

Universidad de Costa Rica

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ESPECIES MOLECULARES COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN APLICADO PARA SU POSIBLE USO EN UNA TORRE DE ENFRIAMIENTO

Informe de proyecto final de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como
requisito para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Por

Valeria Sánchez Varela

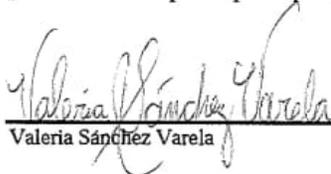
Carné: B66651

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO

San José, Costa Rica 2023

Evaluación del desempeño de especies moleculares como inhibidores de la corrosión aplicado para su posible uso en una torre de enfriamiento

Informe de proyecto final de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

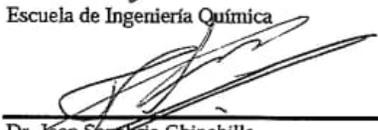

Valeria Sánchez Varela

Sustentante

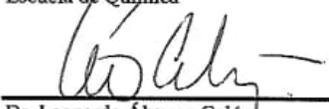
Comité Asesor

Lic. Allan Mora Vindas
Escuela de Ingeniería Química

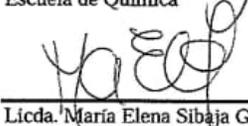
Presidente


Dr. Jean Sanabria Chinchilla
Centro de Electroquímica y Energía Química
Escuela de Química

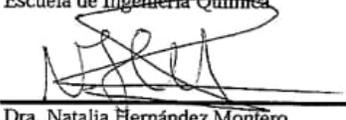
Director


Dr. Leonardo Álvarez Galán
Escuela de Química

Miembro
Lector


Licda. María Elena Sibaja García
Escuela de Ingeniería Química

Miembro
Lectora


Dra. Natalia Hernández Montero
Escuela de Ingeniería Química

Miembro
invitada

Dedicatoria

- A Dios, por permitirme llegar hasta acá, y que me permitió disfrutar de todo mi proceso estudiantil.
- A mi familia; mami, mamayea, papi, Dianita, Gala y Juan, por ser mis incondicionales en todo este proceso tan largo. Somos un gran equipo y siempre estaré agradecida por estar conmigo siempre en mis desvelos, estrés, alegrías y risas.
- A mami y mamayea, por siempre estar y siempre acompañarme en las buenas y no tan buenas.
- A mi papito, por enseñarme a ser ingeniera desde que estaba pequeñita, siempre amaré darte abrazos con el uniforme del taller.
- Al Centro de Electroquímica y Energía Química, especialmente al profe Jean, por darme una oportunidad en su grupo de investigación, escucharme, hacerme reír incluso en los momentos más estresantes.

RESUMEN

El acero bajo al carbono es de los aceros más utilizados a nivel industrial; por ello, es importante combatir una de las principales problemáticas que lo ataca mundialmente: la corrosión. Los inhibidores de corrosión son de las alternativas más llamativas debido a sus bajos costos en comparación a otro tipo de protección, principalmente para sistemas de enfriamiento industrial como lo son las torres de enfriamiento. Bajo este contexto, se propone el uso de tres compuestos orgánicos como candidatos a ser utilizados como inhibidores de corrosión los cuales fueron evaluados, en medio ácido, a través de ensayos gravimétricos, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de Tafel. A través de estas técnicas, fue posible descartar a una de las moléculas, debido a sus resultados negativos en los tres ensayos. Los dos compuestos orgánicos que sí resultaron con características de inhibición fueron evaluados después vía AFM, EDX y SEM, con lo que se comprobó la formación de una capa protectora sobre la superficie del acero.

Para evaluar la efectividad del inhibidor en condiciones de operación de una torre de enfriamiento, se procedió a realizar un diseño factorial completo 2^3 para determinar cuál era la interacción de los factores temperatura, tipo de inhibidor y concentración, resultando como más importante el factor temperatura. Seguidamente se realizaron estudios a distintos pH (0 a 7), esto con la finalidad de estudiar hasta qué pH el inhibidor trabaja de manera más eficiente, siendo los pH ácidos los de mejores resultados. Finalmente se realizaron cálculos de química cuántica y simulaciones de Monte Carlo para estudiar las características intrínsecas de los compuestos que los hacen inhibidores de corrosión, así como el mejor ordenamiento sobre la superficie del acero. Se concluye así, que el inhibidor CHLKN-N(Me)₂ con una concentración de 3.29×10^{-2} mmol/L es el mejor inhibidor de los tres compuestos analizados, siendo pH de 0 a 3 los de mejor aplicación.

Tabla de contenido

Dedicatoria.....	4
RESUMEN	5
Capítulo 1: Introducción.....	11
Justificación	11
Objetivo General.....	12
Objetivos Específicos	12
Capítulo 2: Marco Teórico	13
Corrosión	13
Corrosión de Aceros al carbono.....	16
Procesos de acidificación.....	19
Corrosión en Costa Rica	19
Inhibidores de corrosión	20
Inhibidores inorgánicos	20
Inhibidores orgánicos.....	21
Inhibidores mixtos o híbridos	23
Interfase metal/disolución.....	23
Técnicas empleadas para la caracterización de inhibidores de corrosión	23
Método gravimétrico y fisicoquímico.....	23
Isotermas de adsorción	24
Métodos electroquímicos.....	27
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	28
Curvas de Tafel.....	28
Métodos de caracterización físico-morfológicas	28
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	28
Microscopía de Barrido de Electrones (SEM)	29
Rayos X por Energía dispersiva (EDX).....	29
Modelos matemáticos y computacionales	29
Teoría de la Densidad Funcional (DFT) y Simulaciones de MonteCarlo	29
Torres de enfriamiento: Principios de funcionamiento y problemas de corrosión.....	30
Capítulo 3: Metodología.....	31
Moléculas candidatas a ser empleadas como inhibidores orgánicos de corrosión.....	31
Prueba de solubilidad.....	32
Determinación de la composición de los aceros empleados durante los ensayos	32
Análisis Gravimétrico.....	32
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	36
Polarización Potenciodinámica.....	37

Microscopía de Fuerza Atómica	38
Microscopía de Barrido Electrónico y Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva.....	38
Estudios computacionales mediante simulaciones MonteCarlo y DFT	39
Cálculos de química cuántica	39
Simulaciones de dinámica molecular.....	40
Simulación de las condiciones de operación de la torre de enfriamiento.	40
Capítulo 4: Resultados y Discusión	41
Determinación de la composición de los aceros empleados durante los ensayos	41
Pruebas de solubilidad	43
Ensayo Gravimétrico de pérdida de masa: Efecto de la concentración y grupos sustituyentes	43
Espectros de Impedancia Electroquímica	47
Polarización Potenciodinámica	53
Isotermas de adsorción	55
Estudio del efecto de la temperatura	59
Parámetros cinéticos	61
Caracterización físico-morfológica del acero A36	67
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	67
Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	68
Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDX).....	69
Estudio de inhibición de la corrosión de las moléculas seleccionadas en las condiciones de operación de una torre de enfriamiento proveniente de las afueras del Valle Central.	70
Estudio de interacción entre los factores: Tipo de inhibidor, concentración de inhibidor y temperatura de ensayo.....	70
Caracterización electroquímica.....	75
Efecto del inhibidor con el paso del tiempo.....	79
Efecto del pH	80
Caracterización Físico-morfológica de la superficie de la placa de acero de torre.	84
Cálculos de química computacional y simulaciones Monte Carlo	88
Simulaciones de Monte Carlo.....	90
Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones	92
Conclusiones.....	92
Recomendaciones	94
Referencias.....	95
Capítulo 6: Participaciones Nacionales e internacionales	102
Anexos	103

Índice de Figuras

Figura 1. Vista del puente Morandi colapsado en el año 2018 debido a problemas de corrosión en Genua Italia. Tomado de Global Resilience Institute at Northeastern University [4].	13
Figura 2. Representación de las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión para un metal en medio ácido.	14
Figura 3. Diferencia entre corrosión uniforme (izquierda) y corrosión localizada (derecha). Tomado de AMPP [15] y Tait [16].	15
Figura 4. Principales clasificaciones de corrosión según su apariencia y forma. Tomado y adaptado de Landolfo et al. [11].	16
Figura 5. Corrosión Atmosférica para acero de baja aleación según Modelado de la ISO 9223:2012 ($\mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}$). Tomado de Rodríguez-Yañez et al. [25].	19
Figura 6. Clasificación de inhibidores de corrosión como método preventivo de la corrosión. Tomado de Ma et al. [29].	21
Figura 7. Proceso de adsorción física y química entre la superficie de acero e inhibidores de corrosión con heteroátomos N: nitrógeno, O: oxígeno, S: azufre. Tomado y adaptado de Ma et al. [29].	22
Figura 8. Formación de la monocapa protectora sobre la superficie del acero. Tomado y adaptado de Ma et al. [29].	23
Figura 9. A) Principio de funcionamiento del AFM [55] B) Microscopio de Fuerza Atómica, LANAMME UCR.	29
Figura 10. Familia de compuestos derivados de chalconas a ser estudiados como inhibidores de la corrosión.	31
Figura 11. Representación gráfica del ensayo gravimétrico.	33
Figura 12. Sujetadores donde se colocan los cuerpos de acero.	34
Figura 13. Sistema montado para el experimento de ensayo gravimétrico variando temperaturas.	35
Figura 14. Configuración de la celda con la que se realizó el experimento de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	36
Figura 15. Cuerpos de acero colocados previo al análisis SEM y EDX.	39
Figura 16. Estructura y código de las moléculas empleadas en el ensayo gravimétrico de pérdida de masa.	43
Figura 17. Eficiencia anticorrosiva vs concentración para los tres distintos compuestos estudiados para A36 en HCl 1 mol/L: A) CHLKN-N(Me) ₂ B) CHLKN-OH C) CHLKN-Cl.	45
Figura 18. Detalle de la superficie del metal mediante microscopio óptico entre el A) blanco y B) la disolución de molécula CHLKN-C a 1.74×10^{-2} mmol/L para acero A36 en HCl 1 mol/L.	46
Figura 19. A) Gráficos de Nyquist B) Gráfico Bode modular C) Gráfico Bode de ángulo de fase para la molécula CHLKN-N(Me) ₂ a distintas concentraciones para acero A36 en HCl 1 mol/L.	47
Figura 20. A) Gráficos de Nyquist B) Gráfico Bode modular C) Gráfico Bode angular de fase CHLKN-OH para acero A36 en HCl 1 mol/L.	48
Figura 21. Gráficos de Nyquist para el compuesto CHLKN-Cl para acero A36 en HCl 1 mol/L.	49
Figura 22. Gráficos de Bode para el compuesto CHLKN-Cl para acero A36 en HCl 1 mol/L.	49
Figura 23. Circuito equivalente utilizado para ajuste de datos en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para CHLKN-N(Me) ₂ y CHLKN-OH. R_s es la resistencia de la disolución, R_{tc} corresponde a la resistencia de transferencia de carga CPE es el elemento de constante de fase.	50
Figura 24. Curvas de Tafel para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de distintas concentraciones de: A) CHLKN-N(Me) ₂ B) CHLKN-OH C) CHLKN-Cl.	53
Figura 25. Isoterma de adsorción de Langmuir para acero de bajo carbono A36 a temperatura ambiente.	55
Figura 26. Isoterma de adsorción de Flory-Huggins para acero de bajo carbono A36 a temperatura ambiente.	59
Figura 27. Tasa de corrosión y eficiencias a distintas temperaturas de los compuestos inhibidores de la corrosión.	60

Figura 28. Comportamiento del fenómeno de adsorción vs la temperatura según sea adsorción física o química [85].	61
Figura 29. A) Gráfica de Arrhenius B) Gráfica del estado de transición para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de CHLKN-N(Me) ₂ y CHLKN-OH.	63
Figura 30. Esquema de posible representación de las energías de activación para la formación de complejos para CHLKN-N(Me) ₂ y CHLKN-OH. Roja: energía de activación utilizada por el compuesto CHLKN-OH para formar el complejo con el metal. Negra: energía de activación utilizada por el compuesto CHLKN-N(Me) ₂ para formar el complejo con el metal.	65
Figura 31. Apariencia del acero A36 utilizando AFM: A) Recién pulido B) inmerso por 24 h en HCl 1 mol/L	67
Figura 32. Imágenes SEM del acero al carbono A) Recién pulido B) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L C) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L + 3.29 x10 ⁻² mmol/L CHLKN-N(Me) ₂ D) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45 x10 ⁻³ mmol/L CHLKN-OH	69
Figura 33. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L por 24 h.	69
Figura 34. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 3.29 x10 ⁻² mol/L de CHLKN-N(Me) ₂ .	70
Figura 35. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 7.45 x10 ⁻³ mmol/L de CHLKN-OH.	70
Figura 36. Gráficos de A) normalidad, B) varianza constante e C) independencia para el ensayo gravimétrico con acero AISI 1020.	72
Figura 37. Diagrama de Pareto de efecto estandarizado para la variable respuesta.	73
Figura 38. Gráfica de interacción para la variable respuesta (eficiencia).	74
Figura 39. A) Diagrama de Nyquist y B) Bode modular y C) Bode angular para las dos moléculas inhibitoras de la corrosión en HCl 1 mol/L.	75
Figura 40. Circuito equivalente utilizado para ajuste de datos en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para CHLKN-N(Me) ₂ . R _s es la resistencia de la disolución, R _{tc} corresponde a la resistencia de transferencia de carga, CPE es el elemento de constante de fase y R _{tm} es la resistencia de transferencia de masa.	76
Figura 41. Diagrama de A) Nyquist y B) Bode (modular izquierda, angular derecha) para los dos compuestos inhibitoras de la corrosión en agua de alimentación de la torre de enfriamiento.	78
Figura 42. Comparativa de comportamiento de los inhibidores recién colocado y tras 16 horas de inmersión en agua de torre de enfriamiento en pH 7: A) CHLKN-N(Me) ₂ B) CHLKN-OH	79
Figura 43. Gráfica de Tafel a distintos pH para CHLKN-N(Me) ₂ .	81
Figura 44. Distribución de microespecies para CHLKN-N(Me) ₂ según su variación de pH. Datos tomados de Chemicalize (Chemaxon).	81
Figura 45. Gráfica de Tafel a distintos pH para CHLKN-OH.	82
Figura 46. Distribución de microespecies para CHLKN-OH según su variación de pH. Datos tomados de Chemicalize (Chemaxon).	83
Figura 47. Densidad de corriente de corrosión obtenida a cuatro pH distintos para los dos compuestos estudiados.	84
Figura 48. Apariencia del acero AISI 1020 utilizando AFM: A) Recién pulido B) inmerso por 24 h en HCl 1 mol/L C) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 3.39x10 ⁻² mmol/L CHLKN-N(Me) ₂ D) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45x10 ⁻³ mmol/L CHLKN-OH.	85
Figura 49. Imágenes SEM del acero AISI 1020 A) Recién pulido B) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 M C) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 M + 3.39x10 ⁻² mmol/L CHLKN-N(Me) ₂ D) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45x10 ⁻³ mmol /L CHLKN-OH.	86
Figura 50. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L por 24 h.	87
Figura 51. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 3.39x10 ⁻² mmol/L de CHLKN-N(Me) ₂ .	87
Figura 52. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 7.45x10 ⁻³ mmol/L de CHLKN-OH.	88

Figura 53. Estudio cuántico para el compuesto CHLK-N(Me) ₂ A) Geometría de molécula optimizada B) Mapa de potencial electrónico C) Orbital HOMO D) Orbitales LUMO.	89
Figura 54. Estudio cuántico para el compuesto CHLKN-OH: A) Geometría de molécula optimizada B) Mapa de potencial electrónico C) Orbital HOMO D) Orbitales LUMO.	89
Figura 55. Adsorción de CHLKN-N(Me) ₂ sobre una superficie ferrosa en la simulación Monte Carlo Fe (110) / inhibidor / 500H ₂ O - 5Cl ⁻ - 5H ₃ O ⁺	91
Figura 56. Adsorción de CHLKN-OH sobre una superficie ferrosa en la simulación Monte Carlo Fe (110) / inhibidor / 500H ₂ O - 5Cl ⁻ - 5H ₃ O ⁺	92

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Clasificación de los aceros al carbono según la variación de porcentajes de carbono y dureza [18].	17
Cuadro II. Matriz del diseño 2 ³ factorial parcial completo.....	40
Cuadro III. Composición del acero A36 tras análisis de Espectrometría de Emisión Óptica.....	42
Cuadro IV. Composición del acero AISI 1020 tras análisis de Espectrometría de Emisión Óptica.....	42
Cuadro V. Valores de concentración de las moléculas orgánicas a ser utilizadas como inhibidores de la corrosión.	44
Cuadro VI. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en ausencia y presencia de las moléculas candidatas a ser utilizadas como inhibidoras de corrosión en HCl 1 mol/L.....	52
Cuadro VII. Parámetros de Polarización Potenciodinámica para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de las moléculas candidatas a ser utilizadas como inhibidores de corrosión.....	54
Cuadro VIII. Concentraciones y cobertura de superficie utilizadas en la isoterma de Langmuir para el compuesto CHLKN-N(Me) ₂ a 298 K.	56
Cuadro IX. Parámetros termodinámicos obtenidos de la isoterma de Langmuir para el compuesto CHLKN-N(Me) ₂ en HCl 1 mol/L para acero A36 a 298 K.....	57
Cuadro X. Parámetros termodinámicos obtenidos de la isoterma de Flory-Huggins para el compuesto CHLKN-OH en HCl 1 mol/L para acero A36 a 298 K.....	58
Cuadro XI. Tasa de corrosión de acero bajo carbono en ausencia y presencia de los inhibidores de corrosión en HCl 1 mol/L a distintas temperaturas.....	62
Cuadro XII. Valores de energía de activación, variación de entalpía y entropía de activación para el acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de inhibidor.....	64
Cuadro XIII. Rugosidades medias para el acero A36 en distintos escenarios.	68
Cuadro XIV. Resultados de la caracterización de la muestra de agua sin tratamientos proveniente de una torre de enfriamiento.....	71
Cuadro XV. Resultados del análisis de Varianza para los ensayos gravimétricos realizados al acero AISI 1020.	73
Cuadro XVI. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de EIS para acero AISI 1020 en HCl 1 mol/L.....	77
Cuadro XVII. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos EIS para acero AISI 1020 en agua de alimentación de torre de enfriamiento.	79
Cuadro XVIII. Parámetros obtenidos de las curvas Tafel, recién colocado y 16 horas después de su inmersión para CHLK-N(Me) ₂	80
Cuadro XIX. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel recién colocado y 16 horas después de inmersión para CHLKN-OH.....	80
Cuadro XX. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel para distintos pH para CHLK-N(Me) ₂	82
Cuadro XXI. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel a distintas pH para el compuesto CHLKN-OH ..	84
Cuadro XXII. Rugosidades medias para el acero AISI 1020 en distintos escenarios.	85
Cuadro XXIII. Parámetros cuánticos para los compuestos inhibidores de corrosión.....	90

Capítulo 1: Introducción

Justificación

La corrosión es uno de los problemas que más incide a nivel industrial, haciendo principal énfasis en los materiales metálicos. No solo afecta la vida útil de los materiales, sino que puede ocasionar fallas puntuales, generales o catastróficas, generando con ello no solo un riesgo de utilización, sino que también provocando elevados gastos económicos a las empresas. Estudios realizados en países no tropicales indican que las pérdidas económicas debido a la corrosión oscilan entre 2 % y 4.5 % del producto interno bruto, por lo que para países tropicales y con las condiciones geográficas y climatológicas de Costa Rica, se esperarían pérdidas aún mayores [1].

Es por ello, que desde hace ya décadas el sector químico e ingenieril se ha dado a la tarea de desarrollar soluciones para atacar este problema. Entre las soluciones que se han planteado, incluye el uso de materiales inoxidable, como es el caso de los aceros de la serie AISI 200 y AISI 300. Los aceros inoxidable tienen alta resistencia a la corrosión, debido a una película pasiva de óxidos de cromo, la cual funciona como barrera protectora. Sin embargo, esta capa protectora podría verse dañada en ambientes de corrosión agresiva. Eso, sumado a los altos costos de los aceros hacen que éstos no sean prácticos para todas las posibles aplicaciones. Es de ahí que nace la necesidad de buscar otras alternativas para minimizar el efecto de la corrosión.

Los inhibidores de corrosión son, por su parte, una alternativa más económica en comparación con los aceros inoxidable. Estos, según Monticelli [2] se definen como sustancias químicas que, en la adecuada concentración, disminuyen la velocidad de corrosión del sistema, sin cambiar significativamente la concentración de ningún agente corrosivo. Oyekunle *et al.* [3] enfatizan en el hecho que, si bien es cierto que los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados para minimizar la degradación de los metales debido a efectos de la corrosión, muchos de estos tienen efectos adversos para el medio ambiente, por lo que se ha visto la necesidad de optar por sustancias de naturaleza menos dañina para el medio ambiente.

Bajo este contexto, el presente proyecto pretende evaluar las características de ciertos compuestos orgánicos como posibles candidatos para ser utilizados como inhibidores de corrosión. Estos compuestos fueron preparados por el Dr. Leonardo Álvarez Galán, de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, quien utilizó técnicas de Química Verde en su síntesis.

Desde un punto de vista metodológico, se realizará una prueba preliminar en la que piezas metálicas serán expuestas a un ambiente corrosivo en ausencia y presencia del compuesto orgánico a la que se le desea evaluar sus características de inhibición de la corrosión mediante cálculo de la tasa de

corrosión. Los candidatos más prometedores serían entonces analizados por medio de varias técnicas electroquímicas con la finalidad de vislumbrar el comportamiento de los compuestos orgánicos en la interfase metal-disolución para su posible uso en una torre de enfriamiento. Se simulará, a nivel de laboratorio, las condiciones normales de operación de una torre de enfriamiento, las cuales serán aportadas por la empresa SEPROIN de Centroamérica S.R.L.

Objetivo General

- ❖ Evaluar el desempeño de especies moleculares como inhibidores de la corrosión sobre superficies metálicas mediante el uso de técnicas electroquímicas para su posible implementación en torres de enfriamiento.

Objetivos Específicos

- ❖ Categorizar las especies moleculares según su capacidad inhibidora de la corrosión para seleccionar los dos candidatos más prometedores.
- ❖ Realizar la caracterización electroquímica de las superficies del material en presencia y ausencia de las moléculas seleccionadas como inhibidores de la corrosión, para determinar el grado de inhibición de las moléculas al exponerse a las condiciones normales de operación de una torre de enfriamiento.
- ❖ Realizar la caracterización físico-morfológica de las superficies metálicas en presencia y ausencia del inhibidor de corrosión seleccionado para evaluar los cambios en la superficie del material al exponerse a las condiciones normales de operación de una torre de enfriamiento.
- ❖ Simular, a escala de laboratorio, condiciones de operación de una torre de enfriamiento para probar el desempeño como inhibidor de la corrosión de las moléculas seleccionadas.

Capítulo 2: Marco Teórico

Corrosión

El proceso de deterioro concierne a todos los materiales, desde plásticos hasta metales, siendo estos últimos de principal interés debido a las implicaciones económicas y humanas en que están envueltos. Este proceso de deterioro es llamado corrosión y, como se mencionó anteriormente, es la causante de distintos desastres a través de la historia de la humanidad, provocando además de pérdidas monetarias, pérdidas humanas y grandes deterioros medioambientales [4, 5]. A manera de ejemplo, se observa en la Figura 1 la estructura de un puente en Italia, el cual colapsó en el año 2018 debido a la corrosión presente en los cables de acero, los cuales estaban debilitados en casi un 20 % de su tensión original [4].



Figura 1. Vista del puente Morandi colapsado en el año 2018 debido a problemas de corrosión en Genoa Italia. Tomado de Global Resilience Institute at Northeastern University [4].

La corrosión, se define como la interacción fisicoquímica entre un metal y su entorno que provoca cambios en las propiedades del metal y que puede conducir a un deterioro significativo de la función de este, del entorno o del sistema técnico del que forma parte [6]. La corrosión corresponde a un proceso electroquímico, lo que indica que usualmente, ocurre no por una reacción directa del metal con su ambiente, sino que a través de la operación de hemireacciones en donde una sección actúa como ánodo y otra como cátodo [7].

La formación de una celda de corrosión es esencial para que el proceso de corrosión ocurra. La celda está compuesta de cuatro elementos principales: el ánodo, el cátodo, el electrolito y el recorrido metálico o *metallic path*. **El ánodo** corresponde a la sección en la que se da la liberación de los electrones, en consecuencia, ocurre una pérdida del material de la superficie del metal [8]. En

el ánodo ocurre la reacción de oxidación, representando la entrada de un ion metálico en la disolución mediante hidratación o formación de complejos [8]. **El cátodo** es la terminal positiva de la celda en la que la reducción se produce y los electrones liberados del ánodo se consumen. Ambas reacciones se pueden observar en la Figura 2, en la que se representa un metal inmerso en medio ácido. **El electrolito** corresponde a la disolución eléctricamente conductora en la que se da el paso de los iones desde el ánodo al cátodo.

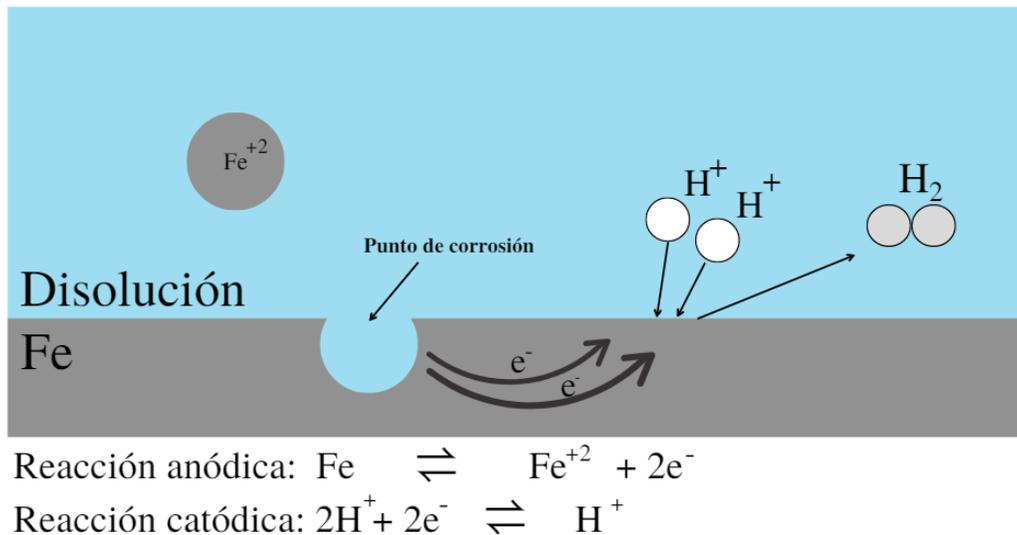


Figura 2. Representación de las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión para un metal en medio ácido.

La corrosión puede ser clasificada en dos grupos principales según su apariencia y forma, la cual se ejemplifican en la Figura 3: **corrosión uniforme** y **corrosión localizada** [7, 9]. La corrosión uniforme, como su nombre lo indica, ataca la totalidad de la superficie metálica. Es decir, no hay ninguna sección en el que mayoritariamente sea preferible el ataque [7]. En la corrosión de tipo localizada, el ánodo, el cátodo o ambos se encuentran fijadas sobre secciones del metal [10]. La corrosión de tipo localizada se clasifica en los siguientes tipos [11], los cuales se pueden diferenciar mediante la Figura 4:

- ❖ **Corrosión por picadura:** Es un tipo de corrosión localizada que se caracteriza por la aparición de hoyos o cavidades en el material [12].
- ❖ **Corrosión por hendiduras:** corrosión localizada de una superficie metálica en una zona protegida por otro material o cerca de ella [11].

- ❖ **Corrosión por erosión:** consiste en la aceleración o el aumento del ataque a un metal por diferencias en la velocidad de un fluido corrosivo y la superficie metálica. En general, esta velocidad es elevada, y a menudo intervienen efectos de desgaste mecánico y abrasión [13].
- ❖ **Corrosión por cavitación:** es el deterioro combinado de una superficie por la formación y el colapso de burbujas en un líquido, así como por la corrosión. La corrosión por cavitación también puede denominarse erosión por cavitación [14].
- ❖ **Corrosión galvánica:** La corrosión galvánica se produce cuando metales o aleaciones diferentes están en contacto eléctrico entre sí y se sumergen en una disolución conductora. La corrosión del material menos pasivo (lado activo) aumenta, mientras que la del material más pasivo (lado noble) disminuye. Lo que conlleva a que el material menos resistente a la corrosión actúe como ánodo y el material más resistente a la corrosión actúe como cátodo, lo que provoca la corrosión galvánica [13].
- ❖ **Corrosión por fatiga:** Agrietamiento del metal causado por tensiones repetidas en un entorno corrosivo [11].



Figura 3. Diferencia entre corrosión uniforme (izquierda) y corrosión localizada (derecha). Tomado de AMPP [15] y Tait [16].

Adicionalmente, la corrosión se puede clasificar según el ambiente en el que se esté llevando a cabo, tal y como se muestra a continuación:

- ❖ **Corrosión microbiana y bacteriana:** La corrosión por influencia microbiológica (MIC, por sus siglas en inglés) se produce cuando la actividad microbiana aumenta la velocidad de corrosión [14]. Existen dos mecanismos que explican la acción de los microorganismos en la velocidad de corrosión:

- Mecanismo Clásico: las actividades microbianas producen sustancias químicas que participan en una reacción de corrosión, acelerándola.
 - Mecanismo Moderno: Implica que la formación del *biofilm* o película biológica compuesta de bacterias, corresponde al primer paso en la formación de corrosión.
- ❖ **Corrosión gaseosa:** Ocurre cuando un metal se encuentra expuesto a un ambiente gaseoso que generalmente se encuentra a temperaturas altas [13].
- ❖ **Corrosión atmosférica:** Es la degradación de materiales causada por el aire y los contaminantes que contiene. Puede definirse con precisión como un proceso electroquímico que depende de la presencia de electrolito, que puede ser lluvia, rocío, humedad o nieve derretida [17].

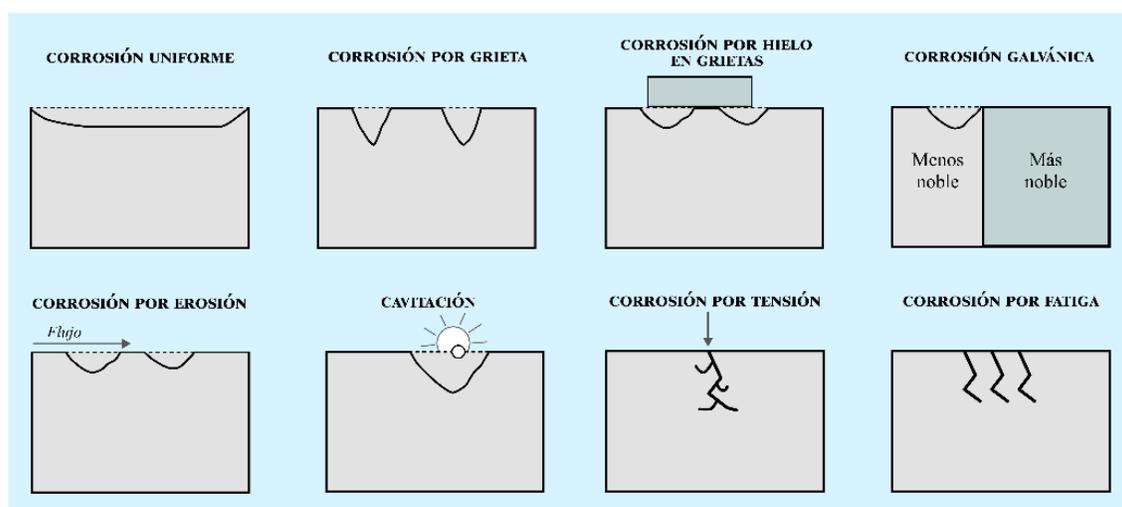


Figura 4. Principales clasificaciones de corrosión según su apariencia y forma. Tomado y adaptado de Landolfo *et al.* [11].

Corrosión de Aceros al carbono

En la naturaleza, el hierro suele encontrarse en forma de óxidos, de los que se extrae calentándolo en hornos especiales, en presencia de coque o carbón vegetal. En este proceso, el óxido se reduce para convertirse en arrabio, que luego se oxida para producir acero [18]. Los aceros al carbono son una serie de aleaciones de carbono y hierro que contienen hasta un 1 % de carbono y hasta un máximo de 1.65 % de magnesio, con elementos añadidos en cantidades específicas para la desoxidación y cantidades residuales de otros elementos y teniendo mayoritariamente al hierro como elemento principal [19].

Los aceros al carbono son principalmente llamativos debido a que sus características (ductilidad, maleabilidad y capacidad de mecanizado, entre otras), los hacen versátiles para diversas aplicaciones a nivel industrial para construcciones mecánicas y piezas de maquinaria. Este tipo de aceros pueden clasificarse según el porcentaje de carbono y según la dureza que posean, los cuales son resumidos en el Cuadro I.

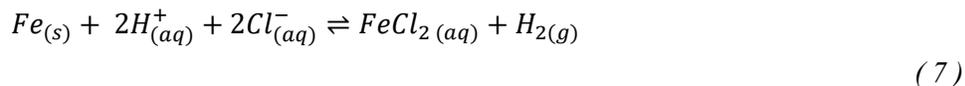
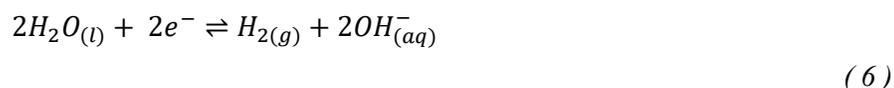
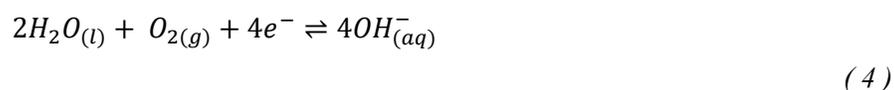
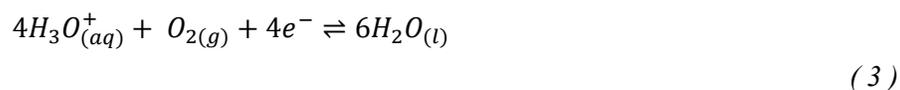
Existen distintas agencias encargadas de la estandarización de los aceros, según sea su productor original y la composición del acero. La importancia de estas agencias radica en que, con ellas, se garantiza que el tipo de acero que se está adquiriendo cumpla las características que se buscan, según sea la utilidad final para el que se requiera, manteniendo la seguridad y confianza entre distintas empresas manufactureras. Considerando que el acero es un material de gran relevancia en la mayoría de las maquinarias y equipos producidos, y que se produce en distintos puntos del planeta, es de esperar que existan distintos entes reguladores. Por ejemplo, el American Iron and Steel Institute of Steel (AISI) cuya sede se encuentra en Washington y la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) ubicada en Pensilvania.

Cuadro I. Clasificación de los aceros al carbono según la variación de porcentajes de carbono y dureza [18].

Clasificación del acero	Porcentaje de Carbono / (%)
Acero extradulce	< 0.15
Acero dulce	0.15-0.30
Acero semi duro	0.30-0.50
Acero duro	0.50-1.40
Acero extraduro	1.40-2.00
Acero de bajo carbono	Entre 0.10 y 0.30
Acero de medio carbono	Entre 0.30 y 0.85
Acero de alto carbono	Entre 0.85 y 1.50

Como se mencionó anteriormente, los aceros al carbono se caracterizan por ser aleaciones que contienen mayoritariamente hierro en su composición. El hierro participa directamente en las reacciones de oxidación, dando como resultado la aparición de corrosión. La especie iónica que se obtiene varía según las condiciones del medio, las cuales se muestran en las ecuaciones 1 y 2.

La reacción de reducción, igualmente, dependen de las condiciones de operación del medio de trabajo, ya sean ácidas, neutras, ácidas aireadas o neutras aireadas. Las mismas se muestran en las ecuaciones 3 a 6 [20]. De igual manera, Song *et al.* reportan que los iones cloruro juegan un rol significativo en las reacciones de corrosión, los productos y la cinética de los metales ferrosos, siendo así un medio altamente agresivo [21]. El producto de la reacción de hierro en medio ácido en presencia de cloruros se muestra en la ecuación 7.



Como ya se mencionó, los aceros son de los metales más utilizados en el mundo industrial, sin embargo, cabe destacar que también presentan como desventaja una mayor velocidad de corrosión en comparación con los metales no ferrosos. Esto se puede explicar debido a que, los metales con hierro poseen un valor de potencial de reducción estándar menor en comparación a otros metales no ferrosos. Lo anterior quiere decir que los metales ferrosos son más propensos a oxidarse que a reducirse. Esto en conjunto con la polaridad del hierro, hacen que sea más propenso a la pérdida de electrones ante la presencia de moléculas polares (como el agua) y dando como resultado final la herrumbre. Por otra parte, los metales no ferrosos, al no contener hierro reaccionan con el agua y el

oxígeno para formar capas de óxido sobre la superficie del metal, actuando como barreras protectoras.

Procesos de acidificación

Las disoluciones ácidas son ampliamente utilizadas en procesos de desincrustación, decapado, limpieza química y otras aplicaciones de ingeniería para eliminar la cal y óxido de las superficies metálicas [22]. El ácido clorhídrico es una de las disoluciones más utilizadas para estos procesos. Esto se debe a que, por su naturaleza, es un ácido altamente corrosivo que permite la fácil remoción de incrustaciones en superficies de maquinarias y de impurezas en la producción de aceros inoxidables. De igual manera, es utilizado en limpieza de superficies de aceros con aplicaciones finales de construcción, edificaciones y carrocería de automóviles [23, 24]. Otra aplicación común para el ácido clorhídrico es en la industria alimentaria como aditivo que, en condiciones específicas de determinadas categorías de alimentos, se utiliza como regulador de la acidez según con las Buenas Prácticas de Manufactura (GMP, por sus siglas en inglés) [23].

Corrosión en Costa Rica

La evaluación de corrosión atmosférica se basa principalmente en el estudio de cuencas atmosféricas, midiendo parámetros como temperatura, la humedad relativa, los iones cloruro y el dióxido de azufre presentes [24]. Esto implica que según sea el área de Costa Rica que se esté analizando, habrá mayor o menor tasa de corrosión anual. Lo anterior se ejemplifica en la Figura 5.

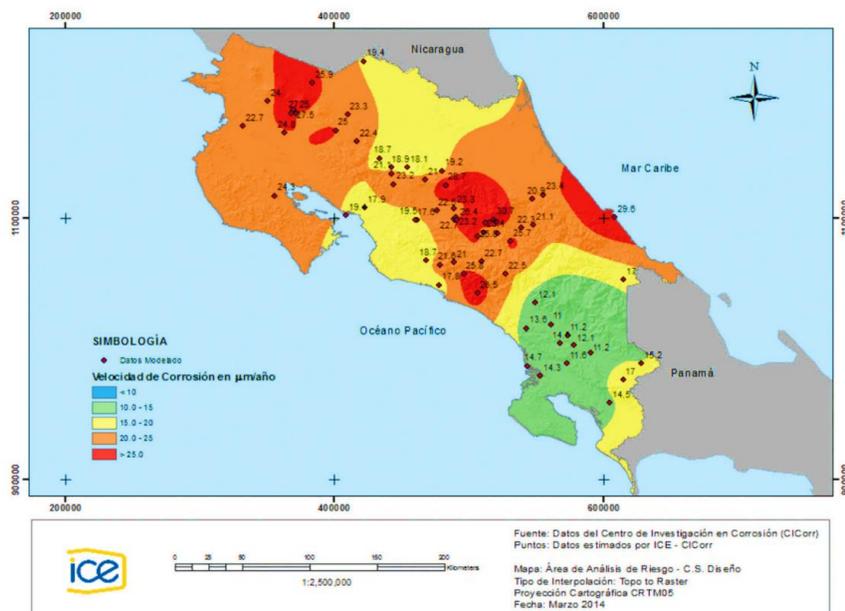


Figura 5. Corrosión Atmosférica para acero de baja aleación según Modelado de la ISO 9223:2012 ($\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$). Tomado de Rodríguez-Yañez *et al.* [25].

Si se analiza el caso del Valle Central Occidental, ésta es considerada una región de baja contaminación, razón por la cual se dificulta la obtención de la tasa de corrosión anual. Por ello, diversos autores se dieron a la tarea de desarrollar modelos simplificados de corrosión atmosférica [24]. Siguiendo esta misma temática, es importante mencionar la participación de Costa Rica en el proyecto TROPICORR el cual tiene como interés presentar un estudio relacionado a la corrosión de materiales metálicos en materiales empleados en la industria electro-electrónica tomando como referencia las zonas de Limón y el volcán Poás [26, 27].

Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión se definen como aquella sustancia química que, cuando está presente en el sistema de corrosión a una concentración adecuada, disminuye la velocidad de corrosión sin modificar significativamente la concentración de ningún agente corrosivo. Generalmente funcionan a concentraciones bajas [28]. Como se muestra en la Figura 6, los inhibidores de corrosión se clasifican de diferentes maneras: los inhibidores catódicos, anódicos o mixtos que se basan en las moléculas inhibidoras activas que retardan el proceso de corrosión, pueden obtenerse de compuestos orgánicos, inorgánicos o de ambos [29].

Inhibidores inorgánicos

La aplicación de **los inhibidores de tipo inorgánico** fue la técnica más utilizada para prevenir la corrosión y que mayor se ha investigado durante la última década, siendo los inhibidores basados en iones cromatos los que mejores resultados presentan en términos de protección contra la corrosión [30, 31]. No obstante, los inhibidores hexavalentes de cromo poseen la gran desventaja de ser compuestos altamente contaminantes y tóxicos [29], por lo que alternativas como nitratos y sulfatos metálicos se han vuelto populares. Los inhibidores inorgánicos pueden clasificarse en anódicos o catódicos.

Los inhibidores **de tipo anódico**, como su nombre lo indica, son aquellos que tienen como función inhibir la reacción anódica mediante el desarrollo de una película de óxido sobre la superficie metálica [29]. Este tipo de inhibidores causan pasivación sobre la superficie metálica debido a un considerable desplazamiento anódico, lo que lleva a una disminución en la velocidad de corrosión [32]. Existen distintos tipos de inhibidores anódicos tales como los iones cromato, silicato, nitrato, molibdato y nitrito, siendo estos últimos conocidos por su buena eficiencia y ser menos peligrosos en comparación a los iones cromatos [33].

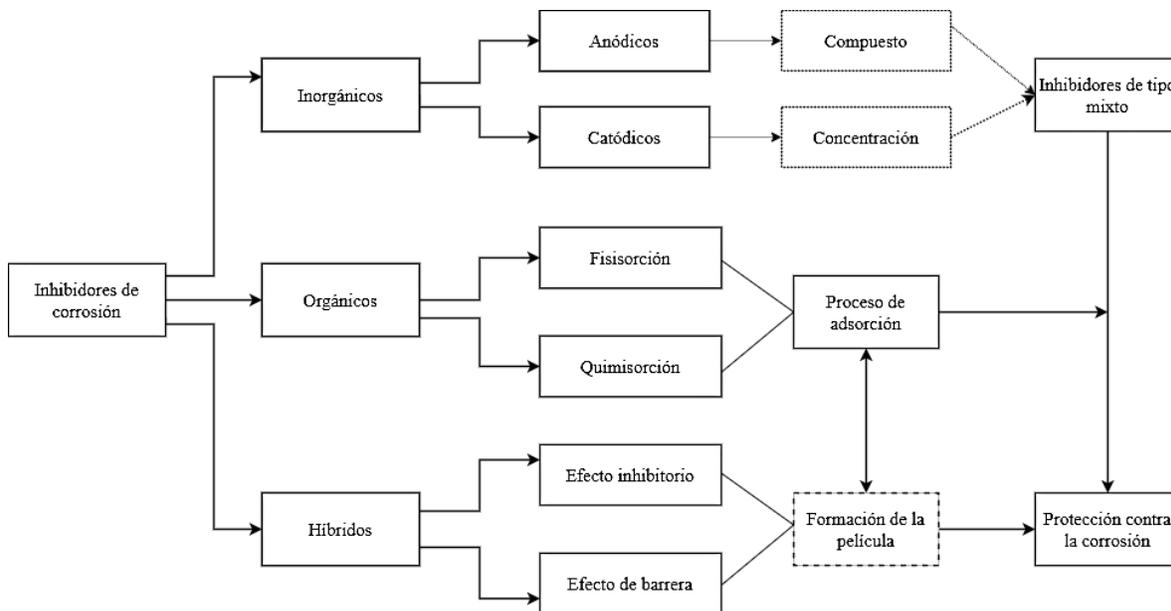


Figura 6. Clasificación de inhibidores de corrosión como método preventivo de la corrosión.

Tomado de Ma *et al.* [29].

Los **inhibidores de tipo catódicos**, por su parte, tienen como función retardar las reacciones catódicas para disminuir la velocidad de difusión de los elementos reductores que alcanzan la superficie del metal. El llamado envenenamiento catódico es utilizado como inhibidor de corrosión al inhibir las reacciones catódicas y aumentar la vulnerabilidad del metal al agrietamiento inducido por hidrógeno, ya que el metal puede adsorber hidrógeno durante la carga catódica [34]. Entre los inhibidores catódicos se pueden mencionar las sales de zinc, cerio y polifosfatos.

Inhibidores orgánicos

Los compuestos orgánicos se han utilizado ampliamente como inhibidores de corrosión debido a su efectividad en un amplio rango de temperaturas, compatibilidad con materiales protegidos, buena solubilidad en agua, bajos costos y toxicidad relativamente baja [34, 35]. Los inhibidores de corrosión orgánicos efectivos contienen nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo, los cuales contienen pares de electrones no enlazantes y también pueden contener estructuras con electrones π que interactúan con el metal y favorecen el proceso de adsorción [36]. Se han utilizado con esta finalidad piridinas, aminas alifáticas y ácidos benzoicos entre otros [35].

Los heteroátomos (N, S, O, P), como ya se mencionó, poseen un rol fundamental en el efecto inhibitorio en las reacciones de corrosión, especialmente cuando se tratan de materiales metálicos como aceros, cobre y aleaciones de aluminio [29], esto debido a que moléculas que

contienen estos átomos funcionan como depósitos insolubles en el exterior del metal para formar una película hidrofóbica protectora que desplaza el agua y protege el material contra el deterioro [35].

Los inhibidores orgánicos se clasifican según su tipo de adsorción porque la forma en que se adsorben en la superficie del metal es un factor importante en su eficacia como inhibidores. Hay dos tipos principales de adsorción que se visualizan en la Figura 7: adsorción física y adsorción química. La adsorción física implica la interfaz electrostática entre el exterior cargado del metal y las moléculas cargadas del inhibidor. Esto conlleva la formación de una película protectora en bloques en los ánodos o cátodos mediante la reacción entre el metal y los iones cargados a través de la fuerza electrostática [29, 37].

Por otra parte, la adsorción química es un proceso en el que las moléculas inhibidoras son capaces de formar enlaces químicos directamente en el exterior del metal mediante la interfaz entre las cargas exteriores y las cargas dipolares iónicas y/o moleculares, dependiendo de la disolución en la que se utilicen [29, 38, 39]. Diversos autores [40, 41, 42] mencionan que valores de energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) menores a los -20 kJ/mol están asociadas con adsorciones de tipo física, para valores entre -20 y -40 kJ/mol la adsorción es de tipo mixta y para valores más negativos que -40 kJ/mol se considera una adsorción de tipo química.

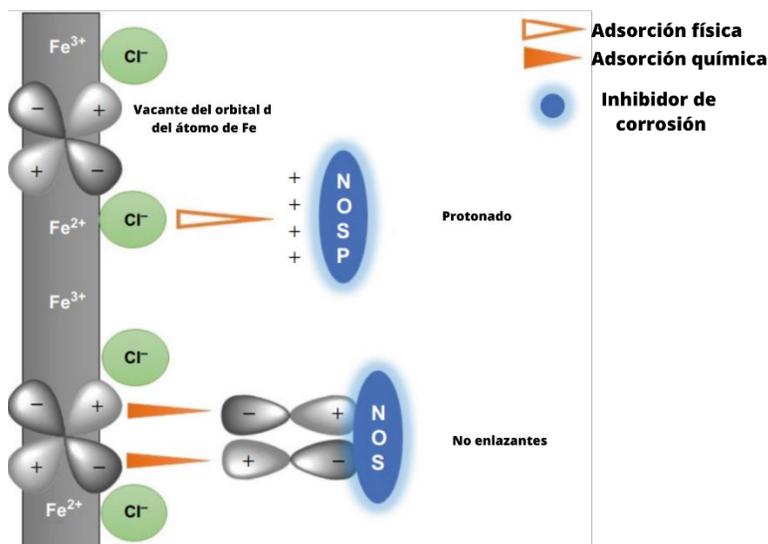


Figura 7. Proceso de adsorción física y química entre la superficie de acero e inhibidores de corrosión con heteroátomos N: nitrógeno, O: oxígeno, S: azufre. Tomado y adaptado de Ma *et al.* [29].

Inhibidores mixtos o híbridos

Los inhibidores de corrosión híbridos son un tipo de inhibidor de corrosión que combina dos o más tipos diferentes de inhibidores de corrosión para proporcionar una mayor protección contra la corrosión. Estos inhibidores pueden incluir una combinación de compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos y otros materiales, como tensioactivos o polímeros. Este tipo de inhibidores son comúnmente utilizados al combinar las ventajas de cada tipo de inhibidor empleado en su formulación, llegando a considerarse de mayor utilidad que los inhibidores monocomponentes [29].

Interfase metal/disolución

La inmersión de un metal en una disolución crea un tipo de interfase que es de vital importancia para explicar la diferencia de potencial entre los mismos. Al momento en que ocurre la inmersión de la pieza en una disolución que contiene inhibidor, éste último forma una capa protectora sobre la superficie metálica, funcionando como barrera física debido a la difusión de iones o moléculas de agua que reaccionan con las moléculas del inhibidor, tal y como se observa en la Figura 8. Esta capa protectora se le llama también capa monomolecular y puede afectar tanto las reacciones anódicas como catódicas, dando como resultado la inhibición del proceso de corrosión [31, 45]. La efectividad de esta capa depende de la cobertura de superficie del inhibidor que ha sido adsorbido sobre la superficie del metal, la cual, a su vez, depende de la carga de superficie sobre el metal debido a las interacciones entre los dipolos de la molécula adsorbida y las cargas iónicas provenientes del metal.



Figura 8. Formación de la monocapa protectora sobre la superficie del acero. Tomado y adaptado de Ma *et al.* [29].

Técnicas empleadas para la caracterización de inhibidores de corrosión

Método gravimétrico y fisicoquímico

La evaluación de inhibidores de corrosión sigue generalmente una secuencia asociada con una perspectiva selectiva inicial mediante el método gravimétrico de pérdida de masa. Esta evaluación

se realiza utilizando HCl 1 mol/L o H₂SO₄ 0.50 mol/L y siguiendo las prácticas de limpieza y evaluación de las especies inmersas en ambientes corrosivos [44, 45]. La prueba se realiza con la finalidad de obtener las pérdidas de masa total tras la inmersión de los cuerpos de acero por 24 h en disolución ácida con y sin inhibidor, siendo la eficiencia obtenida como un porcentaje entre la tasa de corrosión en presencia y ausencia del compuesto candidato a ser empleado como inhibidor. Esta eficiencia es conocida también como el grado de cobertura del inhibidor sobre la superficie del metal.

Los inhibidores con resultados positivos en sus valores de eficiencia se les evalúa mediante análisis fisicoquímicos su estabilidad a cambios de temperatura, con lo cual es posible establecer la energía de activación (E_a) y otros parámetros termodinámicos como entropía y entalpía. Seguidamente, para definir las características de adsorción que posee cada inhibidor es necesario primero definir la isoterma que mejor describa su comportamiento. Las isotermas de adsorción explican el grado de interacción de las moléculas de inhibidor con la superficie metálica y confirman el tipo de adsorción presente en los inhibidores mediante la obtención de la constante de adsorción (K_{ads}) y la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}). Los modelos más utilizados, debido a su simplicidad y fácil obtención de información son las isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich [46]. Son también conocidas las isotermas de Flory-Huggins, El Awady y Frumkin.

Isotermas de adsorción

Isoterma Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo de equilibrio de adsorción que es aplicable tanto para sistemas de alta como baja presión. Relaciona el área cubierta por moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido a una temperatura fija. Las suposiciones en las que se basa el modelo son las siguientes [47]:

- Las moléculas se adsorben en sitios activos sobre la superficie.
- Cada sitio activo adsorbe sólo una molécula.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación 8 representa la forma lineal de esta isoterma:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (8)$$

Donde:

C es la concentración

Θ es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

K_{ads} es la constante de adsorción,

Isoterma Flory-Huggins

La isoterma de Flory-Huggins describe el grado de cobertura de superficie del adsorbato sobre el adsorbente [48]. Este modelo, cuya forma lineal se muestra en la ecuación 9, asume que el proceso de adsorción se da de forma espontánea y las moléculas de agua que son sustituidas por una molécula de adsorbente [49].

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = n \log(1 - \theta) + \log K_{FH} \quad (9)$$

Donde:

n : es el número de sitios activos ocupados

K_{FH} : es la constante de equilibrio para la isoterma Flory-Huggins

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

C: es la concentración del inhibidor

Isoterma Freundlich:

La isoterma de Freundlich describe un tipo de adsorción física en el que la adsorción se produce en varias capas y los enlaces no son fuertes. Igualmente, este modelo asume que los sitios de adsorción [49]. La ecuación 10 muestra la forma lineal del modelo de Freundlich

$$\log\theta = \log K_{ads} + n \log C \quad (10)$$

Donde:

n : es el número de sitios activos ocupados

K_{ads} : es la constante de equilibrio para la isoterma

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

C: es la concentración del inhibidor

Isoterma Temkin

El modelo de isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción de todas las moléculas disminuye linealmente con el aumento de la cobertura de la superficie del adsorbente, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace, hasta una energía de enlace máxima [50]. El modelo lineal de esta isoterma se observa en la ecuación 11:

$$\theta = \ln C + K_{ads} \quad (11)$$

Donde:

K_{ads} : es la constante de equilibrio para la isoterma

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

C: es la concentración del inhibidor

Isoterma El Awady

El modelo de adsorción de El Awady se observa en la ecuación 12, en la que, a diferencia de otras isotermas, su constante de adsorción considera el inverso de los sitios ocupados de moléculas de inhibidor ($K^{1/y}$). Esta relación permite entender si existe o no la formación de una multicapa de adsorción (51).

$$\text{Log} \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = y \log C + \log K \quad (12)$$

Donde:

K: es la constante de equilibrio para la isoterma $K = K_{ads}^{1/y}$

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

C: es la concentración del inhibidor

y: son los sitios ocupados por una molécula de inhibidor

Isoterma Frumkin

El modelo de isoterma Frumkin es un tipo de isoterma que explica el alcance de las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente, su ecuación se muestra en la ecuación 13 y toma en consideración el parámetro alfa (α), el cual describe la constante de relación lateral de Frumkin con la capa adsorbida (52).

$$\text{Log} \left[C \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = 2\alpha\theta + 2,303 \log K_{ads} \quad (13)$$

Donde:

K_{ads} : es la constante de equilibrio para la isoterma

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados

C: es la concentración del inhibidor

α : es el parámetro de interacción lateral.

Métodos electroquímicos

Las técnicas electroquímicas son comúnmente utilizadas para el estudio del comportamiento inhibitorio de ciertas moléculas debido a que es una de las principales fuentes de información relacionada con el comportamiento del potencial, la corriente y la carga eléctrica sobre un cuerpo que se somete a corrosión [51]. Algunas de las técnicas más comúnmente utilizadas son las curvas de Tafel y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. La medición de las características electroquímicas que tienen lugar en la interfaz del electrodo refleja la asociación entre la magnitud de la propiedad medida y la concentración de determinadas especies químicas. En comparación con otros métodos analíticos, las técnicas electroanalíticas son mucho más sencillas y fáciles de miniaturizar, además de más baratas, lo que las hace más apropiadas para una detección rápida y precisa [52].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Según Magar *et al.* [52], la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), se utiliza para estudiar los procesos de transferencia de masa y de carga, así como procesos de difusión. La representación de esta técnica se da mediante la generación de dos gráficos distintos: el gráfico de Nyquist que se obtiene graficando la parte real de la impedancia (Z_{real}) en el eje X y la parte imaginaria de la impedancia (Z_{imag}) en el eje Y. Otra forma de expresar los resultados de impedancia es utilizar lo que se llama un diagrama de Bode, que es muy común en la comparación con el diagrama de Nyquist, en el que el diagrama de Bode consta de dos diagramas logarítmicos separados: magnitud frente a frecuencia y fase frente a frecuencia. Esta técnica utiliza un circuito equivalente que le permite modelar las interacciones de entre la superficie del metal y la disolución.

Curvas de Tafel

Las curvas de polarización de Tafel es una técnica cuantitativa para la medición de la cinética asociada a reacciones dependientes de potenciales. Es una técnica especialmente utilizada para obtener parámetros como la corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) y el potencial de circuito abierto, así como las pendientes anódicas y catódicas asociadas a la reacción que se lleva a cabo [53].

Métodos de caracterización físico-morfológicas

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Una de las técnicas utilizadas para la caracterización morfológica de la superficie de los aceros es la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). El AFM realiza mediciones de orden nanométrico, y permite generar imágenes mediante el barrido e interacción de una pequeña punta (Tip) sobre la superficie de la muestra, logrando determinar las características topográficas y de fases del material [54]. Tanto el principio de funcionamiento, como el equipo utilizado se muestran en la Figura 9.

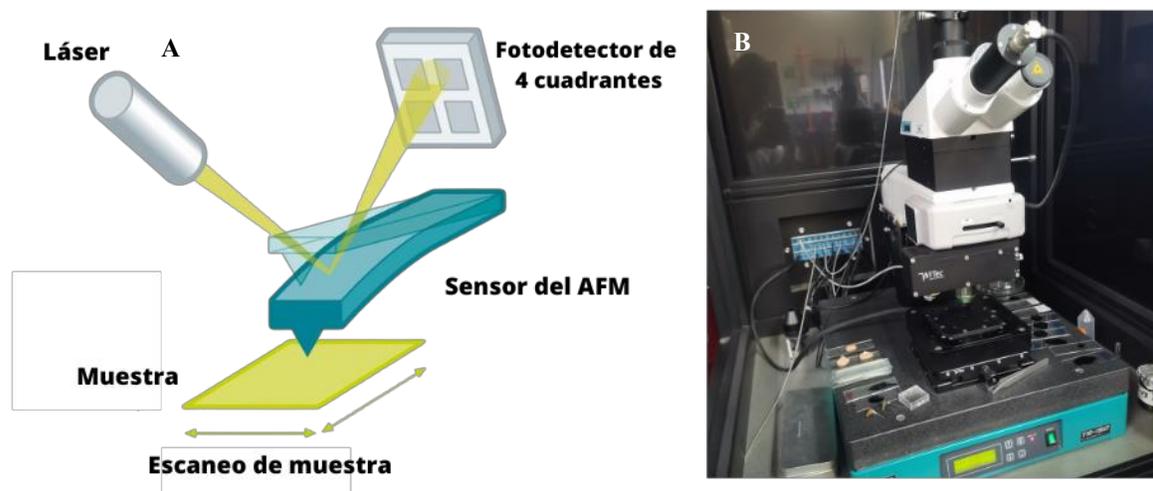


Figura 9. A) Principio de funcionamiento del AFM [55] B) Microscopio de Fuerza Atómica, LANAMME UCR.

Microscopia de Barrido de Electrones (SEM)

Las imágenes de los microscopios electrónicos se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de la interacción entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Este equipo realiza un barrido de la superficie utilizando un haz de electrones, cuya señal es convertida a imagen en una computadora con una resolución de 3.0 nm. Este equipo posee una capacidad de magnificación de 300 000 aumentos, lo que le permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. Su versatilidad está dada en su alta resolución (de 20 a 50 Å) y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco [56].

Rayos X por Energía dispersiva (EDX)

Este análisis es una técnica microanalítica para la determinación en un punto específico del material a analizar de su composición elemental. Con este ensayo es posible obtener espectros que indican la composición de cada elemento presente en la superficie metálica y con ello es posible corroborar la disminución de sitios activos gracias a la presencia del inhibidor.

Modelos matemáticos y computacionales

Teoría de la Densidad Funcional (DFT) y Simulaciones de MonteCarlo

El estudio de inhibidores de corrosión utilizando programas data de 1971 y desde entonces, ha sido una de las ramas de mayor interés para el estudio del comportamiento y diseño de moléculas [57].

La manera en la que se relacionan el inhibidor y el metal está relacionada a los orbitales más externos del inhibidor; llamados HOMO y LUMO [58]. El orbital HOMO corresponde al orbital ocupado de mayor energía potencial, y a su vez es relacionado con la posibilidad de donación de electrones que tenga el inhibidor. El orbital LUMO se refiere al orbital vacío de menor energía potencial [35]. Otra técnica muy empleada son los Mapas de Potencial Electroestático (ESP, por sus siglas en inglés) que permite relacionar los sitios nucleofílicos y electrofílicos de una molécula, consecuentemente, revelando los sitios más reactivos [59].

Asimismo, con ayuda de las simulaciones de Montecarlo es posible explicar a detalle el efecto de la orientación y la estructura en el desempeño del inhibidor, así como brindar la información referente al fenómeno de adsorción, estudiando los sitios de adsorción más estables, es decir los de menor energía [60]. Esta información se obtiene después de una serie de iteraciones que realiza el software, en el que, en el caso de la orientación, se prefiere un ordenamiento horizontal de tal manera que el área de cobertura sea mayor y pueda proteger más superficie [61].

Torres de enfriamiento: Principios de funcionamiento y problemas de corrosión

En los distintos sectores industriales, y según el proceso que se esté realizando, es muy común contar con equipos que liberen constantemente calor debido a las operaciones que llevan a cabo. Mantener el equipo de trabajo a temperaturas controladas es una tarea fundamental que se requiere para garantizar seguridad ocupacional de los operarios y asegurar una vida útil larga de la maquinaria [62]. Para solventar esto, se utilizan sistemas de enfriamiento, siendo las torres de enfriamiento el equipo por excelencia [63].

Las torres de enfriamiento son ampliamente utilizadas industrialmente debido a su amplia gama de capacidades. Es posible encontrar torres de distintos tamaños según el sector al que vaya destinada siendo su principal material de elaboración **el acero de bajo carbono** [64]. También, las torres son equipos que utilizan como fluido de enfriamiento agua, disminuyendo los riesgos que trae consigo el uso de otras sustancias, además que su mantenimiento es relativamente simple. Las torres de enfriamiento son dispositivos de remoción de calor mediante el proceso de transferencia de calor del agua hacia el medio. Es decir, eliminan el calor del agua mediante la evaporación de una pequeña porción de agua que recircula a través de la unidad [65].

No obstante, también son extremadamente sensibles a la corrosión debido al constante flujo de líquidos con sales disueltas, cambios de temperatura y pH, así como la posible aparición de crecimiento microbial [63]. Es más, según señalan Ahmed *et al.* [64] la corrosión es la causante de tres de los mayores problemas en las torres de enfriamiento: fallo, pérdida de eficiencia térmica y

pérdida de integridad en paredes y cuencas. En cuanto al tipo de corrosión que se presentan con mayor frecuencia en las torres, distintos autores coinciden en que es la corrosión de tipo microbiana y bacteriana [57, 58, 61].

Capítulo 3: Metodología

Moléculas candidatas a ser empleadas como inhibidores orgánicos de corrosión

Para el presente trabajo, se seleccionaron siete moléculas, derivadas de las chalconas (CHLKN) sintetizadas por el Dr. Leonardo Álvarez Galán de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica como posibles candidatos para evaluar su desempeño como inhibidores de la corrosión. La Figura 10 muestra las estructuras de esta familia de compuestos incluyendo la nomenclatura abreviada que se utilizará a lo largo de este trabajo. Como se puede observar, la diferencia estructural de estos compuestos radica en el grupo funcional en posición *para* en uno de los anillos de la chalcona. Estos compuestos se seleccionaron debido a que, su síntesis es relativamente sencilla, y se pueden obtener con altas pureza en comparación a otros compuestos orgánicos [67]. Adicionalmente, se ha estudiado que este tipo de compuestos se adsorben fácilmente sobre aceros de bajo carbono y que funcionan como buenos inhibidores en medios corrosivos muy agresivos [62, 63]. Además, poseen propiedades antimicrobiales, antibacteriales, antifúngicas [69] lo cual las hace especialmente llamativas en medios con altas concentraciones microbianas. Los compuestos fueron utilizados tal y como fueron recibidos, sin ningún tipo de purificación adicional.

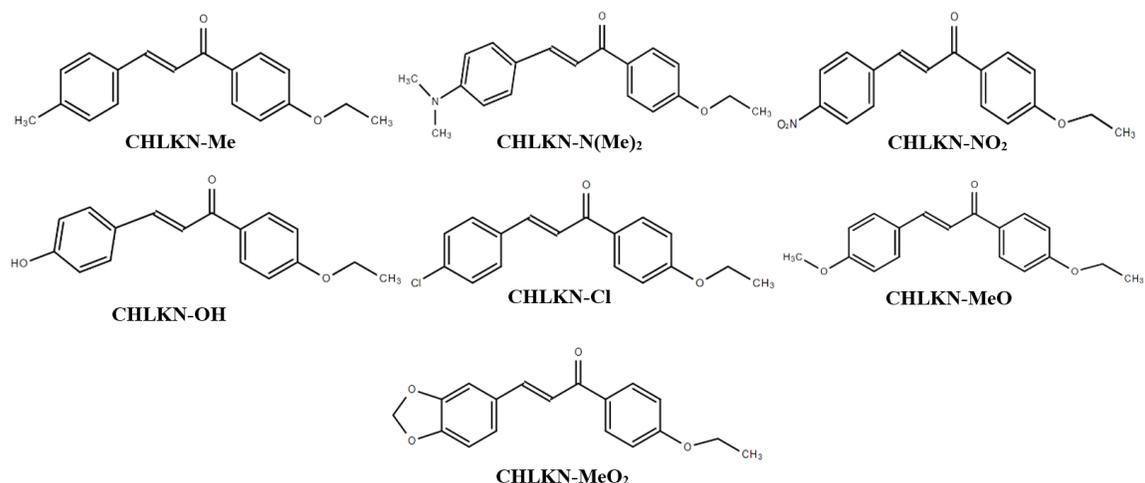


Figura 10. Familia de compuestos derivados de chalconas a ser estudiados como inhibidores de la corrosión.

Prueba de solubilidad

Para la primera sección del presente trabajo, se realizaron pruebas de solubilidad a cada uno de los siete compuestos candidatos a ser utilizados como inhibidores de corrosión. Para cada compuesto se prepararon disoluciones de 50 mL a concentraciones de 100, 50, 25, 10 y 5 mg/L utilizando como disolvente únicamente HCl 1 mol/L. Se colocó la respectiva cantidad de compuesto en un beaker con ácido y se procedió a realizar agitación constante utilizando agitador magnético por 10 min. En caso de que el compuesto no se solubilizara, se procedía a utilizar codisolventes (etanol, dimetilsulfóxido, acetona o acetonitrilo) y se probaban en porcentajes de 5 % v/v y 10 % v/v. Cada compuesto para cada concentración ensayada se sometía a baño ultrasónico (Branson 5510) por 60 min para favorecer la solubilidad de las moléculas.

Determinación de la composición de los aceros empleados durante los ensayos

Para los ensayos realizados se utilizaron dos tipos de aceros cuya composición fue determinada utilizando Espectrometría de Emisión Óptica, mediante el uso del equipo Leco GDS500A siguiendo lo establecido por las normas ASTM E415. Este equipo pertenece al Centro de Investigación y Extensión de Materiales de la Escuela de Ingeniería de Materiales del Tecnológico de Costa Rica. Este estudio se realizó con dos tipos de aceros de bajo carbono: Acero A36 y acero AISI1020 proveniente de una torre de enfriamiento real. Se decidió trabajar con dos tipos de acero de bajo carbono debido a que la cantidad limitada que se tenía del acero de la torre, y al deterioro que sufren las piezas metálicas durante los ensayos a altas temperaturas, así como un retraso considerable que existió en la entrega de la muestra de acero AISI 1020, la cual fue entregada hasta febrero 2022.

Análisis Gravimétrico

Para esta sección se evaluó la eficiencia de inhibición de corrosión y se cuantificó experimentalmente la tasa de corrosión de los compuestos que se lograron solubilizar en el medio de trabajo empleado según las pruebas de solubilidad realizadas. Para ello se siguió el procedimiento establecido por American Standard for Testing and Materials G1-03 (2017) [45] y que se representa en la Figura 11. Las placas de acero utilizadas se prepararon en el taller mecánico del Centro de Electroquímica y Energía Química, dichos cuerpos poseen una densidad de 7.86 g cm^{-3} y poseen dimensiones aproximadas de (10x5x5) mm.



Figura 11. Representación gráfica del ensayo gravimétrico.

Los cuerpos de acero primeramente son pulidos utilizando lijas de agua con tamaños de grano: 220, 400 y 600. Se tomaron las dimensiones del área expuesta al medio corrosivo mediante el uso de un vernier digital ($\pm 0.01 \text{ mm}$) y seguidamente se llevan al primer lavado químico. Este lavado consiste en pasar los cuerpos de acero de manera consecutiva a través de cinco beakers conteniendo: agua Milli-Q y jabón para cristalería sin sulfatos, luego dos lavados en agua Milli-Q, un lavado en etanol (Merck, pureza 95 %) y finalmente un lavado en acetona (LABQUIMAR, pureza 99.9 %).

Una vez finalizado el primer lavado químico se procede a secar los bloques utilizando una pistola de aire caliente y, una vez secos, se llevan a la balanza analítica (Mettler Toledo, X5E205) con precisión de 5 decimales para realizar la medición de su respectiva masa. Obtenido este valor se procede a colocar el bloque de acero dentro de la disolución de prueba. Para ello se implementó un aditamento para sujetar el bloque minimizando el contacto de la superficie de este con el dispositivo y permitiendo maximizar el contacto de la disolución con el bloque dentro de la disolución de prueba. La Figura 12 muestra el dispositivo construido. El dispositivo permite que el bloque se “siente” tocando únicamente las cuatro esquinas inferiores del bloque. Una vez colocado en el asiento, se procede a realizar la inmersión en las disoluciones a la concentración correspondiente 24 h.



Figura 12. Sujetadores donde se colocan los cuerpos de acero.

Pasado este tiempo se procedió a sacar los bloques de las disoluciones y a realizar el decapado químico. Éste decapado se realizó durante el segundo lavado químico, el cual es igual al lavado explicado anteriormente, con la excepción de incluir la disolución de Clarke antes del lavado con etanol. La Disolución de Clarke se realiza mezclando 2 g de óxido de antimonio (III) (Merck, pureza N.A) y 5 g de cloruro de estaño (II) (Merck, 98 %) en HCl grado reactivo (37 %). La disolución se dejó agitar hasta que se tornó transparente. Una vez finalizado el segundo lavado químico, se secaron y se determinaron sus masas finales, con lo que es posible determinar su tasa de corrosión (T_c) según la siguiente ecuación:

$$T_c = \frac{8.76 \cdot 10^4 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho \cdot t} \quad (14)$$

Donde:

T_c : Tasa de corrosión, (mm/año)

Δm : variación de masa, (g)

A: Área, (cm²)

ρ : Densidad, (g/cm³)

t: Tiempo, (h)

Los ensayos se realizaron en ausencia y presencia del inhibidor a distintas concentraciones según los resultados obtenidos en la prueba de solubilidad. Con los resultados de la tasa de corrosión es posible realizar el cálculo de eficiencia anticorrosiva utilizando la ecuación 15:

$$\eta (\%) = \frac{T_c - T_{c\ inh}}{T_c} \cdot 100 \quad (15)$$

Donde:

η : Eficiencia anticorrosiva, (%)

T_c : Tasa de corrosión en ausencia del inhibidor, (mm/año)

$T_{c\ inh}$: Tasa de corrosión en presencia del inhibidor, (mm/año)

Valores positivos de eficiencia anticorrosiva indican que la tasa de corrosión en presencia del inhibidor es mayor que la observada en ausencia del inhibidor, es decir, la molécula está funcionando como un inhibidor de la corrosión.

Se realizaron ensayos gravimétricos como fueron explicados anteriormente, tomando ahora en consideración la variable temperatura con el acero A36 y AISI 1020. Se montó un sistema como el que se observa en la Figura 13, utilizando como medio de calentamiento agua y dos plantillas calentadoras. El monitoreo de estas temperaturas se dio mediante la utilización de un termómetro de inmersión media. Las temperaturas evaluadas fueron 303 K, 313 K, 323 K y 333 K; temperaturas en el ámbito de trabajo de las torres de enfriamiento.



Figura 13. Sistema montado para el experimento de ensayo gravimétrico variando temperaturas.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para realizar la técnica de impedancia electroquímica, se consideró primero la medición del potencial de circuito abierto por una duración de 3 600 s, lo cual se considera el potencial de la celda. Esta medición se realiza en ausencia de corriente. La configuración de esta celda se observa en la Figura 14; para la cual fue necesaria la elaboración de un electrodo de trabajo realizado utilizando un bloque de acero y soldándolo a un alambre de cobre para después recubrirle con resina epóxica. Una de las caras fue lijada para exponer el cuerpo metálico a la disolución. Se realizaron dos electrodos de trabajo uno con un bloque de acero A36 y otro con un bloque de acero AISI 1020. Como electrodo de referencia se empleó Ag | AgCl en KCl 3 mol/L y un contraelectrodo de Pt. La disolución no se burbujeó con nitrógeno debido a que se pretendía simular un entorno que favoreciera la corrosión, por lo que no era necesario la eliminación del oxígeno de esta.

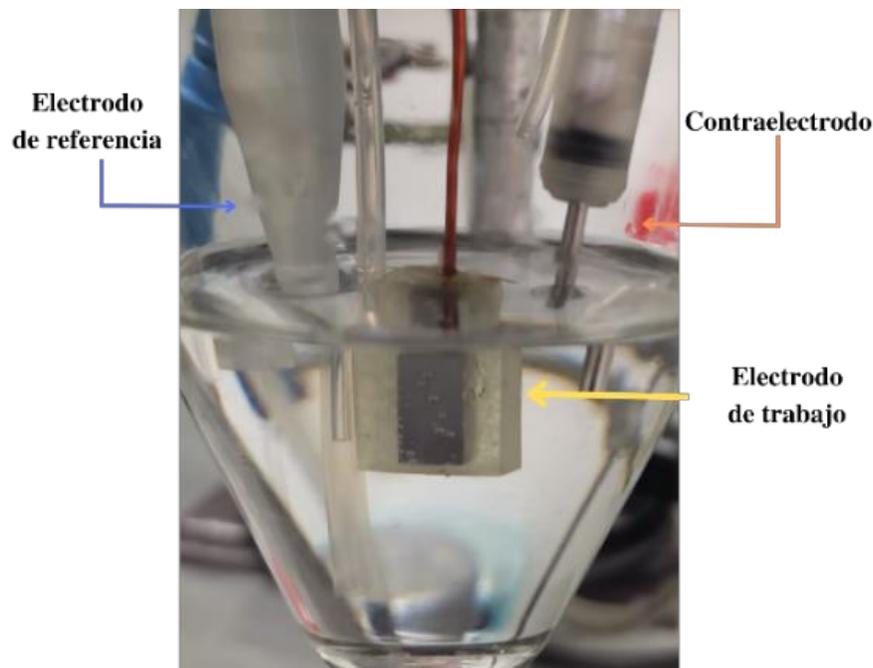


Figura 14. Configuración de la celda con la que se realizó el experimento de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Una vez finalizado este tiempo, se procedió a realizar los Espectros de Impedancia Electroquímica. Se utilizó para esto un potenciostato Autolab PGSTAT128N, marca Methrom®. Se le aplicó una perturbación de potencial de ± 10 mV variando en frecuencias entre 100 kHz a 10 mHz a partir del

potencial de circuito abierto con 10 medidas por década. Estos resultados fueron analizados utilizando los programas Origin (OriginLab Corporation) y Z_{view}®(Scribner). La eficiencia de los inhibidores fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta (\%) = \frac{R_{tc (inh)} - R_{tc}}{R_{tc (inh)}} * 100 \quad (16)$$

Donde :

η : Eficiencia anticorrosiva, (%).

$R_{tc(inh)}$: Resistencia a la transferencia de carga en presencia del inhibidor, ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

R_{tc} : Resistencia a la transferencia de carga en ausencia del inhibidor, ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

La capacitancia de la doble capa se calculó utilizando la ecuación 17 obtenida de Chaouiki *et al.* [70]:

$$C_{dl} = \sqrt[n]{Y_o * R_p^{(n-1)}} \quad (17)$$

Donde:

C_{dl} : es la capacitancia de la doble capa, ($\mu\text{F cm}^{-2}$)

Y_o , n : Son los elementos que conforman el elemento de fase constante; Y_o es la admitancia ($\Omega^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2}$) y n es el elemento de corrimiento de fase

R_p : Resistencia a la polarización, ($\Omega \text{ cm}^2$) la cual corresponde a la sumatoria de todas las resistencias presentes en la interfaz metal/disolución

Polarización Potenciodinámica

Este ensayo se realizó utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT128N, marca Methrom®. Se realizó a una velocidad 1 mV/s a un rango de ± 300 mV (vs OCP). La eficiencia del inhibidor fue calculada utilizando la ecuación 18, y los datos fueron analizados utilizando el programa Origin.

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr (inh)}}{i_{corr}} * 100 \quad (18)$$

η : Es la eficiencia anticorrosiva porcentual.

i_{corr} : Corriente de corrosión en ausencia del inhibidor (mA/cm²)

$i_{corr(inib)}$: Corriente de corrosión en presencia del inhibidor (mA/cm²)

Microscopia de Fuerza Atómica

El equipo utilizado fue AFM Witec Alpha 300 en modo de contacto, en el que la punta se une al final del cantiléver con una baja constante de resorte. Dicha prueba se realizó en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME) de la Universidad de Costa Rica, sobre la superficie de ejemplares de acero A36 y AISI 1020 bajo tres condiciones distintas:

1. Después del pulido
2. Después de sumergirse en HCl 1 mol/L en ausencia de los inhibidores por 24 h
3. Después de sumergirse en HCl 1 mol/L en presencia de los inhibidores, a las concentraciones que dieron los mejores resultados en las pruebas gravimétricas, por 24 h

Microscopia de Barrido Electrónico y Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva

Las siguientes técnicas utilizadas para caracterizar las superficies de los aceros fueron la Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) y Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDX). Para realizar el análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido HITACHI S3700N.

En el caso de la presente investigación, se realizó el ensayo para un total de 8 bloques de acero de tipo A36 y AISI 1020 a distintas condiciones los cuales se colocaron como muestra la Figura 15:

- Un bloque de acero A36 y uno de AISI 1020 recién pulidos.
- Un bloque de acero A36 y uno de AISI 1020 tras la inmersión por 24 h en HCl 1 mol/L.
- Un bloque de acero A36 y uno de AISI 1020 tras la inmersión por 24 h en HCl 1 mol/L + CHLK-N(Me)₂, concentración 10 mg/L.

- Un bloque de acero A36 y uno de AISI 1020 tras la inmersión por 24 h en HCl 1 mol/L + CHLKN-OH, concentración 2 mg/L

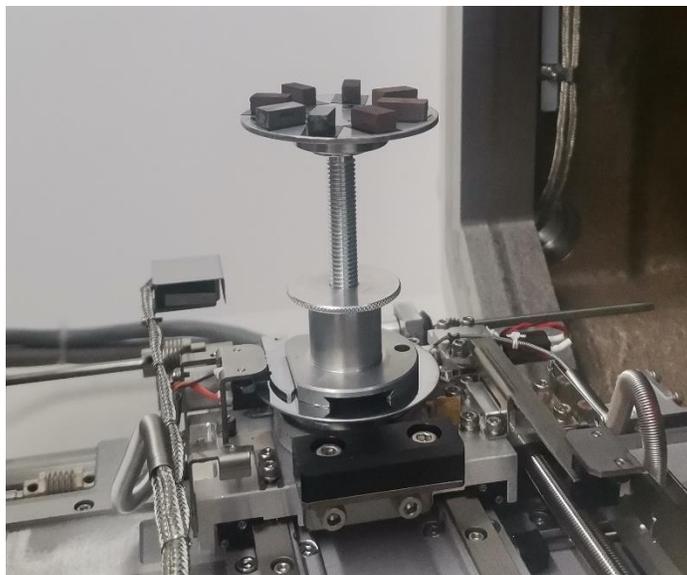


Figura 15. Cuerpos de acero colocados previo al análisis SEM y EDX.

El análisis de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDX) se realizó utilizando el mismo microscopio electrónico HITACHI S3700N. Este análisis es una técnica microanalítica para la determinación en un punto específico de la composición elemental.

Estudios computacionales mediante simulaciones MonteCarlo y DFT

Cálculos de química cuántica

Para un mejor análisis respecto al comportamiento de los inhibidores sobre la superficie de los aceros, se procedió a realizar un estudio computacional de los compuestos en estado neutro utilizando la Teoría de Densidad Funcional (DFT, por sus siglas en inglés), utilizando la Teoría del Funcional Híbrido de Tres Parámetros de Beckes con el conjunto de bases 6-31G del programa Gaussian. Se calcularon y consideraron los parámetros químicos cuánticos pertinentes: Energía del orbital de mayor energía (HOMO), la energía del orbital de menor energía (LUMO), la electronegatividad absoluta, la dureza global del inhibidor y la fracción de electrones que se transfiere del inhibidor al metal o viceversa según corresponda.

Simulaciones de dinámica molecular

La interacción entre la molécula inhibidora y la superficie del metal fue simulada utilizando el software Biovia Material Studio (Accelrys, Inc). Se seleccionó un plano Fe (110) para realizar la simulación debido a su alta estabilidad en comparación a otros ordenamientos del hierro. Se realizó una supercelda de 10x10 con dimensiones de 24.82 x 24.82 x 25.14 Å³. Dicha celda contiene 500 moléculas de agua, 5 moléculas de ion cloruro y 5 moléculas de ion hidronio para simular el entorno en disolución de HCl 1 mol/L [29]. Se corrió la simulación utilizando el COMPASS como simulador de campo de fuerza.

Simulación de las condiciones de operación de la torre de enfriamiento.

Para comprender el comportamiento de los inhibidores en las condiciones de operación de una torre de enfriamiento se procedió a realizar primeramente la caracterización del agua de tratamiento obteniéndose los valores de conductividad, pH, alcalinidad y dureza. Seguidamente, se realiza un diseño factorial parcial completo 2³. Los resultados de estos análisis se realizaron utilizando el software Minitab (Minitab® 18.1) con tres factores para estudiar el efecto de la temperatura sobre el acero de la torre mediante una prueba de análisis gravimétrico: se toma **las concentraciones** más altas y más bajas probadas del inhibidor, así como **las temperaturas** mayores y menores escogidas según el rango de operación habitual de una torre y **el tipo de inhibidor** y se realiza un total de 16 experimentos con la finalidad de estudiar la influencia entre estos tres factores en la variable respuesta seleccionada, es decir, en la eficiencia. Dicha matriz se muestra en el Cuadro II.

Cuadro II. Matriz del diseño 2³ factorial parcial completo

Inhibidor	Concentración	Temperatura
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1
-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1
1	-1	1
-1	1	1
1	1	1

Donde:

- Inhibidor -1 se refiere al inhibidor de menor eficiencia (CHLKN-OH).
- Inhibidor +1 se refiere al inhibidor de mayor eficiencia (CHLK-N(Me)₂).
- Concentración -1 se refiere a la menor concentración estudiada en esta investigación.
- Concentración +1 se refiere a la mayor concentración estudiada en esta investigación.
- Temperatura -1 se refiere a la menor temperatura estudiada en esta investigación.
- Temperatura +1 se refiere a la mayor temperatura estudiada en esta investigación.

Se procede después a realizar la caracterización electroquímica en las concentraciones óptimas según los resultados obtenidos en los ensayos anteriores y utilizando únicamente el acero AISI 1020, el cuál fue extraído de una torre de enfriamiento: curvas de polarización potenciodinámica en rangos de pH de entre 2 y 7 (pH de la muestra de agua de alimentación de una torre real), con la finalidad de obtener información de la variación de eficiencia del inhibidor al exponerse a cambios abruptos de pH. Posterior a esto, se realizan curvas de polarización potenciodinámica para estudiar el efecto del inhibidor con el paso del tiempo: para ello se grafican curvas recién colocado el inhibidor en medio ácido y neutro (muestra de agua de alimentación de una torre de enfriamiento) y se vuelve a graficar una vez transcurrido 16 h de inmersión en la disolución según sea el caso. Se realiza también espectros de impedancia electroquímica (tanto en condiciones ácidas como en condiciones neutras) a la mejor concentración de inhibidor para obtener los parámetros de resistencia de transferencia de carga, resistencia de la disolución y la capacitancia de la doble capa.

Capítulo 4: Resultados y Discusión

Determinación de la composición de los aceros empleados durante los ensayos

Los Cuadros III y IV muestran los resultados del análisis de los dos tipos de acero empleados en esta investigación, se encontró que ambos pertenecían a la familia de aceros bajos al carbono, siendo uno de ellos acero A36 y el otro AISI 1020. A partir de este análisis se obtuvo que ambos aceros corresponden a aceros de bajo carbono, no obstante, se observa una diferencia considerable en los elementos de cobre, níquel y cromo los cuales influyen en la resistencia anticorrosiva de los aceros, por lo que se espera que el acero A36 tenga mayor resistencia anticorrosiva en comparación al acero AISI 1020.

Cuadro III. Composición del acero A36 tras análisis de Espectrometría de Emisión Óptica

Elemento	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cu	Al	Cr	Pb	W	Co	Nb	Ti	P	S	Fe
Porcentaje / (%)	0.211	0.199	0.610	0.051	0.032	0.202	0.07	0.082	0.026	0.001	0.010	0.012	0.014	0.024	0.053	Balance

Cuadro IV. Composición del acero AISI 1020 tras análisis de Espectrometría de Emisión Óptica

Elemento	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cu	Al	Cr	Pb	W	Ti	P	S	Fe
Porcentaje (%)	0.197	0.043	0.455	0.009	0.001	0.010	0.024	0.017	0.005	0.011	0.004	0.011	0.010	Balance

Pruebas de solubilidad

Como resultado de las pruebas de solubilidad, solo tres compuestos resultaron solubles en el medio ensayado. La estructura de estos se presenta en la Figura 16. Para las moléculas *CHLK-N(Me)₂* y *CHLKN-OH*, los inhibidores se solubilizaron utilizando como disolvente únicamente HCl 1 mol/L. En el caso de la molécula *CHLKN-Cl*, ésta se solubilizó utilizando como codisolvente etanol en una relación 90 % HCl 1.0 M y 10 % etanol.

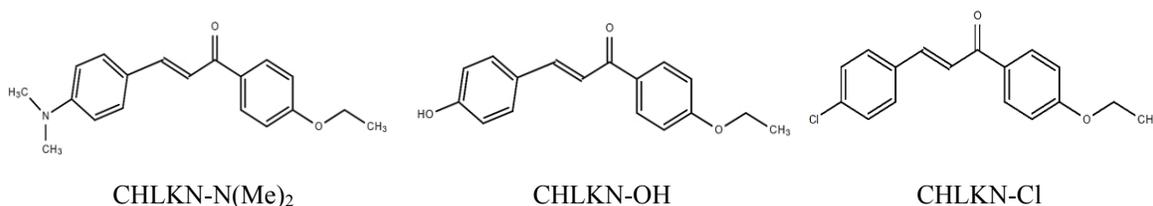


Figura 16. Estructura y código de las moléculas empleadas en el ensayo gravimétrico de pérdida de masa.

Ensayo Gravimétrico de pérdida de masa: Efecto de la concentración y grupos sustituyentes

A estas moléculas se les realizó el ensayo de pérdida de masa a tres concentraciones distintas según los resultados de la prueba de solubilidad, utilizando como muestra, primeramente, bloques de acero A36. No obstante, como se observa en la Figura 17 y en el Cuadro V, el comportamiento de las tres moléculas difiere considerablemente entre sí, siendo el compuesto *CHLKN-N(ME)₂* el mejor de los tres compuestos analizados, mostrando como máxima eficiencia un 80 % y siendo esta la mayor eficiencia reportada en este ensayo entre las tres moléculas, seguida por el compuesto *CHLKN-OH* con eficiencias de hasta un 18.8 % y finalmente el compuesto *CHLKN-Cl* que, por el contrario, no mostró resultados favorables en cuanto a un comportamiento inhibitorio.

Cuadro V. Valores de concentración de las moléculas orgánicas a ser utilizadas como inhibidores de la corrosión.

Compuesto	Concentración / (mg/L)	Concentración / mmol/L	Tasa de corrosión del blanco / mm/año (± 0.04)	Tasa de corrosión con inhibidor / mm/año (± 0.04)	Eficiencia anticorrosiva / η (± 0.1)
CHLK-N(Me) ₂	2.00	6.77×10^{-3}	1.65	0.20	56.2
	5.00	1.69×10^{-2}	0.93	0.20	78.2
	10.00	3.39×10^{-2}	1.01	0.73	80.0
CHLKN-OH	2.00	7.45×10^{-3}	1.33	1.45	18.8
	5.00	1.86×10^{-2}	0.75	0.62	16.4
	10.00	3.73×10^{-2}	1.83	1.22	7.4
CHLKN-Cl	2.00	6.97×10^{-3}	0.86	1.34	-56.0
	5.00	1.74×10^{-2}	0.62	0.56	-15.5
	10.00	3.49×10^{-2}	0.87	1.10	-64.0

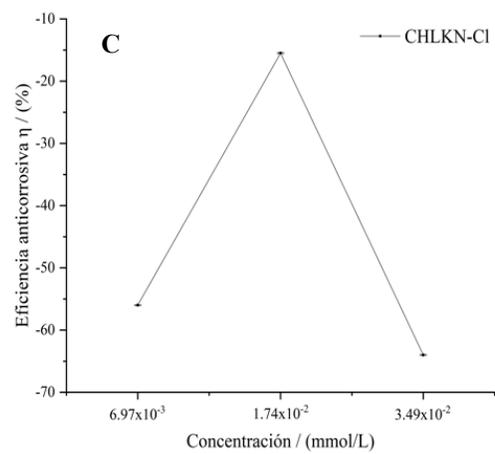
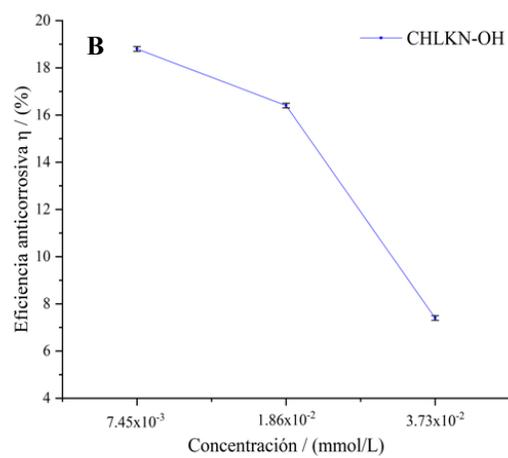
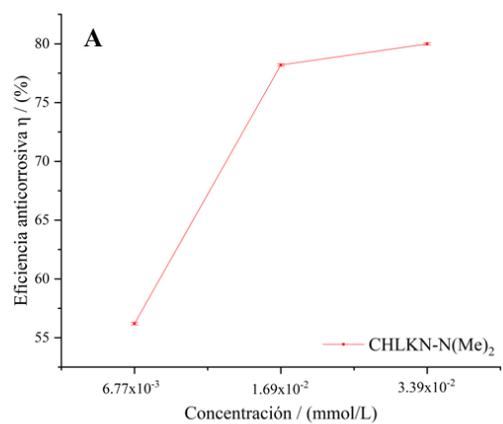


Figura 17. Eficiencia anticorrosiva vs concentración para los tres distintos compuestos estudiados para A36 en HCl 1 mol/L: A) CHLKN-N(Me)₂ B) CHLKN-OH C) CHLKN-Cl.

Para el caso de $CHLKN-N(Me)_2$ y $CHLKN-OH$, es claro una disminución en la tasa de corrosión de los bloques que fueron inmersos en la disolución con inhibidores en comparación a los blancos, lo cual sugiere la efectividad del inhibidor protegiendo la superficie del acero. En el caso de la molécula $CHLKN-Cl$, esta obtuvo valores de eficiencias negativos en todos los ensayos realizados, lo que daría un primer indicio de su efecto como acelerador de la corrosión y no como inhibidor.

Un punto importante por destacar es que existe una relación en cuanto a la presencia de concentración de etanol en la disolución y la aparición de corrosión por picadura, tal y como se observa en la Figura 18, en la cual un cuerpo de acero sometido a este ensayo en un medio HCl – Etanol 10 % con el inhibidor (que contiene cloro) se corroe considerablemente más en comparación con el blanco. A pesar de no poder explicar este fenómeno por medio de la teoría de electro-oxidación del alcohol debido a los potenciales necesarios para que esto ocurra [71, 72], sí existen autores que apoyan la idea de que el comportamiento de la picadura se debe al realce de la hidrólisis y la inhibición de la difusión de cationes metálicos en las disoluciones etanólicas [73].

Para el caso de $CHLKN-OH$ y $CHLKN-N(Me)_2$, ambos compuestos poseen grupos donadores de densidad electrónica ($-OH$ y $-NR_3$ respectivamente), lo cual favorece la adsorción sobre la superficie metálica, generando un efecto de bloqueo sobre los sitios activos del cuerpo de acero.

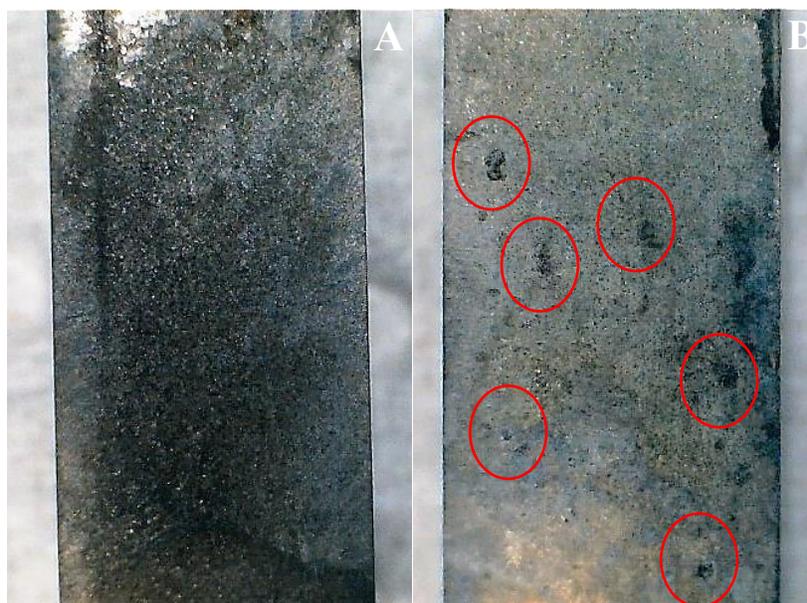


Figura 18.Detalle de la superficie del metal mediante microscopio óptico entre el A) blanco y B) la disolución de molécula $CHLKN-C$ a 1.74×10^{-2} mmol/L para acero A36 en HCl 1 mol/L

Espectros de Impedancia Electroquímica

La primera técnica electroquímica utilizada para evaluar la eficiencia anticorrosiva de los compuestos fue la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Esta técnica permite analizar el comportamiento resistivo y capacitivo de la interfase metal/electrolito en ausencia y presencia del inhibidor. Esta técnica arroja dos gráficos: el gráfico de Nyquist y el gráfico de Bode.

El gráfico de Nyquist para las tres moléculas, los cuales se observan en las Figuras 19, 20, 21 y 22 muestran la formación de semicírculos no perfectos, sino achatados. Este comportamiento se relaciona con la no homogeneidad, rugosidad de la superficie metálica y la resistencia a la transferencia de masa [74]. Primeramente, en el gráfico de CHLKN-N(Me)₂ (Figura 19) se puede observar que la forma de los semicírculos se mantiene similar al cambiar las concentraciones, con la diferencia del incremento del diámetro de este al aumentar la concentración. lo cual está relacionado con la dificultad de que ocurra un intercambio electrónico entre el metal y medio ácido y, en consecuencia, implica la aparición de una barrera de protección contra la corrosión (76).

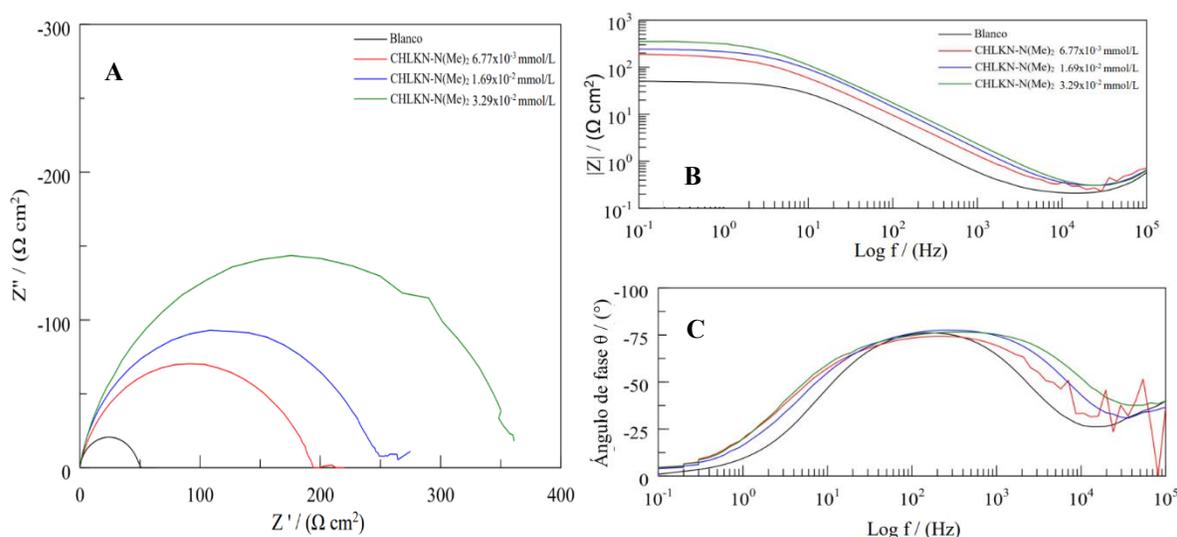


Figura 19. A) Gráficos de Nyquist B) Gráfico Bode modular C) Gráfico Bode de ángulo de fase para la molécula CHLKN-N(Me)₂ a distintas concentraciones para acero A36 en HCl 1 mol/L.

Para las concentraciones representadas en los gráficos de la Figura 19 y en el Cuadro VI, se puede observar un comportamiento similar a lo obtenido en el ensayo gravimétrico. El compuesto CHLKN-N(Me)₂ muestra mayor resistencia de transferencia de carga siguiendo el comportamiento obtenido en el ensayo gravimétrico de pérdida de masa, lo que implica que cuanto mayor es la concentración es mayor la protección del inhibidor sobre la superficie del metal. El compuesto

CHLKN-OH, igualmente, obtuvo resultados similares a los que se obtuvieron en el ensayo gravimétrico: en el que a menor concentración se obtuvo una mayor resistencia a la transferencia de carga y, por ende, mejor protección del metal.

En cuanto a los gráficos de Bode angular y de módulo, se puede observar que las tres moléculas también difieren en su comportamiento: Para el caso de CHLK-N(Me)₂, se puede notar un leve aumento en la altura del pico asociado a la constante de fase, al aumentar la concentración del inhibidor. Esto, en conjunto con el aumento de la impedancia absoluta a bajas frecuencias sugieren la formación de una capa protectora en la superficie del metal [75].

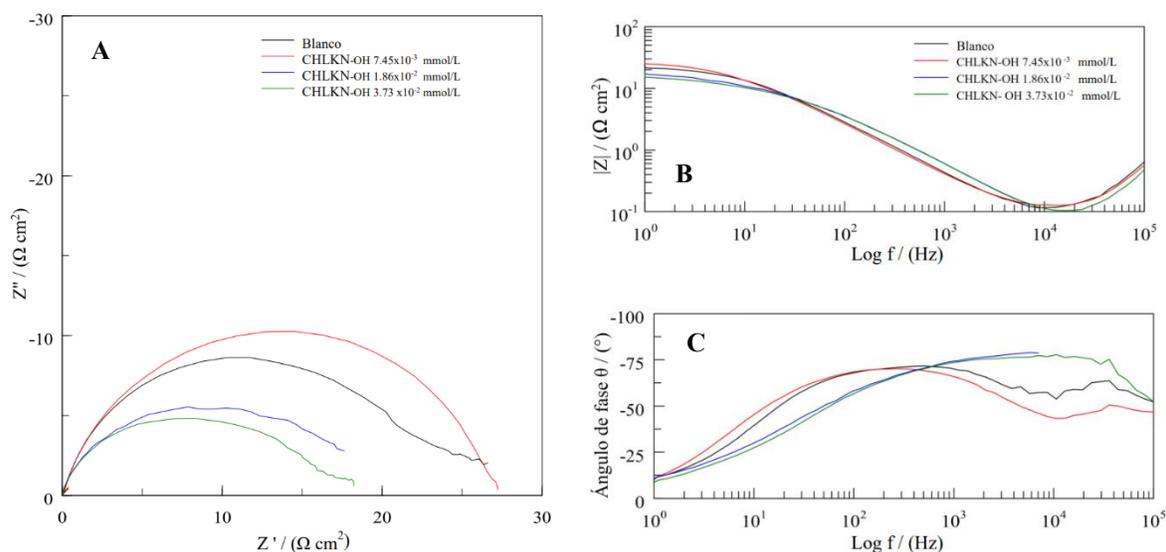


Figura 20. A) Gráficos de Nyquist B) Gráfico Bode modular C) Gráfico Bode angular de fase CHLKN-OH para acero A36 en HCl 1 mol/L.

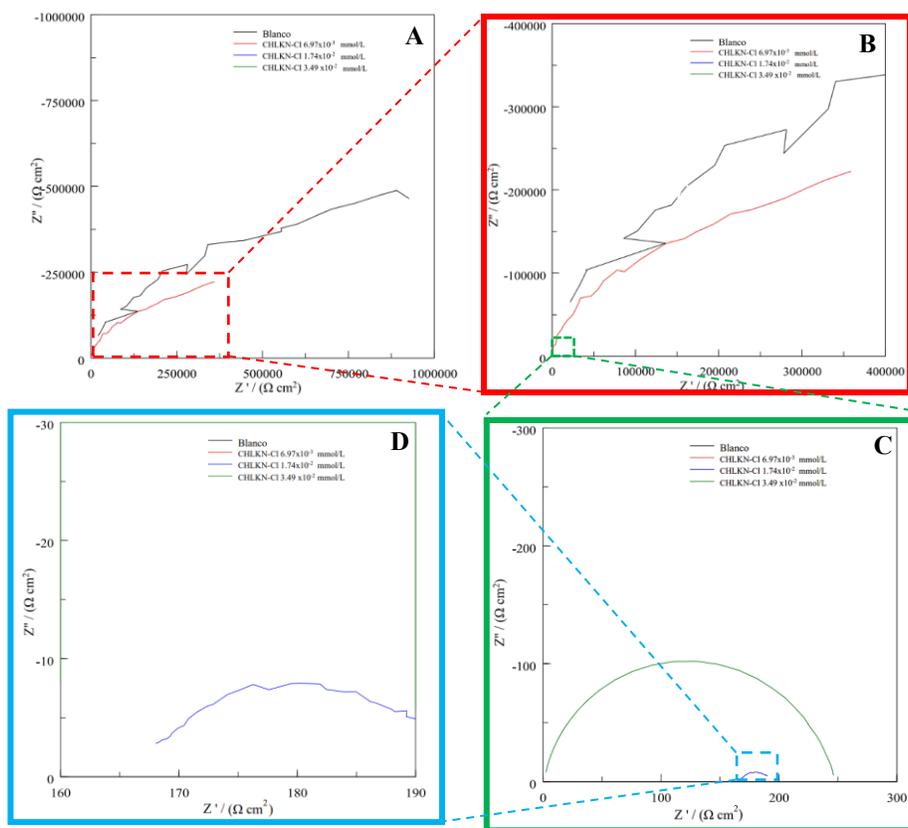


Figura 21. Gráficos de Nyquist para el compuesto CHLKN-Cl para acero A36 en HCl 1 mol/L.

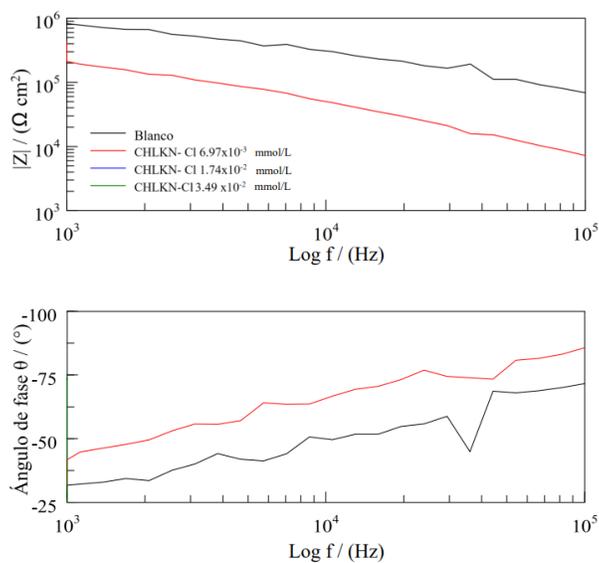


Figura 22. Gráficos de Bode para el compuesto CHLKN-Cl para acero A36 en HCl 1 mol/L.

Para el caso de la molécula *CHLKN-OH*, en la Figura 20, ésta presenta un comportamiento más irregular: el gráfico modular muestra un comportamiento muy similar entre blanco y la concentración más alta, lo cual indica la poca influencia que genera esta concentración como inhibidor. Asimismo, se puede observar un leve aumento en frecuencias más bajas para la concentración de 7.45E-03 mmol/L lo cual sugiere que se mantiene el mismo comportamiento que se observó en las pruebas gravimétricas: a menor concentración mejor eficiencia anticorrosiva. En cuanto a la molécula *CHLKN-Cl*, su comportamiento también coincidió con lo visto en el ensayo gravimétrico: un compuesto que no muestra ninguna tendencia a proteger la superficie metálica, descartando de esta manera que este compuesto se comporte como inhibidor de corrosión. Este comportamiento se ilustra en la Figura 21 y 22

Con ayuda del programa Zview® (Scribner), fue posible dar ajuste a los datos obtenidos mediante un circuito eléctrico equivalente. Para *CHLKN-N(Me)₂* y *CHLKN-OH*, fue posible ajustar los datos utilizando un circuito ampliamente reportado en la literatura [53, 65, 72] para moléculas orgánicas (el circuito de Randles) y que presentó bajos niveles de X^2 ($<10^{-2}$) lo cual implica un buen nivel de ajuste del sistema con el circuito propuesto. Este circuito se puede apreciar en la Figura 23, en el que el inhibidor se representa por los círculos grises, y permite simular las interacciones que ocurren en la interfase metal/electrolito. Un aspecto importante por resaltar es que este circuito utiliza un elemento de constante de fase, que es utilizado en lugar de un capacitor ideal debido a la no homogeneidad de la superficie metálica que se está trabajando [76].

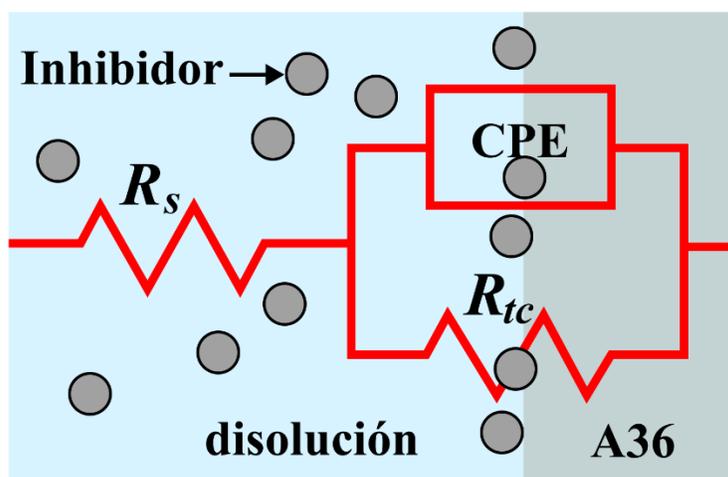


Figura 23. Circuito equivalente utilizado para ajuste de datos en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para *CHLKN-N(Me)₂* y *CHLKN-OH*. R_s es la resistencia de la disolución, R_{tc} corresponde a la resistencia de transferencia de carga CPE es el elemento de constante de fase.

La disminución del valor de C_{dl} en presencia de CHLKN-N(Me)₂ en comparación al blanco se relaciona con un valor bajo en la constante dieléctrica local debido al reemplazo de las moléculas de agua con moléculas del inhibidor. Este proceso incrementa el espesor de la doble capa eléctrica, disminuyendo así el área superficial expuesta al medio ácido, lo que implica un buen proceso de adsorción de dichas moléculas en la superficie del acero [58]. Siguiendo este razonamiento, se puede observar un comportamiento contrario con CHLKN-OH y CHLKN-Cl en el que los valores de la capacitancia de doble capa son mayores en comparación a los valores obtenidos para el blanco. Esto estaría relacionado con el aumento de la constante dieléctrica local, por lo que se esperaría que existiese una mayor influencia de las moléculas del agua sobre las moléculas del inhibidor, haciendo que el área expuesta al medio ácido sea mayor.

Del Cuadro VI, es importante mencionar también que, las eficiencias siguen el mismo comportamiento observado en el ensayo gravimétrico: para el caso de CHLKN-N(Me)₂, las eficiencias se mantienen entre 72 % a 96 % concordando también que a mayor concentración mayor eficiencia anticorrosiva. Para CHLKN-OH, se observa un comportamiento contrario, en el que a mayor concentración menor eficiencia corrosiva, siendo coherente con lo obtenido en el ensayo de pérdida de masa.

Cuadro VI. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en ausencia y presencia de las moléculas candidatas a ser utilizadas como inhibidoras de corrosión en HCl 1 mol/L.

Compuesto	Concentración (mmol/L)	R _s (ohm cm ²)	CPE		χ ² chi cuadrado	C _{dl} (μFcm ⁻²)	R _{ct} (Ω*cm ²)	Eficiencia η / (%)
			Y0 (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n				
Blanco	-	0.2	6.40 x10 ⁻⁴	0.9	1.10 x10 ⁻³	449.1	50.4	-
	6.77x10 ⁻³	0.2	4.31 x10 ⁻⁴	0.9	7.47 x10 ⁻⁴	281.6	185.8	72.9
CHLK-N(Me) ₂	1.69x10 ⁻²	0.2	2.36 x10 ⁻⁴	0.9	6.17 x10 ⁻⁴	162.1	237.5	78.8
	3.39x10 ⁻²	0.6	5.40 x10 ⁻⁵	0.9	2.58 x10 ⁻⁴	36.7	1434	96.5

Compuesto	Concentración (mmol/L)	R _s (ohm cm ²)	CPE		χ ² chi cuadrado	C _{dl} (μFcm ⁻²)	R _{ct} (Ω*cm ²)	Eficiencia η / (%)
			Y0 (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n				
Blanco	-	0.04	1.74 x10 ⁻³	0.8	2.03 x10 ⁻³	865.3	24.2	-
	7.45x10 ⁻³	0.07	1.78 x10 ⁻³	0.8	8.07 x10 ⁻⁴	946.1	27.1	10.7
CHLKN-OH	1.86x10 ⁻²	0.04	2.22 x10 ⁻³	0.8	3.79 x10 ⁻³	786.0	19.3	-25.1
	3.73x10 ⁻²	0.03	2.00 x10 ⁻³	0.8	2.89 x10 ⁻³	696.0	16.4	-47.2

Compuesto	Concentración (mmol/L)	R _s (ohm cm ²)	CPE		χ ² chi cuadrado	C _{dl} (μFcm ⁻²)	R _{ct} (Ω*cm ²)	Eficiencia η / (%)
			Y0 (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n				
Blanco HCl/Etanol	-	106370	1.84 x10 ⁻⁹	0.7	4.42 x10 ⁻³	1.49 x10 ⁻⁴	1.44 x10 ⁶	-
	6.97x10 ⁻³	1696	1.00 x10 ⁻⁸	0.7	4.14 x10 ⁻³	0.00	6.22 x10 ⁵	-131.2
CHLKN-Cl	1.74x10 ⁻²	166.3	3.97 x10 ⁻³	0.7	3.01 x10 ⁻⁶	1266	27.6	-5.2 x10 ⁶
	3.49x10 ⁻²	0.8	1.59 x10 ⁻⁴	0.9	2.75 x10 ⁻⁵	108	244.6	-5.9 x10 ⁵

Polarización Potenciodinámica

El último ensayo electroquímico que se realizó para evaluar la eficiencia de las moléculas orgánicas fue la polarización potenciodinámica, en la que fue posible obtener información del potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y eficiencia anticorrosiva a través de las curvas de Tafel. Estas curvas se pueden observar en la Figura 24 y sus respectivos parámetros se resumen en el Cuadro VII:

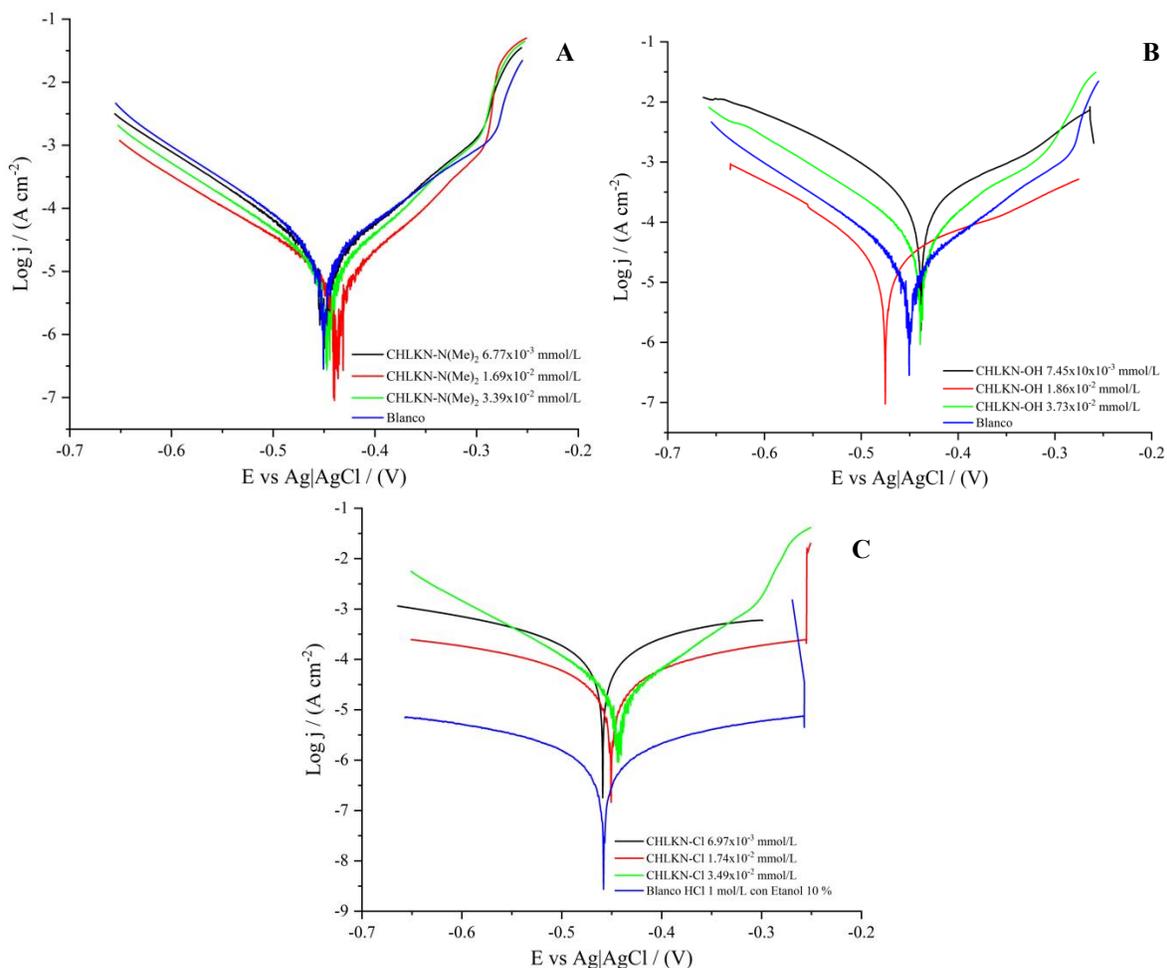


Figura 24. Curvas de Tafel para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de distintas concentraciones de: A) CHLKN-N(Me)₂ B) CHLKN-OH C) CHLKN-Cl

Las curvas de Tafel generan información referente al tipo de inhibidor que se esté analizando y a la velocidad de corrosión con la que se corroen las piezas de acero. En cuanto al compuesto CHLKN-N(Me)₂ se puede observar una disminución en los valores de densidad de corriente de corrosión en comparación a los valores obtenidos para el blanco, lo cual indica que existe una disminución en la

velocidad de corrosión del bloque. El compuesto CHLKN-OH únicamente muestra una disminución en la velocidad de corrosión únicamente para la concentración 7.45×10^{-3} mmol/L, siendo la única concentración que presenta resultados favorables en eficiencia anticorrosiva.

Cuadro VII. Parámetros de Polarización Potenciodinámica para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de las moléculas candidatas a ser utilizadas como inhibidores de corrosión

Compuesto	Concentración / (mmol/L)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	j_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	Eficiencia η / (%)
Blanco	-	-0.453 ± 0.004	11.1 ± 5.9	-8.9 ± 3.6	$(215 \pm 1) \times 10^2$	-
Blanco con etanol	-	-0.557 ± 0.141	6.0 ± 2.5	-6.1 ± 2.5	$(5 \pm 3) \times 10^0$	-
CHLKN-N(Me) ₂	6.77×10^{-3}	-0.446 ± 0.002	15.9 ± 2.0	-10.7 ± 0.2	$(104 \pm 6) \times 10^1$	51.7
	1.69×10^{-2}	-0.450 ± 0.030	18.2 ± 9.2	-9559 ± 0.4	$(75 \pm 1) \times 10^1$	65.2
	3.39×10^{-2}	-0.455 ± 0.020	14.4 ± 5.5	-10.3 ± 0.6	$(22 \pm 2) \times 10^1$	89.7
	7.45×10^{-3}	-0.437 ± 0.001	11.4 ± 1.9	-8.7 ± 0.8	$(196 \pm 1) \times 10^1$	8.8
CHLKN-OH	1.86×10^{-2}	-0.469 ± 0.005	8.6 ± 1.6	-8.5 ± 1.8	$(299 \pm 2) \times 10^2$	-38.5
	3.73×10^{-2}	-0.442 ± 0.004	11.4 ± 3.4	-9.1 ± 0.7	$(363 \pm 2) \times 10^2$	-68.1
	6.97×10^{-3}	-0.451 ± 0.010	6.7 ± 4.8	-6.7 ± 3.5	$(364 \pm 2) \times 10^2$	-14 956.4
CHLKN-Cl	1.74×10^{-2}	-0.451 ± 0.002	4.8 ± 0.8	-4.9 ± 1.1	$(60 \pm 5) \times 10^1$	-2 397.5
	3.49×10^{-2}	-0.442 ± 0.002	15.8 ± 3.1	-10.5 ± 0.9	$(317 \pm 2) \times 10^2$	-13 024.6

Caso contrario ocurre para la molécula CHLKN-Cl, en el que el valor de densidad de corriente de corrosión es mayor para todas las concentraciones en comparación al valor del blanco, llevando a resultados de eficiencia más bajas. En el caso específico de CHLKN-Cl, presenta valores muy bajos de eficiencia, y esto se debe a la baja densidad de corriente obtenido en su respectivo blanco con etanol. Una vez realizada y analizada tanto la prueba gravimétrica como la caracterización electroquímica, se puede concluir que el compuesto CLKN-Cl no posee comportamiento como inhibidor de corrosión.

Según Fernandes *et al.* [58] y Issaadi *et al.* [77] para definir un inhibidor como anódico o catódico, es necesario que exista una variación de potencial de al menos ± 85 mV en relación con el blanco. Esto no ocurre para ninguna de las moléculas; por lo que los inhibidores se pueden clasificar como inhibidores mixtos, es decir, que los inhibidores actúan tanto sobre la reacción anódica como sobre la reacción catódica. En cuanto al análisis de las pendientes catódicas (β_c) y anódicas (β_a), se puede observar que el aumento de concentración no causa un cambio en los valores de estas, lo cual también sugiere la naturaleza mixta de las moléculas involucradas y el control en ambos procesos anódico y catódico [78].

Isotermas de adsorción

Para estudiar el mecanismo de adsorción que poseen las moléculas seleccionadas como inhibidoras de corrosión se procedió a probar cinco modelos distintos de isotermas y escoger, a partir de la curva de mejor ajuste el modelo que describía el comportamiento de las moléculas. Los modelos de isoterma que se probaron fueron los siguientes: Langmuir, Frumkin, El Awady, Freundlich, Temkin Flory-Huggins.

Para la molécula con una amina terciaria, CHLK-N(Me)₂, se obtuvo que el modelo de mejor ajuste es Langmuir, la cual se observa en la Figura 25. Esta isoterma (ecuación 19) se utiliza para describir el equilibrio entre el adsorbato y el sistema adsorbente, partiendo de que el proceso de adsorción se limita a una capa molecular [79]. Adicionalmente, esta isoterma parte de la suposición de que cada molécula del adsorbato tiene la misma posibilidad de ocupar un sitio activo. Lo cual indicaría que la molécula estaría formando una monocapa en la superficie del metal y sin tener interacción o competencia con ninguna otra de sus moléculas adyacentes [80].

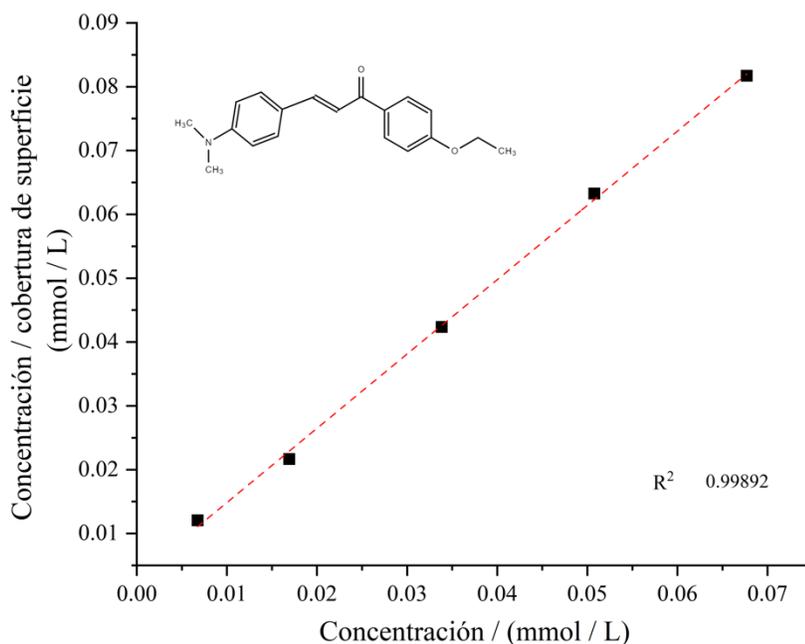


Figura 25. Isoterma de adsorción de Langmuir para acero de bajo carbono A36 a temperatura ambiente.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (19)$$

Donde:

C es la concentración, (mol/L)

θ es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados, (adim)

K_{ads} es la constante de adsorción, (mol/L)

Partiendo del Cuadro VIII, se puede observar que a mayor concentración es también mayor la cobertura de superficie. Cuando la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados (θ) tiende a 1 indica que se forma una película más compacta dependiendo de la estructura molecular de los compuestos [81], por ende, se da una mayor protección de la superficie metálica. En este sentido, es importante obtener la isoterma de adsorción debido a que facilita la obtención de parámetros termodinámicos que permiten el estudio del tipo de adsorción que presenta el compuesto.

Cuadro VIII. Concentraciones y cobertura de superficie utilizadas en la isoterma de Langmuir para el compuesto CHLKN-N(Me)₂ a 298 K.

Concentración (mg/L)	Concentración (mol/L)	θ cobertura de superficie (adim)
2	0.006771	0.5617
5	0.016927	0.7822
10	0.033855	0.7998
15	0.050782	0.8030
20	0.067709	0.8288

Los parámetros termodinámicos del compuesto CHLKN-N(Me)₂ se resumen en el Cuadro IX. El incremento en valores negativos de la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) indica mayor espontaneidad en el proceso de adsorción, así como un incremento en la estabilidad de la capa de adsorción. Asimismo, cuando la energía libre alcanza valores mayores a los -40 kJ* mol^{-1} se

establece que la interacción metal – molécula se da por adsorción química [82], tal y como es el caso de este compuesto. Para obtener ΔG_{ads} se utiliza la ecuación 20, la cual, para CHLKN-N(Me)₂ indicaría que el intercambio electrónico entre las moléculas del inhibidor y el metal se da a través de la formación de enlaces coordinados [82] que lleva a la formación de un complejo inhibidor-metal estable. El valor positivo de la constante de adsorción indica la viabilidad de la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica [83].

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (20)$$

Donde:

ΔG_{Ads} : Es la energía libre de adsorción, (kJ/mol)

R: Es la constante de los gases, (8.314 J/K mol)

T: es la temperatura absoluta, (K)

Cuadro IX. Parámetros termodinámicos obtenidos de la isoterma de Langmuir para el compuesto CHLKN-N(Me)₂ en HCl 1 mol/L para acero A36 a 298 K.

Parámetro	Valor
K_{ads} (L/mol)	3.33×10^5
ΔG_{ads} (kJ/mol)	-41.5

Seguidamente, se procedió a realizar el mismo análisis para la molécula CHLKN-OH. Para este compuesto, se obtuvo que el modelo de adsorción de mejor ajuste correspondía al modelo de isoterma Flory-Huggins, cuyos parámetros se observan en el Cuadro X. Este modelo toma en consideración la cantidad de moléculas de aguas sustituidas por moléculas de inhibidor [84], siendo su ecuación escrita de forma lineal de la siguiente manera:

$$\log \left(\frac{\theta}{C} \right) = n \log(1 - \theta) + \log K_{FH} \quad (21)$$

Donde:

n : es el número de sitios activos ocupados, (adim)

K_{FH} : es la constante de equilibrio para la isoterma Flory-Huggins, (L/mol)

Θ : es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados, (adim)

C : es la concentración del inhibidor, (mol/L)

Para la obtención de la energía libre de adsorción de Gibbs, fue necesaria la obtención de la constante de equilibrio (K_{FH}); la misma posee valores positivos como se observa en el Cuadro X confirmando, al igual que en la molécula anterior, que existe una tendencia a la formación de la capa protectora del inhibidor. No obstante, este compuesto posee adsorción de tipo mixta, al encontrarse levemente por encima de los -20 kJ/mol según la ecuación 22. Este tipo de adsorción se entiende como un fenómeno de competencia entre la adsorción física y la adsorción química [82] siendo para el caso de la molécula mayoritariamente adsorción física. Por otro lado, y refiriéndose a la Figura 26, se puede observar que existe una tendencia descendiente en los datos de la curva lo que lleva a una pendiente con valores negativos según la ecuación 21; este valor indica una zona activa del adsorbente superior a la unidad que estaría ocupada por el adsorbato [80].

$$\Delta G_{Ads} = RT \ln(K_{FH}) \quad (22)$$

Donde :

ΔG_{Ads} : Es la energía libre de adsorción, (kJ/mol)

R : Es la constante de los gases, (8.314 J/K mol)

T : es la temperatura absoluta, (K)

K_{FH} es la constante de adsorción de Flory-Huggins, (adim)

Cuadro X. Parámetros termodinámicos obtenidos de la isoterma de Flory-Huggins para el compuesto CHLKN-OH en HCl 1 mol/L para acero A36 a 298 K.

Parámetro	Valor
K_{FH} (L/mol)	1.01×10^{-4}
ΔG_{ads} (kJ/mol)	-22.8
Pendiente	-0.049 ± 0.007

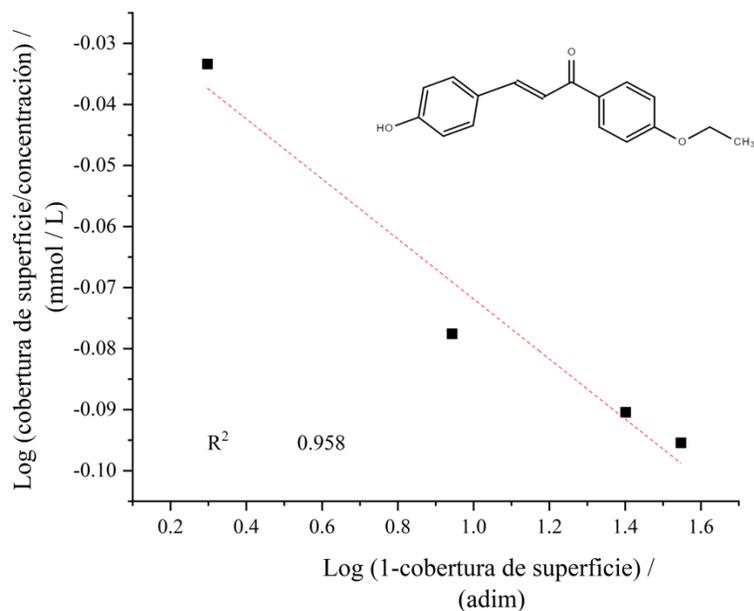


Figura 26. Isotherma de adsorción de Flory-Huggins para acero de bajo carbono A36 a temperatura ambiente.

Estudio del efecto de la temperatura

Se procedió a realizar ensayos con las dos moléculas seleccionadas (CHLKN-N(Me)₂ y CHLKN-OH) variando la temperatura, con la finalidad de obtener información respecto a la respuesta de los inhibidores ante los cambios abruptos de temperatura en el posible intervalo de operación de una torre de enfriamiento, y además para poder obtener los parámetros de activación del proceso. El rango de temperaturas utilizadas durante el experimento fue seleccionado según información proporcionada por agentes de la empresa proveedora de los parámetros operativos de la torre de enfriamiento. Los resultados de este ensayo gravimétrico se presentan en la Figura 27. Tal y como se logra apreciar, existe una diferencia notable entre un inhibidor y otro. Respecto a CHLKN-N(Me)₂, se observa que mantiene una eficiencia similar en los distintos cambios de temperatura, siendo la de mejores resultados el ensayo a 333 K.

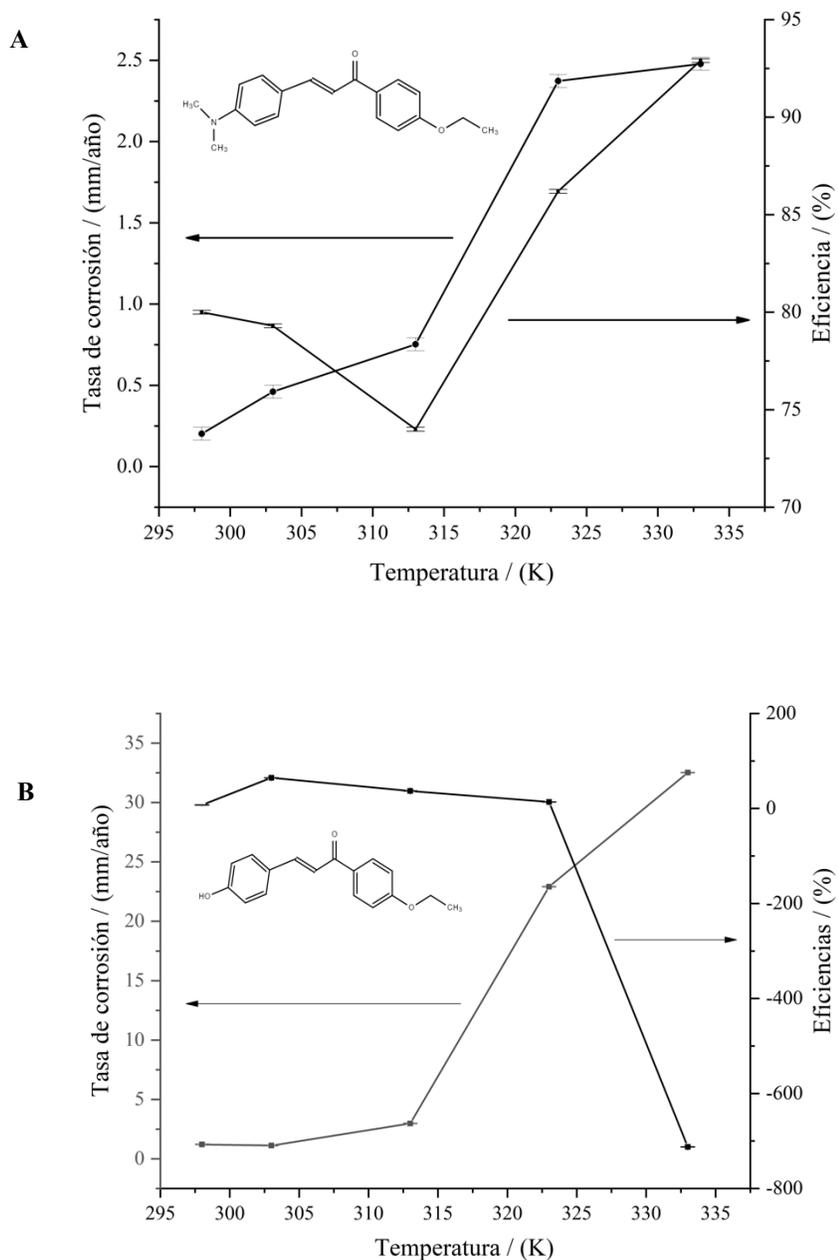


Figura 27. Tasa de corrosión y eficiencias a distintas temperaturas de los compuestos inhibidores de la corrosión.

Este comportamiento indica la buena estabilidad térmica que ofrece la molécula, lo cual es común en compuestos que presentan adsorción química [58]. Lo anterior se puede explicar con ayuda de la Figura 28, en la cual se observa que en la adsorción química se va dando un aumento en la capacidad de adsorción hasta que llega a una temperatura máxima y empieza a decrecer, lo cual se

encuentra relacionado a la energía de activación propia del sistema. Por otra parte, el comportamiento de la molécula CHLKN-OH confirma lo obtenido en el Cuadro X, en el que los compuestos cuya tendencia es hacia la adsorción de tipo física no presentan buena resistencia al aumento de temperatura.

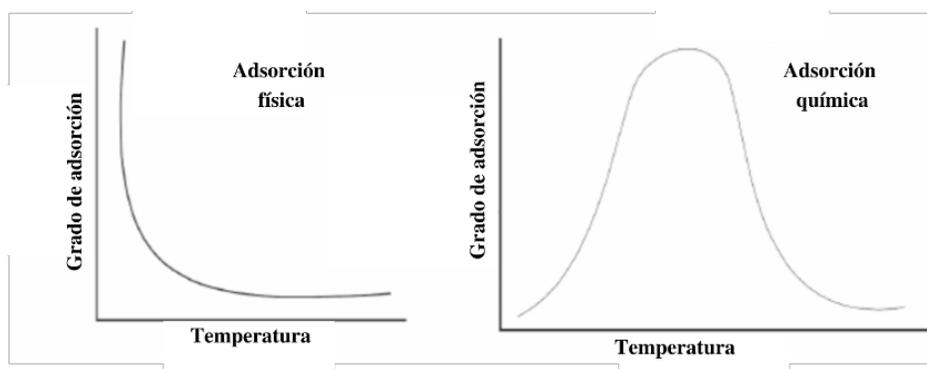


Figura 28. Comportamiento del fenómeno de adsorción vs la temperatura según sea adsorción física o química [85].

Parámetros cinéticos

Como parte del estudio a distintas temperaturas, se procedió a obtener las variaciones de entalpía, entropía, así como la energía de activación para los compuestos CHLKN-N(Me)₂ y CHLKN-OH. Los resultados de este ensayo se muestran en el Cuadro XI. Como se esperaba, existe un aumento en la tasa de corrosión al aumentar la temperatura del sistema. Esto se debe a que la temperatura afecta directamente la velocidad de difusión y la solubilidad de los productos de corrosión. Adicionalmente el incremento en temperatura aumenta el número de sitios activos en la superficie del metal y cuyo proceso se acelera para aceros con contenido de carbono mayor a 0.14 [86], como es el caso de los aceros en estudio.

Cuadro XI. Tasa de corrosión de acero bajo carbono en ausencia y presencia de los inhibidores de corrosión en HCl 1 mol/L a distintas temperaturas.

Inhibidor	Concentración (mmol/L)	298 K		303 K		313 K		323 K		333 K	
		Tasa de corrosión mm/año (±0.04)	η % (±0.1)	Tasa de corrosión mm/año (±0.04)	η % (±0.1)	Tasa de corrosión mm/año (±0.04)	η % (±0.1)	Tasa de corrosión mm/año (±0.04)	η % (±0.1)	Tasa de corrosión mm/año (±0.04)	η % (±0.1)
Blanco	-	1.01	-	2.22	-	2.90	-	12.64	-	25.85	-
CHLK-N(Me) ₂	3.39x10 ⁻²	0.20	80.0	0.46	79.3	0.75	74.0	2.37	86.2	24.78	92.9
Blanco	-	1.32	-	3.16	-	4.72	-	26.56	-	-	-
CHLKN-OH	3.73 x10 ⁻²	1.22	7.4	1.12	64.6	2.98	36.9	22.92	13.7	32.52	-712.5

Con estos resultados, y utilizando la ecuación de Arrhenius (ecuación 23) utilizada por Fernandes *et al.* [58] se procedió a obtener los valores de energía de activación aparente del sistema mediante los gráficos de la Figuras 29 A

$$\ln T_c = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (23)$$

en donde:

T_C: es la tasa de corrosión, (mm/año)

A: Es el factor pre exponencial de Arrhenius, (adim)

T: Es la temperatura de estudio, (K)

E_a: Es la energía de activación, (kJ/mol)

R: Es la Constante de los gases ideales, (J/mol K)

Por otra parte, utilizando la ecuación 24 y la Figura 29 B y es posible obtener el cambio de entropía (ΔS*) y la entalpía de activación (ΔH*) para la formación del complejo de activación:

$$T_c = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (24)$$

en donde:

N: es el número de Avogadro, 6.022×10^{23} (mol^{-1})

h: es la constante de Planck, 6.626×10^{-34} ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

Tc es la tasa de corrosión, (mm/año)

R: Es la constante de los gases ideales, (J/mol K)

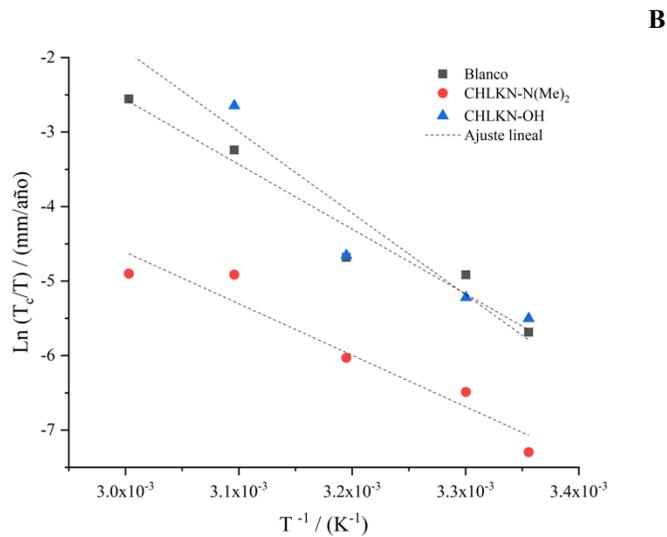
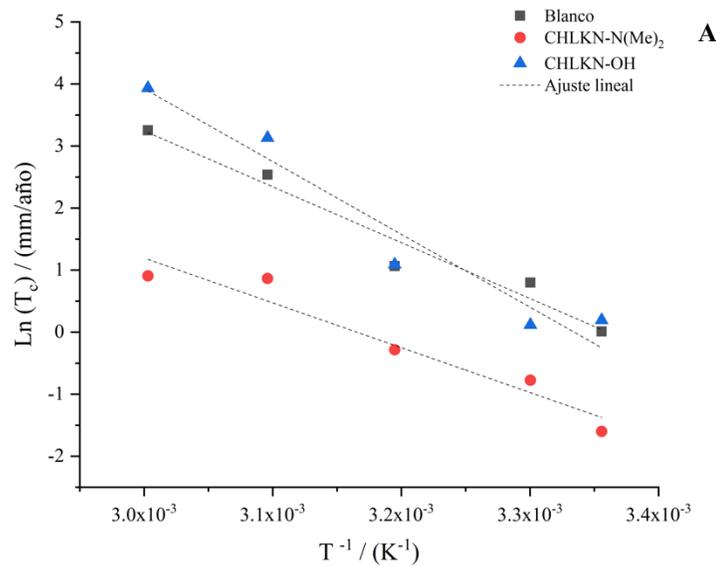


Figura 29. A) Gráfica de Arrhenius B) Gráfica del estado de transición para acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de CHLKN-N(Me)₂ y CHLKN-OH.

Los datos obtenidos fueron resumidos en el Cuadro XII: en el caso de la Energía de activación (E_a) para la molécula CHLK-N(Me)₂, ésta presenta un valor menor en comparación al blanco, mientras que para la molécula CHLKN-OH, el comportamiento fue contrario. Para ambos casos, esto puede ser explicado a partir del tipo de adsorción que presentan: CHLKN-N(Me)₂ presenta adsorción de tipo química y diversos autores [58, 82] señalan que bajos valores en la energía de activación para moléculas inhibitoras respecto a la disolución sin inhibidor se asocia al enlace químico que se crea entre la superficie del metal y el inhibidor: se relaciona tanto con el cambio en el mecanismo de accionar de la corrosión en presencia del inhibidor así como el bajo número de sitios activos en la superficie del metal expuestos al medio ácido debido a la formación de una capa protectora del inhibidor. Para el caso de CHLKN-OH, éste presenta valores de energía de activación mayores en comparación al blanco, lo cual es propio de inhibidores que presentan tendencia a adsorción de tipo física, e indica la existencia de una mayor barrera energética en la formación de un complejo entre el compuesto y el acero [83].

Cuadro XII. Valores de energía de activación, variación de entalpía y entropía de activación para el acero A36 en HCl 1 mol/L en ausencia y presencia de inhibidor.

Compuesto	E_a (kJ/mol)	ΔH^* (kJ/mol)	ΔS^* (J/mol)
Blanco	74.84	57.27	-2.16
CHLKN-N(Me)₂	60.04	57.44	-63.60
CHLKN-OH	81.74	79.14	21.58

Para explicar mejor el posible comportamiento que se tiene respecto a la energía de activación de las moléculas inhibitoras y su porcentaje de eficiencia, se procedió a realizar el siguiente gráfico que se puede apreciar en la Figura 30. En el mismo, se observa una comparativa de las energías de activación para ambas moléculas, en la cual la gráfica color negra representa a la molécula que tiene adsorción de tipo química, la cual tiene como producto final un complejo con un enlace químico inhibidor-metal difícil de romper, el cual necesitaría mayor energía para moverse del producto a sus respectivos reactivos, siendo esta representación de un estado estable del producto final y en consecuencia una barrera protectora eficiente. Por otro lado, para la molécula representada en color rojo, ésta presenta adsorción de tipo física, cuya energía de activación es menor en comparación a CHLK-N(Me)₂, sin embargo, se puede observar que, al poseer fisisorción su producto final

corresponde a un complejo con una menor estabilidad al no presentar la formación de un enlace químico, lo que trae como consecuencia mayor facilidad para volver a su estado inicial.

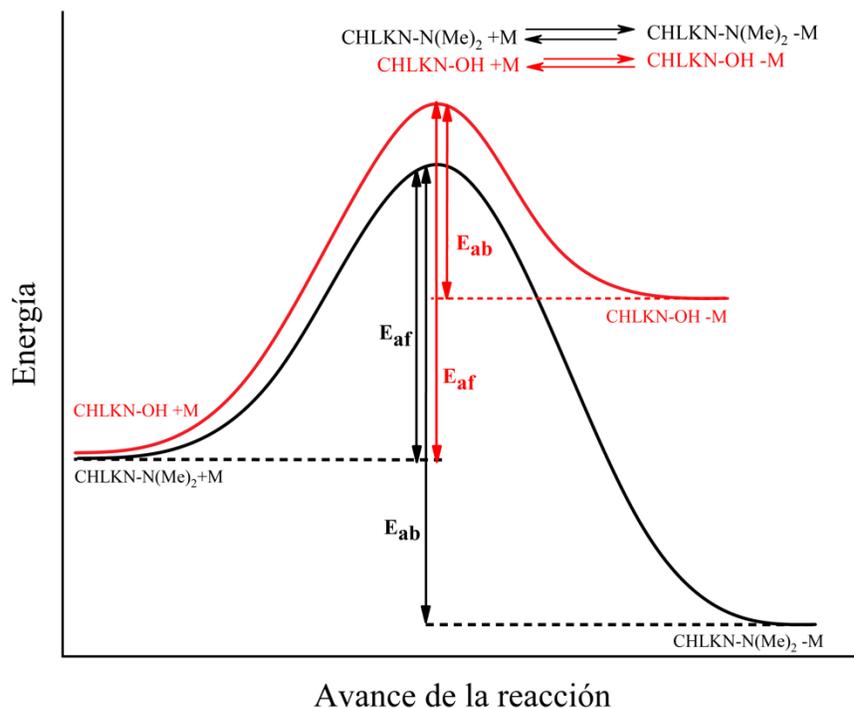


Figura 30. Esquema de posible representación de las energías de activación para la formación de complejos para CHLKN-N(Me)_2 y CHLKN-OH . **Roja:** energía de activación utilizada por el compuesto CHLKN-OH para formar el complejo con el metal. **Negra:** energía de activación utilizada por el compuesto CHLKN-N(Me)_2 para formar el complejo con el metal.

Por otro lado, con los gráficos de la Figura 29 es posible obtener información referente a la entropía y entalpía asociada al proceso: el intercepto corresponde a $[\ln(R/Nh) + \Delta S^*/R]$ y la pendiente corresponde a $-\Delta H^*/R$. Los datos obtenidos fueron resumidos en el Cuadro XII. Al igual que en el caso de la energía de activación, se puede observar una diferencia considerable respecto a los valores obtenidos para la entalpía entre moléculas, sin embargo, para todos los casos, los valores obtenidos fueron positivos. Esto indica que, para ambas moléculas, el proceso de adsorción es endotérmico. Por otro lado, el valor de entropía varía para ambas moléculas considerablemente. Para el caso de CHLKN-N(Me)_2 , ésta obtuvo valores negativos de entropía, lo cual indica que el complejo de activación es el paso determinante de la velocidad de reacción y tiende más a la asociación que a la disociación, lo que implica una disminución en el desorden al pasar de reactivo

al complejo Fe-inhibidor [87]. Para el caso de CHLKN-OH, éste obtuvo un valor positivo de entropía, lo cual indica un mayor desorden en el proceso de formación del complejo.

Caracterización físico-morfológica del acero A36

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La superficie del acero A36 fue analizada mediante la utilización de la técnica AFM. Estas imágenes fueron obtenidas a tres distintas condiciones, tal y como fueron descritas en la metodología. Las imágenes fueron analizadas utilizando el software Gwyddion (Czech Metrology Institute) de donde se obtuvieron tanto la perspectiva en 2D como en 3D, y con ello, las rugosidades medias entre cada superficie. De estas imágenes es posible observar una considerable diferencia entre los 4 escenarios a los que fue expuesto el cuerpo de acero: La Figura 31 A muestra la superficie del acero tras el pulimiento con lijas 220, 400 y 600 de tamaño de grano. Se observa ranuras ocasionadas por el paso de la lija, no obstante, la superficie se logra apreciar lisa y uniforme, teniendo una rugosidad media de $1.06 \mu\text{m}$. La Figura 31 B muestra al cuerpo de acero cuya superficie se muestra extremadamente dañada debido al proceso corrosivo. Esto se debe a que esta figura corresponde al cuerpo de acero tras ser inmerso 24 h en disolución únicamente de HCl 1 mol/L, es decir, sin ningún tipo de protección y teniendo como rugosidad medida $4.82 \mu\text{m}$. Las rugosidades medias de cada ensayo realizado se muestran en el Cuadro XIII.

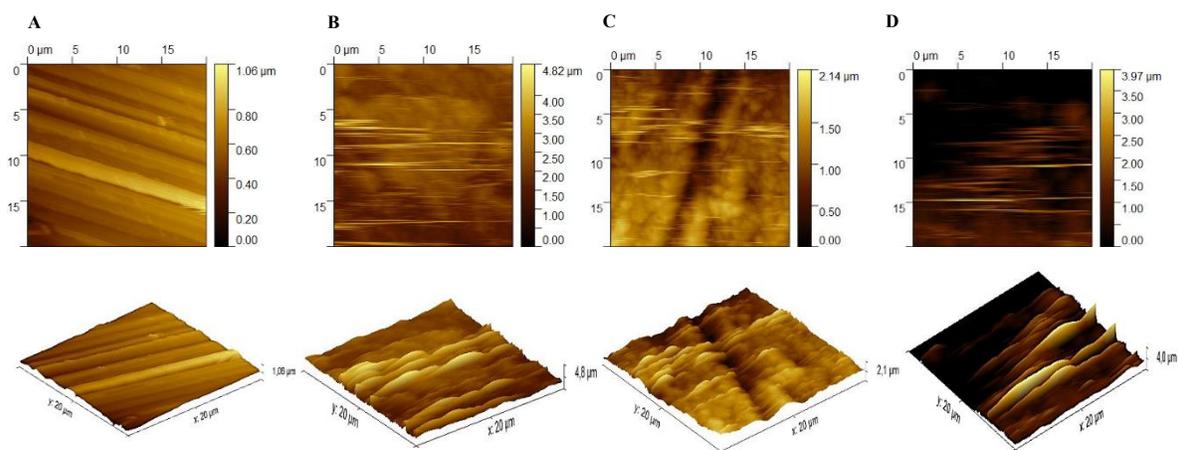


Figura 31. Apariencia del acero A36 utilizando AFM: A) Recién pulido B) inmerso por 24 h en HCl 1 mol/L C) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 3.39×10^{-2} mmol/L CHLKN-N(Me)₂ D) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45×10^{-3} mmol/L CHLKN-OH.

Las Figuras 31 C y 31 D muestran las superficies de los cuerpos de acero sumergidos en disolución con inhibidor. Ambas imágenes evidencian la formación de una película protectora sobre la superficie del bloque, ya que presentan rugosidades menores en comparación al blanco, sin embargo, esta película no es completamente homogénea ya que, a diferencia de la Figura 31 A la superficie no se observa lisa. Esto indicaría que los resultados de eficiencia obtenidos tanto en el

ensayo gravimétrico como en la caracterización electroquímica son congruentes con los resultados obtenidos en esta técnica.

Cuadro XIII. Rugosidades medias para el acero A36 en distintos escenarios.

	Acero pulido	HCl 1 mol/L		
		Blanco	CHLK-N(Me) ₂ 3.39x10 ⁻² mmol/L	CHLKN-OH 7.45x10 ⁻² mmol/L
Rugosidad media / μm	1.06	4.82	2.14	3.97

Otro ensayo realizado para evaluar la superficie de los bloques fue la Microscopía de Barrido Electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) y la Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDX). Al igual que en AFM, se siguió la metodología propuesta en el capítulo 3; primeramente, se procederá a analizar los resultados obtenidos por SEM.

Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Las superficies de los cuerpos de acero ensayados se muestran en la Figura 32. Como se muestra en la Figura 32 A, la superficie del acero se observa homogénea con algunas ranuras ocasionadas por el pulido realizado con lijas de 220, 400 y 600. En la Figura 32 B se puede apreciar la superficie del bloque evidentemente deteriorada debido a la exposición a un medio agresivo como lo es el HCl 1 mol/L. Al observar las imágenes 32 C y 32 D se notan cómo las superficies, a pesar de tener presencia de óxidos, se mantienen menos deterioradas en comparación a la superficie que no tenía ningún tipo de protección, siendo congruentes con lo obtenido vía AFM.

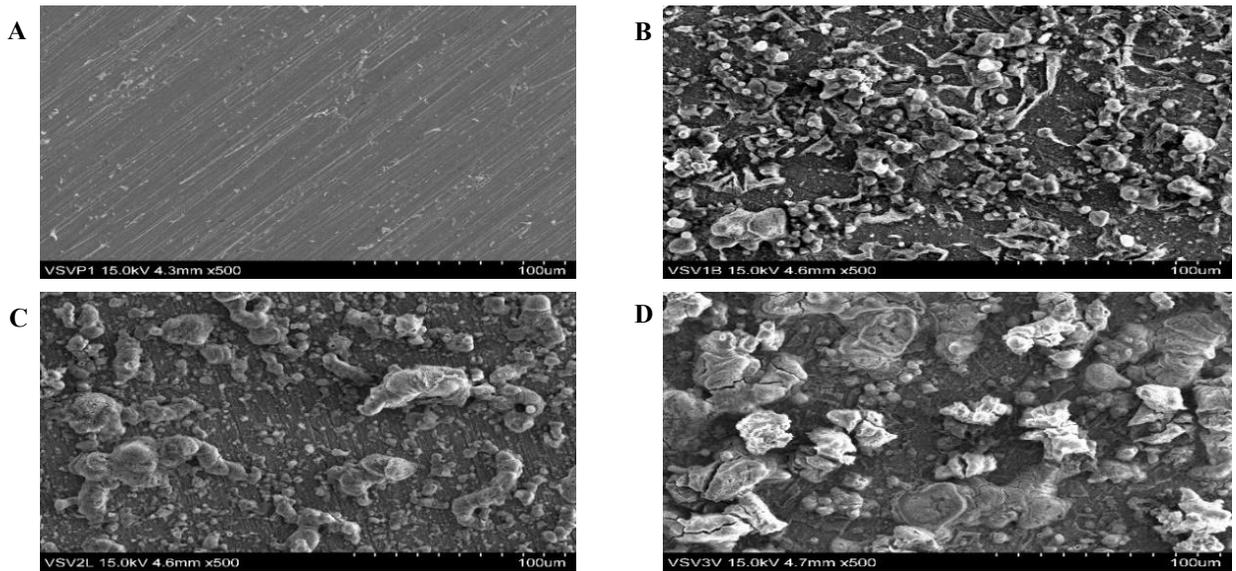
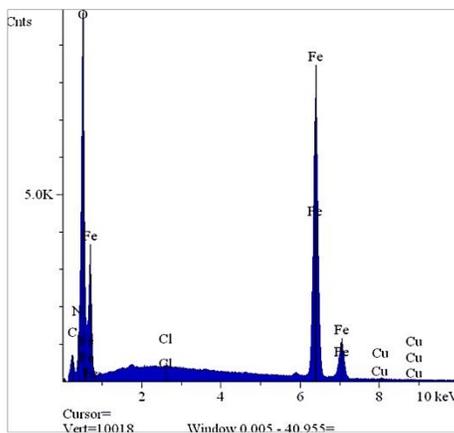


Figura 32. Imágenes SEM del acero al carbono A) Recién pulido B) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L C) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L + 3.29×10^{-2} mmol/L CHLKN-N(Me)₂ D) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L+ 7.45×10^{-3} mmol/L CHLKN-OH

Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDX)

Los ensayos EDX fueron utilizados para comprobar la existencia de elementos sobre la superficie en presencia y ausencia de los inhibidores. En primera instancia, en la Figura 33 muestra los resultados asociados con el bloque de acero A36 inmerso en disolución de HCl 1 mol/L, en donde se observa una considerable aparición de picos relacionados a hierro, oxígeno y cloro, siendo estos dos últimos considerados indicativos de la presencia de sitios activos [70], comunes en superficies altamente corroídas.



Componente	C	N	O	Cl	Fe	Cu
Composición / (% m/m)	1.329	3.640	23.149	0.128	71.013	0.741

Figura 33. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L por 24 h.

No obstante, al comparar la Figura 33 con los espectros de las Figura 34 y 35, se observa una disminución considerable en los porcentajes de oxígeno y cloro, lo cual se relaciona con la

disminución de los sitios activos y la disminución de formaciones de óxidos sobre la superficie metálica [70], además de observarse un aumento en el porcentaje de carbono; esto es importante ya que estos compuestos, al ser de naturaleza orgánica se componen principalmente de cadenas hidrocarbonadas, por lo que este aumento podría estar relacionado con la presencia de la molécula sobre la superficie del metal [88].

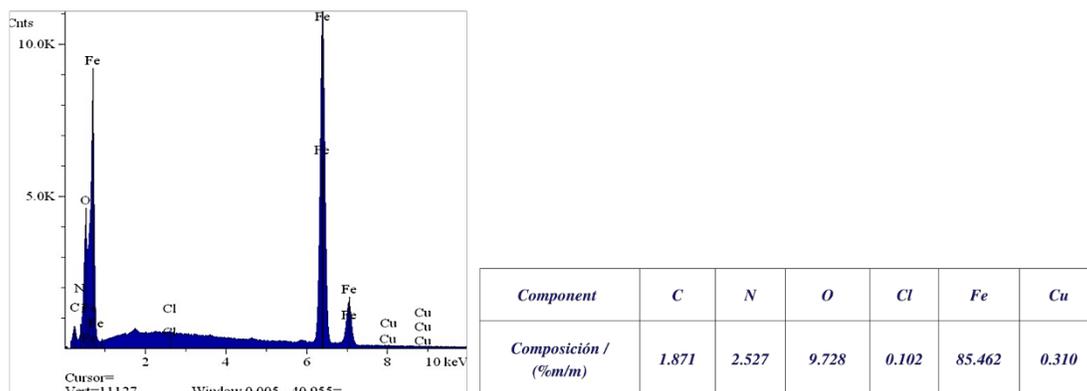


Figura 34. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 3.29×10^{-2} mol/L de CHLK-N(Me)₂.

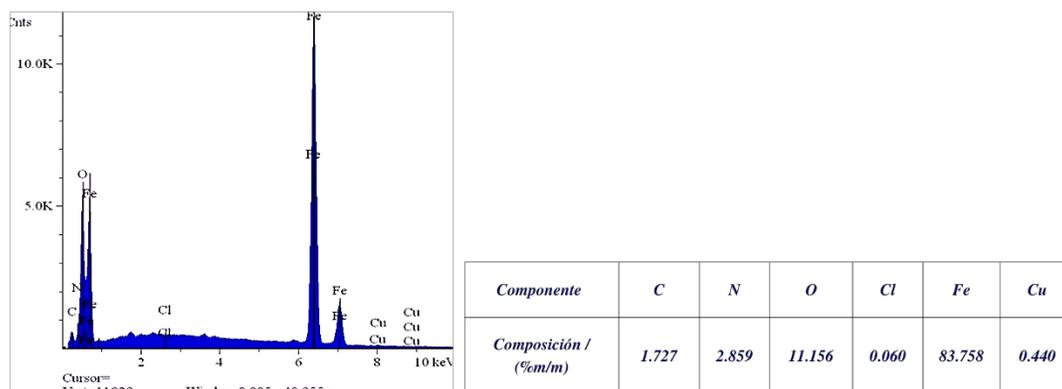


Figura 35. Imagen EDX de acero A36 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 7.45×10^{-3} mmol/L de CHLKN-OH.

Estudio de inhibición de la corrosión de las moléculas seleccionadas en las condiciones de operación de una torre de enfriamiento proveniente de las afueras del Valle Central.

Estudio de interacción entre los factores: Tipo de inhibidor, concentración de inhibidor y temperatura de ensayo.

Una vez realizadas las distintas caracterizaciones para obtener información sobre el desempeño como inhibidores de corrosión de las moléculas, se procedió a realizar distintas pruebas para

estudiar el actuar de los compuestos en condiciones de operación de una torre de enfriamiento. Para ello, se hizo la entrega por parte del funcionario de la empresa SEPROIN de Centroamérica S.R.L, Daniel Barrantes, de una muestra de acero obtenido de una torre de enfriamiento, el cual, una vez realizado el estudio de composición en la Escuela de Materiales del Tecnológico de Costa Rica, indicó que esta muestra de acero correspondía a AISI 1020 (véase Cuadro IV); un acero de bajo carbono al igual que el A36. Adicionalmente, se solicitó una muestra de agua de alimentación de una torre de enfriamiento a la cual se le midió su pH, conductividad y alcalinidad total. Los resultados de estas pruebas se muestran en el Cuadro XIV, con ello se pudo obtener una primera idea de las condiciones presentes en la muestra de agua. Siendo estos resultados un indicativo de que, por una parte, no existe presencia de otros iones que pudieran interferir en el mecanismo de actuar de los inhibidores.

Cuadro XIV. Resultados de la caracterización de la muestra de agua sin tratamientos proveniente de una torre de enfriamiento.

Parámetro	Valor
pH	7.28
Conductividad / (μS)	301
Concentración de ion Ca^{+2} / (mol/L)	0.0
Alcalinidad total (mg/L)	16

Seguidamente, se procedió a realizar el diseño factorial completo 2^3 con la finalidad de obtener información referente a la interacción entre las variables tipo de inhibidor, temperatura de operación y concentración de inhibidor. El análisis de varianza se presenta en el Cuadro XV, en donde se observa que la diferencia entre todos los valores p de los factores analizados son todos menores al valor de significancia $\alpha = 0.05$, con lo que se concluye que existe una asociación significativa entre la eficiencia y los tres factores analizados. Un aspecto importante por mencionar es que se comprobó también la verificación de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia para este ejercicio mediante las gráficas de la Figura 36.

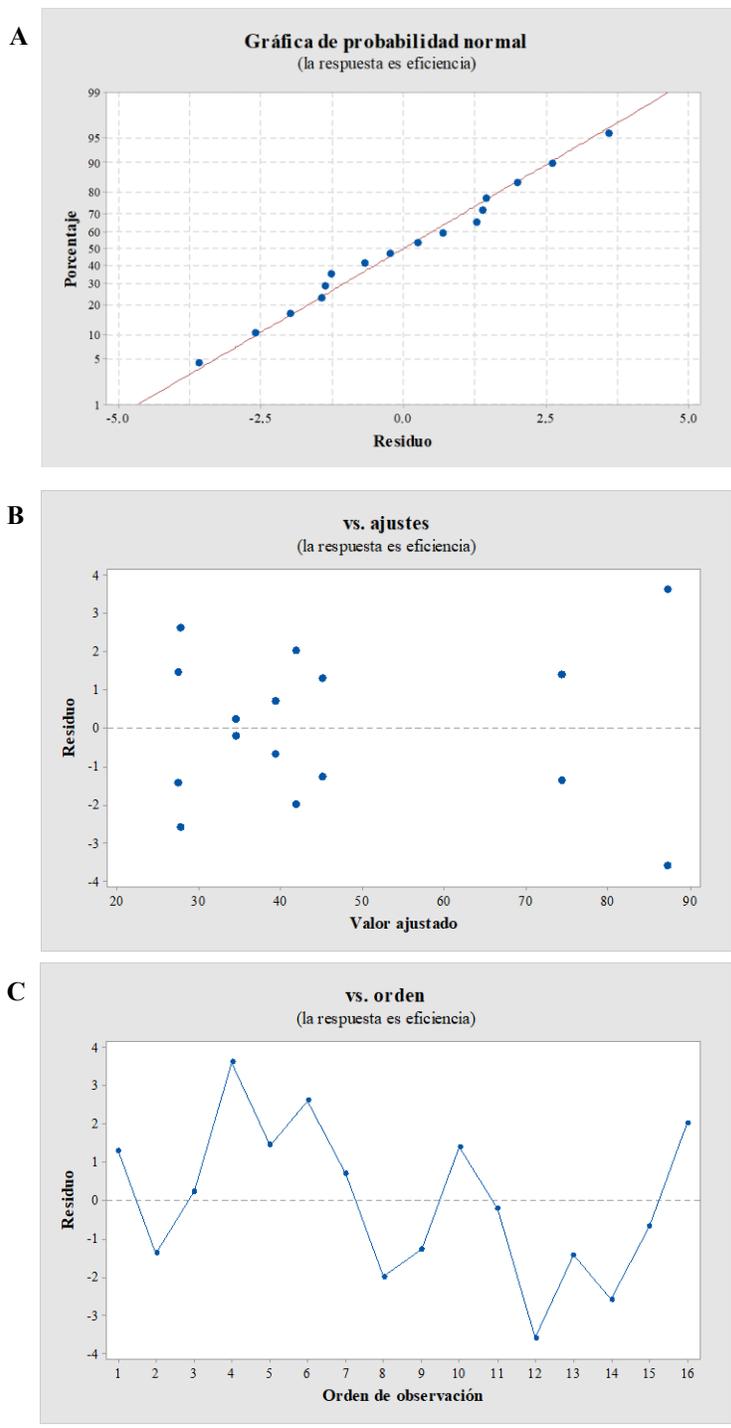


Figura 36. Gráficos de A) normalidad, B) varianza constante e C) independencia para el ensayo gravimétrico con acero AISI 1020.

Cuadro XV. Resultados del análisis de Varianza para los ensayos gravimétricos realizados al acero AISI 1020.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	6710.52	958.65	128.32	0.000
Lineal	3	4732.21	1577.40	211.14	0.000
Inhibidor	1	1794.79	1794.79	240.24	0.000
Concentración	1	199.52	199.52	26.71	0.001
Temperatura	1	2737.91	2737.91	366.47	0.000
Interacciones de 2 términos	3	1864.78	621.59	83.20	0.000
Inhibidor*Concentración	1	164.10	164.10	21.96	0.002
Inhibidor*Temperatura	1	1562.62	1562.62	209.16	0.000
Concentración*Temperatura	1	138.06	138.06	18.48	0.003
Interacciones de 3 términos	1	113.53	113.53	15.20	0.005
Inhibidor*Concentración*Temperatura	1	113.53	113.53	15.20	0.005
Error	8	59.77	7.47	-	-
Total	15	6770.29	-	-	-

Seguidamente se procedió a determinar cuáles factores contribuyen más a la variabilidad al momento de obtener la eficiencia. Para este caso, según se observa en la Figura 37 tanto el factor tipo de inhibidor, concentración y temperatura son estadísticamente significativos ($\alpha = 0.05$), siendo el efecto más grande el de la temperatura

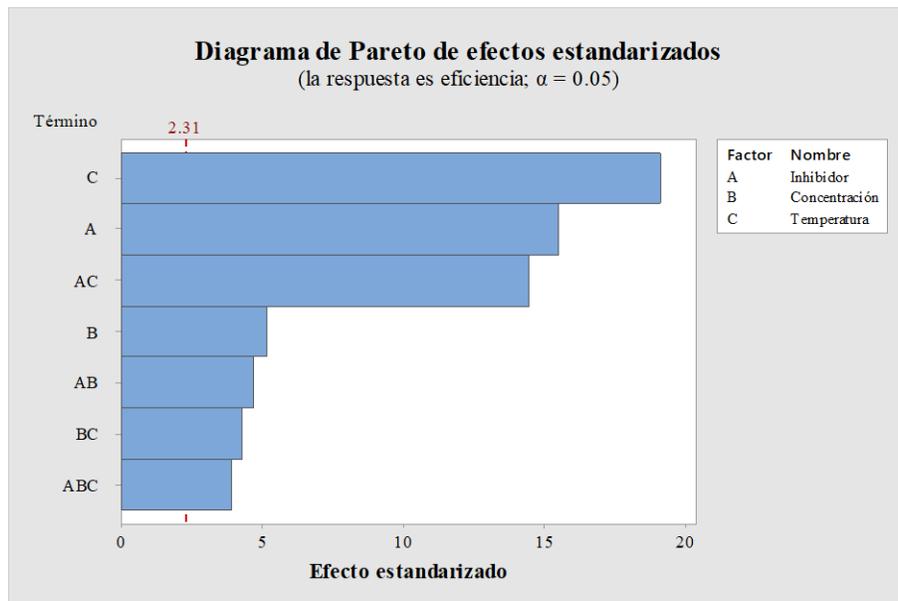


Figura 37. Diagrama de Pareto de efecto estandarizado para la variable respuesta.

Seguidamente, la Figura 38 muestra la interacción entre los tres factores estudiados, la cual se muestra en la ecuación 25, la cual indica, junto con la Figura 38, que la temperatura influye considerablemente en la eficiencia de los inhibidores, siendo que cuanto mayor sea el aumento de temperatura mayor pérdida de eficiencia tendrá el inhibidor. Por otra parte, se observa que para el inhibidor CHLKN-OH el aumento o disminución de la concentración es prácticamente indiferente en cuanto a términos de alcanzar una mejor eficiencia, mientras que para el inhibidor CHLKN-N(Me)₂, se observa que sí existe una diferencia considerable en cuanto al aumento de temperatura y su proporcional aumento de eficiencia.

$$Eficiencia = 47.180 + 10.591 * A + 3.531 * B - 13.081 * C + 3.202 AB - 9.883 * AC + 2.938 * BC - 2.664 * (ABC) \quad (25)$$

Donde

A: Es Inhibidor

B: Es concentración

C: Es temperatura

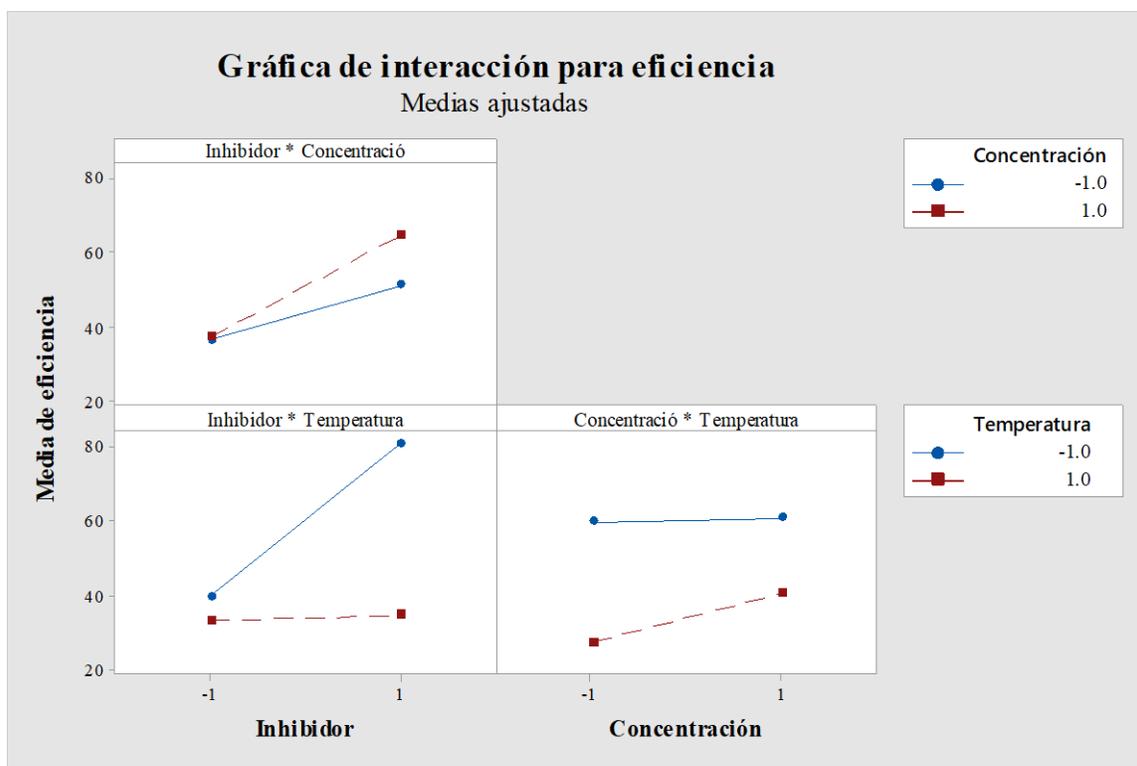


Figura 38. Gráfica de interacción para la variable respuesta (eficiencia).

Caracterización electroquímica

Seguidamente, se procedió a realizar caracterización electroquímica en las condiciones más favorables según los resultados obtenidos en el estudio estadístico realizado. Se realizaron pruebas primeramente en un medio ácido HCl 1 mol/L para posteriormente realizar la prueba en el agua proveniente de la torre de enfriamiento. Los resultados de esta prueba se observan en la Figura 39, en la cual se observa que, en medio ácido el comportamiento de las moléculas es muy similar al encontrado en la caracterización del acero A36. Para el caso del blanco y del CHLKN-OH, el circuito equivalente fue el mismo que el que se mostró en la Figura 23: un circuito de Randles simple. Por otro lado, para el inhibidor CHLKN-N(Me)₂ se observa la formación de dos semicírculos (representado por un doble circuito de Randles en serie, el cual se observa en la Figura 40), que indica la formación de dos interfaces cada una formando dos reacciones independientes, el cual se modeló como dos circuitos de Randles en serie: uno de los círculos representa la reducción del inhibidor y la otra, podría explicarse a partir de la oxidación del metal. Este comportamiento, distinto al observado durante los ensayos electroquímicos previos en el A36 se puede explicar debido a que el acero AISI1020 tiene menor contenido de cobre níquel y cromo en su composición, lo que lo hace menos resistente a la corrosión en comparación con el A36.

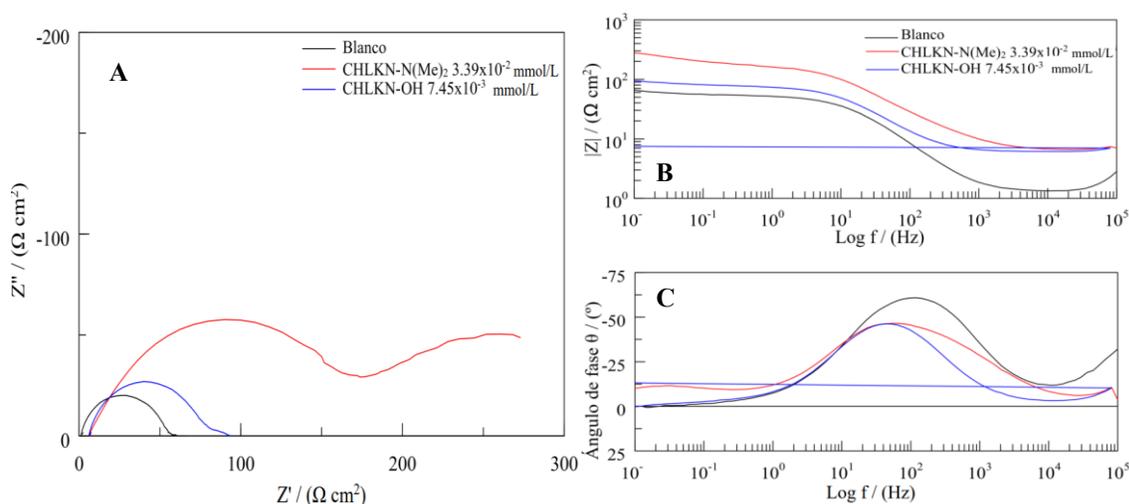


Figura 39. A) Diagrama de Nyquist y B) Bode modular y C) Bode angular para las dos moléculas inhibidoras de la corrosión en HCl 1 mol/L.

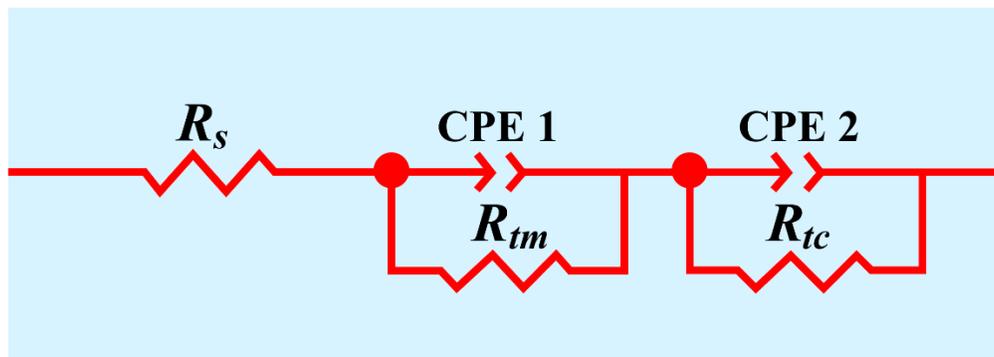


Figura 40. Circuito equivalente utilizado para ajuste de datos en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para $\text{CHLKN-N}(\text{Me})_2$. R_s es la resistencia de la disolución, R_{tc} corresponde a la resistencia de transferencia de carga, CPE es el elemento de constante de fase y R_{tm} es la resistencia de transferencia de masa.

Es posible observar del Cuadro XVI que, para un medio ácido, los inhibidores presentan buena eficiencia lo cual se corrobora en la disminución de los valores de C_{dl} lo cual resulta de la disminución de la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, sugiriendo que ambas moléculas funcionan por adsorción en la interfaz metal/disolución [82]. Por lo tanto, la disminución en los valores de C_{dl} y el aumento en la resistencia de transferencia de carga es la comprobación del reemplazo gradual de las moléculas de agua por la molécula del inhibidor [89].

Cuadro XVI. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de EIS para acero AISI 1020 en HCl 1 mol/L

Compuesto	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE		R_{tm} ($\Omega * \text{cm}^2$)	CPE		C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{tc} ($\Omega * \text{cm}^2$)	χ^2 chi cuadrado	Eficiencia η / (%)
		Y_0 ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n		Y_0 ($\Omega^{-1}\text{S}^n\text{cm}^{-2}$)	n				
Blanco	1.2	5.64×10^{-4}	0.8	-	-	-	270.3	63.7	9.39×10^{-4}	-
CHLK-N(Me)₂	20.8	2.07×10^{-2}	0.5	718.5	2.32×10^{-4}	0.8	-	252.9	1.74×10^{-4}	50.8
CHLKN-OH	6.6	5.32×10^{-4}	0.8	-	-	-	234.2	72.6	4.76×10^{-4}	11.7

Cuando se corre el mismo experimento, pero utilizando como medio de trabajo agua sin tratar, el resultado es otro. Como se observa en la Figura 41, el comportamiento de los inhibidores es mucho más desordenado. Donde incluso se pierde completamente la eficiencia anticorrosiva que mostraban en medio ácido. Los parámetros obtenidos de este experimento se resumen en el Cuadro XVII.

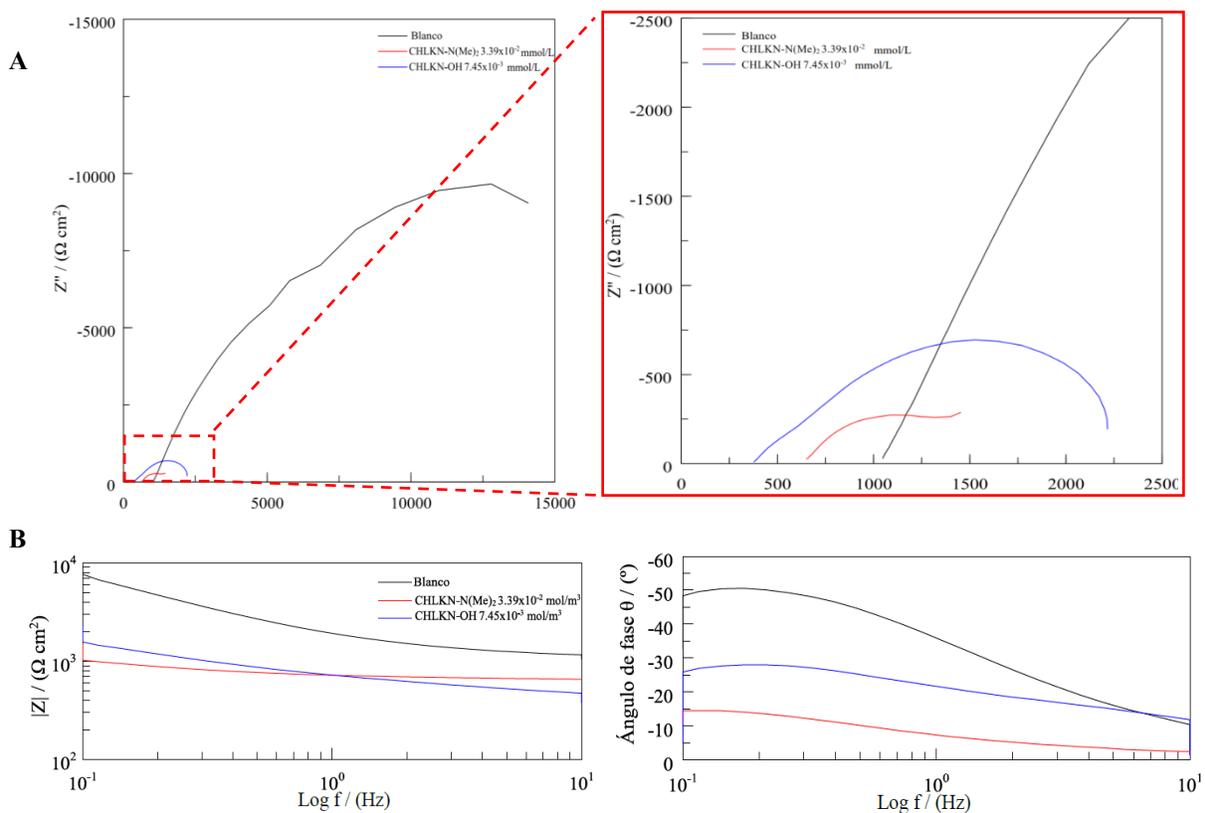


Figura 41. Diagrama de A) Nyquist y B) Bode (modular izquierda, angular derecha) para los dos compuestos inhibidores de la corrosión en agua de alimentación de la torre de enfriamiento.

Cuadro XVII. Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos EIS para acero AISI 1020 en agua de alimentación de torre de enfriamiento.

Compuesto	CPE				χ^2 chi cuadrado	C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{ct} (Ω^2cm^2)	Eficiencia η / (%)
	R_s (ohm cm^2)	Y_0 ($\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$)	n					
Blanco	1 087.0	1.51×10^{-4}	0.8	2.02×10^{-4}	263.5	6 8223.5	-	
CHLK-N(Me) ₂	565.1	2.53×10^{-3}	0.7	1.41×10^{-4}	4 360.5	1 161.3	-5 817.5	
CHLKN-OH	927.9	7.26×10^{-4}	0.7	1.04×10^{-3}	891.6	4 372.7	-2 783.8	

Efecto del inhibidor con el paso del tiempo

Otro experimento realizado fue el observar el cambio de comportamiento del inhibidor con el paso del tiempo utilizando la muestra de agua de torre de enfriamiento. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 42, en el que se observa que, para ambos compuestos, el corrimiento de potencial es levemente hacia potenciales más negativos.

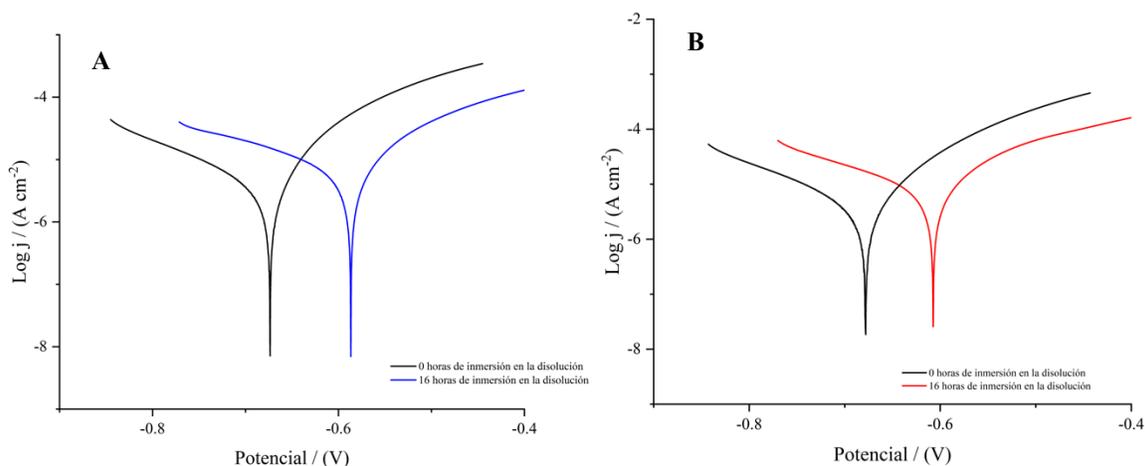


Figura 42. Comparativa de comportamiento de los inhibidores recién colocado y tras 16 horas de inmersión en agua de torre de enfriamiento en pH 7: A) CHLK-N(Me)₂ B) CHLKN-OH

Como se observa en el Cuadro XVIII, para el caso del compuesto CHLK-N(Me)₂, el aumento en tiempo de inmersión conlleva a un aumento en el potencial de corrosión hacia valores más negativos, resultando en un aumento de la densidad de corriente de corrosión y consecuentemente una disminución en su efecto inhibidor. Esta tendencia a potenciales más catódicos, en conjunto con el considerable aumento en las pendientes catódicas son indicativos de la presencia de procesos

difusivos atribuibles a la evolución del o a los agentes corrosivos entrando a las cavidades que lo forma [90]. Caso contrario ocurre con el compuesto CHLKN-OH, cuyos parámetros se observan en el Cuadro XIX en el que existe una disminución en la densidad de corriente de corrosión, lo cual indica que el inhibidor trabaja mejor, en comparación a CHLKN-N(Me)₂ en pH neutros.

Cuadro XVIII. Parámetros obtenidos de las curvas Tafel, recién colocado y 16 horas después de su inmersión para CHLK-N(Me)₂.

Compuesto	Tiempo de Inmersión T _{imm} / (h)	E _{corr} (V)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	j _{corr} (μA cm ⁻²)
CHLK-N(Me) ₂	0	-0.60 ± 0.04	5.6 ± 0.4	-5.5 ± 0.5	17 ± 1
	16	-0.682 ± 0.004	8.2 ± 0.3	-7.4 ± 0.3	20 ± 6

Cuadro XIX. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel recién colocado y 16 horas después de inmersión para CHLKN-OH.

Compuesto	Tiempo de Inmersión T _{imm} / (h)	E _{corr} (V)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	j _{corr} (μA cm ⁻²)
CHLKN-OH	0	-0.65 ± 0.05	6.5 ± 0.6	-4.9 ± 0.2	14 ± 3
	16	-0.671 ± 0.002	7.5 ± 0.2	-6.5 ± 0.5	11 ± 1

Efecto del pH

Tal y como menciona Sastri [35], el pH es uno de los factores que más influencia posee en la aparición de corrosión en los sistemas de enfriamiento. Es por esa razón que se decide realizar un estudio utilizando muestra de agua de alimentación de una torre de enfriamiento real a pH 0, 2, 4, 6 y 7. Se decide utilizar la técnica de Tafel para determinar el comportamiento anódico o catódico del inhibidor, así como los valores de densidad de corrosión, potencial de corrosión y pendientes, con la finalidad de obtener información referente al comportamiento del inhibidor en distintos valores de pH. Se observa, tanto en la Figura 43 como en el Cuadro XX que para la molécula CHLKN-N(Me)₂, para el pH más ácido, el potencial de circuito abierto se encuentra entre -0.5 V y -0.4 V, mientras que para los otros pH existe una tendencia a un corrimiento a potenciales más negativos al aumentar el valor de pH. No obstante, es importante recalcar que el corrimiento entre la gráfica de pH 4 y pH 6 es bastante similar entre sí difiriendo en únicamente -50 mV. Sin embargo, ocurre un corrimiento mucho más pronunciado entre pH 0 y pH 2 lo cual está ligado al mecanismo de inhibición de esta molécula. En la Figura 44 se observa que a pH muy ácidos (entre 0 y 3) la especie predominante es la especie protonada, la cual es la responsable directa del buen funcionamiento como inhibidor del compuesto, esto debido a que, al encontrarse la especie protonada existe una atracción electrostática

entre CHLKN-N(Me)₂ con carga positiva y la superficie metálica cargada negativamente [58]. Por lo que al trabajar a pH más básicos se pierde el efecto protector que genera la molécula.

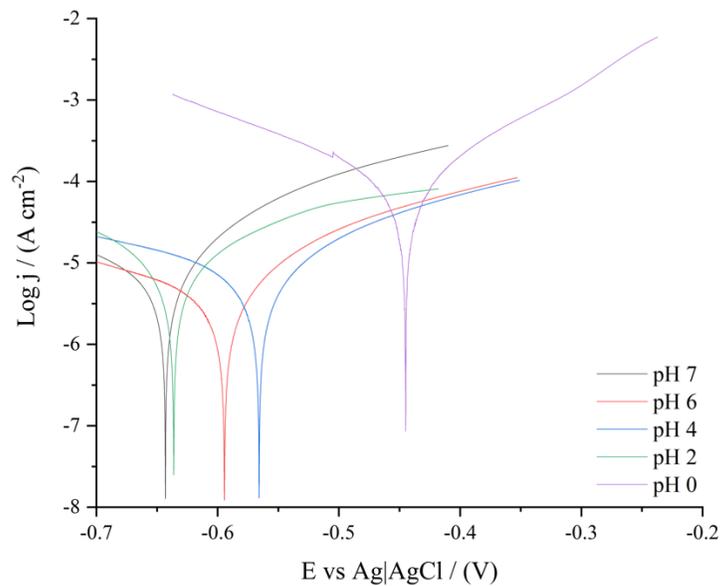


Figura 43. Gráfica de Tafel a distintos pH para CHLKN-N(Me)₂.

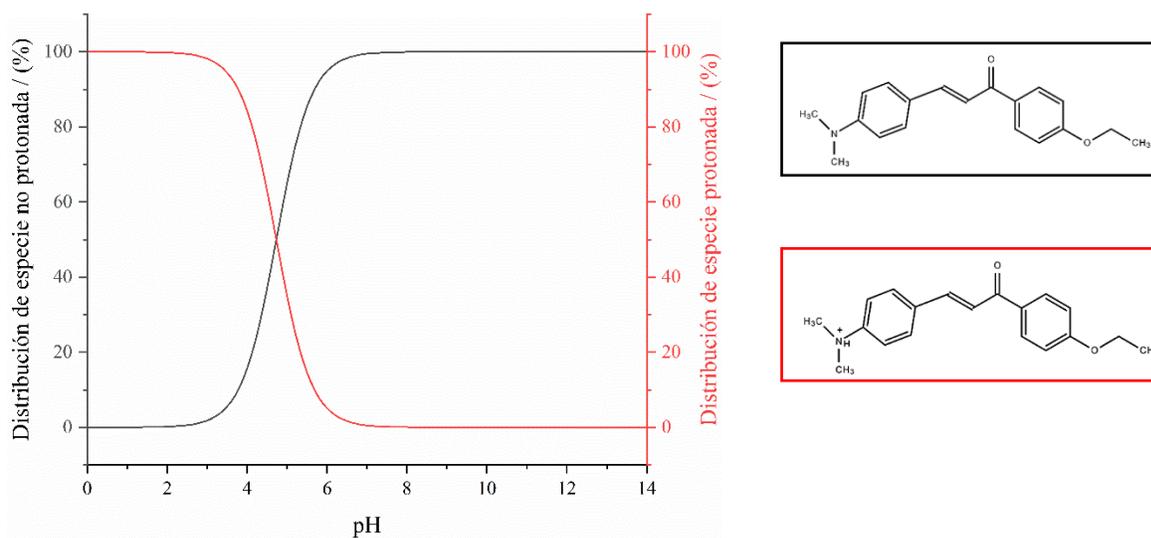


Figura 44. Distribución de microespecies para CHLKN-N(Me)₂ según su variación de pH. Datos tomados de Chemicalize (Chemaxon).

Cuadro XX. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel para distintos pH para CHLK-N(Me)₂.

Compuesto	pH	E corr (V)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	i _{corr} (μA cm ⁻²)
CHLK-N(Me) ₂	0	-0.45 ± 0.01	8.3 ± 1.1	-6.7 ± 1.1	(199.790 ± 1) x10 ¹
	2	-0.65 ± 0.01	4.3 ± 0.5	-4.2 ± 0.3	(31.834 ± 3) x10 ⁰
	4	-0.49 ± 0.07	5.8 ± 0.4	-3.9 ± 0.5	(26.765 ± 9) x10 ⁻²
	6	-0.54 ± 0.05	5.6 ± 0.1	-4.2 ± 1.1	(17.052 ± 3) x10 ⁰
	7	-0.60 ± 0.04	5.6 ± 0.4	-5.7 ± 0.4	(15.573 ± 1) x10 ⁰

Por otra parte, se realizó el estudio con la molécula CHLKN-OH, cuyos resultados se observan en la Figura 45. Para esta molécula existe un corrimiento a potenciales menos negativos significativo principalmente en pH 7. Este comportamiento nuevamente se explica mediante la distribución de las especies (Figura 46) presentes en cada pH estudiado: para pH de 0 hasta 6 se encuentra mayoritariamente la especie neutra, por lo que el comportamiento entre estas gráficas no es significativamente distinto, mientras que para pH 7, la especie empieza a perder su hidrógeno ácido, existiendo así otra especie en el medio.

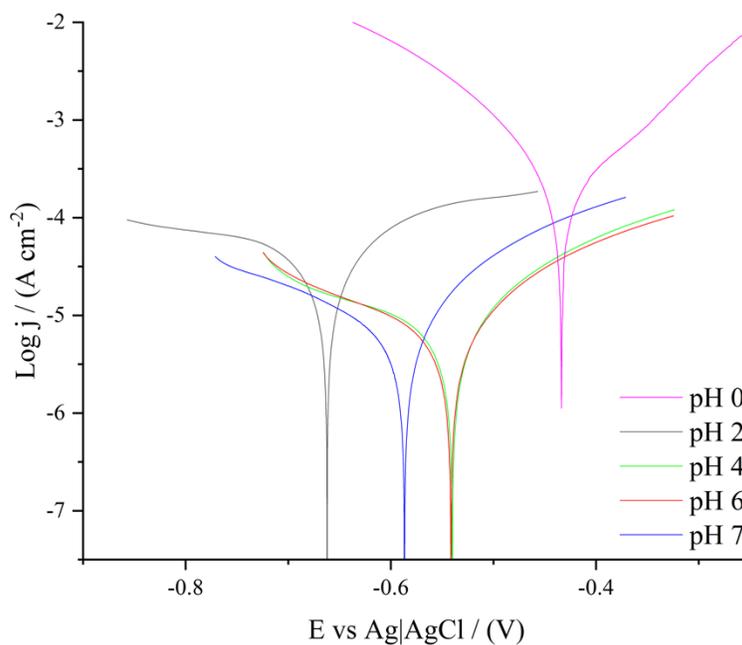


Figura 45. Gráfica de Tafel a distintos pH para CHLKN-OH.

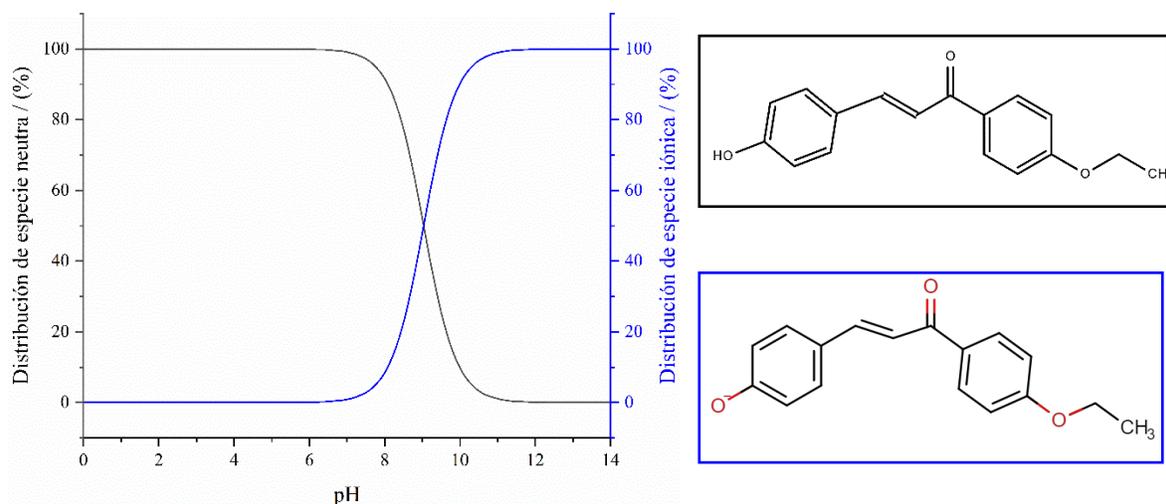


Figura 46. Distribución de microespecies para CHLKN-OH según su variación de pH. Datos tomados de Chemicalize (Chemaxon).

Acorde con la información suministrada en los cuadros XX y XXI y el gráfico de la Figura 47, se observa la tendencia a la disminución de los valores de la corriente de corrosión al aumentar los valores de pH. Este comportamiento es contrario al observado al realizar la caracterización electroquímica utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Esta discrepancia se puede explicar tomando en consideración lo siguiente: Si bien los compuestos durante el ensayo de curvas de Tafel, parecen formar una capa protectora sobre la superficie del metal evitando el paso de la corriente de corrosión al aumentar el pH, es importante destacar que ambos compuestos para pH mayores a 4 fueron insolubles en su totalidad. Esto favorece la acumulación del inhibidor en la disolución que podrían actuar como una capa protectora poco estable. Esto se comprueba también al observar de la Figura 42; en la que se presenta que ambos inhibidores tienen un corrimiento hacia potenciales más catódicos con el paso de las 16 horas en un medio de pH 7, lo cual sería un indicativo de la existencia de alguna reacción o degradación del inhibidor asociado a la poca estabilidad que posee en este medio.

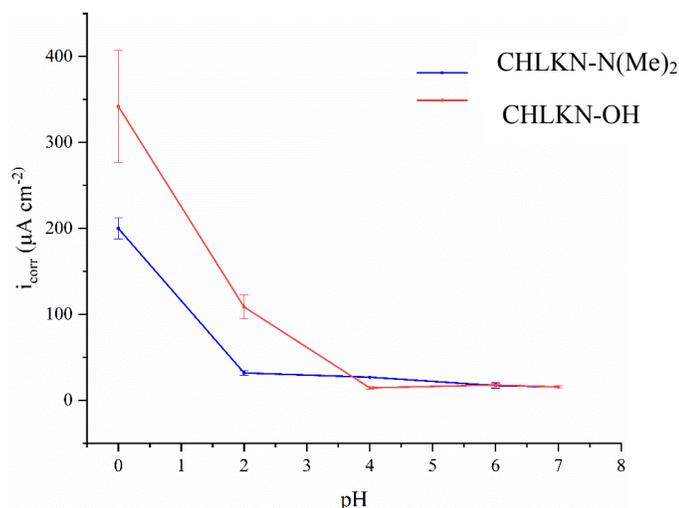


Figura 47. Densidad de corriente de corrosión obtenida a cuatro pH distintos para los dos compuestos estudiados.

Cuadro XXI. Parámetros obtenidos de las curvas de Tafel a distintas pH para el compuesto CHLKN-OH

Compuesto	pH	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)
CHLKN-OH	0	$-0.437 \pm 0,005$	10.4 ± 0.6	-7.9 ± 0.6	$(341.862 \pm 7) \times 10^0$
	2	-0.66 ± 0.01	3.8 ± 0.3	-2.6 ± 0.6	$(108.558 \pm 1) \times 10^1$
	4	-0.55 ± 0.02	5.6 ± 0.1	-4.8 ± 0.3	$(14.394 \pm 1) \times 10^0$
	6	-0.54 ± 0.02	5.6 ± 0.2	-4.2 ± 0.2	$(17.785 \pm 3) \times 10^0$
	7	-0.60 ± 0.04	5.6 ± 0.4	-5.7 ± 0.4	$(15.573 \pm 1) \times 10^0$

Caracterización Físico-morfológica de la superficie de la placa de acero de torre.

Finalmente, se realizó una caracterización mediante técnicas de AFM, SEM y EDX para la superficie del acero proveniente de la torre de enfriamiento. Estas pruebas se realizaron en condiciones ácidas debido a que, al ser el medio de ensayo agua con un pH neutro, la velocidad de corrosión se hace mucho más lenta en comparación a medios altamente agresivos como lo es el HCl y también debido a que sobre las placas sometidas a condiciones de agua sin tratar se daba la formación de óxidos de hierro, los cuales tienen consistencia gelatinosa, haciendo más complicado la manipulación de las muestras en el equipo respectivo.

Para el AFM, se encontraron mayores elevaciones en comparación con las que observadas en el acero A36, las cuales se resumen en el Cuadro XXII, lo que en gran parte se asocia a que este último tiene un importante contenido de cobre que el AISI 1020 no posee, haciéndolo más propenso a la corrosión en medio muy agresivos. No obstante, se puede apreciar en la Figura 48 la formación de una capa protectora sobre la superficie del acero que fue inmerso en la disolución que contenía

CHLK-N(Me)₂, confirmando la buena eficiencia anticorrosiva que posee este inhibidor en medios ácidos. CHLKN-OH por su parte, presentó una formación levemente mayor de óxidos sobre su superficie, haciendo notar que su comportamiento anticorrosivo no es comparable con el primer compuesto mencionado.

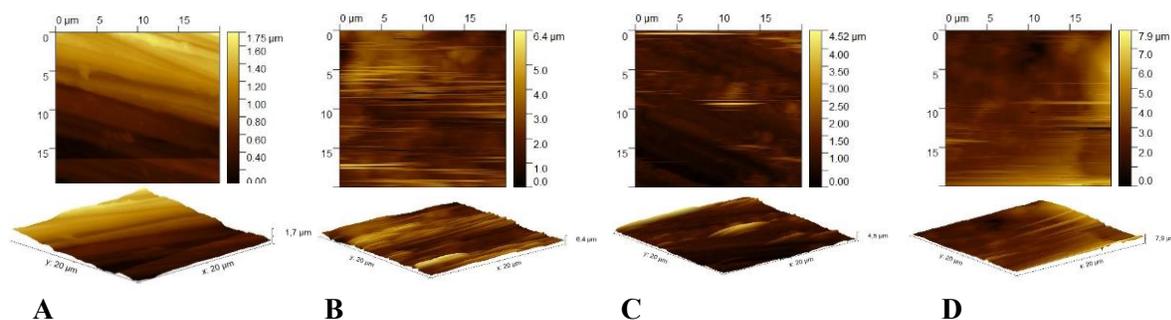


Figura 48. Apariencia del acero AISI 1020 utilizando AFM: A) Recién pulido B) inmerso por 24 h en HCl 1 mol/L C) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 3.39×10^{-2} mmol/L CHLK-N(Me)₂ D) inmerso 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45×10^{-3} mmol/L CHLKN-OH.

Cuadro XXII. Rugosidades medias para el acero AISI 1020 en distintos escenarios.

	Acero pulido	Blanco	HCl 1 mol/L CHLK-N(ME) 3.39×10^{-2} mmol/L	CHLKN-OH 7.45×10^{-3} mmol/L
Rugosidad media / μm	1.75	6.4	4.52	7.9

Para las pruebas de SEM (Figura 49) y EDX (Figuras 50-52), los resultados fueron correspondientes a lo encontrado en AFM; en la prueba de SEM se haya un primer acero pulido marcado por las líneas debido al paso de las lijas, una superficie de blanco en la que sobresalen las formaciones de óxidos que vale la pena comparar con la imagen C) en la que se ve el efecto inhibidor de CHLK-N(Me)₂, mientras que para la imagen D) se observa una superficie mucho más rugosa llena de óxidos correspondiente a la falta de inhibición de la molécula CHLK-OH.

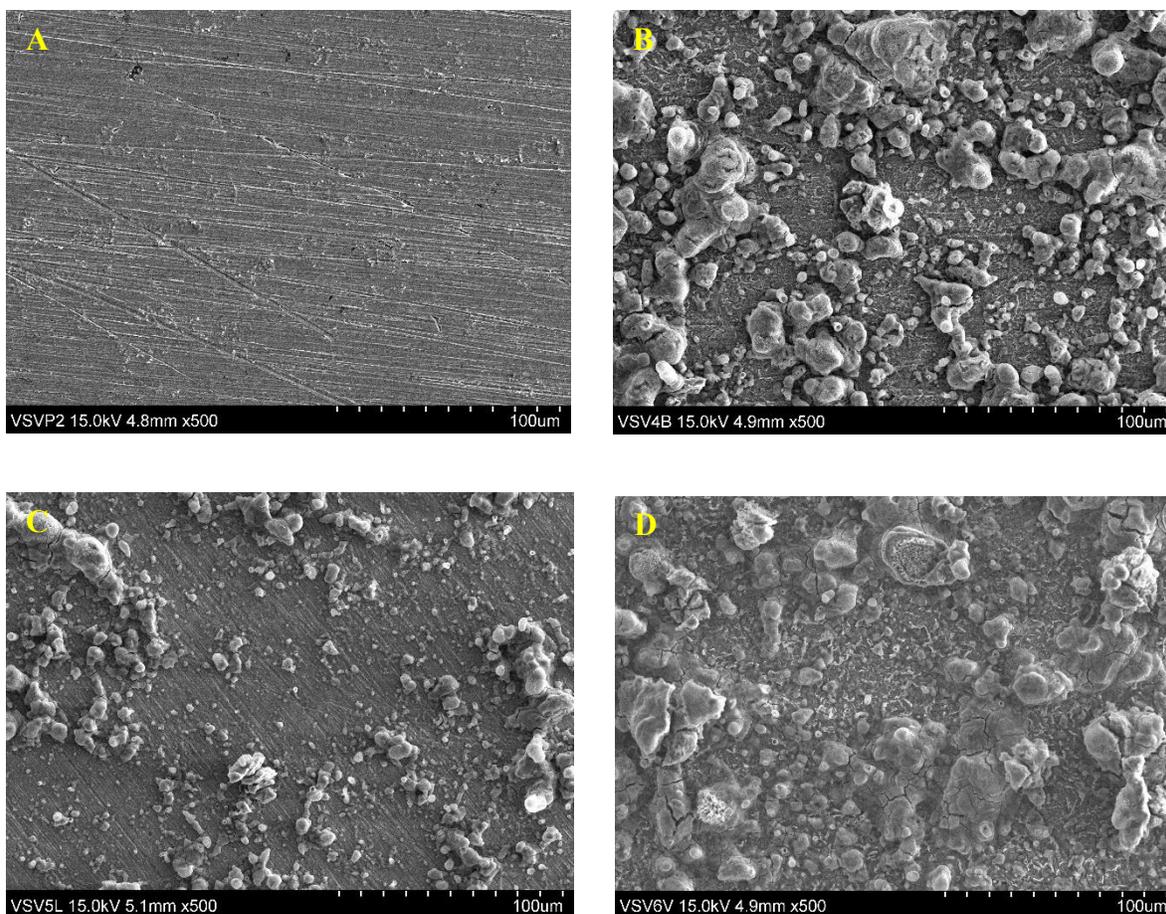
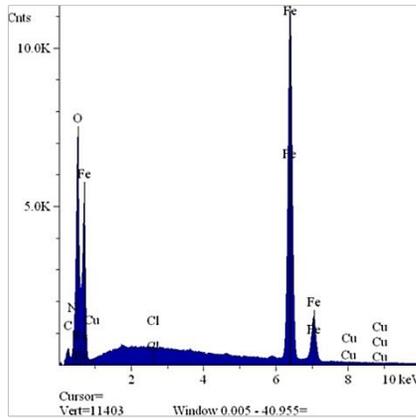


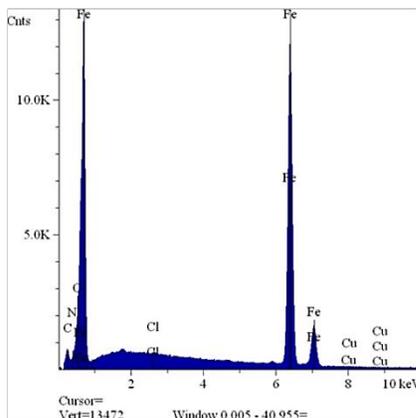
Figura 49. Imágenes SEM del acero AISI 1020 A) Recién pulido B) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 M C) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 M + 3.39×10^{-2} mmol/L CHLKN-N(Me)₂ D) Tras la inmersión 24 h en HCl 1 mol/L + 7.45×10^{-3} mmol /L CHLKN-OH.

Por otra parte, los estudios de EDX que se muestra en la Figuras 50 muestran la pieza metálica inmersa en la disolución de HCl sin ninguna protección, por lo que los picos de oxígeno sobresalen junto con la presencia de hierro, mientras que en la Figura 51 en la que ya existe protección se ve una disminución en el sitio activo provocado por el oxígeno y un aumento en el porcentaje de carbono, el cual se atribuye a la presencia del inhibidor en la superficie del metal [70].



Componente	C	N	O	Cl	Fe	Cu
Composición / (%m/m)	1.575	3.289	14.554	0.061	80.406	0.114

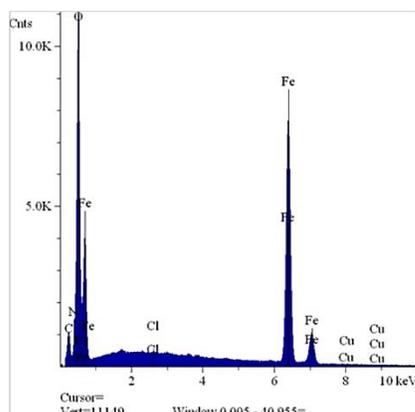
Figura 50. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L por 24 h.



Componente	C	N	O	Cl	Fe	Cu
Composición / (%m/m)	2.050	2.146	5.157	0.140	90.317	0.190

Figura 51. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 3.39×10^{-2} mmol/L de CHLK-N(Me)₂.

La Figura 52, muestra el espectro de la molécula CHLKN-OH, la cual tiene un considerable aumento en la presencia de oxígeno, la cual se atribuye a la alta presencia de óxido que se observó también en el AFM y en las imágenes de SEM, siendo este porcentaje incluso mayor que el porcentaje observado en el espectro del bloque de acero sin ningún tipo de protección. Es por ello, que se infiere que la molécula reacciona rápidamente con las condiciones ambientales, desfavoreciendo la protección de la superficie metálica.



Componente	C	N	O	Cl	Fe	Cu
Composición / (%m/m)	2.580	4.471	25.474	0.154	67.200	0.121

Figura 52. Imagen EDX de acero AISI 1020 tras la inmersión en disolución de HCl 1 mol/L + 7.45×10^{-3} mmol/L de CHLKN-OH.

Cálculos de química computacional y simulaciones Monte Carlo

Para un mejor entendimiento sobre el comportamiento del compuesto sobre la superficie del metal, se procedió a realizar el estudio de química cuántica para los compuestos en estudio, siendo principalmente importante el estudio de los orbitales HOMO y LUMO, ya que estos orbitales ayudan a predecir los centros de adsorción de las moléculas inhibidoras. En la Figura 53 se observa los resultados obtenidos para CHLK-N(Me)₂, en el que se nota como la zona de mayor densidad electrónica se encuentra alrededor de la sección donde se ubica el grupo amina, siendo esta sección de la molécula la más susceptible a ataques nucleofílicos [91].

Esto confirmaría la relevancia que posee los tipos de grupos presentes en la capacidad de la molécula para actuar como inhibidora, así como la alta presencia de otros compuestos donadores en la molécula, de tal manera que beneficien la formación del complejo hierro-inhibidor.

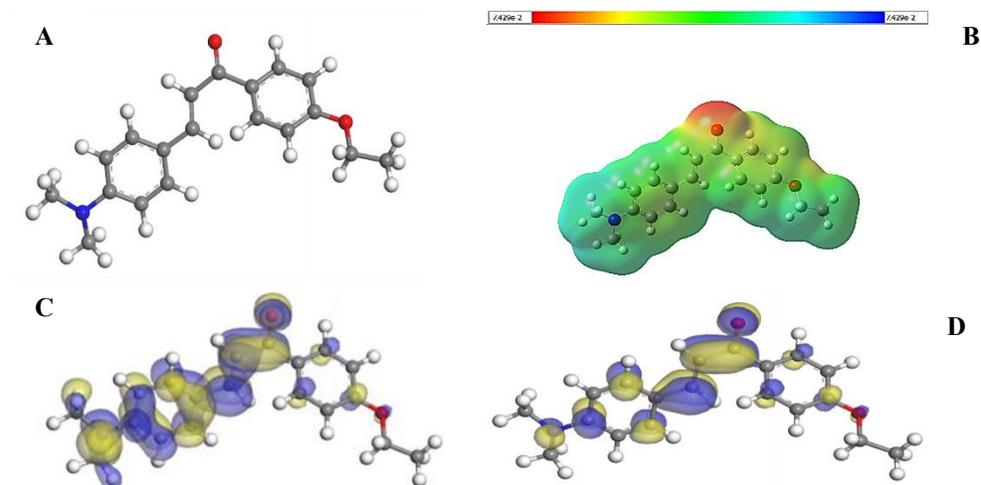


Figura 53. Estudio cuántico para el compuesto CHLK-N(Me)₂ A) Geometría de molécula optimizada B) Mapa de potencial electrónico C) Orbital HOMO D) Orbitales LUMO.

Para el caso de la molécula CHLKN-OH se observa en la Figura 54, una mayor susceptibilidad a ataques nucleofílicos alrededor del grupo OH-, lo cual es un indicativo de la tendencia en ambas moléculas de tener en su grupo funcional nucleófilos fuertes.

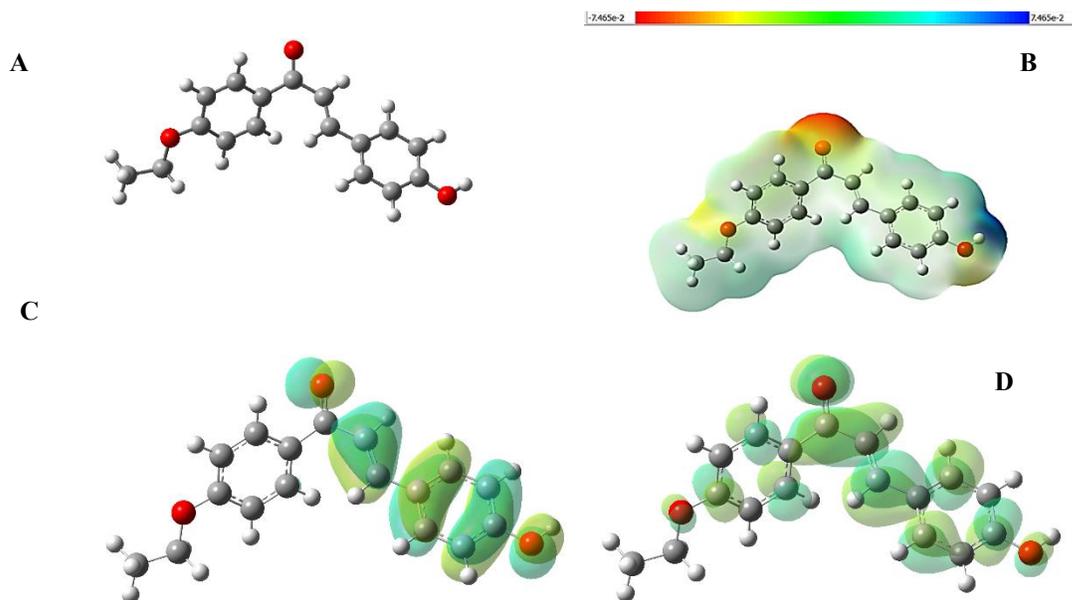


Figura 54. Estudio cuántico para el compuesto CHLKN-OH: A) Geometría de molécula optimizada B) Mapa de potencial electrónico C) Orbital HOMO D) Orbitales LUMO.

Otro tipo de información importante que se puede obtener de este tipo de simulaciones es la energía asociada a la energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Estos valores, los cuales se encuentran resumidos en el Cuadro XXIII, son de gran relevancia en la predicción de los centros de

adsorción de las moléculas. La energía de los orbitales HOMO muestra la tendencia de la molécula a donar electrones a los orbitales vacantes del metal, por lo que el proceso de adsorción se facilita con el incremento de la energía del HOMO [91]. En este caso, los resultados obtenidos concuerdan con el comportamiento observado en los demás análisis, en el que el buen comportamiento inhibidor de los compuestos se debe en gran parte a esa facilidad de todo el compuesto por generar ese efecto donador. Por otra parte, la energía del orbital LUMO se encuentra relacionado con la habilidad de la molécula para aceptar electrones provenientes del metal, siendo así, menores valores energéticos en el orbital LUMO favorecen la eficiencia de la molécula como inhibidora [91].

Cuadro XXIII. Parámetros cuánticos para los compuestos inhibidores de corrosión

	E HOMO/ (eV)	E LUMO/ (eV)	ΔE vacío / (eV)	Afinidad electrónica A / (eV)	Potencial de Ionización I / (eV)	Dureza química η / (eV)	Suavidad Química σ / (eV)	Momento Dipolar μ / (eV)	Electronegatividad χ / (eV)
CHLK-N(ME)	-5.4260	-1.9043	3.5217	1.9043	5.4260	1.7608	0.5679	8.9617	3.6651
CHLKN-OH	-5.9809	-1.8727	4.1082	1.8727	5.9809	2.0541	0.4868	4.8454	3.9268

El potencial de ionización y la afinidad electrónica se relacionan con la capacidad de funcionar como donador o aceptor de electrones respectivamente [72, 87]. Se observa que para ambas moléculas los valores son bastante similares entre sí debido a la gran similitud existente en los elementos presentes en cada uno de los compuestos. La dureza química y la energía de vacío poseen ambos valores bajos, indicando la gran reactividad que posee la molécula [92], valores que concuerdan con el bajo valor también de la suavidad química, la cual se relaciona con la facilidad con la que un electrón se libera de la molécula [87, 88].

Finalmente, la electronegatividad especifica la dirección del flujo de electrones entre la superficie metálica y el inhibidor hasta que se alcanza un equilibrio en el potencial químico; en la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica (en el caso del hierro que posee una electronegatividad de 7 eV [87]) los electrones deben transferirse de la especie con menor electronegatividad a la de mayor electronegatividad, por lo que para ambos compuestos el flujo de electrones se está dando desde el inhibidor hacia el cuerpo de acero [72, 88].

Simulaciones de Monte Carlo

Finalmente se realizó un estudio del ordenamiento de los compuestos sobre la superficie del metal en medio ácido. Diversos estudios han comprobado que las simulaciones de dinámica molecular pueden predecir con alto nivel de confianza la configuración más estable del inhibidor siendo adsorbido sobre la superficie del metal [78]. Para ambos compuestos cuyas vistas laterales y

superior se muestran en las Figura 55 y 56, se puede observar que la molécula del inhibidor se posiciona cerca de la superficie metálica y orientada a lo largo de la misma, de manera paralela al cuerpo de acero; esto es beneficioso ya que genera un efecto protector relacionado al efecto estérico y el espacio que abarca sobre el metal [87]. Esto indicaría que ambos compuestos tienen un arreglo energético eficiente para ser utilizados como inhibidores de corrosión

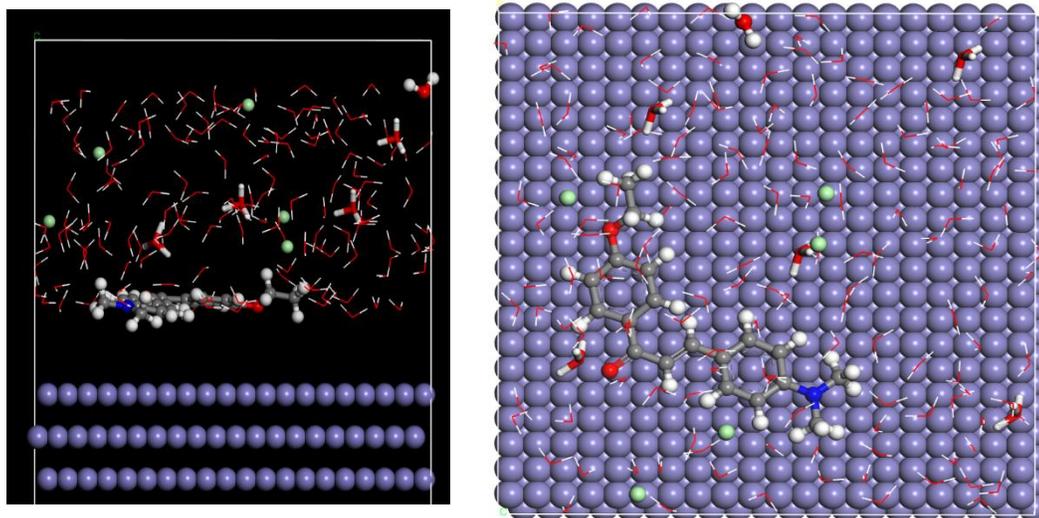


Figura 55. Adsorción de $\text{CHLKN-N}(\text{Me})_2$ sobre una superficie ferrosa en la simulación Monte Carlo $\text{Fe (110) / inhibidor / 500H}_2\text{O - 5Cl}^- - 5\text{H}_3\text{O}^+$

No obstante, es notorio también que, en comparación con el compuesto $\text{CHLK-N}(\text{Me})_2$, el compuesto CHLKN-OH se encuentra levemente más elevado sobre la superficie del metal, lo que concuerda con los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas, en las que, a pesar de funcionar como inhibidor, sus resultados fueron considerablemente menores comparados a $\text{CHLKN-N}(\text{Me})_2$ en medio ácido.

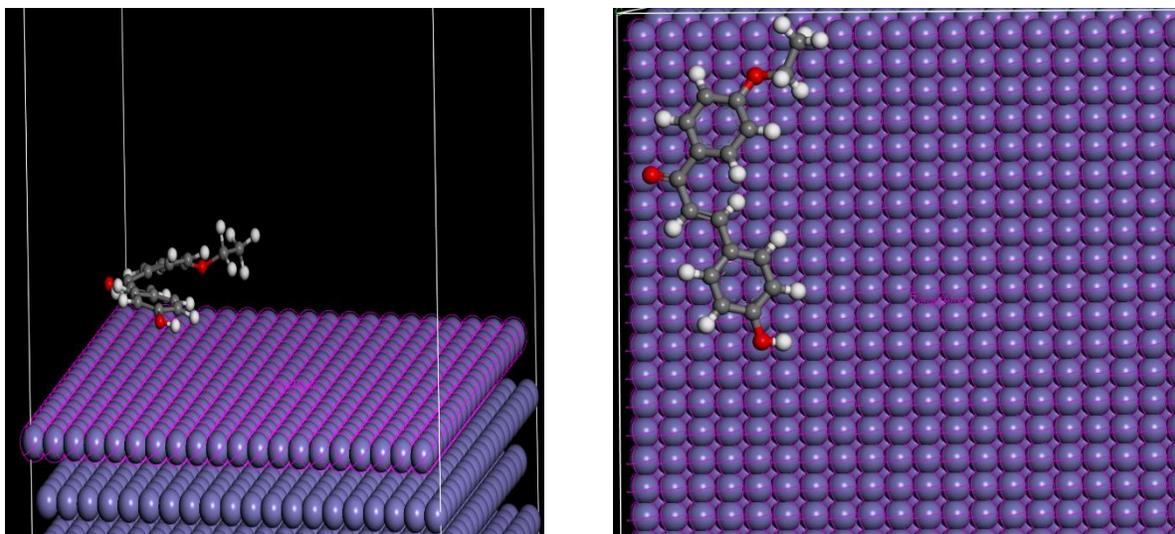


Figura 56. Adsorción de CHLKN-OH sobre una superficie ferrosa en la simulación Monte Carlo Fe (110) / inhibidor / $500\text{H}_2\text{O} - 5\text{Cl}^- - 5\text{H}_3\text{O}^+$

Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- ✓ De las tres moléculas evaluadas, la que mejores resultados evidenció en todos los ensayos y para ambos tipos de acero fue el compuesto CHLKN-N(Me)₂ soportando cambios de temperatura, siempre y cuando el medio de ensayo sea principalmente ácido, lo cual lo convierte en un atractivo para ser utilizado en sectores industriales que lleven a cabo operaciones más ácidas, como la industria farmacéutica, la alimenticia o procesos en cercanía de zonas del país donde sea alto el nivel de lluvia ácida, como es el caso de volcanes.
- ✓ Para los dos compuestos que se ensayaron tanto en acero AISI 1020 como en A36, el ensayo gravimétrico de pérdida de masa, la impedancia electroquímica, las curvas de polarización potenciodinámica mostraron excelente concordancia.
- ✓ Tanto las técnicas electroquímicas como las pruebas gravimétricas son técnicas muy útiles al momento de obtener información referente al comportamiento de moléculas que se desean utilizar como inhibidores de corrosión, tal y como el tipo de adsorción presente, el modelo eléctrico que simula la capa protectora que genera el inhibidor y eficiencias.

- ✓ En el caso de las técnicas electroquímicas, éstas son más susceptibles a presentar perturbaciones en los resultados debido a impurezas presentes en la disolución, no obstante, con estas técnicas es posible obtener mayor cantidad de parámetros en comparación a la prueba gravimétrica.
- ✓ Para medios ácidos, se observó que para ambos aceros el valor de capacitancia de la doble capa disminuyó en presencia de los inhibidores, lo que implica una sustitución de moléculas de agua por moléculas de inhibidor, lo que se traduce como una mejor eficiencia de inhibición de corrosión. Para el caso de CHLKN-N(Me)₂ siendo más favorecido a mayores concentraciones, mientras que para CHLKN-OH a se beneficia a menores concentraciones.
- ✓ Los valores negativos de ΔG_{ads} muestran la espontaneidad del proceso de adsorción, con una tendencia a adsorción de tipo química para CHLKN-N(Me)₂ y adsorción de tipo mixta (con tendencia a adsorción de tipo física) para CHLKN-OH.
- ✓ La energía de activación obtenida para ambos compuestos indica la estabilidad del complejo Fe-inhibidor, siendo más estable para el compuesto CHLKN-N(Me)₂ que para el compuesto CHLKN-OH, lo cual concuerda con el tipo de adsorción presente para cada compuesto.
- ✓ Las imágenes de AFM, SEM y los espectros de EDX confirman la formación de una capa protectora sobre la superficie metálica.
- ✓ Los cálculos cuánticos confirman que la adsorción de los compuestos se da por la presencia de los electrones π de los anillos aromáticos presentes, los cuales funcionan como centros activos.
- ✓ El modelo adsorción para CHLKN-N(Me)₂ fue dado mediante la isoterma de Langmuir, mientras que para el compuesto CHLKN-OH el modelo fue la isoterma de Flory-Huggins.
- ✓ Debido a que, los pH de operación de las torres de enfriamiento se encuentran entre 6 y 8 los inhibidores, sin ningún otro tipo de aditivo o componente de formulación, no podrían ser utilizados.
- ✓ Se comprobó que la temperatura es el factor que más afecta la eficiencia de los inhibidores en los ensayos gravimétricos realizados.
- ✓ El pH óptimo de aplicación para el inhibidor CHLKN-N(Me)₂ es entre 0 y 3 a una concentración de 3.72×10^{-2} mmol/L.

- ✓ La protonación de la amina presente en el compuesto CHLKN-N(Me)₂ lleva a un incremento en su habilidad de aceptar los electrones del medio corrosivo, lo cual explica el excelente comportamiento de este inhibidor.
- ✓ Tanto las simulaciones MonteCarlo como los estudios DFT comprueban que el compuesto CHLKN-N(Me)₂ posee mayor reactividad química, con lo que forma una capa protectora de manera más eficiente sobre la superficie del metal protegido.

Recomendaciones

- Se recomienda continuar con una posible formulación de CHLKN-N(Me)₂ de tal manera que permitan su utilización en ambientes industriales, ya que confirmó ser un excelente inhibidor a través de los distintos ensayos realizados.
- Se recomienda realizar estudios de FT-IR como técnica adicional para caracterizar las superficies del metal y como otra técnica de confirmación de la aparición de una capa protectora debido a la presencia del inhibidor.

Referencias

1. Pridybailo-Chekan G, Jimenez-Salas R, Álvarez JF. Estudio de corrosividad atmosférica en el Volcán Turrialba. 2011 [cited 2022 Feb 9]; Available from: <https://repositoriotec.tec.ac.cr/handle/2238/6280>
2. Monticelli C. Corrosion Inhibitors. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry [Internet]. Elsevier; 2018. p. 164–71. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472134432>
3. Oyekunle D, Agboola O, Ayeni - A, Olanrewaju A, Kolawole Oluseyi A, Victor Ayomide B, et al. Eco-friendly Inhibitors for Corrosion Protection of Stainless steel: An Overview. J Phys Conf Ser [Internet]. 2019 Dec 1 [cited 2022 Feb 9];1378(4):042047. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1378/4/042047>
4. Global Resilience Institute at Northeastern University. Corrosion, faulty concrete suspected in Genoa, Italy bridge collapse | Global Resilience Institute [Internet]. 2018 [cited 2022 Dec 20]. Available from: <https://globalresilience.northeastern.edu/corrosion-faulty-concrete-suspected-in-genoa-italy-bridge-collapse/>
5. la Rochelle. 20 years ago: the sinking of the Erika [Internet]. 2019 [cited 2022 Dec 20]. Available from: <https://www.aquarium-larochelle.com/en/behind-the-scene-blog/20-years-ago-the-sinking-of-the-erika/>
6. ISO 8044:2015. Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions [Internet]. 2015 [cited 2022 Dec 21]. Available from: <https://www.iso.org/standard/66233.html>
7. McCafferty E. Introduction to corrosion science. Introduction to Corrosion Science. Springer New York; 2010. 1–575 p.
8. Ahmad Z. BASIC CONCEPTS IN CORROSION. In: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Butterworth-Heinemann; 2006. p. 9–56.
9. Gibson Stainless & Speciality INC. Corrosion Types and Prevention - Different Types Of Corrosion [Internet]. 2017 [cited 2022 Dec 21]. Available from: <https://www.gibsonstainless.com/types-of-corrosion.html>
10. Tait WS. Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment. In: Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition. William Andrew Publishing; 2018. p. 583–600.
11. Landolfo R, Cascini L, Portioli F. Modeling of metal structure corrosion damage: A state of the art report. Sustainability. 2010;2(7):2163–75.
12. Association for Materials Protection and Performance. Pitting Corrosion - AMPP [Internet]. 2017 [cited 2022 Dec 21]. Available from: <https://www.ampp.org/resources/impact/corrosion-basics/group-1/pitting-corrosion>
13. Khoshnaw F, Gubner R. General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention. In: Corrosion Atlas Case Studies. Elsevier; 2020. p. xxv–xli.
14. Papavinasam S. Mechanisms. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry [Internet]. 2014 Jan 1 [cited 2022 Dec 22];249–300. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123970220000054>

15. AMPP. Uniform Corrosion [Internet]. [cited 2023 Feb 20]. Available from: <https://www.ampp.org/technical-research/impact/corrosion-basics/group-1/uniform-corrosion>
16. Tait WS. Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment. Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition. 2018 Jan 1;583–600.
17. Ahmad Z. ATMOSPHERIC CORROSION. In: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control [Internet]. Butterworth-Heinemann; 2006 [cited 2022 Dec 22]. p. 550–75. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750659246500118>
18. Presentin Cardoso S. AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO PARA AÇOS EM ÁCIDO CLORÍDRICO. [Rio de Janeiro]: Universidad Federal de Rio Janeiro; 2005.
19. Ahmad Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control [Internet]. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Elsevier Ltd; 2006 [cited 2022 Dec 22]. Available from: <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780750659246/principles-of-corrosion-engineering-and-corrosion-control>
20. Zou Y, Wang J, Zheng YY. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. Corros Sci. 2011 Jan 1;53(1):208–16.
21. Song Y, Jiang G, Chen Y, Zhao P, Tian Y. Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. Scientific Reports 2017 7:1 [Internet]. 2017 Jul 31 [cited 2022 Dec 24];7(1):1–13. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-07245-1>
22. Meng Y, Ning W, Xu B, Yang W, Zhang K, Chen Y, et al. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results. RSC Adv [Internet]. 2017 Sep 4 [cited 2022 Dec 24];7(68):43014–29. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra08170g>
23. Mathew S. Hydrochloride in food industry [Internet]. 2021 [cited 2022 Dec 25]. Available from: <https://fmtmagazine.in/hydrochloride-in-food-industry/>
24. Rodríguez-Yáñez J, Rivera-Fernández E, Alvarado-González D, Abdalah-Hernández M, Quirós-Quirós R. Prediction of atmospheric corrosion from meteorological parameters: Case of the atmospheric basin of the Costa Rican Western Central Valley. Atmósfera [Internet]. 2020 [cited 2022 Feb 11]; Available from: <https://www.revistascca.unam.mx/atm/index.php/atm/article/view/52966>
25. Rodríguez Yáñez JE, Garita Arce L, Saborío Leiva E, Rodríguez Yáñez JE, Garita Arce L, Saborío Leiva E. Mapas estimativos de la corrosión atmosférica de acero de baja aleación en Costa Rica. Cuadernos de Investigación UNED [Internet]. 2015 [cited 2023 Jan 9];7(2):181–91. Available from: http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1659-42662015000200181&lng=en&nrm=iso&tlng=es
26. Alvarez J, Fernando G, Fernando Alvarez J, Pridybailo G. Corrosión atmosférica en ambientes abrigados en Limón, Costa Rica, en el marco del proyecto TROPICORR. Revista Tecnología en Marcha [Internet]. 2008 Apr 9 [cited 2022 Feb 11];21(3):ág. 84–ág. 84. Available from: https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/187
27. Fernando J, Castro Á, Chekan GP. Corrosión atmosférica en el volcán Poás, proyecto TROPICORR. Revista Tecnología en Marcha [Internet]. 2005 May 18 [cited 2022 Feb 11];18(2):ág. 126–ág. 126. Available from: https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/219
28. Monticelli C. Corrosion Inhibitors. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Elsevier; 2018. p. 164–71.

29. Ma IAW, Ammar S, Kumar SSA, Ramesh K, Ramesh S. A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. *J Coat Technol Res* [Internet]. 2022 Jan 1 [cited 2022 Dec 25];19(1):241–68. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-021-00547-0>
30. Sayin K, Karakaş D. Quantum chemical studies on some inorganic corrosion inhibitors. *Corros Sci*. 2013 Dec 1;77:37–45.
31. Atmani F, Lahem D, Poelman M, Buess-Herman C, Olivier MG. Mild steel corrosion in chloride environment: effect of surface preparation and influence of inorganic inhibitors. <http://dx.doi.org/10.1179/1743278212Y0000000037> [Internet]. 2013 Feb [cited 2022 Dec 25];48(1):9–18. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1743278212Y.0000000037>
32. Abd El Aal EE, Abd El Wanees S, Farouk A, Abd El Haleem SM. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corros Sci*. 2013 Mar 1;68:14–24.
33. Østnor TA, Justnes H. Anodic corrosion inhibitors against chloride induced corrosion of concrete rebars. <https://doi.org/10.1179/1743676110Y0000000017> [Internet]. 2013 Apr [cited 2022 Dec 25];110(3):131–6. Available from: <https://www.informahealthcare.com/doi/abs/10.1179/1743676110Y.0000000017>
34. Palanisamy G, Palanisamy G. Corrosion Inhibitors. *Corrosion Inhibitors* [Internet]. 2019 Jul 23 [cited 2022 Dec 25]; Available from: <https://www.intechopen.com/state.item.id>
35. Sastri VS. GREEN CORROSION INHIBITORS Theory and Practice. John Wiley & Sons; 2011.
36. Brycki BE, Kowalczyk IH, Szulc A, Kaczerewska O, Pakiet M. Organic Corrosion Inhibitors. 2017 Dec 20 [cited 2022 Mar 19]; Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/58695>
37. Kovačević N, Milošev I, Kokalj A. How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper? *Corros Sci*. 2017 Aug 1;124:25–34.
38. Yadav M, Behera D, Sharma U. Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016 Nov 1;9:S1487–95.
39. Daoud D, Douadi T, Issaadi S, Chafaa S. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corros Sci*. 2014 Feb 1;79:50–8.
40. Hu Z, Meng Y, Ma X, Zhu H, Li J, Li C, et al. Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Corros Sci*. 2016 Nov 1;112:563–75.
41. Espinoza-Vázquez A, Rodríguez-Gómez FJ, Martínez-Cruz IK, Ángeles-Beltrán D, Negrón-Silva GE, Palomar-Pardavé M, et al. Adsorption and corrosion inhibition behaviour of new theophylline–triazole-based derivatives for steel in acidic medium. *R Soc Open Sci* [Internet]. 2019 Mar 1 [cited 2022 Dec 26];6(3). Available from: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.181738>
42. Mohsen Q, Deyab MA. Utilizing birch leaf extract in pickling liquid as a sustainable source of corrosion inhibitor for pipeline steel. *Scientific Reports* | [Internet]. 2022 [cited 2022 Dec 26];12. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23037-8>
43. Ralkhal S, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. Synthesis and construction of a highly potent hybrid organic/inorganic anti-corrosive pigment for effective corrosion control of mild steel in simulated seawater. *Constr Build Mater*. 2019 Oct 20;222:400–13.

44. ASTM Compass. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals [Internet]. 2021 [cited 2023 Feb 11]. Available from: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CG0031-21%7Cen-US>
45. ASTM Compass. Standard Practice for preparing, cleaning and evaluating test corrosion specimens [Internet]. American Standard for Testing Materials. 2017 [cited 2022 Feb 25]. p. 1–9. Available from: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CG0001-03R17E01%7Cen-US>
46. Ogunleye OO, Arinkoola AO, Eletta OA, Agbede OO, Osho YA, Morakinyo AF, et al. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. *Heliyon* [Internet]. 2020 Jan 1 [cited 2023 Feb 11];6(1). Available from: [/pmc/articles/PMC6970177/](https://pmc/articles/PMC6970177/)
47. Ye W, Pan Y, He L, Chen B, Liu J, Gao J, et al. Design with modeling techniques. *Industrial Ventilation Design Guidebook: Volume 2: Engineering Design and Applications, Second Edition*. 2021 Jan 1;109–83.
48. Pourhakkak P, Taghizadeh A, Taghizadeh M, Ghaedi M, Haghdoost S. Fundamentals of adsorption technology. *Interface Science and Technology*. 2021 Jan 1;33:1–70.
49. Ragadhita R, Nandiyanto ABD. How to calculate adsorption isotherms of particles using two-parameter monolayer adsorption models and equations. *Indonesian Journal of Science and Technology* [Internet]. 2021 [cited 2023 Apr 15];6(1):205–34. Available from: https://www.researchgate.net/publication/349846395_How_to_Calculate_Adsorption_Isotherms_of_Particles_Using_Two-Parameter_Monolayer_Adsorption_Models_and_Equations
50. Piccin JS, Dotto GL, Pinto LAA. ADSORPTION ISOTHERMS AND THERMOCHEMICAL DATA OF FD&C RED N° 40 BINDING BY CHITOSAN. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [Internet]. 2011 Jun [cited 2023 Apr 18];28(02):295–304. Available from: www.abeq.org.br/bjche
51. Karthikaiselvi R, Subhashini S. Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2014 Oct 1;16:74–82.
52. Nnaji N, Nwaji N, Mack J, Nyokong T. Corrosion Resistance of Aluminum against Acid Activation: Impact of Benzothiazole-Substituted Gallium Phthalocyanine. *Molecules* 2019, Vol 24, Page 207 [Internet]. 2019 Jan 8 [cited 2023 Apr 25];24(1):207. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/1/207/htm>
53. Berradja A, Berradja A. Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. *Corrosion Inhibitors* [Internet]. 2019 Jul 2 [cited 2023 Feb 11]; Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/67941>
54. Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors (Basel)* [Internet]. 2021 Oct 1 [cited 2023 Feb 11];21(19). Available from: [/pmc/articles/PMC8512860/](https://pmc/articles/PMC8512860/)
55. Fang YH, Liu ZP. Tafel kinetics of electrocatalytic reactions: From experiment to first-principles. *ACS Catal* [Internet]. 2014 Dec 5 [cited 2023 Feb 13];4(12):4364–76. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs501312v>
56. Loría-Salazar LG, Aguiar-Moya JP, Salazar-Delgado J. Respuesta micromecánica del asfalto mediante AFM. *Asfalto* [Internet]. 2017 Sep 26 [cited 2022 Dec 29];3:25–34. Available from: <https://www.lanamme.ucr.ac.cr/repositorio/handle/50625112500/1013>
57. Oxford Instruments. Atomic Force Microscopy (AFM) - WITec Raman Imaging [Internet]. [cited 2022 Dec 30]. Available from: <https://raman.oxinst.com/techniques/scanning-probe-microscopy>

58. Rosas G. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de elementos del Clúster Científico y Tecnológico BioMimic® [Internet]. 2021 [cited 2023 Feb 13]. Available from: <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/2013-06-05-10-34-10/17-ciencia-hoy/723-microscopia-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologico>
59. Obot IB, Macdonald DD, Gasem ZM. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corros Sci.* 2015 Oct 1;99:1–30.
60. Fernandes CM, Alvarez LX, dos Santos NE, Maldonado Barrios AC, Ponzio EA. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. *Corros Sci.* 2019 Apr 1;149:185–94.
61. Oukhrib R, Abdellaoui Y, Berisha A, Abou Oualid H, Halili J, Jusufi K, et al. DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu(111) surface in acidic media. *Scientific Reports* 2021 11:1 [Internet]. 2021 Feb 12 [cited 2023 Feb 15];11(1):1–18. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-82927-5>
62. Malinowski S, Wróbel M, Wozzuk A, Barykin SE. Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines. 2021; Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14206197>
63. Haris NIN, Sobri S, Yusof YA, Kassim NK. An Overview of Molecular Dynamic Simulation for Corrosion Inhibition of Ferrous Metals. *Metals* 2021, Vol 11, Page 46 [Internet]. 2020 Dec 28 [cited 2023 Feb 15];11(1):46. Available from: <https://www.mdpi.com/2075-4701/11/1/46/htm>
64. Narenkumar J, Devanesan S, AlSalhi MS, Kokilaramani S, Ting YP, Rahman PKSM, et al. Biofilm formation on copper and its control by inhibitor/biocide in cooling water environment. *Saudi J Biol Sci.* 2021 Dec 1;28(12):7588–94.
65. AlSalhi MS, Devanesan S, Rajasekar A, Kokilaramani S. Characterization of plants and seaweeds based corrosion inhibitors against microbially influenced corrosion in a cooling tower water environment. *Arabian Journal of Chemistry* [Internet]. 2023 Mar 1 [cited 2022 Dec 27];16(3):104513. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535222008292>
66. Ahmed SA, Makki HF. Corrosion behavior of mild-steel in cooling towers using high salinity solution. *AIP Conf Proc* [Internet]. 2020 Mar 25 [cited 2023 Feb 11];2213(1):020178. Available from: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0000274>
67. Delta Cooling. What is a Cooling Tower? | How Does a Cooling Tower Work? [Internet]. 2022 [cited 2023 Feb 11]. Available from: <https://deltacooling.com/resources/faqs/what-is-a-cooling-tower>
68. Rizvi M, Gerengi H, Kaya S, Uygur I, Yıldız M, Sarioglu I, et al. Sodium nitrite as a corrosion inhibitor of copper in simulated cooling water. *Scientific Reports* 2021 11:1 [Internet]. 2021 Apr 16 [cited 2022 Dec 27];11(1):1–16. Available from: <https://www-nature-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/articles/s41598-021-87858-9>
69. Lgaz H, Subrahmanya Bhat K, Salghi R, Shubhalaxmi, Jodeh S, Algarra M, et al. Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. *J Mol Liq.* 2017 Jul 1;238:71–83.
70. Ramaganthan B, Gopiraman M, Olasunkanmi LO, Kabanda MM, Yesudass S, Bahadur I, et al. Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies. *RSC Adv* [Internet]. 2015 Sep 10 [cited 2022 Dec 29];5(94):76675–88. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra12097g>

71. Maharramov AM, Mamedova Y v., Bayramov MR, Mamedov IG. Chalcone Derivatives As Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Brine-Kerosene Solution. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [Internet]. 2018 Nov 1 [cited 2022 Dec 29];92(11):2154–8. Available from: https://www.researchgate.net/publication/328320108_Chalcone_Derivatives_As_Corrosion_Inhibitors_for_Mild_Steel_in_Brine-Kerosene_Solution
72. Chaouiki A, Chafiq M, Lgaz H, Al-Hadeethi MR, Ali IH, Masroor S, et al. Green corrosion inhibition of mild steel by hydrazone derivatives in 1.0 M HCl. *Coatings*. 2020 Jul 1;10(7).
73. Mankowski J, Szklarska-Smialowska Z. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization. *Corros Sci*. 1975;15(6–12):493–501.
74. Tremiliosi-Filho G, Gonzalez ER, Motheo AJ, Belgsir EM, Léger JM, Lamy C. Electro-oxidation of ethanol on gold: Analysis of the reaction products and mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998 Mar 5;444(1):31–9.
75. Wan Y, Sun Y, Cai D, Yin L, Dai N, Lei L, et al. Influence of Ethanol on Pitting Corrosion Behavior of Stainless Steel for Bioethanol Fermentation Tanks. *Front Chem*. 2020 Jun 24;8:529.
76. Masaret GS, al Jahdaly BA. Inhibitive and adsorption behavior of new thiazolidinone derivative as a corrosion inhibitor at mild steel/electrolyte interface: Experimental and theoretical studies. *J Mol Liq*. 2021 Sep 15;338:116534.
77. Singh P, Srivastava V, Quraishi MA. Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *J Mol Liq*. 2016 Apr 1;216:164–73.
78. Yilmaz N, Fitoz A, Ergun Ü, Emregül KC. A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment. *Corros Sci*. 2016 Oct 1;111:110–20.
79. Issaadi S, Douadi T, Zouaoui A, Chafaa S, Khan MA, Bouet G. Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Corros Sci*. 2011 Apr 1;53(4):1484–8.
80. Carranza MSS, Reyes YIA, Gonzales EC, Arcon DP, Franco FC. Electrochemical and quantum mechanical investigation of various small molecule organic compounds as corrosion inhibitors in mild steel. *Heliyon*. 2021 Sep 1;7(9):e07952.
81. Liu L, Luo XB, Ding L, Luo SL. Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. 2019 Jan 1;83–147.
82. Hammond KD, Conner WC. Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption. *Advances in Catalysis*. 2013 Jan 1;56:1–101.
83. Fragoza-Mar L, Olivares-Xometl O, Domínguez-Aguilar MA, Flores EA, Arellanes-Lozada P, Jiménez-Cruz F. Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corros Sci*. 2012 Aug;61:171–84.
84. ben Hmamou D, Salghi R, Zarrouk A, Reda Aouad M, Benali O, Zarrok H, et al. Weight Loss, Electrochemical, Quantum Chemical Calculation, and Molecular Dynamics Simulation Studies on 2-(Benzylthio)-1,4,5-triphenyl-1H-imidazole as an Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. 2013; Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

85. Akinbulumo OA, Odejobi OJ, Odekanle EL. Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by *Euphorbia heterophylla* L. extract in 1.5 M HCl. *Results in Materials*. 2020 Mar 1;5.
86. Nworie *, Oti W, Nwali A. REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED RICE HUSK BIOCHAR: ADSORPTION ISOTHERMS, KINETICS AND ERROR ANALYSIS. *J Chil Chem Soc*. 2019;64(1).
87. Puspitasari P, Sukarni S, Hamzah A. Effect of MnFe₂O₄ Nanoparticles to Reduce CO and HC Levels on Vehicle Exhaust Gas Emissions. *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology*. 2018 Jun 15;2(1):27–37.
88. Konovalova V. The effect of temperature on the corrosion rate of iron-carbon alloys. *Mater Today Proc*. 2021 Jan 1;38:1326–9.
89. Behpour M, Ghoreishi SM, Soltani N, Salavati-Niasari M. The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corros Sci*. 2009 May 1;51(5):1073–82.
90. Hussin MH, Kassim MJ. Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by *Uncaria gambir* Extract. Vol. 21, *Journal of Physical Science*. 2010.
91. Lagrenée M, Mernari B, Bouanis M, Traisnel M, Bentiss F. Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corros Sci*. 2002 Mar 1;44(3):573–88.
92. Esparza Zúñiga EM, Veloz Rodríguez MA, Reyes Cruz VE, Uruchurtu Chavarín J. Efecto del pH en la corrosión de acero al carbono en presencia de un medio amargo. *Superficies y vacío [Internet]*. 2012 [cited 2023 Feb 3];25(2):139–45. Available from: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212012000200014&lng=es&nrm=iso&tlng=es
93. Oyenyin OE, Ojo ND, Ipinloju N, Agbaffa EB, Emmanuel AV. Investigation of the corrosion inhibition potentials of some 2-(4-(substituted)arylidene)-1H-indene-1,3-dione derivatives: density functional theory and molecular dynamics simulation. *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci*. 2022 Dec 1;11(1).
94. Verma C, Olasunkanmi LO, Quadri TW, Sherif ESM, Ebenso EE. Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphology, DFT, and Monte Carlo Simulation Studies on Three N-Substituted 2-Aminopyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acidic Medium. *Journal of Physical Chemistry C [Internet]*. 2018 Jun 7 [cited 2022 Dec 31];122(22):11870–82. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.8b02740>

Capítulo 6: Participaciones Nacionales e internacionales

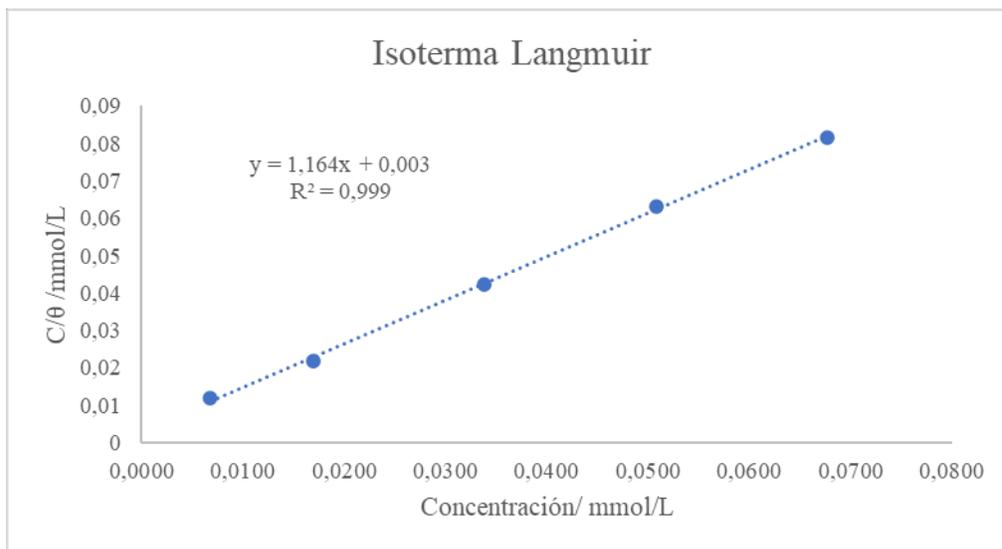
Esta investigación tuvo la oportunidad de participar en:

- XXV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), efectuado en México de forma virtual: “Caracterización electroquímica de especies moleculares candidatas como inhibidores de corrosión”.
- Ponencia oral en el Congreso de Química 2022: Hacia el Desarrollo Sostenible, bajo el nombre: “Evaluación del desempeño de especie moleculares como inhibidores de la corrosión”.
- Presentación oral del póster en Semana de la Ciencia, organizada por la Facultad de Ciencias de la Universidad de Costa Rica, bajo el nombre: “Evaluación del desempeño de especie moleculares como inhibidores de la corrosión”.
- Certificado de participación en el curso “Redacción de artículos de investigación en comunicación”, con una participación efectiva de 12 horas.

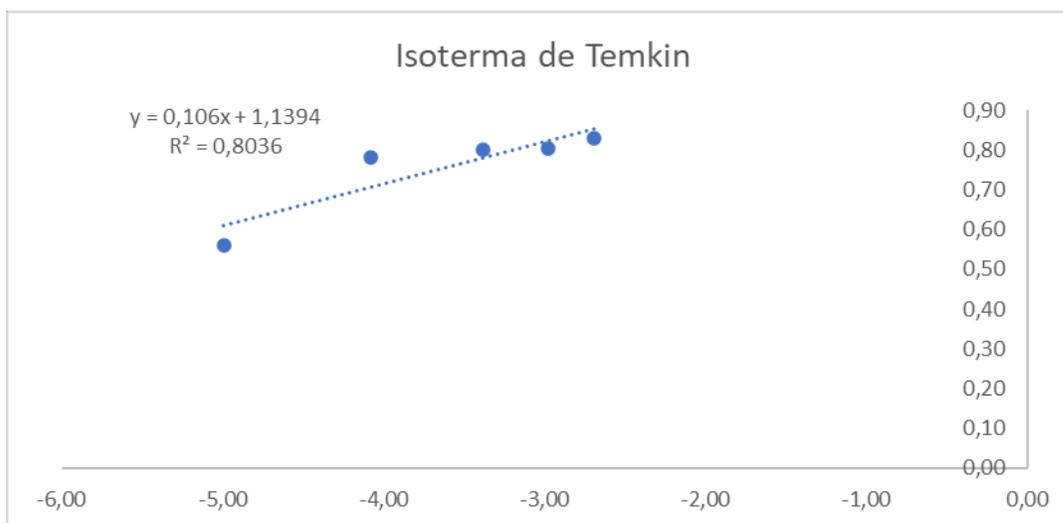
Anexos

Isotermas de adsorción para el compuesto CHLKN-N(Me)₂

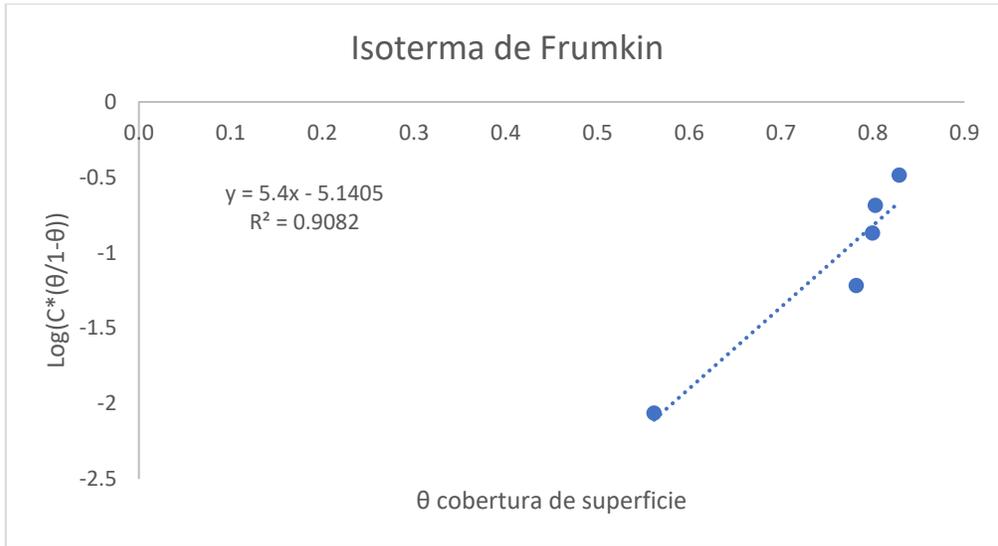
- Langmuir



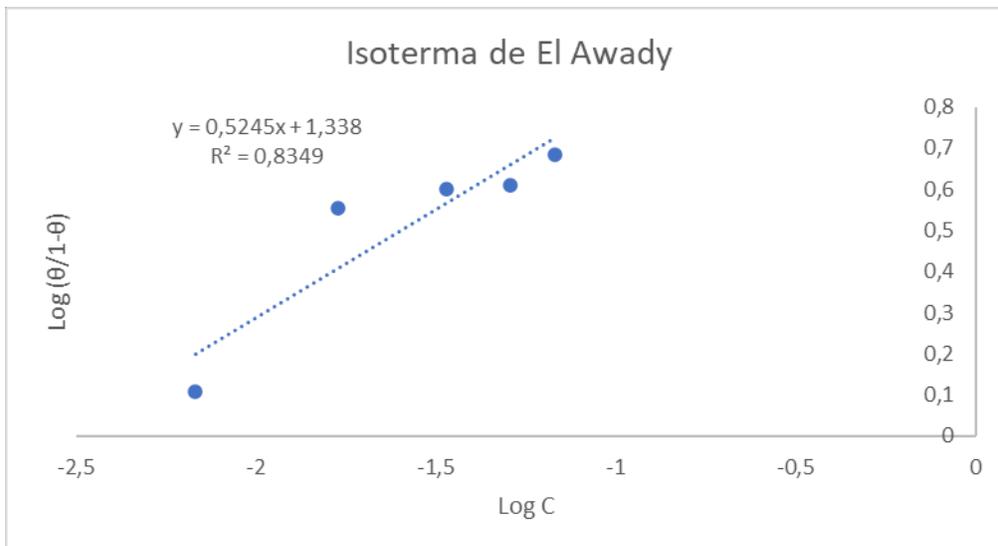
- Temkin



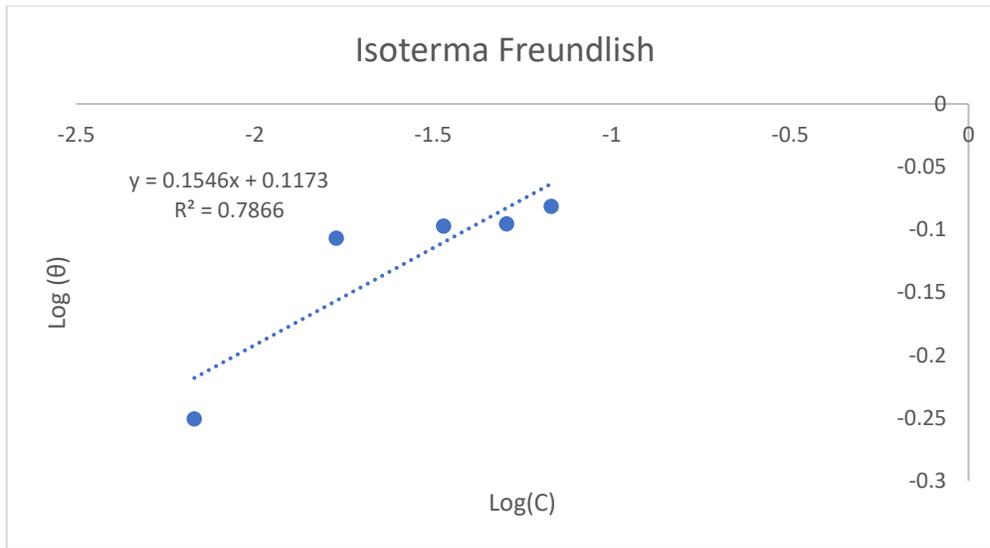
- Frumkin



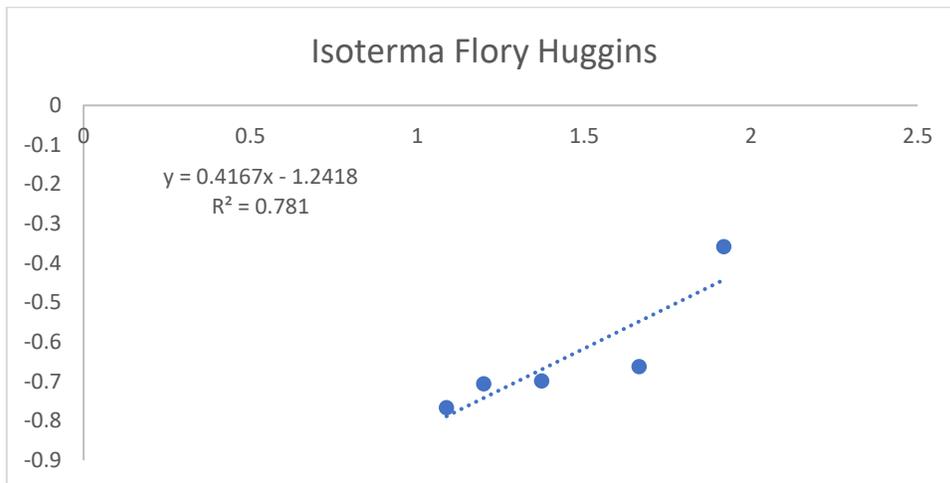
- El Awady



- Freundlich

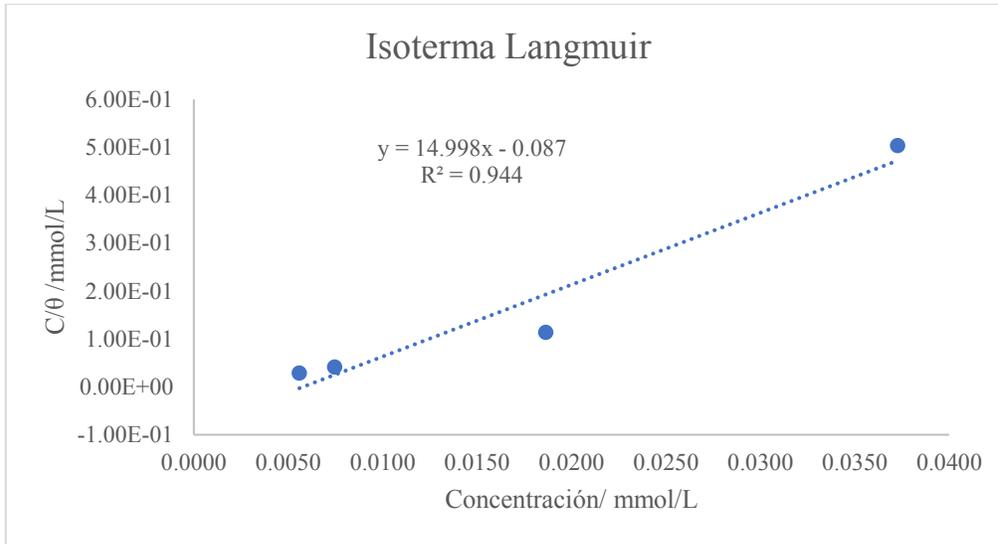


- Flory Huggins

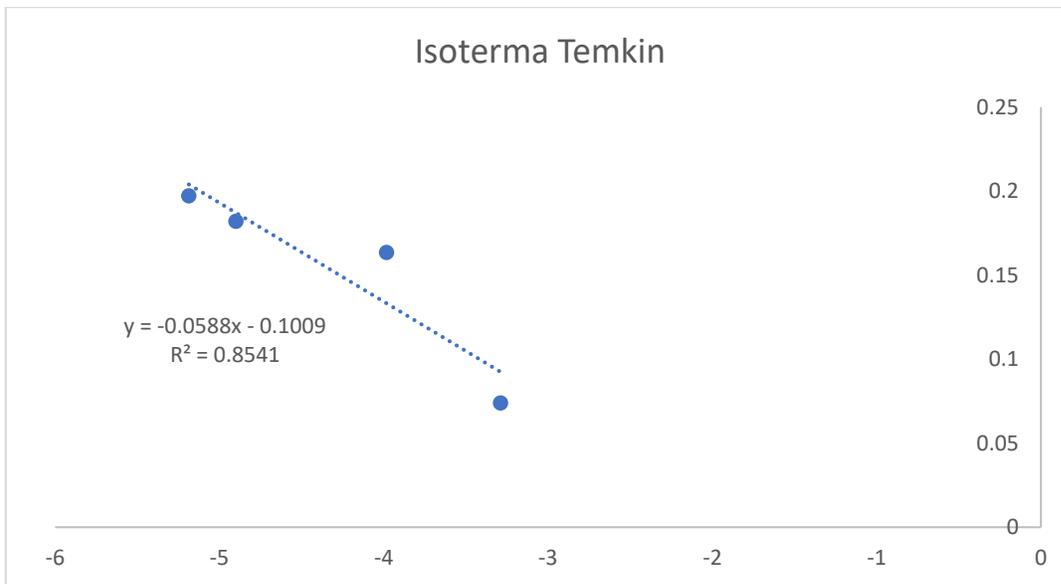


Isotermas de adsorción para el compuesto CHLKN-OH

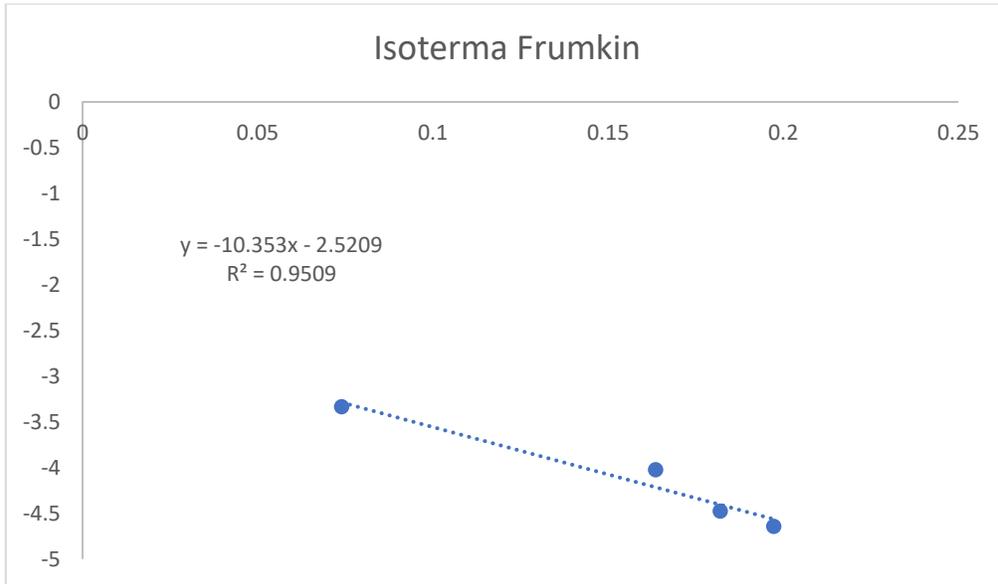
- Langmuir



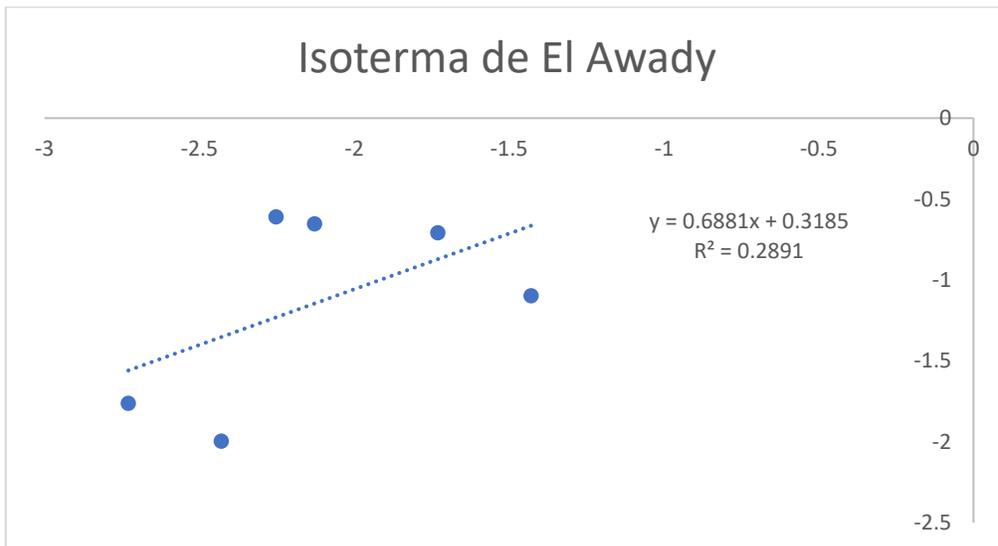
- Temkin



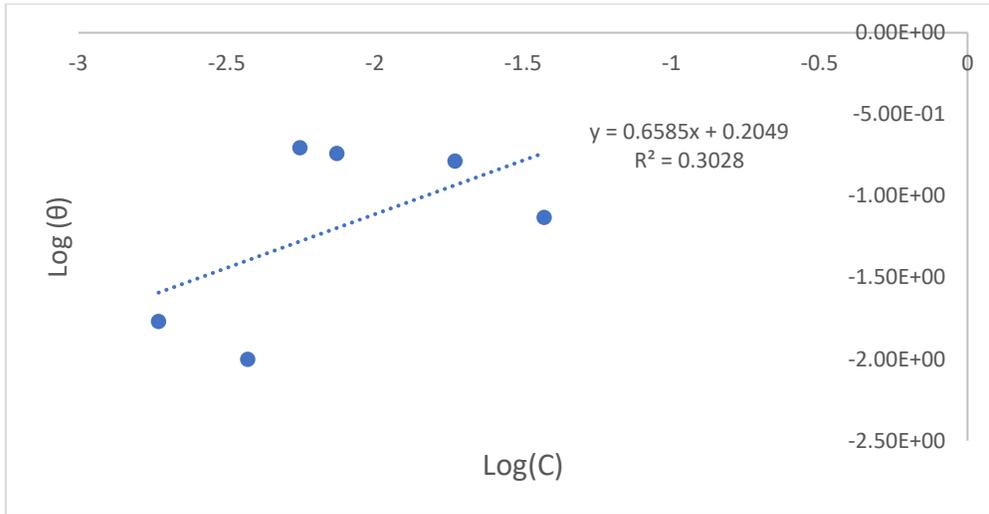
- Frumkin



- El Awady



- Freundlich



- Flory Huggins

