 4 años y medio de la carrera.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
NOMENCLATURA.....	XII
RESUMEN.....	XV
1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	2
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
1.4 OBJETIVOS.....	4
1.4.1 OBJETIVO GENERAL.....	4
1.4.2 OBJETIVO PARTICULAR.....	5
1.5 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.6 HIPÓTESIS.....	6
1.7 ALCANCES.....	6
2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 CORROSIÓN.....	8
2.2 TIPOS DE CORROSIÓN.....	10
2.2.1 CON BASE A SUS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	10
2.2.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	11
2.2.3 CON BASE A OTROS MEDIOS CORROSIVOS.....	14
2.2.4 TIPOS DE CORROSIÓN CON BASE A SU ASPECTO FÍSICO.....	17
2.2.5 COMBINACIÓN DE UNO O VARIOS MEDIOS DE CORROSIÓN.....	21
2.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	21
2.4 TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	24
2.4.1 INHIBIDORES PASIVADORES.....	25
2.4.2 INHIBIDORES ORGÁNICOS (NO BIOLÓGICOS).....	26
2.4.3 INHIBIDORES DE FASE VAPOR.....	27
2.4.4 INHIBIDORES INDUCTORES DE PRECIPITADO.....	27
2.4.5 INHIBIDORES A BASE DE PRODUCTOS NATURALES.....	28
2.5 MECANISMO DE ACCIÓN.....	31

2.5.1	INHIBICION ANÓDICA.	31
2.5.2	INHIBICIÓN CATÓDICA.	32
2.5.3	INHIBICIÓN MIXTA.	32
2.5.4	ADSORCIÓN DEL INHIBIDOR EN EL METAL.	33
2.6	ALEACIONES.	35
2.6.1	ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.	36
2.6.2	ALUMINIO AA-2024-T3.	38
2.7	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.	45
2.7.1	CELDA ELECTROQUIMICAS.	45
2.7.2	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.	57
3.	CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	81
3.1	PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	81
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL INHIBIDOR.	82
3.3	PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.	82
3.4	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO.	84
3.5	ANÁLISIS DEL SEM Y XDS.	86
4.	CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	89
4.1	CARACTERIZACION DEL INHIBIDOR.	89
4.2	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.	91
4.2.1	POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO.	91
4.2.2	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.	94
4.2.3	RUIDO ELECTROQUÍMICO.	97
4.2.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	101
4.2.5	CURVAS DE POLARIZACIÓN.	110
4.3	ANÁLISIS DEL SEM.	115
4.4	MECANISMO DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN POR EL SURFACTANTE GEMINI DERIVADO DEL ACEITE DE AGUACATE.	118
4.5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	119
4.6	CONCLUSIONES.	120
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Corrosión Abrasiva.	15
Figura 2.2 Corrosión por desgaste abrasivo.	15
Figura 2.3 Corrosión por deformación.	16
Figura 2.4 Corrosión por cavitación.	16
Figura 2.5 Corrosión Bacteriana en una placa de acero.	17
Figura 2.6 Corrosión uniforme en una placa de cobre.	18
Figura 2.7 Corrosión por picadura en una tubería de acero.	18
Figura 2.8 Corrosión Intergranular.	19
Figura 2.9 Corrosión por hendidura y su respectivo mecanismo.	20
Figura 2.10 Corrosión galvánica o selectiva expuesta al ambiente.	21
Figura 2.11 Gráfica de la concentración del inhibidor vs el grado de inhibición.	22
Figura 2.12 Gráfica de concentración de inhibidor vs velocidad de corrosión.	23
Figura 2.13 Tipos de anillos heterocíclicos que se usan para sintetizar inhibidores de corrosión.	26
Figura 2.14 Estructura del surfactante Gemini.	28
Figura 2.15 Tipos de unión de un surfactante Gemini. A) Unión de dos iones idénticos. B) Unión de dos cadenas anfifílicas idénticas.	29
Figura 2.16 Surfactantes Gemini. 1) Bromuro de bis (metilaminoetil éter) de dodecilo. 2) Bromuro de bis (metilaminoetil) de hexadecilo.	30
Figura 2.17 Grafica de la inhibición anódica. A) En ausencia de inhibidor. B) En presencia de inhibidor.	31
Figura 2.18 Gráfica de inhibición catódica. A) En ausencia de inhibidor. B) En presencia de inhibidor.	32
Figura 2.19 Gráfica de inhibición de corrosión mixta.	33
Figura 2.20 Doble capa eléctrica.	34
Figura 2.21 Fractura súbita.	41
Figura 2.22 Fractura dúctil.	41
Figura 2.23 Fractura por grietas.	42
Figura 2.24 Fractura por desgaste.	43
Figura 2.25 Forma general del desgaste por corrosión.	43
Figura 2.26 Ejemplo de celda galvánica.	47
Figura 2.27 Convención de signos de la dirección de los flujos de electrones y de corriente según el uso en Estados Unidos y la IUPAC.	48
Figura 2.28 Recorrido de los electrones en la celda galvánica.	48
Figura 2.29 Celda electrolítica.	49
Figura 2.30 Construcción de una celda electrolítica.	50
Figura 2.31 Procesos de transporte en los electrodos. A) Transporte anódico. B) Transporte catódico.	56
Figura 2.32 Diagramas de Evans – Tafel.	59

Figura 2.33 Cinética de la corrosión de Tafel.....	59
Figura 2.34 Gráfica de la Resistencia Lineal a la Polarización.	60
Figura 2.35 Pendiente de Tafel en corrosión.	62
Figura 2.36 Método de Extrapolación de Tafel en una Curva de Polarización.	64
Figura 2.37 Gráfica de tiempo vs corriente en una gráfica de corriente de potencial abierto.....	65
Figura 2.38 Medición del Ruido electroquímico.....	66
Figura 2.39 Gráficas de corriente y potencial contra el tiempo en una gráfica de ruido electroquímico.	67
Figura 2.40 Análisis de series de tiempo y densidad espectral.	68
Figura 2.41 Curva de polarización potenciodinámica.	68
Figura 2.42 Partes de la curva de polarización.....	69
Figura 2.43 Diagrama de Argand para la diferencia de potencial.	71
Figura 2.44 Diagrama de Argand en la impedancia.	72
Figura 2.45 Representación fasorial de la impedancia.	73
Figura 2.46 Representación algebraica de la impedancia.....	74
Figura 2.47 Diagrama de Nyquist.....	74
Figura 2.48 Diagrama de Bode.....	75
Figura 2.49 Circuito de Randles.....	75
Figura 2.50 Ejemplo de un circuito electroquímico.	76
Figura 2.51 Ejemplo de un circuito equivalente electroquímico.....	77
Figura 2.52 Diferentes arreglos de circuitos equivalentes electroquímicos para la corrosión.....	79
Figura 2.53 Circuito equivalente electroquímico en presencia de un inhibidor de corrosión.....	80
Figura 3.1 Muestra de aluminio embebida en resina epóxica.	82
Figura 3.2 Solución de NaCl con la muestra.	84
Figura 3.3 Celda electroquímica conectada al instrumento.....	86
Figura 3.4 Estructura del microscopio de barrido electrónico.	87
Figura 3.5 Difusión de los rayos X en un material analizado en XDS.....	88
Figura 4.1 Estructura molecular del Gemini surfactante donde R son los ácidos grasos derivados del aceite.....	89
Figura 4.2 Espectro de FTIR del Inhibidor de Corrosión del Cloruro de bis (2- alquilamidoetil) amonio.	90
Figura 4.3 Gráficas del potencial abierto del aluminio AA-2024-T3 a concentraciones de: a) 0.005 M; b) 0.5 M y c) 0.05 M de NaCl.	94
Figura 4.4 Resistencia Lineal a la Polarización medida para el aluminio AA-2024-T3, inmerso a diferentes concentraciones de NaCl.	95
Figura 4.5 Serie de tiempo a 0 y 200 ppm inmersas en 0.005 M a) y b); 0.05 M c) y d); 0.5 M e) y f) NaCl.	99

Figura 4.6 Gráfica de la desviación estándar de la densidad de corriente de acuerdo a la concentración del inhibidor.....	100
Figura 4.7 Gráfica de resistencia al ruido electroquímico (R_n).	101
Figura 4.8 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Angulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl. ...	102
Figura 4.9 Gráficos de Módulo de impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl.	103
Figura 4.10 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Angulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.	104
Figura 4.11 Gráficas de Módulo de Impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.	104
Figura 4.12 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Angulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.	105
Figura 4.13 Gráficas de Módulo de impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.....	106
Figura 4.14 Ejemplos de la impedancia de Warbrug: a) y b) interpretación de la impedancia de Warbrug mediante la unión de una resistencia y un capacitor en serie; c) y d) representación en un circuito equivalente de la impedancia de Warburg	107
Figura 4.15 Circuitos equivalentes para el ajuste del EIS experimental de datos medidos del AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de NaCl.	109
Figura 4.16 Comportamiento de R_p basado en la concentración del inhibidor para el análisis de EIS del AA-2024-T3 inmerso a diferentes concentraciones de NaCl.	109
Figura 4.17 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.5 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.	111
Figura 4.18 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.05 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.	112
Figura 4.19 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.005 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.	113
Figura 4.20 Efecto de la concentración de NaCl en la corriente de pasivación (I_p) a) y el potencial de corrosión por picadura (E_p) y b) del aluminio AA-2024-T3 a temperatura ambiente.	114
Figura 4.21 Efecto de la concentración de NaCl en la corriente de corrosión del aluminio AA-2024-T3 a temperatura ambiente.	115
Figura 4.22 Microfotografías para AA-2024-T3 para ausencia (A) y (C) y presencia (B y D) de inhibidor a 400 ppm de concentración inmerso a 0.05 M NaCl.	117
Figura 4.23 Adsorción de la sal de surfactante Gemini sobre la superficie del material por la sinergia de sus moléculas oleicas, linoleicas y esteáricas.	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Grupos funcionales más comunes como inhibidores de corrosión.	27
Tabla 2.2: Componentes de las diferentes aleaciones de aluminio.	37
Tabla 2.3: Tipos de templado del aluminio.	38
Tabla 3.1. Concentración del inhibidor.	83
Tabla 4.1: Porcentaje de ácidos grasos presentes en el aguacate	90
Tabla 4.2: Valores del índice de localización de corrosión	100
Tabla 4.3: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl.....	108
Tabla 4.4: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.	108
Tabla 4.5: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.	108
Tabla 4.6: Parámetros calculados provenientes de la curva de polarización de AA-2024-T3 en 0.5 M en presencia y ausencia de inhibidor.....	111
Tabla 4.7: Parámetros calculados provenientes de la curva de polarización de AA-2024-T3 a 0.05 M en ausencia y presencia de inhibidor.....	112
Tabla 4.8: Parámetros calculados de la curva de polarización de AA-2024-T3 a 0.005 M en ausencia y presencia de inhibidor.....	113
Tabla 4.9. Análisis químico realizado en la superficie metálica del AA2024 sin inhibidor puntos 1 y 2.	117
Tabla 4.10 Análisis químico realizado en la superficie metálica del AA2024 con inhibidor puntos 1 y 2.	118

NOMENCLATURA.

M: Metal

OH⁻: Ión Hidroxilo

H⁺: Ión hidrógeno

M⁰: Metal reducido

Mⁿ⁺: Metal oxidado

% η_{inh} : Eficiencia del inhibidor

v_{corr} : Velocidad de corrosión

v_{corr}^* : Velocidad de corrosión experimental

H₂O: Agua

ζ : Potencial zeta de la doble capa eléctrica

ρ : Densidad

(s): Reactivo en estado sólido

(aq): Reactivo en disolución acuosa

AISI: American Iron and Steel Institute (Instituto Americano del Hierro y del Acero).

ASTM: American Society of Testing Materials (Sociedad Americana de Pruebas de Materiales).

LPR: Linear Polarization Resistance (Resistencia Lineal a la Polarización o RLPR)

PC: Polarization Curve (Curva de polarización o CP)

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIE)

OCP: Open Circuit Potential o Circuito de Potencial Abierto

SEM: Sweep Electronic Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido o MEB)

XDS: X-Ray Diffuse Scattering (Difusión Dispersa de Rayos X)

EN: Electrochemical Noise (Ruido Electroquímico o RE)

ΔG : Energía de Gibbs

F: Constante de Faraday

K: Constante de equilibrio

k: Constante de equilibrio en la reacción final

k_0 : Constante de equilibrio en la reacción inicial

I: Intensidad de corriente (también se denota por la letra *i*)

i_{corr} : Intensidad de corriente de corrosión (también conocida como densidad de corriente por área).

α : Constante de la ecuación de Tafel

β : Constante de la pendiente de la ecuación de Tafel

dW_{rev} : Trabajo Reversible

dQ : Diferencial de carga eléctrica

n: Número de moles

E, ϕ : Potencial de Electrodo

v: Coeficiente estequiométrico (a veces se denota como *z*)

μ : Potencial Químico

[Ox]: Concentración de la especie oxidante

[Red]: Concentración de la especie reductora

R: Resistencia eléctrica

Z: Impedancia Electroquímica

FEM: Fuerza Electromotriz.

L_l: Índice de Localización

σ_i : Desviación Estándar de la corriente

E_{pit}: Potencial de corrosión por picadura

RMS: Raíz de la media cuadrática de la corriente

i_{pit}: Corriente de corrosión por picadura

σ_E : Desviación Estándar del potencial

α : Constante adimensional de Brug

E_{corr}: Potencial de corrosión

Λ : Longitud de onda

Z': Impedancia Electroquímica de la parte real (Z_r)

Z'': Impedancia Electroquímica de la parte imaginaria (Z_j)

RESUMEN.

La corrosión es un proceso químico de degradación que ocurre en materiales metálicos generando con ello diversos tipos de afectaciones que van desde lo económico hasta el más preocupante que es la generación de contaminación al medio ambiente ocasionada por los derrames de los productos que dichas estructuras ayudan a salvaguardar. Para intentar reducir el efecto de la corrosión en los metales diferentes técnicas de mitigación han sido desarrolladas y continúan en etapa de desarrollo, entre las cuales se encuentran el uso de inhibidores de corrosión que han demostrado tener buen funcionamiento en condiciones de operación de las estructuras metálicas incrementando el tiempo de vida útil de las mismas. Sin embargo, estos suelen ser tóxicos, costosos y dañinos para el medio ambiente. En este sentido, se han investigado alternativas de origen natural para reducir los costos y, sobre todo, el daño al medio ambiente y al mismo tiempo, inhibir de manera más eficiente los efectos de la corrosión que a estos atañen.

Es importante entender que la mayoría de los metales se encuentran constituidos por moléculas metálicas enlazadas al oxígeno formando óxidos metálicos, además de que comúnmente se encuentran aleados con otros elementos con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas, así como químicas y son denominados normalmente como aleaciones. El tratamiento que estos reciben durante su fabricación para usarlos en diferentes rubros (construcción, recubrimiento, en otros usos) suele utilizar muchos recursos para garantizar su correcto funcionamiento en las condiciones para las cuales fueron creados (Gonzales Fernández, 1989).

Los inhibidores de corrosión de origen natural en los últimos años han sido analizados para conocer sus propiedades químicas y su estructura molecular para formar redes de protección contra la corrosión.

Para la evaluación del funcionamiento de un inhibidor normalmente se emplean técnicas electroquímicas las cuales con base en una perturbación de corriente aplicada al metal o con respecto a su potencial a circuito abierto es posible

conocer parámetros tales como corriente, voltaje y resistencia proporcionando una perspectiva de la velocidad a la que los procesos de corrosión se presentan sobre la superficie de un metal con respecto a su entorno. Dentro de estas técnicas se encuentran: polarimetría, espectroscopia electroquímica (ruido electroquímico, impedancia), análisis de potencial y corriente vs tiempo.

Derivado de lo anterior el presente trabajo de investigación se enfocó en la evaluación de un compuesto de origen natural sintetizado de un extracto de aceite de aguacate denominado cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio, empleando como material de prueba una aleación de aluminio conocida como AA-2024-T3 en un medio electrolítico de cloruro de sodio a diferentes concentraciones.

1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.

1.1 INTRODUCCIÓN.

Los metales no siempre se hallan en estado puro, muchas veces se encuentran en compuestos como óxidos o sales (combinados con 2 o más elementos no metálicos) o compuestos polivalentes. El trabajo para obtener los metales en estado puro es bastante significativo, es decir, se deben aplicar cantidades grandes de energía y trabajo para poder separar los metales y obtenerlos en estado puro (Chang, 2017).

En muchas ocasiones debemos aplicar diferentes tipos de trabajo en los metales, como la fundición, el trabajo en frío, los mismos trabajos metalúrgicos e incluso, procesos electroquímicos de separación y refinamiento de los metales. Si deseamos aumentar las propiedades mecánicas y químicas del metal se hacen aleaciones con el fin de aumentar dichas propiedades y darles un uso específico.

La corrosión es uno de los problemas más grandes que enfrenta la industria en general, debido a que provoca muchas pérdidas económicas y humanas. Sus afectaciones involucran diversas áreas económicamente activas como la industria petrolera, química, de transporte y en la industria metalúrgica.

Es por eso que se deben escoger métodos para prevenir la corrosión, se eligieron a los inhibidores de corrosión para retardar la corrosión, pero no pueden impedirla debido a que es un proceso espontáneo e irreversible desde un punto de vista termodinámico.

La tecnología enfocada a la prevención de la corrosión es algo reciente, que ha incentivado el desarrollo de técnicas para la prevención y/o mitigación de los efectos que esta genera. Dentro de estas técnicas se encuentra el uso de inhibidores de corrosión. Los cuales son aditivos químicos que al ser agregados en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio. Sin embargo, solo sirven para un material metálico en un medio determinado.

Existen muchos tipos de inhibidores de corrosión, pero se dividen en 4 tipos: base de agua, base de aceite, película adhesiva y la más usada a base de solvente. Algunos inhibidores de corrosión suelen ser contaminantes, pero sirven para propósitos específicos.

1.2 ANTECEDENTES.

El ser humano ha usado los metales desde la antigüedad. Después del neolítico el hombre empezó a trabajar el bronce y el hierro, la cual da comienzo a la Edad de los metales. Ya se empezaron a ver los indicios de corrosión en ellos, pero también, los maestros forjadores de los metales empezaron a buscar “técnicas” empíricas en el forjado del hierro para reducir sus efectos.

Platón, filósofo griego pensaba que la corrosión es un fenómeno de “segregación de los componentes metálicos”, pero eso fue descartado en el siglo XVII y Georg D. Stahl afirmó, gracias a los trabajos de Robert Boyle que el hierro oxidado pesa más que el hierro antes de ser expuesto al ambiente.

Antoine Lavoisier descubrió que el oxígeno causaba la corrosión del hierro, algo que ya se acerca bastante a la realidad.

Para 1905 A. S. Ushman descubrió que el alambre fabricado con acero siemens sufría corrosión con mucha rapidez que los metales puros. De hecho, los metales con mejores propiedades mecánicas tienen poca resistencia a la corrosión.

Los primeros trabajos sobre corrosión datan de D. Mushet en 1835 que fue publicado en una revista llamada *Philosophical magazine*, mientras que en 1838 se empezó a publicar la corrosión del hierro en agua natural y agua de mar a diferentes temperaturas.

Para 1925 en Alemania se publica la primera revista dedicada exclusivamente a corrosión llamada *Korrosion metallschutz* y fue Evans quien empezó a dar una cátedra de corrosión.

En el caso de los inhibidores de corrosión de origen natural los usos de éstos se remontan a la Edad Media donde se usaban extractos de plantas, así como levadura, aceite, melaza e incluso una mezcla especial de melaza, aceite vegetal y almidón.

Pero para 1900 Robinson y Sutherland usaron almidón y en 1930 se registró una patente de un inhibidor de corrosión a base de extractos de plantas de celidonia.

Baldwin en el año de 1895 registró el uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. Usó melaza y aceite vegetal para el chapado de metales. Marangoni y Stephanelli usaron extracto de salvado para inhibir la corrosión del hierro en ácidos (Shehata, 2017).

En el siglo XX entre la década de los 70's y 80's las investigaciones de los inhibidores de corrosión fueron aumentando, sobre todo en investigaciones acerca de los inhibidores de corrosión de origen natural para conocer sus componentes químicos, su arreglo molecular y los tipos de enlaces que pueden formar para proteger al metal.

Este trabajo de Tesis de nivel licenciatura se basa en la investigación del surfactante de extracto de aceite de aguacate como inhibidor de corrosión. México tiene bastantes recursos naturales y, de hecho, el aguacate es una planta originaria de México, es base en la alimentación de los mexicanos y es conocido por sus propiedades antioxidantes atribuidas a la gran cantidad de ácidos grasos insaturados que contiene el aguacate. La molécula del aceite puede ser funcionalizada para obtener la presencia de grupos heterocíclicos formados por aminas e imidazolininas, que mejoran sus propiedades de inhibición de la corrosión.

Las investigaciones en México acerca de los inhibidores de corrosión de origen natural se han realizado en instituciones como el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, en varios centros de investigación en materiales de universidades del país y en la misma Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Este trabajo expone el estudio del uso y evaluación de un derivado sintetizado a partir del aceite de aguacate como inhibidor de corrosión y que, según la literatura reportada en ese tema, sus derivados son buenos inhibidores de corrosión, también no son tóxicos en pequeñas concentraciones, debido a su origen natural que le permiten su biodegradabilidad. Incluso el aguacate mermado o no comestible puede ser utilizado para extraer aceite y utilizarlo como materia prima en la producción de inhibidores de corrosión con menor costo a los inhibidores de corrosión tradicionales que suelen ser tóxicos.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los inhibidores de corrosión convencionales usan como base productos que son dañinos al medio ambiente, si bien han demostrado su efectividad, también provocan daños al agua y al suelo debido a la presencia de compuestos basados en cromatos (CrO_4^{-2}), sales inorgánicas como los molibdatos, fosfatos o compuestos orgánicos que tienen una estructura molecular resonante y estable por lo cual, suelen ser difíciles de romper, como el caso del benceno (Flick, 1993).

Las nuevas regulaciones a nivel nacional y mundial apuntan a la sustentabilidad y reducción de contaminantes a mediano y largo plazo, y eso orilla a buscar investigar las propiedades de productos naturales como los aceites no comestibles y utilizarlos como materia prima en la síntesis de inhibidores de corrosión. Obedece también a la reducción de costos por parte de las industrias para reducir pérdidas económicas y humanas por causa de la corrosión.

1.4 OBJETIVOS.

1.4.1 OBJETIVO GENERAL.

Evaluar el compuesto cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio, que es un producto oleico derivado de la merma de aguacate mexicano (*Persea americana*), como inhibidor de corrosión en una muestra de aleación de aluminio AA-2024-T3, así como estudiar su mecanismo de inhibición de corrosión y los datos electroquímicos obtenidos en el laboratorio.

1.4.2 OBJETIVO PARTICULAR.

- 1.- Estudiar la caracterización molecular del compuesto cloruro de bis (2-alquilamidoetil) amonio derivado del aceite de aguacate, para comprender su evaluación como inhibidor de corrosión.
- 2.- Analizar mediante pruebas electroquímicas de ruido, impedancia y LPR la eficiencia del inhibidor cloruro de bis (2-alquilaminoetilo) amonio con base en 3 concentraciones de NaCl (0.5, 0.05 y 0.005 M) a concentraciones del aceite (0, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm).
- 3.- Analizar por medio de SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) la superficie del material de prueba antes y después de las pruebas electroquímicas para identificar afectaciones a la superficie y observar el desempeño del inhibidor a sus diferentes concentraciones.
- 4.- Tomar micrografías e imágenes de la estructura de la superficie del aluminio.

1.5 JUSTIFICACIÓN.

El aluminio 2024 es usado en la industria aeronáutica y espacial debido a sus propiedades mecánicas, pero tiene una resistencia moderada a la corrosión. Para aumentar la resistencia a la corrosión se deben modificar sus propiedades, pero esto lo haría menos resistente a los impactos. Es por eso que la solución es un inhibidor de corrosión que ayude a mitigar este proceso.

Normalmente las aleaciones de aluminio 2024 se encuentran en constante contacto con el medio ambiente por sus condiciones de operación en el cual se encuentran diferentes compuestos los cuales pueden comprometer su integridad estructural como sulfatos, cloruros entre otros, siendo estos últimos lo que se encuentran en mayor concentración en el ambiente, en especial el cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl) (Stranderberg, 1998). En este sentido el uso de recubrimiento así como de inhibidores de la corrosión permite mitigar los efectos corrosivos de dichos compuestos sobre estas estructuras metálicas.

El AA-2024-T3 sufre corrosión por picadura, ya que debido al uso en estructuras aeronáuticas, vehículos terrestres o marítimos suelen estar expuestos a condiciones ambientales adversas, como las sales presentes en la atmósfera o en el agua marina, es por eso que se hacen pruebas de corrosión basadas en la norma G44-99 de ASTM, la cual indica la exposición de NaCl en pruebas de corrosión y de esfuerzo de cualquier metal y sus aleaciones.

Las pruebas de corrosión se hacen a una concentración determinada de NaCl al 3.5% en peso, eso es debido a que el agua de mar contienen por cada litro de agua, hay 35 gramos de sales en promedio (ASTM, 1999) y esto conlleva a realizar pruebas simulando condiciones de salinidad en el medio ambiente. Esto se puede hacer en metales como el hierro o el acero, pero se aplica a otros metales, como el aluminio.

1.6 HIPÓTESIS

Como alternativa sustentable y basados en los datos históricos recabados sobre el uso de productos naturales para la generación de inhibidores de corrosión, se propone en el presente trabajo de investigación analizar el cloruro de bis (2-alquilamidoetil) amonio obtenido del aceite contenido en la merma del aguacate mexicano (*Persea americana*) como mitigante en el proceso de corrosión presente en la superficie metálica de una aleación de aluminio 2024.

De igual forma determinando concentraciones adecuadas del inhibidor a ser probado es posible definir condiciones idóneas de funcionamiento del mismo ya que es bien sabido que el funcionamiento de un inhibidor no está en base a grandes volúmenes inyectados en el sistema sino a pequeñas dosis que permiten recibir resultados positivos en la vida útil de las estructuras metálicas a proteger.

1.7 ALCANCES.

Los alcances de este trabajo de investigación se limitan a la evaluación del bis (2-alquilamidoetil) amonio, compuesto sintetizado del aceite de aguacate (*Persea*

americana) como inhibidor de corrosión a través del uso de técnicas electroquímicas.

2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.

2.1 CORROSIÓN.

La corrosión se puede definir de diferentes maneras tanto desde su punto de vista químico como electroquímico. De hecho, etimológicamente la palabra corrosión proviene del latín “*rodere*” que literalmente significa roer, y precisamente la palabra latina “*corrodere*” significa literalmente roer en pedazos. (Otero Huerta, 2012).

Desde la antigüedad ya se conocía la corrosión en los metales, y hoy en día sigue siendo un motivo de preocupación debido a las pérdidas que puede causar en una empresa debido a esa problemática. Para poder entender esta definición y aplicar la solución, debemos enfocarnos en ambos puntos de vista: el punto de vista químico y el punto de vista electroquímico. Si bien esos dos puntos de vista están muy relacionados entre sí, también debemos entender las diferencias que ambos puntos de vista nos ofrecen.

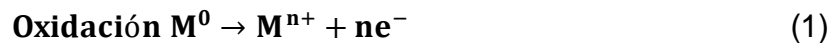
Otro tema de estudio para entender la corrosión es la termodinámica de la corrosión, puesto que también la reacción electroquímica puede generar una cantidad de energía considerable que puede empezar a detonar el mecanismo de la corrosión, siendo los metales los mayores afectados por este fenómeno.

La deposición electrolítica es uno de los fenómenos que debemos considerar al momento de estudiar la corrosión, puesto que existe un elemento clave en la deposición electrolítica: la conductividad. La conductividad define que tanta cantidad de corriente puede circular en un medio, es decir, entre más corriente conduce, más electrones pueden correr en el medio. En este caso la corriente va del cátodo al ánodo y los electrones del ánodo al cátodo.

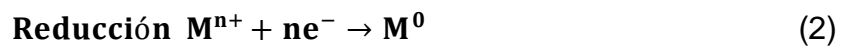
En general, la corrosión se da por un proceso donde interviene un conductor (o semiconductor), también conocido como electrodo y el medio iónicamente conductor, que viene siendo el electrolito, entre más conduzca la transferencia iónica en el medio iónico, más reactivo puede ser el medio conductor.

Los átomos pueden ceder o aceptar electrones, es decir hay un elemento que gana electrones o que los pierde, a esos procesos de ganancia o pérdida de electrones en una reacción química se les conoce como procesos de oxidación – reducción o reacciones redox.

Entonces conociendo la definición del fenómeno que origina la corrosión, definimos la oxidación como la pérdida de electrones por parte de un elemento, generalmente un metal, que da lugar a un catión.



Caso contrario tenemos a la reducción, que es la ganancia de electrones cedidos por el metal haciendo que su carga sea cero (haciéndolo un elemento libre sin carga) o incluso, si es el otro elemento es un no metal, puede tener carga negativa, que se conoce como anión.



Esta reacción siempre se lleva a cabo en cualquier medio en cualquier lugar, pero la importancia radica en que los metales, debido a sus configuraciones a nivel atómico y por su configuración electrónica (por su lugar en la Tabla Periódica de los elementos o también por otros factores como su estructura molecular o la electronegatividad) siempre perderán sus electrones, al contrario de los no metales, quienes siempre serán reductores. Sin embargo, los no metales sufren la corrosión química directa, al igual que los polímeros y otros elementos no metálicos.

En ocasiones existen factores que originan la corrosión aún si no hay una corriente eléctrica o condiciones de conductividad iónica, que suelen involucrar la abundancia o escasez de humedad o las temperaturas altas e incluso combinarse con otros factores, como la deformación (esfuerzo/tensión) mecánica.

Los tipos de corrosión, independientemente si son de origen químico o electroquímico se clasifican en el orden de las condiciones de operación, es decir, si la corrosión es química o electroquímica, es importante diferenciarlas, así como también es importante definir los tipos de ataque corrosivo que sufre el metal,

debido a que tienen una forma específica dependiendo el tipo de ataque que haya sufrido el metal y si ese ataque corrosivo es generalizado o sólo en un lugar específico.

2.2 TIPOS DE CORROSIÓN.

A continuación, se presentan los diferentes tipos de corrosión con base en las condiciones de operación de una determinada estructura metálica.

2.2.1 CON BASE A SUS CONDICIONES DE OPERACIÓN.

La corrosión química es un proceso que sucede de modo espontáneo cuando existe una interacción fisicoquímica entre el metal y el medio ambiente, que generalmente es un medio no electrolítico sea gaseoso o líquido, en la cual la reacción redox ocurre de forma paralela (Raichev y Valdez 2009).

Se realiza el mecanismo en altas temperaturas, atmósfera seca y presencia de gases como el O_2 , aire, NH_3 , Cl_2 o CO_2 y en medios no electrolíticos o apolares como los hidrocarburos, gasolina, aceites, algunos disolventes orgánicos, etc.

Hay dos características que distinguen la corrosión química de la corrosión electroquímica.

La corrosión química es una reacción heterogénea que ocurre entre la superficie metálica y el gas o líquido corrosivo no electrolítico.

Los productos de corrosión habitualmente se conservan entre la superficie del metal y su posterior desarrollo del proceso dependiendo de la estructura, composición química y de las propiedades mecánicas de la capa formada. La mayoría de las veces los productos de corrosión dificultan el acceso del oxidante hacia la superficie metálica lo que demora el proceso de corrosión debido a una formación más lenta de la capa de productos de corrosión. Entonces, la corrosión química es causada por dos condiciones de operación que son muy comunes: corrosión gaseosa (conocida también como corrosión a alta temperatura) y ataque químico directo.

Cuando no hay humedad en el gas y el metal está expuesto a esa atmósfera seca a muy alta temperatura dando origen a la corrosión en el metal debido a la interacción de este con el oxígeno. En este sentido es importante saber las propiedades de la aleación, como la estabilidad termodinámica, la estructura iónica y la morfología detallada (Tristancho, 2015). Este tipo de corrosión se da mucho en la industria petrolera, debido a que se generan diversos gases, como el CO_2 y el H_2S .

2.2.1.1 ATAQUE QUÍMICO DIRECTO.

Este tipo de corrosión se da en medios no electrolíticos, ácidos o bases inorgánicas o en solventes orgánicos apolares como los aceites, el petróleo, la gasolina u otros agentes que tienen una pobre conductividad iónica. Generalmente en las plataformas petroleras se da mucho ese tipo de corrosión, pero también en otras industrias puede darse la corrosión química directa.

2.2.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

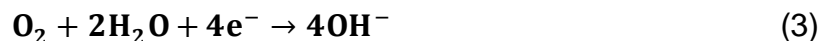
La corrosión electroquímica, por otro lado, es un tipo de corrosión que se caracteriza por la actuación de pilas electroquímicas, es decir, donde se involucra el ánodo y el cátodo. Esto quiere decir que cuando dos elementos metálicos diferentes se exponen a un electrolito iónico en solución acuosa y son conectados por un conductor de electrones el metal que sirve como ánodo pierde masa, no siendo igual en el cátodo (salvo algunas excepciones). También debemos considerar si hay un paso de la corriente eléctrica en la solución, y como eso casi siempre sucede, debemos considerar que hay reacciones simultáneamente en el ánodo y en el cátodo (Ortega Maiquez, 1990).

Esa unión eléctrica entre ambos elementos metálicos en el medio electrolítico, que particularmente son ácidos, bases o sales (a veces el agua, medios salinos o incluso la simple atmósfera) generan una corriente eléctrica debido a la diferencia de potencial de ambos. En el paso de corriente en el electrolito genere que los aniones y cationes se muevan hacia el ánodo y cátodo respectivamente. Entonces la zona anódica es corroída cuando el metal pasa a la solución como un

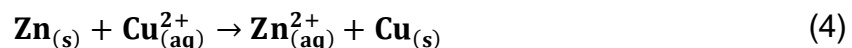
cación. En el cátodo no sucede esto, por que recibe los electrones liberados en el ánodo y son suministrados a un captador de electrones, que conocemos como oxidante (Montes y Cuevas, 2014).

Cualquier elemento disuelto en la solución electrolítica puede ser un oxidante, por ejemplo los iones H^+ es un oxidante en soluciones acidas mientras que el O_2 suele ser un oxidante en soluciones básicas.

Las reacciones en el cátodo son:



Un ejemplo de cómo se manifiestan las reacciones redox en una solución electrolítica es cuando un electrodo de zinc se disuelva en una solución de sulfato de cobre ($CuSO_4$), que a su vez esta se disuelve en agua dando iones Cu^{2+} y SO_4^{-2} y cuando el zinc se sumerge en la solución ocurre esta solución.



Entonces cuando el zinc se disuelve parcialmente en la solución el cobre que se reduce (ganó dos electrones) se convierte en cobre metálico recubriendo la pieza de zinc dejándole un ligero color cobrizo.

A esta reacción, si le hacemos un análisis termodinámico analizando la energía libre de la reacción producida así como el potencial de electrodo generado y haciendo un montaje adecuado, puede ser usado como energía para desarrollar trabajo útil.

2.2.2.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.

Al ser la más común y también la más difícil de tratar, es causada por las condiciones climáticas del medio ambiente. Un metal al ser expuesto a la atmósfera también se expone a una corrosión electroquímica en la cual una capa húmeda de electrolito se forma en la superficie del metal, debido a la condensación de los procesos pluviales (lluvias, rocío, niebla e incluso nieve). Si existe contaminación en el aire que provoca lluvia acida, la corrosión puede ser

todavía más grave. Hasta el clima seco puede causar corrosión, debido al aumento de temperatura del ambiente y la alta radiación solar (Ramírez y Núñez, 2019).

2.2.2.2 CORROSIÓN SUBTERRÁNEA.

Se forma en el suelo por muchos agentes, entre ellos la humedad del suelo (después de todo el suelo absorbe humedad), los minerales y sales que están presentes en el suelo de manera natural y también por los materiales de relleno que se utilizan para enterrar el metal, como suele ser la grava o la balasta. Al igual que en la corrosión atmosférica igualmente forma una capa de electrolito que se forma en la superficie metálica.

2.2.2.3 CORROSIÓN ELECTROLÍTICA.

Este tipo de corrosión es causado cuando un metal está expuesto a soluciones acuosas que forman electrolitos, como ácidos, bases y sales. También el agua de mar y el agua dulce forman esos electrolitos, así como en el suelo e incluso por fenómenos atmosféricos. En ese tipo de corrosión siempre se involucra un cátodo y un ánodo.

2.2.2.4 CORROSIÓN POR CORRIENTE EXTERNA.

El mal aislamiento del suministro eléctrico, así como el exceso de corriente eléctrica usada en algún proceso electroquímico en cubas o serpentines de electrólisis (generalmente galvanización) hace que la corriente eléctrica residual atraviese el electrolito provocando la corrosión del metal expuesto.

2.2.2.5 POR OTROS MEDIOS ELECTROQUÍMICOS.

Es causado cuando dos metales de diferente naturaleza hacen contacto. Al usarlos como electrodos en un electrolito (muchas veces en electrolitos como sulfatos, cloruros y nitratos, que son considerados electrolitos fuertes) se pueden presentar diferentes tipos de corrosión en el metal más susceptible a ser atacado. Es decir, el metal más “anódico” es el más susceptible al ataque de los agentes

oxidantes, mientras que el metal que actúa como cátodo se electro-deposita en la solución electrolítica. A este tipo de corrosión se le conoce usualmente como corrosión galvánica.

2.2.3 CON BASE A OTROS MEDIOS CORROSIVOS.

Si un metal está expuesto a un medio corrosivo existen otros medios en el cual puede acelerar la corrosión del metal, ya sea por esfuerzos, erosiones e incluso provocado por microorganismos (Sánchez Tovar, 2018).

2.2.3.1 CORROSIÓN POR EROSIÓN.

Es la acción conjunta entre el medio corrosivo y el efecto de fricción del mismo ambiente o por otros cuerpos sólidos. Este tipo de corrosión se da en tuberías que manejan fluidos a una alta velocidad. Otro caso importante de corrosión por erosión es cuando dos metales están en contacto con un fluido corrosivo produce un desgaste, en la cual hay dos tipos de desgaste: desgaste adhesivo y desgaste abrasivo (Gadea Nicolás, 2016).

2.2.3.2 CORROSIÓN POR DESGASTE.

La corrosión por desgaste adhesivo sucede cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre otra bajo presión, eso da como consecuencia una deformación y que posteriormente debido a la fricción quedan soldadas debido a las presiones locales. Si el deslizamiento es continuo, se rompen los enlaces formando cavidades y que salgan de esas cavidades diminutas partículas de metal, conocidas como rebabas. (Figura 2.1).

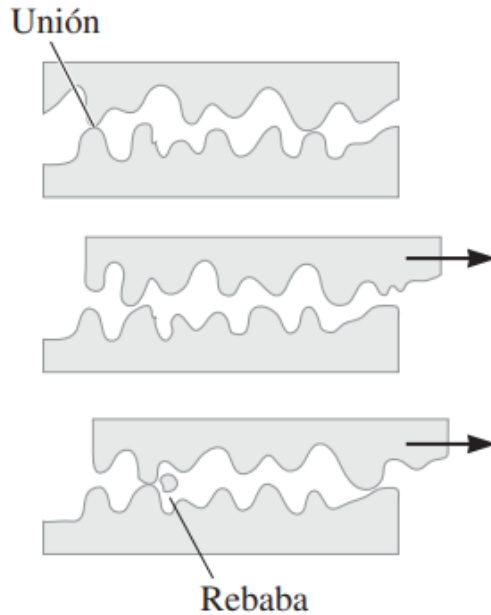


Figura 2.1 Corrosión Abrasiva.

La corrosión abrasiva se da cuando se elimina material de una superficie por contacto con partículas duras. Puede haber partículas duras en la superficie o partículas sueltas entre las dos superficies. Al igual que la corrosión adhesiva puede provocar el mismo daño, causa cavidades y libera rebabas o partículas diminutas y puede empeorar la corrosión (Figura 2.2).

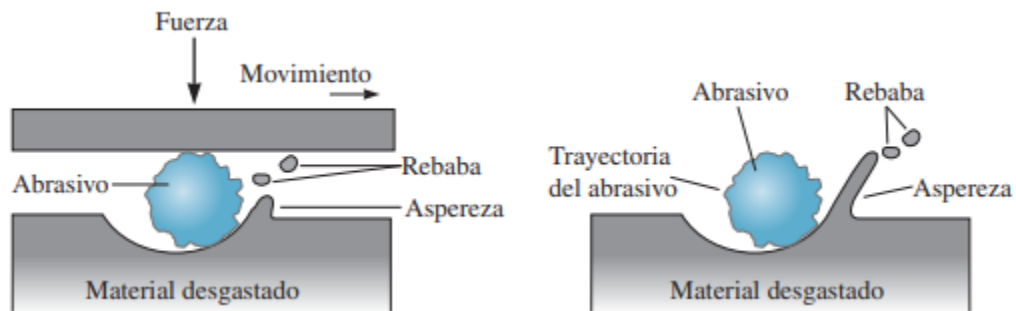


Figura 2.2 Corrosión por desgaste abrasivo.

2.2.3.3 CORROSIÓN POR DEFORMACIÓN.

Es la acción conjunta entre el medio corrosivo y la deformación del metal; siendo ésta última provocada por la resultante de fuerzas/tensiones aplicadas o residuales. Este tipo de corrosión forma fisuras y micro-grietas que dañan la

estructura del metal, sobre todo en estructuras metálicas. Cuando la deformación metálica es cíclica en presencia de tensiones que cambian su dirección, se le conoce como corrosión por fatiga. (Figura 2.3).



Figura 2.3 Corrosión por deformación.

2.2.3.4 CORROSIÓN POR CAVITACIÓN.

La cavitación es una formación de burbujas gaseosas que se forman en las tuberías y bombas, causando cierta destrucción de las tuberías con el paso del tiempo. Cuando se le suma el ambiente corrosivo a la cavitación, forma una corrosión destructiva (Figura 2.4).

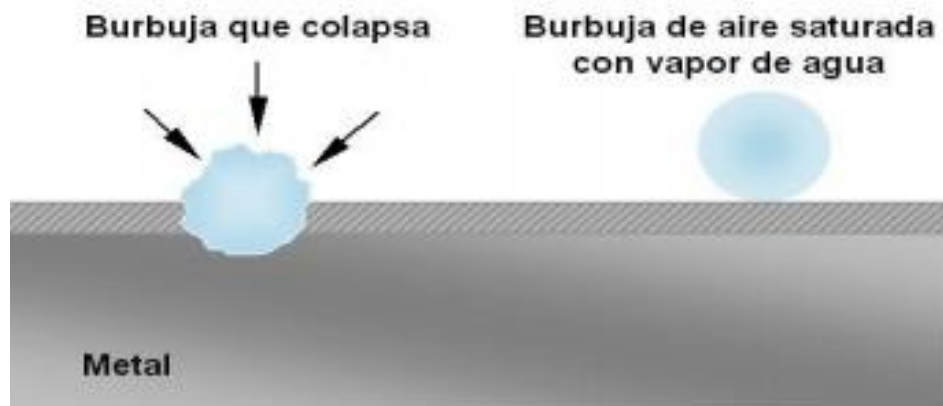


Figura 2.4 Corrosión por cavitación.

2.2.3.5 CORROSIÓN BACTERIANA.

La corrosión bacteriana es cuando un metal se expone a un medio acuoso que es corrosivo y además en ese medio corrosivo suelen vivir microorganismos que viven en medios ácidos, básicos o en medios tanto aerobios como anaerobios. En el suelo también existen bacterias reductoras de ciertas sales, que provocan o aceleran la corrosión del metal enterrado, un ejemplo de esas bacterias son las bacterias sulfato-reductoras (Figura 2.5) (Örneek, 2002).

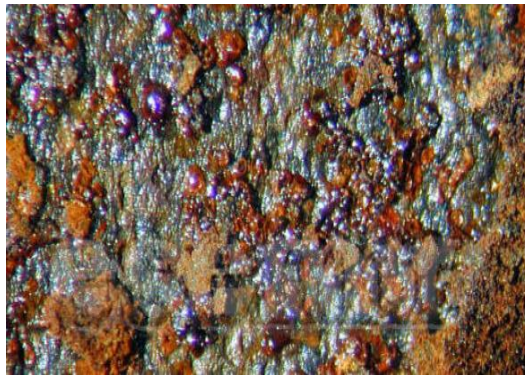


Figura 2.5 Corrosión Bacteriana en una placa de acero.

2.2.4 TIPOS DE CORROSIÓN CON BASE A SU ASPECTO FÍSICO.

La corrosión no siempre es igual en los metales atacados, es decir, existen patrones de corrosión que suelen distinguirse en el metal corroído. A veces puede presentarse una corrosión generalizada o una corrosión localizada en un sitio específico. Entonces la corrosión se clasifica por el daño causado en el metal.

2.2.4.1 CORROSIÓN UNIFORME O GENERALIZADA.

Es la corrosión que afecta en su totalidad al metal de forma homogénea y que además la penetración de la corrosión es la misma en cualquier punto del metal. Este ataque generalmente es provocado por la combinación de agua y oxígeno en la superficie del metal haciendo un ataque homogéneo en la superficie del metal. Ese tipo de corrosión es la más común (Figura 2.6).



Figura 2.6 Corrosión uniforme en una placa de cobre.

2.2.4.2 CORROSIÓN POR PICADURA.

Ese tipo de corrosión se debe a que en el metal el agente corrosivo provoca pequeños agujeros. Ese tipo de corrosión en particular tiene la desventaja de no poder identificarla con mayor facilidad, porque los productos de la corrosión suelen cubrir esos agujeros. También el tamaño y profundidad de los agujeros es difícil de evaluar, porque son numerosos y varían con respecto al tamaño y la profundidad de los agujeros. Entonces al ser muy difícil de identificar y evaluar la corrosión por picadura causa muchos fallos que son inesperados incluso con recubrimientos o inhibidores de corrosión (Figura 2.7).

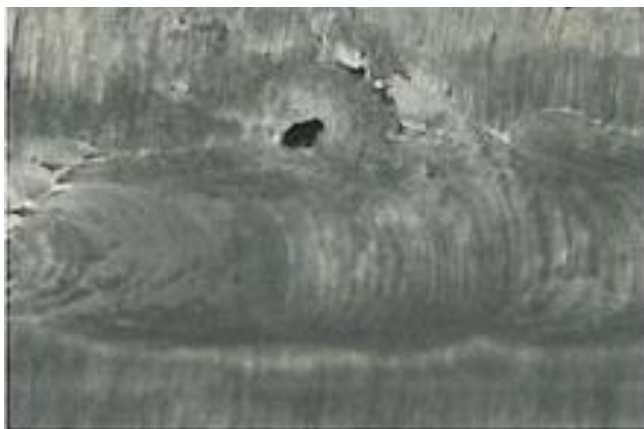


Figura 2.7 Corrosión por picadura en una tubería de acero.

2.2.4.3 CORROSIÓN INTERGRANULAR.

La corrosión intergranular es un tipo de corrosión que se caracteriza por tener “granos” de corrosión en zonas localizadas del metal. Ese ataque corrosivo se

localiza en los límites de grano del metal. Como consecuencia el metal pierde su coherencia entre granos y el material reduce de manera importante sus propiedades mecánicas. En condiciones normales este tipo de corrosión suele ser uniforme y, por tanto, más reactivas que la matriz del metal, pero en otras condiciones la corrosión intergranular suele ser muy reactiva. En el primer caso la corrosión intergranular se presenta en los aceros inoxidable, pero en el segundo caso las aleaciones de aluminio (entre ellas la aleación AA-2024) sufren una disgregación de la aleación como consecuencia de la corrosión intergranular (Figura 2.8).

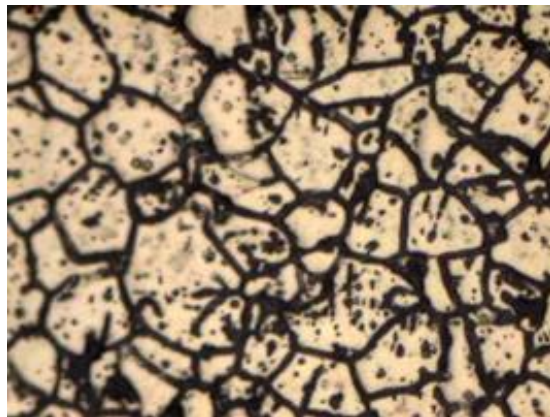


Figura 2.8 Corrosión Intergranular.

2.2.4.4 CORROSIÓN POR HENDIDURA.

Conocida también como corrosión por grieta, rendija o resquicio, este tipo de corrosión tiene un especial interés en la ingeniería, puesto que esta corrosión se presenta en las juntas de soldadura, remaches, zonas de solape o generalizando a zonas donde la distribución de aire y humedad suelen estancarse, así como también la solución electrolítica puede estancarse en esas zonas. Como el oxígeno es escaso en esas zonas donde hay remaches o juntas de soldadura forman productos de corrosión sólidos y eso hace más fácil que se produzca el fenómeno (Figura 2.9).

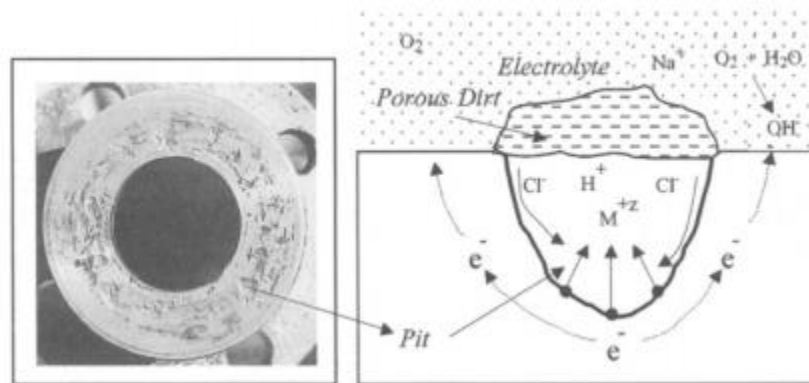


Figura 2.9 Corrosión por hendidura y su respectivo mecanismo.

2.2.4.5 CORROSIÓN GALVÁNICA (SELECTIVA O POR PLACAS).

A diferencia de la corrosión uniforme, este tipo de corrosión no se forma homogéneamente, sino que en un sitio localizado el metal está la corrosión. En ese ataque puede presentarse un solo tipo de corrosión (picadura, hendidura o intergranular) debido a la naturaleza del metal. El agente corrosivo puede atacar una zona del metal donde puede favorecer la corrosión, pero en otras zonas permanece inalterado. Entonces la corrosión de placas está en un punto intermedio de la corrosión uniforme y la corrosión por picadura. Algunos autores sobre corrosión conocen a este tipo de corrosión como disolución desaleante, corrosión galvánica o lixiviación, puesto que en ese tipo de corrosión el ataque suele ser hacia el metal aleante, es decir, si un metal tiene una naturaleza anódica puede presentar el ataque hacía éste, siendo el otro metal de naturaleza catódica sin alteración alguna. Un ejemplo es la descalcificación en latones cuando el medio corrosivo ataca al zinc y deja sin cambios (aparentemente) al cobre. La mayor parte de este tipo de corrosión se debe a que la pieza metálica está expuesta al medio corrosivo, como el agua o al medio ambiente (Askeland y Wright, 2007). (Figura 2.10).



Figura 2.10 Corrosión galvánica o selectiva expuesta al ambiente.

2.2.5 COMBINACIÓN DE UNO O VARIOS MEDIOS DE CORROSIÓN.

Muchas veces cuando la combinación de los medios de corrosión química o electroquímica puede provocar daños más graves si también se le suman esfuerzos o tensiones que pueden acelerar los daños por corrosión. En la corrosión por hendiduras generalmente se forman grietas cuando existen esfuerzos o tensiones aplicadas en un metal corroído ya sea por gases a altas temperaturas o por corrosión electroquímica. La cavitación también es generada por el impulso de gases o burbujas de aire. La corrosión erosiva también tiene que ver con el contacto de los metales cuando fluye un fluido corrosivo. La corrosión por frotamiento da lugar a fisuras cuando dos metales están en vibración mecánica o deslizamiento de las mismas. También algunos autores citan a este tipo de corrosión como corrosión por desgaste. Otros autores citan que hay dos tipos de localización de la corrosión: Generalizada y Localizada. La corrosión generalizada es cuando la corrosión es uniforme, mientras que la corrosión localizada, independiente de su morfología este tipo de corrosión se da en un lugar específico. La corrosión localizada puede ser macroscópica o microscópica.

2.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Los inhibidores de corrosión son sustancias que se adicionan a una solución electrolítica que retarda la reacción de corrosión. Puesto que desde el punto de vista termodinámico la corrosión es imposible de evitar, pero se puede retrasar la

reacción. Cualquier sustancia o método que sirve para retardar la corrosión sirve como inhibidor de corrosión. El inhibidor de corrosión debe ser compatible con el medio, así como también debe mitigar la corrosión (Pizarro Cabrera, 2006).

Para mitigar la corrosión el inhibidor lo hace de dos maneras: el inhibidor de corrosión puede alterar el medio corrosivo en un entorno no corrosivo o menos corrosivo a través de su interacción con las especies corrosivas. En otros casos el inhibidor de corrosión interactúa con la superficie del metal y lo protege de la corrosión (Tejeda Benítez y Berrocal, 2014).

El inhibidor de corrosión es un compuesto químico que se adiciona a la solución corrosiva en pequeñas cantidades (ppm) para reducir dramáticamente la velocidad de corrosión, alterando las reacciones anódica y catódica. El inhibidor de corrosión adicionado se absorbe en la interface metal – solución. (López Hernández, 2014).

Al poseer grupos funcionales basados en cadenas largas de carbono y en anillos heterocíclicos, con aminas y otros elementos con propiedades anticorrosivas para diversas aleaciones.

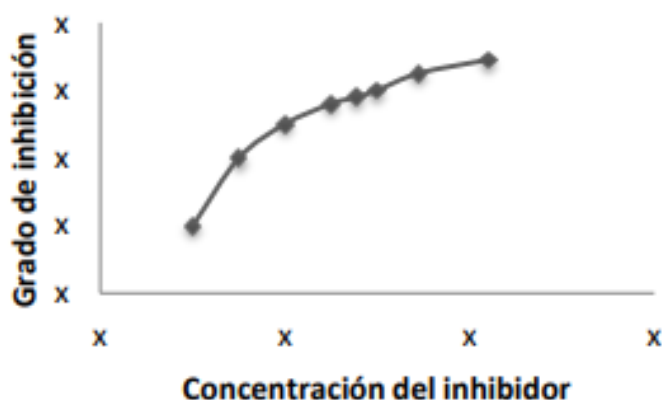


Figura 2.11 Gráfica de la concentración del inhibidor vs el grado de inhibición.

En la gráfica vemos como se relaciona la concentración del inhibidor con el grado de inhibición, y a mayor concentración de inhibidor, más protección tiene el metal (Figura 2.11).

Para medir la eficiencia del inhibidor se usa la siguiente ecuación:

$$\% \eta_{inh} = \frac{v_{corr} - v_{corr}^*}{v_{corr}} * 100 = \left(1 - \frac{v_{corr}^*}{v_{corr}} \right) * 100 \quad (5)$$

Dónde:

$\% \eta_{inh}$: **Eficiencia del inhibidor**

v_{corr}^* : **velocidad de corrosión (o corriente de corrosión) en ausencia del inhibidor**

v_{corr} : **velocidad de corrosión (o corriente de corrosión) en presencia del inhibidor**

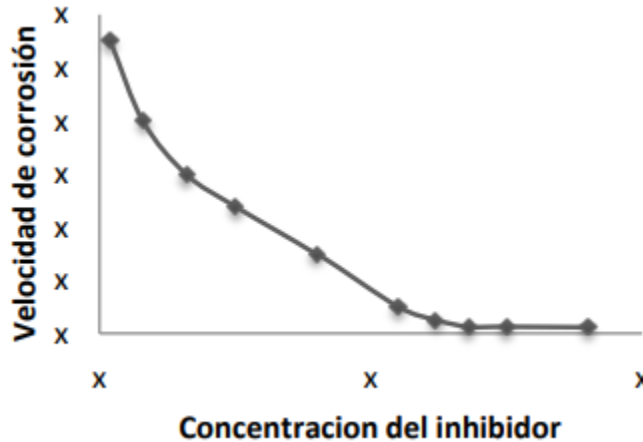


Figura 2.12 Gráfica de concentración de inhibidor vs velocidad de corrosión.

En la siguiente gráfica (Figura 2.12) se muestra la relación de la concentración de inhibidor contra la velocidad de corrosión. En este caso la velocidad de corrosión tiende a disminuir cuando la concentración de inhibidor es mayor. Ambas gráficas se parecen a las isothermas de adsorción, esto fue descubierto por Sieverts y Leug (Roberge, 2008).

En muchos casos se involucran varios factores que inhiben la corrosión, pero el factor más importante es la pasivación. En este caso los inhibidores de corrosión se clasifican en varios tipos:

- Pasivadores
- Inhibidores inorgánicos y orgánicos no biológicos
- Inhibidores de fase vapor
- Inductores de precipitados
- Inhibidores a base de productos naturales.

Antes de analizar cada uno de estos tipos de inhibidores de corrosión se definirá el concepto de pasivación.

La pasivación o protección anódica se define como el retardo de la corrosión más rápido de lo normal. Los dos extremos de la pila electroquímica son activos. La polarización anódica es una reacción que ocurre impidiendo la reacción anódica normal, haciendo más lento el proceso de corrosión. La pasivación forma ciertos productos que impiden la corrosión, como en el caso del hierro, que se sumerge en una solución de ácido nítrico concentrado, que es un oxidante y da como subproducto una delgada capa de hidróxido de hierro (II). Ese descubrimiento fue hecho por Michael Faraday en 1836. En ingeniería existen metales con la capacidad de pasivarse, esos materiales prácticamente son usados de preferencia en ciertas aplicaciones. Esos metales son el hierro, aluminio, titanio, cromo y níquel, así como sus aleaciones. El aluminio AA-2024 es un ejemplo de metal que tiene esa capacidad (Callister, 1996).

Una de las características de los inhibidores de corrosión de origen natural es que sus extractos de plantas o fuentes oleicas deben ser razonablemente abundantes, es decir, que no exista sobreexplotación de los recursos naturales para no contribuir a la pérdida de especies por el uso irracional de los recursos. Razón por la cual utilizar un inhibidor a partir de desechos de agricultura o agroindustriales como se propone en este trabajo de tesis, es un proceso sostenible que otorga un valor agregado a este tipo de desechos.

Las ventajas principales de este tipo de inhibidores de corrosión se deben a su origen natural, son biodegradables, amigables con el medio ambiente y son productos que se consideran abundantes o de uso común.

2.4 TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Conociendo que son los inhibidores de corrosión ahora se definirá como actúa cada uno de ellos, por su actividad, por su componente químico y sobre todo, por la actividad electroquímica que se efectúa sobre el metal. Sin embargo, existe una

clasificación importante que debe hacerse sobre los tipos de inhibidores de corrosión: inhibidores modificadores del medio y los inhibidores de adsorción.

Los inhibidores modificadores del medio sirven para interactuar con las especies corrosivas del medio, previene el ataque del metal por las especies agresivas. Algunos ejemplos de ellos son los eliminadores de oxígeno como la hidracina, los sulfitos como el sulfito de sodio en conjunto con nitrato de cobalto y biosidas, que son usados en la inhibición de corrosión microbológica.

Los inhibidores de adsorción son aquellos inhibidores que se acoplan a la interface metal – solución, alejando las moléculas de agua del metal e impidiendo que se generen reacciones catiónicas, aniónicas o ambas simultáneamente, también pueden activar la pasivación al impedir una de estas reacciones, que generalmente la reacción que se impide es la reacción anódica, aunque también existen pasivadores catódicos. Pueden ser aniones $\left(\text{CrO}_4^{-2}, \text{NO}_2^{-1}, \left(\text{PO}_4^{-3}\right)\right)$, o cationes inorgánicos $\left(\text{Sb}^{+3}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ca}^{+2}\right)$ e incluso moléculas orgánicas e inorgánicas.

Otros inhibidores pueden ser para decapado, soluciones ácidas, alcalinas o neutras basadas sobre todo en cloruros o para aplicarse para otros procesos específicos (agua potable, petróleo, anticongelantes, pinturas, etc.).

2.4.1 INHIBIDORES PASIVADORES.

Son el tipo de inhibidores de corrosión más comunes que existen, puesto que su actividad es típicamente anódica, que puede llegar a detener la corrosión casi por completo, pero también, son peligrosos, puesto que, en determinados materiales o condiciones pueden acelerar el proceso de corrosión. Los elementos químicos involucrados son cromatos, nitratos y nitritos, que son oxidantes o aquellos elementos que requieren la presencia de oxígeno, como los fosfatos, molibdatos o tungstatos (volframatos). La mayoría de los inhibidores de origen natural son de naturaleza anódica, eso es debido a que se componen de grupos funcionales basados en anillos heterocíclicos unidas a un grupo amina, pero también pueden

tener algún compuesto con oxígeno o azufre. Los compuestos heterocíclicos están formados en su mayoría por algún anillo insaturado, como el benceno. Los grupos heterocíclicos más comunes son aquellos compuestos basados en piridina, pirrol, tiofeno, furano e incluso azoles (Quraishi y Chauhan, 2020) (Figura 2.13).

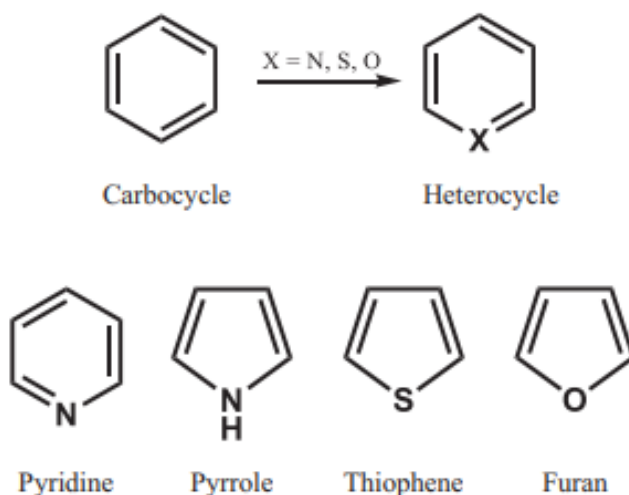


Figura 2.13 Tipos de anillos heterocíclicos que se usan para sintetizar inhibidores de corrosión.

2.4.2 INHIBIDORES ORGÁNICOS (NO BIOLÓGICOS).

En este grupo están los inhibidores orgánicos, es decir, aquellos inhibidores que no se basan en algún extracto de origen natural. Su mecanismo se basa en una inhibición simultánea de corrosión, es decir, inhibe la reacción anódica y catódica al mismo tiempo. Se forman muchas capas de inhibidor en el metal a proteger y que causa que la corrosión sea lenta. El uso de este tipo de inhibidores se prefiere en medio ácido. Los grupos funcionales orgánicos involucrados son las aminas y los tioderivados (como los mercaptanos). La estructura molecular, junto con las propiedades del metal, así como la orientación de la molécula y la fortaleza eléctrica son determinantes en la inhibición de corrosión (Fontana, 1996).

La mayor parte de los inhibidores de corrosión orgánicos, según la literatura reportada, están compuestos de 6 grupos funcionales, debido a su configuración electrónica que al tener enlaces de tipo π , pueden inducir a una mayor adsorción

de moléculas del inhibidor en la superficie del metal (Satapathy, 2009). (Ver Tabla 2.1 y Figura 2.13).

Tabla 2.1: Grupos funcionales más comunes como inhibidores de corrosión.

Nombre	Grupo funcional
Hidroxilo	R-OH
Epóxido	-C-O-C-
Carboxilo	R-COOH
Amina	R-NH ₂
Amida	R-CONH ₂
Nitro	R-NO ₂

2.4.3 INHIBIDORES DE FASE VAPOR.

Como su nombre lo indica, ese tipo de inhibidores se usan en fase vapor que se transporta hasta el lugar de corrosión en un sistema cerrado. El propósito de esos inhibidores es tornar alcalino el medio para que pueda neutralizar ciertos ácidos que reaccionan, como por ejemplo un intercambiador de calor que cuando existe agua y dióxido de carbono forma ácido carbónico y puede corroer el metal, para eso se emplean otro tipo de inhibidores, como la ciclohexilamina, nitritos o el benzoato de sodio. La única desventaja que presentan es que pueden atacar a metales no ferrosos, las cuales deben hacerse ensayos para elegir el inhibidor de fase vapor adecuado.

2.4.4 INHIBIDORES INDUCTORES DE PRECIPITADO.

Son conocidos como inductores de precipitado. Estos inhibidores tienen un efecto catódico en los metales a proteger. Estos inhibidores pueden eliminar el oxígeno en forma de sales. Otros actúan como “venenos” catódicos, es decir sustancias que interfieren en las reacciones catódicas, en especial con la reducción de hidrogeno. Esos compuestos generalmente son silicatos, fosfatos y polifosfatos. En cuanto a su mecanismo de acción muchas veces suelen ser mixtos, porque pueden detener las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente.

2.4.5 INHIBIDORES A BASE DE PRODUCTOS NATURALES.

Esta es la apuesta de muchos investigadores en búsqueda de un inhibidor sustentable y que pueda mitigar la toxicidad. Muchas veces los inhibidores basados en productos naturales tienen aminas o grupos grasos insaturados que, por su estructura molecular, la orientación electrónica o sus propiedades especiales que forman redes que bloquean las reacciones electroquímicas, permiten que el metal se pasive disminuyendo la afectación por los procesos de corrosión.

Muchos inhibidores de origen natural contienen sustancias surfactantes. Los surfactantes son sustancias que actúan como detergentes, emulsificadores o humectantes. El término surfactante se deriva de un anglicismo que significa Surface active agent o agente activo superficial. También se les conoce como tensioactivos (Rosen y Kunjappu, 2012).

Los surfactantes Gemini o diméricos representan una nueva clase de moléculas anfifílicas (con un extremo lipofílico y el otro extremo hidrofílico). Estos surfactantes pueden ser grupos lipofílicos como los grupos alifáticos o aromáticos y grupos hidrofílicos como el poliéter o las aminas. En cuanto a la longitud de cadena pueden ser cortos como los grupos metileno o largos con cadenas de más de 20 carbonos con grupos metileno (Zana, 2004). Las cadenas del surfactante siguen una secuencia: cola, ión y el espaciador. Cada parte de la molécula dimérica tiene una parte específica. La cola, por ejemplo, contiene una cadena de hidratos de carbono, el “espaciador” o enlazador que sirve para enlazar los iones o las cadenas anfifílicas para formar el dímero y por último los iones son la cabeza del surfactante (Menger, 1991) (Figura 2.14).



Figura 2.14 Estructura del surfactante Gemini..

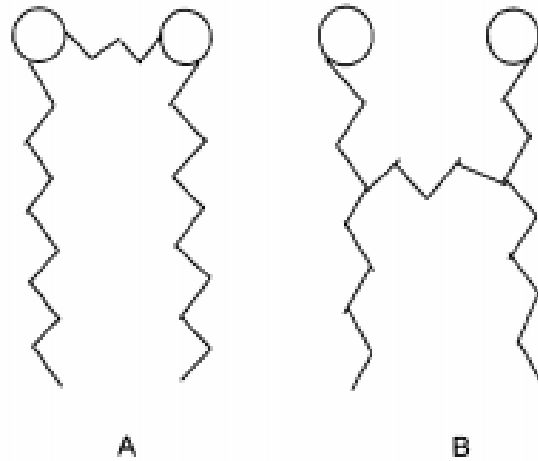


Figura 2.15 Tipos de unión de un surfactante Gemini. A) Unión de dos iones idénticos. B) Unión de dos cadenas anfífilas idénticas.

Los surfactantes Gemini se unen por medio de las cadenas anfífilas que pueden unirse con otras cadenas de surfactante y que también se unen las cadenas poliméricas por medio de iones (Figura 2.15). En el caso de las cadenas anfífilas pueden unirse por enlaces de Van der Waals, mientras que los iones pueden unirse por medio de enlaces iónicos entre sí (Gao y Tai, 2008).

En la Figura 2.16 aparecen los surfactantes Gemini de origen orgánico más comunes sintetizados. Muchos de ellos tienen en común grandes cadenas de hidrocarburos, acompañados de anillos aromáticos y grupos heterocíclicos, que fueron descritos en la Figura 2.13. Dentro de los surfactantes Gemini sintetizados están el dodecil sulfato de Sodio, que es un surfactante anódico, mientras que el bromuro de cetil trimetil amonio es un tipo de surfactante catódico. De igual forma también se han probado inhibidores de corrosión hecho a partir de elementos de tierras raras, como el nitrato de lantano, sulfato de cerio, entre otros inhibidores obtenidos y que, en ocasiones, pueden combinarse con inhibidores de origen natural, aunque su efectividad es variable. Otros surfactantes conocidos son el bromuro de trimetil diamino éter, sulfato de difenil sódico, etc. (Sekkon, 2004).

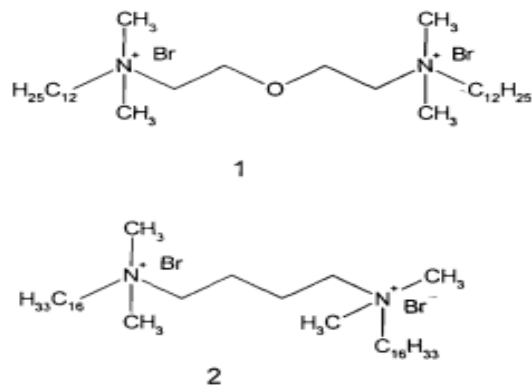


Figura 2.16 Surfactantes Gemini. 1) Bromuro de bis (metilaminoetil éter) de dodecilo. 2) Bromuro de bis (metilaminoetil) de hexadecilo.

Muchos de estos inhibidores se basan en su mayoría en productos de origen natural, cuyas partes se utilizan para extraer el surfactante, como frutos, semillas, piel o en algunos casos la pulpa del fruto. La síntesis de muchos de estos inhibidores puede variar; en el caso del aguacate, la pulpa es de donde se obtiene el inhibidor, por medio de un prensado en una prensa hidráulica, después se procede a centrifugar y se separa la fase oleosa para utilizarla como materia prima en la síntesis del surfactante Gemini, que sirve para inhibir la corrosión del aluminio 2024 y así, pasivarse para que la corrosión se disminuya. Otras investigaciones acerca de inhibidores de corrosión de origen natural como el nopal, el mango, el noni, el mezquite, el rábano, el pimiento entre otros productos han demostrado tener surfactantes que pueden ser inhibidores de corrosión, debido precisamente a las cadenas macromoleculares que se encuentran en el producto natural, y que con la extracción adecuada puede obtenerse el surfactante; también muchas investigaciones dedicadas al estudio de estos inhibidores han reportado resultados favorables en el uso de inhibidores de corrosión de origen natural para diversos experimentos de corrosión de los metales. (Corona Almazán, 2017).

Existen cuatro tipos de surfactantes: anódicos, catódicos, no iónicos y anfóteros. Dentro de los surfactantes Gemini los más estudiados son lo catiónicos y no

iónicos. Cada uno de ellos tiene diferentes mecanismos de obtención, así como sus diferentes compuestos involucrados.

2.5 MECANISMO DE ACCIÓN.

Existen tres mecanismos que se usan para el estudio de los mecanismos de acción de los inhibidores de corrosión: la inhibición anódica, la inhibición catódica y la inhibición mixta (Ojeda Armaignac, 2006).

2.5.1 INHIBICION ANÓDICA.

Se caracteriza por la polarización de la reacción parcial anódica con reducción de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores positivos. Como se puede ver en la gráfica el inhibidor pasivante, la cual es el tipo más común de inhibidor, es capaz de desplazar el potencial de corrosión hacia la zona de pasividad del metal. En estos casos la medición del potencial del metal puede indicar la efectividad del inhibidor. Sin embargo, hay sustancias que pueden destruir la pasividad del metal, como las concentraciones elevadas de sales como los cloruros, temperaturas altas, pH bajo, etc. (Räuchle, 1989) (Figura 2.17).

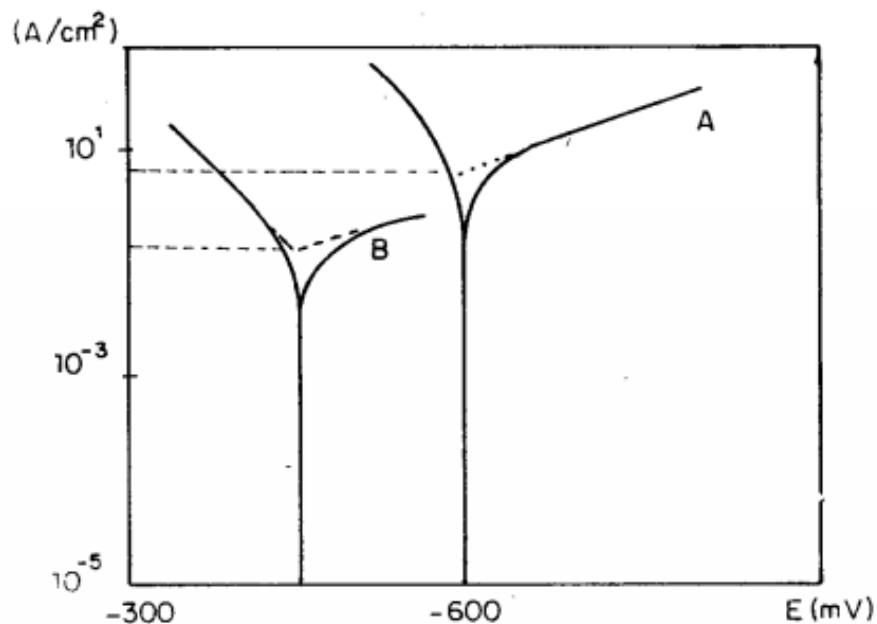


Figura 2.17 Grafica de la inhibición anódica. A) En ausencia de inhibidor. B) En presencia de inhibidor.

2.5.2 INHIBICIÓN CATÓDICA.

Se produce por dos consecuencias posibles: la reducción de la velocidad de reacción catódica en sí o por la disminución del suministro de especies reducibles en el cátodo debido a la precipitación selectiva en esas áreas. El resultado es un aumento de la polarización en la reacción catódica con disminución de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores negativos. (Figura 2.18).

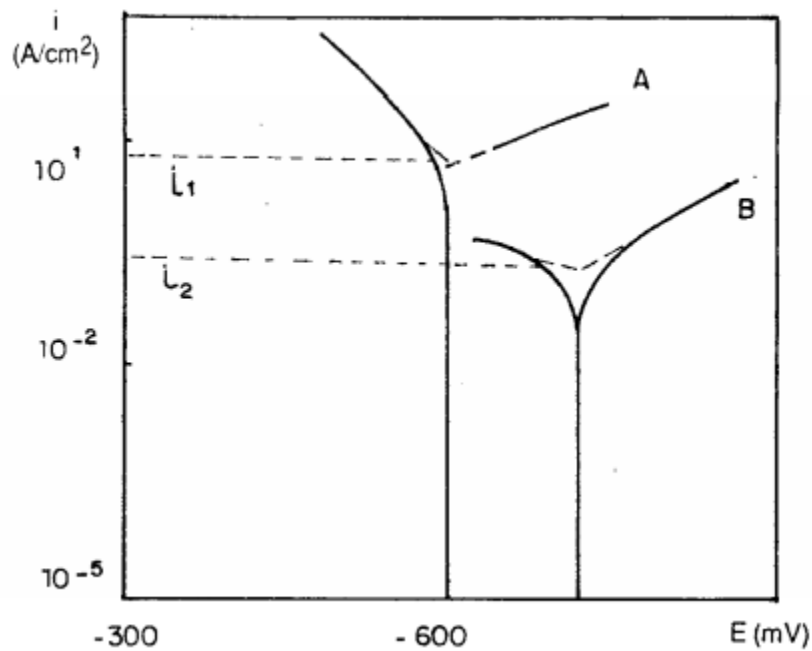


Figura 2.18 Gráfica de inhibición catódica. A) En ausencia de inhibidor. B) En presencia de inhibidor.

2.5.3 INHIBICIÓN MIXTA.

Frecuentemente un inhibidor modifica ambas curvas simultáneamente, que hace que la reacción sea mixta y el desplazamiento del potencial de corrosión es pequeño o nulo. El sentido del desplazamiento depende de la reacción si es anódica o catódica (Figura 2.19).

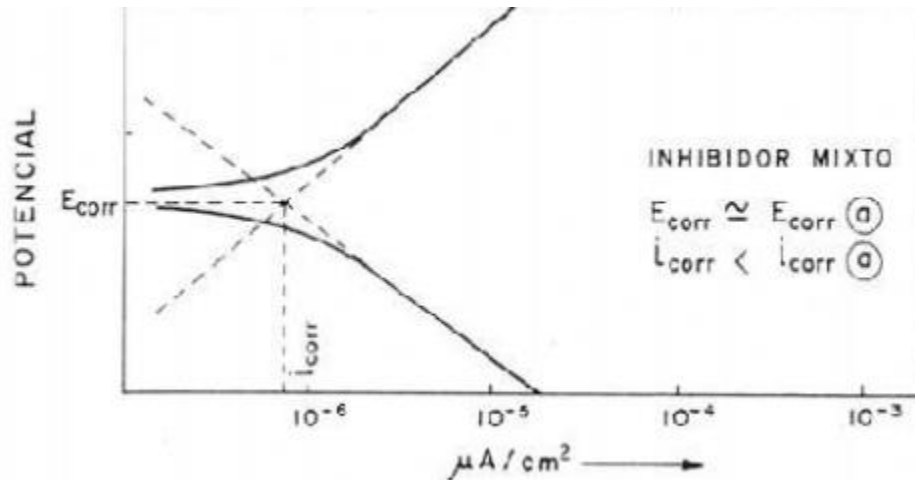


Figura 2.19 Gráfica de inhibición de corrosión mixta.

2.5.4 ADSORCIÓN DEL INHIBIDOR EN EL METAL.

La adsorción del inhibidor se debe a que la molécula del inhibidor se acopla a la interfase metal – solución, en la cual es acompañado por un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo de metal y la solución. A esa interfaz se le conoce como la doble capa eléctrica. Entonces esa capa es constituida entre el metal y el electrolito, la cual forma una doble capa y en algunas situaciones, una tercera capa. La primera capa es formada por una deficiencia o un exceso de electrones. La segunda capa es formada por el lado de la solución donde los iones son adsorbidos. El lugar del centro de esas cargas es conocido como el plano interior de Helmholtz. Los aniones pierden moléculas de agua y las desplaza del metal descubierto. Estos iones son conocidos como iones determinantes de potencial. En la capa exterior de Helmholtz son hidratados por los iones de carga contraria y a ese tipo de iones se les conoce como contra – iones. La región externa a esas capas es conocida como capa difusa de Gouy – Chapman (Uhlig, 2008).

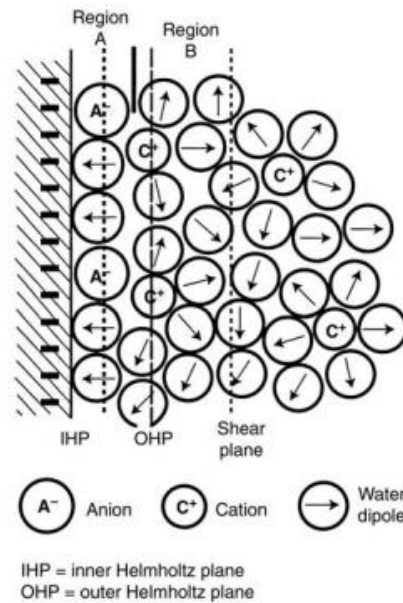


Figura 2.20 Doble capa eléctrica.

La adsorción del inhibidor puede ser monitoreado por los cambios en el potencial zeta ζ . El potencial zeta es el potencial requerido para causar un movimiento electro – cinético para que sea considerado fuera de la capa Helmholtz. Ese potencial de salida no cambia aún con la adición de otro electrolito. Entonces las moléculas neutras o polares interactúan con la doble capa eléctrica se produce un cambio en la estructura del material, así como sus propiedades. En el proceso de adsorción el inhibidor desplaza el agua y eso se debe a que la interacción energética entre el inhibidor y el metal es más favorable que la interacción del metal con las moléculas de agua (Figura 2.20).

Entonces se resume este fenómeno con esta reacción:



Otro factor que tiene que ver en la inhibición de corrosión del metal es la estructura del inhibidor, especialmente en el caso de los inhibidores orgánicos de origen natural. Los inhibidores orgánicos típicamente son compuestos de ciertos grupos funcionales que tienen aminas y tiazoles que forman otros compuestos junto con otros grupos, como aminas alifáticas, piridinas e imidazoles que forman grupos coordinados con metales como el hierro, el cobre, el aluminio y el zinc. Los inhibidores de corrosión contienen átomos donadores de electrones como el

oxígeno, el nitrógeno, el azufre y el selenio, manteniéndose en el orden de electronegatividad (O<N<S<Se). Las cadenas de metal – inhibidor también se forman con inhibidores que contienen electrones π asociadas con las cadenas triples de anillos aromáticos. La estabilidad del complejo metal – inhibidor se refleja en el grado de inhibición de corrosión (Sastri, 2011).

2.6 ALEACIONES.

Las aleaciones se definen como la unión de dos o más elementos metálicos en cierta proporción que forman un metal homogéneo que mejora ciertas propiedades mecánicas con respecto al metal en estado puro. En la clasificación simple de aleaciones en ingeniería se consideran dos tipos de aleaciones: aleaciones ferrosas, que son basadas en el hierro como elemento principal de la cual el acero es la aleación más conocida, mientras que los metales diferentes del hierro se le conocen como aleaciones no ferrosas. De este grupo se toman los metales de interés en ingeniería, como el cobre, níquel, aluminio, magnesio, manganeso, titanio, entre otros (Smith, 2015).

De todos los metales que tenemos disponibles para el uso metalúrgico en esta presente obra se estudia al aluminio como material de prueba para el inhibidor de derivado de aceite de aguacate. Como indica la literatura reportada acerca de los metales, el aluminio presenta resistencia a la corrosión, pero no todas las aleaciones de aluminio tienen la pasivación, puesto que dependiendo del metal aleado como elemento secundario puede activar la pasivación o acelerar el ataque de corrosión.

La clasificación general de las aleaciones no ferrosas (el hierro y los aceros tienen otra clasificación basada en la AISI (American Iron and Steel Institute), así como la ASTM (American Society for Testing and Materials) tiene una clasificación de los materiales usados para diferentes propósitos. La clasificación general se pone la primera letra del metal primario, y la segunda letra como la modificación del metal, si el metal primario no está alrededor de un 90% de porcentaje en peso de la aleación. Las letras designadas en las aleaciones no ferrosas se muestran como:

A=Aluminio, Z=Zinc, M=Magnesio, C=Cobre, K=Zirconio, E=tierras raras, Q=Plata, S=Silicio, T=Estaño, W=Itrio. Las letras son separadas por un guion y dependiendo de la clasificación de los metales con respecto a su concentración de los elementos de la aleación, pero tratándose del aluminio, se tomará en consideración un poco más adelante (Maffia, 2013).

2.6.1 ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.

El aluminio tiene ciertas propiedades que lo hacen ser un material muy útil en ingeniería. Su densidad con respecto a otros metales ($\rho=2.7 \text{ g/cm}^3$) lo hacen tener una resistencia a la corrosión (debido a que puede pasivarse) en la mayoría de ambientes naturales y artificiales, así como sus propiedades térmicas y eléctricas (conduce adecuadamente el calor y la corriente eléctrica). Si bien el aluminio puro puede ser débil y suave, los metales añadidos en forma de aleación mejoran notablemente sus propiedades. Los metales que generalmente pueden estar en el aluminio son el cobre, el manganeso, el silicio, el magnesio, el zinc y otros elementos metálicos o no metálicos.

En el siglo XIX el aluminio era considerado un material de lujo, porque supuestamente se creía que el aluminio era difícil de conseguir y es por eso que los gobernantes y la nobleza europea comían con cubiertos de aluminio, pero posteriormente con el surgimiento de la industria metalúrgica se popularizó el uso del aluminio, haciendo que el aluminio tuviera diversos usos, desde el enlatado y conservación de productos alimenticios hasta aparatos y medios de transporte, como en este caso el uso del aluminio en aeronaves.

Existen muchos tipos de aleaciones de aluminio forjado, es decir, el elemento mayoritario hasta en un 99% es el aluminio, pero si se desea una mejor aleación para diferentes propósitos, se usan otros metales con ese propósito. Para identificar a los tipos de aleaciones de aluminio, se usa una clave de 4 dígitos, con las letras AA que significa la aleación de aluminio (aluminum alloy, en inglés), seguido de un guion y los cuatro dígitos. El primer dígito indica el grupo de la aleación que contiene los elementos aleados específicos. El segundo dígito indica

la modificación de la aleación original o los límites de impurezas. Los dos últimos dígitos de la notación indican la aleación de aluminio o indican la pureza del mismo (Shackelford, 2007) (Ver Tabla 2.2).

Tabla 2.2: Componentes de las diferentes aleaciones de aluminio.

Aluminio al 99%	1XXX
Cobre	2XXX
Manganeso	3XXX
Silicio	4XXX
Magnesio	5XXX
Magnesio y silicio	6XXX
Zinc	7XXX
Otros elementos	8XXX
Series no usadas	9XXX

En la misma notación se usa otro guion para separar el número de la aleación para designar el tipo de templado del aluminio. De este modo podemos identificar el tipo de templado que se usó para el aluminio y la clasificación de estos se muestra en la siguiente tabla (ver Tabla 2.3). El templado del aluminio puede ser de manera rústica, hasta el empleo de tratamientos térmicos y el envejecimiento adecuado para formar la aleación de aluminio. Las letras empleadas son la F, que indica un forjado rudimentario, la letra O indica un recocimiento del metal de igual manera que la anterior, la letra H que indica el endurecimiento a una tensión específica y la letra T, que indica un tratamiento térmico.

Tabla 2.3: Tipos de templeado del aluminio.

F	Estado tosco de fabricación (como se coció)
O	Recocido y estabilizado
H	Endurecido por tensión
H1	Endurecido Únicamente por deformación
H12	¼ de dureza
H14	½ de dureza
H16	¾ de dureza
H18	Dureza total
H2	Endurecimiento por deformación y recocimiento parcial
H3	Endurecimiento por deformación y estabilizado
T	Tratado térmicamente
T1	Envejecida naturalmente
T3	Tratado térmicamente, trabajada en frio y envejecida de manera natural
T4	Tratado térmicamente y envejecida naturalmente
T5	Enfriado a partir de un moldeo a temperatura alta y envejecida artificialmente
T6	Tratado térmicamente y envejecida artificialmente
T7	Tratado térmicamente y posteriormente estabilizado
T8	Tratado térmicamente, trabajado en frio y luego envejecida artificialmente

2.6.2 ALUMINIO AA-2024-T3.

El aluminio AA-2024-T3 es una aleación no ferrosa hecha con un porcentaje del 94.4% de aluminio como elemento primario, un 4.0% de cobre, 1.5% de magnesio y 0.5% de manganeso; el T3 significa que fue tratado térmicamente, trabajado en frio y envejecido de forma natural. Esta aleación se creó en Estados Unidos durante el nacimiento de la aeronáutica moderna en ese país y que también se aplicó en la carrera por la conquista del espacio, para ser exacto, en la llegada del hombre a la Luna.

En 1887 el aluminio empezó a construirse como una parte estructural para la construcción de dirigibles (zepelines) para que en 1900 el primer dirigible se

construyera con aluminio. Fue desde ese año en que las aleaciones de aluminio empezaron a mejorar, así como el forjado de las mismas (Gómez Sánchez, 2011).

2.6.2.1 USOS.

Este aluminio es usado principalmente en la industria aeronáutica como parte estructural de los aviones y naves espaciales, debido a sus buenas propiedades mecánicas y a su buena resistencia a la corrosión (Badía Pérez, 1981). Eso también agregando a que el aluminio es un metal ligero que puede usarse en la aviación y otras industrias.

2.6.2.2 APLICACIONES.

La aplicación principal de este tipo de aleación se restringe a la aeronáutica, pero con la investigación de nuevas técnicas de forjado, así como el templado del aluminio y los procesos metalúrgicos involucrados esta aleación de aluminio AA-2024-T3 puede ser ocupada en la industria del transporte, como en la fabricación de la estructura de los trenes bala y también como parte estructural de vehículos automotores.

Este tipo de aluminio es ocupado en la fabricación de la estructura de los aviones, como el fuselaje y las alas, así como el revestimiento de las mismas. También se fabrican motores y sus piezas con esta aleación, e incluso en los transbordadores espaciales el revestimiento de la nave y algunas partes de la misma están hechas con aluminio 2024. En la milicia también es usada esta aleación, sobre todo para el diseño y fabricación de aviones supersónicos y el diseño de vehículos terrestres que sean ligeros y resistentes para cierto tipo de misiones en terrenos difíciles (Serna Mosquera, 2007).

2.6.2.3 INCIDENCIAS DE CORROSIÓN.

Las incidencias de corrosión para esta aleación en específico son de tres tipos: químicos, mecánicos o climatológicos. Se ha reportado que la mayoría de accidentes aéreos son por errores humanos (malas maniobras del piloto, incomunicación entre el avión y torre de control), un 20% se asocian con el

material, pero de ese 20% el 80% de estos accidentes se deben a incidencias con el aluminio. La corrosión del avión por lo general corresponde al clima; el transporte aéreo permite recorrer grandes distancias donde no hay tierra en menor tiempo, pero también se exponen a bastantes cambios climatológicos extremos (lluvia, calor, temperaturas bajas e incluso tormentas eléctricas). Esos factores aceleran la corrosión del material haciendo que sufra una corrosión generalizada, así como otros tipos de corrosión, como la corrosión por fatiga, corrosión por picadura, corrosión galvánica, entre otros tipos (Giudice, 2009).

En casos como este es de vital importancia, sobre todo en los aviones de pasajeros prevenir la corrosión del avión o de su parte estructural, por que previene un accidente de tipo estructural. Sin embargo, hay normas que especifican el tipo de material, así como el esfuerzo máximo a soportar y otras propiedades mecánicas. Pero lo más importante, se estudia la corrosión del metal y si es necesario aplicar algún tipo de inhibidor y del mismo debe estudiarse su efectividad para inhibir la corrosión.

2.6.2.4 TIPOS DE FALLAS.

Las fallas encontradas en cualquier material generalmente son de 4 tipos: fracturas, grietas, desgaste y corrosión, siendo ésta última la más peligrosa y a la vez la más común. La mayoría de las veces estos tipos de fallas pueden ser originadas por uno o más factores, es decir, el desgaste puede ser debido al exceso de esfuerzos en el material o también la combinación de más factores, siendo en su mayoría, originadas por la corrosión (Wang, 2009).

2.6.2.4.1 FRACTURAS

Es el resultado de un proceso de deformación plástica excesiva a la que se somete el material. Dependiendo del material, así como factores externos como temperatura, carga y tiempo a la cual se somete el material, puede llegar a una fractura, que puede ser súbita o dúctil.

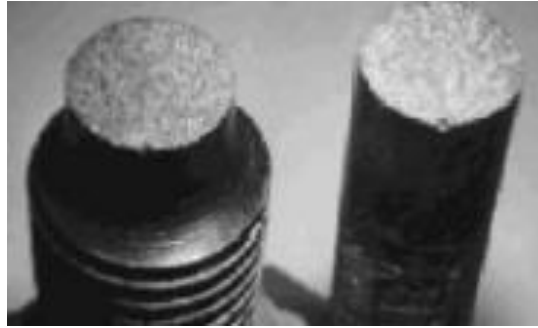


Figura 2.21 Fractura súbita.

La fractura súbita se origina mediante un corte limpio a 90° debido al esfuerzo normal (Figura 2.21), mientras que la fractura dúctil se origina la deformación plástica observable, además de que existe un corte a 45° que se aprecia un corte de la forma copa – cono donde se aprecia una zona de desgarre y en el tope una zona fibrosa (Figura 2.22). (Gere, 2016).



Figura 2.22 Fractura dúctil.

2.6.2.4.2 GRIETAS.

Son fisuras o aberturas que se presentan en el material y pueden fracturarlo totalmente, por lo cual se le llaman fracturas progresivas. Los factores que lo causan son: ciclos de carga (fatiga), fluencia lenta y fragilización. La fatiga o ciclos de carga se consideran cuando un material es sometido a esfuerzos de manera repetida, que con el tiempo presentan grietas sucesivas que pueden derivar en una fractura total. Un signo de ese tipo de falla es lo que se llaman “marcas de playa”, que son líneas continuas, pero con cierto grosor que indican que el material presenta una fractura (Figura 2.23).

La fluencia lenta es un tipo de grieta que se presenta cuando el material se expone a una alta temperatura y está bajo esfuerzos de presión externa donde el material sufre desgarres. La fragilización es un tipo de grietas que se forman por la interacción del material con agentes externos que pueden hacer que pierdan resistencia y ductilidad. Incluso la corrosión química y electroquímica son considerados como factores de fragilización, sobre todo cuando la temperatura es alta, el material se corroe (Beer, 2010).

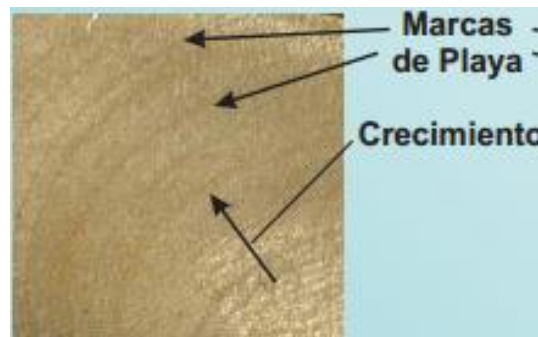


Figura 2.23 Fractura por grietas.

2.6.2.4.3 DESGASTE

El desgaste es provocado cuando el uso cotidiano de un material a esfuerzos como rozamiento o fricción, choque y fatiga entre los elementos de maquinaria y su entorno. Hay 5 tipos de desgaste: desgaste abrasivo, fatiga superficial, ludimiento, erosión y cavitación. En el parte de corrosión se trataron al menos de los tipos de desgaste, que también provocan corrosión o pueden derivarse de la misma (Fitzgerald, 1996).

Muchas veces ese tipo de falla es la más común, ya que con el tiempo y con el uso de las partes metálicas tiende a desgastarse y a corroerse y es casi imposible evitar el desgaste, aunque puede retrasarse (Figura 2.24).

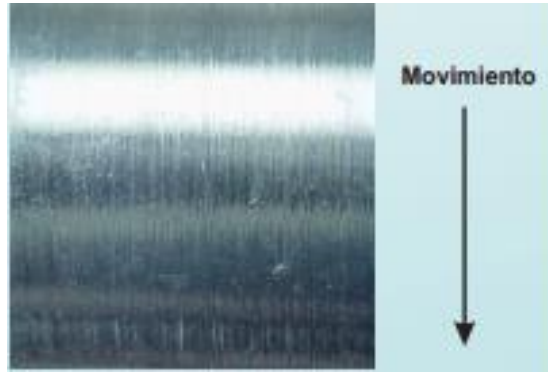


Figura 2.24 Fractura por desgaste.

2.6.2.4.4 CORROSIÓN.

La corrosión es un tema que se trató en este presente trabajo y que existen varios tipos de ataque corrosivo, hay dos tipos de donde se puede originar el ataque al material: la corrosión química y la corrosión electroquímica. Los tipos más comunes de corrosión son: generalizada, galvánica, por picadura, por erosión, cavitación, de rendija, etcétera (Lasia, 2018). (Figura 2.25).



Figura 2.25 Forma general del desgaste por corrosión.

2.6.2.5 INVESTIGACIONES REALIZADAS.

Desde el inicio de la aviación se han hecho numerosas investigaciones acerca del aluminio 2024 y sus propiedades mecánicas, las cuales han hecho en base a las investigaciones mejoras en sus propiedades, así como también como la investigación de la corrosión del aluminio 2024 y la prevención de la corrosión.

Muchas de estas investigaciones han conducido a la prevención de accidentes aéreos, ya que en la segunda mitad del siglo XX se detectaron cerca de 50

accidentes relacionadas con el fallo estructural por corrosión, la cual ha instado a las agencias aeronáuticas de todo el mundo, al igual que todos los centros de investigación en materiales a buscar una aleación de aluminio más resistente a la corrosión y hacer un inhibidor de corrosión eficiente y sustentable (Álvarez y Lira, 1990).

Las investigaciones de inhibidores de corrosión se han enfocado en las aplicaciones de protección de los metales como el aluminio usando derivados que son extraídos a partir de aceites vegetales, las cuales contienen entre un 90 a 98% de contenido de triglicéridos, en donde se incluyen ácidos grasos oleicos, linoleicos, esteáricos y palmíticos (Kasshara y Rostron, 2017).

A partir de estas investigaciones se han encontrado 4 diferentes aplicaciones de los aceites vegetales para el control de la corrosión en metales: capas protectoras, protección catódica, selección de material e inhibidores de corrosión. De estos últimos, los inhibidores de corrosión derivados de aceites vegetales han resultado ser una excelente alternativa debido a que son recursos renovables, naturales y de relativamente a bajo costo y que también tienen interesantes propiedades biodegradables y no tóxicas, así como su grado de insaturación y la estereoquímica de sus cadenas alquílicas con doble enlace (Chaudhari, 2013).

Otra investigación se llevó a cabo con un derivado de aceite de aguacate como inhibidor de corrosión en tuberías de acero al carbón 1018 debido a que esas tuberías sufren corrosión gaseosa (CO_2 y H_2S) así como la corrosión causada por el NaCl. Igualmente se aplicaron las mismas pruebas electroquímicas (OCP, LPR, EN, EIS y CP) en concentraciones de 5, 10, 25, 50 y 100 ppm, la cual se sintetizó la N-hidroxietil-imidazolina como inhibidor de corrosión (Sotelo Mazón, 2019).

Otra investigación realizada que estudia un inhibidor a base de aguacate: las N,N-dietilaminodialquildiamidas, las cuales son un excelente inhibidor de corrosión de adsorción, ya que afecta tanto a la reacción anódica, como a la reacción catódica. Esta prueba se realizó en acero X-52 y que se formó una capa protectora con

productos de corrosión, impidiendo la corrosión del acero X-52 bajo condiciones dinámicas. (González Rodríguez y Vázquez Vélez, 2019).

2.7 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.

Los análisis electroquímicos son aquellos que usan los fundamentos de la electroquímica que sirven para analizar un material o una solución donde se involucran reacciones de reducción – oxidación, también la interacción química entre el metal y la solución electrolítica involucrada. Generalmente este tipo de análisis es destructivo, puesto que se desea ver la reacción *in situ* del metal y los cambios que se generaron con las reacciones. En el caso de la corrosión del aluminio 2024, es necesario hacer un análisis electroquímico en una celda electroquímica, a diferentes concentraciones de la solución de cloruro de sodio, así como a diferentes concentraciones del inhibidor derivado del aceite de aguacate.

En este trabajo presente se hicieron diferentes análisis electroquímicos que se nombran de esta manera: LPR (Linear Polarization Resistance o Resistencia Lineal a la Polarización), OCP (Open Circuit Potential o Potencial de Circuito Abierto), el CP (Curve of Polarization o Curva de Polarización Potenciodinámica), EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy o Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y (Electrochemical Noise o Ruido Electroquímico), para posteriormente hacer Microscopía electrónica de barrido (Sweep Electronic Microscopy, SEM) y análisis con el método de Difusión Dispersa de Rayos X al metal corroído (XDS o X-Ray Diffuse Scattering) y el metal sumergido en solución más el inhibidor a analizar.

2.7.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Las celdas electroquímicas son un tipo de dispositivos donde se realizan reacciones donde se involucra una corriente eléctrica, ya sea para generar energía eléctrica o producir una reacción química (García Inzunza, 2014).

Las celdas se dividen en dos tipos: celdas galvánicas y celdas electrolíticas. Las celdas galvánicas son aquellas cuyas reacciones son espontáneas ($\Delta G < 0$) cuando los electrodos son conectados por medio de un conductor, mientras que las celdas electrolíticas son celdas que requieren un exceso de potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential en inglés) para ser aplicado en el manejo de un proceso electrolítico y sus reacciones no son espontáneas ($\Delta G \geq 0$).

En 1780 Luigi Galvani descubrió que al conectar dos diferentes metales (zinc y cobre) en la pierna de una rana y la pierna de la rana se empezó a contraer. Alessandro Volta, en 1800 crea la pila voltaica (o pila galvánica), que consiste en un conjunto de pilas con un funcionamiento similar a la pila voltaica. A ese conjunto de pilas se le conoce hoy como batería (Sawyer, 1995).

2.7.1.1 COMPONENTES Y PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO.

Las celdas electroquímicas tienen dos electrodos, el ánodo y el cátodo (polo positivo y polo negativo de la celda, respectivamente) y dentro de la misma está la solución electrolítica. Es importante que la solución conduzca la corriente eléctrica por medio de la conducción y transporte de iones dentro de la solución, de otro modo no se efectuarán las reacciones electroquímicas si el electrolito es un conductor débil. La diferencia más importante entre la celda galvánica y la celda electrolítica es que la celda galvánica genera energía gracias a que las reacciones son espontáneas y esa energía eléctrica la suministra a un circuito externo; las celdas electrolíticas necesitan forzosamente una fuente de energía eléctrica externa haciendo que las reacciones electrolíticas sean no espontáneas (Levine, 2005).

2.7.1.1.1 CELDAS GALVÁNICAS.

La celda galvánica es una fuente de FEM (Fuente de Fuerza Electromotriz), porque cuando se conecta el cable a un montaje genera una corriente eléctrica. En un cable con resistencia R que transporta una corriente i , existe una caída de potencial eléctrico ΔV , siendo ΔV producto de la ley de Ohm ($\Delta V = iR$). Tras conectar el circuito con dos metales diferentes ocurren dos reacciones: anódica y

catódica. En el proceso los electrones van hacia el metal más activo o anódico y hacia el metal más noble o catódico. Esto como consecuencia hace que el metal anódico se disuelva en otras palabras, se corroa.

En todas las celdas galvánicas es sabido que los electrones liberados fluyen desde el ánodo hacia el cátodo (la corriente va en el sentido opuesto a los electrones por convención). Entonces si uno de estos procesos falla, la reacción electroquímica no tendrá lugar. Si la corrosión es una reacción electroquímica (debido a que hay un flujo de electrones y transformaciones químicas) se lleva a cabo simultáneamente en zonas anódicas y catódicas. Es por eso que, si el proceso de corrosión ocurre ambas reacciones y si una de ellas falla, la corrosión puede detenerse (o mitigarse). Es por eso que un inhibidor de corrosión debe detener alguna de esas dos reacciones, aunque por lo general, un inhibidor de corrosión puede detener la reacción anódica pasivando el metal (Perez, 2004).

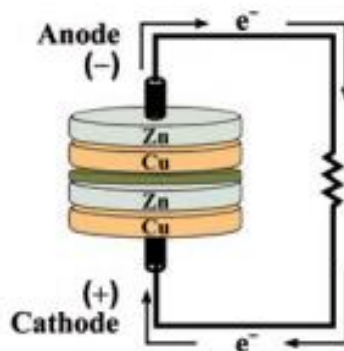


Figura 2.26 Ejemplo de celda galvánica.

Como se muestra en la Figura 2.26 se muestra un ejemplo de una pila galvánica hecha de cobre y zinc, como cátodo y ánodo, respectivamente, donde los electrones salen desde el ánodo (nótese que en la imagen se usa una convención diferente a la acostumbrada) (Figura 2.27).

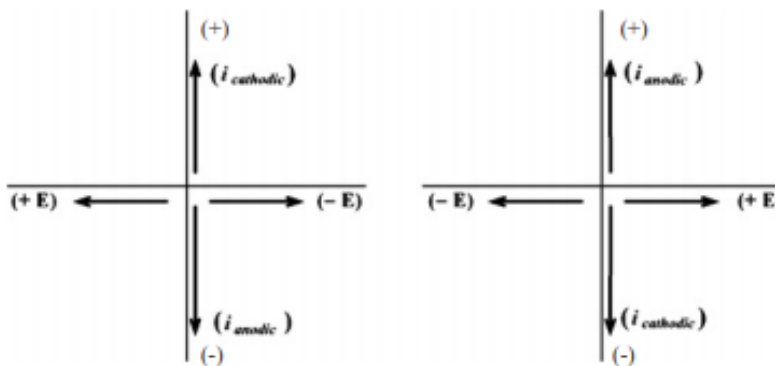


Figura 2.27 Convención de signos de la dirección de los flujos de electrones y de corriente según el uso en Estados Unidos y la IUPAC.

En la imagen izquierda de la figura se muestra la convención de corriente según la convención americana (poco usada en muchos países, pero con mayor uso en Estados Unidos) y la imagen derecha es la convención de corriente propuesta por la IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), demostrando que el origen de los electrones en el ánodo (Bockris, 2004).

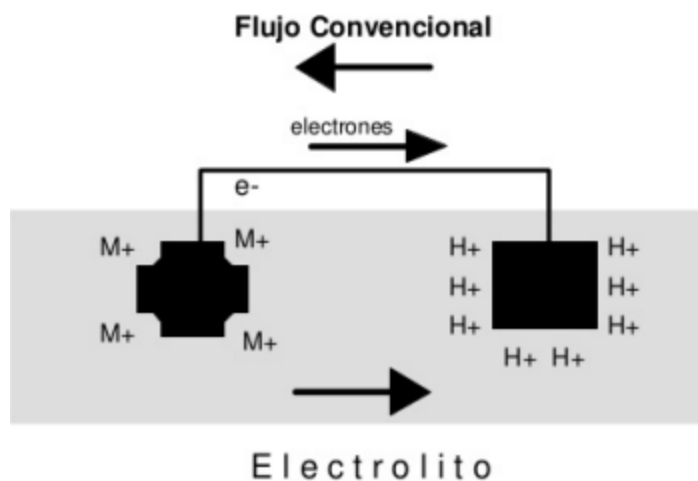


Figura 2.28 Recorrido de los electrones en la celda galvánica.

En la Figura 2.28 se muestra el recorrido de los electrones que tiene en la celda galvánica, ya que, por convención, la corriente va en dirección contraria, es decir, van desde el cátodo hacia el ánodo.

Analizando las reacciones se sabe que se involucran dos semirreacciones en la pila: la oxidación y la reducción.

Oxidación:



Reducción:



2.7.1.1.2 CELDAS ELECTROLÍTICAS.

Las celdas electrolíticas tienen otro tipo de funcionamiento a diferencia de las celdas galvánicas. Aunque las celdas electrolíticas también se conforman de electrodos y un medio conductor (solución electrolítica) las celdas electrolíticas tienen definidos el rol de cada uno de los electrodos involucrados, más allá de un ánodo y un cátodo.

En términos termodinámicos las celdas electrolíticas tienen la facilidad de tener reacciones reversibles y no espontáneas, las cuales los hacen ser útiles en las baterías recargables (ya que las pilas galvánicas por lo general son reacciones espontáneas y no son reversibles) (Atkins, 2012). A diferencia de la pila galvánica donde el ánodo es el polo negativo, en la celda electrolítica el ánodo es el polo positivo (Figura 2.29).

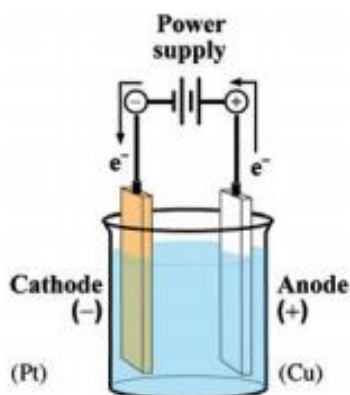


Figura 2.29 Celda electrolítica.

Al igual que la celda galvánica, la celda electrolítica también tiene el circuito, la diferencia es que requiere una fuente externa de suministro eléctrico, además puede tener un tercer electrodo que puede servir como electrodo auxiliar.

Los electrodos en una celda electrolítica, por convención usan estos nombres: electrodo de trabajo (Working Electrode o WE), electrodo de referencia (Reference Electrode o RE) y contra electrodo o electrodo auxiliar (Counter Electrode o CE). (Bard, 2001). El electrodo de trabajo generalmente es el cátodo, donde la reacción de interés se lleva a cabo. Es donde se analiza el metal o cualquier muestra a analizar. El electrodo de referencia es el electrodo que tiene un potencial de electrodo conocido, en general es el ánodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Para este tipo de electrodo suele usarse una solución de calomel o cloruro de potasio concentrado (entre 3 a 5 M). El electrodo auxiliar no participa en la reacción, porque tiene propiedades no polarizables, lo que hace que no pueda intervenir en la reacción. Como electrodo auxiliar se elige el platino, por sus propiedades no polarizables. Esa configuración de 3 electrodos se prefiere cuando se tratan de experimentos donde se genera un exceso de corriente que puede interferir con el experimento a realizar y generen resultados no deseados, en especial cuando se analiza la corrosión de un material (Zoski, 2007) (Figura 2.30).

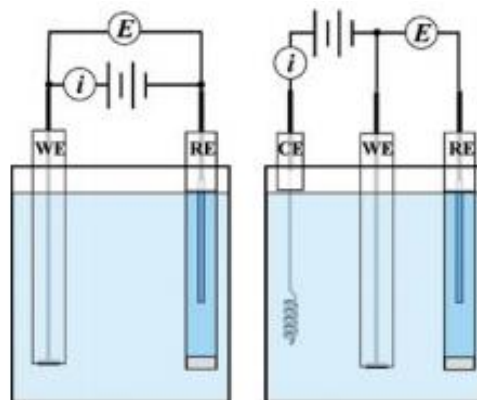


Figura 2.30 Construcción de una celda electrolítica.

2.7.1.1.3 TERMODINÁMICA Y POTENCIAL DE ELECTRODO DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

La termodinámica de las celdas electroquímicas está muy relacionada con las reacciones que se producen dentro de esta, pues se produce energía y también se puede expresar en términos termodinámicos. En la celda galvánica la energía de Gibbs su valor es menor a 0, puesto que las reacciones dentro de la celda son espontáneas, mientras que la celda electrolítica las reacciones no son espontáneas, pero son reversibles.

La corrosión no es un proceso reversible, pero sí un proceso que se puede detener si se detiene alguna de las dos reacciones (Laidler, 2004). Pero se debe entender primero la termodinámica de la reacción, y vamos a analizar la reacción química y su relación con los potenciales de electrodo.

La energía libre de Gibbs (o simplemente energía de Gibbs) es un tipo de potencial termodinámico para calcular el máximo trabajo reversible. Si una celda electroquímica es reversible (o, aunque no lo sea, puede hacerse reversible), en otras palabras, dependiendo la reacción pueden presentarse 3 casos:

$\Delta G < 0$ Reacción espontánea

$\Delta G = 0$ Reacción en equilibrio

$\Delta G > 0$ Reacción no espontánea

En el caso de la corrosión, existen 3 casos:

- Si ΔG es positiva, quiere decir que el metal es activo y puede presentar corrosión. Es algo muy común en la mayoría de los metales
- Si $\Delta G > 0$, pero el metal no presenta corrosión, eso quiere decir que el metal está pasivado.
- Si $\Delta G \leq 0$, el metal es indiferente a los ataques del medio corrosivo y, por lo tanto, no las reacciones de corrosión no se llevan a cabo. Un ejemplo de ello es la protección catódica.

Para detectar un cambio en una reacción electroquímica se mide a partir de un potencial electroquímico (lo correcto es potencial electroquímico de corrosión) se analiza desde el concepto de trabajo reversible:

$$dW_{\text{rev}} = (\phi_2 - \phi_1)dQ \quad (9)$$

$$dQ = -zFdn \quad (10)$$

Dónde:

ϕ_2, ϕ_1 : potencial electrico (en volts)

z : numero de carga en terminos de electrones

F : constante de Faraday (96,487.6884 C mol⁻¹)

dn : numero de moles

Q : carga electrica (en Coulombs)

La constante de Faraday se obtiene multiplicando el número de Avogadro por la carga del electrón en Coulombs.

$$F = N_A e^- \quad (11)$$

Entonces resolviendo la ecuación 11:

$$F = (6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})$$

$$F = 96,487.6884 \text{ C mol}^{-1}$$

Entonces si el trabajo efectuado es reversible y es un trabajo de no expansión ($dW_{\text{rev}}=dG$), qué viene siendo la diferencia del potencial electroquímico de corrosión $\bar{\mu}$ de una partícula cargada en las dos fases:

$$dG = (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)dn \quad (12)$$

El potencial electroquímico es una generalización del potencial químico para incluir el efecto del potencial eléctrico sobre una partícula cargada. Es la suma del potencial químico μ y el término que resulta de un valor no nulo del potencial eléctrico (Engel y Reid, 2006).

$$\bar{\mu} = \mu + z\phi F \quad (13)$$

Ahora que se ha obtenido el potencial electroquímico y que se obtiene la energía de Gibbs igualando las ecuaciones 9 y 10. Si el entorno electroquímico está en equilibrio, la suma del potencial químico es igual a cero.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i = 0 \quad (14)$$

Para calcular la energía de Gibbs en un entorno de corrosión o para cualquier tipo de reacción electroquímica se calcula la diferencia entre los estados inicial y final en la reacción para el i-ésimo compuesto:

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_{i_{\text{final}}} - \sum v_i \mu_{i_{\text{inicial}}} \quad (15)$$

Ahora bien, si relacionamos la energía de Gibbs con el potencial químico como una derivada parcial:

$$\Delta_r G = \left[\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right]_{P,T} = \sum_i v_i \mu_i \quad (16)$$

Entonces si el trabajo es infinitesimal y al realizar la diferencial del potencial químico combinando las ecuaciones 15 y 16:

$$dW_e = \Delta_r G d\zeta \quad (17)$$

Si $dW_{\text{rev}} = \Delta G$ y $v d\zeta = N_A e^- = v F \zeta$, esto último es el transporte de carga entre los dos electrodos y combinando con la ecuación 17 nos da:

$$dW_e = -v F \phi \quad (18)$$

En adelante el valor ϕ se considera E, debido a que es el valor de la fuerza electromotriz de la batería, v es el número de carga de los electrones (en otras palabras, la valencia del ión) y se denomina como z (algunos autores lo citan como n) y comprobando la relación del trabajo reversible de la energía de Gibbs nos da la ecuación de energía en términos termodinámicos, mostrada en la ecuación 19.

$$\Delta G_r = -z F E^\circ \quad (19)$$

Dónde:

F: Constante de Faraday (96,487.6884 C mol⁻¹)

z: Número de cargas del elemento (también denotado por n)

E: Potencial de electrodo (V)

ΔG: Energía de Gibbs (J·mol⁻¹)

Donde la energía de Gibbs se calcula en J·mol⁻¹, el número de carga de electrones generalmente es adimensional, el número de Faraday se da en C·mol⁻¹ y el potencial del electrodo es en Volts (J·C⁻¹).

Cuando un metal es sumergido en una solución electrolítica se hace un intercambio de cargas en la interface metal – electrolito. Un ejemplo es el transporte de cationes desde el metal hacia el electrolito y viceversa o la adsorción de iones de la solución hacia el metal surge un salto de potencial, que es conocido como potencial de electrodo. También se conoce como fuerza electromotriz (FEM) (Hart, 2018).

Para la obtención del potencial de electrodo primero veremos la termodinámica del equilibrio de la reacción, es decir, la energía de Gibbs que se libera en una reacción química y también la ecuación de equilibrio en una reacción redox.

Se entiende por equilibrio químico una constante que es la razón de los reactivos entre los productos, denotados por las concentraciones de ambos.

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k_0} \quad (20)$$

Entonces basado en la ecuación de Arrhenius se emplea la ecuación 20 en su forma exponencial:

$$k = k_0 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (21)$$

Si se aplica logaritmo a la ecuación 20 obtenemos la ecuación de potencial:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (22)$$

Ahora se combinan las ecuaciones 19 y 22 para obtener la ecuación de energía de Gibbs en un electrodo.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (23)$$

Donde la ecuación 23 se sustituye por la ecuación 19:

$$-zFE = -zFE^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (24)$$

Dividiendo entre $-zF$ en la ecuación 24 para obtener el potencial de electrodo:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (25)$$

Aplicando la conversión de logaritmo natural a logaritmo base 10 en la ecuación 25:

$$E = E^\circ - 2.303 \frac{RT}{zF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (26)$$

La ecuación 26 es conocida como Ecuación de Nernst, donde E y E° (potencial de electrodo a medir y potencial de electrodo de referencia, respectivamente), se miden en voltios (V), R es la constante de los gases ideales ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), la temperatura absoluta en Kelvin (K), el valor de la carga es adimensional y por último la constante de Faraday.

El potencial estándar no sirve para dar información para medir a qué velocidad ocurre la corrosión, sino la posibilidad en términos termodinámicos la posibilidad de que haya o no corrosión y la facilidad en la que ocurre.

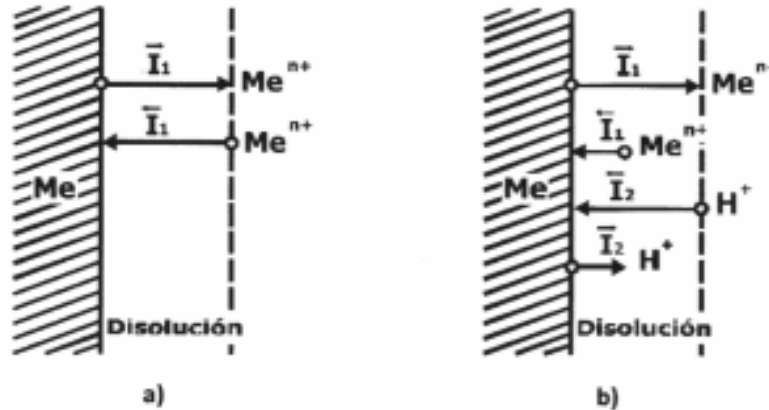
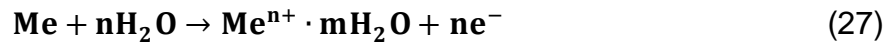


Figura 2.31 Procesos de transporte en los electrodos. A) Transporte anódico. B) Transporte catódico.

En el electrolito ocurren dos procesos:

Anódico: los iones metálicos van desde el metal hacia la solución y forman iones hidratados en solución acuosa.



Catódico: los iones metálicos van desde la solución hacia el metal y se incorporan a la red cristalina del metal.



Se asigna la letra i como densidad de corriente para cada uno de los procesos, es decir, existe una corriente de intercambio y las corrientes de los procesos anódico y catódico en el electrolito, donde ambos son iguales (Figura 2.31).

$$\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_1 = i_0 \quad (29)$$

La densidad de corriente se mide en mA/cm^2 .

Para calcular el potencial de celda se hace una simple resta:

$$E_{\text{celda}} = E_1 - E_2 = E_D - E_I \quad (30)$$

Donde se establecen ciertas condiciones para determinar el potencial de celda basado en la ecuación 30:

$$E_{\text{celda}} > 0 \text{ Reacción espontánea } \therefore \Delta G < 0$$

$$E_{\text{celda}} = 0 \text{ Reacción en equilibrio } \therefore \Delta G = 0$$

$$E_{\text{celda}} < 0 \text{ Reacción no espontánea } \therefore \Delta G > 0$$

La notación indica que la resta es del electrodo derecho e izquierdo (Ball, 2009).

2.7.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Las pruebas electroquímicas son una herramienta muy útil para medir el proceso de corrosión en un metal en una solución corrosiva. Si el proceso de corrosión involucra dos reacciones es importante que se midan y estudien esas reacciones para que podamos ver si un inhibidor de corrosión funciona. Muchas de estas pruebas siguen las leyes de Faraday a causa de la relación entre la transferencia de cargas eléctricas, la transferencia de masa y la densidad de corriente (NACE, 2000).

Las ventajas de las pruebas electroquímicas son su corto tiempo de prueba, el alto nivel de confianza y poder analizar el proceso de corrosión, pero tiene una desventaja importante: la necesaria perturbación del sistema para hacer un cambio en el potencial, la cual puede generar cambios en el sistema e impedir ciertos cambios en el metal de interés.

Las pruebas electroquímicas empleadas comúnmente son: la prueba de Potencial de Circuito Abierto, la Resistencia Lineal a la Polarización, las Curvas de Polarización, el Ruido Electroquímico y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (ASTM, 1999).

2.7.2.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR).

La resistencia a la polarización lineal (LPR por sus siglas en inglés) es un método rápido y no destructivo que sirve para obtener los datos de velocidad de corrosión. Es un método que se ha usado desde hace tiempo y consiste en la aplicación de una corriente de perturbación de entre 10 mV a 30 mV que es aplicado al electrodo a la corriente resultante. La razón del potencial a la corriente de perturbación es la resistencia de la corriente, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión uniforme. Entonces la resistencia a la polarización en

el metal es la pendiente de la gráfica potencial – densidad de corriente $\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)$. Esto último se representa por la ecuación de Stern – Geary.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (31)$$

De las cuales salen de estas relaciones:

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (32)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (33)$$

Los símbolos β_a y β_c representan las pendientes de Tafel (que vienen siendo las pendientes anódica y catódica, respectivamente); para que se pueda aplicar la ecuación de Stern debe haber un comportamiento tafeliano, sin embargo para realizar la extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes de Tafel, pero en ocasiones la velocidad de corrosión aumenta con respecto al tiempo, por lo que basta conocer el comportamiento de la resistencia a la polarización que al ser inversamente proporcionales es más fácil determinar la variación de i_{corr} (Rodríguez Gómez, 2002).

La polarización es un potencial de equilibrio que da un balance a las reacciones anódicas y catódicas, para poder medir la resistencia a la polarización lineal se construyen un tipo de gráficas que se denominan Gráficas de Evans – Tafel (Figura 2.32).

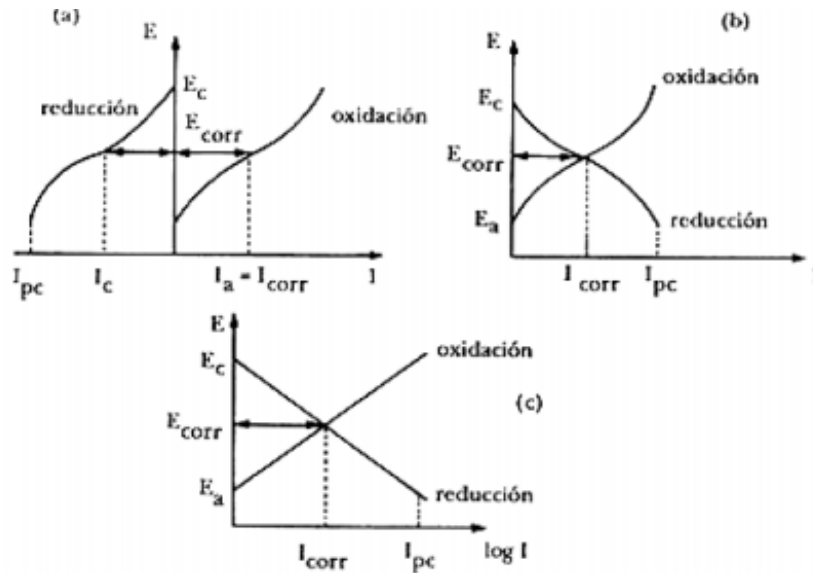


Figura 2.32 Diagramas de Evans – Tafel.

En cuanto a la cinética de los dos procesos tanto anódico y catódico, se dice que el sistema está bajo control catódico es aquel en el cual existe una pequeña variación en la corriente catódica provocando una gran variación en la corriente anódica (es decir, en la corriente de oxidación). Inversamente en el caso del proceso anódico, cuando existe una pequeña variación en la corriente anódica se produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, es decir, disminuye la intensidad de corrosión en la corriente catódica, entonces el sistema está bajo control anódico (Zbigniew, 2002) (Figura 2.33 y Figura 2.34).

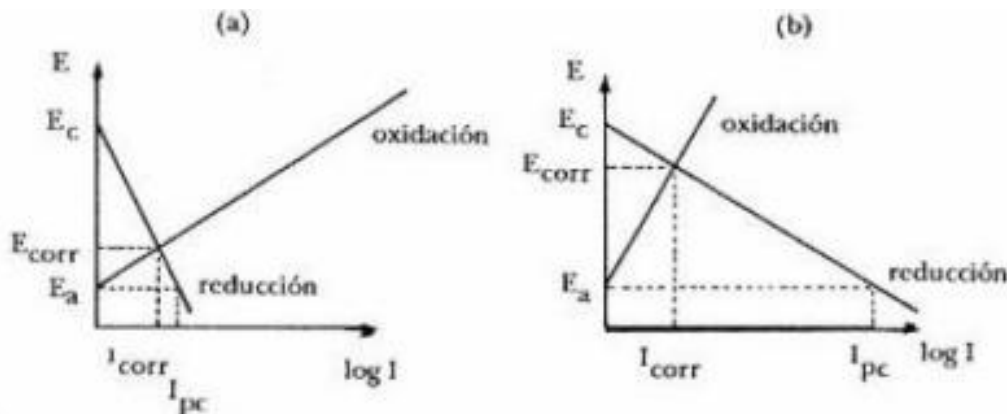


Figura 2.33 Cinética de la corrosión de Tafel.

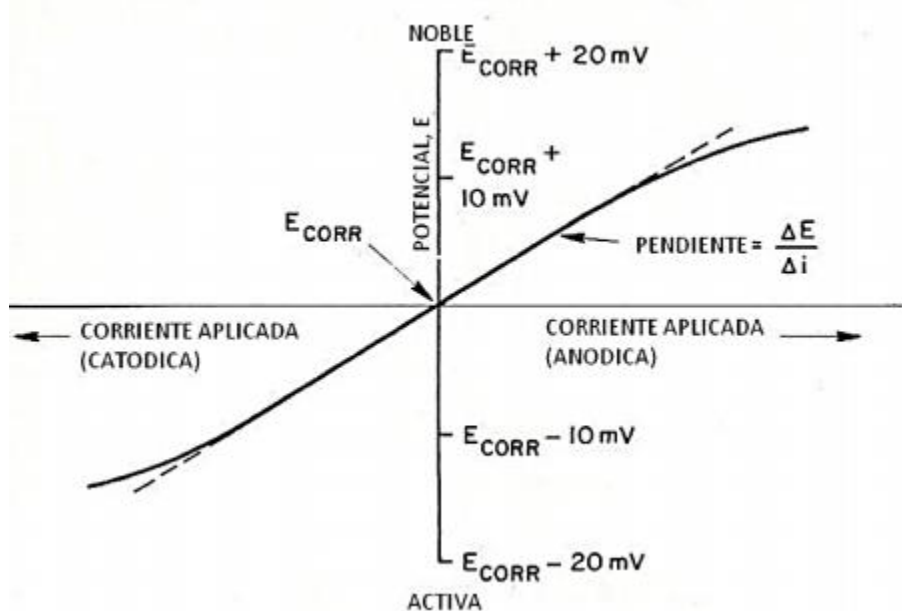


Figura 2.34 Gráfica de la Resistencia Lineal a la Polarización.

2.7.2.1.1 LEY Y EXTRAPOLACION DE TAFEL.

La ecuación de Tafel es una ecuación electroquímica que relaciona la reacción electroquímica con el potencial. Fue descubierta de modo experimental y posteriormente demostrada de manera teórica por el químico suizo Julius Tafel, en 1905, la cual describe cómo la corriente eléctrica depende de la diferencia de voltaje entre el electrodo y el electrolito para una reacción redox simple y unimolecular (Burnstein, 2005).



Entonces, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible genera las ecuaciones 35 y 36 para la región anódica y la región catódica, respectivamente.

$$\eta_a = a + b \log i, i > 0, b > 0 \quad (35)$$

$$\eta_c = a' - b' \log |i|, i < 0, b' > 0 \quad (36)$$

Esas ecuaciones provienen de una ecuación de corriente $i_0=i_a$ descrita anteriormente, en donde la región de Tafel es $\gg 1$, considerando que a y b son adimensionales e independientes del potencial (Meas, 2002).

$$i = i_a = i_0 e^{\frac{\eta_a}{\eta_b}} \quad (37)$$

Tomando logaritmos en la ecuación 37:

$$\eta = \beta_a \ln \frac{i}{i_0} = \beta_a (\ln i - \ln i_0) \quad (38)$$

Igualando la ecuación 38 y convirtiendo a logaritmo base 10:

$$\eta = a + b \log i \quad (39)$$

Dónde:

$$a = -2.303\beta_a \ln i_0 \quad (40)$$

$$b = 2.303 \ln \beta_a \quad (41)$$

De igual manera en la región catódica:

$$\frac{\eta}{\beta_c} \gg 1 \quad (42)$$

De acuerdo a la ecuación 42 se resuelve de manera análoga para la región catódica:

$$i = i_c = -i_0 \log ie^{\left(\frac{-\eta_c}{\eta_c}\right)} \quad (43)$$

Se obtiene el logaritmo natural de la ecuación 43 para obtener la ecuación 44

$$\eta = \beta_c \ln \frac{i_0}{i} = \beta_c (\ln i_0 - \ln |i|) \quad (44)$$

Esas ecuaciones describen el límite anódico y catódico de la ecuación de Butler – Volmer.

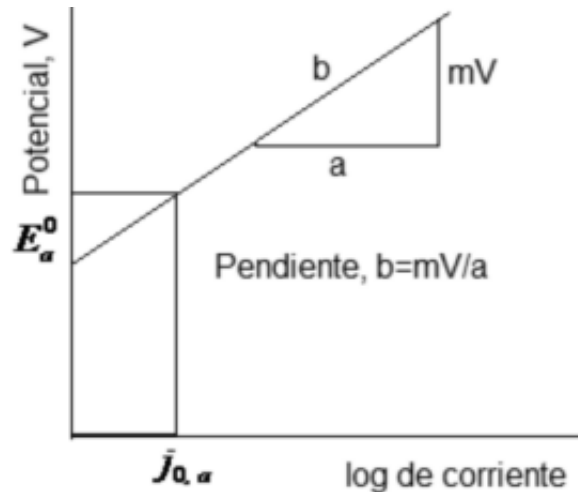


Figura 2.35 Pendiente de Tafel en corrosión.

Por último, se expresa la ecuación de Butler – Volmer de la siguiente manera:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{\beta z F \eta}{RT}} \right] \quad (45)$$

La intensidad de corriente de corrosión usualmente se encuentra en A/cm^2 , la cual se basa en la relación de la corriente entre el área:

$$i_{\text{corr}} = \frac{I}{A} [=] \frac{A}{cm^2} \quad (46)$$

Para la velocidad de corrosión se ocupa esta ecuación experimental basada en la ecuación de pérdida de masa de metal corroído a un tiempo determinado.

$$v_{\text{corr}} = \frac{0.13 i_{\text{corr}} (\text{p. eq})}{\rho} [=] \frac{mm}{año} \quad (47)$$

La intensidad de corriente de corrosión es una variable que se obtiene dividiendo la intensidad de corriente en amperes, entre el área de la superficie corroída, aunque usualmente se usa 1 cm^2 como referencia del área. La velocidad de corrosión se mide en $mm/año$ (en ocasiones se mide en $mm/día$, dependiendo del tiempo a medir), y es igual a 0.13 (una constante que se obtiene de manera experimental) por el peso equivalente del metal (P.eq.= $\frac{M}{z}$), entre la densidad del material. La ecuación 47 se basa en esta ecuación de la masa de metal corroído:

$$m = \frac{ItM}{z\rho FA} = \frac{i_{corr} t(P. Eq.)}{\rho F} \quad (48)$$

La extrapolación de Tafel es una técnica que involucra la obtención de las variables descritas en las ecuaciones y en las figuras anteriores (Davira, 2014). Este método requiere un potencial de electrodo de ± 300 mV. Para graficar se requieren los valores de la densidad de corriente ($\log i_{corr}$) en mA/cm² contra los valores de potencial de electrodo (en mV, en base a un electrodo de referencia como el SHE o el SCE, que vienen siendo los electrodos estándar de hidrógeno y calomel saturado, respectivamente) (Figura 2.35).

Las pendientes de Tafel representan las reacciones anódica y catódica, donde éstas se intersectan en un punto donde puede extrapolarse y obtener los valores de E_{corr} y i_{corr} . También pueden obtenerse otros valores como el potencial de picada y de pasivación y la corriente de picada y pasivación. Esa medición se hace en una década (en términos de logaritmo base 10 de corriente, no en tiempo) y el valor de la densidad de corriente extrapola en las abscisas, mientras que el valor del potencial de corriente se obtiene en las ordenadas. En esas pendientes, puede obtenerse el resto de los valores, ya que se forman dos triángulos rectángulos en las pendientes y se extrapolan para obtener el resto de valores. El valor de i_{corr} se obtiene por medio de las Leyes de Faraday, mientras que el valor del R_p puede obtenerse siguiendo la ley de Ohm obtenido en la ecuación anterior (Franco, 2017) (Figura 2.36).

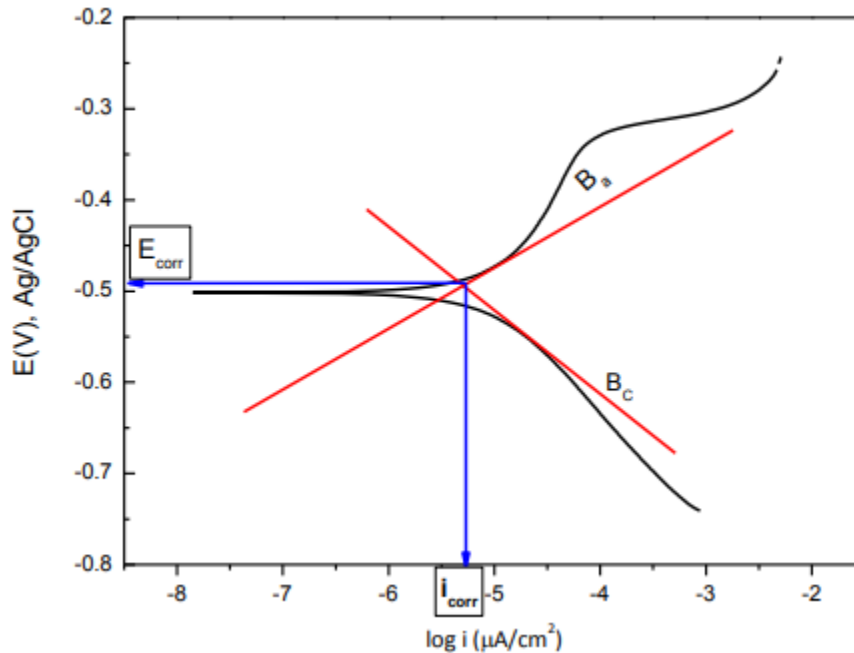


Figura 2.36 Método de Extrapolación de Tafel en una Curva de Polarización.

2.7.2.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP).

El potencial de circuito abierto (OCP en inglés o PCA en nuestro idioma) se define como el valor de potencial de corrosión (E_{corr}) cuando se inicia un experimento de polarización de un metal sumergido en una solución corrosiva. Bajo un cierto tiempo determinado se hace la prueba para que el potencial de corrosión pueda variar hasta alcanzar una cierta estabilización.

Esta prueba se realiza cuando se conecta la celda electroquímica al potenciostato logrando registrar el potencial de circuito generado en el proceso de corrosión. En ese lapso de tiempo el potencial oscila notablemente mientras la capa protectora de la muestra no se estabilice. Una vez que la capa pasiva logra estabilizarse en el medio de estudio, el potencial se estabiliza en un valor determinado. Estas gráficas también se les conocen como gráficas de potencial – tiempo (E vs t). (Stansbury, 2000) (Figura 2.37).

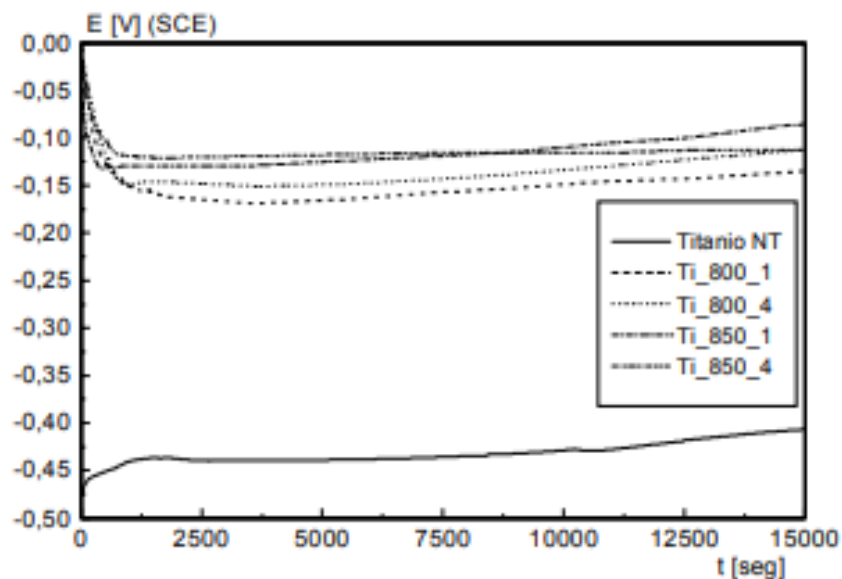


Figura 2.37 Gráfica de tiempo vs corriente en una gráfica de corriente de potencial abierto.

2.7.2.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO (EN).

El ruido es un término común muy utilizado que significa ruido no deseado, pero en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento, pero eso no quiere decir que no tenga información.

En este caso el ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y la corriente. Entonces se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico de la corriente es la oscilación estocástica de la corriente (Malo Tamayo y Meas., 2002).

La medición del ruido electroquímico se hace de manera simultánea tanto en el potencial como en la corriente. El ruido de potencial se realiza a través de las oscilaciones del potencial de corrosión con respecto a un electrodo de referencia o de un electrodo "idéntico". El ruido en la corriente se obtiene por las oscilaciones de corriente entre dos electrodos "idéntico" o de un solo electrodo bajo control potencioestático (Uruchurtu, 2002) (Figura 2.38).

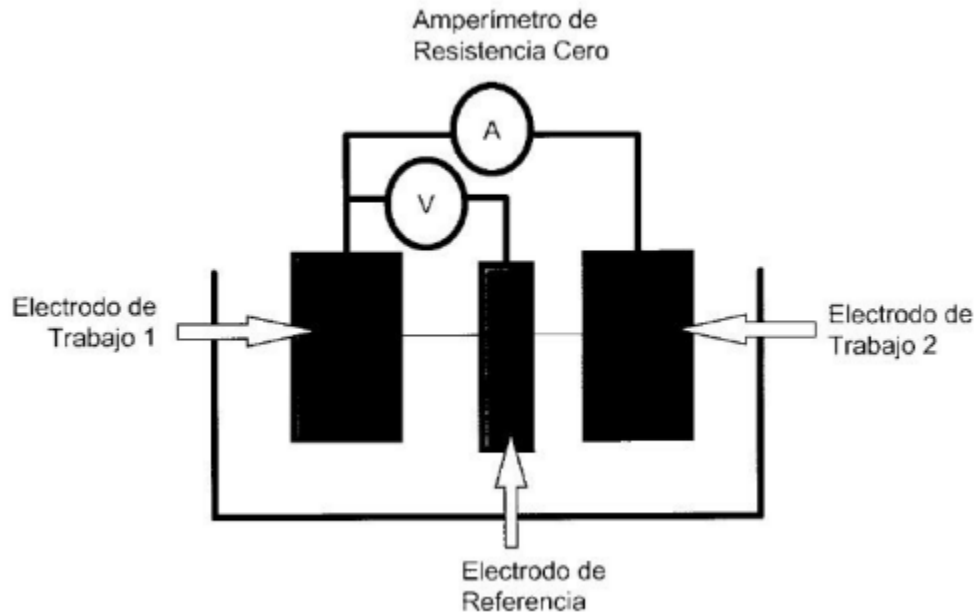


Figura 2.38 Medición del Ruido electroquímico.

La medición se obtiene directamente por analogía de la Ley de Ohm la Resistencia de Ruido Electroquímico y mediante el análisis espectral de la impedancia (también conocida como EIS, la cual se tratará un poco más adelante). Esa resistencia equivale a la Resistencia Lineal de Polarización y se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga o las oscilaciones de resistencia a la solución debidas a la nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas (Valdez, 2013).

Las características del ruido electroquímico varían a lo largo del tiempo, siendo la señal no estacionaria. La información se obtiene en la mayoría de las veces en las señales inferiores a 10 Hz. La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar en el orden de los μV a los mV en el potencial y en la corriente en el orden de los nA a los μA .

Entonces en la variación de potencial se requiere conocer un tipo de series potencial/corriente – tiempo o simplemente series de tiempo. Por lo tanto, esta grafica se divide en dos partes: la primera parte que es un comportamiento para periodo largo que consiste en un decaimiento transitorio o corrimiento de la señal

de potencial, mientras que la segunda parte o característica de la serie de tiempo presenta oscilaciones a una escala menor en su estructura.

Las oscilaciones de potencial y corriente para periodos más cortos de tiempo se dice que son el verdadero ruido electroquímico, pero debido a su naturaleza transitoria las propiedades del ruido cambiarán con el paso del tiempo cuando la película de productos de corrosión se desarrolle por completo.

Al obtener el ruido electroquímico nos permite obtener datos acerca de la velocidad de corrosión para que se pueda identificar el tipo de corrosión presente en el metal, ya sea uniforme, localizada o generalizada, así como para obtener el mecanismo de reacción (Figura 2.39).

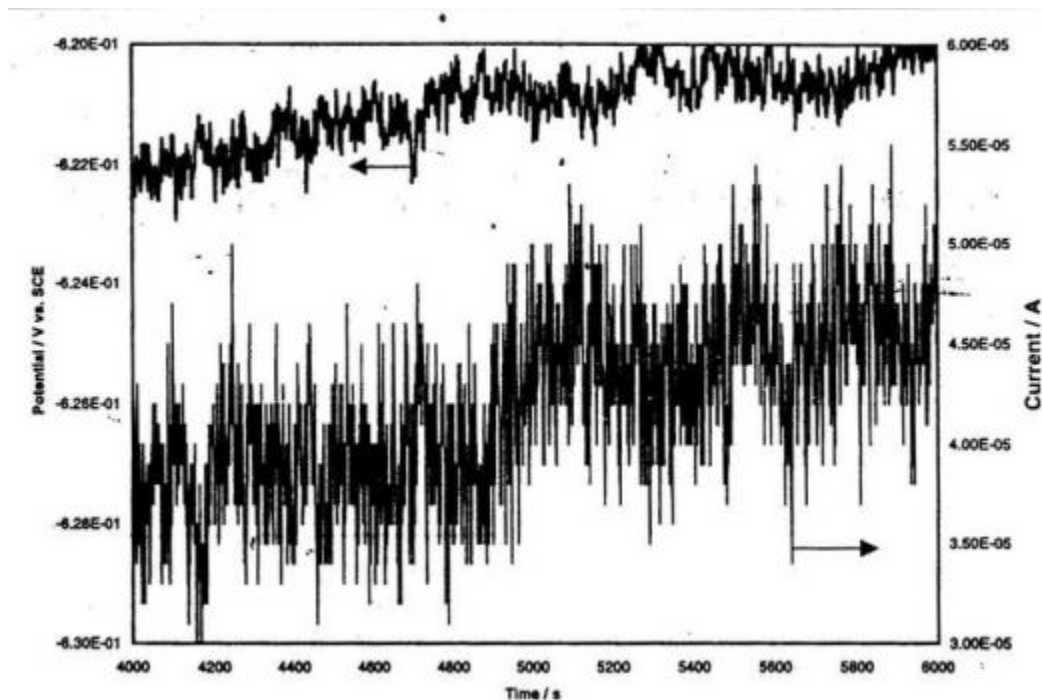


Figura 2.39 Gráficas de corriente y potencial contra el tiempo en una gráfica de ruido electroquímico.

El método de análisis de series de tiempo es el más simple y el más directo para identificar detalles característicos de los tipos de corrosión como el rompimiento y repasivación o de oscilaciones asociadas a corrosión por rendija o la corrosión por picadura (Jones, 1996) (Figura 2.40).

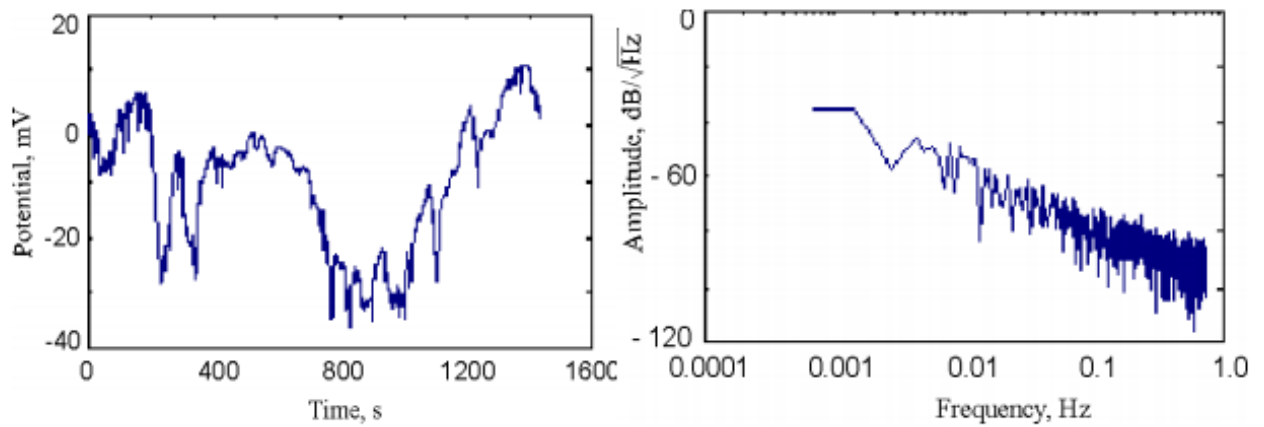


Figura 2.40 Análisis de series de tiempo y densidad espectral.

2.7.2.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN (CP).

La curva de polarización son diagramas que representan a las reacciones anódica y catódica en un sistema en proceso de corrosión en un intervalo de señal de amplitud, mediante las curvas se puede determinar si las curvas pueden ser atacadas por la corrosión uniforme o corrosión localizada (Figura 2.41).

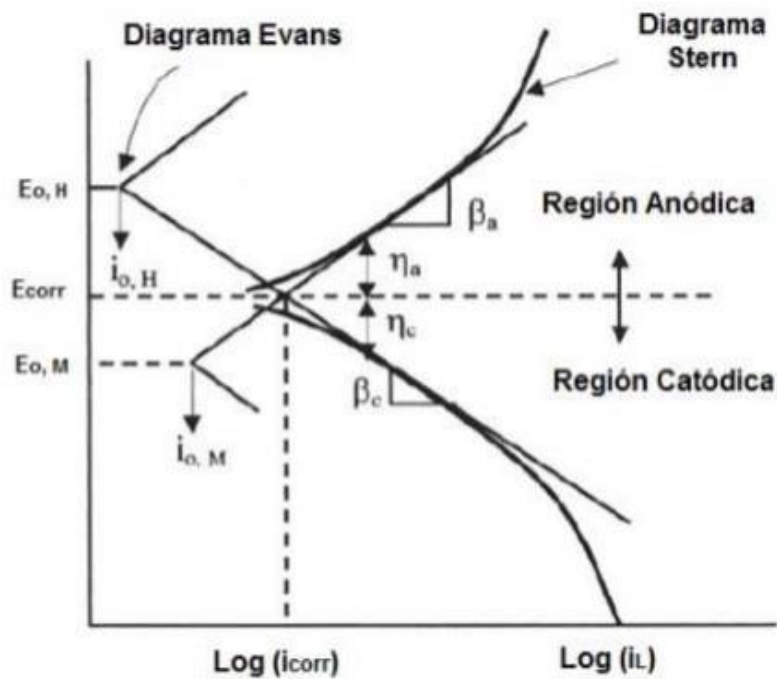


Figura 2.41 Curva de polarización potenciodinámica.

La polarización potenciodinámica se usa mucho en el medio acuoso para probar si el electrodo de trabajo se polariza, la cual sirve como elemento de sensibilidad. La corriente o potencial medidos se miden en variación del libre potencial de corrosión (galvanodinámico o potenciodinámico, respectivamente). A diferencia del método de LPR, esta técnica requiere solo unos pocos milivoltios, y pueden predecir ciertos tipos de corrosión, como la corrosión por picadura (Figura 2.42).

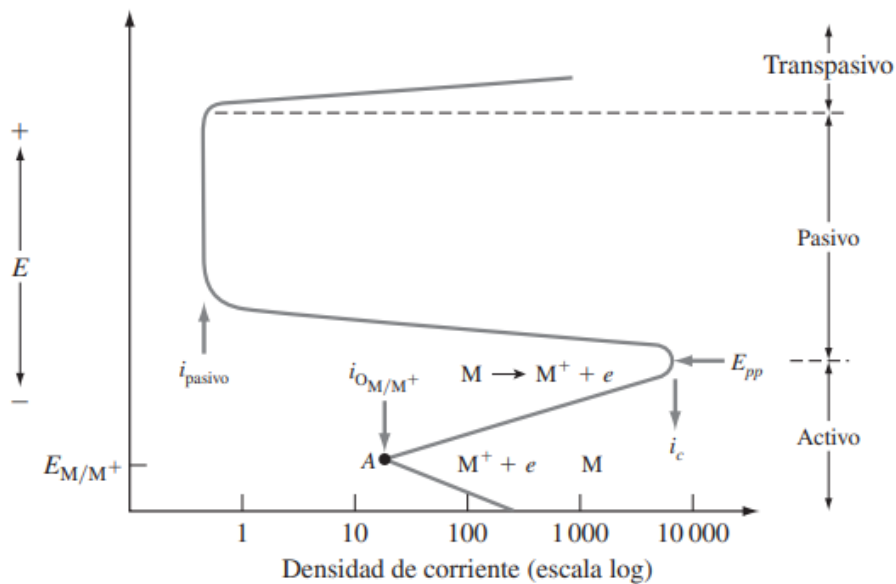


Figura 2.42 Partes de la curva de polarización.

2.7.2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión la cual usa una señal de corriente alterna (CA) aplicado a un electrodo y determinando una señal correspondiente a dicho electrodo (Mendoza Flores, 2002).

Experimentalmente se aplica una pequeña señal de potencial E a un electrodo y se mide la respuesta de la corriente I a diferentes frecuencias. Sin embargo, bajo ciertas condiciones se aplica una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Entonces el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo dando una serie de valores

de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. A esta relación de valores se le llama espectro de impedancias.

Los estudios de corrosión que usan la técnica del EIS, los espectros de impedancia son analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por elementos como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), diferencia de potencial (V), etc. A estos circuitos eléctricos se les conoce como “circuitos eléctricos equivalentes” (Genescá, 2002).

La impedancia se le conoce como un término que describe la resistencia eléctrica utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). Si se usa un circuito de corriente directa se la ecuación de la Ley de Ohm (Serway, 2018).

$$\mathbf{E = V = IR} \quad (49)$$

Dónde:

E (o V) se da en voltios (V), I en amperes y R en ohms (Ω). Entonces la señal de impedancia se da por la siguiente ecuación.

$$\mathbf{E = IZ} \quad (50)$$

Si en la ecuación 50 la variable Z representa la impedancia del circuito en ohmios. La frecuencia se mide en hercios (Hz) o ciclos por segundo (s^{-1}) en un circuito de CA. Por lo tanto, se define la admitancia como el recíproco de la impedancia y en realidad, los equipos de EIS miden la admitancia.

$$\mathbf{Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}} \quad (51)$$

Si la base de la técnica de EIS es la raíz cuadrada de -1 ($j = \sqrt{-1}$), entonces es posible establecer que la impedancia cuenta con una parte real y una parte imaginaria o compleja, entonces podemos definir ciertas ecuaciones que nos permitirán comprender mejor la técnica. Esto lo podemos representar en un diagrama complejo o diagrama de Argand (Turgosse, 1999).

Según la IUPAC para evitar la confusión entre la base de los números complejos y la corriente eléctrica, se respeta la letra i para la corriente, mientras que para los números complejos se usa la letra j, ya que para la densidad de corriente también

se usa la letra i con un subíndice que indique la densidad de corriente (Orazem, 2008) (Figura 2.43).

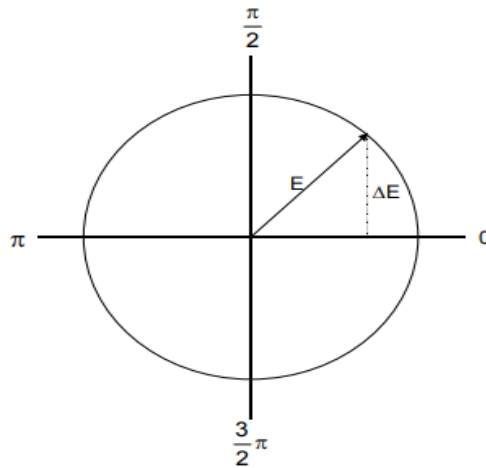


Figura 2.43 Diagrama de Argand para la diferencia de potencial.

El voltaje sinusoidal se representa por la ecuación 52:

$$\mathbf{E} = \Delta\mathbf{E} \text{ sen } \omega t \quad (52)$$

La cual la frecuencia se obtiene en la ecuación 53:

$$\omega = 2\pi f \quad (53)$$

Dónde:

ω : Frecuencia angular (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

π : en radianes

f : Frecuencia, en hertz (s^{-1})

t : Tiempo, en s

ΔE : Amplitud máxima

Dado que también la corriente, se asocia a una señal de potencial sinusoidal de la misma frecuencia, pero de diferente amplitud y fase diferente a la del potencial, la cual se representa por la ecuación de corriente:

$$\mathbf{I} = \Delta\mathbf{I} \text{ sen}(\omega t + \phi) \quad (54)$$

De nuevo se muestra la fase en la Figura 2.44:

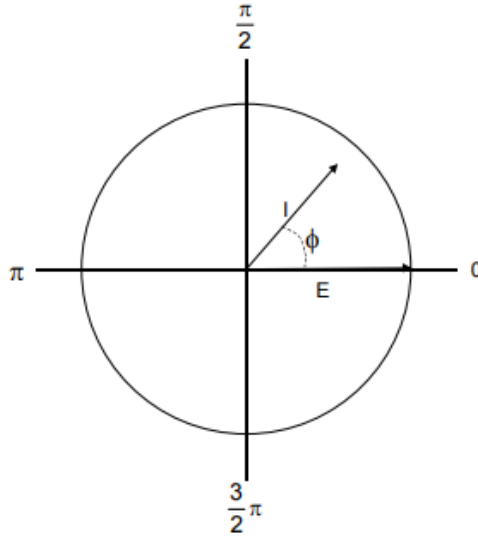


Figura 2.44 Diagrama de Argand en la impedancia.

Si el ángulo de fase ϕ es igual a cero, se describe en base a la ley de Ohm y se establece la ecuación de la capacitancia a partir de la carga y el potencial, entonces se establece la ecuación.

$$q = CE \quad (55)$$

Derivando la intensidad de corriente y el potencial con respecto al tiempo en la ecuación 55 para expresarlo como una ecuación diferencial:

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad (56)$$

Resolviendo la ecuación 56 se obtiene la ecuación de intensidad de corriente:

$$I = C\Delta E \cos \omega t \quad (57)$$

Entonces ya teniendo en cuenta lo anterior, se procede a obtener la ecuación de la caída de potencial para una resistencia y un capacitor:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_C) \quad (58)$$

A ese término ($Z=I(R-jX_C)$) se le conoce como impedancia y que por tanto, se define el ángulo de fase definido en la Figura 2.45:

$$\tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (59)$$

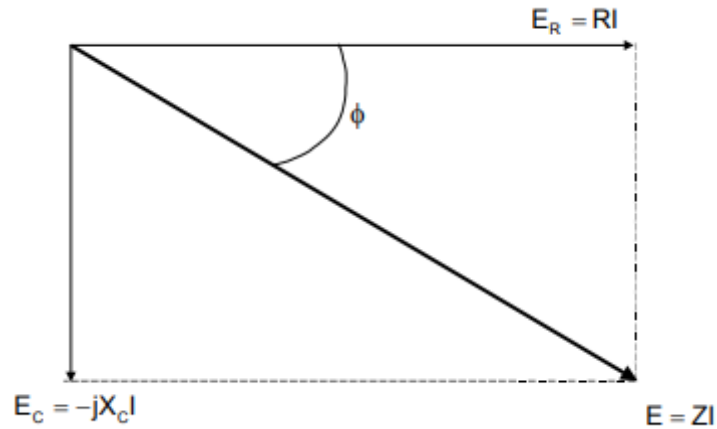


Figura 2.45 Representación fasorial de la impedancia.

Entonces para resumir lo escrito, se ponen estas ecuaciones basadas en el álgebra de los números complejos (Figura 2.43 y Figura 2.46).

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + j\mathbf{Z}'' \quad (60)$$

Dónde:

$$\mathbf{Z}' = |\mathbf{Z}| \cos \phi \text{ Parte Real}$$

$$\mathbf{Z}'' = |\mathbf{Z}| \sen \phi \text{ Parte imaginaria}$$

Para obtener el módulo y el ángulo de fase se ocupan estas ecuaciones:

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{(\mathbf{Z}')^2 + (\mathbf{Z}'')^2} \quad (61)$$

$$\phi = \text{arc tan} \left(\frac{\mathbf{Z}''}{\mathbf{Z}'} \right) \quad (62)$$

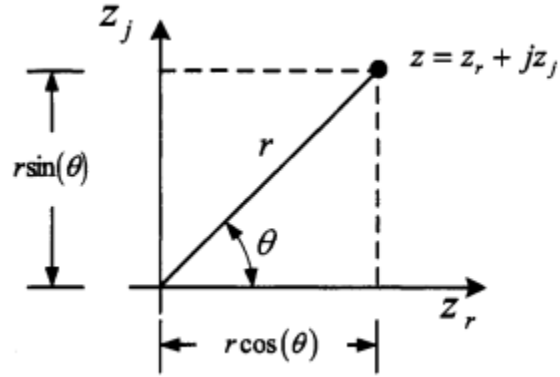


Figura 2.46 Representación algebraica de la impedancia.

Para presentar dichas ecuaciones se presentan en dos tipos de diagramas: Diagramas de Nyquist y Diagramas de Bode.

El diagrama de Nyquist, que también se le conoce como gráfico en el plano complejo se grafica Z' vs $-Z''$. El diagrama de Bode en cambio, hay dos tipos de representación, el logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia y el ángulo de fase ϕ contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (Figura 2.47) (Scully, 1996).

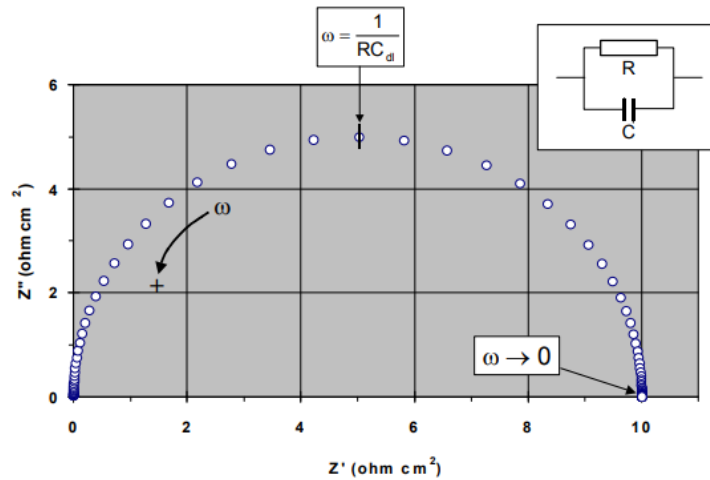


Figura 2.47 Diagrama de Nyquist.

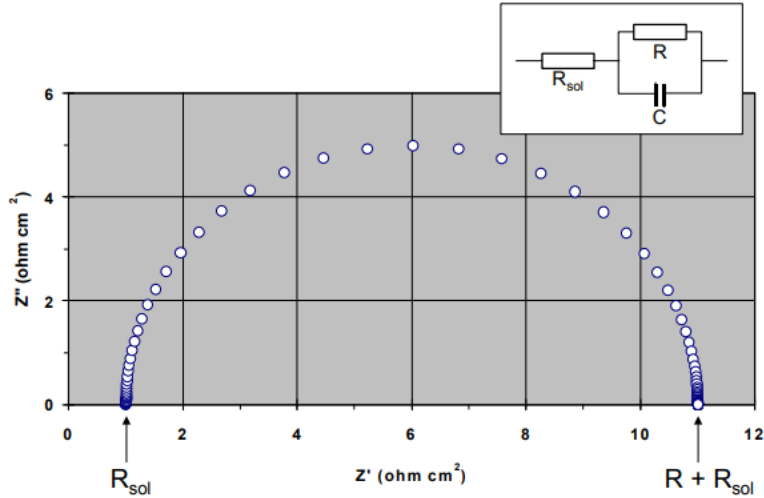


Figura 2.48 Diagrama de Bode.

Los diagramas de Bode, a diferencia de los diagramas de Nyquist, contienen la información de todo el experimento del EIS, porque en el diagrama de Bode muestran las frecuencias en forma logarítmica contra la impedancia total del sistema. (Figura 2.48). Un ejemplo de un circuito de una reacción electroquímica simple es el llamado circuito de Randles, que consiste en un circuito serie – paralelo y es también conocido como circuito equivalente electroquímico (Figura 2.49).

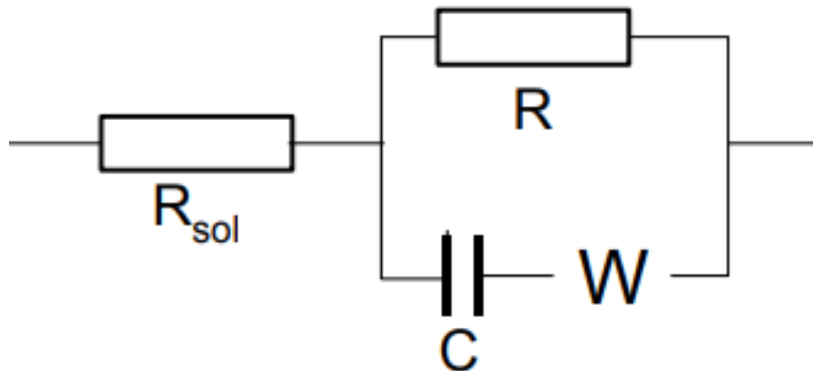


Figura 2.49 Circuito de Randles.

Los circuitos electroquímicos equivalentes siguen las mismas reglas que en un circuito eléctrico cualquiera. Constan de una o varias resistencias, capacitores e inductores que conforman un circuito RLC, pero a diferencia de los circuitos RLC,

sus componentes tienen nombres específicos y tienen un significado físico dependiendo del tipo de material y el inhibidor de corrosión (Basoukov y Macdonald, 2005). También como es sabida la impedancia sigue las mismas condiciones de suma para obtener la resistencia o capacitancia equivalente, tanto en serie como en paralelo (Resnick y Halliday, 2013).

$$R_{eq} = \sum_{i=1}^n R_n = R_1 + R_2 + \dots + R_n \text{ Serie} \quad (63)$$

$$R_{eq} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_n} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \text{ Paralelo} \quad (64)$$

Para la capacitancia se tiene el mismo método, solo que se invierte la forma de obtener la capacitancia equivalente.

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_n} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \text{ Serie} \quad (65)$$

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n C_n = C_1 + C_2 + \dots + C_n \text{ Paralelo} \quad (66)$$

En cada celda electroquímica se tiene este circuito:

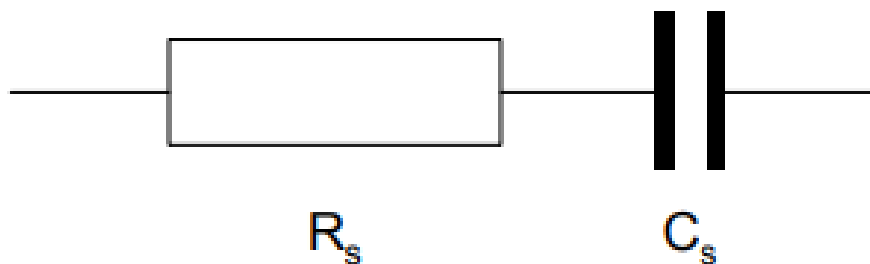


Figura 2.50 Ejemplo de un circuito electroquímico.

Las variables en un circuito equivalente como en la Figura 2.51 son: Resistencia equivalente (R_s), una pseudocapacitancia (C_s), que generalmente se coloca con una resistencia que puede ser la resistencia a la polarización (R_p) o la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Cualquiera de esas dos resistencias se conecta

en paralelo con la capacitancia. Otra capacitancia muy presente en los circuitos equivalentes es la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) (Figura 2.50 y Figura 2.51).

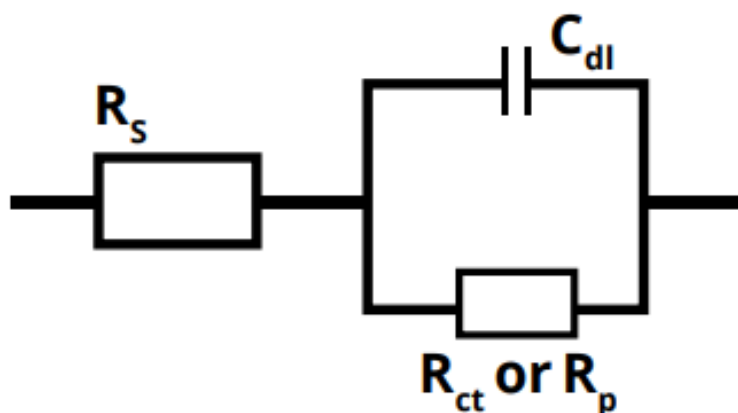


Figura 2.51 Ejemplo de un circuito equivalente electroquímico.

Con este circuito se obtiene para realizar el diagrama de Nyquist.

Las fórmulas para cada una de ellas se dan de la siguiente forma:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (67)$$

El valor de la constante de Warburg, cuyas unidades son $\Omega \cdot s^{-0.5}$, mientras que la impedancia de Warburg su unidad es el ohm (Ω), al igual que la resistencia.

$$\sigma = \frac{RT}{(2D)^{0.5}An^2F^2} \left(\frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right) \quad (68)$$

Dónde:

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

T = Temperatura absoluta en Kelvin

A = Área del electrodo, en m^2

D = Difusión de la solución, en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

n (o z) = numero de valencia de la solución o carga del ión

F = Constante de Faraday ($96487.6884 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$C_{b,O}, C_{b,R}$ = Concentración del oxidante y reductor, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Para obtener la impedancia de Warburg se divide la constante entre la raíz cuadrada del ángulo de frecuencia (s^{-1}).

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (69)$$

Ésta última fórmula, en conjunto con la resistencia de transferencia de carga y el factor sigma forma una impedancia, denominada impedancia de Warburg, cuya causa es la difusión. En el factor sigma se tiene en cuenta la difusión como raíz cuadrada para la concentración de las especies oxidante y reductora.

La resistencia de transferencia de carga se obtiene cuando el sobrepotencial es pequeño y las concentraciones de la especie química, se despeja la corriente y se deja la resistencia de transferencia de carga. En la resistencia equivalente se obtiene de ésta fórmula:

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} \quad (70)$$

Y la capacitancia de la solución se obtiene de esta forma

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{0.5}} \quad (71)$$

Entonces la impedancia total se calcula a partir de la definición de los números complejos:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} + \frac{\sigma}{j\omega^{0.5}} \quad (72)$$

Y la magnitud de la impedancia de Warberg se calcula con el módulo:

$$|Z_w| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^{0.5}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma^2}{\omega^{0.5}} \right) \right]^{0.5} = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{0.5} \sigma \quad (73)$$

Entonces en la Figura 2.49 se muestra el circuito equivalente en una celda de corrosión, donde aparecen todos los componentes en arreglo en serie, donde se presentan dos casos límite:

A).- A frecuencias bajas cuando $\omega \rightarrow 0$, los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia del circuito total son:

$$Z' = R_{sol} + R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} \quad (74)$$

$$Z'' = \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} + 2C_{dl}\sigma^2 \quad (75)$$

B).- A frecuencias altas la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño en comparación de R_{ct} , entonces los valores de la impedancia real e imaginaria son:

$$Z' = R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2} \quad (76)$$

$$Z'' = \frac{C_{dl} R_{ct}^2 \omega}{1 + (\omega C_{dl} R_{ct})^2} \quad (77)$$

Teniendo en cuenta lo anterior podemos presentar el circuito de corrosión electroquímica por medio de circuitos equivalentes, las cuales pueden presentarse en un número prácticamente infinito de combinaciones, pero deben cumplir una condición muy importante: tener una explicación física (Figura 2.52) (Olivares, 2005).

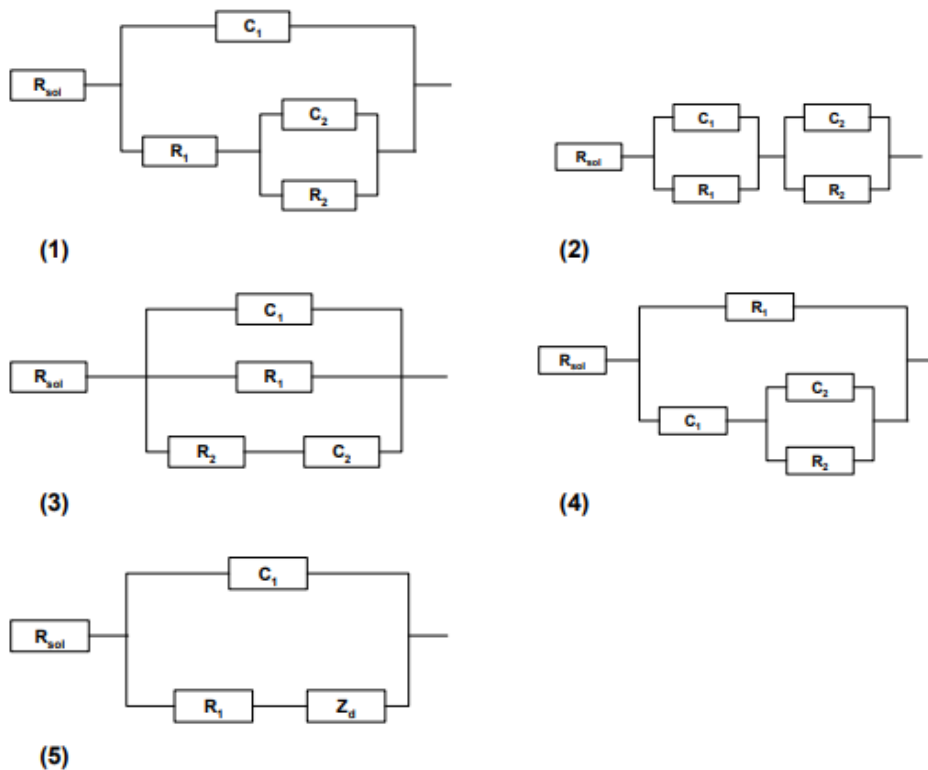


Figura 2.52 Diferentes arreglos de circuitos equivalentes electroquímicos para la corrosión.

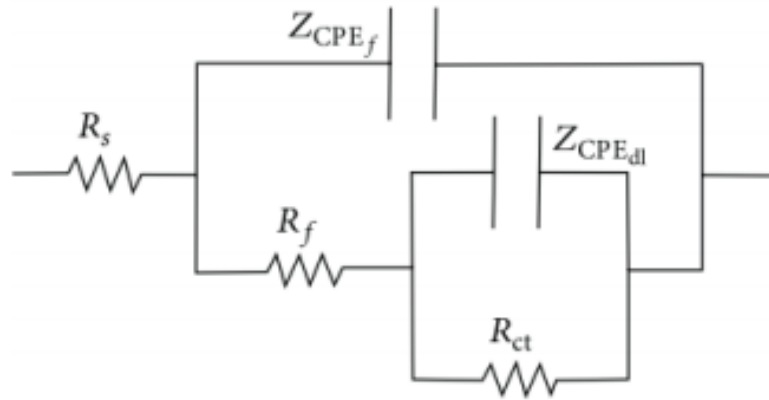


Figura 2.53 Circuito equivalente electroquímico en presencia de un inhibidor de corrosión.

Para un sistema en presencia de un inhibidor, el circuito eléctrico puede ser de este modo, donde están en un arreglo serie y paralelo. R_s es la resistencia electrolítica de la solución, R_f se refiere a la resistencia de la película y R_{ct} es la resistencia de la transferencia de carga. Z es la impedancia de fase de elemento constante (Constant Phase Element) que describe las características interfaciales debido a la influencia de la capacitancia de la película y la doble capa (Figura 2.53).

El valor de la impedancia se calcula por medio de la fórmula que descubrió G.J. Brug:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{dl}(j\omega)^\alpha} \quad (78)$$

El valor del capacitor se obtiene por esta expresión:

$$C = Q^\alpha (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (79)$$

Dónde:

Q es la constante adimensional de Brug, α es la pendiente del logaritmo de la frecuencia y el logaritmo de la impedancia imaginaria (Brug, 1984).

3. CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Para el presente proyecto de investigación se emplearon muestras de un aluminio 2024. La preparación de las muestras de aluminio consistió en realizar el corte de las mismas con dimensiones de 1 cm² aproximadamente.

Posteriormente se pulieron con lijas de grado 180, 240, 320, 500 y 600 para quitar cualquier tipo de impureza sobre la superficie metálica y eliminar heterogeneidad sobre la misma. Posteriormente, a la muestra se le soldó un alambre de cobre el cual se empleó como medio conductor de electrones. Una vez realizado esto, la muestra se cubrió con resina epóxica para aislar el metal permitiendo con ello dejar solo un área expuesta la cual estará en contacto con la solución o electrolito. Cabe hacer mención que posterior a cada prueba electroquímica aplicada a la muestra se le realizó un nuevo proceso de desbaste para eliminar impurezas sobre la misma

Para el caso de los análisis de la superficie metálica con SEM el metal se desbastó hasta el grado 2000 para posteriormente pulirla con un paño de lana empleando alúmina y obtener un acabado tipo espejo (Figura 3.1).



Figura 3.1 Muestra de aluminio embebida en resina epóxica.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL INHIBIDOR.

El inhibidor orgánico derivado del aceite de aguacate fue caracterizado por medio de espectroscopia infrarroja, para corroborar su estructura molecular o grupos funcionales. Para ello se empleó un equipo espectrofotométrico Bruker Tensor 27 FT-IR Spectrophotometer (Pike Miracle Single-Bounce ATR Cell).

3.3 PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.

Se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos (Figura 3.1), donde el electrodo de trabajo corresponde con la muestra de aluminio 2024; como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel concentrado a 3 M; por último, como electrodo auxiliar se empleó un el electrodo de platino (actúa como cátodo). Se preparó una solución salina a tres diferentes concentraciones, basándose en la norma de ASTM que indica la concentración adecuada de NaCl en pruebas de corrosión, ya que indica una concentración de 3.5%, de las cuales se prepararon 3 concentraciones diferentes de NaCl: 0.5 M, 0.05 M y 0.005 M. El inhibidor fue adicionado a la solución anterior con base en las concentraciones mostradas en la Tabla 3.1.

Para definir la cantidad en mg a pesar se emplearon las ecuaciones que se muestra a continuación

$$n = \frac{m}{P_M} \quad (80)$$

$$M = \frac{n}{V} \quad (81)$$

Dónde:

M: concentración molar $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$

n = número de moles (mol)

V = Vólumen (L o mL)

P_M = Peso molecular (o masa molecular, en $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Tabla 3.1. Concentración del inhibidor.

Concentración del inhibidor (en ppm)
0
100
200
300
400
500

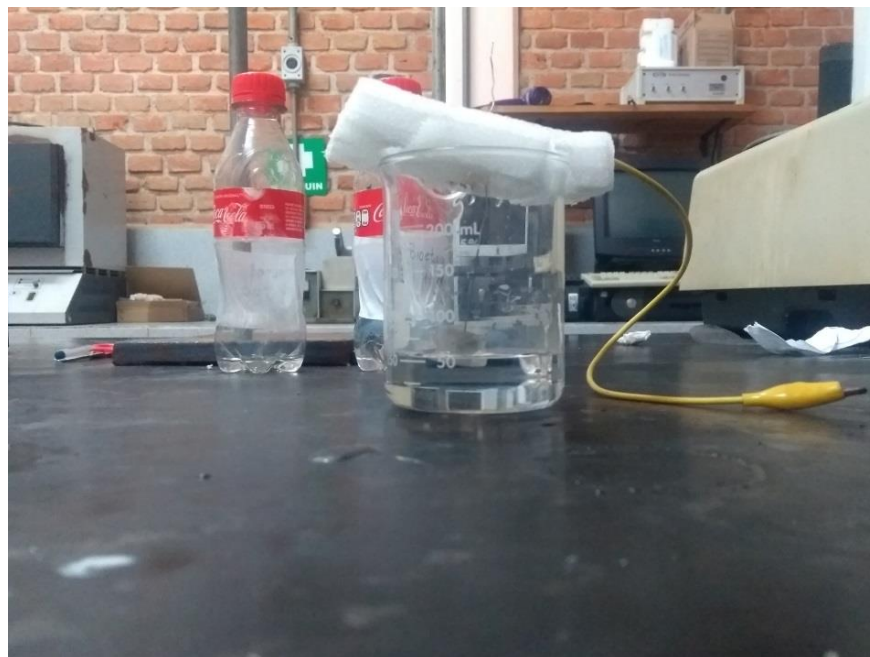


Figura 3.2 Solución de NaCl con la muestra.

3.4 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Las muestras de aluminio se sumergen en agua con NaCl simulando condiciones de salinidad en el ambiente a diferentes concentraciones de NaCl (0.5 M, 0.05 M y 0.05 M) y a concentraciones de 0, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm del aceite extraído fueron sometidas a diferentes técnicas electroquímicas como: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), potencial a circuito abierto (OCP), Análisis de Ruido Electroquímico, LPR y Curvas de Polarización.

Para realizar las pruebas de EIS y OCP se empleó un potenciostato/galvanostato marca GAMRY instruments con una amplitud máxima de potencial de ± 11 V a una amplitud máxima de corriente de ± 1 con capacidad de un rango de frecuencia de 10 μ Hz - 2 MHz.

Los parámetros empleados para el caso del OCP fueron establecidos para realizar la medición del mismo durante 1200 s (20 minutos) con la finalidad de obtener una estabilidad en el potencial observando la tendencia en el caso de los contenidos con inhibidor a determinar su posible efecto tanto anódico como catódico en el

mismo. En las Figura 3.2 y Figura 3.3 se muestran la celda electroquímica empleada en el experimento.

La prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realizó a una amplitud sinusoidal de ± 10 mV a una frecuencia de $10e^{-2}$ a $10e^3$ Hz con un valor estimado de 100Ω . Diferentes parámetros son obtenidos con esta prueba, como la impedancia en el eje real e imaginario, la frecuencia, el módulo de la impedancia, el ángulo de fase, generando varios diagramas, como el diagrama de ángulo de fase, el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode, las cuales cambian conforme a la prueba.

Para las pruebas de ENA, LPR y CP se empleó un potencióstato / galvanostato con un analizador de frecuencia integrado.

Para la prueba de ENA se estableció un tiempo de lectura de 1024 segundos a un potencial de electrodo variable tomando 1 lectura por segundo, para esta prueba se emplearon dos electrodos de trabajo denominados como electrodo de trabajo 1 (WE1) y electrodo de trabajo 2 (WE2) permaneciendo activo en la celda el electrodo de referencia con el electrodo auxiliar desconectado.

Para la prueba de LPR se realizó un barrido de ± 15 mV con ciclos de 5 repeticiones para generar 5 curvas en cada prueba en cada concentración. En esas pruebas de LPR se midieron el potencial y la corriente. A partir de esos datos se obtuvieron los valores de la resistencia a la polarización (R_p).

Finalmente, para las pruebas de CP se estableció un barrido de la superficie metálica de ± 1000 mV con una velocidad de barrido de 60 mV/s. Mediante esta prueba es posible observar fenómenos como pasivación, transpasivación y ruptura de las capas protectoras formadas sobre la superficie del metal en la solución. En todas las pruebas se realizaron réplicas para corroborar que las pruebas no salieron con datos fuera de rango.



Figura 3.3 Celda electroquímica conectada al instrumento.

3.5 ANÁLISIS DEL SEM Y XDS.

Una de las pruebas más utilizadas para verificar el funcionamiento de un inhibidor de corrosión a nivel microscópico es el análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés). El SEM es un tipo de microscopio electrónico que procesa, detecta y visualiza las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura.

Todos los microscopios electrónicos tienen un cañón electrónico al alto vacío en el orden de 10^{-5} mmHg que genera un haz de electrones de alta energía (5 – 30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas entre el haz de electrones y la muestra que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (Figura 3.4) (Bozzano, 2013).

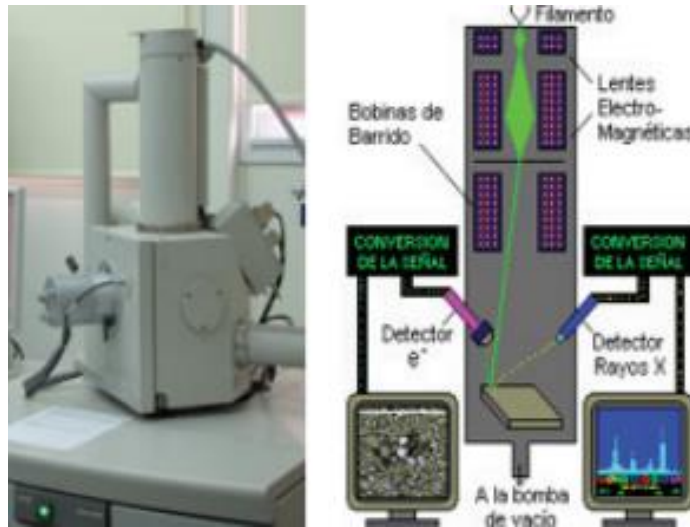


Figura 3.4 Estructura del microscopio de barrido electrónico.

El análisis XDS (X-Ray Diffuse Scattering) o análisis de dispersión difusa de rayos X es un análisis no destructivo de materiales que puede realizarse en el SEM o MEB (Microscopio Electrónico de Barrido). El detector de rayos X lo que hace es identificar los elementos de una muestra; los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía de un microscopio electrónico de barrido permite la identificación de los elementos de la muestra.

La identificación de los elementos se realiza basándose en la determinación de las energías E o de las longitudes de onda λ de los fotones X característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra y están relacionados por las ecuaciones 82 y 83.

$$E = \frac{12.398}{\lambda} \quad (82)$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (83)$$

Hay dos tipos de técnicas dispersivas que se usan: el microanálisis dispersivo en longitud de onda (Wavelength Dispersive Spectroscopy) y el microanálisis dispersivo en energía (Energy Dispersive Spectroscopy). Básicamente se usa la difusión de los rayos X fundado en la ley de Bragg en la ecuación de longitud, ya que se determina la longitud de onda de los fotones X incidiendo la radiación

sobre una familia de planos de un cristal espaciado denominado d_{hkl} y que bajo un cierto ángulo confirma dicha ley (Barabash, 2009). (Figura 3.5).

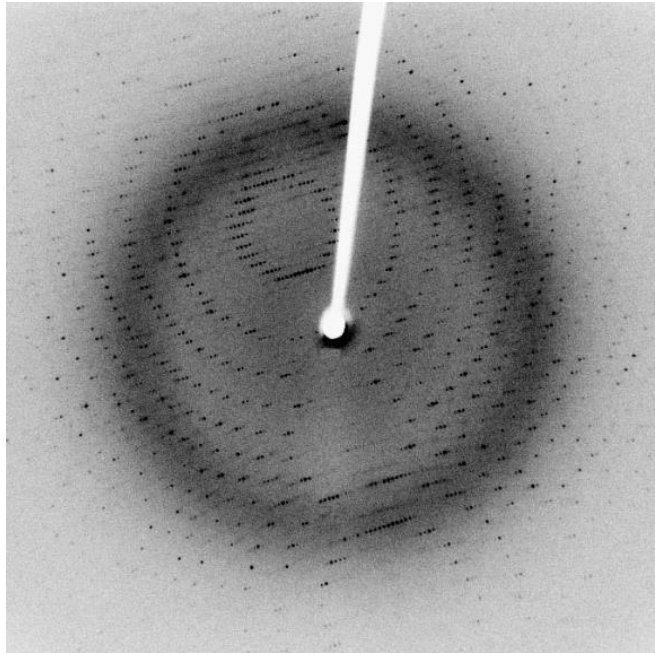


Figura 3.5 Difusión de los rayos X en un material analizado en XDS.

Para las pruebas del SEM las muestras en el caso de observar microestructura deben ser pulidas a espejo en una pulidora rotativa empleando alúmina u óxido de aluminio para obtener un acabado homogéneo en la superficie del metal. Para quitar cualquier exceso de agua se empleó etanol y la muestra fue secada con aire caliente.

4. CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La parte de los resultados se divide en tres partes: caracterización del inhibidor, pruebas electroquímicas y prueba del SEM y XDS.

4.1 CARACTERIZACION DEL INHIBIDOR

En la Figura 4.1 se observa la mezcla de la estructura molecular del inhibidor de corrosión cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio. Este surfactante como inhibidor de corrosión es del tipo Gemini surfactante, porque las cadenas alquílicas R se encuentran de los dos lados de la estructura polar conformada por la sal de amonio y dos grupos amida. Este Inhibidor de corrosión Gemini surfactante sintetizado a partir del aceite de aguacate fue reportado por Zabalegui y col. en 2019. Dónde R representa las diferentes cadenas alquílicas derivadas de los ácidos grasos contenidos en el aceite de aguacate. El porcentaje de los diferentes ácidos grasos contenidos en el aceite de aguacate se describe en la Tabla 4.1. Se observa que el contenido oleico está en mayor proporción (58%), seguido de las cadenas saturadas del ácido palmítico (14%) y un 12 % del derivado linoleico; con otros ácidos grasos minoritarios al 1%, que suman el 16%.

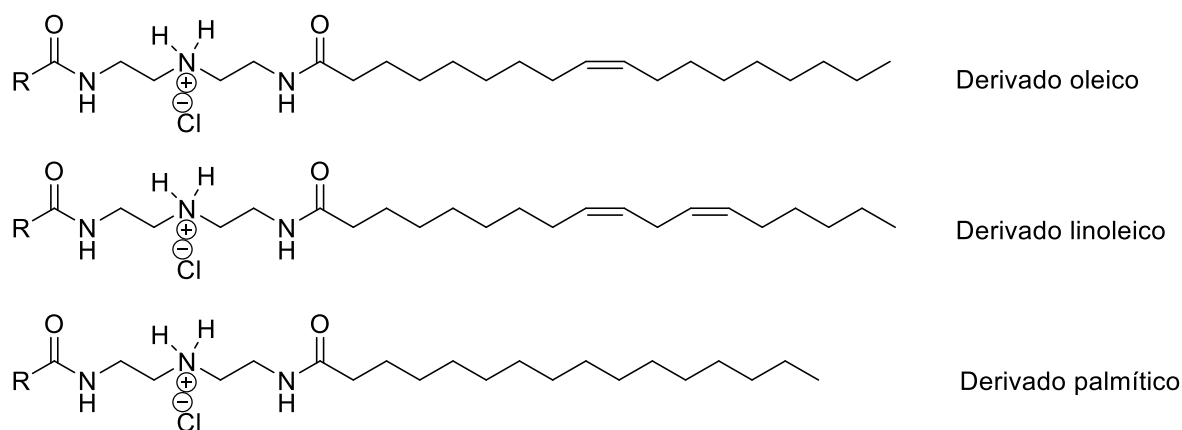


Figura 4.1 Estructura molecular del Gemini surfactante donde R son los ácidos grasos derivados del aceite.

Tabla 4.1: Porcentaje de ácidos grasos presentes en el aguacate

Ácido Graso Presente	Porcentaje
Ácido Oleico (C ₁₇ H ₃₃ COOH)	58%
Ácido Linoleico (C ₁₈ H ₃₁ COOH)	12%
Ácido Palmítico (C ₁₆ H ₃₁ COOH)	14%
Otros ácidos minoritarios	16%

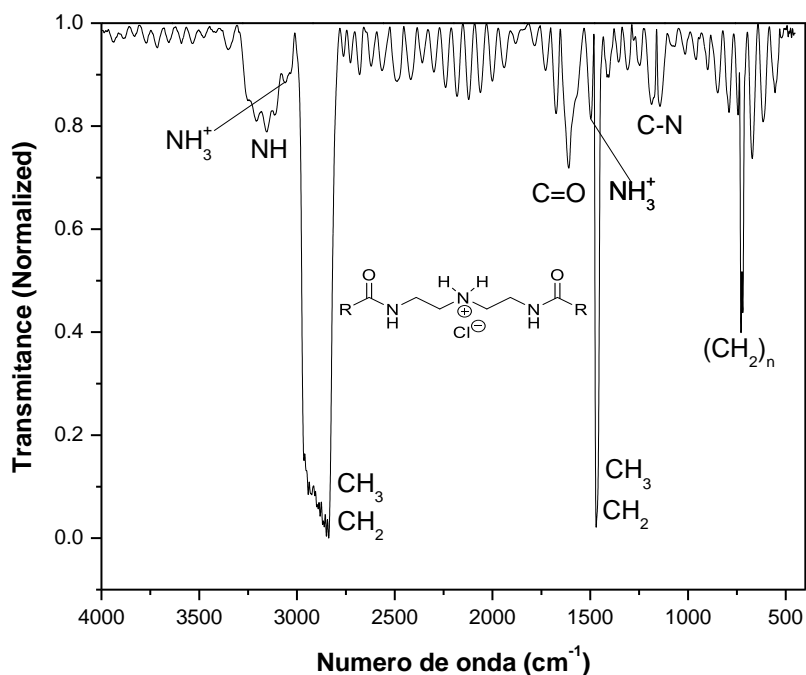


Figura 4.2 Espectro de FTIR del Inhibidor de Corrosión del Cloruro de bis (2-alquilamidoetil) amonio.

El Gemini surfactante o por su nomenclatura: cloruro de bis (2-alquilamidoetil) amonio, fue caracterizado por FTIR. El espectro mostrado en la figura 4.3, muestra las señales de las cadenas alquílicas (R) derivadas de los ácidos grasos del aceite de aguacate con mayor intensidad. Estas bandas de vibración simétrica C-H del grupo metileno y metilo aparecen en la región 2800 a 2900 cm⁻¹, así como la vibración de deformación de C-H a 1468 cm⁻¹ y el conjunto vibracional a 724 cm⁻¹ de (-CH₂)_n, donde n es el número de grupos metilos derivados de los ácidos grasos del aceite. Para la parte polar de la estructura molecular del Gemini surfactante, se observa la banda vibracional del estiramiento C=O del grupo amida a 1617 cm⁻¹. La deformación del grupo amonio es observada a 1493 cm⁻¹ (NH₃⁺),

su estiramiento asimétrico se encuentra en 3065 cm^{-1} , dentro de la región del metileno. Finalmente, la banda de vibración de estiramiento C–N y N–H del grupo amida aparecen en 1186 cm^{-1} y 3181 cm^{-1} respectivamente (Figura 4.2).

4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

Entre las pruebas electroquímicas se incluyeron el potencial de circuito abierto, la resistencia a la polarización, el ruido electroquímico y su resistencia a la misma, las curvas de polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Cada una de ellas tiene el propósito de medir el comportamiento del inhibidor en un medio salino, el potencial a circuito abierto para detectar algún comportamiento en la corrosión del metal, probar la efectividad del inhibidor, y analizar el comportamiento electroquímico del metal tanto en ausencia como en presencia del inhibidor.

La última prueba consiste en obtener por medio de SEM las imágenes del aluminio AA-2024-T3 para probar la efectividad del inhibidor y verificar si existen áreas corroídas del metal y encontrar un mecanismo de protección del metal.

4.2.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO.

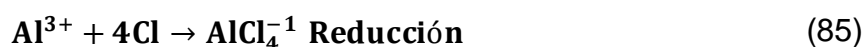
La prueba de potencial de circuito abierto (OCP) se midió previo a las pruebas de EIAS durante un periodo de 1200 s empleando como material de prueba el aluminio AA-2024-T3 a diferentes concentración de NaCl así como con y sin contenido del cloruro de bis (2-alkilamidoetil) derivado del extracto del aceite de aguacate como inhibidor de corrosión.

Para la concentración de 0.5 M NaCl sin contenido de inhibidor se observan valores de OCP al inicio de la prueba de -950 mV alcanzando a los 1200s valores de -850 mV aproximadamente observándose una clara tendencia a desplazarse hacia valores positivos esto debido posiblemente a la formación de una película protectora de óxido sobre la superficie del metal. Con la adición del inhibidor se observa un cambio en los valores de OCP hacia valores más positivos para todas las concentraciones. Haciendo evidente la formación súbita de una capa pasiva a

240s para el caso de las concentraciones de 500 y 200 ppm, generando un rápido desplazamiento hacia valores más positivos en los potenciales. Para las concentraciones de 300 y 500 ppm el cambio de valor del OCP alcanzó valores de -490 mV y -634 mV , respectivamente. El desplazamiento observado en los valores de OCP con la adición del inhibidor en el medio corrosivo sugieren que el cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio derivado del aceite de aguacate contribuye a la formación de una barrera protectora hecha de productos de corrosión formada en la superficie metálica del AA-2024-T3 incrementando la resistencia a la corrosión.

A la concentración de 0.05 M el valor del OCP para el blanco se mantuvo en valores de -858 mV aproximadamente, con la adición del inhibidor a diferentes concentraciones los cambios del valor de OCP cambiaron a valores más positivos.

Este mismo comportamiento se observó en la concentración de 0.5 M (Figura 4.5). Sugiriendo que el inhibidor de corrosión bloquea las reacciones anódicas, en otras palabras, el cloruro de bis (2-alkilamidoetil) extraído del aceite de aguacate es un inhibidor de corrosión de tipo anódico. Estas reacciones se basan en lo siguiente:



El comportamiento de pasivación puede atribuirse al grupo amida el cual contienen en su estructura N y O (aunque el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno), éstas son adsorbidas en la superficie del metal formando una barrera que bloquea el intercambio de electrones entre los sitios anódicos y catódicos formando una capa protectora compuesta por Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{AlO}(\text{OH})$, que son productos formados de la corrosión cuando el NaCl ataca a la aleación formada por Al, Mg y Cu. Es importante entender que el nitrógeno actúa con el metal de transición formando compuestos químicos mediante un proceso de adsorción, que puede ser físico o químico basado en su estado de energía (Kartsonakis, 2017).

Otro detalle visto en cada una de las gráficas de OCP es que los potenciales de corrosión con base en la concentración de cloruros se desplazan hacia valores más positivos en el caso de los blancos $0.5\text{ M} > 0.05\text{ M} > 0.005\text{ M}$.

Fue evidente que a las concentraciones de 0.5 y 0.05 M NaCl los valores de OCP con inhibidor se desplazaron hacia valores menos activos. Sin embargo a la concentración de 0.005 M el blanco de prueba tuvo un valor aproximado de -650 mV observándose un claro desplazamiento hacia valores más activos con la adición del inhibidor lo cual sugiere la formación de diversos complejos metálicos debido a la presencia principalmente de cobre y de magnesio, que suelen corroerse y que de acuerdo a la literatura reportada empieza a formar corrosión en picadura, que es el tipo más común de corrosión en el aluminio. Este comportamiento es diferente para la concentración de 300 ppm de inhibidor con un valor de -545 mV sugiriendo la pasivación del material de prueba. Aún así esto no invalida ni tampoco prueba que el inhibidor no funcione, sino que de acuerdo a Ferreira (2006) hay un mecanismo de corrosión debido a la actuación del cloruro de sodio con respecto a la concentración de cloruros en la solución acuosa.

Basado en llevbare y Scully (2000) los resultados de OCP mostraron la interacción de los productos de corrosión del aluminio AA-2024-T3, reportando valores de -1100 mV a -0.375 mV, mostrando una cinética de corrosión similar a este experimento. También demuestra la fase S de la corrosión del aluminio cuando el cloruro de sodio penetra la matriz intermetálica.

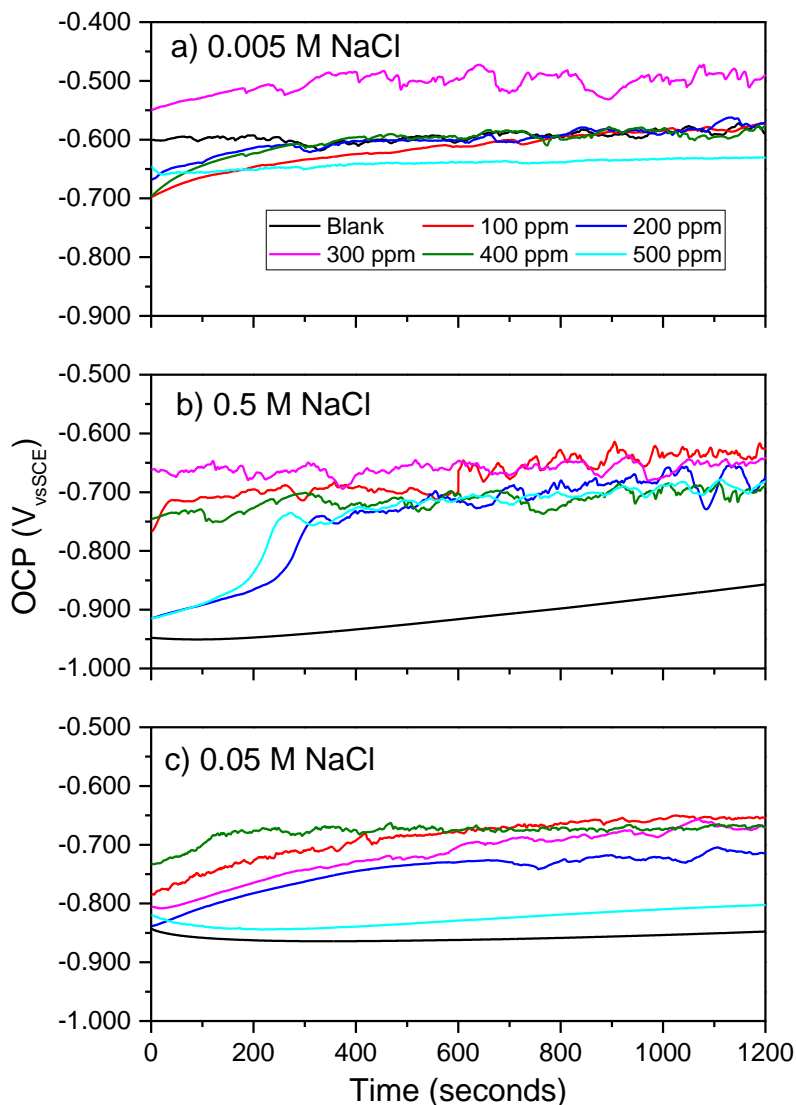


Figura 4.3 Gráficas del potencial abierto del aluminio AA-2024-T3 a concentraciones de: a) 0.005 M; b) 0.5 M y c) 0.05 M de NaCl.

4.2.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

La Figura 4.3 muestra la resistencia lineal a la polarización del aluminio AA-2024-T3. La muestra de aluminio fue polarizada a ± 10 mV con una tasa de escaneo de $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a varias concentraciones de inhibidor y NaCl llevadas a cabo para el aluminio AA-2024-T3 a temperatura ambiente.

Como se ha apreciado, a 0.5 M de NaCl, el efecto del inhibidor es mínimo, sin algún efecto positivo en la protección del metal. Aun así, con un cambio en la concentración más la adición del inhibidor en la solución, se muestra un

incremento en los valores de LPR. Las pendientes del LPR exhiben un comportamiento similar en la magnitud y tendencia con los valores del Rp calculados a partir del EIS (Figura 4.4).

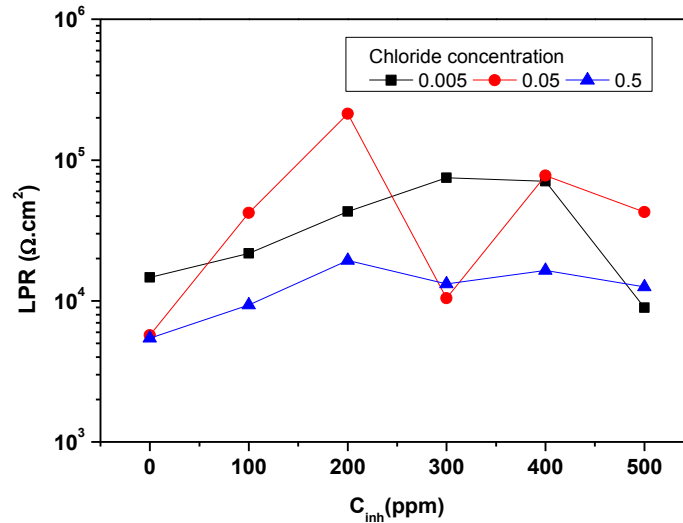


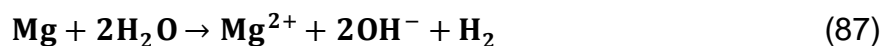
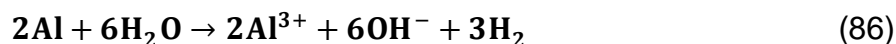
Figura 4.4 Resistencia Lineal a la Polarización medida para el aluminio AA-2024-T3, inmerso a diferentes concentraciones de NaCl.

Para las concentraciones de 0.05 M y 0.005 M NaCl puede notarse un incremento en los valores de LPR. En el caso de las pruebas realizadas a 0.05 M se observa un incremento en los valores de LPR alcanzando su máximo valor a la concentración de 200 ppm con un valor aproximado de $2.2 \cdot 10^5 \Omega \cdot cm^2$ observándose una convergencia con la concentración de 0.005 M a la concentración de 400 ppm. Para ésta última concentración de NaCl, se observa un incremento gradual con base en la concentración de inhibidor de los valores de LPR alcanzando sus máximos valores a 200 y 400 ppm de inhibidor sugiriendo a estas como concentraciones óptimas de trabajo en todas las pruebas.

La aleación de aluminio AA-2024-T3 presenta la tendencia de formar una película de óxidos protectora. Sin embargo, esta tiende a debilitarse en zonas con presencia de elementos intermetálicos tales como: Al_2CuMg (fase S), Al_2Cu , Al_7Cu_2Fe . Los cuales presentan potenciales más nobles con respecto a la matriz de aluminio permitiendo con ello que los iones de cloro difundan al interior de la

capa protectora del aluminio, especialmente en los lugares con contenido de los intermetálicos anteriormente mencionados en fase S.

Cuando el aluminio está en contacto con el agua después de que la capa protectora del óxido causa la reacción del aluminio y magnesio activos como se muestra a continuación:



En la reacción de disolución de la aleación se forma una superficie rica en cobre y de lugares no uniformes de la composición intermetálica. Esto conlleva a la formación de burbujas de gas H_2 (Yasakau, 2005).

Aunque se mantuvo un pH estable en las partículas en la fase S hubo un enriquecimiento de cobre en la superficie haciendo que la reacción química se convierta en reacción electroquímica. Las burbujas de hidrógeno son removidas de la aleación haciendo dos reacciones electroquímicas en disolución.

La reacción de la superficie enriquecida en cobre, que es catódica ocurre así:



Simultáneamente ocurre una reacción anódica en las partes de aluminio y magnesio:



La disolución de la aleación de aluminio y de magnesio promueve la formación de poros de cobre con apariencia de “queso suizo”. Con base en lo anterior y los comportamientos de LPR es posible sugerir que las moléculas del inhibidor bajo estudio estén generando la formación de complejos protectores interactuando con los sitios catódicos en la superficie creando con ello una disminución en los procesos de degradación sobre la misma.

4.2.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO.

El ruido electroquímico tiene como propósito el estudio de las interferencias que puedan suscitarse en la corrosión de un material. La literatura reportada indica que en una serie de datos de corriente y potencial pueden tratarse estadísticamente bajo diferentes métodos matemáticos. Éstos pueden ser la media cuadrática o RMS en inglés (Root Mean Square), la varianza o la desviación estándar, aunque en lo general la desviación estándar es la más utilizada para el tratamiento de los datos de corriente y potencial en un tiempo determinado.

La ecuación más utilizada para el tratamiento de esos datos es el valor de R_n , que se calcula a partir de la desviación estándar del potencial entre el valor de la desviación estándar de la corriente.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_i} \quad (91)$$

Como es de esperarse la ecuación 91 obedece a la Ley de Ohm y se mide en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Esos valores se obtuvieron de la desviación estándar del potencial y de la corriente con un valor de 1024 datos (es decir, la prueba se hizo a 1024 s, dando un total de 1023 puntos si se empieza a contar desde cero). Posteriormente se obtiene el valor de la resistencia al ruido aplicando la ecuación anterior.

Esta prueba también sirve para identificar el tipo de corrosión en el metal, empleando la siguiente ecuación:

$$L_I = \frac{\sigma_i}{\text{RMS}_i} \quad (92)$$

Donde L_I refiere al índice de Localización o index localization el cual considera valores entre 0 y 1 (Yang, 2008), σ_i representa la desviación estándar de la corriente y RMS_i representa la raíz cuadrática media. Este método indica que valores cercanos a 0 indican una corrosión generalizada, mientras que los valores cercanos a 1 indican una corrosión localizada (Contreras y Salazar, 2017).

La figura 4.5 muestra un ejemplo de la corriente de ruido electroquímico (ECN) para la aleación de aluminio 2024 sumergida en diferentes concentraciones de

NaCl con y sin 200 ppm de inhibidor. A 0.005 M NaCl en ausencia y presencia de inhibidor (Figura 4.5 a) y b)), se observaron transitorios con la misma amplitud y alta frecuencia en el orden de 10^{-5} mA/cm² manteniéndose estables para las concentraciones restantes con transitorios repentinos hasta el final de la prueba sugiriendo corrosión localizada. No obstante, la resistencia al ruido (R_n) disminuye de $5.82 \cdot 10^4$ mA/cm² a $8.20 \cdot 10^3$ mA/cm² aumentando de nuevo con la concentración de inhibidor alcanzando máximo valor de R_n a 500 ppm con $1.74 \cdot 10^4$ mA/cm². Cuando la concentración de cloruros se incrementa de 0.005 a 0.05 M NaCl la fluctuación de la corriente registró una disminución significativa en la amplitud y frecuencia como se aprecia en la Figura 4.5 c) y d), observándose un desplazamiento durante los primeros 100 segundos desde la zona catódica hacia la zona anódica. La fluctuación de la corriente en ausencia de inhibidor se mantiene estable en el tiempo restante con una ligera disminución de la fluctuación de la corriente. En presencia del inhibidor (Figura 16 d)) la fluctuación de corriente disminuye significativamente de $4.18 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² (blanco) a $7.34 \cdot 10^{-6}$ mA/cm² para la prueba realizada a 200 ppm de inhibidor, lo que sugiere la formación de una capa pasiva inestable, como se confirma en las curvas de polarización.

Se observa un comportamiento similar a 0.5 M NaCl (Figura 4.5 e) y f)) donde las fluctuaciones anódicas y catódicas presentan una mayor magnitud en comparación con la serie de tiempo en 0.005 y 0.05 M. Observándose que con la adición del inhibidor la amplitud de las fluctuaciones tanto anódicas como catódicas disminuyen.

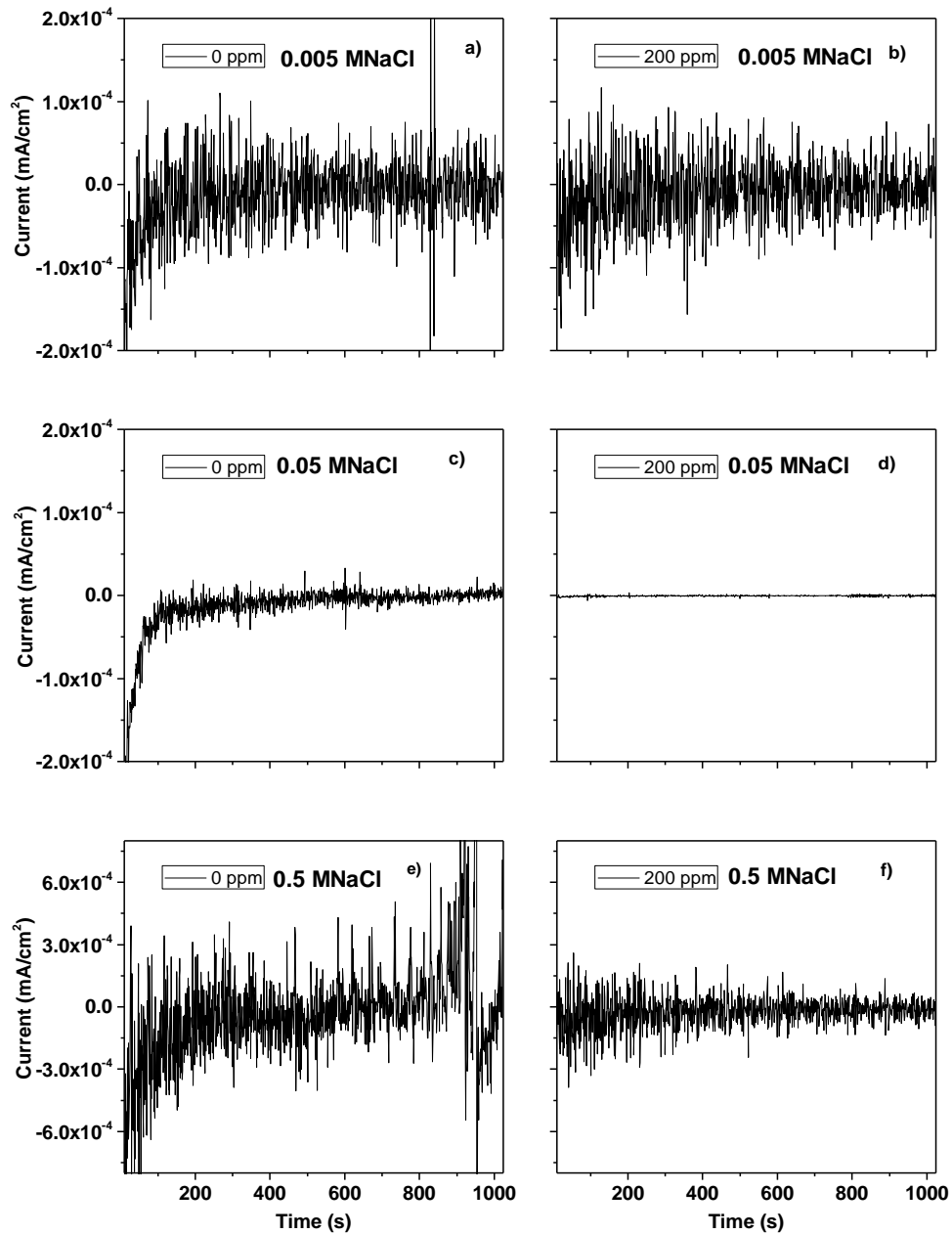


Figura 4.5 Serie de tiempo a 0 y 200 ppm inmersas en 0.005 M a) y b); 0.05 M c) y d); 0.5 M e) y f) NaCl.

Con base en las series de tiempo fue posible calcular la desviación estándar de la corriente la cual con base en la ecuación (91) permiten calcular el índice de localización LI para sugerir un tipo de corrosión con base en los valores obtenidos de dividir la desviación estándar entre la raíz cuadrática media de la corriente (RMS) obteniéndose para todas las concentraciones valores cercanos a la unidad, lo que sugiere un tipo de corrosión localizada (Tabla 4.2).

A partir del análisis de las ecuaciones de corrosión localizada así como los gráficos de R_p , R_n y la desviación estándar de las fluctuaciones de corriente de corrosión y de acuerdo a la literatura reportada es que el aluminio sufre corrosión localizada, particularmente la corrosión por picadura, independientemente de la concentración del medio corrosivo (Newman, 1995).

Tabla 4.2: Valores del índice de localización de corrosión

Rango de valores de LI	Tipo de Corrosión
$0.001 < LI < 0.01$	Corrosión generalizada
$0.01 < LI < 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < LI < 1$	Corrosión localizada

En el gráfico de la se muestra el comportamiento de la desviación estándar (σ_i) de la corriente lo cual nos indica la magnitud de las fluctuaciones en las series de tiempo medidas sugiriendo que estas disminuyeron con base en la concentración de cloruros y el contenido de inhibidor específicamente a las concentraciones de 200 y 400 ppm.

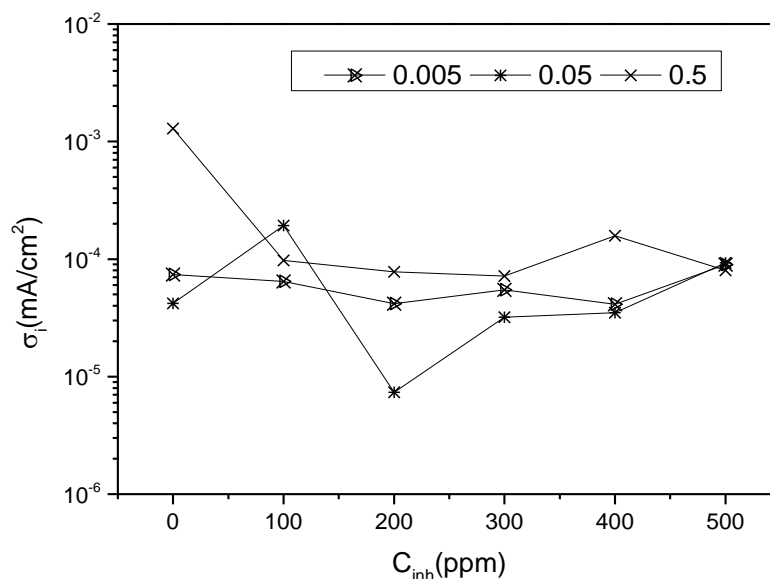


Figura 4.6 Gráfica de la desviación estándar de la densidad de corriente de acuerdo a la concentración del inhibidor.

La letra griega sigma indica la desviación estándar de la densidad de corriente de cada uno de los datos, y arroja los mismos datos que en las figuras 4.8 y 4.9. Eso

significa que son correctos los datos y las gráficas de R_p y LPR. Los datos se obtuvieron de los valores de LPR de la densidad de corriente y se obtuvieron en cada una de las concentraciones las desviaciones estándar en un tiempo de 1024 segundos.

En la Figura 4.7 se puede apreciar los valores de la resistencia al ruido (R_n) calculados a partir de la ecuación (91) para las pruebas realizadas con y sin contenido de inhibidor a las diferentes concentraciones de NaCl. Es posible observar un comportamiento similar a los valores obtenidos en LPR aunque en diferente magnitud a las concentraciones de 200 y 400 ppm se observan los valores más altos.

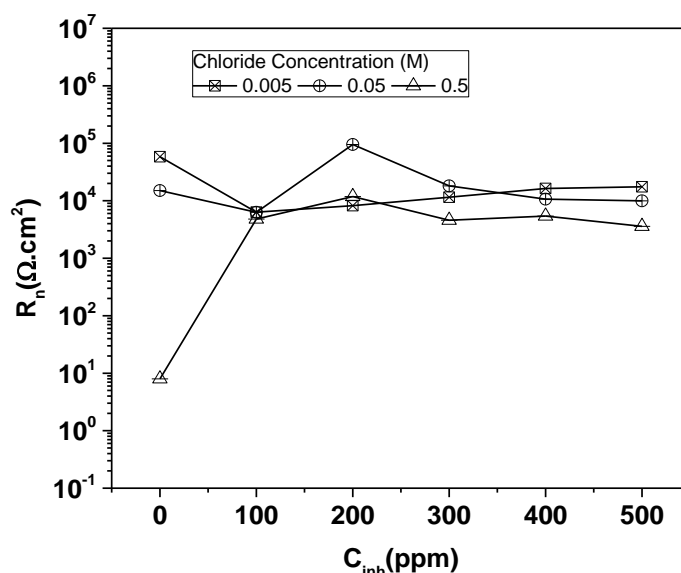


Figura 4.7 Gráfica de resistencia al ruido electroquímico (R_n).

4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Las Figura 4.8 y Figura 4.9 muestran las curvas de Nyquist y los ángulos de Bode y Angulo de Fase para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.005 M NaCl. Las curvas de Nyquist (Figura 4.9), mostraron la formación de un semicírculo a altas frecuencias con su eje en el centro real atribuido normalmente al fenómeno de transferencia de carga, seguido de un segundo semicírculo normalmente atribuido a la capa de productos de corrosión y/o a la adición del inhibidor sobre la

superficie del metal seguido de un posible proceso de difusión de las moléculas contenidas en la solución hacia la superficie del metal. Este comportamiento se aprecia de mejor manera en los gráficos de ángulo de fase de la Figura 4.8 donde se observan dos constantes de tiempo a altas ($>10^2$ Hz) y medianas frecuencias ($10^{-1} < > 10^2$) donde se observa a bajas frecuencias ($< 10^{-1}$) la formación de un ángulo de aproximadamente 45° característica de proceso controlados por difusión. El valor más alto de impedancia obtenido fue a 300 ppm, con un valor de resistencia a la polarización de $1.5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, seguido por las concentraciones de 500, 100, 400 y 200 ppm del inhibidor. Cabe hacer mención que el blanco de prueba tuvo un valor de R_p de $2.9 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, con lo cual la resistencia a la polarización en presencia del inhibidor se incrementó en al menos una orden de magnitud.

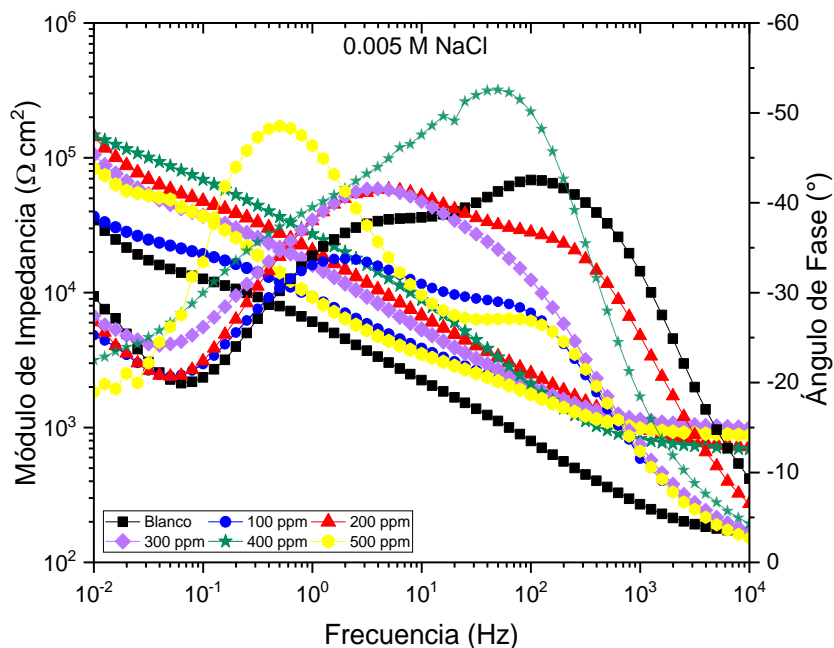


Figura 4.8 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Ángulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl.

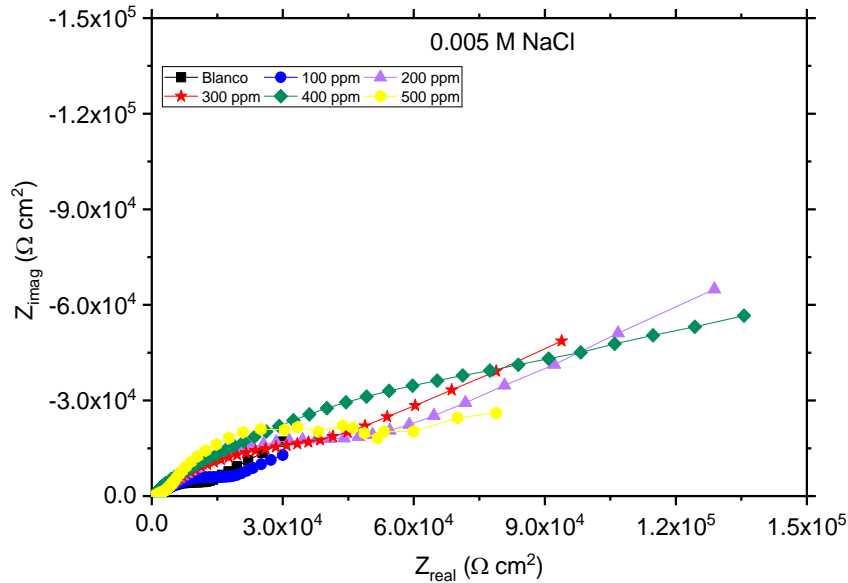


Figura 4.9 Gráficos de Módulo de impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl.

Con el incremento de la concentración de NaCl a 0.05 M (Figura 4.10 y Figura 4.11) los valores del R_p para el blanco de prueba se incrementaron con respecto a los valores de la concentración a 0.005 M, con una resistencia a la polarización de $4.63 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a la concentración de 200 ppm debido al efecto de la concentración de los cloruros. Con la adición del inhibidor en la solución a diferente concentración se observa el incremento del valor de R_p , cuyo valor más alto fue registrado a 200 ppm con un valor de $2.2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ el cual es un valor al menos dos órdenes de magnitud más altos que la prueba sin inhibidor. Nuevamente se observa la formación de dos constantes de tiempo en altas y bajas frecuencias en presencia del inhibidor en el electrolito. El primero puede ser atribuido al fenómeno de transferencia de carga que ocurre entre la interacción de la superficie del metal y las moléculas de OH^- en la solución. El segundo se debe a la adsorción de los iones OH^- formando productos protectores de la corrosión con la matriz de aluminio y los elementos intermetálicos, es decir, que con la adición del inhibidor permite que el ion carbonilo contenido en el grupo amida se hidroliza debido a la disociación del oxígeno con el OH^- (ataque nucleofílico) producto de la hidrólisis, seguido de la eliminación del nitrógeno del nucleófilo formando un ion carboxilato e iones amida.

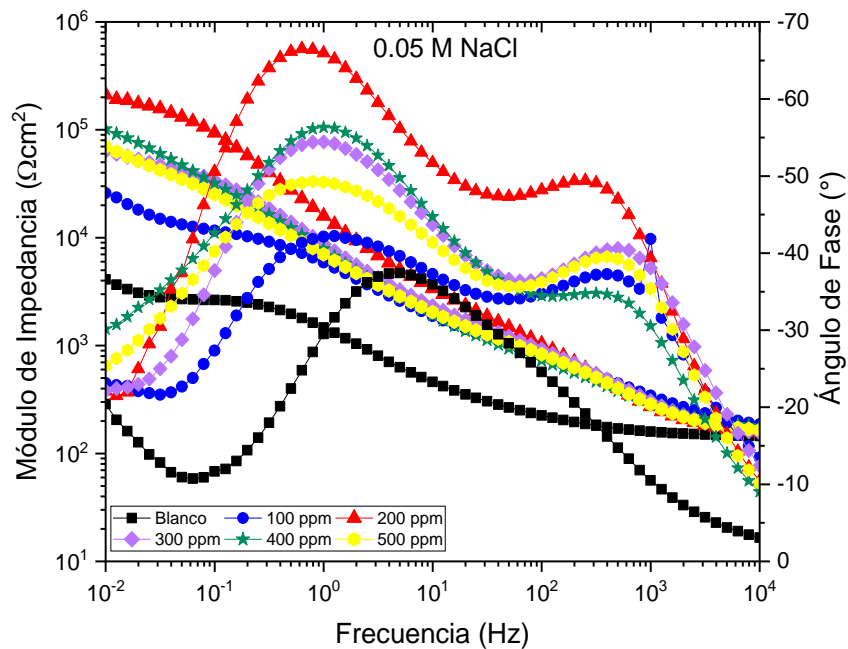


Figura 4.10 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Angulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.

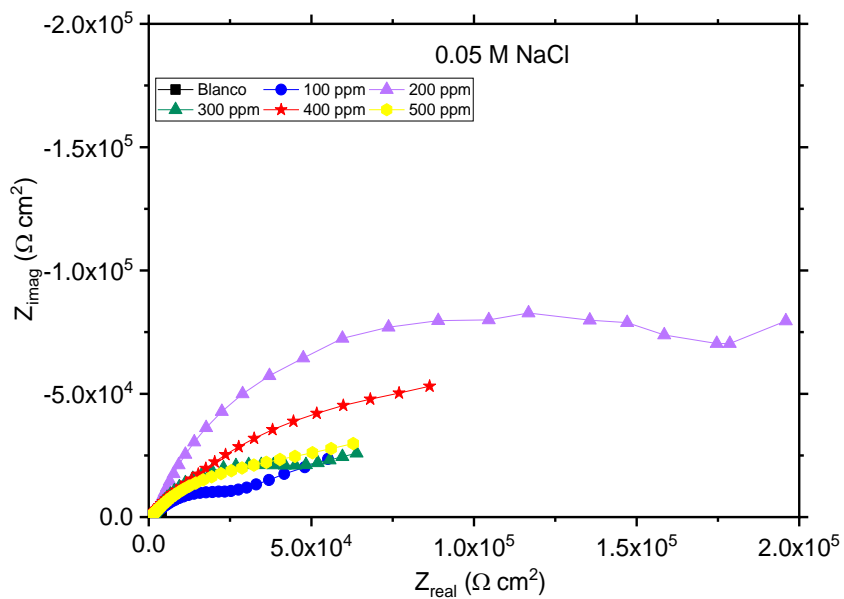


Figura 4.11 Gráficas de Módulo de Impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.

A una concentración de 0.5 M de NaCl el blanco de prueba tuvo un valor aproximado de $27000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, pero con la adición del inhibidor mostró un mínimo aumento de R_p con respecto al blanco de prueba, pero manteniendo la magnitud de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura 4.12 y Figura 4.13) Esto se debe a que la concentración de NaCl evita la evolución de una película uniforme de óxido sobre la superficie de la aleación permitiendo la adsorción de Cl^- en los sitios expuestos promoviendo la disolución de la aleación preferiblemente en los sitios catódicos. Es por eso que cuando el inhibidor después de realizar la hidrólisis ocurre un equilibrio ácido – base a través del desplazamiento del ión hidrógeno contenido en el carboxilato, formando un anión carboxilato (COO^-) dejando el oxígeno con una carga negativa, permitiendo la posibilidad de formar un enlace eléctrico a través de sus orbitales p con los orbitales d o p del aluminio o del cobre, respectivamente, y eso es debido a que ambos metales son hidrofílicos, haciéndolos más susceptibles a interactuar con la parte hidrofílica del surfactante Gemini. (Loto y Adeleke, 2016).

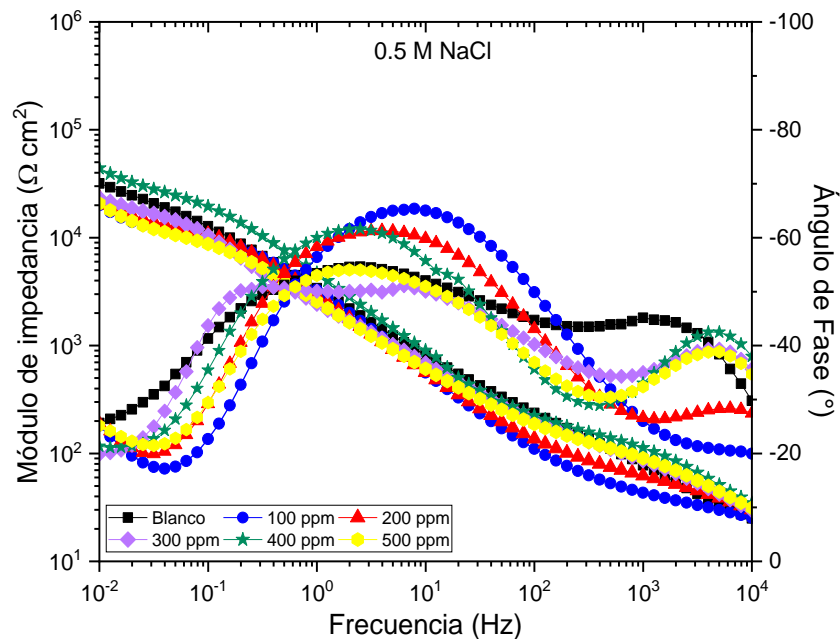


Figura 4.12 Gráficas de Módulo de Impedancia total y Angulo de Fase para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.

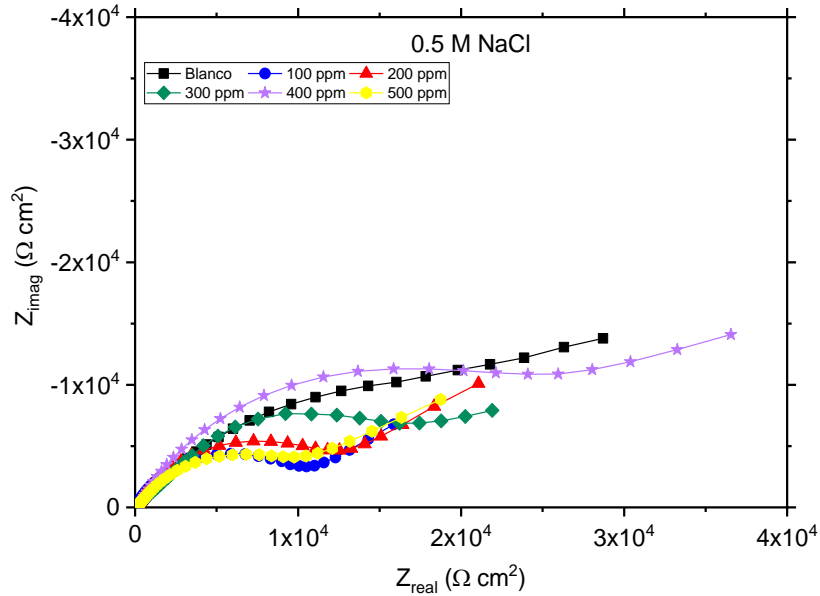


Figura 4.13 Gráficas de Módulo de impedancia real e imaginaria para el AA-2024-T3 a diferentes concentraciones del inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.

4.2.4.1 CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA CURVAS DE EIS.

Los datos experimentales del EIS se usaron para simular un circuito equivalente a diferentes concentraciones del inhibidor de cloruro de bis-(2-alkilaminoetil) amonio derivado del extracto de aceite de aguacate inmerso en concentraciones de 0.005 M, 0.05 M y 0.5 M de NaCl (ver Tabla 4.3, Tabla 4.4 y Tabla 4.5). De esta simulación se obtuvieron diferentes parámetros: R_s que representa la resistencia electrolítica de la solución, R_{ct} la resistencia de la transferencia de carga, R_{ox} los productos de resistencia a la corrosión, C_{inh} y R_{inh} son la capacitancia y la resistencia de la corrosión de la película protectora formada por el inhibidor. Las capacitancias fueron reemplazadas por un elemento de fase constante considerando un comportamiento no homogéneo formado por el inhibidor y es dado por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (93)$$

Donde Q es $\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^\alpha$ y $\alpha = n$ es relacionado con el ángulo de rotación de capacitancia pura y toma esos valores por arriba de parámetros descritos. Para calcular la capacitancia, se ocupa la siguiente ecuación:

$$C_{dl/ox} = Q(R_s^{-1} + R_{ct/ox}^{-1})^{\frac{(\alpha-1)}{\alpha}} = Q\left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct/ox}}\right)^{\frac{(\alpha-1)}{\alpha}} \quad (94)$$

En el caso de la impedancia de Warburg se toma en cuenta que su unidad es el ohmio, y se representa como un circuito en serie formado por una resistencia y un capacitor. Las ecuaciones 68, 69 y 73 representan la impedancia de Warburg en la sección 2.7.

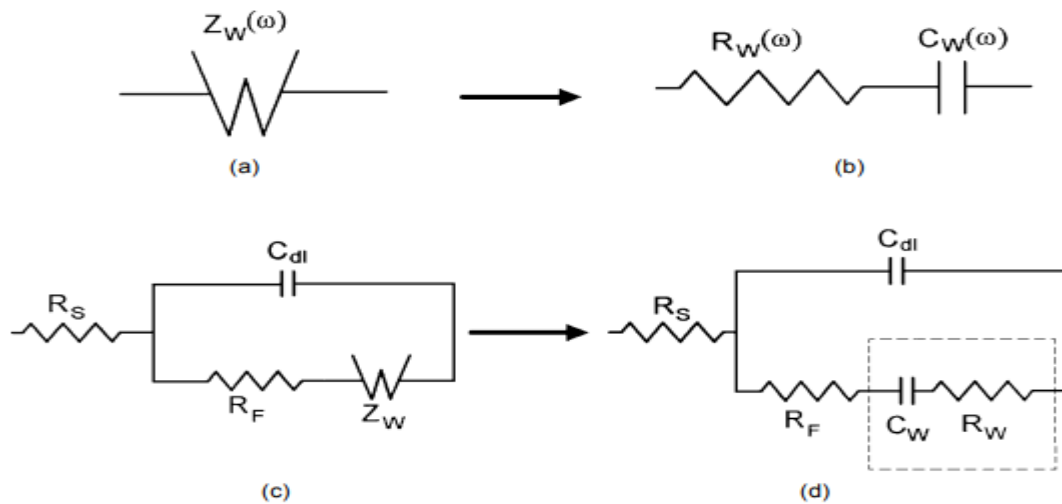


Figura 4.14 Ejemplos de la impedancia de Warburg: a) y b) interpretación de la impedancia de Warburg mediante la unión de una resistencia y un capacitor en serie; c) y d) representación en un circuito equivalente de la impedancia de Warburg.

En la Figura 4.14 se muestra la configuración de la impedancia de Warburg. Esto se forma debido a los procesos de transferencia de carga haciendo que la resistencia farádica denotada por R_F forme una unión en serie con la capacitancia de Warburg, denotada por la letra W formando una impedancia en función de la frecuencia angular. De este modo la impedancia de Warburg está limitada tanto por la frecuencia angular, como por la difusión del electrolito (Taylor y Gileadi, 1995).

Los resultados obtenidos se muestran en las Tabla 4.3, Tabla 4.4 y Tabla 4.5.

Tabla 4.3: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.005 M NaCl

C_{inh} (ppm)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{inh} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{inh} ($\Omega \cdot cm^2$)	W_{ox} ($\Omega \cdot cm^2$)	W_{cl} ($\Omega \cdot cm^2$)	N	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
0	3×10^2	8.2×10^{-6}	0.7	2.6×10^3	3.7×10^{-5}	0.6	1.0×10^4	1.54×10^4	25.9	0.6	2.91×10^4
100	7.2×10^2	6.3711	0.7	2.2×10^3	4.0×10^{-5}	0.6	2.6×10^4	1.83×10^4	21.43	0.6	4.74×10^4
200	8.7×10^2	3.6×10^{-6}	0.7	3.7×10^3	1.4×10^{-5}	0.6	5.0×10^4	4.77×10^4	18.16	0.6	1.03×10^5
300	7.6×10^2	4.9×10^{-6}	0.7	4.6×10^3	1.0×10^{-5}	0.7	6.7×10^3	1.41×10^5	19.05	0.4	1.53×10^5
400	5.1×10^2	4.8×10^{-6}	0.7	1.4×10^3	1.3×10^{-5}	0.6	7.2×10^4	6.47×10^4	23.68	0.5	1.52×10^5
500	8.5×10^2	7.7×10^{-6}	0.7	3.5×10^3	2.1×10^{-5}	0.8	6.4×10^4	1.07×10^4	18.42	0.5	7.98×10^4

Tabla 4.4: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.05 M NaCl.

C_{inh} (ppm)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{inh} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{inh} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{ox} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{ox} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
0	1.5×10^2	7.9×10^{-5}	0.8	3.4×10^2	7.8×10^{-5}	0.8	2.6×10^3	2.0×10^{-2}	0.9	1.4×10^3	4.6×10^3
100	1.8×10^2	6.2×10^{-6}	0.8	1.1×10^3	3.8×10^{-5}	0.6	3.8×10^4	8.5×10^{-4}	0.9	2.5×10^4	6.5×10^4
200	1.5×10^2	3.9×10^{-6}	0.8	2.2×10^3	7.7×10^{-6}	0.8	1.7×10^4	1.9×10^{-6}	0.9	1.9×10^5	2.2×10^5
300	1.3×10^2	5.7×10^{-6}	0.8	1.3×10^3	2.5×10^{-5}	0.7	6.7×10^4	8.2×10^{-4}	0.9	2.3×10^4	9.1×10^4
400	1.6×10^2	5.9×10^{-6}	0.8	8.4×10^2	2.9×10^{-5}	0.7	7.1×10^4	4.5×10^{-5}	0.9	7.0×10^4	1.4×10^5
500	1.5×10^2	4.1×10^{-6}	0.8	9.8×10^2	3.9×10^{-5}	0.6	7.5×10^4	3.9×10^{-4}	0.9	1.6×10^4	9.3×10^4

Tabla 4.5: Parámetros de impedancia electroquímica determinados con los circuitos equivalentes para AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de inhibidor inmerso en 0.5 M NaCl.

C_{inh} (ppm)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{inh} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{inh} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{ox} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	N	R_{ox} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
0	13.69	2.4×10^{-5}	0.7	1.7×10^2	1.1×10^{-4}	0.6	2.7×10^4				2.7×10^4
100	20.45	1.3×10^{-5}	0.8	3.7×10^1	4.9×10^{-5}	0.8	1.2×10^4	1.6×10^{-3}	0.9	9.9×10^3	2.2×10^4
200	17.78	1.3×10^{-5}	0.7	6.5×10^1	6.3×10^{-5}	0.7	1.6×10^4	2.1×10^{-3}	0.9	8.9×10^3	2.5×10^4
300	12.98	1.3×10^{-5}	0.7	1.3×10^2	7.7×10^{-5}	0.6	7.3×10^3	3.8×10^{-5}	0.9	1.8×10^4	2.5×10^4
400	18.35	4.2×10^{-6}	0.8	1.5×10^2	4.3×10^{-5}	0.7	3.3×10^4	8.2×10^{-6}	0.9	1.3×10^4	4.7×10^4
500	18.19	4.4×10^{-6}	0.8	1.5×10^2	4.3×10^{-5}	0.6	3.3×10^4	8.4×10^{-4}	0.9	1.3×10^4	4.6×10^4

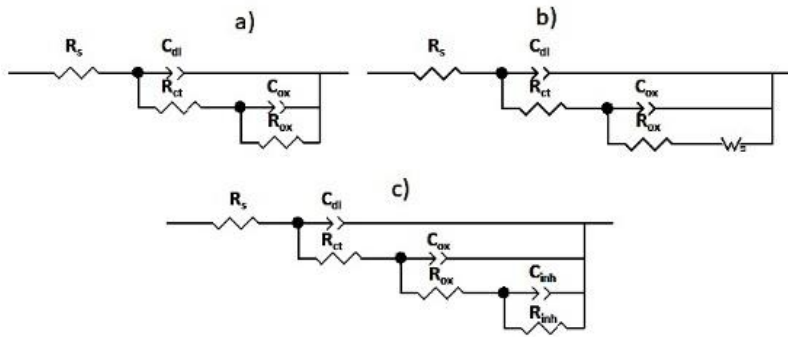


Figura 4.15 Circuitos equivalentes para el ajuste del EIS experimental de datos medidos del AA-2024-T3 a diferentes concentraciones de NaCl.

En el gráfico de la Figura 4.15 se puede observar el comportamiento de la R_p calculada a través de los circuitos equivalentes previamente mostrados los cuales observan un comportamiento similar a la resistencia en ruido (R_n) y resistencia a la polarización lineal (LPR) observándose nuevamente que a 200 y 400 ppm se obtiene las mejores eficiencias del inhibidor y el claro efecto de la concentración de Cl^- en la solución la cual al incrementarse tiende a promover la ruptura de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del metal (Figura 4.16).

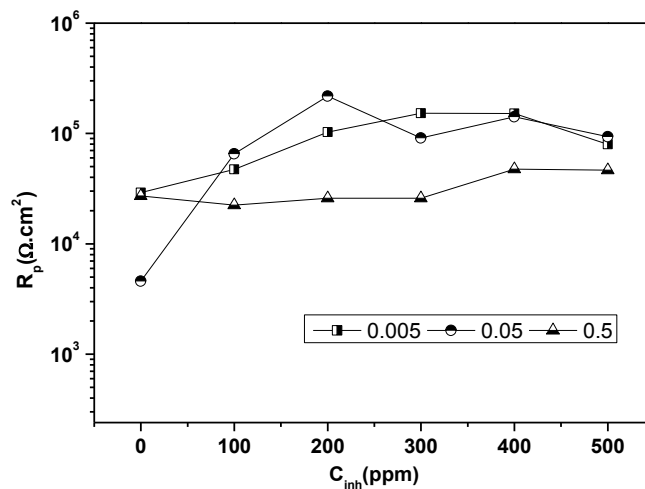


Figura 4.16 Comportamiento de R_p basado en la concentración del inhibidor para el análisis de EIS del AA-2024-T3 inmerso a diferentes concentraciones de NaCl.

4.2.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN.

En las figuras 4.17 a 4.19 se observan las curvas de polarización realizadas para el AA-2024-T3 inmersos en 0.5 M, 0.05 M y 0.005 M de NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor. Se puede observar un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos con respecto al blanco de prueba sugiriendo un proceso acelerado de los procesos de corrosión con un ligero decremento en los valores de la corriente corrosión esto posiblemente debido a la formación de una película de productos de corrosión más estable soportada por el inhibidor sobre la superficie de la misma observándose que esta es inclusive más estable que en el blanco de prueba. Son evidentes para todas las concentraciones en la formación de zonas de pasivación y de picado cuyos valores son enlistados en las Tablas 7 a 10 los cuales fueron calculados por extrapolación Tafel.

Para los cálculos de la eficiencia del inhibidor (%IE) fueron obtenidos mediante la siguiente ecuación:

$$\%IE = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^*}{i_{\text{corr}}} * 100 = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}^*}{i_{\text{corr}}}\right) * 100 \quad (95)$$

Dónde:

El valor de i_{corr} es la corriente medida en presencia del inhibidor, mientras que i_{corr}^* es la corriente medida en ausencia del inhibidor, ambos medidos en mA/cm².

Las gráficas de Curva de polarización potenciodinámica son las siguientes a diferentes concentraciones de NaCl.

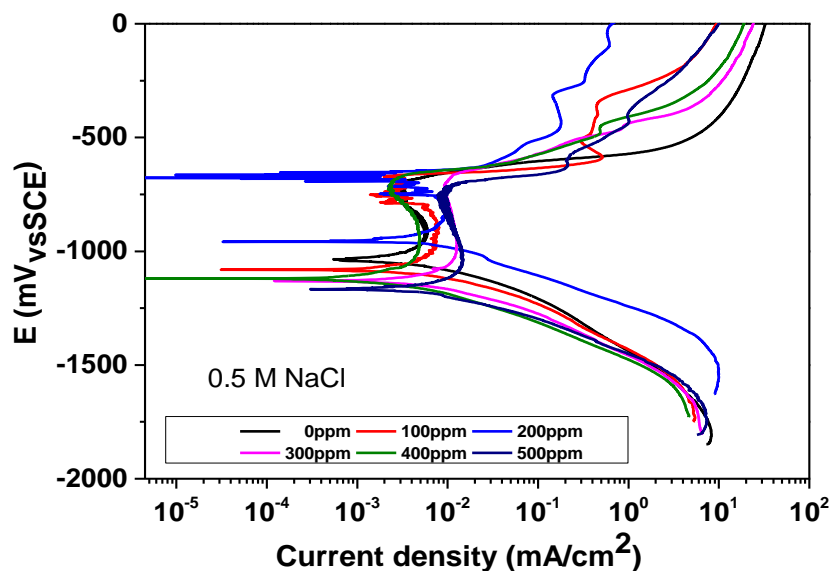


Figura 4.17 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.5 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.

Tabla 4.6: Parámetros calculados provenientes de la curva de polarización de AA-2024-T3 en 0.5 M en presencia y ausencia de inhibidor.

C_{inh} (ppm)	I_{corr} mA/cm^2	E_{corr} mV	I_{pass} mA/cm^2	E_{pass} mV	I_{pit} mA/cm^2	E_{pit} (mV)	IE%
0	5.81×10^{-3}	-1037	2.55×10^{-3}	-1023	3.22×10^{-3}	-792	--
100	7.55×10^{-3}	-1088	3.63×10^{-3}	-1073	2.23×10^{-3}	-743	--
200	9.53×10^{-3}	-950	5.32×10^{-3}	-942	1.75×10^{-3}	-676	--
300	1.29×10^{-2}	-1132	6.31×10^{-3}	-1117	1.06×10^{-2}	-800	--
400	4.86×10^{-3}	-1117	2.32×10^{-3}	-1109	2.65×10^{-3}	-761	16
500	1.45×10^{-2}	-1169	9.17×10^{-3}	-1170	1.04×10^{-2}	-855	--

En la concentración de 0.5 M es evidente que el inhibidor no promueve la formación de películas de óxido protectoras de corrosión dando una pobre adsorción en la superficie y que se muestra en la prueba de SEM en las tres áreas diferentes sobre la superficie del metal. Los sitios activos más lejanos promueven las reacciones anódicas y catódicas que aceleran la velocidad de corrosión. Debido a los valores altos de la corriente de corrosión en el blanco de prueba, no

se obtuvieron las eficiencias del inhibidor más que a 400 ppm del inhibidor con una eficiencia del 16% (ver Figura 4.17 y Tabla 4.6).

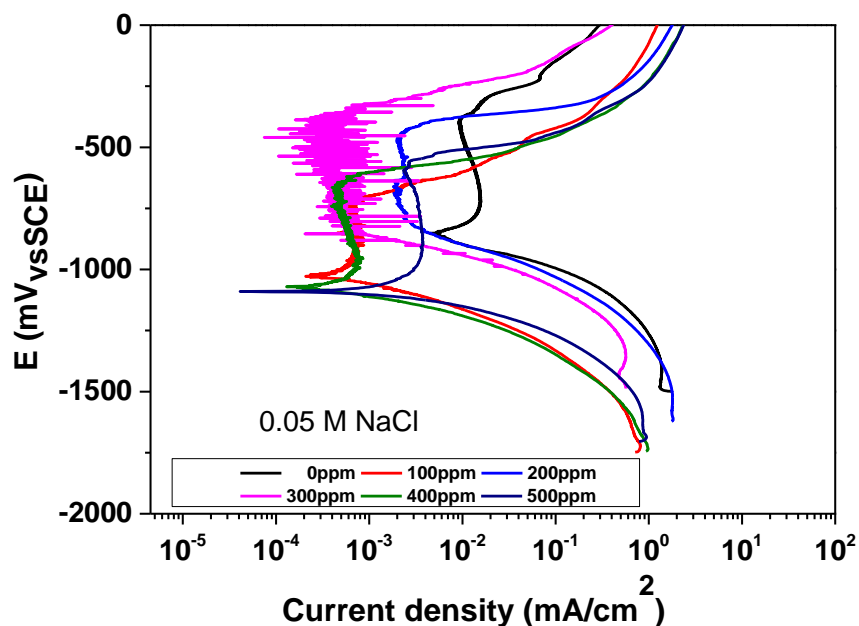


Figura 4.18 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.05 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.

Tabla 4.7: Parámetros calculados provenientes de la curva de polarización de AA-2024-T3 a 0.05 M en ausencia y presencia de inhibidor.

C_{inh} ppm	I_{corr} mA/cm^2	E_{corr} mV	I_{pass} mA/cm^2	E_{pass} mV	I_{pit} mA/cm^2	E_{pit} mV	IE%
0	1.49×10^{-2}	-842	9.96×10^{-3}	-851	9.81×10^{-3}	-445	--
100	7.51×10^{-4}	-1020	4.38×10^{-4}	-1021	6.52×10^{-4}	-763	95
200	2.41×10^{-3}	-808	2.04×10^{-3}	-641	2.13×10^{-3}	-486	84
300	9.54×10^{-4}	-858	4.20×10^{-4}	-772	3.52×10^{-4}	-492	94
400	7.77×10^{-4}	-1071	4.15×10^{-4}	-1065	4.94×10^{-4}	-727	95
500	3.77×10^{-3}	-1088	1.57×10^{-3}	-1080	2.38×10^{-3}	-599	75

La eficiencia del inhibidor se registraron valores de entre el 94 y 95% de eficiencia para las concentraciones de 100, 300 y 400 ppm, mientras que en el resto de concentraciones de inhibidor (Tabla 4.7). También registra estabilidad a esas concentraciones con respecto al blanco de prueba, pero a las concentraciones de

200, 300 y 500 ppm de inhibidor registraron un potencial de corrosión, de pasivación y picada con valores más positivos, pero su eficiencia es ligeramente menor con respecto a las demás concentraciones de inhibidor (Figura 4.18).

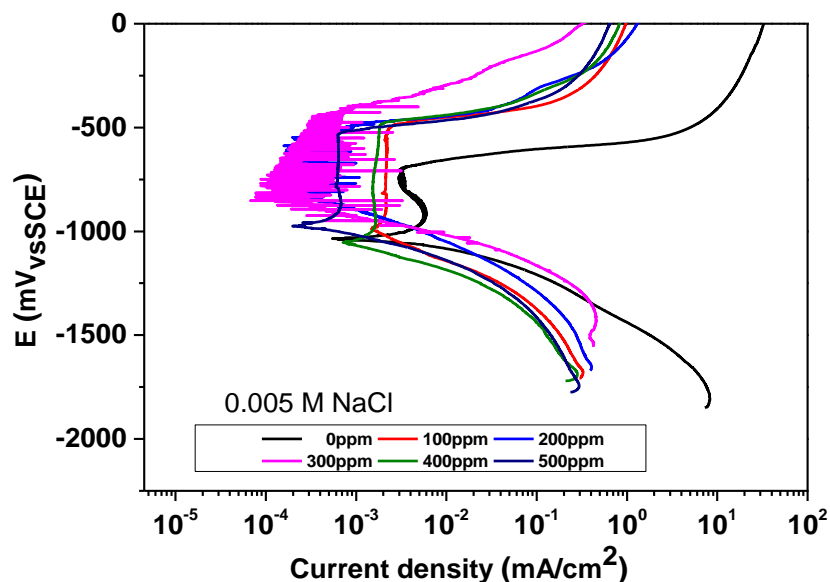


Figura 4.19 Curvas de polarización para el aluminio AA-2024-T3 inmerso en 0.005 M NaCl a diferentes concentraciones de inhibidor.

Tabla 4.8: Parámetros calculados de la curva de polarización de AA-2024-T3 a 0.005 M en ausencia y presencia de inhibidor.

C_{inh} ppm	I_{corr} mA/cm^2	E_{corr} mV	I_{pass} mA/cm^2	E_{pass} mV	I_{pit} mA/cm^2	E_{pit} mV	IE%
0	3.20×10^{-3}	-1035	2.65×10^{-3}	-1021	3.22×10^{-3}	-789	--
100	2.08×10^{-3}	-985	1.68×10^{-3}	-980	2.13×10^{-3}	-542	35
200	4.59×10^{-4}	-837	4.04×10^{-4}	-837	3.22×10^{-4}	-570	86
300	4.38×10^{-4}	-845	2.00×10^{-4}	-798	2.59×10^{-4}	-603	86
400	1.60×10^{-3}	-1050	1.07×10^{-3}	-1053	1.72×10^{-3}	-628	50
500	6.31×10^{-4}	-979	4.15×10^{-4}	-969	6.41×10^{-4}	-598	80

Este mismo comportamiento se observó en la gráfica de la corriente de corrosión (Tabla 4.8). Como ya se reportó que se observó que la eficiencia del inhibidor ronda en valores del 90%, los valores del potencial de corrosión observan valores bajos a concentraciones de 0.05 y 0.005 M, pero en la concentración 0.5 M incrementa ligeramente para todas las concentraciones de inhibidor, excepto a

400 ppm del inhibidor donde el valor de la corriente va de 10^{-3} a 10^{-2} mA/cm². (Figura 4.19).

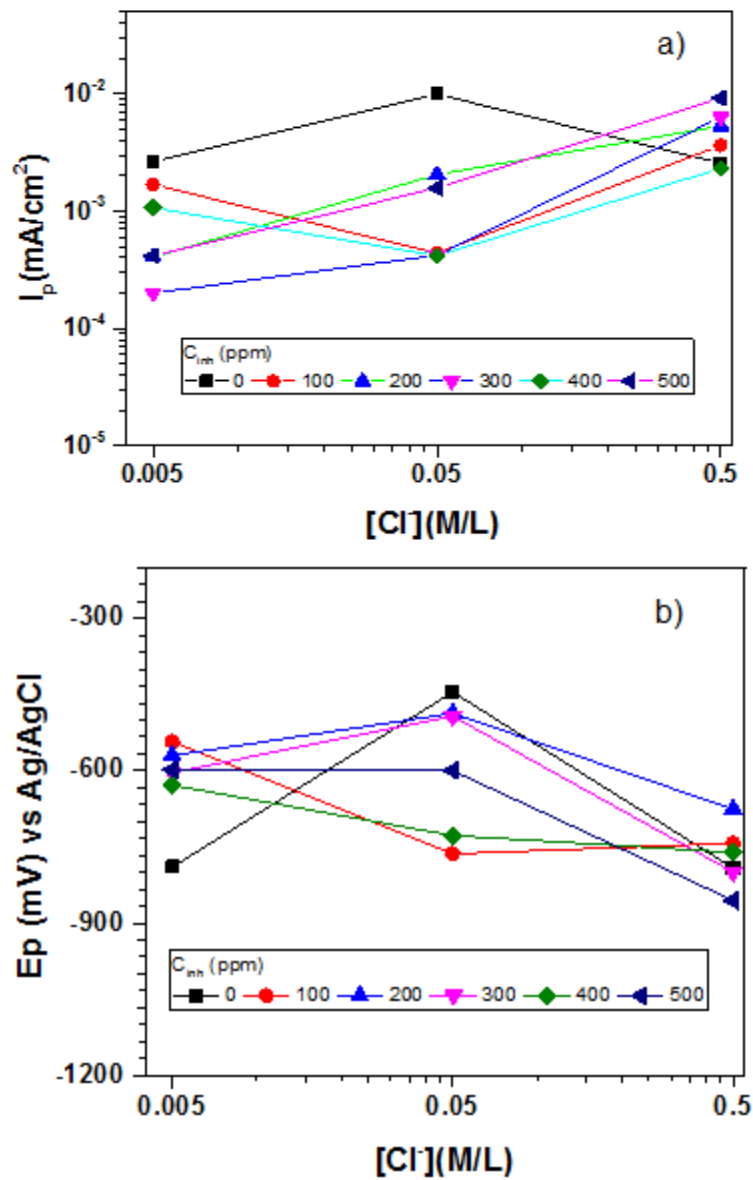


Figura 4.20 Efecto de la concentración de NaCl en la corriente de pasivación (I_p) a) y el potencial de corrosión por picadura (E_p) y b) del aluminio AA-2024-T3 a temperatura ambiente.

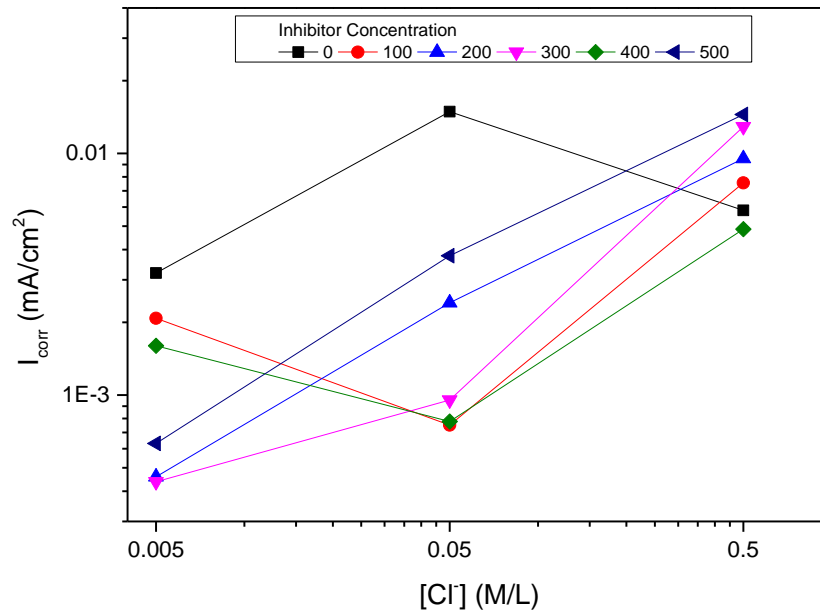


Figura 4.21 Efecto de la concentración de NaCl en la corriente de corrosión del aluminio AA-2024-T3 a temperatura ambiente.

La Figura 4.20 a) y b) muestran la dependencia del potencial de pasivación (E_p) y la corriente de pasivación del cloruro de sodio con respecto a la concentración y el inhibidor expuesto al medio ambiente. La magnitud de I_p en ausencia del inhibidor a 0.05 M NaCl es de $9.96 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², siendo mayor a las concentraciones de 0.005 M NaCl ($2.65 \cdot 10^{-3}$ mA/cm²) y 0.5 M NaCl ($2.55 \cdot 10^{-3}$ mA/cm²).

Un comportamiento similar se mostró en la corriente de corrosión con un incremento a altas concentraciones de NaCl. La adición del inhibidor cambió a valores más bajos de corriente a 0.005 M y 0.05 M de NaCl. Sin embargo la adición del inhibidor incrementó ligeramente la corriente de corrosión de las concentraciones de inhibidor excepto a 400 ppm, donde i_{corr} cambió de 10^{-3} a 10^{-2} mA/cm². (Figura 4.21).

4.3 ANÁLISIS DEL SEM.

La morfología superficial de la aleación de aluminio AA-2024-T3 inmerso a 0.05 M de NaCl en ausencia y en presencia de inhibidor a 400 ppm es mostrada en la Figura 4.22. Donde la Figura 4.22 a) y b) ofrecen una vista panorámica de la

superficie metálica después de estar inmerso en la solución; es claro que en la superficie del metal en ausencia del inhibidor muestra un ataque corrosivo localizada preferentemente en la periferia de cerca de las partículas intermetálicas confirmando el mecanismo sugerido por el análisis de ruido electroquímico. Cuando el inhibidor se agrega a la solución la superficie del metal presenta pocas zonas con ataque localizado en comparación con la superficie en ausencia de inhibidor. Una ampliación de la imagen en la zona corroída en ausencia del inhibidor es mostrada en la Figura 4.22c donde las picaduras se aprecian cercanas a la zona con contenido de partículas intermetálicas esto con base a los análisis de SEM realizados en los puntos marcados como 1 y 2 de la misma Figura y cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.9 y Tabla 4.10). De acuerdo con los resultados con los análisis electroquímicos llevados a cabo, en la Figura 4.22d se muestra una ampliación de la pieza a 400 ppm de inhibidor nos muestra una cantidad mucho menor de poros y micro – grietas donde posiblemente el inhibidor se adhiere a la superficie metálica bloqueando los sitios catódicos contra la matriz de aluminio.

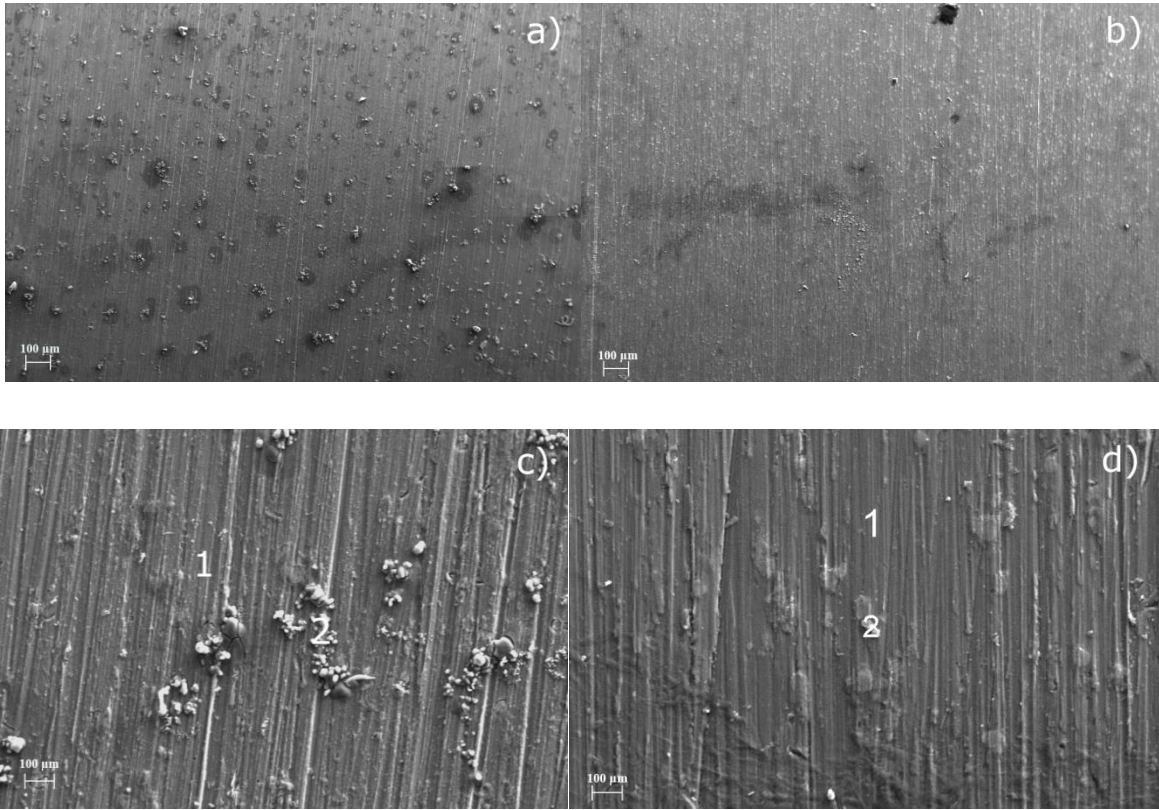


Figura 4.22 Microfotografías para AA-2024-T3 para ausencia (A) y (C) y presencia (B y D) de inhibidor a 400 ppm de concentración inmerso a 0.05 M NaCl.

Tabla 4.9. Análisis químico realizado en la superficie metálica del AA2024 sin inhibidor puntos 1 y 2.

Elemento	Porcentaje en peso (%)
O	16.94
Mg	6.77
Al	29.51
Cu	46.79
Total	100

Tabla 4.10 Análisis químico realizado en la superficie metálica del AA2024 con inhibidor puntos 1 y 2.

Elemento	Porcentaje en peso (%)
O	2.18
Mg	1.08
Al	92.42
Cu	4.31
Total	100

4.4 MECANISMO DE INHIBICIÓN DE CORROSIÓN POR EL SURFACTANTE GEMINI DERIVADO DEL ACEITE DE AGUACATE.

El proceso de inhibición de corrosión y mecanismo del surfactante Gemini en la superficie del aluminio es mostrado en este diagrama esquemático de la Figura 4.23. Los grupos hidrofílicos son adsorbidos en la superficie del aluminio para ocupar un espacio un sitio de adsorción. Esta adsorción es preferible por una interacción electrónica entre los pares no compartidos de electrones de heteroátomos o los enlaces de orbitales pi de la molécula, con los orbitales d sobre la superficie del aluminio. Los surfactantes Gemini derivados del aceite de aguacate contienen principalmente las cadenas alquílicas de ácidos oleico (58 %), linoleico (12%) y esteárico (12%). La adsorción de los surfactantes Gemini oleico y linoleico ocurre a través de uniones horizontales por que las moléculas se unen a la superficie debido a las cadenas insaturadas. Por otro lado los surfactantes Gemini esteáricos ocupan otro sitio de adsorción por el grupo hidrofílico y la adsorción vertical toma lugar porque hay interacción entre las cadenas hidrofóbicas y las cadenas saturadas. La adsorción de columna del surfactante continua con el grupo hidrofílico desorbitado en la solución a altas concentraciones y la cola de hidrocarbano mezclándose con las moléculas adsorbidas por la interacción hidrofóbica y las fuerzas de Van der Waals, hasta la formación de una barrera muy rígida de moléculas de surfactante sobre la superficie del metal.

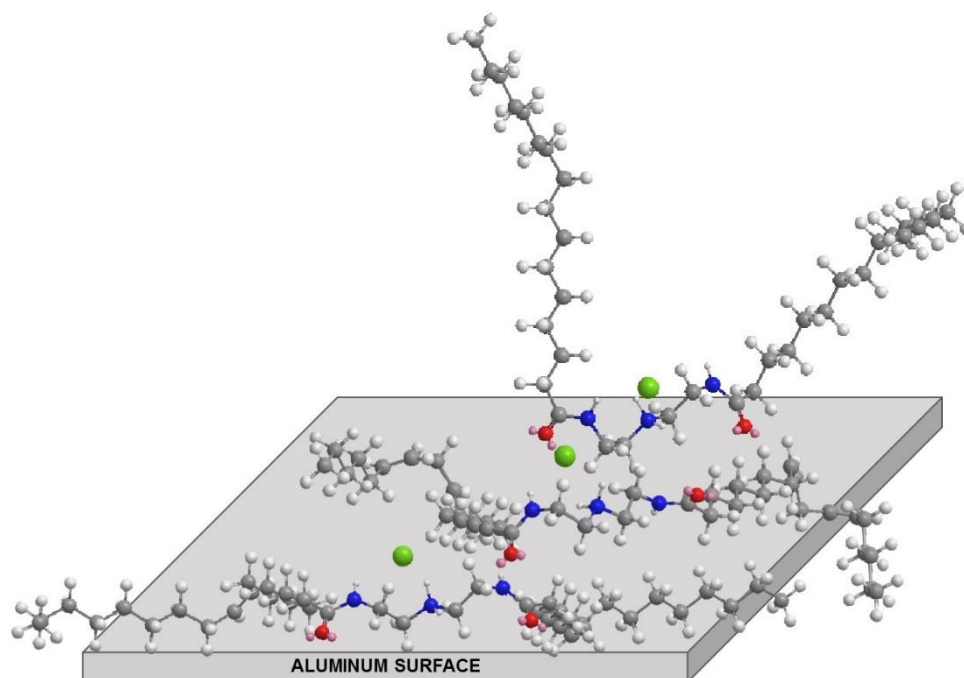


Figura 4.23 Adsorción de la sal de surfactante Gemini sobre la superficie del material por la sinergia de sus moléculas oleicas, linoleicas y esteáricas.

4.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados presentados en esta tesis han arrojado resultados interesantes acerca del comportamiento de la sal de surfactante Gemini extraído del aceite de aguacate, sobre todo en el EIS y CP.

La mayor parte de las pruebas electroquímicas demostraron que la sal de surfactante Gemini es un inhibidor de corrosión anódico, la cual impide la oxidación del aluminio al formar una rígida barrera, sin embargo, la eficiencia mostrada a partir de la extrapolación de Tafel sólo muestra alta eficiencia en las concentraciones de 0.05 M y 0.005 M de NaCl. La lógica siempre nos ha indicado que a mayor concentración de la solución corrosiva, va a corroer el metal más rápido y por ende va a requerir una mayor concentración de inhibidor de corrosión, pero no siempre se cumple. Aunque la mayoría de investigaciones muestran que la solución corrosiva independientemente de su concentración o porcentaje en peso empleado para medir los parámetros electroquímicos (generalmente es del 3.5% en peso o concentración de 1 M), se concluye que a altas concentraciones del medio corrosivo genera suficiente corrosión y cambios en la corriente de

corrosión, pero hay ocasiones que aun con una concentración alta del medio corrosivo no se presenta cambio alguno en la corriente de corrosión o apenas puede percibirse una cierta corrosión, pero a bajas concentraciones pueden desencadenar algún tipo de corrosión que no puede verse a simple vista, cambios significativos en la corriente de corrosión o pasivación o incluso que en el análisis de SEM se vean micro grietas o picaduras de algunos micrómetros de diámetro. La solución de cloruro de sodio empleado para las pruebas electroquímicas es de una solución del 2.5% en peso para una concentración de 0.5 M de NaCl, disminuyendo en un orden de 10^1 la concentración molar del NaCl. Puede haber otros factores que afectan la interacción en el inhibidor, como el pH, aunque en este caso se mantuvo en un valor de 5.

En el caso de las pruebas de EIS y CP han corroborado el punto anterior. En el caso de la prueba de EIS las pendientes de la impedancia contra el ángulo de fase si se acerca a cero, tiende a ser resistivo, mientras que entre más cerca de los 90° tiende a ser más capacitivo.

4.6 CONCLUSIONES.

El cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio derivado del aceite de aguacate fue estudiado como un inhibidor de corrosión alternativo usando tres diferentes concentraciones de NaCl (0.005, 0.05 y 0.5 M). El inhibidor fue agregado a cada concentración de NaCl a 100, 200, 300, 400 y 500 ppm.

El resultado obtenido a través de pruebas electroquímicas hechas se demuestra que el cloruro de bis (2-alkilamidoetil) amonio derivado del aceite de aguacate demuestra la resistencia a la corrosión del AA-2024-T3. El análisis del EIS reveló la presencia de una capa formada por el inhibidor con la formación de dos constantes de tiempo después de que el inhibidor es agregado dentro del ambiente corrosivo. Los circuitos equivalentes usados para ajustar el espectro del EIS estableció la presencia de dos barreras eléctricas donde la primera es la resistencia y la capacitancia formada por el inhibidor, la segunda es formada por la capa de productos de corrosión seguido de la doble capa electroquímica. Con el

incremento de la concentración de NaCl a 0.5 M en la solución, la resistencia a la polarización es afectada decreciendo sus valores con cada adición del inhibidor. Aun así, el inhibidor funciona muy bien a 0.05 M y 0.005 M incrementando el valor de R_p es incrementado hasta en el orden uno de magnitud.

Las curvas potenciodinámicas hechas demostraron la formación de una corriente límite para todas las concentraciones de NaCl podrían atribuirse a la formación de una capa pasiva inestable con un decremento en la corriente de corrosión cuando la concentración de NaCl decrece en el orden de $0.5 < 0.05 < 0.005$. El potencial de corrosión por picadura (E_p) fue más activo cuando la concentración de NaCl se incrementó en ausencia y presencia del inhibidor. Un comportamiento inverso fue observado para la corriente de pasivación, la cual tenía una tendencia a ser mucho más baja en función a la concentración de NaCl. De acuerdo con la R_p calculada desde el espectro de EIS, la corriente de corrosión se incrementó en ausencia y presencia del inhibidor a 0.5 de concentración de NaCl. El análisis de ruido electroquímico sugirió un mecanismo de corrosión localizada en ausencia de inhibidor. Independientemente de la tendencia del mecanismo de corrosión a ser corrosión generalizada con el inhibidor en la solución. El decremento en la desviación estándar de la corriente sugiere que cuando el inhibidor es agregado en la solución la fluctuación catódica o anódica tiende a decrecer, lo cual podría sugerir que el inhibidor sea mixto. Las imágenes del SEM mostraron ataque localizado que el AA-2024-T3 tuvo cuando el inhibidor fue disolviéndose en la solución, las picaduras y las micro grietas fueron evidentes con un ataque generalizado a la superficie del metal. A pesar de esto, la adición del inhibidor demuestra la protección de la superficie sobre el metal disminuyendo las grietas microscópicas y las picaduras debido a la adsorción del inhibidor con la superficie del metal a través de la interacción de donantes como el oxígeno la cual deja una carga negativa haciendo posible la interacción con los iones de Al⁻ o Cu⁻ por medio de enlaces de coordinación con sus orbitales p y d.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Álvarez, A., Réquíz, R. y Lira-Olivares, J. (1990) La Corrosión Atmosférica y su Relación con el Mantenimiento Anticorrosivo en Aleaciones de Aluminio Aeronáutico 2024-T3 y 7075-T6 *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 10(1 y 2).

Askeland, D.R., Fulay, P.P. y Wright, W.J. (2017) *Ciencia e Ingeniería de Materiales* Editorial CENGAGE Learning Latinoamérica.

ASTM (1999) *Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5% Sodium Chloride Solution* ASTM International.

ASTM (1990) *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information for Electrochemicals Measurements* ASTM International.

Atkins, P.W. y De Paula, J. (2012) *Química Física* Editorial Panamericana.

Badía Pérez, J.M. (1981) *Transformaciones Estructurales de las Aleaciones de Aluminio de alta resistencia* [Tesis de Licenciatura, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos de la Universidad Politécnica de Madrid].

Ball, D.W. (2009) *Fisico-Química* Editorial CENGAGE Learning Latinoamérica.

Bard, A.J. y Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* John Wiley and Sons.

Barabash, R.I., Ice, G.E. y Turchi, P.E.A. *Diffusion Scattering and the Fundamental Properties of Materials* Momentum Press.

Barsoukov, E. y Macdonald, J.R. (2005) *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications* Wiley Interscience.

Beer, F.P., Johnston, E.R. Jr., Dewolf, J.T. y Mazurek, D.F. (2010) *Mecánica de Materiales* Editorial Mc Graw Hill – Interamericana.

Bockris, J.M. y Reddy, A. (2004) *Modern Electrochemistry Second Edition Volume 2B: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science* Kluwer Academic Publishers.

Bozzano, P.B. e Ipohoroski, M. (2013) Microscopia Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales *Revista Ciencia e Investigación* 63(3), 44-53. <http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>

Brug, G.J., Eeden, A.L.G. Van Den, Sluyters-Rehbach, M. y Sluyters, J. (1984) The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176(1,2), 275-295.

Burstein, G.T. (2005) A Hundred Years of Tafel's Equation: 1905-2005 *Corrosion Science* 47(12) 2858-2870. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.07.002>

Callister, W.D. (1996) *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* Editorial Reverté S.A.

Chang, R. (2017) *Química* Editorial Mc Graw Hill-Interamericana.

Chaudhari, A.B. (2013) Synthesis, characterization and application of Azadirachta indica juss (neem oil) fatty amides (AIJFA) based polyurethanes coatings: A renewable novel approach *Progress in Organic Coatings* 76(12), 1779-1785.

Contreras, A., Salazar, M., Carmona, A. y Galván-Martínez, R. (2017) Electrochemical Noise for detection of stress corrosion cracking of low carbon Steel exposed to synthetic soil solution *Materials Research* 20(5), 1201-1210. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0183>

Corona Almazán, L.E. (2017) *Evaluación de la Inhibición de Corrosión en aceros industriales con moléculas orgánicas de nopal* [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México].

Cruz Zabalegui, A. (2019) *Síntesis y Caracterización de Gemini-Surfactante derivado del aceite de aguacate como inhibidor de corrosión en medio dulce, (CO₂): Caso de estudio: acero API 5L-XL52 en condiciones de flujo* [Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana].

Davira, C.G y Galio, A.F. (2014) *Developments in corrosion Protection* INTECH OPEN.

Engel, T. y Reid, P. (2006) *Química Física* Editorial Pearson Educación.

Fitzgerald, R.W. (1996) *Mecánica de Materiales* Alfaomega Editorial México.

Flick, E.W., (1993) *Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide* Elsevier Press.

Fontana, M.G. (1987) *Corrosion Engineering* Mc Graw Hill International.

Franco Tronco, M.I. (2017) *Estudio Electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de Morinda citrifolia en la inhibición de la corrosión de acero estructural* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México].

Gadea Nicolás, M. (2016) *Estudio del efecto inhibidor frente a la corrosión de líquidos iónicos en acero F111 en disolución acuosa ácida* [Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Cartagena].

Gao, Z., Tai, S., Zhang, Q., Zhao, Y., Lü, B., Ge, Y., Huang, L. y Tang, X. (2008) Synthesis and surface activity of biquaternary ammonium salt Gemini Surfactants with Ester bond *Wuhan University Journal of Natural Sciences* 13(2) 227-231. <https://doi.org/10.1007/s11859-008-0219-9>

García Inzunza, R. (2014) *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales* [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Baja California].

Genescá Llongueras, J. (2002) *Técnicas Para el Control y el Estudio de la Corrosión* Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Gere, J.M. y Goodno, B.J. (2016) *Mecánica de Materiales*, Editorial CENGAGE Learning Latinoamérica.

Giudice, C.A. (2009) *Corrosión Metálica: Fallas y medidas preventivas*, Universidad Tecnológica Nacional de Argentina.

Gómez Sánchez, J.C. (2011) *Restauración de las alas de una aeronave: Prevención y Control de la Corrosión en Afianzadores* [Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional].

González Fernández, J.A. (1989) *Control de Corrosión, Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas* Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

González Rodríguez, J.G., López Sesenes, R., Cruz Zabalegui, A., Vázquez Vélez, E., Galicia Aguilar, G., Casales Díaz, M. y Martínez Gómez, L. (2019) Use of a non-ionic Gemini Surfactant Synthesized from the wasted avocado oil as CO₂-corrosion inhibitor for X-52 steel *Industrial Crops and Products Science Direct* 133(1) 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.011>

Hart, L. (2018) *Electrochemistry and Electrochemical Engineering* Library Press.

Ilevbare, G.O., Scully, J.R., Yuan, J. y Kelly, R.G. (2000) Corrosion on Aluminum Alloy AA2024-T3: Effect of Soluble Chromate Additions vs Chromate Conversion Coating *Corrosion The Journal of Science and Engineering* 56(3) 227-242. <https://doi.org/10.5006/1.3287648>

Jimenez, M.E., Aguilar, M.R., Zambrano, M.L. y Kolar, E. (2001) Propiedades físicas y químicas del aceite de aguacate obtenido de puré deshidratado por microondas” *Revista de la Sociedad Química de México*, 2001 vol. 45 http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932001000200009

Jones, D.A. (1996) *Principles and Prevention of Corrosion* Editorial Prentice – Hall Inc.

Kartsonakis, I.A., Koumoulos, E.P., Charitidis, C.A. (2017) Advancement in corrosion resistance of AA2024-T3 through sol-gel coating including nanocontainers *Manufacturing Review* 4(2).

Kasshana, S. y Rostron, P. (2017) Novel Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Corrosion Inhibitors *Journal of Materials and Environmental Sciences* 8(12) 4292-4300.

Laidler, K., (2004) *Fisicoquímica* Editorial Patria Cultural.

Lasia, A. (2018) *Advanced Electrochemistry: Interfaces, thermodynamics and Electrochemical Techniques* Université de Sherbrooke.

Levine, I.N. (2004) *Fisicoquímica* Editorial Mc Graw Hill España.

López Hernández, M.A. (2014) *Síntesis y caracterización de Amino-Imidazolina para protección de tubería de PEMEX* [Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional].

Loto, R.T., Adeleke, A. (2016) Corrosion of Aluminium Alloy Metal Matrix Composites in neutral Chloride Solutions, *Journal of Failure Analysis and Prevention* 16(5), 874-885.

Macarrulla, J.M. y Marino, A. (1988) *Bioquímica cuantitativa Volumen I: Cuestiones sobre biomoléculas* Editorial Reverté S.A.

Maffía, G.E. (2013) *Aluminio y Sus Aleaciones* Universidad Tecnológica Nacional de Argentina.

Malo Tamayo, J.M. y Meas, Y. (2002) *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión* Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en colaboración con el Instituto de Investigaciones Eléctricas.

Meas, Y. (2002) *Teoría Electroquímica de la corrosión* Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en colaboración con el Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica.

Mendoza Flores, J., Durán Romero, R. y Genescá Llongueras, J. (2002) *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo.

Menger, J.M. (1991) Gemini Surfactants: Synthesis and Properties *Journal of American Chemical Society* 113(1) 1451-1452.

Montes, J.M., Cuevas, F.G. y Cintas, J. (2014) *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* Editorial Paraninfo.

Muster, T.H., Hughes, A.E. (2006) Applications and Limitations of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy for the Surface Analysis of Aluminum Alloys *Journal of Electrochemistry* 153(11), 474-485.

NACE (2004) *Curso básico de corrosión: Manual del Estudiante* NACE Internacional.

Newman, R.C. (1995) Local Chemistry considerations in the tunnelling corrosion of aluminium *Corrosion Science* 37(3), 527-533.

Ojeda Armaignac, E. y Hing Corton, R. (2006) Comparación de inhibidores comerciales y obtenidos de desecho y naturales nacionales *Revista Tecnología Química* 26(1) 5-14.

Olivares Xomeotl, C.O. (2005) *Desarrollo de Inhibidores de corrosión derivados de α -aminoácidos y β -aminoalcoholes usando simulación molecular y técnicas electroquímicas* [Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional].

Orazem, M. y Tribollet, B. (2008) *Electrochemical Impedance Spectroscopy* John Wiley and Sons.

Örnek, D., Jayamaran, A., Syrett, B.C., Hsu, C.H., Mansfeld, F.B. y Wood, T.K. (2002) Pitting corrosion inhibition of aluminum 2024 by *Bacillus* biofilms secreting polyaspartate of γ -polyglutamate *Applied Microbiology and Biotechnology* 58, 651-657. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-0942-7>

Ortega Máiquez, J.A., (1990) *Corrosión Industrial* Editorial Marcombo.

Ortiz, A.L., Shaw, L. (2004) X-Ray Diffraction Analysis of a Severally Plastically Deformed Aluminium Alloy *Acta Materialia* 52(8), 2185-2197.

Otero Huerta, E. (2012) *Corrosión y Degradación de Materiales* Editorial Síntesis.

Perez, N. (2004) *Electrochemistry and corrosion science* Kluwer Academic Publishers

Pizarro Cabrera, R. (2006) Protección contra la corrosión mediante el empleo de inhibidores *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* 9(1) 25-32.

Quraishi, M.A., Chauhan, D.S., Viswanathan, S.S, (2020) *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors* Elsevier.

Raichev, R., Veleva, L. y Valdez, B. (2009) *Corrosión de metales y degradación de materiales* Universidad Autónoma de Baja California en colaboración con el Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional.

Ramírez, J.L., Nuñez, S., Gaytán, D. y Galicia, G. (2019) Evaluación de inhibidores de corrosión atmosférica con una prueba rápida en condiciones agresivas de gabinete” *Revista Internacional de Educación en Ingeniería* 11(1), 9-18.

Räulchle, R. y Díaz, M.I. (1989) Inhibición de la corrosión Parte A: Aspectos teóricos de la corrosión *Revista de Química* 3(2), 221-232.

Resnick, R., Halliday, D. y Krane, K.S., (2013) *Física Vol. 2* Editorial Patria Cultural.

Roberge, P.R. (2008) *Corrosion Engineering: Principles and Practice* Editorial Mc Graw Hill.

Rodríguez Gómez, F.J. (2002) *Resistencia a la Polarización*, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Rosen, M.J. y Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena* John Wiley and Sons.

Sánchez Tovar, R., Fernández Domene, R.M., Lucas Granados, B. y García Antón, J. (2018) *Corrosión* Editorial Universitat Politècnica de Valencia.

Sastri, V.S. (2011) *Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice* John Wiley and Sons.

Scully, J.R., Kelly, R.G., Shoesmith, D.W. y Buchheit, R.G. (2003) *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering* Marcel Dekker Press Inc.

Sekhon, B.S. (2004) Gemini Dimeric Surfactants *Resonance* 1(1), 42-49.

Serna Mosquera, M.C. (2007) *Estudio de corrosión en pieles y estructuras aeronáuticas* [Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Universidad Autónoma de Occidente].

Serway, R.A., Jewett, J.W. (2018) *Física para ciencias e Ingeniería Vol. 2* CENGAGE LEARNING Editores.

Shackelford, J.F. (2005) *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros* Editorial Pearson.

Shehata, O.S., Korshed, L.A. y Attia, A. (2017) *Green Corrosion Inhibitors, Past, Present and Future* INTECH PUBLICATIONS.

Smith, W.F. y Hashemi, J. (2014) *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* Editorial MC Graw Hill – Interamericana.

Sotelo Mazón, O., Valdez, J., Porcayo Calderón, M., Casales Díaz, J., Henao, G., Salinas Solano, J., Valenzuela Lagarda, L. y Martínez Gómez, L. (2019) Corrosion protection of 1018 carbon Steel using an avocado oil-based inhibitor *Green*

Chemistry Letters and reviews 12(3), 255-270.

<https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1629698>

Stansbury, E.E. y Buchanan, R.A. (2000) *Fundamentals of Electrochemical Corrosion* ASM International.

Stranderberg, H. y Johansson, L.G. (1998) Some Aspects of the Atmospheric Corrosion of Copper in Presence of Sodium Chloride *Journal of Electrochemistry* 145(4), 1093-1100.

Taylor, S.R., Gileadi, E. (1995) Physical Interpretation of the Warburg Impedance, *Corrosion Science* 51(9), 664-671.

Tejeda Benítez, L.P., Meza Castellar, P.J., Altamiranda Percy, E.D. y Berrocal Bravo, M.J. (2014) Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión *Informador Técnico Colombia* 78(2), 155-164.

Tristancho, J.L., Holguín, M. y Ramírez, L.C. (2015) Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos de NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica *Revista Prospect* 13(1) 32-38.

Turgoose, S. y Cottis, R. (1999) *Electrochemical Impedance and Noise* NACE International.

Uhlig, R.R. y Revie, R.W. (2008) *Corrosion and Corrosion control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering* Wiley and Sons.

Uruchurtu – Chavarín J. y Malo Tamayo, J.M. (1997) *Técnicas de monitoreo y control de la corrosión* IMICORR.

Valdez Salas B. y Schorr Wiener, M. (2013) *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial* Editorial Omnia Science.

Valladares Cisneros, M.G., Melgoza Alemán, R.M. y Cuevas Arteaga, C. (2015) Inhibidores Naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos *Revista*

Inventio *UAEM* 11(25). Recuperado de:
<http://inventio.uaem.mx/index.php/inventio/article/view/94/196>

Varma, P.C.R., Duffy, B., Cassidy, J. (2009) Influence of magnesium nitrate on the corrosion performance of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology* 204(3), 277-284.

Wang, Q. y Shi, P. (11-13 Diciembre 2009) *Failure Analysis for Material son Failure Analysis Cases” 2009* [Discurso principal] Conferencia del IEEE, Wuhan, China.

Yasakau, K.A., Zheludkhevich, M.L., Sviatlana, V.L. y Ferreira, M.G.S. (2006) Mechanism of Corrosion Inhibition of AA-2024 by Rare-Earth Compounds”. *Journal of Physical Chemistry* 110(11), 5515-5528. <https://doi.org/10.1021/jp0560664>

Yang, L. (2008) *Techniques for corrosion monitoring*. CRC Press.

Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A., Hadji, S., (2008) Effects of pH and Chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminium alloy. *Corrosion science* 50(7), 1841-1847.

Zana R. y Xia, J. (2004) *Gemini surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution Phase Behavior, and Applications* Marcel Dekker Press Inc.

Zbigniew, D.J., (2002) *Naturaleza y propiedades de los materiales* Editorial Iberoamericana.

Zoski, C.G., (2007) *Handbook of Electrochemistry* Elsevier Press.