

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN


Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesor Patrocinante:

Dra. Eugenia Araneda Hernández

Estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión de extractos de *Allium Cepa* en medio ácido por métodos electroquímicos



Felipe Ignacio Santander Soazo

Informe de Memoria de Título

para optar al título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Agosto, 2018

AGRADECIMIENTOS

Deseo iniciar agradeciendo a mis padres, Lastenia Soazo y Juan Santander, por su apoyo constante, su confianza en mis capacidades, su esfuerzo de formarme como una buena persona, el cariño y los consejos entregados para lograr alcanzar todas mis metas sin desistir en el proceso.

A mi hermano Cristian Santander, por su compañía y preocupación durante toda nuestra vida.

A mi polola Marión Castro, por tantas cosas y vivencias, pero esencialmente por su especial cariño, preocupación y confianza que siempre ha entregado.

A mi familia completa, por sus buenos deseos y el apoyo que me han dado desde pequeño hasta el día de hoy, gracias a todos ellos que siempre fueron un gran ejemplo de cómo ser buenas personas.

A mis profesores que fueron parte de mi formación por compartir sus conocimientos y experiencias, principalmente a mi profesora patrocinante Eugenia Araneda por la oportunidad de trabajar junto a ella y dar mis primeros pasos en mi desarrollo como profesional.

A mis amigos y compañeros, especialmente a mis amigos de El Metaplanco con los cuales compartí grandes momentos y alegrías, es de ellos de quienes me llevo los mejores recuerdos de este periodo.

A la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y a su departamento de metalurgia, por permitirme participar del desarrollo de este proyecto innovador.

Felipe Ignacio Santander Soazo

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el estudio de la capacidad inhibidora de la corrosión de extractos de *Allium Cepa* sobre acero al carbono ASTM A36 y AISI 316L en soluciones 1 M de HCl utilizando métodos electroquímicos.

Para el desarrollo de la investigación, se utilizó un extracto de cáscaras de *Allium Cepa* provisto por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, en marco del proyecto denominado “Desarrollo de un producto anticorrosivo funcional basado en la utilización de inhibidores de origen vegetal nanoencapsulados”.

La investigación se inició con una revisión bibliográfica de los estudios realizados en la actualidad sobre diferentes extractos utilizados como inhibidores de corrosión, luego se abordó el fenómeno de corrosión, se estudió en profundidad la prevención de está utilizando inhibidores de corrosión. Además, se expusieron las diferentes técnicas de laboratorio utilizadas en este trabajo para evaluar la eficiencia inhibidora del extracto, estas fueron resistencia a la polarización, impedancia electroquímica, pérdida de peso y un método de inducción de pitting. Para cada prueba se calculó la eficiencia de inhibición utilizando diferentes concentraciones de extracto a excepción del método de inducción de pitting.

Todas las pruebas realizadas sobre el acero ASTM A36 entregaron resultados positivos sobre el efecto inhibidor del extracto vegetal. Los datos obtenidos demostraron que, a mayor concentración de extracto vegetal, mayor es el poder inhibidor de la corrosión, alcanzando valores de eficiencia de inhibición para concentraciones de 1 g/L de extracto disuelto de 84%, mediante las pruebas de pérdida de peso utilizando acero ASTM A36. Mientras que para las pruebas de pitting no se lograron resultados favorables para un acero AISI 316L, ya que no existió diferencia entre las pruebas patrón y la adición de diferentes concentraciones de extracto, lo que indico que el extracto no es un inhibidor de este acero. Además, se determinó que la adsorción del inhibidor sigue la isoterma de Langmuir, por lo que el efecto del extracto se caracteriza por una adsorción homogénea (monocapa) y no existen fuerzas de interacción existentes entre las moléculas adsorbidas.

Finalmente, los resultados de esta investigación permiten establecer que los extractos de *Allium Cepa* o cebolla roja tienen un alto potencial como inhibidor de la corrosión para ser aplicado como medio preventivo de este fenómeno sobre acero ASTM A36.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the corrosion's inhibiting capacity of *Allium Cepa* extracts on carbon steel ASTM A36 and AISI 316L. This, using electrochemical methods in 1 M HCl solutions.

For the development of the research, an extract of *Allium Cepa* husks provided by Pontificia Universidad Católica de Valparaíso was used. Specifically, within the framework of the project entitled "Development of a functional anticorrosive product based on the use of nanoencapsulated plant-based inhibitors".

The investigation began with a bibliographic review of the studies, which were developed currently. These studies were about different extracts used as corrosion inhibitors. Afterwards, the corrosion phenomenon was addressed and the prevention of corrosion inhibitors was studied in depth. In addition, the different laboratory techniques used in this work were exposed to evaluate the inhibitory efficiency of the extract. These were resistance to polarization, electrochemical impedance, weight loss and a method of pitting induction. For each test, the inhibition efficiency was calculated through the use of different concentrations of extract with the exception of the pitting induction method.

All tests performed on ASTM A36 steel gave positive results on the inhibitory effect of the plant extract. The data obtained showed that the higher the concentration of plant extract, the greater the corrosion inhibiting power, which reach values of inhibition efficiency for concentrations of 1 g/L of dissolved extract of 84%, through the weight loss tests using steel ASTM A36. On the other hand, the pitting tests favorable results were not achieved for an AISI 316L steel, since there was no difference between the standard tests and the addition of different extract concentrations. Therefore, this result indicated that the extract is not an inhibitor of this steel. In addition, it was determined that the adsorption of the inhibitor follows the Langmuir isotherm. So, the effect of the extract is characterized by a homogeneous adsorption (monolayer) and there are no interaction forces between the adsorbed molecules.

Finally, the results of this investigation allow us to establish that extracts of *Allium Cepa* or red onion have a high potential as a corrosion inhibitor to be applied as a preventive means of this phenomenon on steel ASTM A36.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
PLANTAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.1 Propuesta de trabajo.....	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivos generales	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
ANTECEDENTES	4
3.1 Estado del arte.....	4
3.2 Marco teórico	5
3.2.1 Corrosión.....	5
3.2.2 Tipos de corrosión	6
3.2.3 Importancia de la corrosión	7
3.2.4 Prevención y control de la corrosión.....	8
3.2.5 Inhibidores de corrosión	9
3.2.6 Acero al carbono ASTM A36	10
3.2.7 Acero inoxidable AISI 316L	11
3.2.8 Extracto vegetal (<i>Allium cepa</i>)	12
3.2.9 Método de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel.....	13
3.2.10 Método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	16
3.2.11 Método de pérdida de peso	19
3.2.12 Método de inducción de pitting (ruptura pasividad).....	21
3.2.13 Isotermas de adsorción	24
DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
4.1 Prueba 1. Voltametría lineal (VL) sobre electrodo fijo	27
4.2 Prueba 2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) sobre electrodo fijo	30
4.3 Prueba 3. Test de inmersión	31
4.4 Prueba 4. Método de inducción de pitting	33

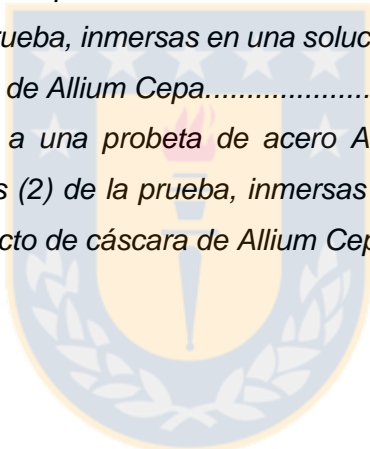
RESULTADOS Y DISCUSIONES	35
1.3 Prueba 1. Voltametría lineal	35
5.1.1 Pruebas platino – platino	35
5.1.2. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante extrapolación de Tafel.	36
1.4 Prueba 2. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	37
1.5 Prueba 3. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante Pérdida de peso	40
5.3.1 Isotermas de adsorción	43
1.6 Comentarios generales de las pruebas sobre el acero ASTM A36.....	45
1.7 Prueba 4. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero AISI 316L mediante inducción de pitting.....	47
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	52
REFERENCIAS.....	54
ANEXOS A.....	57
A.1 Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	57
A.2 Pruebas de inducción de pitting	58
A.3 Análisis químico del extracto.....	61

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Clasificación de la corrosión según el mecanismo, medio y aspecto superficial.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2. Métodos disponibles para la protección de la corrosión metálica.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3. Extracto sólido de cáscaras de Allium Ceba.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4 .Cadena flavonoide compuesta por un anillo aromático A, anillo aromático B y anillo medio heterocíclico que contiene oxígeno.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5. Forma estructural de la quercetina.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 6. Gráfica de polarización lineal.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7. Gráfica de Tafel.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8. Circuito equivalente para un sistema electroquímico sencillo.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9. Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente al de la Figura 7, con $R_s = 10 \text{ ohm}$; $C_{dl} = 10 \mu\text{F}$; $R_p = 100 \text{ ohm}$.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10. Diagrama de Nyquist con regiones con control por transferencia de carga y difusión... </i>	<i>19</i>
<i>Figura 11. Representación ilustrativa del crecimiento de una picadura.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 12. Curva de solubilidad del NaCl [26].....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 13. Representación electrodo de acero ASTM A36. Vista frontal (A) y lateral (B).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 14. Esquema ilustrativo del montaje experimental.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 15. Celda electrolítica de doble camisa montada con los tres electrodos.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 16. Cupones utilizados para el desarrollo de la prueba de pérdida de peso.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 17. Montaje experimental del test de inmersión.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 18. Distribución de las zonas de observación de los cupones para las pruebas de pérdida de peso.</i>	<i>de</i> <i>32</i>
<i>Figura 19. Probeta circular</i>	<i>33</i>
<i>Figura 20. Montaje celda cilíndrica.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 21. Curvas de polarización utilizando platino como electrodo de trabajo y auxiliar inmersas en una solución 1 M de HCl con diferentes concentraciones de extracto de Allium Ceba.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 22. Extrapolación de Tafel para un electrodo de acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl utilizando diferentes concentraciones de extracto de Allium Ceba.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 23. Curvas obtenidas mediante impedancia electroquímica para diferentes concentraciones de extracto de Allium Ceba sobre acero ASTM A36.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 24. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0 g/L.....</i>	<i>39</i>

<i>Figura 25. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 1 g/L.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 26. Comparativa del efecto de la concentración del extracto en la eficiencia de inhibición promedio para las distintas posiciones de los cupones. Donde, 1 es zona no sumergida; 2 zona semi-sumergida; 3 zona sumergida.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 27. Comparación entre la masa perdida promedio y la concentración de extracto, respecto de la zona donde se ubica el cupón.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 28. Isotherma de adsorción de Langmuir para extractos de Allium Cepa.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 29. Isotherma de adsorción de Frumkin para extractos de Allium Cepa.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 30. Isotherma de adsorción de Flory - Huggins para extractos de Allium Cepa.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 31. Isotherma de adsorción de Temkin para extractos de Allium Cepa.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 32. Efecto de la concentración del extracto de Allium Cepa en la eficiencia de inhibición de la corrosión sobre un acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl para los métodos utilizados.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 33. Curva de polarización anódica para muestras de acero AISI 316L en condición A, inmersas en una solución 1 M de HCl, con diferentes concentraciones de extracto de Allium Cepa.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 34. Curva de polarización anódica para muestras de acero AISI 316L en condición B, inmersas en una solución 1 M de HCl, con diferentes concentraciones de extracto de Allium Cepa.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 35. Resumen del conjunto de curvas obtenidas por polarización anódica para muestras de acero AISI 316L con pulir y sin pulir (SP) inmersas en una solución de 1 M de HCl con diferentes concentraciones de extracto de Allium Cepa.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 36. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 37. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 38. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 1 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 39. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 1 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>51</i>

<i>Figura 40. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0,4 g/L.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 41. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0,7 g/L.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 42. Micrografía del estado superficial de las probetas cilíndricas en condición A (pulidas).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 43. Micrografía del estado superficial de las probetas cilíndricas en condición B (sin pulir).</i>	<i>58</i>
<i>Figura 44. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,4 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 45. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,4 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 46. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,7 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 47. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,7 g/L de extracto de cáscara de Allium Cepa.....</i>	<i>60</i>



Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Composición química de un acero ASTM A36.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 2. Composición química del acero inoxidable AISI 316L.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 3. Diferentes unidades de velocidad de corrosión y su constante (K) [24]</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 4. Capacidad oxidante para diferentes rangos de potencial respecto al electrodo de Ag/AgCl [25].....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 5. Probabilidad de corrosión por pitting debido a la capacidad oxidante del medio el potencial crítico de pitting [25].</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 6. Resumen de los parámetros electroquímicos para el acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl en presencia de diferentes concentraciones de extracto de Allium Cepa.</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 7. Resumen de resultados para las pruebas de EIS en acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl, variando la concentración de extracto vegetal.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 8. Eficiencia de inhibición del extracto en un acero ASTM A36 en soluciones de 1 M de HCl, mediante pérdida de masa.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 9. Resumen de los resultados de eficiencia de inhibición obtenidos de las pruebas realizadas sobre un acero ASTM A36.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 10. Resumen de los resultados obtenidos mediante la prueba de inducción de pitting.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 11. Análisis químico de dos extractos de Allium Cepa proporcionados por la Pontífice Universidad Católica de Valparaíso.....</i>	<i>61</i>

Nomenclatura

M	Molar mol/L
μA	Microampere
A	Ampere
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata
cm	Centímetros
mm	Milímetros
E	Potencial eléctrico
T	Temperatura
F	Constante de Faraday 23060 cal/volt equivalente
g	Gramo
$^{\circ}\text{C}$	Celsius
K	Kelvin
L	Litro
ppm	Partes por millón
mV	Milivolt
V	Volts
R	Constante universal de los gases 1,987 cal/mol K
i	Densidad de corriente A/cm^2
E_{pit}	Potencial crítico de pitting
E_{corr}	Potencial de corrosión
R_p	Resistencia a la polarización
β_c	Pendiente de Tafel catódica
β_a	Pendiente de Tafel anódica
η	Eficiencia de inhibición
R_s	Resistencia de la solución
C_{DL}	Capacitancia de doble capa



f	Frecuencia Hertz
A	Área
ρ	Densidad
θ	Fracción de superficie cubierta por moléculas del inhibidor
ASTM	American Society for Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute



INTRODUCCIÓN

La corrosión puede definirse como el ataque destructivo de un metal producido por reacción química o electroquímica con su entorno [1]. En un medio acuoso la corrosión es de naturaleza electroquímica; este fenómeno denota la existencia de una zona anódica (que sufre el deterioro), una zona catódica y un conductor iónico, es imprescindible la presencia de estos tres elementos para que el proceso pueda ocurrir [3]. Las principales razones del estudio de este fenómeno son los impactos que producen en la economía, seguridad, medio ambiente y conservación de los materiales metálicos. Desde el punto de vista económico, se estima que las pérdidas sufridas por un país industrializado alcanzan el 3-4% del Producto Interno Bruto (PIB) y se calcula que cerca del 30-40% de las pérdidas podrían evitarse utilizando las tecnologías de prevención disponibles actualmente [1,4].

La corrosión, en muchos casos, es la causante de las detenciones de los procesos de una planta industrial, produciendo por ejemplo una disminución en la eficiencia de funcionamiento de los equipos [5] y causando eventualmente accidentes como incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos al medio ambiente [6].

Uno de los métodos empleados para control y prevención de la corrosión es el uso de inhibidores, los cuales pueden ser de origen químico o vegetal. Estas son sustancias que al adicionarse en pequeñas concentraciones en un medio agresivo disminuyen de manera efectiva la velocidad de corrosión [1], mediante la formación una capa o película protectora superficial.

PLANTAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, el control de la corrosión mediante el uso de inhibidores es uno de los métodos más comunes y eficaz [2]. De entre los empleados a nivel industrial, los inhibidores de tipo químico son los más utilizados, pero los estudios que se han realizado a través de los años, han demostrado que estos presentan alta toxicidad y tienen diferentes efectos medioambientales al ser utilizados por la industria, debido a lo anterior, se ha vuelto esencial estudiar nuevas sustancias antioxidantes efectivas y no dañinas o inocuas. Recientemente, se ha comenzado a realizar estudios de inhibidores de corrosión en base a sustancias de origen vegetal, específicamente proveniente de diferentes plantas, frutas o verduras. Las grandes ventajas de estos inhibidores es que no son tóxicos ni nocivos para el medio ambiente, y se obtienen utilizando tecnologías limpias, e incluso algunos a partir de desechos vegetales, por lo que no acarrear grandes costos para su producción. La gran diversidad de vegetales que tienen efectos antioxidantes entrega una alta diversidad de componentes factibles de ser empleados, por lo tanto, es necesario realizar estudios para la utilización de la gran biodiversidad que presenta el país y ser empleados en la industria.

1.1 Propuesta de trabajo

El presente trabajo tiene como supuesto el efecto inhibitor de la corrosión en metales de algunos extractos de plantas, verduras o frutas con alto contenido de antioxidantes orgánicos como los flavonoides, los que se pueden encontrar por ejemplo en las cáscaras de *Allium Cepa* o cebolla roja. Para ello, se realizó un estudio teórico y experimental de la capacidad inhibitor de un extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

El análisis teórico consistió en una recopilación bibliográfica de algunos extractos ya probados como inhibidores de corrosión metálica, una breve descripción del fenómeno de corrosión y la importancia de controlarla, el funcionamiento de los inhibidores, los métodos experimentales utilizados para medir la capacidad inhibitor de corrosión de un inhibidor y diferentes isothermas de adsorción para caracterizar el tipo de adsorción.

Para el desarrollo de la parte experimental, se realizaron pruebas utilizando diferentes concentraciones de extracto sobre acero al carbono, utilizando diferentes técnicas electroquímicas como son la resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica; método de pérdida de peso realizando un test de inmersión; y un método de inducción de pitting sobre acero inoxidable. Para cada una de estas pruebas se calculó el porcentaje de inhibición y se compararon para evaluar el efecto de la concentración. Finalmente, se aplicaron las diferentes modelos de

isotermas de adsorción de modo de establecer cuál es el que mejor caracteriza el mecanismo de adsorción entre el extracto y la superficie del acero.

Adicionalmente, se evaluó de manera preliminar el efecto de la adición de extractos de *Allium Cepa* en la corrosión por picado de un acero AISI 316L en medio ácido y con presencia de iones cloruros.

1.2 Objetivos

En base a la problemática anteriormente expuesta, se propuso el desarrollo de la investigación con los siguientes objetivos:

1.2.1 Objetivos generales

1. Evaluar la eficiencia de inhibición de la corrosión de un extracto vegetal (extracto de *Allium Cepa*) sobre el acero ASTM A36 y el acero inoxidable AISI 316L en medio ácido.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar el comportamiento electroquímico del inhibidor en soluciones 1 M de HCl a través de curvas de polarización sobre electrodo fijo.
2. Determinar la velocidad de corrosión mediante pruebas de laboratorio utilizando voltametría lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y el método de pérdida de peso, variando la concentración del extracto en un medio corrosivo y el metal expuesto a este, para comparar la eficiencia de inhibición del extracto.
3. Determinar el mecanismo de adsorción con el que actúa el inhibidor mediante el ajuste de isotermas para evaluar la interacción entre el inhibidor y el metal.
4. El efecto de la concentración del inhibidor en la corrosión generalizada y por picaduras.

ANTECEDENTES

En este apartado, se tratarán los temas más fundamentales para el desarrollo del trabajo propuesto.

3.1 Estado del arte

El poder antioxidante de los extractos de *Pancratium Foetidum*¹ fueron evaluados por Bendaif et al. [2] como inhibidores de corrosión en soluciones de ácido clorhídrico 1 M, sobre un acero dulce². Estos investigadores utilizaron una gran variedad de concentraciones del extracto inhibidor (0,125 g/L - 0,25 g/L - 0,5g/L- 1 g/L) y diferentes temperaturas (318K, 328K, 338K, 348K). En los resultados fue apreciable que, al incrementar la concentración, la eficiencia de inhibición fue incrementando, mientras que la densidad de corriente de corrosión disminuía debido a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero. El efecto de la temperatura afecta negativamente el accionar del inhibidor, ya que, a mayores temperaturas de trabajo, menor era el efecto de inhibición. Además, los resultados indican que el extracto utilizado actúa como inhibidor de tipo mixto, modificando tanto las curvas catódicas como anódicas mediante la extrapolación de Tafel. El trabajo concluyó que el extracto actúa como un eficiente inhibidor de la corrosión sobre un acero dulce en una solución de HCl de 1 M.

Cardozo da Rocha et al. [7], mostraron que los extractos acuosos de cáscaras de mango y naranja son buenos inhibidores de la corrosión sobre un acero al carbono en una solución de HCl 1 mol/L. Los resultados obtenidos indican que la eficiencia de inhibición aumentó a medida que la concentración del extracto aumentaba (200-600 mg/L), variando de 79 a 90% para el mango y 84 y 91% para la naranja, utilizando la aproximación de Tafel. Además, se pudo establecer que la adsorción de los componentes del extracto sigue la isoterma de Langmuir.

El aceite natural extraído de *Menta Pulegium* (conocido como poleo o menta poleo) fue estudiado por A. Boutanzer et al. [8] quienes lo evaluaron como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en soluciones de 1 M de HCl utilizando pruebas de pérdida de peso, resistencia a la polarización y métodos de impedancia electroquímica. Se encontró que el aceite natural retardaba la velocidad de corrosión del acero actuando como inhibidor catódico de corrosión. Se calculó que la eficacia de la inhibición aumenta con la concentración del aceite hasta alcanzar el 80% a 2,76 g/L.

¹ Corresponde a una flor blanca que se encuentra presente en el norte de África.

² AISI lo define como un acero al carbono con un contenido menor a 2% de carbono y no tiene otro elemento de aleación apreciable.

Además, se demostró que un aumento en la temperatura conduce a un aumento en la eficacia de inhibición de la sustancia natural.

Extractos de hojas y semillas de *Phyllanthus amarus* (Quebra Piedra) fueron evaluados como inhibidores de corrosión en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico sobre acero dulce por Okafor et al. [9]. El trabajo realizado por los investigadores fue desarrollado utilizando diferentes concentraciones de extractos (0,1 g/L – 2 g/L), estas pruebas no lograron determinar la relación que existe entre la concentración con la eficiencia de la inhibición. Sin embargo, sí fue posible identificar los componentes fitoquímicos de los extractos que son los causantes de inhibir la corrosión, entre ellos están las grasas, proteínas, saponinas, taninos, alcaloides, oxalatos, glucósidos cianogénicos e hidratos de carbono; los cuales se adsorben químicamente en la interfase solución-acero y disminuyen la velocidad con la que el metal se corroe al estar en contacto con el medio ácido.

Satapathy et al. [10], estudiaron el poder de inhibición de los extractos de *Justicia Gendarussa*³ en una solución de ácido clorhídrico sobre muestras de acero dulce variando la concentración del extracto (0 – 150 ppm). Los componentes de la planta que entregan el poder inhibitor son aminas aromáticas y flavonoides, debido a que se adsorben sobre la superficie del metal y crean una capa protectora frente a iones cloruros y óxidos de hierro.

3.2 Marco teórico

3.2.1 Corrosión

La corrosión se define como la degradación o destrucción que sufren los metales a causa de una reacción química o electroquímica con el ambiente al que se encuentra expuesto [1]. Es un proceso natural, el cual tiene por finalidad reducir el nivel de energía libre de un sistema, es decir, llevarlo a un estado estable termodinámicamente durante un periodo de tiempo [11]. Si se trata de corrosión química, un líquido corrosivo disuelve el metal, mientras que, en el proceso de corrosión electroquímica el metal se oxida y esta oxidación va acompañada de una transferencia de electrones.

En la actualidad existe una amplia gama de metales y sus aleaciones, los cuales presentan un comportamiento diferente ante este fenómeno, por lo que es muy importante durante la etapa de diseño de una planta industrial conocer o determinar las condiciones agresivas a la que funcionará durante la operación, para poder así seleccionar un material adecuado que resista o se deteriore

³ Corresponde a un pequeño arbusto de uso medicinal endémico de India.

lentamente. Por ejemplo, los aceros inoxidables son conocidos por sufrir corrosión localizada en presencia de cloruros en periodos cortos de tiempo, mientras que los aceros al carbono suelen deteriorarse por corrosión generalizada en contacto con la atmósfera durante periodos extensos de tiempo antes de ver afectada su resistencia estructural.

Los diferentes metales son extraídos desde minerales, ya sean óxidos, hidróxidos, sulfatos, sulfuros o sales que se encuentran en la naturaleza en forma estable. Luego, son sometidos a procesos físicos o químicos como son la reducción de tamaño, concentración, fundición, refinado, conformado, entre otros, esto es para obtener diferentes productos con valor agregado, ya sea como cañerías, laminas, tuberías, tornillos, pernos y otros materiales que son fundamentales para la fabricación y montaje de automóviles, maquinarias, dispositivos electrónicos, etc. Tras un tiempo determinado, los metales suelen reaccionar con el medio, dando inicio al proceso corrosivo, ya que estos materiales tienden a regresar a su estado natural.

3.2.2 Tipos de corrosión

El fenómeno anteriormente descrito tiene diferentes formas de presentarse, para lograr identificar qué clase de corrosión ocurre es necesario conocer el medio con el que tiene contacto, el tipo de material que se está utilizando y la reacción que se lleva a cabo. La Figura 1 muestra la clasificación de la corrosión respecto al mecanismo, medio y aspecto superficial.

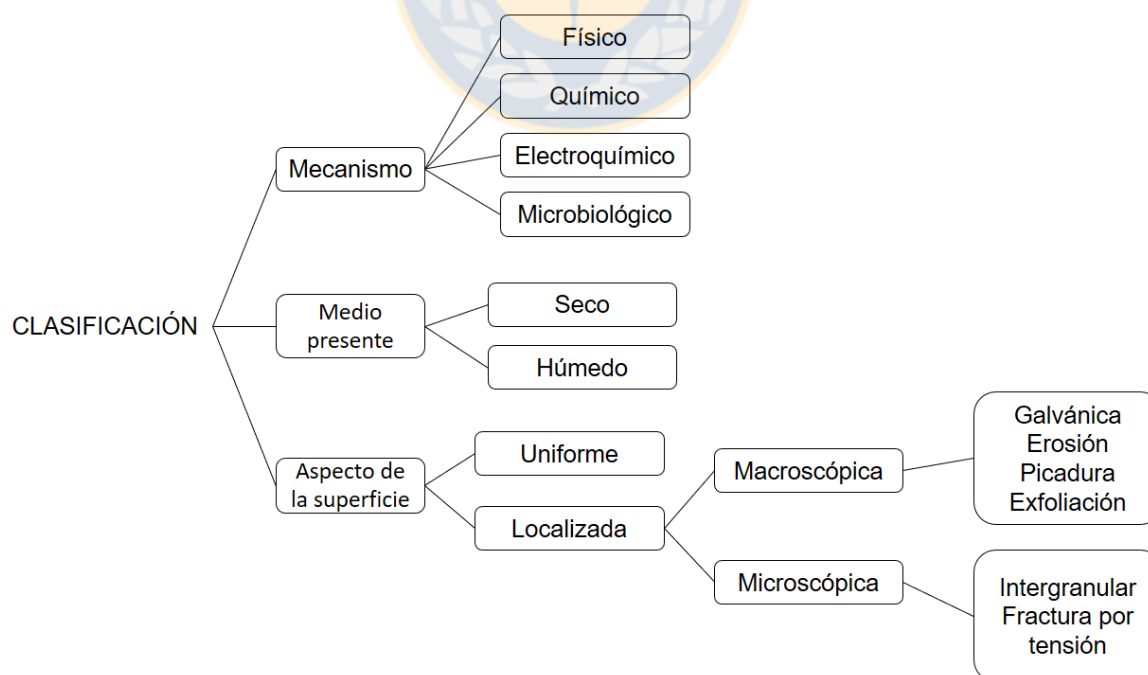


Figura 1. Clasificación de la corrosión según el mecanismo, medio y aspecto superficial.

3.2.3 Importancia de la corrosión

Las tres principales razones del estudio de la corrosión son entre otros:

- Económicas: Pérdidas de materiales (reparación o reemplazo de estructuras metálicas).
- Seguridad y salud: Compromete la integridad física de los equipos y personas, suele ser la causa de diferentes fallas que ocurren en una planta industrial y la contaminación ambiental provocada por derrames accidentales.
- Conservación de recursos: El daño de los metales conlleva un desperdicio de energía, agua y el recurso humano que se necesitó para producir y fabricar esas estructuras.

Todas las razones anteriores son muy importantes, pero la económica es sin duda la causa que impulsa el desarrollo de grandes industrias y en general todos los procesos productivos, por lo que los costos asociados a la corrosión la afectan directamente [1]. Las pérdidas económicas se dividen en dos categorías:

- Pérdidas directas: Están constituidas por los costos de reemplazo o reparación de estructuras o equipos corroídos y las horas hombre requeridas para ello, gastos de galvanizado, pintado, niquelado, sistemas de protección catódica y cualquier mantención en general.
- Pérdidas indirectas: Se asocian a eventos inesperados que ocurren durante el funcionamiento de una planta industrial.
 1. Paradas de plantas no programadas: La rotura de una cañería, paredes metálicas deterioradas antes de lo estimado conllevan a la detención de una planta, esto se traduce en días o semanas sin producción.
 2. Pérdida de productos: Escapes de fluidos desde estanques de almacenamiento debido a grietas o fisuras. Dependiendo del fluido (gas, aceite, petróleo, ácido, entre otros) puede producir un desastre medioambiental.
 3. Pérdida de eficiencia de los equipos por acumulación de óxidos. Equipos como intercambiadores de calor ven disminuida su transferencia de calor, en bombas reduce su capacidad de impulsar fluidos.

3.2.4 Prevención y control de la corrosión

Existe una gran variedad de medidas que se pueden aplicar para prevenir, controlar, retrasar y detectar el deterioro provocado por la corrosión, la elección y uso dependerá del diseño, condiciones ambientales y presupuesto económico disponible. La Figura 2, muestra los métodos disponibles para el control de la corrosión.

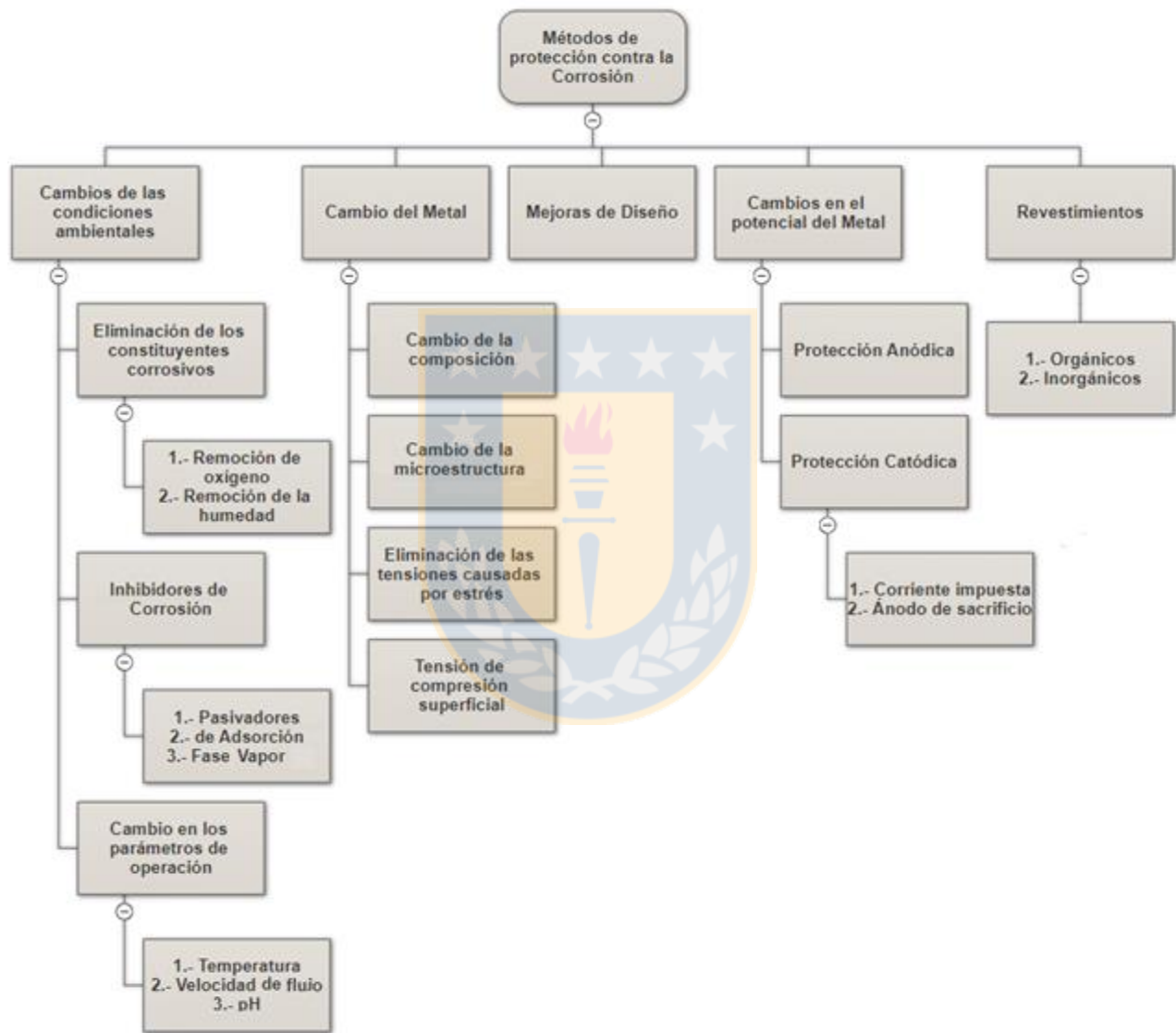


Figura 2. Métodos disponibles para la protección de la corrosión metálica.

3.2.5 Inhibidores de corrosión

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que cuando se adiciona en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo, disminuye de manera efectiva la velocidad de corrosión [1]. Los inhibidores pueden obtenerse desde compuestos orgánicos o inorgánicos, estos se adsorben sobre la superficie metálica para aislarla del medio, deteniendo así el proceso de óxido-reducción [12]. En general, los inhibidores actúan sobre la interfase metal-medio, dificultando el desarrollo del proceso de corrosión a través de dos mecanismos:

- Precipitación de compuestos insolubles sobre la superficie metálica
- Formación de capas pasivantes adsorbidas

Los inhibidores orgánicos se adsorben sobre la superficie del metal o aleación, formando una capa protectora, que comúnmente reducen la velocidad de corrosión al bloquear las reacciones anódicas y/o catódicas. La gran mayoría de los inhibidores utilizados actualmente son tóxicos y causan graves peligros medioambientales al desecharlos, por lo tanto, su uso se ha visto limitado por regulaciones medioambientales [12]. Es muy común que los inhibidores se utilicen en sistemas cerrados como intercambiadores de calor o radiadores [14].

Una forma de clasificar los inhibidores es de acuerdo con su origen, aquí se encuentran los inhibidores químicos e inhibidores vegetales.

1. Inhibidores Químicos

Su origen proviene de sustancias químicas, generalmente de una mezcla de componentes solubles entre sí. A nivel mundial, son los más utilizados por la industria en la actualidad por la alta eficiencia de inhibición de la corrosión que proporcionan, pero su gran desventaja es su alta toxicidad. Estos inhibidores pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos.

- Los inhibidores químicos orgánicos están compuestos por moléculas carboxílicas con naturaleza polar, por lo que fácilmente son atraídos hacia las zonas donde se crean pares galvánicos productores de la corrosión. Se adsorben química o físicamente, muy frecuentemente la adsorción involucra transferencia de electrones entre la molécula orgánica y el metal (quimiadsorción), este proceso es bastante lento y requiere algún tipo de energía de activación. El proceso de acción del inhibidor ocurre en dos etapas, primero el compuesto orgánico se adhiere a través de sus grupos polares a la superficie del metal y en la segunda etapa se da la formación de iones complejos, formando precipitados sobre la superficie [15].

- Los inhibidores inorgánicos son pasivantes, es decir son agentes oxidantes que pueden reducirse y actúan a pH entre 6 y 9. Al utilizarlos forman un óxido pasivante asociado muchas veces a la formación de trazas de hidróxidos. Existe una concentración crítica que mantiene pasivada la superficie de un metal, por ejemplo, para los nitratos, cromatos y molibdatos es entre 10^{-3} y 10^{-4} M. Estos inhibidores son muy tóxicos, costosos y su utilización es bastante restringida.

2. Inhibidores Vegetales

Los inhibidores vegetales se extraen de plantas y/o vegetales, se obtienen de manera más sencilla y con bajos costos en comparación con los inhibidores de tipo químico. Los extractos provenientes de vegetales pueden ser obtenidos desde cáscaras o el centro del vegetal, mientras que los extractos obtenidos a partir de árboles se obtienen desde sus frutos, flores, hojas, semillas, raíces y/o tallos. En los últimos 20 años ha aumentado la investigación de este tipo de inhibidor, demostrando que su capacidad inhibidora se atribuye principalmente a la presencia de compuestos orgánicos como saponinas, taninos, flavonoides y aminoácidos [16], los cuales se adsorben en la interfaz metal-inhibidor formando una película protectora a la transferencia de carga y masa, disminuyendo la capacidad de interacción entre el metal y el medio al cual se encuentra expuesto, produciendo una disminución en la velocidad de corrosión.

3.2.6 Acero al carbono ASTM A36

Los aceros son aleaciones hierro-carbono con concentraciones apreciables de otros elementos aleantes [14]. Los aceros más comunes se clasifican según el contenido de carbono: bajo, medio y alto en carbono. Mientras más alto sea el contenido de carbono, mayor será su dureza, resistencia mecánica y su resistencia al desgaste después del tratamiento térmico [17].

La mayor parte del acero fabricado a nivel mundial es bajo en carbono, también conocido como acero suave o dulce. Este tipo de acero contiene menos del 0,25% carbono. Su microestructura consiste en ferrita y perlita, por lo que son considerados aceros blandos y poco resistentes, pero de muy alta ductilidad y tenacidad. Son utilizados para fabricaciones industriales como vigas, automóviles, láminas, etc [14].

El acero ASTM A36 (UNS K02600), corresponde a un acero estructural bajo en carbono de muy buena soldabilidad. Es muy utilizado para la fabricación de puentes, estanques, estructuras industriales y diferentes aplicaciones estructurales en general. Su composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de un acero ASTM A36

%C	%Mn	%Si	%P	%S
≤ 0,26	0,80 - 1,20	≤ 0,40	≤ 0,04	≤ 0,05

3.2.7 Acero inoxidable AISI 316L

Los aceros inoxidables son altamente resistentes a la corrosión, en una gran variedad de medios [14]. Sus principales elementos aleantes son el níquel, molibdeno y fundamentalmente el cromo con una concentración mínima del 11%. Se clasifican en función de su microestructura constituyente: martensítica, ferrítica o austenítica. La amplia gama de propiedades mecánicas combinadas con la excelente resistencia a la corrosión proveniente de la capa pasiva que forma naturalmente, hace que este tipo de acero sea muy versátil.

El acero inoxidable AISI 316L (UNS S31603), es del tipo austenítico de alta resistencia a la corrosión en general y buena resistencia al pitting en soluciones con iones cloruros. Posee gran resistencia a la acción corrosiva de reactivos químicos (en especial al ácido sulfúrico) y a la atmósfera marina. Se utiliza frecuentemente en la industria minera (electrolisis de cobre), papelera, alimenticia y construcción.

La diferencia que existe entre el acero inoxidable AISI 316 y el AISI 316L es el contenido de carbono, siendo este último el con menor porcentaje en su composición, lo que le otorga una mejor soldabilidad y aumenta la temperatura de resistencia a la corrosión intergranular.

Se utiliza para construir estanques de ácido, cátodos en la minería del cobre, pasarelas, sistemas de filtración de aire, equipos hospitalarios, entre otros. Su composición química es la siguiente:

Tabla 2. Composición química del acero inoxidable AISI 316L

%C (máx)	%Mn (máx)	%Si (máx)	%Cr	%Ni	%Mo	%P (máx)	%S (máx)
0,03	2,00	0,75	16 - 18	10 - 14	2,00 - 3,00	0,045	0,03

3.2.8 Extracto vegetal (*Allium cepa*)

El extracto utilizado fue provisto por la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, en el marco de un proyecto colaborativo denominado “Desarrollo de un producto anticorrosivo funcional basado en la utilización de inhibidores de origen vegetal nanoencapsulados”, el cual tiene como objetivo principal aislar compuestos inhibidores de la corrosión desde extractos obtenidos de residuos vegetales recolectados en ferias libres y mercados. Para el desarrollo experimental se utilizó el extracto obtenido desde cáscaras de *Allium Cepa* (cebolla roja), el que se puede observar en la Figura 3. El proceso de extracción tiene por propósito aislar los principios activos antioxidantes de un material vegetal y que corresponden a los componentes orgánicos de tipo polifenólicos (flavonoides y taninos) con un alto potencial para ser utilizados como inhibidores. En la Figura 4 se presenta la fórmula estructural de una cadena flavonoide.

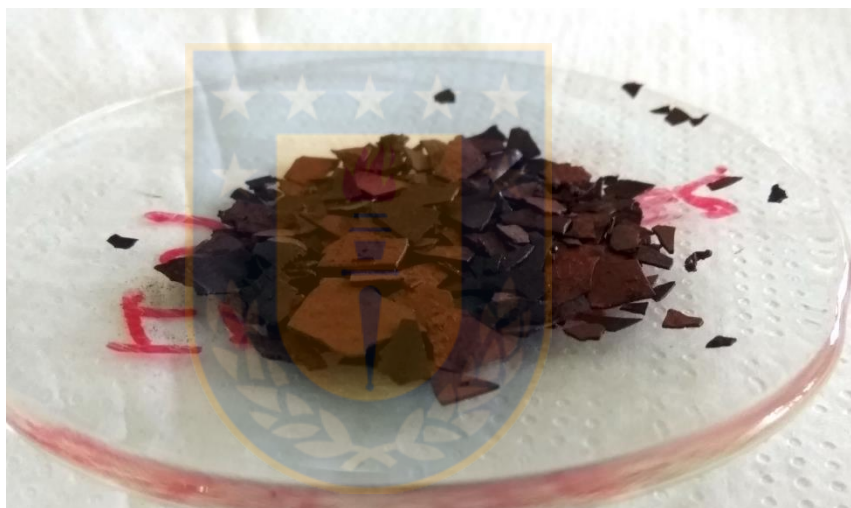


Figura 3. Extracto sólido de cáscaras de *Allium Cepa*.

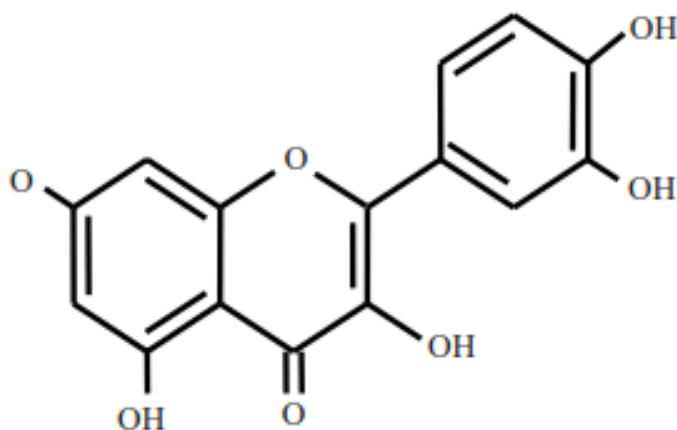


Figura 4 .Cadena flavonoide compuesta por un anillo aromático A, anillo aromático B y anillo medio heterocíclico que contiene oxígeno.

Los flavonoides son la familia más grande de compuestos polifenólicos que se encuentran en los tejidos vegetales provenientes de cereales y verduras, y que pueden actuar como antioxidantes naturales. La actividad antioxidante de los flavonoides proviene de la capacidad de donar sus átomos de hidrógeno y/o de su capacidad para captar metales [18]. También se pueden adsorber sobre la superficie del acero a través del intercambio de electrones por parte de los átomos de oxígeno formando un recubrimiento o película [19].

La quercetina ($C_{15}H_{10}O_7$) cuya fórmula estructural se muestra en la Figura 5, es generalmente el flavonol más abundante e importante en el proceso de retrasar la velocidad de corrosión de un acero, dada su alta propiedad antioxidante. Se puede extraer desde una gran variedad de frutas como verduras, especialmente en la cebolla roja (cerca del 10% en peso seco es quercetina).

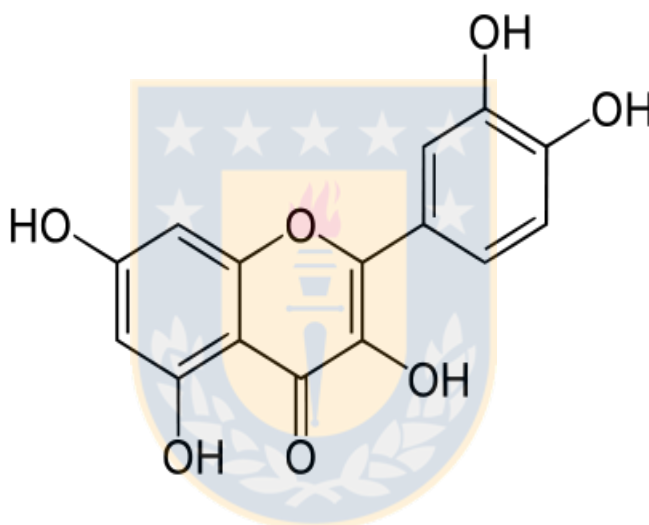


Figura 5. Forma estructural de la quercetina.

3.2.9 Método de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel

La resistencia a la polarización o polarización lineal, es una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme, esta técnica utiliza intervalos pequeños de potencial (respecto al potencial de corrosión) aplicados a una muestra metálica. Las medidas de polarización inician en aproximadamente -20 mV con respecto al E_{corr} y terminan en +20 mV con respecto al E_{corr} , por esto esta técnica se considera como no destructiva.

La pendiente de una curva de polarización lineal, es llamada resistencia a la polarización y se define como el cambio en el potencial dividido por el correspondiente cambio en la densidad de corriente, la que se representa por la ecuación siguiente:

$$Pendiente = R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (1)$$

La densidad de corriente está dada por i en A/cm^2 , mientras que la densidad de corriente de corrosión se conoce como i_{corr} la que está relacionada con la resistencia a la polarización mediante la expresión descrita por Stern-Geary (2):

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

De las ecuaciones anteriores se tiene que, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/cm^2 ; R_p es a resistencia a la polarización en $ohm \cdot cm^2$; β_a y β_c son las pendientes de Tafel en $V/década$ o $mV/década$ de densidad de corriente.

La velocidad de corrosión r , corresponde a:

$$r = \frac{i_{corr} M}{n F} \quad (3)$$

donde, M es el peso atómico del elemento estudiado en g/mol ; n es el número de electrones requeridos para oxidar un átomo del elemento; F es la constante de Faraday en $cal/Volt$.

La resistencia a la polarización también puede ser determinada de forma gráfica, como muestra la Figura 6.

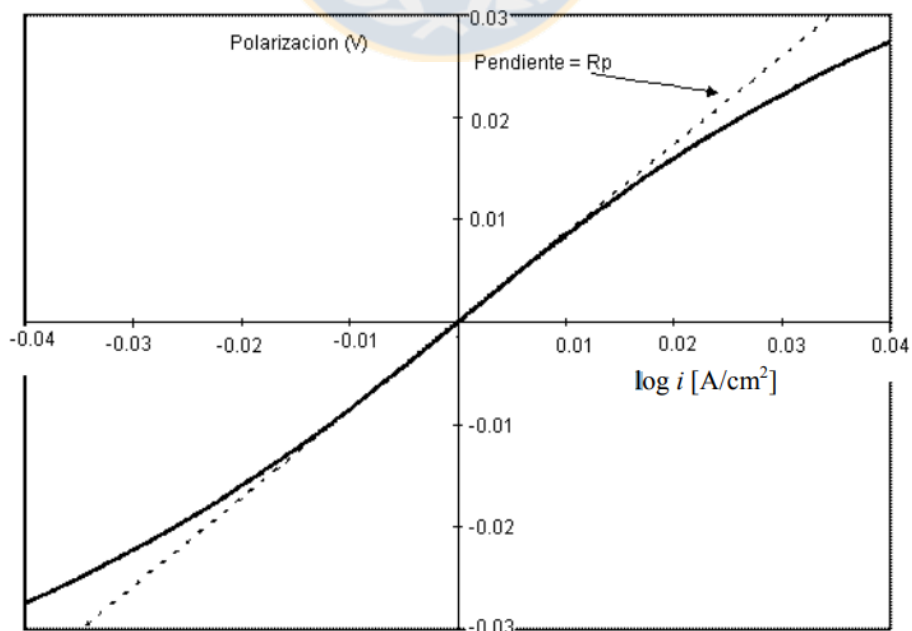


Figura 6. Gráfica de polarización lineal.

La técnica de extrapolación de Tafel, proporciona otra forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica. Con las aproximaciones de Tafel, se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por activación o por difusión). La técnica de extrapolación de Tafel se aplica en un intervalo de -250 mV a +250 mV alrededor del E_{corr} .

La Figura 7 muestra las partes principales que componen una curva de Tafel. La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo está asociada con una condición de oxidación y se conoce como curva de polarización anódica. La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, indica una condición de reducción y se conoce como curva de polarización catódica.

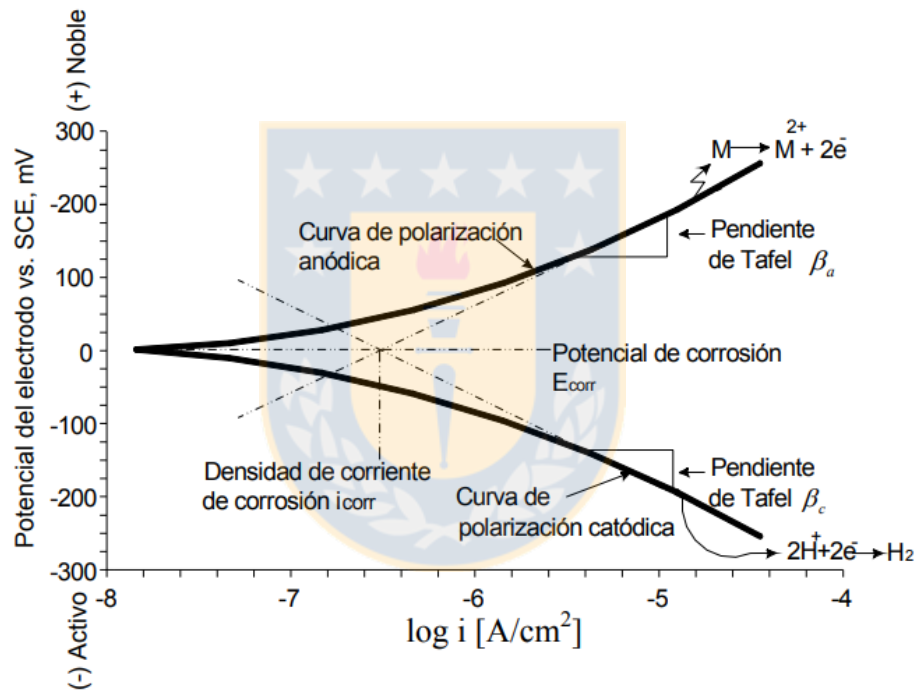


Figura 7. Gráfica de Tafel.

Los valores de las pendientes de Tafel pueden ser usadas en los datos de polarización lineal cuando se desea mayor precisión en las velocidades de corrosión.

La densidad de corriente de corrosión es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary. La Figura 6 muestra la extrapolación de las partes lineales de las curvas de polarización (anódica y catódica) para obtener la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

La eficiencia de inhibición ($\eta\%$) se calcula a partir de los resultados entregados por las curvas de polarización potenciodinámicas, según:

$$\text{Eficiencia de inhibición (\%)} = \eta = \frac{i_{corr,0} - i_{corr}}{i_{corr,0}} * 100 \quad (4)$$

donde, $i_{corr,0}$ es la densidad de corriente de corrosión en ausencia de un inhibidor (blanco), mientras que i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en presencia de un inhibidor.

3.2.10 Método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal sometido a corrosión) y determinando la respuesta correspondiente [22], ya que al igual que una resistencia la impedancia presenta la propiedad del circuito de resistir el paso de corriente.

En el procedimiento experimental comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias. En ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial – tiempo y corriente – tiempo, entregando una serie de valores de impedancia correspondiente a cada frecuencia estudiada, a esto se le conoce como espectro de impedancias. La Figura 8 representa un circuito para un sistema electroquímico sencillo, donde: R_s , resistencia de la solución; C_{DL} , capacitancia de doble capa eléctrica en la interfase; R_p , resistencia a la polarización, el cual es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie.

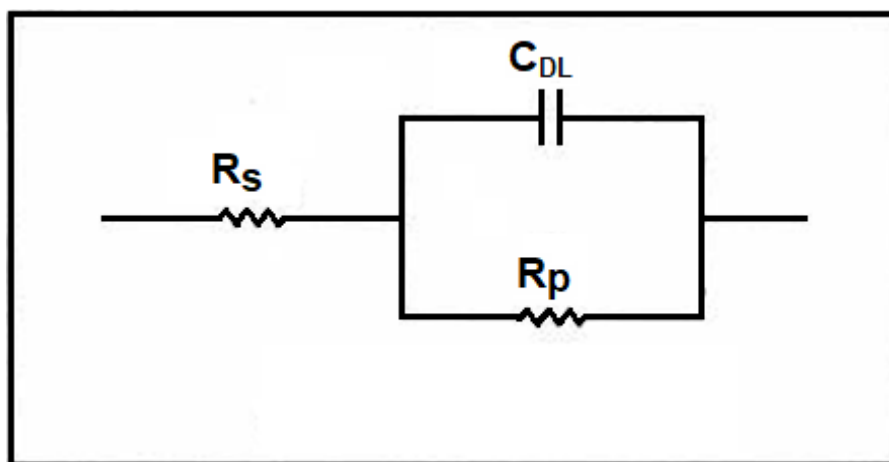


Figura 8. Circuito equivalente para un sistema electroquímico sencillo.

Existen tres formatos de gráficos que se utilizan comúnmente para informar los datos de impedancia electroquímica, estos son los formatos Nyquist, Bode y Admitancia [32]. Estos formatos se utilizan para sistemas de electrodo simple modelado por un sistema de circuito eléctrico equivalente (Figura 8). En esta convención, la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (5)$$

donde:

Z' es el componente de impedancia real.

Z'' es el componente de impedancia imaginario.

j^2 corresponde al valor de -1

La magnitud o módulo de la impedancia se define como:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (6)$$

Para el circuito eléctrico equivalente (Figura 8), el componente imaginario de la impedancia es:

$$Z'' = \frac{-1}{2\pi f C} \quad (7)$$

donde:

f es la frecuencia en Hertz (Hz).

C es la capacitancia en Faraday.

El ángulo de fase (θ), está definido por:

$$\theta = \arctan (Z'' / Z') \quad (8)$$

La admitancia (Y), está definido por:

$$\frac{1}{Z} = Y = Y' + jY'' \quad (9)$$

donde:

Y' es la parte real de la admitancia.

Y'' es la parte imaginaria de la admitancia.

El diagrama de Nyquist tiene la componente real de la impedancia en el eje de las abscisas, mientras que en el eje de las ordenadas se tiene la componente imaginaria. La Figura 9 muestra un diagrama de Nyquist para el circuito equivalente de la Figura 8.

La distancia desde el origen hasta la primera intersección (alta frecuencia) con la abscisa corresponde al valor de R_s (resistencia de la solución), mientras que la distancia desde la primera intersección y la segunda (baja frecuencia) corresponde a R_p (resistencia a la polarización). La capacitancia de doble capa (C_{DL}) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C_{DL} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad (10)$$

Donde f_{max} es la frecuencia a la que el componente imaginario de la impedancia es máximo. En general, la capacitancia de la doble capa se encuentra en torno de 20 a 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, dependiendo del potencial del electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de ion, capas de óxidos, rugosidad de electrodo, adsorción de impurezas, entre otros.

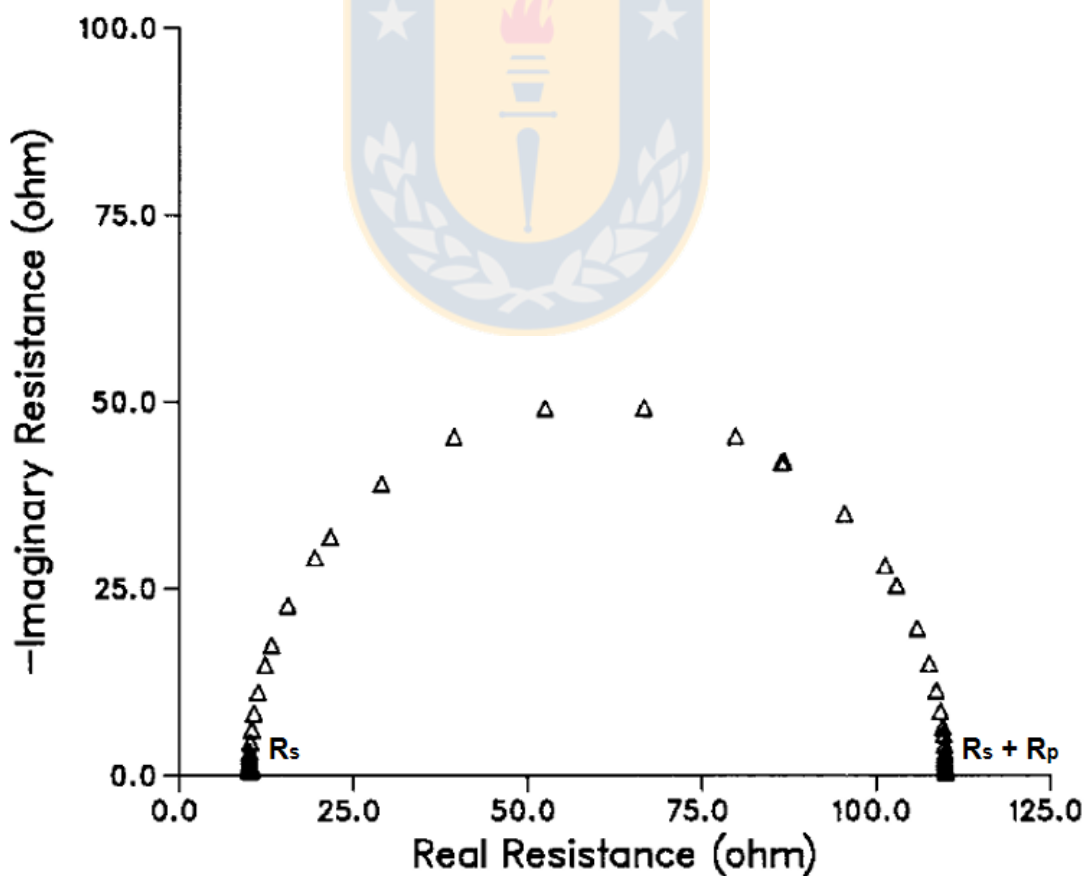


Figura 9. Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente al de la Figura 7, con $R_s = 10 \text{ ohm}$; $C_{DL} = 10 \mu\text{F}$; $R_p = 100 \text{ ohm}$.

Además, el diagrama de Nyquist permite diferenciar tanto las regiones controladas por transferencia de carga (semicírculo) así como las regiones controlada por difusión (lineal o de pendiente unitaria) [23]. Esto se observa en la Figura 10.

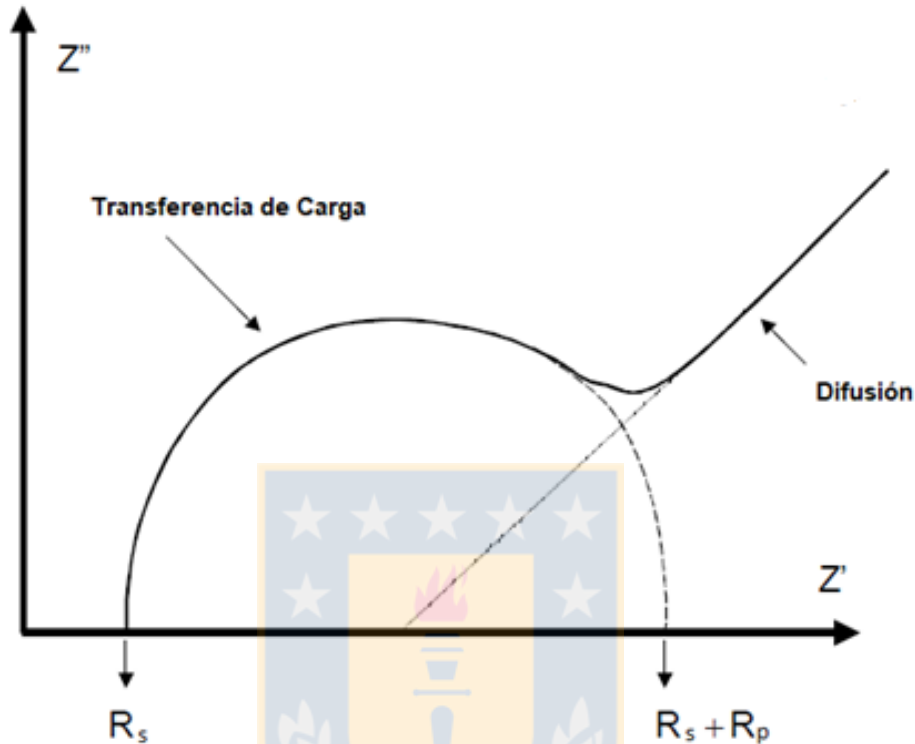


Figura 10. Diagrama de Nyquist con regiones con control por transferencia de carga y difusión.

La eficiencia de inhibición (η) se calcula a partir de los resultados entregados por los diagramas de impedancia electroquímica, según:

$$\text{Eficiencia de inhibición (\%)} = \eta = \frac{R_p - R_{p,0}}{R_p} * 100 \quad (11)$$

Donde $R_{p,0}$ y R_p son las resistencias a la polarización en ausencia (blanco) y presencia de un inhibidor, respectivamente

3.2.11 Método de pérdida de peso

El desarrollo de este método se basa la norma ASTM G 31-72 "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" [30]. La norma permite determinar la cantidad de peso que pierde un cupón fabricado de un determinado material, el cual puede ser un metal puro o

alguna aleación luego de estar en contacto con un medio corrosivo durante un tiempo específico, y así calcular la velocidad de corrosión definida como la cantidad de material por unidad de tiempo que se pierde como consecuencia de la reacción de oxidación [24]. Se calcula de la siguiente forma:

$$v_{\text{corrosión}} = \frac{K * W}{\rho * A * t} \quad (12)$$

donde:

W es la masa perdida después de un tiempo determinado de exposición al medio.

ρ es la densidad del material expuesto al medio.

A es el área total de contacto.

t es el tiempo de contacto.

K es una constante de corrosión, donde su magnitud depende del sistema de unidades que se emplee, viene determinado por la Tabla 3:

Tabla 3. Diferentes unidades de velocidad de corrosión y su constante (K) [24]

Unidades de velocidad de corrosión	Constante de corrosión (K)
Milésimas de pulgada por año (mpy)	$3,45 \times 10^6$
Pulgadas por año (ipy)	$3,45 \times 10^3$
Pulgadas por mes (ipm)	$2,87 \times 10^2$
Milímetros por año (mm/a)	$8,76 \times 10^4$
Micrómetros por año ($\mu\text{m/a}$)	$8,76 \times 10^7$
Picómetros por segundo ($\rho\text{m/s}$)	$2,78 \times 10^6$
Gramos por metro cuadrado por hora ($\text{g/m}^2\text{*h}$)	$1,99 \times 10^4 \times D^A^4$
Miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd)	$2,40 \times 10^6 \times D^A^4$

La evaluación de la eficiencia de un inhibidor (ϵ) se realiza en función de la reducción porcentual de pérdida de peso por corrosión, esto es:

$$\epsilon = \frac{P_0 - P_1}{P_0} * 100 \quad (13)$$

donde, P_0 y P_1 son las pérdidas de peso por efecto de la corrosión sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente.

⁴ A corresponde al área de la superficie en cm^2 , mientras que D es la densidad del acero en g/cm^3

Debido a lo anterior, si una vez agregado el inhibidor la pérdida de peso es prácticamente nula ($P_1 = 0$), la eficacia del inhibidor será muy cercana al 100%. Por el contrario, si el efecto producido por el inhibidor casi no es apreciable, se obtendrá una pérdida de similar a la que tenían en ausencia de éste ($P_1 = P_0$), es decir, una eficacia prácticamente nula [24].

El objetivo de la eficiencia de un inhibidor es disminuir la velocidad de corrosión sobre el metal, y es representada por la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de inhibición (\%)} = \eta = \frac{v_C - v_C^{\text{inhibidor}}}{v_C} * 100 \quad (14)$$

donde v_C , corresponde a la velocidad de corrosión sin inhibidor y $v_{C^{\text{inhibidor}}}$ es la velocidad de corrosión del sistema al cual se le ha adicionado el inhibidor.

3.2.12 Método de inducción de pitting (ruptura pasividad)

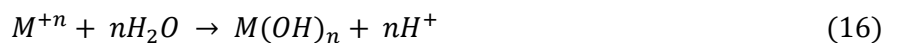
Adicionalmente, se evaluó el efecto del extracto de *Allium Cepa* como inhibidor de la corrosión por picaduras sobre un acero inoxidable AISI 316L, para ello se replicó un trabajo previamente realizado [25].

La corrosión por picaduras o pitting es un fenómeno corrosivo que se presenta en estructuras metálicas, donde ocurre una disolución localizada y acelerada, esto da como resultado la ruptura de la película de óxido del metal, a partir de lo anterior, esta disolución se desarrollará bajo una razón elevada entre sus regiones catódicas/anódicas, el cual es observado presentando un deterioro severo en las estructuras afectadas.

La ruptura del film pasivo producirá una oxidación en sitios locales sobre la superficie metálica, generalmente siendo el oxígeno el agente oxidante principal. Consumido en su totalidad el reactivo catódico se producirá el desplazamiento de esta reacción hacia la superficie externa donde los electrones serán transportados desde el pit. La disolución de los componentes metálicos ocurrirá mediante la reacción siguiente:



Luego estos iones hidrolizarán acidificando la solución:



En el desarrollo de la corrosión por pitting uno de los aniones más agresivos es el cloruro. La abundancia de cationes al interior del pit formado producirá el traslado de aniones como el cloruro al interior de éste para mantener la electro-neutralidad. La alta acidez y concentración de aniones cloruro al interior mantendrá la picadura activa, lo cual detendrá su crecimiento cuando sea pasivado nuevamente, logrando que su potencial iguale el de la superficie externa. La Figura 11 representa el desarrollo del proceso antes descrito.

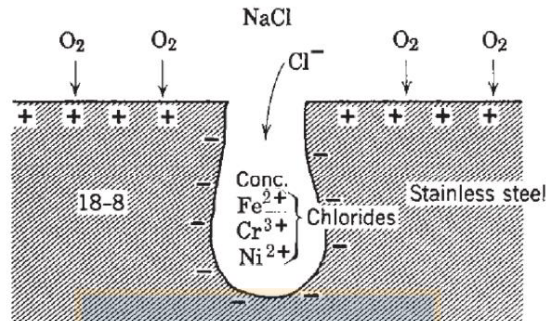


Figura 11. Representación ilustrativa del crecimiento de una picadura.

La corrosión por pitting de un metal pasivado sólo se puede iniciar sobre un potencial crítico (E_{pit}) de modo que el potencial de corrosión (E_{corr}) supere dicho valor para generar pitting estable en ausencia de un potencial aplicado.

Para estudiar la ocurrencia del fenómeno de pitting en aceros inoxidable, se puede analizar en forma análoga a la ocurrencia de corrosión de cañerías sometidas a condiciones marinas a través de esta metodología [25, 26], esto es:

- Determinación de la temperatura superficial de la estructura.
- Determinación de la solubilidad máxima de NaCl a la temperatura de la superficie.
- Determinación del potencial crítico de pitting E_{pit} a una concentración de cloruro particular.
- Determinación de la probabilidad de corrosión por pitting empleando el valor determinado de E_{pit} .

La solubilidad máxima de NaCl en solución puede ser calculada a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{35,335 - 0,22947 T}{1 - 0,0069059 T} \quad (17)$$

Donde, T es la temperatura en [°C] y S es la solubilidad en (g NaCl/100 g H₂O). Esta ecuación es representada en forma gráfica por la Figura 12.

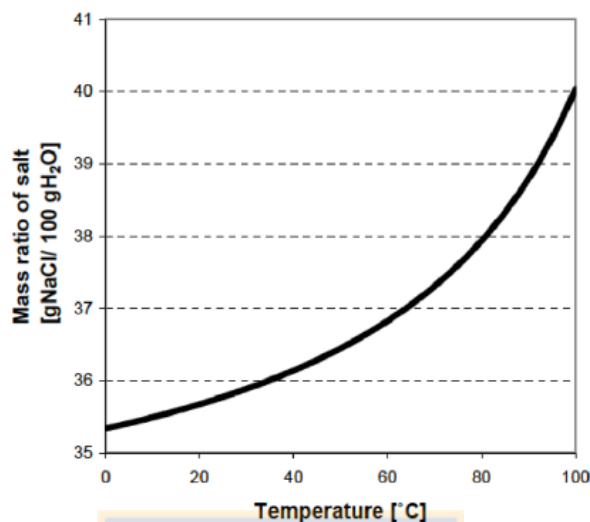


Figura 12. Curva de solubilidad del NaCl [26].

Tras ser determinado el potencial crítico de pitting (E_{pit}), se compara con la capacidad oxidante del ambiente, estos valores se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Capacidad oxidante para diferentes rangos de potencial respecto al electrodo de Ag/AgCl [25].

Rango de Potencial [mV]	Capacidad Oxidante
-300 a 0	Muy bajo
-150 a 150	Bajo
0 a 300	Normal
200 a 550	Alto
550 a 900	Extremadamente alto

La relación entre la capacidad oxidante del medio con la probabilidad de corrosión por pitting se presenta en la Tabla 5, esta entrega un valor numérico para la probabilidad de ocurrencia de este fenómeno, con un mínimo de 0 y un máximo de 100.

Tabla 5. Probabilidad de corrosión por pitting debido a la capacidad oxidante del medio el potencial crítico de pitting [25].

Capacidad Oxidante	Probabilidad 100%	Probabilidad 100-0%	Probabilidad 0%
Muy bajo	$E_{pit} < -300 \text{ mV}$	$-300 \text{ mV} < E_{pit} < 0 \text{ mV}$	$E_{pit} > 0 \text{ mV}$
Bajo	$E_{pit} < -150 \text{ mV}$	$-150 \text{ mV} < E_{pit} < 150 \text{ mV}$	$E_{pit} > 150 \text{ mV}$
Normal	$E_{pit} < 0 \text{ mV}$	$0 \text{ mV} < E_{pit} < 300 \text{ mV}$	$E_{pit} > 300 \text{ mV}$
Alto	$E_{pit} < 200 \text{ mV}$	$200 \text{ mV} < E_{pit} < 550 \text{ mV}$	$E_{pit} > 550 \text{ mV}$
Extremadamente Alto	$E_{pit} < 500 \text{ mV}$	$500 \text{ mV} < E_{pit} < 900 \text{ mV}$	$E_{pit} > 900 \text{ mV}$

De acuerdo a los datos entregado en la Tabla 5, a modo de ejemplo la probabilidad de corrosión por pitting para una capacidad oxidante alta es definida a partir de:

$$P_{pit} = 100 \left(1 - \frac{E_{pit} - 200}{350} \right) \quad (18)$$

Luego, al comparar el valor E_{pit} con el valor de capacidad oxidante de la Tabla 5 es posible medir de forma cuantitativa la probabilidad de corrosión por pitting a partir del valor obtenido a través de la ecuación anterior.

3.2.13 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se utilizan para caracterizar la adsorción iónica y de compuestos orgánicos, las que relacionan el número de moléculas adsorbidas en interfase electrodo/electrolito con la actividad del adsorbato en el electrolito a potencial o carga del electrodo y temperatura del electrolito, constantes. Estas relaciones de equilibrio se representan en gráficas, donde el eje de las abscisas está dado por la concentración de soluto en equilibrio en solución, mientras que en el eje de las ordenadas se presenta la concentración de soluto en equilibrio en la superficie del adsorbente.

Existen diferentes isotermas, pero las más comunes son la isoterma de Langmuir, Frumkin, Flory-Huggins y Temkin; donde las tres primeras consideran la ocurrencia de la adsorción sobre superficies homogéneas y la última considera superficies heterogéneas.

1. Isoterma de Langmuir: Es aplicable a adsorción iónica, cuyo fundamento se basa en los siguientes supuestos: una superficie de adsorción homogénea; el sólido tiene una capacidad limitada de sitios disponibles y equivalentes de adsorción, y que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos que distan uno de otro lo suficiente para evitar la interacción entre

moléculas adsorbidas en sitios adyacentes [28]. También se utiliza para presiones bajas y con temperaturas moderadas. Está representado por una expresión matemática sencilla:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (19)$$

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (20)$$

donde, c es la concentración del extracto en g/L, K es la constante de adsorción, θ es la fracción de la superficie cubierta por moléculas adsorbidas y η es la eficiencia porcentual de inhibición.

- 2. Isotherma de Frumkin:** Es la más utilizada para describir fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas. Considera la interacción lateral entre las moléculas adsorbidas e introduce un factor f que depende de la fuerza de interacción, la cual tomará valores positivos si la fuerza es de repulsión y valores negativos si es una fuerza de atracción; cuando el factor f toma el valor cero, no existe interacción entre las moléculas adsorbidas y la expresión se reduce a (19). La expresión general para esta isoterma es [9]:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2f\theta) = Kc \quad (21)$$

donde, θ es la fracción de la superficie cubierta por las moléculas, c es la concentración del extracto en g/L, K es la constante de adsorción que representa el equilibrio adsorción – desorción.

- 3. Isotherma de Flory – Huggins:** Esta isoterma considera el desplazamiento o sustitución de n moléculas de agua desde la superficie del electrodo además el tamaño y la interacción lateral entre las especies adsorbidas. Su expresión matemática es:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(1 - n) = Kc \quad (22)$$

donde, θ es la fracción de la superficie cubierta por las moléculas, c es la concentración del extracto en g/L y K es la constante de adsorción.

- 4. Isotherma de Temkin:** Considera la heterogeneidad de la superficie donde ocurre la adsorción, para ello divide la superficie en diferentes secciones, cada una de ellas con energía de adsorción característica y a estas se aplica la isoterma de Langmuir. La expresión general de Temkin es:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(Kc) \quad (23)$$

donde, f es coeficiente de interacción lateral que describe la interacción de las partículas adsorbidas en la capa de adsorción y la heterogeneidad de la superficie, K es la constante de equilibrio de adsorción y c es la concentración del inhibidor en g/L.



DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para abordar la evaluación de la capacidad inhibidora del extracto, se realizó una serie de pruebas a nivel laboratorio, estas se pueden clasificar en cuatro secciones:

- 1) Estudio electroquímico del inhibidor en medio ácido, evaluando el efecto de la concentración del extracto.
- 2) Análisis de la respuesta corrosiva en muestras de acero ASTM A36 en un medio ácido, evaluando el efecto de la concentración del extracto por voltametía lineal.
- 3) Análisis de la respuesta corrosiva en muestras de acero ASTM A36 en un medio ácido, evaluando el efecto de la concentración del extracto por espectroscopía de impedancia electroquímica.
- 4) Análisis de pérdida de peso en muestras de acero ASTM A36 en un medio ácido, evaluando el efecto de la concentración del extracto por pérdida de peso, mediante un test de inmersión basado en la norma ASTM G31-72
- 5) Estudio del efecto de la concentración del extracto en medio ácido respecto del potencial crítico de pitting E_{pit} en muestras de acero AISI 316L.

4.1 Prueba 1. Voltametria lineal (VL) sobre electrodo fijo

Para el desarrollo del primer set de pruebas se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo de trabajo y auxiliar de platino. Luego previo al desarrollo del segundo set pruebas, se utilizaron electrodos de acero ASTM A36 (Figura 13) como electrodo de trabajo, estos fueron lijados manualmente con papel abrasivo, con tamaño de grano N° 120 hasta grano N° 600, para luego ser llevadas a pulidora de paño, donde se utilizó alúmina 0,04 μm como abrasivo hasta que las muestras alcanzaran pulido espejo en su superficie, finalmente fueron limpiados con acetona. Posteriormente, el grupo de pruebas fue realizado a 20°C en soluciones 1 M de HCl, variando la concentración del extracto sólido, las cuales fueron: 0 g/L, 0,4 g/L y 1 g/L, el que fue disuelto con agitación (600 rpm) durante 30 minutos; utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino. Luego del montaje de la celda, se continuó midiendo el potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 minutos por cada prueba, seguido de la voltametria lineal iniciando en -1 V hasta 1,5 V, en ambos casos respecto del electrodo Ag/AgCl y con una velocidad de barrido de 1 mV/s. Las pruebas se hicieron por triplicado; además, antes y después de cada prueba se midió el pH de cada solución. La distribución de los electrodos en la celda de doble camisa se observa en la Figura 14, mientras que en la Figura 15 se muestra un esquema del montaje experimental completo.

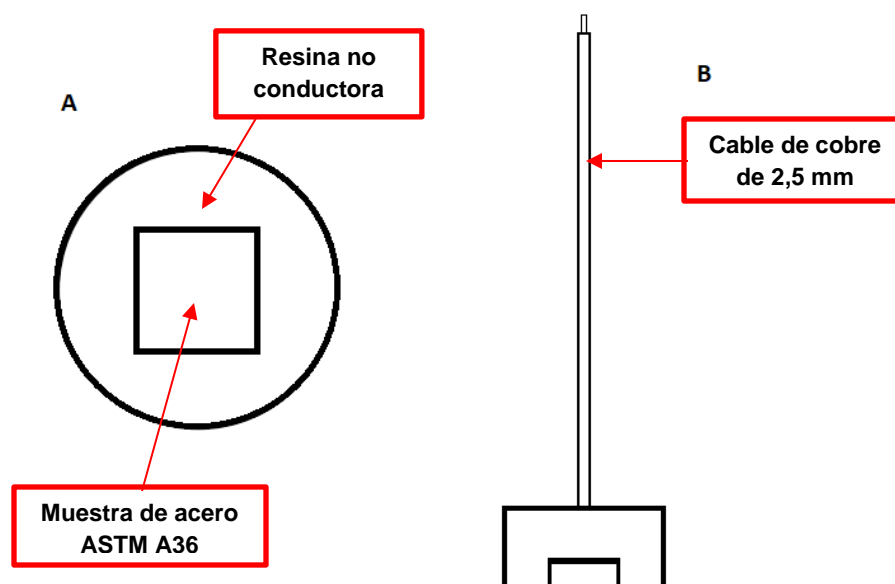


Figura 13. Representación electrodo de acero ASTM A36. Vista frontal (A) y lateral (B).

Los equipos, reactivos y materiales utilizados para estas pruebas fueron los siguientes:

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 100 ml marca Tacussel (1)
- Baño termostático marca Grant (2)
- Plancha calefactora con agitación marca IKA, modelo C-MAG HS 7 (3)
- Electrodo de acero ASTM A36 de 1 cm² (4); electrodo de alambre de platino 0.6 mm de diámetro (5); electrodo de referencia de Ag/AgCl 3,5 M marca Hanna Instruments (+0,201 mV respecto del ENH) (6)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4,0 (7)
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402 (8)
- Ácido clorhídrico al 37%, grado técnico
- Papel abrasivo de SiC N° 120, 240, 320, 400, 600
- Pulidora marca Struers, modelo Labopol-5
- Alúmina en suspensión como agente abrasivo
- Acetona
- pH meter Orion Star A221
- Microscopio OLYMPUS SZ61
- Software AxioVision 4,8
- Material de laboratorio (material de vidrio, termómetro, etc.)

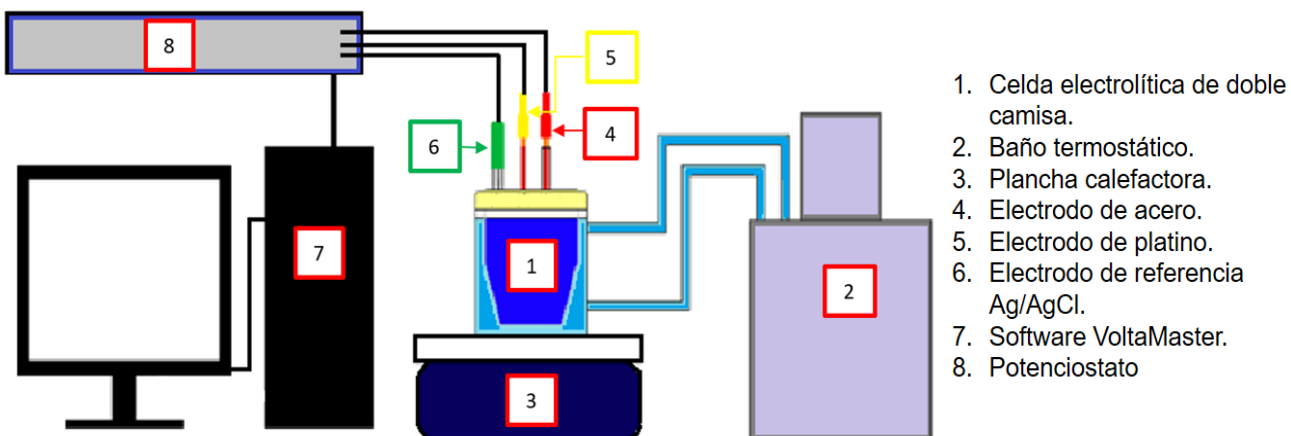


Figura 14. Esquema ilustrativo del montaje experimental.

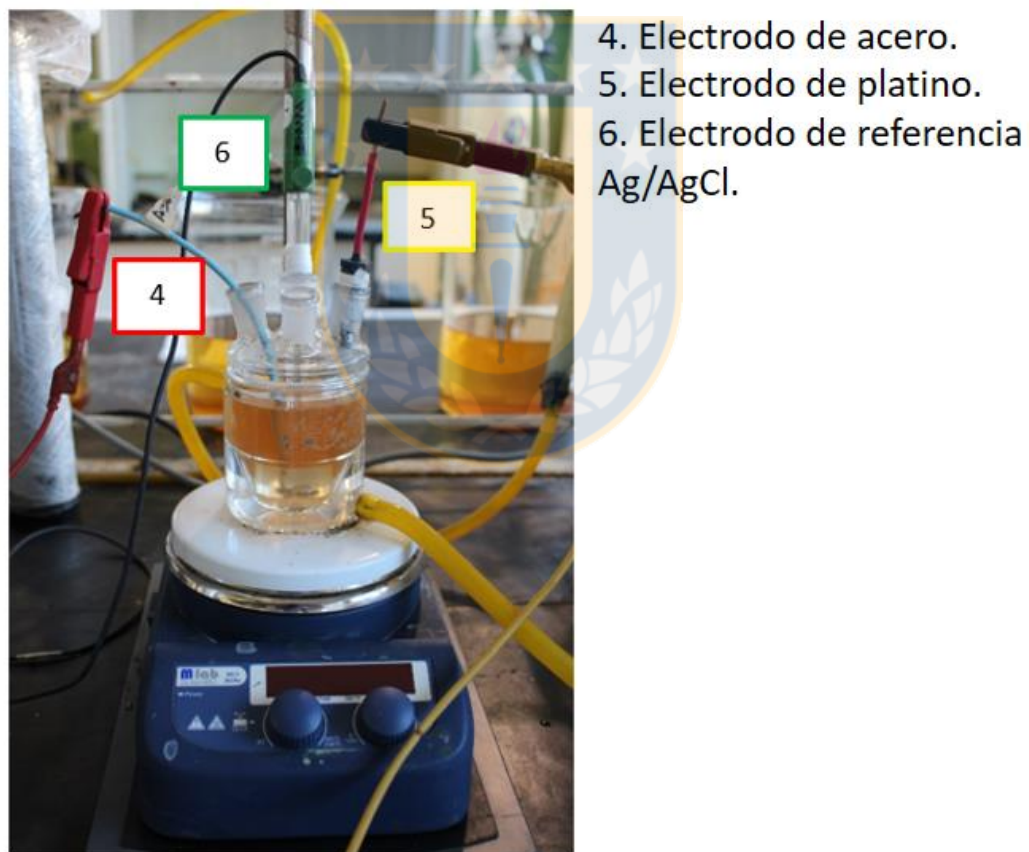


Figura 15. Celda electrolítica de doble camisa montada con los tres electrodos.

4.2 Prueba 2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) sobre electrodo fijo

Para este set de pruebas se utilizó el mismo electrodo de acero ASTM A36 de la Figura 13 pulido a mano, utilizando el montaje de la Figura 14 y Figura 15. Las pruebas se realizaron a 20°C en soluciones 1 M de HCl, aplicando cuatro concentraciones de extracto sólido: 0 g/L, 0,4 g/L, 0,7 g/L y 1 g/L, que fueron disueltos utilizando agitación (600 rpm) durante 30 minutos; utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino. Luego del montaje de la celda, se continuó midiendo la potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 minutos por cada prueba, seguido de la medición de impedancia electroquímica, donde se utilizaron señales AC con una amplitud de 10 mV de peak a peak con una frecuencia entre 50 kHz a 10 mHz, y una frecuencia por década de 10. Los datos entregados por el equipo fueron presentados mediante el formato de Nyquist. Al igual que en el set de pruebas anterior se midió el pH de cada solución antes y después de cada prueba; además se realizaron por duplicado.

Los equipos, reactivos y materiales utilizados para estas pruebas fueron los siguientes:

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 100 ml marca Tacussel (1)
- Baño termostático marca Grant (2)
- Plancha calefactora con agitación marca IKA, modelo C-MAG HS 7 (3)
- Electrodo de acero ASTM A36 de 1 cm² (4); electrodo de alambre de platino 0.6 mm de diámetro (5); electrodo de referencia de Ag/AgCl 3,5 M marca Hanna Instruments (+0,201 mV respecto del ENH) (6)
- Cables y conectores
- Software VoltaMaster 4,0 (7)
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402 (8)
- Ácido clorhídrico al 37%, grado técnico
- Papel abrasivo de SiC N° 120, 240, 320, 400, 600
- Pulidora marca Struers, modelo Labopol-5
- Alúmina en suspensión como agente abrasivo
- Acetona
- pH meter Orion Star A221
- Microscopio OLYMPUS SZ61
- Software AxioVision 4,8
- Material de laboratorio (material de vidrio, termómetro, etc.)

4.3 Prueba 3. Test de inmersión

Para el desarrollo de este set de pruebas se siguió el procedimiento dispuesto en la norma ASTM G 31-72, se utilizaron cupones rectangulares de acero ASTM A36 (Figura 16), los cuales previos al ensayo fueron lijados con papel abrasivo con un tamaño inicial de grano N° 80 y final de grano N°600, eliminando la corrosión superficial de estos, luego fueron limpiados con acetona. Posteriormente, se pesó cada pieza y dejó un registro de ellas. Luego de lo anterior, se preparó cuatro soluciones de dos litros con concentración 1 M de HCl con diferentes concentraciones de extracto sólido, ellas fueron: 0 g/L, 0,4 g/L, 0,7 g/L y 1 g/L, que fueron disueltos durante 30 minutos con agitación (600 rpm); seguidamente se midió el pH de cada una de las soluciones. Luego, se dispuso el montaje de acuerdo a la Figura 17 durante 72 horas a temperatura ambiente (temperatura promedio 14°C).

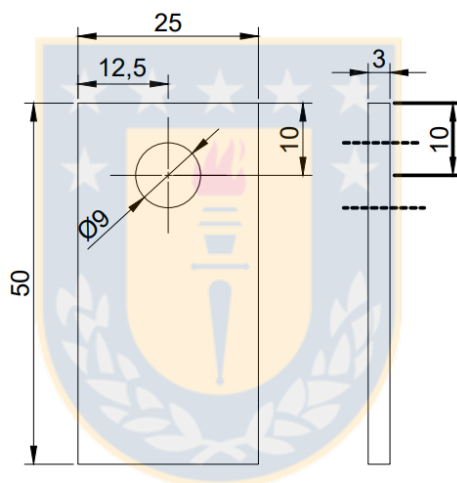


Figura 16. Cupones utilizados para el desarrollo de la prueba de pérdida de peso.



Figura 17. Montaje experimental del test de inmersión.

Del montaje se diferenciaron tres zonas de observación: zona no sumergida, los cupones se encuentran sin contacto con la solución; zona semi-sumergida, los cupones se encuentran medianamente sumergidos en la solución; zona sumergida, los cupones se encuentran completamente sumergidos en la solución. La Figura 18 muestra la distribución de las zonas.

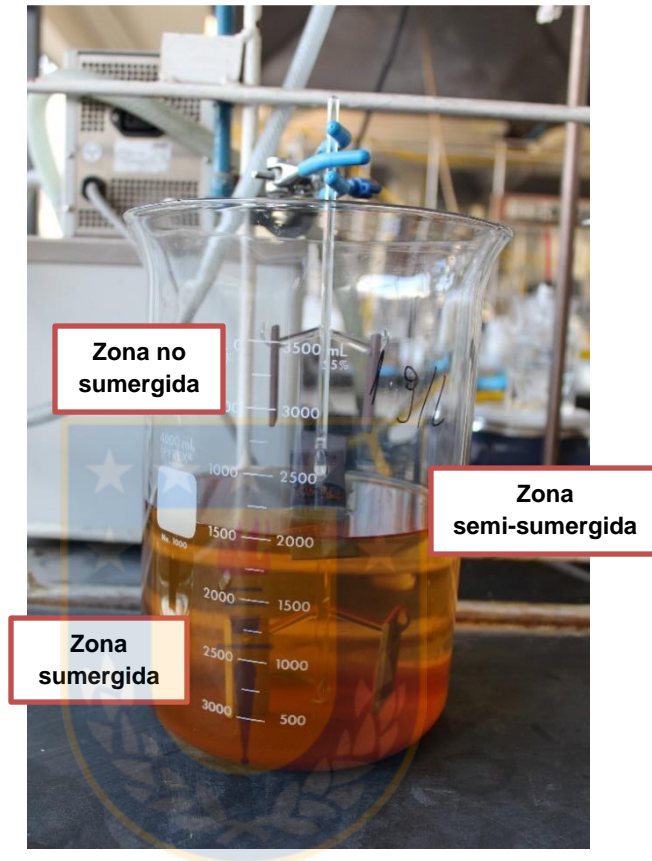


Figura 18. Distribución de las zonas de observación de los cupones para las pruebas de pérdida de peso.

Finalmente, transcurridos las 72 horas de la prueba los cupones fueron retirados. La corrosión superficial de cada pieza fue eliminada utilizando papel abrasivo SiC N°600 y luego fueron sumergidas en ácido nítrico durante diez segundos, tras esto se procedió a pesar cada cupón.

Los equipos, reactivos y materiales utilizados para estas pruebas fueron los siguientes:

- 24 Cupones de acero ASTM A36
- Papel abrasivo de SiC N° 80, 120, 240, 320, 400, 600
- Ácido clorhídrico al 37%, grado técnico
- Acetona
- Ácido nítrico al 68%
- Pulidora Struers, modelo Labopol-5
- Alúmina en suspensión como agente abrasivo
- pH meter Orion Star A221
- Balanza analítica BBL-31 Boeco
- Material de laboratorio

4.4 Prueba 4. Método de inducción de pitting

El desarrollo de este set de pruebas tiene como propósito determinar el potencial crítico de pitting E_{pit} aplicando diferentes concentraciones de extracto sólido (0 g/L, 0,4 g/L, 0,7 g/L y 1 g/L) en medio ácido (1 M de HCl), los cuales fueron disueltos con agitación (600 rpm) durante 30 minutos. Las muestras empleadas fueron de acero AISI 316L, las cuales fueron preparadas como probetas cilíndricas con un área expuesta a la solución de 1 cm² (Figura 19), y montadas en una celda cilíndrica (Figura 20). Las condiciones superficiales de las probetas para las pruebas fueron dos: condición A (pulidas), condición B (sin pulir); además cada una de ellas fue limpiada con acetona antes de ser utilizadas. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente (aproximadamente 15°C) utilizando un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl, sin agitación. Luego del montaje, se midió el potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 minutos para cada prueba, seguidamente se inició una voltametría lineal desde el último potencial de abandono registrado anteriormente hasta un valor de +800 mV respecto del electrodo Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. Se define el potencial crítico de pitting como el valor mínimo de potencial sobre el cual sólo es posible observar un marcado aumento de la corriente, estableciendo para esto un valor de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ como valor de densidad de corriente característico [26].

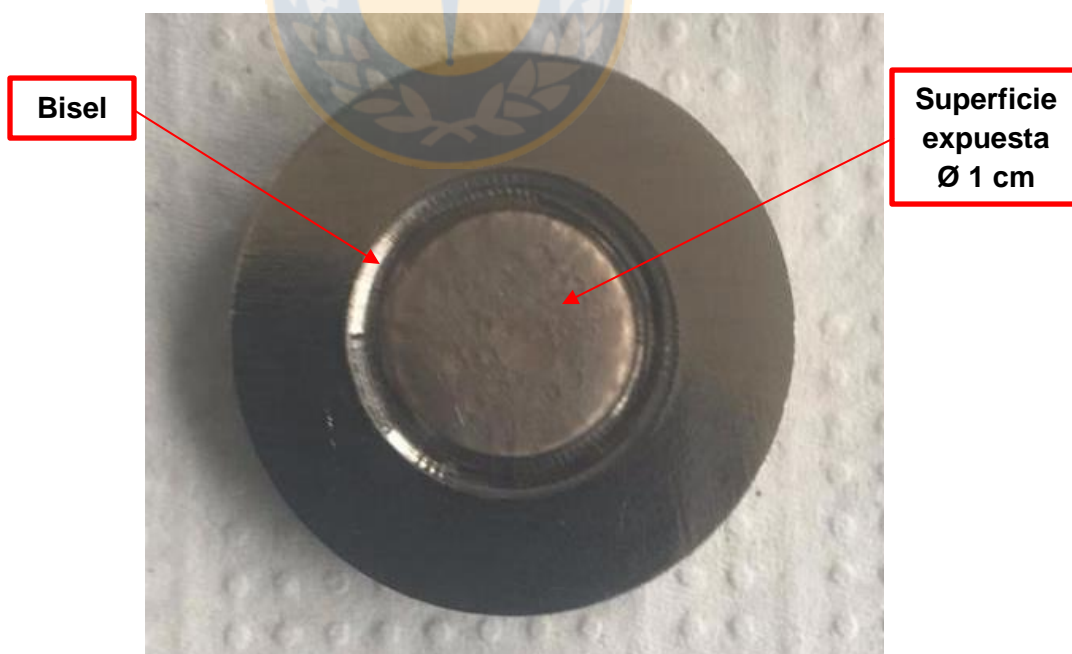


Figura 19. Probeta circular

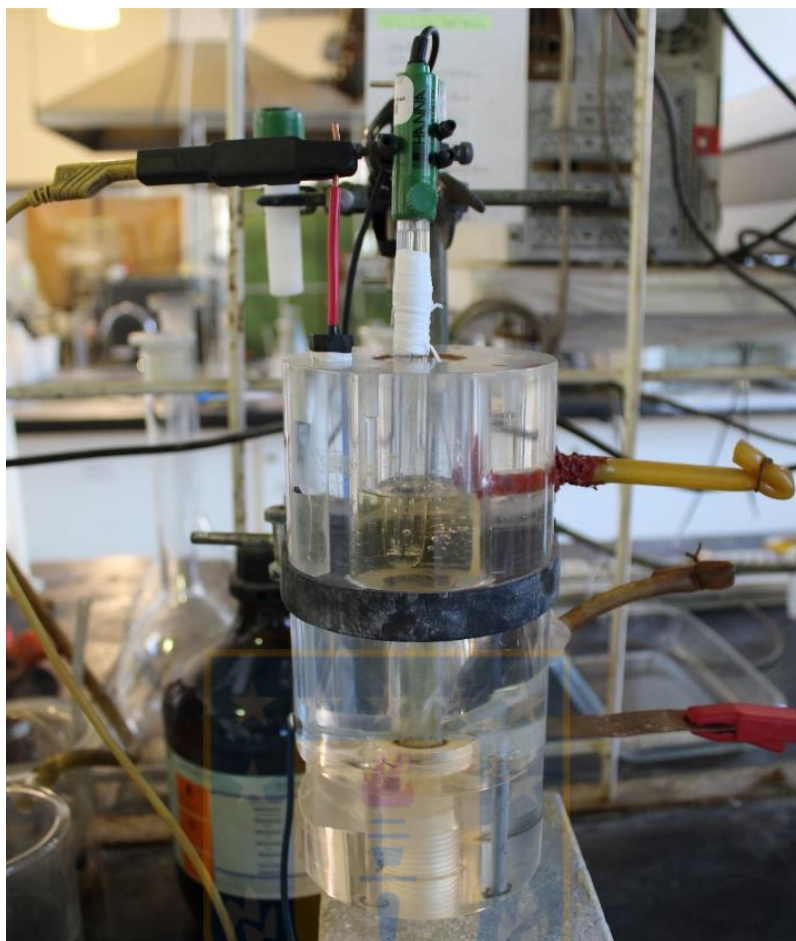


Figura 20. Montaje celda cilíndrica.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Prueba 1. Voltametría lineal

En esta sección se abordarán las pruebas realizadas por la técnica de voltametría lineal.

5.1.1 Pruebas platino – platino

En la Figura 21 se observa el resumen de las pruebas realizadas utilizando platino como electrodo de trabajo y auxiliar, utilizando tres concentraciones distintas de extracto vegetal, las cuales fueron 0 g/L, 0,4 g/L y 1 g/L. En ella es posible observar que no existe mayor diferencia entre las curvas obtenidas, donde se distingue claramente la reacción de reducción y oxidación del agua, por lo que se descarta que el extracto provoque alguna otra reacción de magnitud de óxido – reducción.

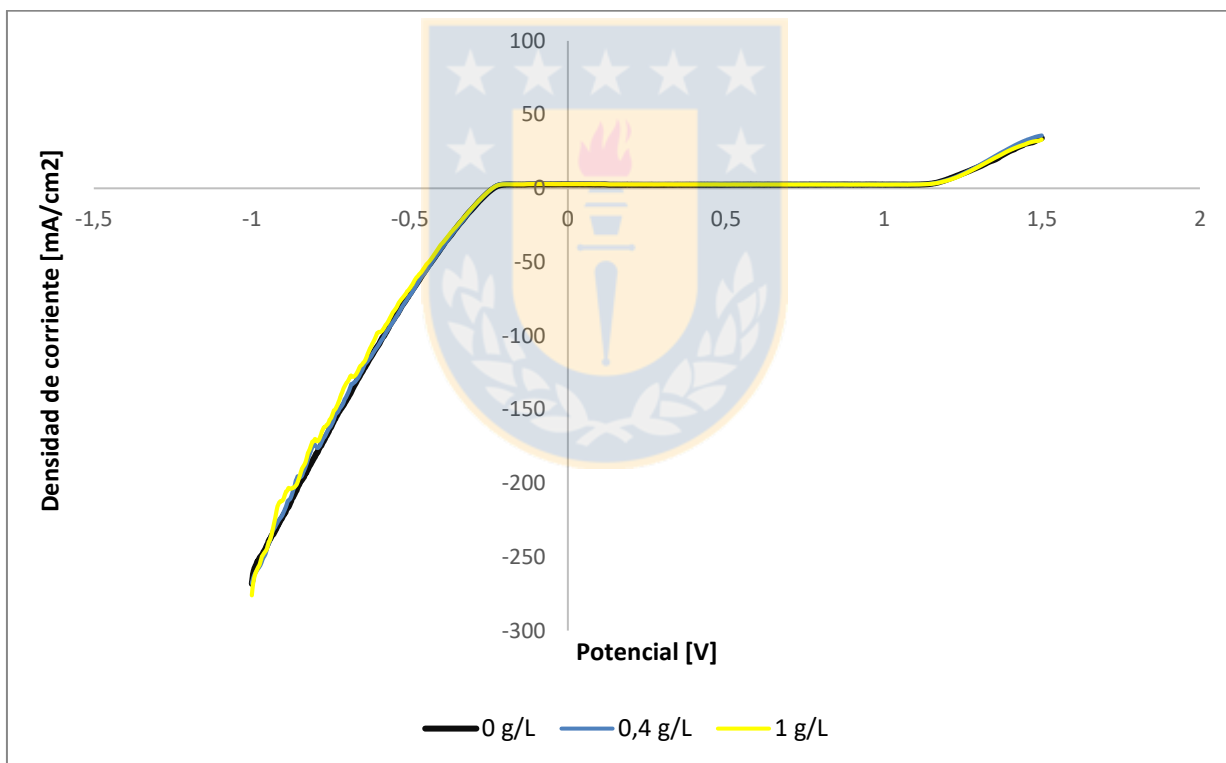


Figura 21. Curvas de polarización utilizando platino como electrodo de trabajo y auxiliar inmersas en una solución 1 M de HCl con diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

5.1.2. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante extrapolación de Tafel.

La Figura 22 contiene el resumen de las curvas de polarización obtenidas utilizando un electrodo de acero ASTM A36 como electrodo de trabajo utilizando diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa* en una solución 1 M de HCl. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.

Se puede observar a partir de la Figura 22 que las reacciones anódicas fueron levemente suprimidas con la adición del extracto. Las pendientes catódicas (β_c) y anódicas (β_a) fueron disminuyendo con el aumento en la concentración del extracto, lo que sugiere que el inhibidor estudiado redujo la disolución del metal y al mismo tiempo retrasó la reacción de evolución del hidrógeno, esto probablemente debido a la adsorción de los compuestos orgánicos en los sitios activos de la superficie del electrodo [2, 7, 8, 31]. En la misma figura no es posible observar el efecto de la concentración de extracto y el poder inhibitorio de éste, sí es claro que la adición del extracto inhibe la corrosión provocada por el medio agresivo sobre el acero. En la Tabla 6 se aprecia que la densidad de corriente de corrosión también se ve disminuida con el incremento en la concentración de extractos vegetales. La eficiencia de inhibición calculada alcanzó valores de 20,8 y 79,1% para concentraciones de extracto de 0,4 g/L y 1g/L, respectivamente. Cabe destacar además que, el pH no fue modificado por la adición de extracto.

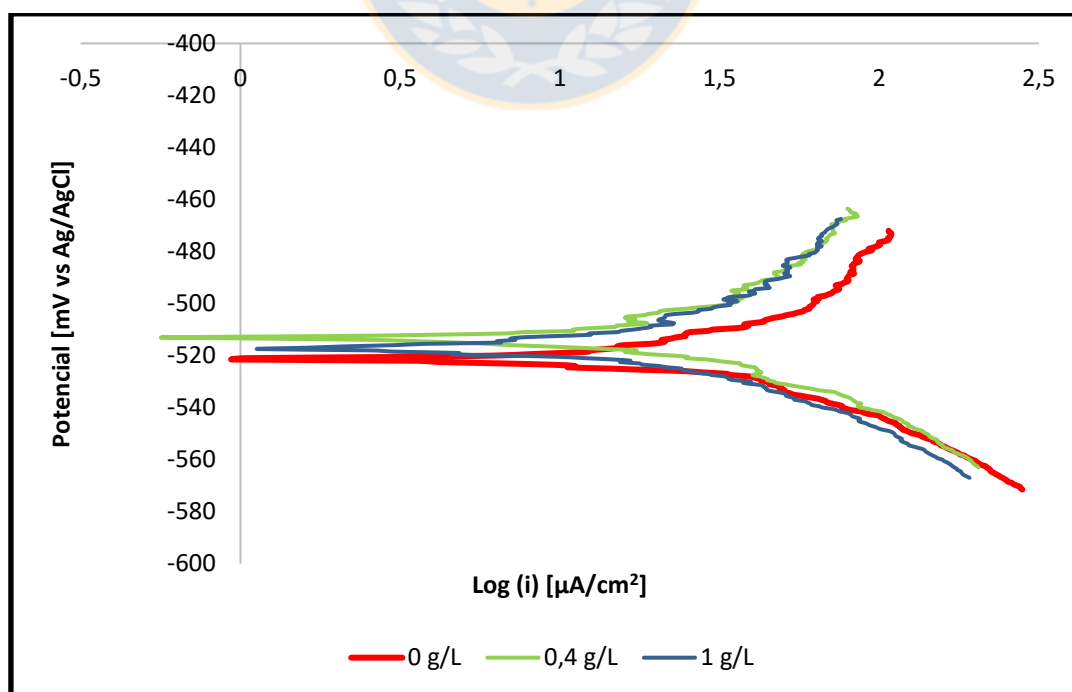


Figura 22. Extrapolación de Tafel para un electrodo de acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl utilizando diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

Tabla 6. Resumen de los parámetros electroquímicos para el acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl en presencia de diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

Concentración [g/L]	E_{Corr} [mV]	R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	I_{Corr} [$\mu\text{A/cm}^2$]	β_a [mV]	β_c [mV]	η	Velocidad de corrosión [$\mu\text{m/año}$]
0	-521,9	383,2	43,54	121,6	-59,1	-	509,2
0,4	-513,4	347,77	34,49	106,7	-61,4	20,8	403,4
1	-540,8	259,55	25,49	64,6	-40,2	79,1	298,1

Es necesario señalar que durante el desarrollo de las pruebas realizadas utilizando esta técnica electroquímica, los resultados tuvieron un alcance bastante disperso, esto puede deberse a la heterogeneidad que presenta el extracto sólido. Dado que la disolución del extracto en todas las pruebas realizadas no fue completa y que la composición del extracto varía entre una extracción y otra, respecto del contenido del componente inhibidor (ver Tabla 11 en Anexo A.3), es posible que la concentración de inhibidor no fuera la misma en cada una prueba, debido que en cada extracción la cantidad de flavonoides obtenidos es diferente y a que posiblemente durante el proceso de extracción se utilizaron como solventes agua con metanol (apolar). Debido a lo anterior se sugiere repetir las experiencias, pero con una disolución completa del extracto. Para ello, uno de los aspectos a considerar es la metodología de extracción reproducible, definir medio y condiciones de disolución y definir la concentración del extractante en base al componente inhibidor de acuerdo con análisis químicos realizados.

5.2 Prueba 2. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

De acuerdo a los datos entregados por la Figura 23, se puede observar un comportamiento proporcional entre la resistencia a la polarización (R_p) y la concentración de extracto vegetal, además se verificó que no hay diferencias en el pH luego de las pruebas, estos datos son resumidos en la Tabla 7. Las representaciones gráficas de los diagramas de Nyquist entregan un semicírculo casi perfecto conocido como bucle capacitivo, lo que nos indica que el proceso fue controlado principalmente por transferencia de carga, la cual tiene lugar en la interfase electrodo/solución, también demuestra la homogeneidad de la superficie de origen, el que es característico en los procesos de adsorción [2].

El aumento en la concentración de extracto de cáscara de *Allium Cepa* proporciona dos efectos significativos: existe un aumento importante de la resistencia a la polarización (R_p) y la

capacitancia de doble capa (C_{DL}) disminuye en presencia de los extractos, la cual pudo ser causado por una reducción en la constante dieléctrica local y/o por un aumento en el grosor de la doble capa eléctrica. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de este extracto modifica la estructura eléctrica de doble capa, lo cual sugiere que las moléculas inhibitoras actúan mediante adsorción en la interfase metal/solución [2]. Además, se observa que el potencial a circuito abierto se hace menos negativo con la presencia del inhibidor.

Debido al incremento en los valores de R_p , los valores de C_{DL} disminuyeron a medida que la concentración del extracto fue en aumento, esto nos señala que existe una reducción del área activa causada por la adsorción de los inhibidores en la superficie del acero, es decir, una mayor cantidad de moléculas inhibitoras se adsorbieron sobre la superficie del acero, lo que sugiere que el proceso corrosivo se vio inhibido o retardado. Además, los valores más altos de R_p implican una reacción más lenta [21, 29]. La eficiencia de inhibición para estas pruebas varió de 47,2 a 62,6%, para un intervalo de concentración de 0 - 1 g/L de extracto en medio ácido.

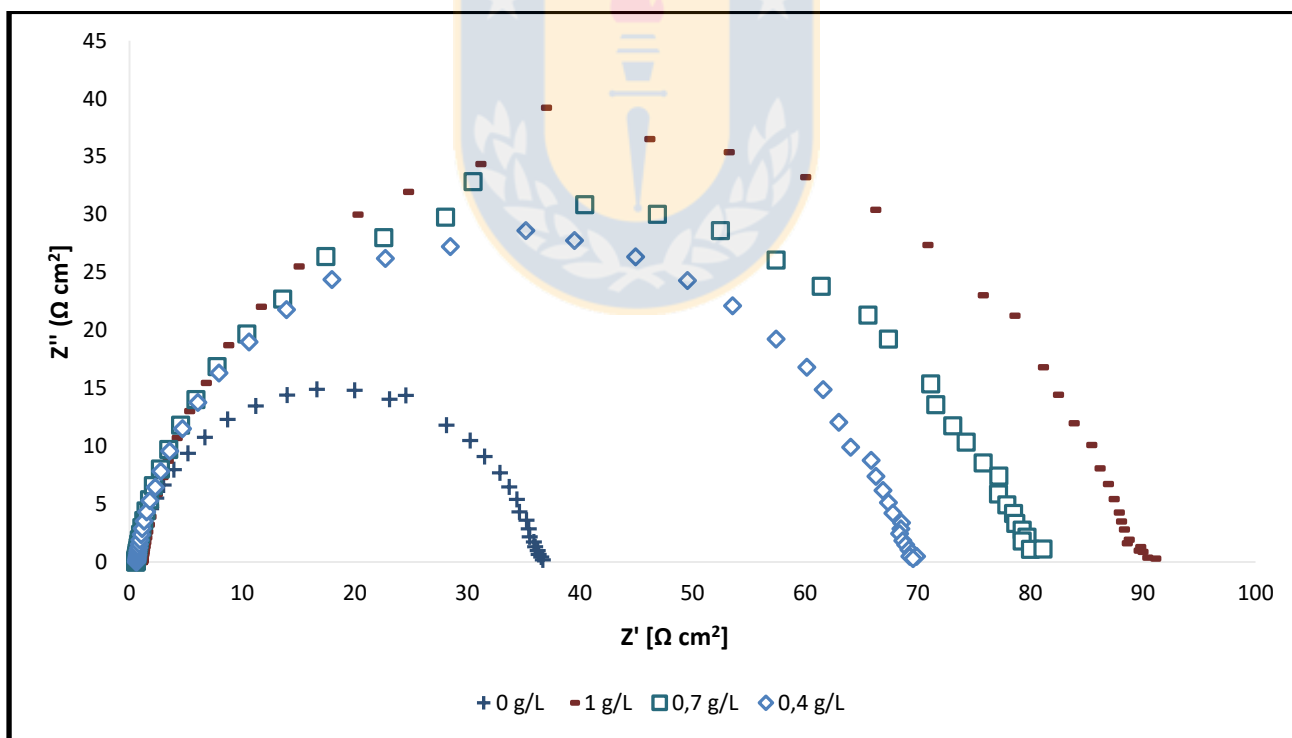


Figura 23. Curvas obtenidas mediante impedancia electroquímica para diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa* sobre acero ASTM A36.

Tabla 7. Resumen de resultados para las pruebas de EIS en acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl, variando la concentración de extracto vegetal.

Concentración del Inhibidor [g/L]	pH inicial	pH final	E_{ocp} [mV]	R_s [Ω cm ²]	R_p [Ω cm ²]	f_{MAX} [Hz]	C_{dl} [μ F/cm ²]	η
0	0	0	-438	0,6	36,7	63,3	68,5	-
0,4	0	0	-419	0,6	69,6	40	57,2	47,2
0,7	0	0	-417	0,6	81,1	40	49,0	54,7
1	0	0	-410	0,8	98,1	40	40,5	62,6

En las Figuras 24, 25 y la sección A.1 del anexo se observan las muestras de acero previo y posterior a las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica con y sin adición de inhibidor, en ellas se aprecia una disminución en la capa formada sobre la superficie del electrodo de acero, la cual es proporcional a la concentración de extracto disuelto en la solución ácida, esto puede haber ocurrido debido al aumento de las moléculas adsorbidas sobre el acero que tiene como resultado una disminución de la capacitancia de doble capa, protegiendo así al electrodo de la formación de esta película superficial.

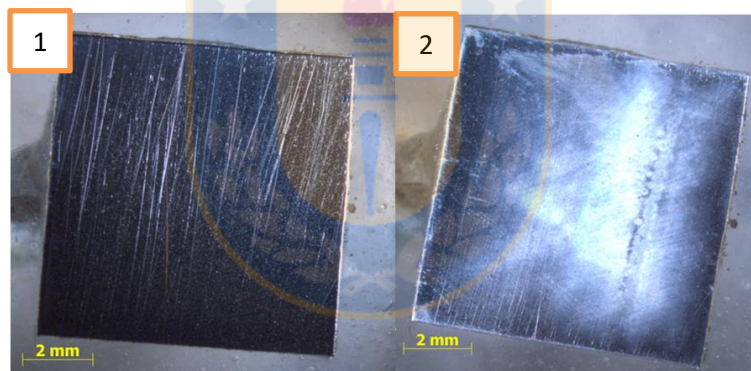


Figura 24. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0 g/L.

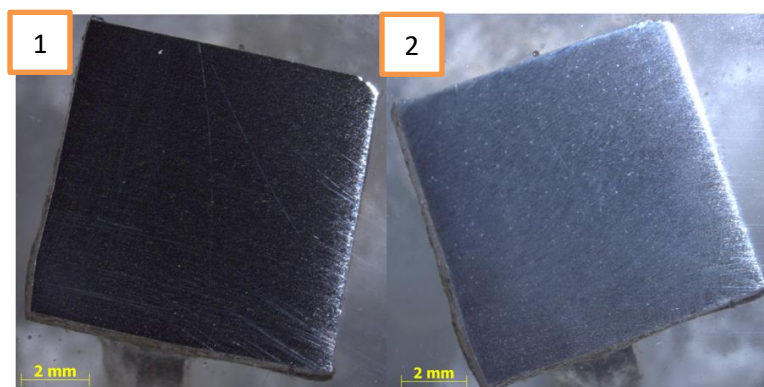


Figura 25. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 1 g/L.

5.3 Prueba 3. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero ASTM A36 mediante Pérdida de peso

Los resultados obtenidos mediante el método de pérdida de peso después de 72 horas de inmersión para los cupones de acero ASTM A36 variando la concentración del extracto, se resumen en la Tabla 8, mientras que en la Figura 26 se compara el promedio de la eficiencia porcentual de inhibición por zona de ubicación de los cupones. Estos muestran que los cupones ubicados en la zona sin contacto con la solución sufren cambios poco significativos en la eficiencia de inhibición, los cuales pueden ser atribuibles a la limpieza del óxido formado superficialmente a la cual fueron sometidos terminada la prueba, en la que posiblemente no se logró la remoción completa de estos óxidos, lo que provocó el leve aumento en la ϵ . Para cupones semi-sumergidos en la solución y los completamente sumergidos en la solución, los resultados obtenidos muestran que el extracto evaluado inhibe la corrosión del acero en soluciones 1 M de HCl en todas las concentraciones utilizadas en este estudio.

La Figura 27 presenta la comparación entre la masa perdida promedio y la concentración de extracto disuelto, respecto la zona donde se ubican los cupones, en ella se observa que las masas perdidas para las muestras no sumergidas lograron resultados muy similares, lo que sugiere que no existe algún efecto significativo del extracto, esto es debido a que no se encuentra en contacto con estas muestras, además al estar a temperatura ambiente no hay emanación de alguna fase gaseosa agresiva. Por el contrario, tanto los cupones semi-sumergidos como para los completamente sumergidos si se ven afectados por el aumento en la concentración de extracto, donde a mayor concentración menor es la pérdida de peso medida, aunque este efecto no es lineal.

Existe una relación proporcional entre el incremento de la concentración de los extractos de *Allium Cepa* y la capacidad inhibidora de la corrosión expresada en forma porcentual, la cual se observa en la Figura 26. Lo anterior, sugiere que el aumento en la concentración del inhibidor aumenta el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie metálica, bloqueando los sitios activos en los que se produce el ataque ácido directo y protegiendo al metal de la corrosión [3], pero dado que este efecto no es lineal, es probable que la concentración utilizada fuera cercana a la máxima concentración de inhibición, por lo que, aunque esta aumente más, no existiría una diferencia significativa en la inhibición de la corrosión. Sin embargo, es necesario volver a mencionar que es importante la concentración del componente o agente inhibidor disuelto en la solución.

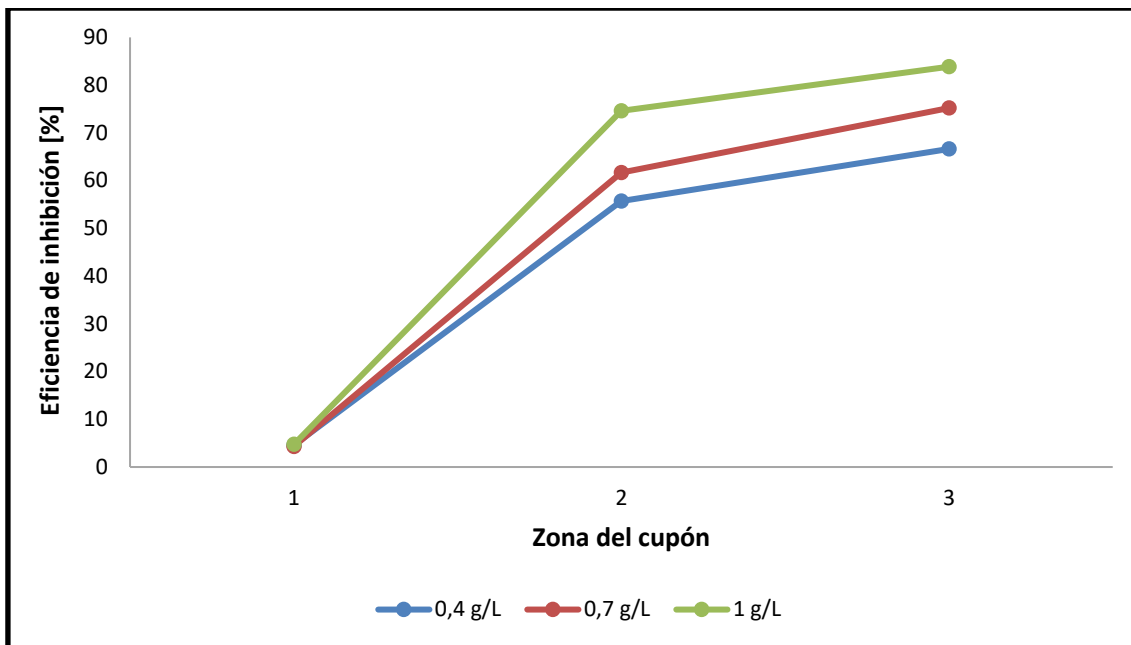


Figura 26. Comparativa del efecto de la concentración del extracto en la eficiencia de inhibición promedio para las distintas posiciones de los cupones. Donde, 1 es zona no sumergida; 2 zona semi-sumergida; 3 zona sumergida.

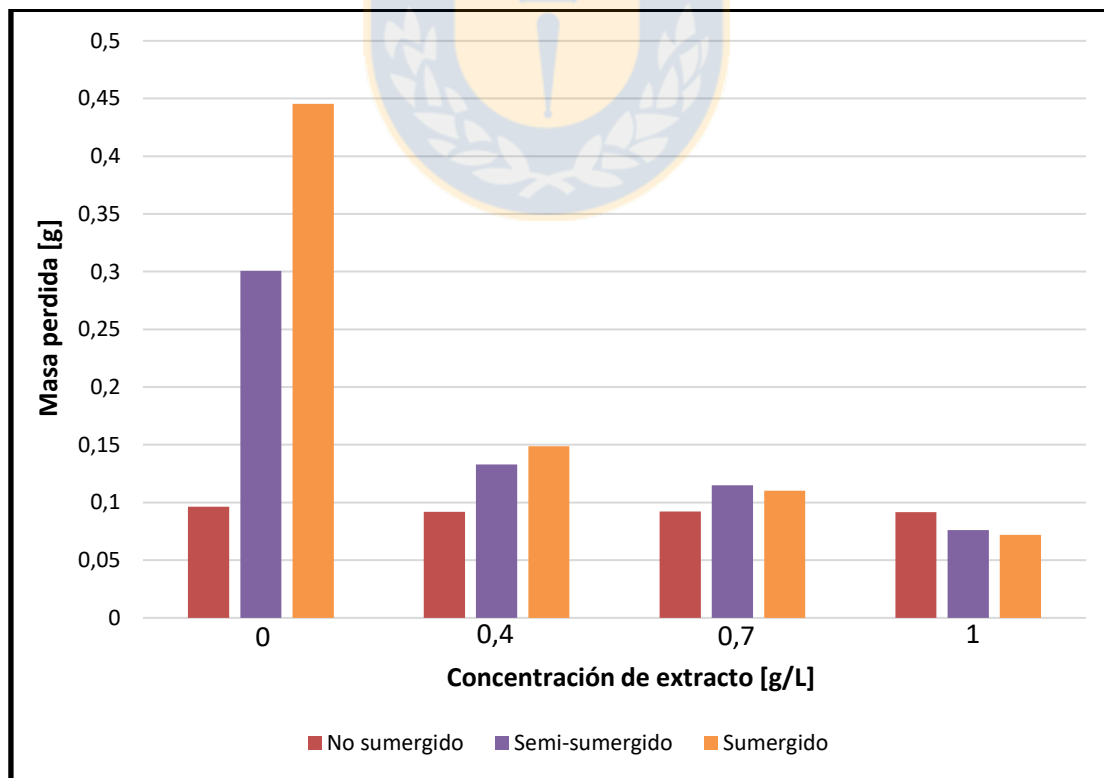


Figura 27. Comparación entre la masa perdida promedio y la concentración de extracto, respecto de la zona donde se ubica el cupón.

Tabla 8. Eficiencia de inhibición del extracto en un acero ASTM A36 en soluciones de 1 M de HCl, mediante pérdida de masa.

Concentración [g/L]	Zona del Cupón	Masa perdida	Velocidad de Corrosión [mm/año]	ϵ [%]	ϵ promedio [%]	θ
0	No sumergido	0,097	0,503	-	-	-
		0,096	0,500	-	-	-
	Semi- sumergido	0,292	1,521	-	-	-
		0,309	1,608	-	-	-
	Sumergido	0,461	2,399	-	-	-
		0,430	2,238	-	-	-
0,4	No sumergido	0,091	0,473	6	5	0,059
		0,093	0,484	3	5	0,032
	Semi- sumergido	0,133	0,692	55	56	0,545
		0,133	0,693	57	56	0,569
	Sumergido	0,160	0,831	65	67	0,654
		0,138	0,718	68	67	0,679
0,7	No sumergido	0,097	0,506	-1	4	0,007
		0,087	0,453	9	4	0,094
	Semi- sumergido	0,118	0,612	60	62	0,598
		0,112	0,585	64	62	0,636
	Sumergido	0,107	0,557	77	76	0,768
		0,113	0,590	74	76	0,736
1	No sumergido	0,095	0,492	2	5	0,021
		0,089	0,463	7	5	0,074
	Semi- sumergido	0,082	0,426	72	75	0,720
		0,070	0,367	77	75	0,772
	Sumergido	0,079	0,413	83	84	0,828
		0,065	0,337	85	84	0,849

El incremento de la eficiencia puede deberse al efecto de bloqueo de la superficie por adsorción, el cual se puede atribuir al aumento de la superficie cubierta (θ) que disminuye el área efectiva de acción del fenómeno corrosivo [2]. Estos resultados confirman que el extracto disuelto de cáscaras de *Allium Cepa* es un inhibidor eficaz de la corrosión en soluciones ácidas. Además, de

acuerdo a las mediciones de pH realizadas antes y después del desarrollo de la prueba, el extracto no modifica el pH de la solución.

5.3.1 Isotermas de adsorción

Las pruebas anteriores apuntan a que la acción inhibitoria de los extractos de cáscaras de *Allium Cepa* podría atribuirse a la adsorción de sus componentes en la superficie del acero. La capa adsorbida actúa como una barrera entre la superficie del acero y la solución ácida, lo que produce una disminución de la velocidad de corrosión [5,19, 21].

Para comprender el mecanismo de inhibición de la corrosión, es necesario conocer el comportamiento de adsorción de los adsorbentes orgánicos en la superficie del metal. Para ello se utilizaron los datos obtenidos por las pruebas de pérdida de peso. Los valores de fracción de superficie cubierta por moléculas adsorbidas (θ), fueron probados gráficamente utilizando las isotermas de Langmuir (Figura 28), Frumkin (Figura 29), Flory – Huggins (Figura 30) y Temkin (Figura 31), para determinar si los datos experimentales ajustan a alguno de estos modelos. Las gráficas se presentan a continuación:

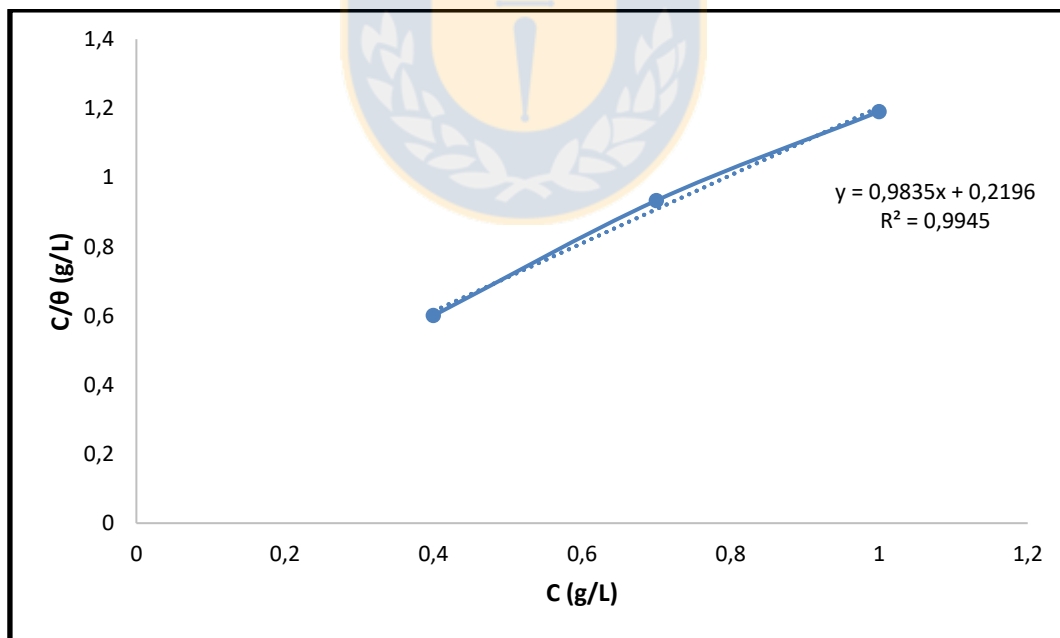


Figura 28. Isoterma de adsorción de Langmuir para extractos de *Allium Cepa*.

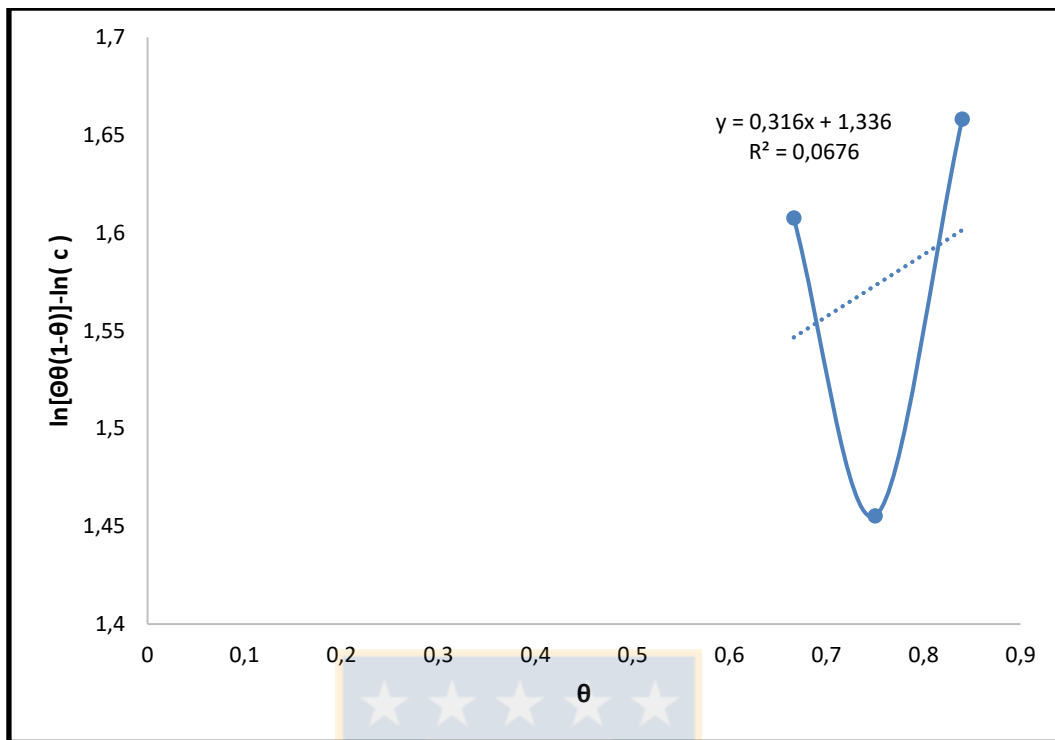


Figura 29. Isoterma de adsorción de Frumkin para extractos de *Allium Cepa*.

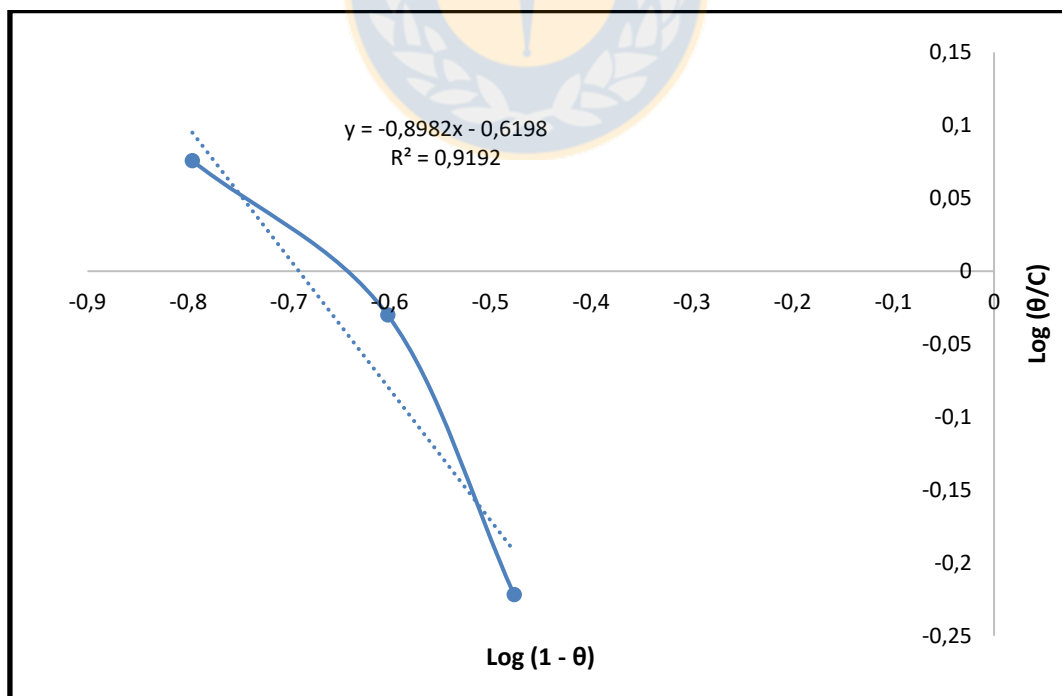


Figura 30. Isoterma de adsorción de Flory - Huggins para extractos de *Allium Cepa*.

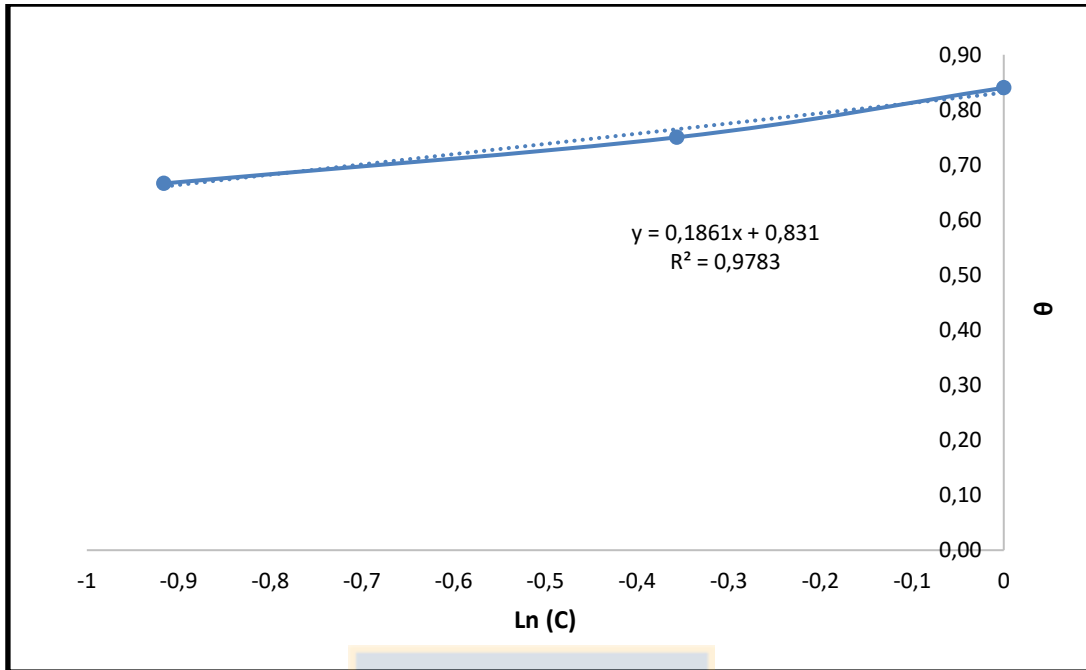


Figura 31. Isoterma de adsorción de Temkin para extractos de *Allium Cepa*.

De las isothermas graficadas, se puede apreciar que la que mejor se ajusta y describe la adsorción del inhibidor es la isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9945$), esto sugiere que el efecto del extracto se caracteriza por una adsorción homogénea (monocapa) y no existen fuerzas de interacción existentes entre las moléculas adsorbidas [2,21]. La constante de adsorción (K) calculada alcanza el valor de 4,554 L/g. La segunda isoterma que se ajusta es la de Temkin ($R^2 = 0,9783$), esto sugiere que el efecto del extracto se caracteriza por una adsorción heterogénea. El valor de la constante de adsorción fue de 1,25 L/g.

Finalmente, el extracto inhibidor de cáscaras de *Allium Cepa* fue adsorbido espontáneamente en la superficie del acero ASTM A36, el que logró retardar el proceso corrosivo con hasta un 84% de eficiencia utilizando una concentración de 1 g/L.

5.4 Comentarios generales de las pruebas sobre el acero ASTM A36

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede elaborar una comparación entre los valores de eficiencia de inhibición obtenidos por los métodos anteriores. El resumen de ellos se encuentra en la Tabla 9, cabe destacar que la eficiencia de inhibición para las pruebas de pérdida de peso corresponde a la obtenida de los cupones completamente sumergidos.

Tabla 9. Resumen de los resultados de eficiencia de inhibición obtenidos de las pruebas realizadas sobre un acero ASTM A36.

Concentración [g/L]	η Voltametría lineal	η EIS	ϵ Pérdida de peso
0	-	-	-
0,4	20,8	47,2	67
0,7	-	54,7	76
1	79,1	62,6	84

La Figura 32 corresponde a la gráfica de los resultados presentes en la Tabla 9, en esta figura se observa que el efecto inhibitor del extracto depende claramente de la concentración de este disuelto, esto demuestra que, a más alta concentración mayor es el efecto inhibitor sobre el acero, pero este efecto no es lineal. Además, se observa una tendencia entre las pruebas de pérdida de peso y espectroscopía de impedancia electroquímica en la cual, la eficiencia de inhibición aumenta muy rápido hasta una concentración de 0,4 g/L, pero luego su crecimiento disminuye y se mantiene esta tendencia casi constante hasta la concentración máxima probada. Es posible que este fenómeno no se observe en las pruebas de voltametría lineal debido a que no se realizó con una concentración de 0,7 g/L y al mismo tiempo por los problemas de heterogeneidad y disolución del extracto.

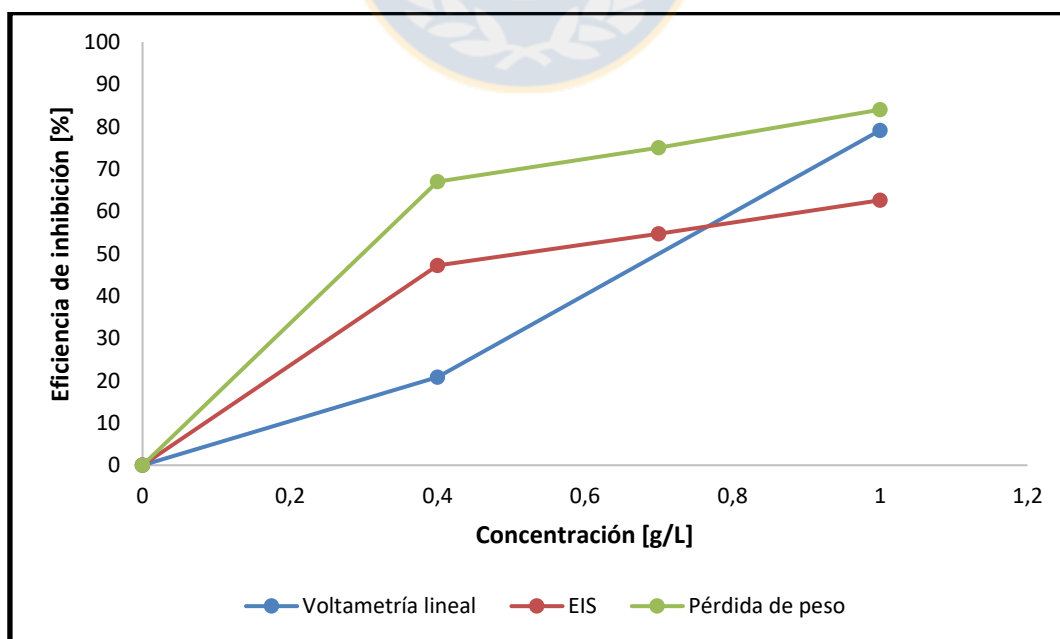


Figura 32. Efecto de la concentración del extracto de *Allium Cepa* en la eficiencia de inhibición de la corrosión sobre un acero ASTM A36 en una solución 1 M de HCl para los métodos utilizados.

Para determinar mayor información sobre la adsorción del inhibidor es posible realizar el estudio termodinámico del fenómeno de adsorción del inhibidor, mediante el análisis del efecto de la temperatura bajo el supuesto que sigue un modelo de tipo Arrhenius, para ello es necesario realizar el mismo conjunto de pruebas anteriores con diferentes temperaturas (al menos 3 temperaturas). A continuación, se expondrá el desarrollo necesario para obtener el análisis termodinámico.

Se debe determinar la energía de activación (E_a), utilizando el modelo de Arrhenius:

$$v_c = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (24)$$

donde, v_c es la velocidad de corrosión, A es el factor de frecuencia de Arrhenius, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. La energía de activación y el factor A se obtiene al graficar $\ln(V_c/T)$ vs $1/T$. Se puede obtener la entropía de activación (ΔS_a) y la entalpía de activación (ΔH_a) utilizando la ecuación (25) [5].

$$V_c = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (25)$$

donde, h es la constante de Plank's y N es el número de Avogadro.

Mientras que los valores de ΔH_a se pueden obtener siguiendo la siguiente ecuación (26) [5]:

$$\Delta H_a = E_a - RT \quad (26)$$

5.5 Prueba 4. Efecto de la concentración del inhibidor sobre muestras de acero AISI 316L mediante inducción de pitting

Las curvas de polarización obtenidas para las probetas cilíndricas en condición A (pulidas) se resumen en la Figura 33, mientras que las pruebas realizadas para las probetas en condición B (sin pulir, SP) se resumen en la Figura 34, la comparativa entre ambas se observa en la Figura 35. A partir de estas figuras se logra observar un rápido aumento en la densidad de corriente para cada una de las pruebas realizadas, lo cual permitió el desarrollo de corrosión localizada como se puede observar en las Figuras 36 a 39 y en el Anexo A.2, para las diferentes concentraciones de extracto probadas y las condiciones superficiales del acero.

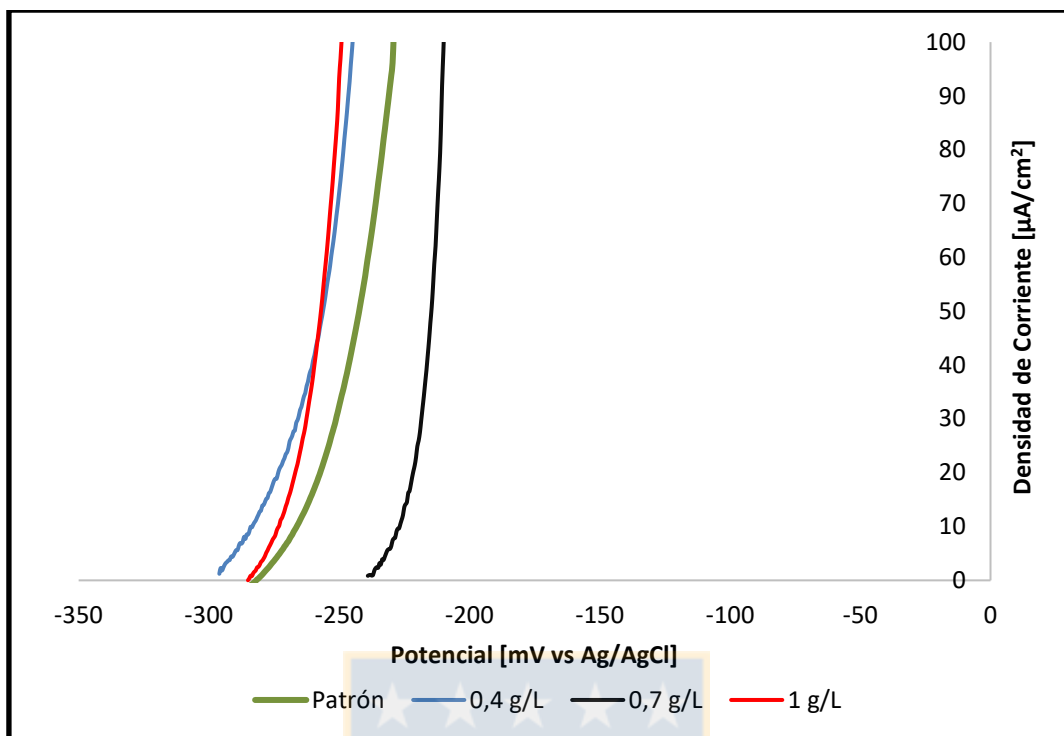


Figura 33. Curva de polarización anódica para muestras de acero AISI 316L en condición A, inmersas en una solución 1 M de HCl, con diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

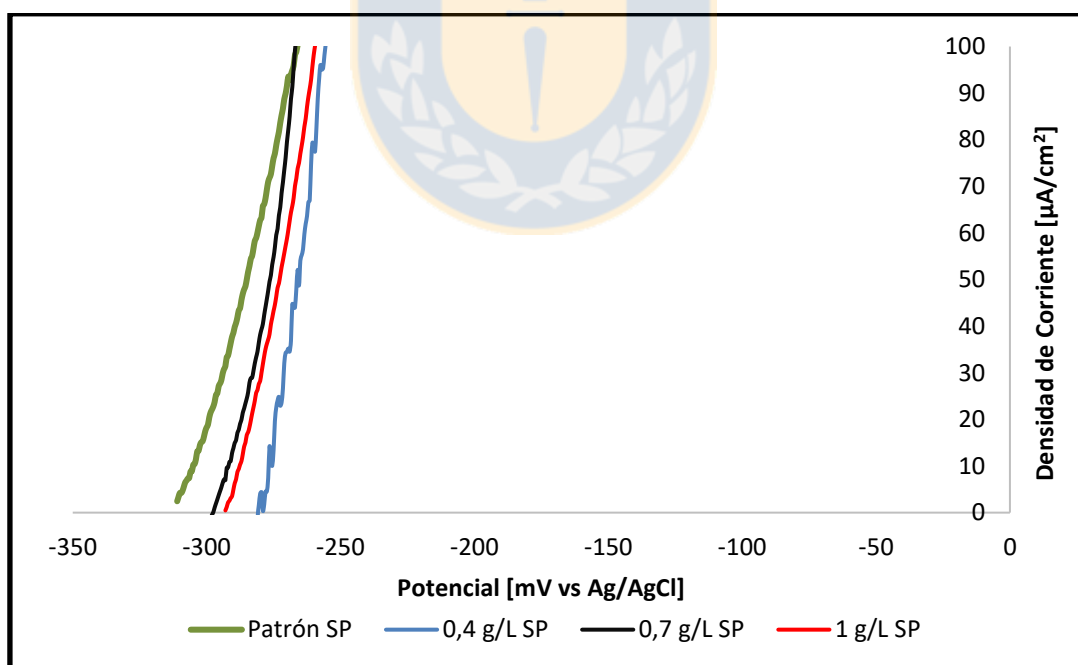


Figura 34. Curva de polarización anódica para muestras de acero AISI 316L en condición B, inmersas en una solución 1 M de HCl, con diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

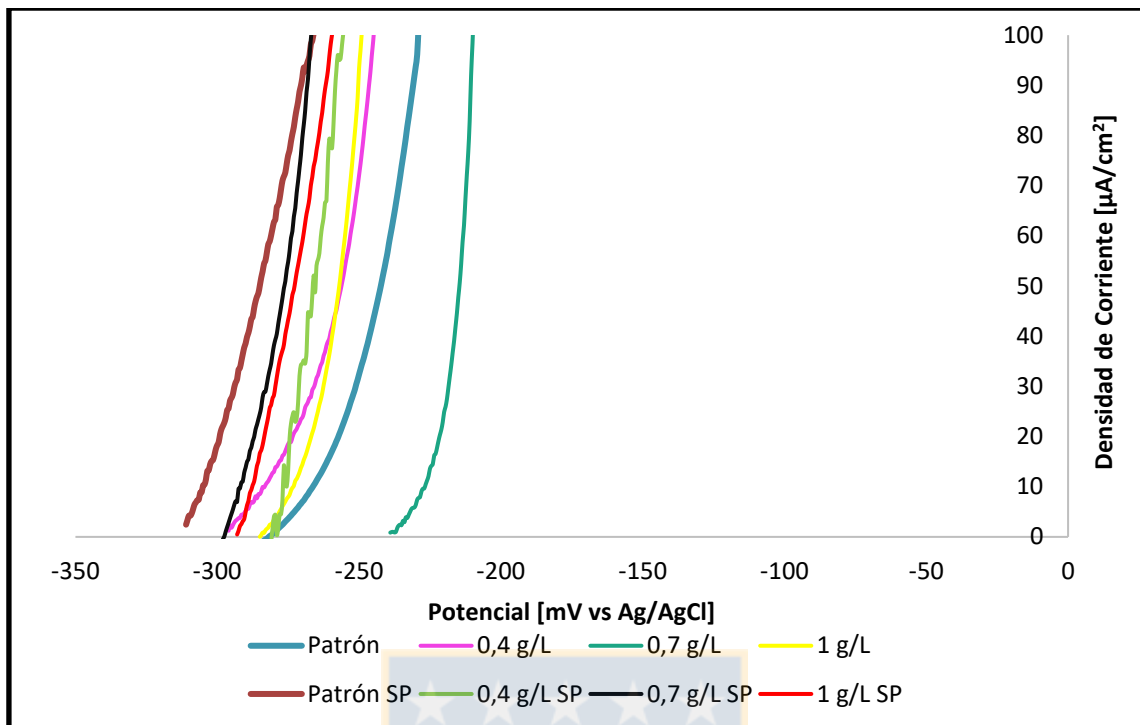


Figura 35. Resumen del conjunto de curvas obtenidas por polarización anódica para muestras de acero AISI 316L con pulir y sin pulir (SP) inmersas en una solución de 1 M de HCl con diferentes concentraciones de extracto de *Allium Cepa*.

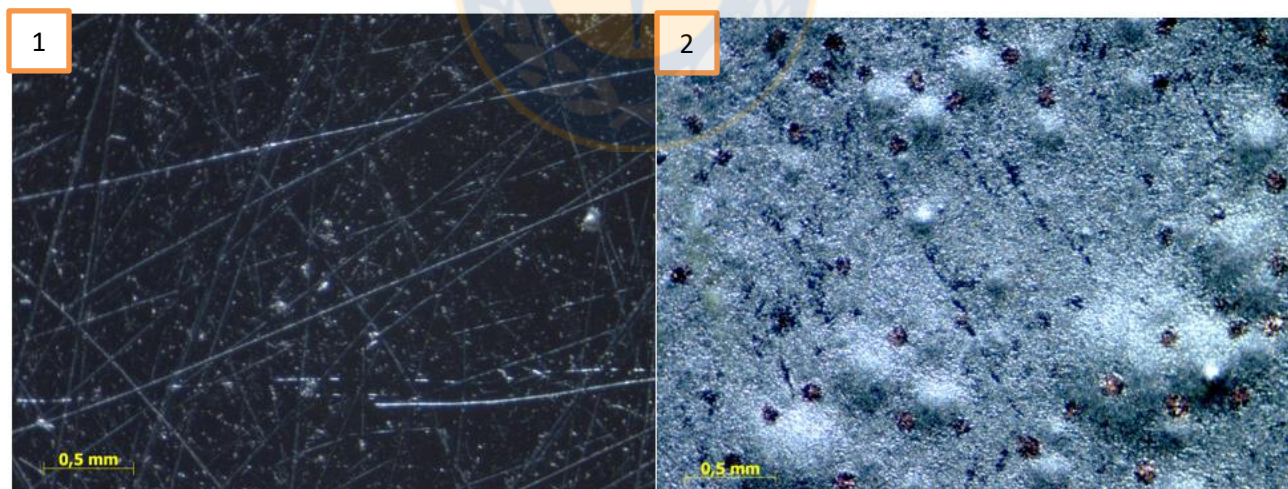


Figura 36. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

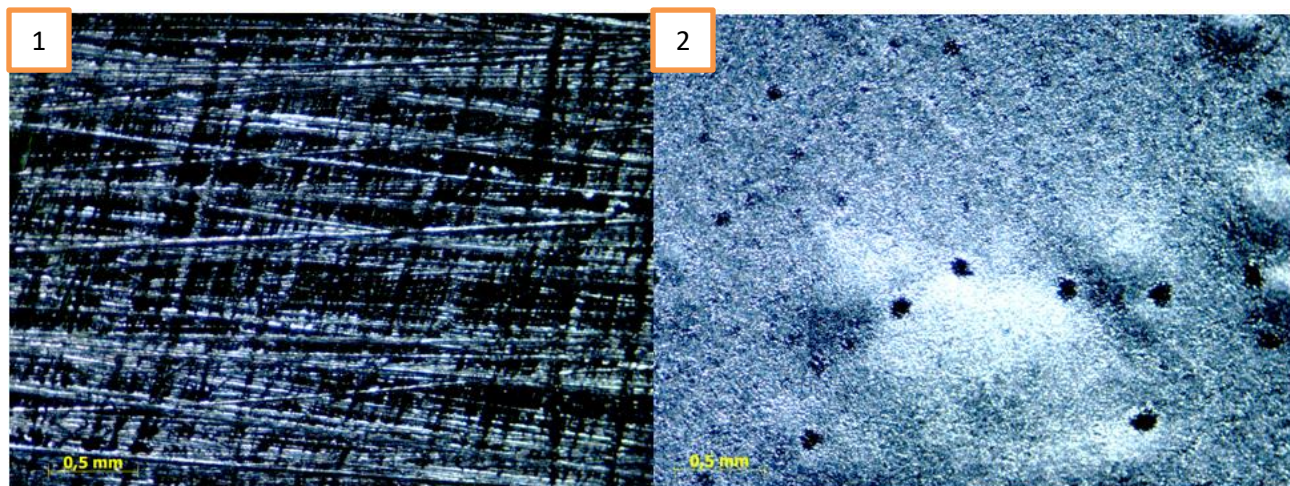


Figura 37. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

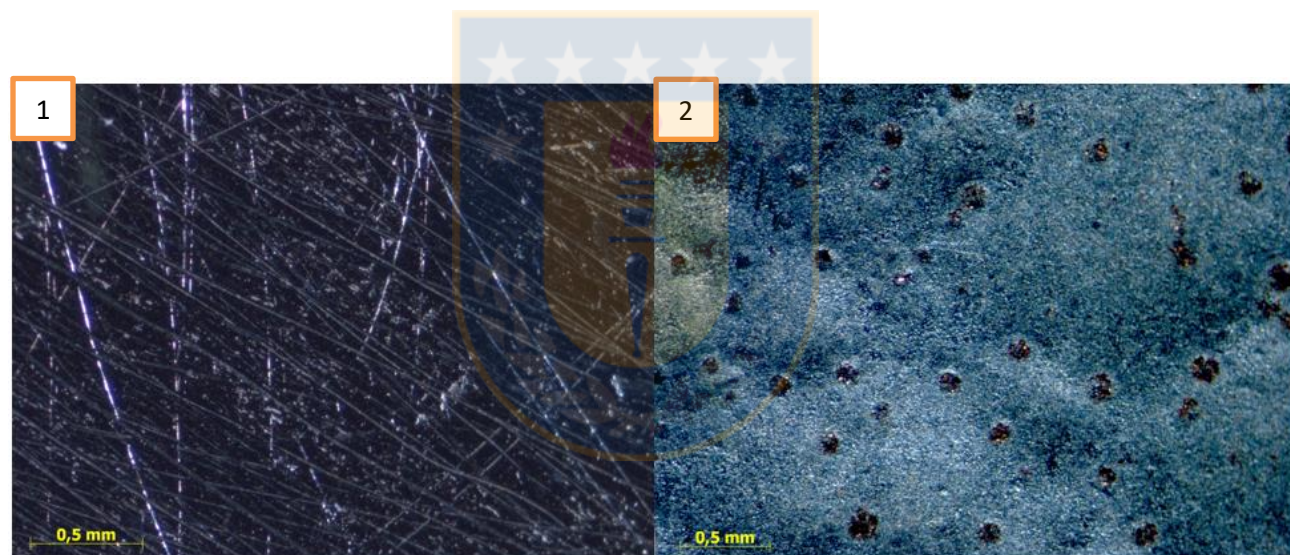


Figura 38. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 1 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

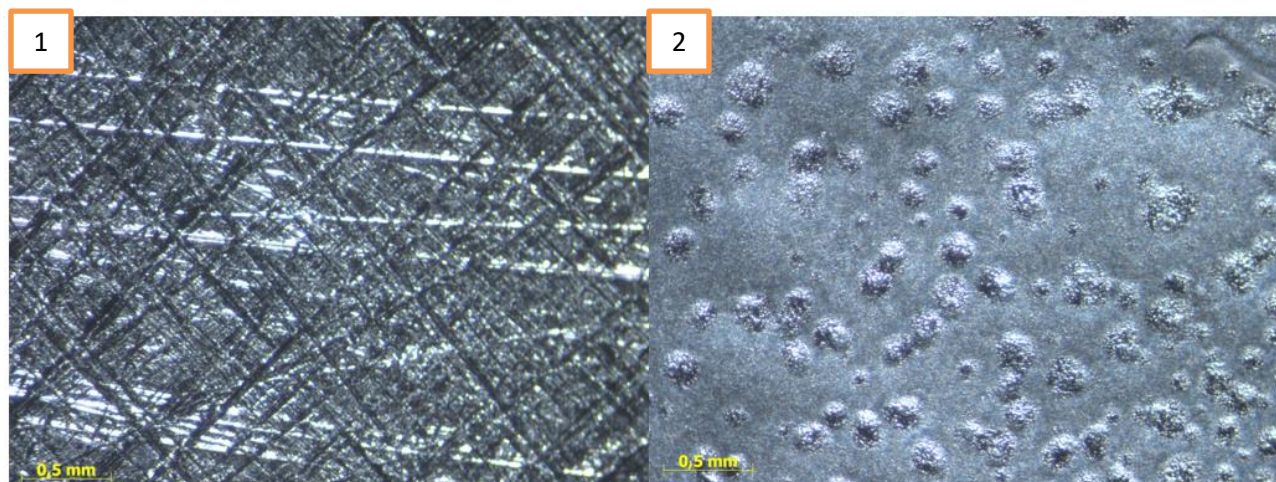


Figura 39. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 1 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

La Tabla 10 muestra el resumen de los potenciales críticos de pitting en función de la concentración de extracto utilizada para cada prueba con condiciones superficiales A y B.

Tabla 10. Resumen de los resultados obtenidos mediante la prueba de inducción de pitting.

Concentración de extracto [g/L]	Condición A	Condición B
	E_{pit} [mV vs Ag/AgCl]	E_{pit} [mV vs Ag/AgCl]
0	-229	-266
0,4	-244	-255
0,7	-210	-266
1	-249	-259

Los resultados muestran que no existe una tendencia en los E_{pit} obtenidos en ninguno de los casos probados. Además, la adición de extractos de *Allium Cepa* no modificó ni redujo la formación de pitting, ya que superaron fácilmente los $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de forma similar [25,26], por lo que con las pruebas realizadas se demuestra en primera instancia que la adición de extractos de *Allium Cepa* no tiene un efecto significativo en la disminución del pitting, de modo que es necesario realizar otras investigaciones a futuro para determinar un inhibidor correcto para el acero AISI 316L.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El objetivo general de este trabajo consistió en evaluar la eficiencia de inhibición de la corrosión de un extracto vegetal (*Allium Cepa*) sobre acero ASTM A36 y acero inoxidable AISI 316L en medio ácido (1 M de HCl), para ello se realizaron distintas pruebas electroquímicas, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Se puede confirmar que el extracto de *Allium Cepa* es efectivamente inhibidor de la corrosión en medio ácido para el acero ASTM A36.
- Se determinó que la acción inhibidora del extracto de *Allium Cepa* mejora con el aumento en la concentración del extracto en la solución, aunque esta relación no es clara y no lineal, bajo las condiciones experimentales empleadas.
- La adición del extracto vegetal no modifica el pH de la solución.
- No se observó la existencia de peaks de óxido – reducción asociados a la adición del inhibidor
- Mediante la técnica electroquímica de voltametría lineal, se alcanzaron valores de eficiencia de inhibición porcentual de hasta 79,1 % para una concentración de 1 g/L sobre el acero ASTM A36.
- Utilizando la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se logró una eficiencia de inhibición porcentual de hasta 62,6% para una concentración de 1 g/L sobre acero ASTM A36.
- Mediante la técnica de pérdida de peso donde se utilizó la norma ASTM G 31-72, se alcanzaron valores de eficiencia de inhibición porcentual de hasta 84% para una concentración de 1 g/L.
- La adsorción del inhibidor sigue el isoterma de Langmuir, el que se caracteriza por una adsorción homogénea o mono capa y sin interacción entre las moléculas adsorbidas.
- El extracto sólido de *Allium Cepa* no logra una disolución completa, esto puede ser debido al uso de solventes apolares durante el proceso de extracción.
- Las pruebas realizadas sobre el acero AISI 316L fueron insatisfactorias, ya que la adición del extracto no tuvo resultados significativos en la inhibición de pitting, por lo que los extractos de *Allium Cepa* no tienen efecto en disminuir la corrosión por picaduras.

Como recomendaciones se plantea volver a realizar pruebas de voltametría lineal buscando la forma de alcanzar la disolución completa del extracto sólido, de forma de evitar la dispersión en los resultados obtenidos. Además, a futuro se sugiere realizar el estudio del efecto de la temperatura en el poder inhibitor del extracto, para ello es necesario realizar los mismos sets de pruebas que se utilizaron para el acero ASTM A36 a otras temperaturas adicionales a la ya utilizada, con ello será posible determinar un análisis termodinámico de los extractos de *Allium Cepa*.



REFERENCIAS

1. Uhlig, H.H, Revie, R.W. "Corrosion and Corrosion Control: An introduction to Corrosion Science and Engineering. New Jersey : John Wiley & Sons, INC, 2008.
2. Bendaif, H., y otros. *The study of the aqueous extract of leaves of Pancratium Foetidum Pom as: Characterization of polyphenols, flavonoids, antioxidant activities and Eco-friendly corrosion inhibitor.* Oujda : s.n., 2007.
3. Raja, Bothi y Sethuraman, Gopalakishnan. *Solanum Tuberosum as an Inhibitor of Mild Steel.* Tamil Nadu, India : s.n., 2009.
4. Godínez, L., y otros. *Los inhibidores de corrosión.* s.l. : Revista de Metalurgia, 2003.
5. Abdel-Gaber, A. M., y otros. *Effect of Temperature on Inhibitive Action of Damsissa Extract on the Corrosion of Steel in Acidic Media.* 2006.
6. Restrepo, Carlos E., Simonoff, Jeffrey S. y Zimmerman, Rae. *Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure.* New York : s.n., 2008.
7. Bouyanzer, A., Hammouti, B. y Majidi, L. *Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl.* Errachidia : s.n., 2006.
8. Okafor, P. C., y otros. *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media.* Lesotho : s.n., 2008.
9. Satapathy, A. K., y otros. *Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution.* Ambernath : s.n., 2009.
10. Askeland, Donald R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales.* Ciudad de México : Editorial Internacional Thomson Editores, 1998. 3ra edición.
11. Shehata, Omnia S., Korshed, Lobna A. y Attia, Adel. *Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future.* 2018.
12. Callister, W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* s.l. : Editorial Reverte, 1996.
13. Bilurbina, L., Liesa, F. y Iribarren, J. *Corrosión y Protección.* s.l. : Editorial UPC, 2003.
14. Loaiza Fernandez, Shirley Paola y Vidales Manrique, Alexander. *Evaluación de la capacidad inhibidora de la corrosión de los extractos de árbol de Neem (Azadirachta Indica) en medio salino.* Cartagena de Indias : s.n., 2013.

15. Kalpakjian,, S., Schmid, S. y Figueroa, U. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. s.l. : Editorial Pearson Educación de México, 2002. Cuarta edición.
16. Redha, Abdi. *Flavonoid: Struktur, Sifat Antioksidatif Dan Peranannya Dalam Sistem Biologis*. 2013.
17. El-Etre, A. Y. *Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves*. Benha : s.n., 2007.
18. Genescá, J. *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Ciudad Universitaria : s.n., 2001.
19. Cardozo da Rocha, Janaina, Ponciano, Gomes José Antônio da Cunha y D'Elia, Eliane. *Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution*. Rio de Janeiro : s.n., 2014.
20. Mendoza Flores, Juan, Durán Romero, Rubén y Genescá Llongueras, Joan. *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. 2014.
21. González, Sergio y Souto, Ricardo M. *Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica*. La Laguna : s.n., 2002.
22. Gómez de León. *Manual Básico de Corrosión para Ingenieros*. s.l. : Ediciones de la Universidad de Murcia, 2004. Primera Edición.
23. Pohjanne, P., y otros. *A method to predict pitting corrosion of stainless steels in evaporative conditions*. 2008.
24. Finsas Wika, Sandra. *Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steel under Offshore Conditions*. 2012.
25. Cárdenas Montoya, Patricio Agustín. *Estudio de corrosión en cátodos de acero inoxidable empleados en electro-obtención de cobre*. Concepción : s.n., 2018.
26. Agouborde, L. *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. Temuco : s.n., 2008.
27. Saratha, R. y Vasudha, V. G. *Emblica Officinalis (Indian Gooseberry) Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1N HCl Medium*. Tamilnadu, India : s.n., 2009.

28. Marroquín Raxón, Walter Omar. *Protección catódica para prevenir la corrosión electroquímica en elementos metálicos*. 2015.
29. Cardozo da Rocha, Janaina, Gomes da Cunha, José Antônio y D'Elia, Eliane. *Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts*. Rio de Janeiro : s.n., 2010.
30. *G 31-72: Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. s.l. : ASTM International, 1999.
31. Alvarez, Patricia E., y otros. *Rollinia occidentalis extracts as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution*. San Miguel de Tucumán, Argentina : s.n., 2018.
32. *G 3-89: Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. s.l. : ASTM International, 1999.



ANEXOS A

A.1 Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

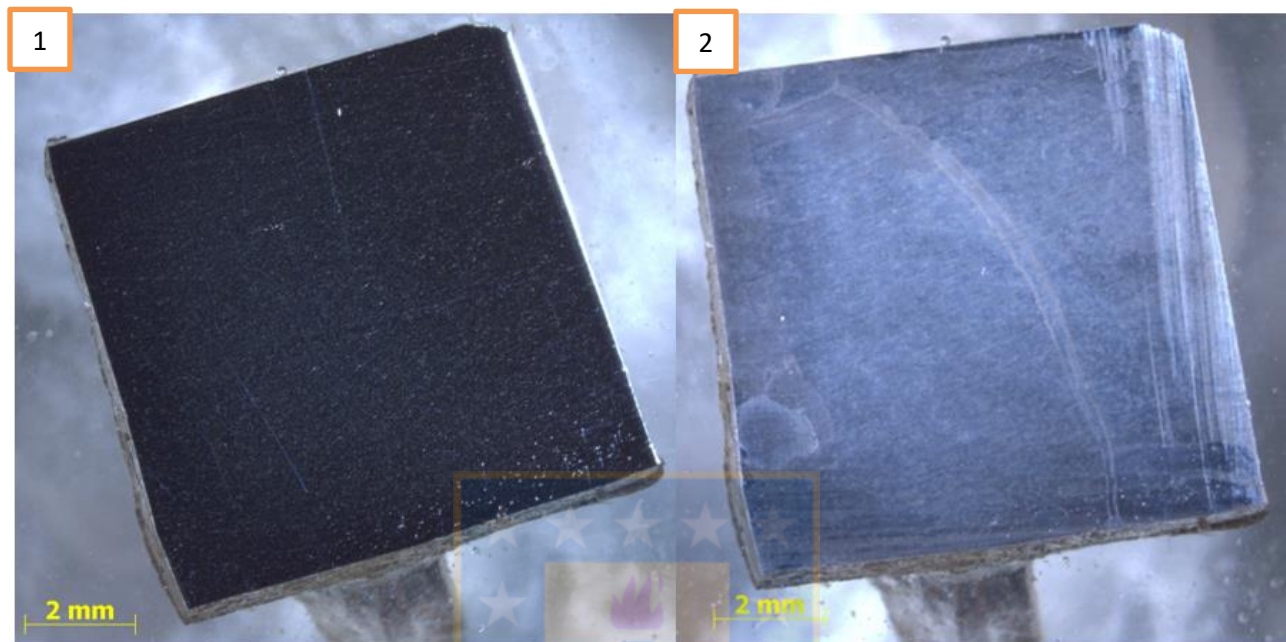


Figura 40. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0,4 g/L.

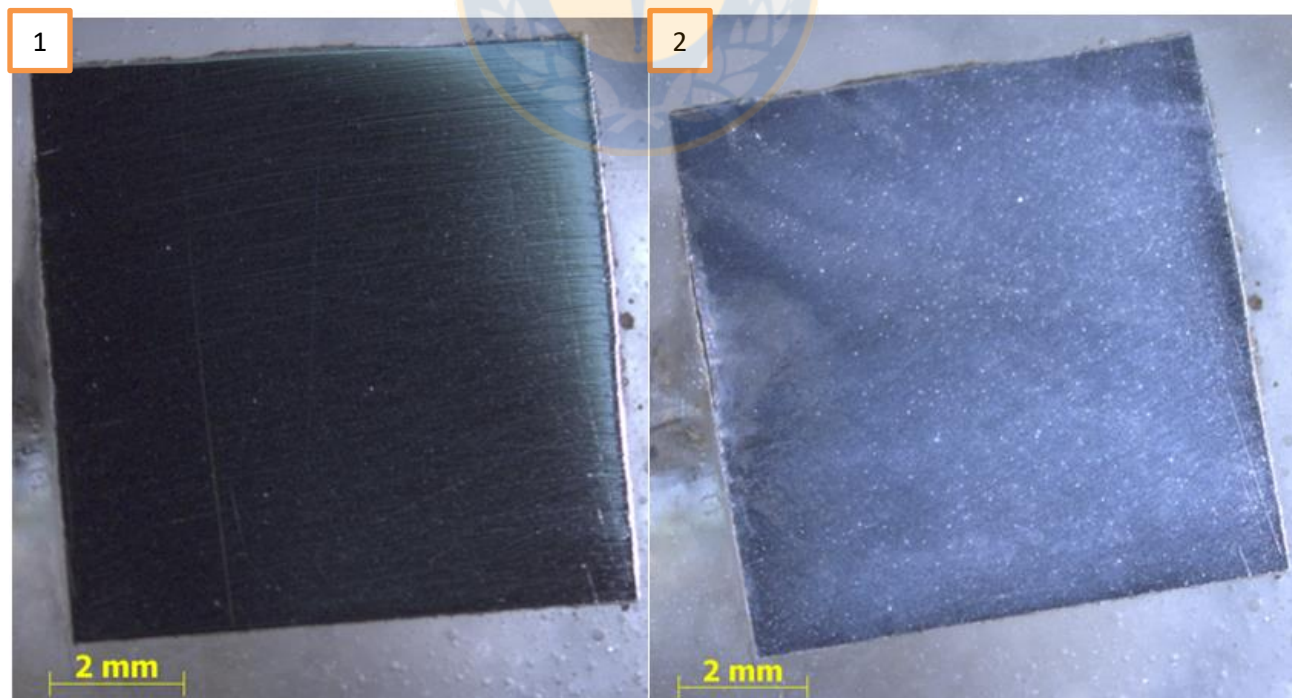


Figura 41. Superficie del electrodo de acero ASTM A36 antes (1) y después (2) de las pruebas de EIS con una concentración de extracto de 0,7 g/L.

A.2 Pruebas de inducción de pitting

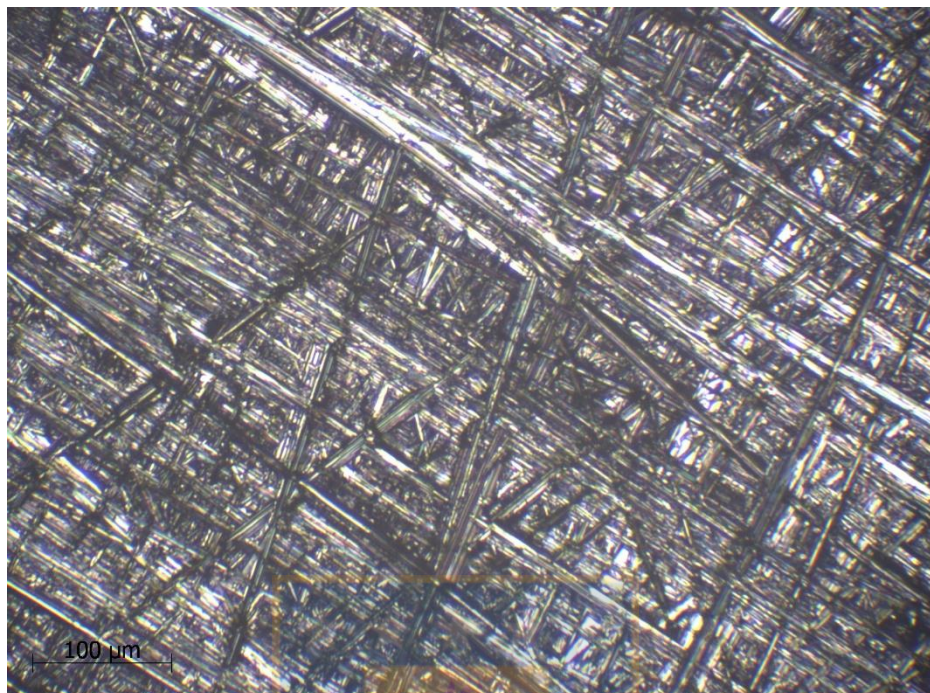


Figura 42. Micrografía del estado superficial de las probetas cilíndricas en condición A (pulidas).

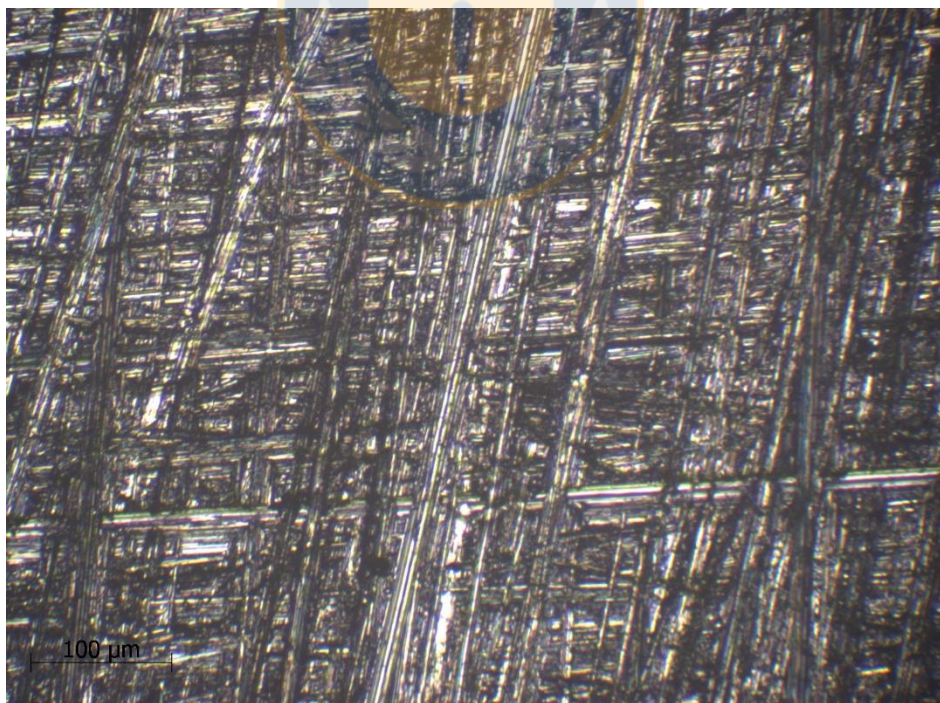


Figura 43. Micrografía del estado superficial de las probetas cilíndricas en condición B (sin pulir).

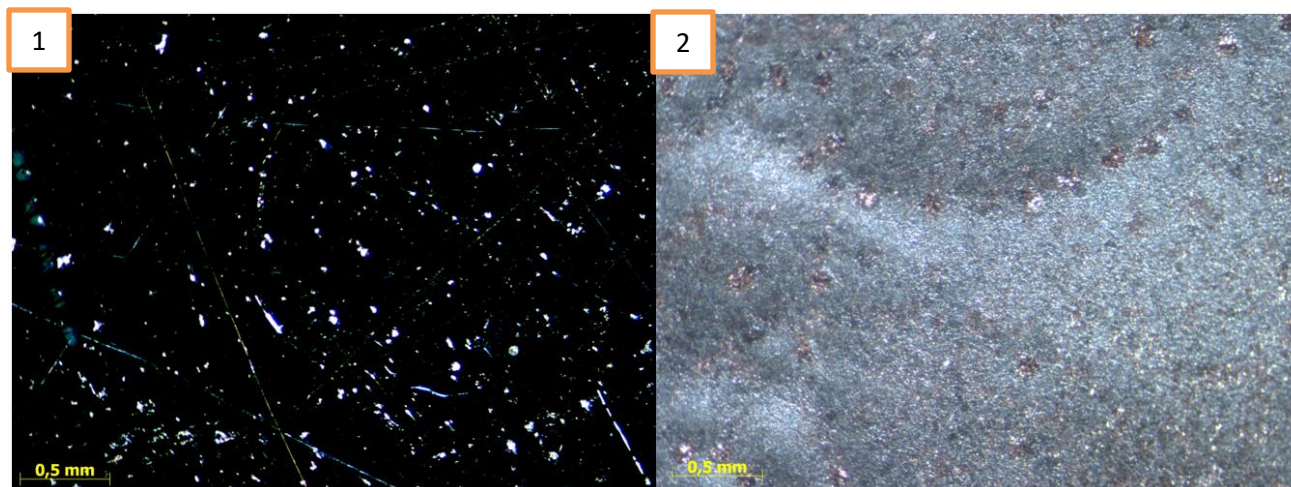


Figura 44. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,4 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

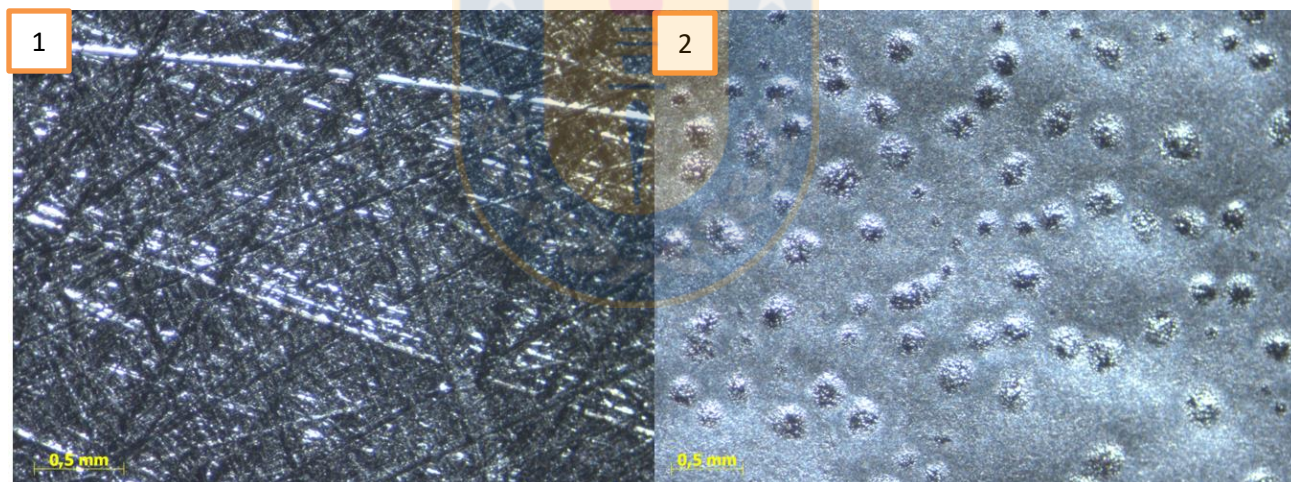


Figura 45. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,4 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

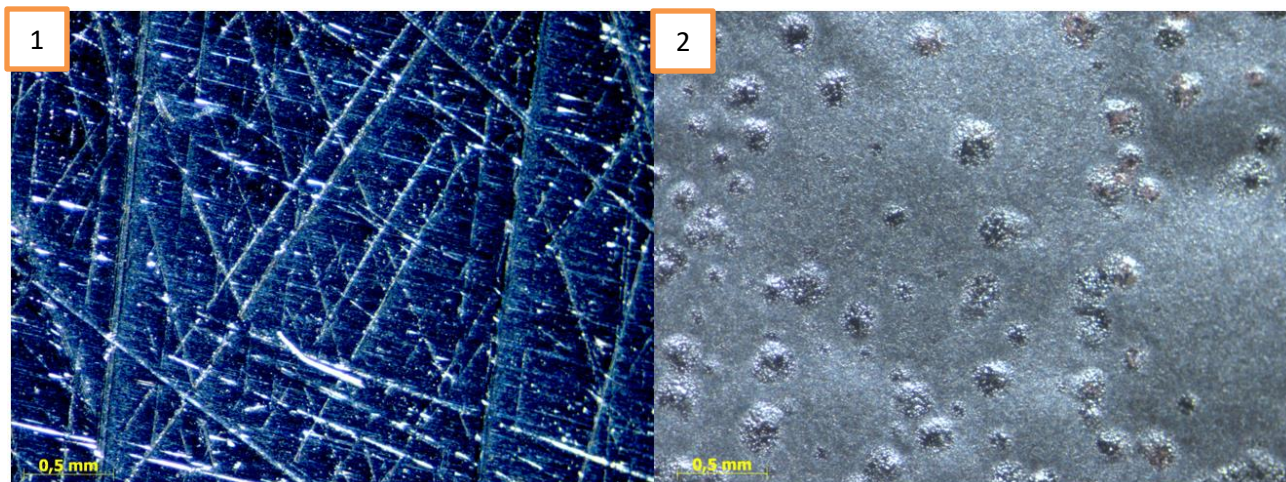


Figura 46. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie pulida (condición A) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,7 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

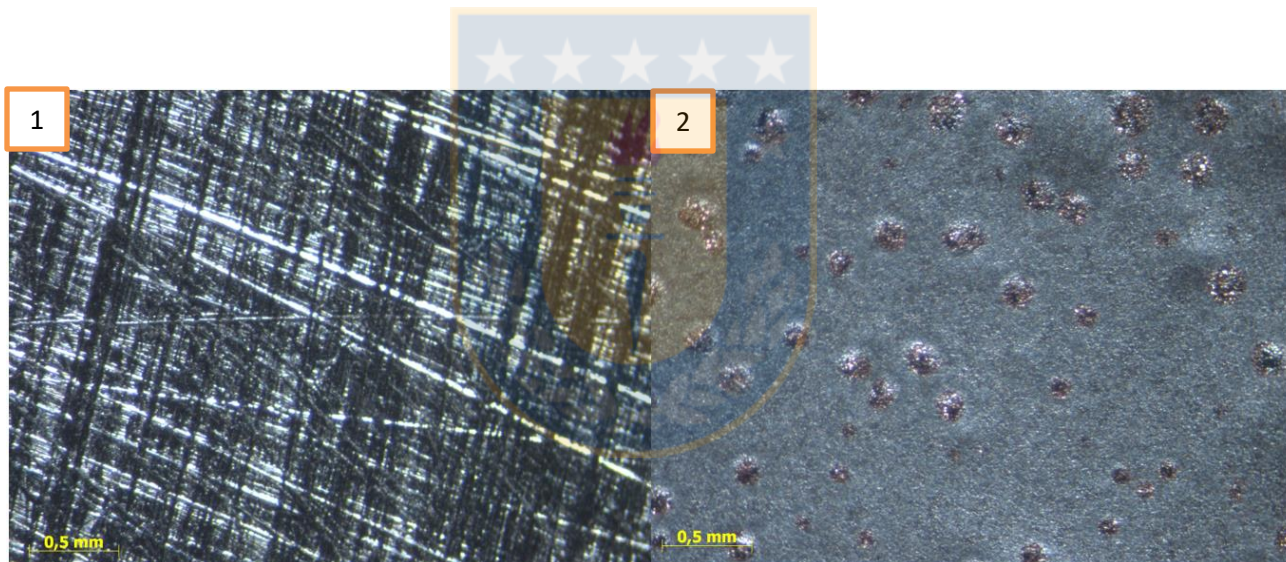


Figura 47. Micrografía realizada a una probeta de acero AISI 316L con su superficie sin pulir (condición B) antes (1) y después (2) de la prueba, inmersas en una solución 1M de HCl con una concentración de 0,7 g/L de extracto de cáscara de *Allium Cepa*.

A.3 Análisis químico del extracto

Tabla 11. Análisis químico de dos extractos de *Allium Cepa* proporcionados por la Pontífice Universidad Católica de Valparaíso.

Componente orgánico	Extracción 1 Concentración [mgAg/g]	Extracción 2 Concentración [mgAg/g]
Galico	N/A	N/A
Cinamico	N/A	N/A
Siringico	49,884	18,275
Ferulico	N/A	N/A
Clorogenico	174,612	2989,529
Sinapico	9,085	N/A
Cafeico	76,084	60,791
Cumarico	36,172	3,693
3-HBenzoico	N/A	N/A
Catequina	N/A	N/A
Pinocembrina	< 0	N/A
Rutina	14,121	N/A
Crisina	< 0	< 0
Quercetina	269,789	181,746
Abscisico	13,887	9,742
Luteolina	48,159	< 0
Vanilico	N/A	N/A
Kaempferol	100,858	N/A
Epicatequina	N/A	N/A
Apigenina	547,439	< 0
Resveratrol	N/A	N/A
Miricetina	N/A	N/A