



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

CENTRO UNIVERSITARIO UAEM VALLE DE MÉXICO

EXTRACTO LIQUIDO DE HOJA DE *CITRUS X-LATIFOLIA* PARA LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ESTRUCTURAL AISI 1045 EN UN MEDIO ÁCIDO

ARTÍCULO EN REVISTA INDEXADA

Para obtener el Título de

INGENIERO INDUSTRIAL

Presentado por

Juan Carlos Trinidad González

Asesor:

Dr. en C.M.M. Héctor Herrera Hernández
(Profesor-Investigador SNI-1)

Atizapán de Zaragoza, Edo. de Méx. Noviembre de 2023



RESUMEN

La corrosión es uno de tantos problemas que ocasionan el deterioro y la falla mecánica de los materiales metálicos, así como también, las herramientas y la maquinaria que se emplean en la industria de la producción, ya sea por las condiciones ambientales de almacenaje o durante la manufactura del producto. Esto ha sido un gran desafío para muchos investigadores buscando obtener una mejor forma de reducirla, evitarla o manteniendo un control mediante el uso de tratamientos químicos superficiales que no dañan al ecosistema y así, también reducir los costos invertidos por la protección de componentes y estructuras metálicas. En este sentido las investigaciones actuales se han dirigido específicamente a la síntesis de inhibidores líquidos ecológicos a base de extractos de plantas, donde se extraen moléculas naturales dispuestas en un líquido (etanol) y que es dosificado en concentraciones desde partes por millón (ppm) hasta en mililitros (ml) al medio corrosivo para desviar la transferencia de carga de la reacción de oxidación del metal. Estos surgen como una alternativa natural, económica y amigable con el medio ambiente en comparación con los ya conocidos inhibidores orgánicos derivados del imidazol, tiazol, piridina, triazol y este último mercaptobencimidazol, que son compuestos órgano-sulfuros $C_6H_4(NH)_2C=S$.

Por lo que, en esta investigación se explora una amplia variedad de extractos naturales basados en plantas de la región que son: Morera, Limón persa o *Citrus X-latifolia*, Aguacate, Morinda Citrifolia, Nopal, Neem, Stevia, Yerba-Buena, Naranja y Eucalipto; los mejores resultados de las pruebas experimentales que determinan la funcionalidad como un posible inhibidor de corrosión en medio ácido para aceros industriales se registra para el extracto líquido a base de las hojas de *Citrus X-Latifolia*. Estos resultados son publicados en una revista indizada que es de publicación periódica de investigación científica, revisada por un comité estricto a pares ciegos y parametrizada por SCOPUS de 2.1 en citas del 2023, que es una base de datos de referencias bibliográfica y citas de la empresa ELSEVIER. La revista a la que se refiere es conocida como *Journal of the Mexican Chemical Society*, donde se publicó artículo **“Leaf Liquid Extract of *Citrus X-Latifolia* for Corrosion Inhibition of Structural Steel AISI 1045 in Acidic Environment”** en el Vol.67, No.4 (2023) (ISSN 1870-249X, Q3) de la página 448 a 459, número de identificación DOI: <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.2029> y fecha de aceptación 5 de julio del 2023 de autoría Juan Carlos Trinidad González (estudiante), Héctor Herrera Hernández (phD-asesor), Araceli Mandujano Ruiz (phD-colaborador), José Guadalupe Miranda Hernández (phD-colaborador), bajo la asesoría del Dr. Héctor Herrera Hernández y la Dra. Araceli Mandujano Ruiz.

En esta investigación se divulgan los resultados de la capacidad de inhibición de la corrosión de un extracto líquido a base de hojas de *Citrus X-Latifolia* como un posible inhibidor ecológico, natural, y económico. Los ensayos de corrosión se realizaron sobre un acero al carbono comercial de especificación AISI 1045 (0.40-0.50%C, 0.22%Si, 0.75%Mn, 0.50%S, 0.40%P) expuesto a un medio ácido de H₂SO₄ a la concentración de 0.5M en un volumen de 10ml, al que se dosificó con diversas concentraciones del extracto acuoso con 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 y 400 ppm en condiciones estándar. Además, se realizó una caracterización progresiva por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) para identificar los grupos funcionales base presentes en el extracto. Mientras que, el comportamiento inhibitorio de la sustancia se evaluó mediante técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica (Tafel) y por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Finalmente, se utilizó la microscopía óptica (MO) para observar la morfología y las características del daño superficial por la corrosión. Los resultados indican que la adsorción de las moléculas del extracto sobre la superficie del acero obedece a un comportamiento de una isoterma del tipo Langmuir, alcanzando una eficiencia máxima de inhibición del 89% con tan solo una concentración de 400 ppm. También, se observa un cambio muy evidente en la morfología superficial de la muestra de acero, reduciéndose así el ataque por la corrosión por picaduras en la muestra de acero al carbono 1045 en medio ácido.

Finalmente, es oportuno precisar unas palabras a la Dra. Araceli Mandujano Ruiz por su contribución muy puntual, disciplina y con gran responsabilidad en la conclusión de esta investigación científica, ya que, su participación fue fundamental en los conocimientos adquiridos sobre las técnicas electroquímicas, los mecanismos de inhibición de la corrosión, fundamentos básicos de la corrosión y por esa gratas experiencias vividas en el Laboratorio de Investigación en Electroquímica y Corrosión de Materiales Industriales, que dirige el Dr. Héctor Herrera Hernández (DR.3H). En tanto que en los conocimientos de investigación la Dra. Mandujano proporcionó beneficios sustanciales tales como instalar programas de simulación, programas para graficar datos, calibración de equipos y otras herramientas que facilitan el análisis de los datos electroquímicos, y agradezco por su apoyo en la escritura y revisión de este trabajo de investigación, y del artículo publicado en la revista *Journal of the Mexican Chemical Society*, y por supuesto por su motivación para concluir con éxito esta otra etapa de mi vida profesional.

Así mismo, su apoyo incondicional en mi participación en diversos congresos nacionales e internacionales. Soy consciente, que este no será el último trabajo donde la Doctora Araceli Mandujano Ruiz sea mencionada por su trayectoria como investigadora, habrá muchos más artículos,

tesis, ponencias, investigaciones importantes de calidad que den base a futuras generaciones. Finalmente, la Dra. Mandujano realizó una estancia de investigación en el Laboratorio de Investigación en Electroquímica y Corrosión de Materiales Industriales ubicado en el CU UAEM Valle de México, dentro del programa CATEDRÁS COMECyT (CAT2021-0208) desarrollando el proyecto de investigación ***DESARROLLO DE UN MODELO COMPUTACIONAL BASADO EN REDES NEURONALES ARTIFICIALES (RNA) PARA PREDECIR EL DAÑO POR CORROSIÓN EN ACEROS INDUSTRIALES*** bajo la dirección del Dr, en Ciencias en Metalurgia y Materiales Héctor Herrera Hernández (DR.3H).

ABSTRACT

Corrosion is one of many problems that cause degradation and mechanical failure of many metal materials, even tools and machinery used in the industry, either due to environmental storage conditions or during the manufacture of the product. This phenomenon has been a great challenge for many researchers to obtain a better way to reduce it, avoid it or maintain control through the use of surface chemical treatments that do not harm the ecosystem or environment and thus, also reduce the costs invested by the protection of metal components and structures. In this sense, current research has been specifically toward the synthesis of ecological inhibitors based on plant extracts, where natural molecules are extracted and disposed of in a liquid that is dosed in lower concentrations that could be in parts per million (ppm) or milliliters (ml) to the corrosive solution to dissuade the electrons charge transfer of the oxidation reaction of the metal. These are promising as being a natural, economical, and environmentally friendly alternative compared to the known organic inhibitors derived from imidazole, thidiazole, pyridine, triazole and the latter mercaptobencimidazole, which are organo-sulfur compounds $C_6H_4(NH)_2C=S$.

Therefore, this research explores a wide variety of natural extracts based on plants in the region that are: Morera, Persian Lemon or Citrus *X-latifolia*, Avocado, Morinda Citrifolia, Nopal, Neem, Stevia, Yerba-Buena, Orange and Eucalyptus; the best results of the experimental tests that determine the functionality as a possible corrosion inhibitor in acid medium for industrial steels is obtained for the liquid extract based on the leaves of *Citrus X-Latifolia*. These results are published in an indexed journal that is a periodical publication of scientific research work, reviewed by a strict peer-reviewed committee and parameterized by SCOPUS of 2.1 in citations in 2023, which is serious database of bibliographic references and citations that belong to ELSEVIER. This journal is the Mexican Chemical Society, where the article ha been published on July 5th 2023, with the title “**Leaf Liquid Extract of Citrus X-Latifolia for Corrosion Inhibition of Structural Steel AISI 1045 in Acidic Environment**” Vol.67, No.4 (2023) (ISSN 1870-249X, Q3 quartile), page 448-459, [DOI: http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.2029](http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.2029) under the advice of Dr. Héctor Herrera Hernández (DR.3H) and Dr. Araceli Mandujano Ruiz, the authors of this research paper are in the following order *Juan Carlos Trinidad González (graduate student), Héctor Herrera Hernández (phD-advisor), Araceli Mandujano Ruiz (phD-coworker), José Guadalupe Miranda Hernández (phD- coworker)*.

In the present research work results of the corrosion inhibition capacity of a liquid extract based on *Citrus X-Latifolia* leaves as a possible green corrosion inhibitor that complies with a natural,

economical, and environmentally friendly option are report. The electrochemical tests were carried out on a commercial carbon steel AISI 1045 (0.40-0.50%C, 0.22%Si, 0.75%Mn, 0.50%S, 0.40%P) exposed to an acid media of 10 mL H₂SO₄ at the concentration of 0.5M, to which various concentrations of the extract were dosed as follows: 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 and 400 ppm under standard conditions. Characterization by FT-IR was carried out to detect functional groups of the extract. The inhibitory behavior was recorded by electrochemical techniques (Tafel polarization and EIS). Finally, optical microscopy was used to evaluate the corrosion morphology. The results reveal that the adsorption of the extract molecules on the steel specimen follows the behavior of a Langmuir isotherm, reaching a maximum efficiency of 89 % with a concentration of 400 ppm. Finally, an evident change in the surface morphology of the steel sample is observed, thus reducing the pitting corrosion attack on AISI 1045 steel.

Finally, it is appropriate to say a few words to Dr. Araceli Mandujano Ruiz for her very punctual contribution, discipline, and great responsibility in the conclusion of this scientific research since her participation was fundamental in the knowledge acquired on electrochemical techniques, corrosion inhibition mechanisms, fundamentals of corrosion and for the pleasant experiences lived in the Research Laboratory in Electrochemistry and Corrosion of Industrial Materials, directed by Dr. Héctor Herrera Hernández (DR.3H). Regarding research knowledge, Dr. Mandujano provided substantial benefits such as installing simulation programs, data graphing programs, equipment calibration, and other tools that facilitate the analysis of electrochemical data. I thank her for her support in writing and reviewing this research work, the article published in the Journal of the Mexican Chemical Society, and, of course, for her motivation to successfully conclude this other stage of my professional life.

As well as their unconditional support in my participation in various national and international congresses. Ultimately, Dra. Mandujano made a research stay in the Laboratory of Research in Electrochemistry and Corrosion of Industrial Materials located in the UAEM CU Valle de México, Mexico, within the CATEDRÁS COMECyT program (CAT2021-0208) developing the research project DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL MODEL BASED ON ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS (ANNS) TO PREDICT CORROSION DAMAGE IN INDUSTRIAL STEELS, under the advised of Dr. Hector Herrera Hernandez (DR.3H) in Metallurgy and Materials Sciences.

CONTENIDO

1.	Introducción.....	i
2.	Planteamiento del problema.....	iv
3.	Justificación	v
4.	Objetivo general.....	vi
4.1	Objetivos específicos	vi
5.	Hipótesis	vii
6.	Antecedentes	1
6.1	Historia de los aceros al carbono (Fe-C).....	1
6.2	Uso del acero en la industria.....	1
6.3	Características y propiedades del acero al carbono.	3
6.4	Constituyentes del acero al carbono AISI 1045.....	4
6.5	Nomenclatura de los aceros al carbono.....	9
6.6	Antecedentes del acero estructural AISI 1045	10
6.7	Definición de la corrosión electroquímica.	11
6.8	Tipos de corrosión.....	11
6.9	Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier FT-IR.....	15
6.10	Equilibrio electroquímico termodinámico	17
6.11	Técnicas electroquímicas aplicadas al control de la corrosión	17
6.12	Inhibidores de la corrosión y su aplicación en el medio industrial	25
7.	Metodología Experimental	29
8.	Análisis y discusión de resultados.	38
9.	Conclusiones.....	48
10.	Glosario.....	51
11.	Antecedentes bibliográficos.....	53
12.	Anexos.	57
12.1	Participación en eventos académicos	57
12.2	Artículo publicado en la revista Journal of the Mexican Chemical Society	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cuadro comparativo y estadístico de la producción mundial del acero del año 2000 al año 2020 (Association, 2021).....	2
Figura 2. Clasificación del acero al simple carbono (Flores, 1996).	4
Figura 3. Microestructura típica de un acero bajo carbono que muestra una distribución de ferrita y perlita (C. Hakan GÜR, 2011).	5
Figura 4. Microestructura típica de un acero al carbono que muestra la interacción de ferrita y cementita (Durán, 2016).	5
Figura 5. Microestructura típica de la Austenita (Fe- γ) (Avner, 1988).	6
Figura 6. Microestructura de Cementita (Fe ₃ C) interactuado con Ferrita (Fe- α) (Dualmetalurgia, 2019).....	7
Figura 7. Microestructura de Martensita (García, 2012).	7
Figura 8. Diagrama de equilibrio de fases Fe-C (Galbarro, 2016).	9
Figura 9. Demostración de corrosión uniforme (Company, 2022).....	12
Figura 10. Demostración superficial de la corrosión localizada (Parra, 2018).....	12
Figura 11. Demostración superficial de la corrosión por picadura (García, 2016).....	13
Figura 12. Comportamiento de la corrosión selectiva (Ochoa, 2021).	13
Figura 13. Demostración del daño del material por corrosión por fatiga (Medina, 2014) y (Martínez, 2007).	14
Figura 14. Ejemplo del efecto de la corrosión por tensión (Medina, 2014) y (Wordpress).	14
Figura 15. Demostración del efecto causado por corrosión por agrietamiento (Medina, 2014) y (García, 2016).....	15
Figura 16. Espectrómetro principal de FT-IR, (Steve, 2023).	16
Figura 17. Espectrómetro Electromagnético, (Steve, 2023).	16

Figura 18. Recta de Tafel que representa las reacciones catódicas y anódicas (Y. Meas, 2002).	18
Figura 19. Representación de una interfaz electroquímica del metal, llamada doble capa eléctrica junto con su modelo de un circuito eléctrico donde R_s es la resistencia a la solución, R_{ct} es la resistencia de la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa (H. Herrera Hernández, 2020).	19
Figura 20. Demostración de la trayectoria de una onda sinusoidal dentro de un sistema lineal que funciona como un ángulo de cambio de fase (H. Herrera Hernández, 2020).	21
Figura 21. Impedancia como número complejo representado como un eje vectorial donde; X representa la resistencia capacitiva, R la resistencia, Z' el componente real y Z'' la impedancia imaginaria (H. Herrera Hernández, 2020).	22
Figura 22. Interpretación de EIS con dos circuitos eléctricos (ECC) un circuito RC en serie y un circuito Randles en paralelo cada uno con su gráfica de Nyquist (H. Herrera Hernández, 2020).	24
Figura 23. Interpretación de la función de una celda electroquímica en función a la impedancia EIS (H. Herrera Hernández, 2020).	25
Figura 24. Gráfica de Impedancia EIS del acero 1018 inmerso en HCl 1M más la adición del inhibidor del extracto de Nopal a 25°C (Ríos, 2016)	26
Figura 25. Gráfica de Impedancia EIS Nyquist del acero 1018 inmerso en HCl 1M más la dosificación del inhibidor del extracto de Agave a 25°C (Ríos, 2016).	27
Figura 26. La presente investigación del proceso experimental que se llevará a cabo... 29	
Figura 27. Preparación de extracto líquido de la hoja de <i>Citrus X-Latifolia</i>	31
Figura 28. Preparación del extracto del inhibidor <i>Citrus X-Latifolia</i> para realizar la técnica de FT-IR.	32
Figura 29. Configuración y vista esquemática de la Celda Electroquímica utilizada en las pruebas de corrosión, diseño propio del DR.3H.	33
Figura 30. Equipos de medición Electroquímica.	34

Figura 31. Secuencia experimental para el ensayo de Extracto Líquido de Hoja de <i>Citrus X-Latifolia</i> en AISI 1045	35
Figura 32. Espectro de FT-IR del extracto de <i>Citrus-X Latifolia</i>	38
Figura 33. Curvas de Polarización Potenciodinámica (Tafel) al acero AISI 1045 con el ácido H ₂ SO ₄ a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de <i>Citrus-X Latifolia</i>	39
Figura 34 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) al acero AISI 1045 con el ácido H ₂ SO ₄ a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de <i>Citrus-X Latifolia</i>	41
Figura 35. Diagramas de Nyquist ajustados y representación del circuito eléctrico equivalente (CEE) correspondiente a (a) AISI1045 en H ₂ SO ₄ (0.5 M), (b) AISI 1045 en H ₂ SO ₄ (0.5 M) + extracto de hoja de <i>Citrus X-Latifolia</i> , ejemplo de 14 ml agregado.....	42
Figura 36. Comportamiento de la velocidad de corrosión obtenido mediante técnicas de Tafel y EIS del extracto inhibidor de <i>Citrus X-Latifolia</i> dosificado en H ₂ SO ₄ (0.5M) a 25 C.....	43
Figura 37. Porcentajes de eficiencia (IE%) obtenidos por las técnicas de Tafel y EIS para los volúmenes agregados de extracto de <i>Citrus X-Latifolia</i> en H ₂ SO ₄ (0.5 M) a 25 °C	44
Figura 38. Representación de la isoterma de Langmuir para la adsorción de <i>Citrus X-Latifolia</i> en la superficie del acero AISI 1045 expuesta en ácido H ₂ SO ₄ a 0,5 Molar a 25°C.....	46
Figura 39. Metalografía del acero AISI 1045 en (a) estado inicial antes del ataque, (b) atacado por H ₂ SO ₄ , y (c) después de la exposición al extracto de <i>Citrus X-Latifolia</i>	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades químicas del acero 1045 (Flores, 1996).	10
Tabla 2. Materiales para la preparación de los inhibidores verdes.	30
Tabla 3. Componentes para pruebas electroquímicas.	30
Tabla 4. Componentes para evaluación de resultados.	30
Tabla 5. Resultados de Polarización Potenciodinámica (Tafel) de las diferentes dosis del ácido H ₂ SO ₄ a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de <i>Citrus-X Latifolia</i>	40
Tabla 6. Parámetros de corrosión obtenidos por la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	43
Tabla 7. Resultados de parámetros isotérmicos del extracto de hoja de <i>Citrus X- Latifolia</i> sobre superficie AISI 1045 en H ₂ SO ₄ a 25°C.	46



INTRODUCCIÓN

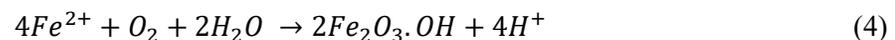
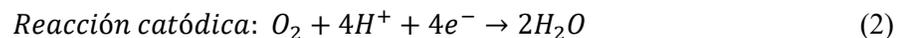
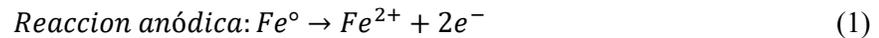
INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Actualmente, los aceros son considerados activos indispensables y de gran utilidad en diversas áreas de la industria de la transformación, por ejemplo; en la tecnología, herramientas, materiales de construcción, maquinarias, armamento, vehículos terrestres, de navegación y aeroespacial, así como para usos químicos, hidráulicos, entre otros. Los aceros se emplean desde los 3,000 años A.C siendo Egipto donde se fundían minerales de hierro y con el paso del tiempo el hombre ha desarrollado el arte de la manufactura de este material, formando así aleaciones como Fe-C, con adiciones de Cr, Ni, Al y Cu para más durabilidad a la corrosión, o aleaciones con Mo, W, V y Mn para ofrecer mayor resistencia mecánica. Sin embargo, los aceros sufren degradación en el ambiente de servicio a través del tiempo, este fenómeno es llamado **corrosión electroquímica** y es de gran importancia para las industrias porque tiene un gran impacto económico por daños estructurales, desgaste de maquinaria, equipos, herramientas y transportes, tiempo en la contaminación en áreas alimenticias, fallos internos en aparatos electrónicos, que conllevan a paros en la producción, gastos en mantenimiento y en el remplazo de partes de maquinaria por su fallo.

Por lo que, la corrosión puede definirse como el deterioro de un metal o aleación por la interacción con su entorno que afecta negativamente a las propiedades del metal que deben conservarse (L. L. Shreir, 1976).

Durante el mecanismo de la corrosión se desarrolla una reacción química con el ambiente que le rodea al acero, para formar óxidos de hierro a partir de las reacciones que a continuación se indican:



En este sentido, existen soluciones ácidas como HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2CrO_3 que son utilizadas frecuentemente en la industria para limpieza o eliminación de óxido, también se utilizan para ataques químicos y experimentación en tratamiento de superficies metálicas, que degradan con mayor rapidez la estructura de los aceros. Sin embargo, existen aceros inoxidables que resisten más

al ataque por corrosión, esto se debe a que contienen un porcentaje de cromo (entre 12% a 25% en peso), en combinación con níquel y molibdeno para así, evitar la formación de hidróxido ferroso ($Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$), estos elementos de aleación reaccionan con el oxígeno del ambiente formando una capa de óxido de cromo (Cr_2O_3) que pasiva en la superficie, es decir, esta capa tiene la habilidad de regenerarse por sí sola, obteniendo una mayor resistencia a la corrosión [Herrera Hernández H, (2020)].

Sin embargo, hoy en día las industrias disponen de materiales y tratamientos que permiten el control de la corrosión en los aceros industriales como por ejemplo: tratamientos termoquímicos, galvanizados, sistema a base de pinturas (poliméricas, electrostáticas) así como inhibidores de la corrosión, los cuales pueden ser inorgánicos o sintéticos y cuya composición contiene cadenas poliméricas con radicales como: Cromatos, Fosfatos, Silicatos, Nitritos, Molibdatos, Ferratos, Imidazol, Benzimidazol, Piridina, Tiazol, Pirrolidina, Triazol, entre otros, que se utilizan comúnmente en soluciones acuosas. También te puedes encontrar inhibidores a base de moléculas orgánicas las cuales simplemente se vierten en un disolvente como agua o etanol para después ser agregados en ciertas concentraciones a un medio corrosivo.

Un inhibidor de corrosión se encarga de desviar las corrientes eléctricas que atacan directamente al material, ya sea por una protección anódica o una catódica, el material sufre un proceso de adsorción química con la molécula del inhibidor y es a través de la interacción de las cargas eléctricas entre el inhibidor y la superficie del metal que se promueve la formación de una capa protectora aislando la superficie del acero del contacto con el ambiente. Los usos de estos inhibidores sintéticos son costosos para la industria, además de su riesgo potencial para la salud humana debido su grado de toxicidad se han implementado regulaciones estrictas en su aplicación. Debido a la necesidad de cumplir con los requerimientos normativos y de generar nuevas formulaciones en inhibidores, se ha propuesto el uso de hojas de árboles frutales y plantas que son utilizadas en herbolaria mexicana para elaborar extractos líquidos que serán utilizados como *inhibidores verdes* para el control de la corrosión.

Tomando en consideración el trabajo de tesis de (Barreto, 2016) en el que utilizaron moléculas orgánicas provenientes de la hoja de Morinda Citrifolia y Aloe-Vera como un potente inhibidor de la corrosión en un acero 1045, expuesto a HCl se ha demostrado que a partir de bajas dosificaciones (de 2 ml-16 ml), se obtienen resultados satisfactorios en la disminución de la velocidad de corrosión demostrado a través del aumento de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) que va de entre $50 \Omega cm^2$ a $200 \Omega cm^2$.

El desempeño de estos inhibidores será evaluado de forma electroquímica sobre un acero AISI 1045 el cual se utiliza en la fabricación de piezas estructurales, maquinaria de baja resistencia como: bielas, barras de conexión cañones de fusiles, manivelas, engranajes, tornillería de grado 5 y también se usa en la industria automotriz (forjas y estampados). El acero 1045 será expuesto en un ambiente ácido de H_2SO_4 (0.5 M) al cual se estará dosificando las concentraciones de los extractos de inhibidores propuestos, con lo cual, se espera la formación de una capa protectora que mitigue su deterioro, determinando a través del estudio electroquímico mediante las técnicas de Polarización Potenciodinámica (Tafel), y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), la concentración óptima y la velocidad de corrosión y cuyo estado final de las muestras expuestas se comprobará mediante caracterización con microscopia óptica (MO) para valorar la efectividad de estos inhibidores al analizar los cambios afectados por dichas pruebas y detectar las variables de los resultados con y sin el inhibidor.

2. Planteamiento del problema

Investigaciones recientes demuestran que las plantas que comúnmente se utilizan como medicina tradicional o casera, pueden servir como posibles inhibidores naturales reduciendo de esta manera el uso de sustancias contaminantes, estos nuevos inhibidores permiten a la industria la reducción de gastos provenientes del mantenimiento de los aceros, además de ser biodegradables, es decir, que no son tóxicos para el medio ambiente ni para el usuario, durante su uso adecuado de estos inhibidores que demuestran un buen desempeño logrando hacer que un acero con especificación grado herramienta tenga la resistencia suficiente para soportar una sustancia corrosiva por un tiempo determinado.

Finalmente, el propósito de esta investigación es demostrar que las hojas del árbol *Citrus X-Latifolia* al momento no se ha utilizado como inhibidor de la corrosión y demostrar electroquímicamente si es efectivos inhibiendo el ataque corrosivo a un acero 1045 que está inmerso en una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 a 0.5 M.

3. Justificación

La ingeniería industrial se integra al plan de estudios en el desarrollo de nuevos materiales que sean amigables con el medio ambiente, así como ser materiales eficientes, un ejemplo es la necesidad de aumentar la vida útil de los aceros, permitiendo al ingeniero industrial un nuevo conocimiento sobre la estructura del acero AISI 1045, que es la aleación más común de Fe-C y es uno de los aceros más utilizado en la industria como acero grado herramienta y/o estructural, sin embargo, debido a su alta susceptibilidad al ataque por corrosión, es posible plantear nuevas propuestas para su protección, en este sentido, el estudio del extracto de hoja *Citrus X-Latifolia* (limón persa) es propuesto a ser un candidato para ser inhibidor verde de la corrosión cubriendo las necesidades de protección del acero y cuidado del medio ambiente.

4. Objetivo general

Evaluar el efecto de inhibición de la corrosión como una propiedad natural de las hojas del árbol *Citrus X-Latifolia* para un acero AISI 1045 expuesto en un medio ácido de H_2SO_4 empleando las técnicas de Espectroscópica de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y Polarización Potencial dinámica (TAFEL).

4.1 Objetivos específicos

- Clasificar y describir las hojas de árboles y plantas que son utilizadas regularmente como medicina natural.
- Elaborar un extracto líquido que funcione como inhibidor de las hojas a estudiar.
- Determinar la composición química del inhibidor por medio de la radiación infrarroja, o radiación IR.
- Preparar la superficie del acero 1045 para su análisis por metalografía y aplicación de XRF (Fluorescencia de Rayos-X) para conocer la composición elemental existente en cada acero.
- Manufacturar celdas de trabajo con tres electrodos de referencia para pruebas de corrosión.
- Aplicar las técnicas de OCP (Potencial de Circuito Abierto), TAFEL (Polarización Potencial-dinámica) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) el comportamiento de inhibición de los extractos líquidos provenientes de plantas.
- Identificar y clasificar los inhibidores con las mejores propiedades de inhibición y llevar a monitoreo por 30 días.
- Determinar la velocidad de corrosión utilizando de la técnica de TAFEL.
- Caracterizar el comportamiento del inhibidor mediante la técnica de impedancia electroquímica (EIS).
- Evaluar antes y después de la corrosión la microestructura del acero AISI 1045 mediante Microscopía óptica.

5. Hipótesis

Las hojas de diversas plantas usadas en la medicina, que contienen compuestos aromáticos, serán factibles para su uso en la elaboración de inhibidores de la corrosión a escala industrial manteniendo sus propiedades sin contaminar el ambiente, por lo que pueden ser buenos candidatos para ser inhibidores de la corrosión en medio ácido.

The background features a circular perforated metal mesh pattern. The mesh is composed of numerous small, circular holes arranged in a regular grid. The color of the mesh transitions from a dark grey on the left to a lighter, brushed metal finish on the right. In the center of the image, the word "ANTECEDENTES" is written in a bold, green, serif font with a white outline. Below the text, there is a faint, semi-transparent reflection of the word.

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

6. Antecedentes

6.1 Historia de los aceros al carbono (Fe-C)

Los antecedentes indican que la última edad de bronce culmina cuando surge una expansión de nuevas minas por todo el occidente, extrayendo un nuevo metal conocido como el hierro (Fe) y con él se introdujo un nuevo mercado de armas, utensilios, artilugios y procesos que fueron sustituyendo rápidamente al bronce, a pesar de que el hierro ya había sido descubierto alrededor del año 3000 a.c. no sería hasta el año 1100 a.c. que reemplazaría el 90% de uso del bronce, es decir, que el hierro comenzó a reemplazar el bronce en la agricultura y trabajos forjados, ya que era un material más barato que el bronce iniciando así la edad de hierro, aumentando la productividad de los pueblos que lo utilizaban (Martinez, 2012).

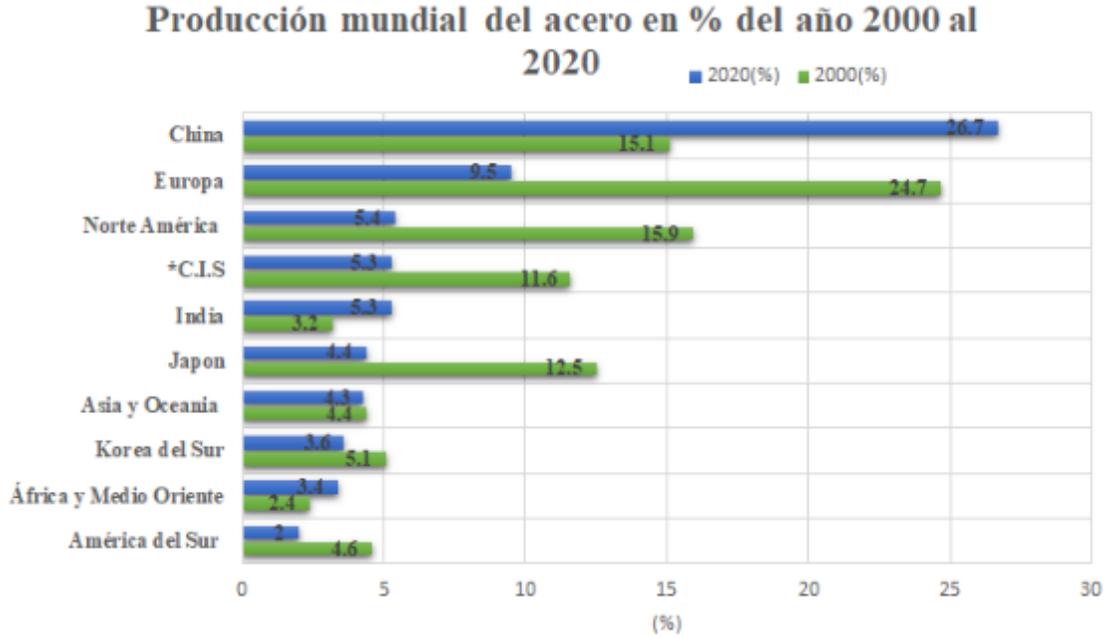
El acero (se define como una aleación de hierro carbono) fue descubierto en Asia menor por el año 1300 a.c. así como el endurecimiento por temple al agua, sin embargo, no fue hasta el año 500 a.c. que se extendieron en los pueblos Célticos, quienes también inventaron la forma de convertir el hierro en acero por medio de la cementación y carburación del hierro forjado, el cual, se realiza un tratamiento térmico al que se le agrega un producto carburante, para obtener una mayor dureza por dispersión de Fe-C (Martinez, 2012).

Por lo que ahora el acero es uno de los metales más utilizados en todo el mundo en la ingeniería y/o la construcción, su aplicación abunda dependiendo de sus características básicas o incluso modificando sus propiedades para un trabajo en específico, es decir, sufre un cambio por medio de un proceso de metalurgia química; metalurgia física y también pasa por un procesamiento utilizando equipos especiales para satisfacer las demandas del mercado, un ejemplo documentado es que anualmente hay una producción de 1300 toneladas que a lo largo de los años ha ido aumentando (Valencia, 2012).

6.2 Uso del acero en la industria

Desde la antigüedad el acero le ha dado a la sociedad un desarrollo cultural, así como social y económico, de esta manera ha ayudado a millones de personas a salir de la pobreza, brindando también trabajos sustentables debido a la expansión de las empresas que se encargan de producir este material. En la producción del acero en bruto, se tienen registros del año de 1950 donde la producción anual fue de 189 Mton (megatoneladas), en el año 2000 incremento a 850 Mton (megatoneladas), de

aquí en adelante la producción se duplicó para el año 2020 con 1878 Mton (megatoneladas), en la Figura 1 se muestra a detalle la evolución de la producción del acero tomando en base al año 2000 hasta el 2020 demostrando que a lo largo de los años la producción del acero ha ido variando alrededor del mundo; teniendo un ascenso es el país de China, mientras que en los países de Europa, Norte América, Asia, América del sur y la Comunidad de Estados Independientes tienen una disminución de más del 50% y el resto de los países se ha mantenido constantes o por lo menos no han tenido una baja tan drástica como los que se acaban de mencionar. Los principales productores de acero en el año 2020 fueron, China con 1064 Mton (megatoneladas), India con 100 Mton (megatoneladas), Japón 83 Mton (megatoneladas), USA 72 Mton (megatoneladas), y Rusia 71 Mton (megatoneladas), y se proyecta que para el año 2050 habrá un aumento del 20% de la producción del acero tomando en base los datos actuales.



Comunidad de Estados independientes: Armenia, Azerbaiyán, Bielorrusia, Kazajstán, Kirguistán, Moldavia, Rusia, Tayikistán, Uzbekistán

Figura 1. Cuadro comparativo y estadístico de la producción mundial del acero del año 2000 al año 2020 (Association, 2021).

Mientras que, alrededor del mundo la producción del acero ha ayudado a muchas personas de forma económica brindando trabajos ya sea de minería, abriendo fábricas de fundición hasta personas que se encargan de llevar el producto final hasta el cliente. Globalmente, se encuentran trabajando alrededor de 6 millones de personas en la industria del acero, donde, hay 2 millones de personas

involucradas directamente en la fabricación del acero, por ejemplo, en la extracción de minerales y/o empleados en fundidoras. En esta industria también se cuenta con 1.6 millones de trabajadores en el área de servicios auxiliares, es decir, personas encargadas de la mano de obra que es de vital importancia y por último se encuentran los trabajadores externos quienes son alrededor de 2.5 millones que se encargan de la producción final del acero, comercialización, centros de distribución entre otros (*Association, 2021*).

6.3 Características y propiedades del acero al carbono

Los componentes principales de cualquier acero son las simples aleaciones de hierro-carbono (Fe-C) mientras que los aceros aleados son aquellos que contienen pequeñas cantidades específicas de otros elementos como el níquel, molibdeno, cromo, vanadio, tungsteno, titanio, entre otros. Todo acero tiene un porcentaje importante de carbono, la cantidad de carbono determina su composición química, su aplicación al igual para su tratamiento térmico, mientras que la clasificación de un acero dependerá de la cantidad del carbono.

En la Figura 2 se representa la cantidad de carbono en la aleación de Fe-C, donde se muestra por medio de una gráfica la cantidad de carbono utilizado para cada tipo de acero, por ejemplo, el acero al bajo carbono se utiliza regularmente para pernos, placas, tuercas, láminas útiles para un mecanismo que requiere baja resistencia; el acero al medio carbono equilibra la resistencia mecánica y su resistencia al desgaste, manteniendo buena ductilidad y se utiliza para componentes de maquinaria; los aceros de alto carbono son utilizados para herramientas de corte, cuchillería y resortes ya que, consisten de una buena dureza, resistencia mecánica y al desgaste y los aceros grado herramienta son aquellos que sobrepasan de 0.77% de carbono y son utilizados por su alta resistencia al impacto y al desgaste. La adición de carbono tiene una cantidad limitada que esta entre 0.0025% a 2% cuando se sobrepasa esta cantidad la aleación es considerada como hierro colado dicha aleación se encuentra entre 2.3% a 6%.

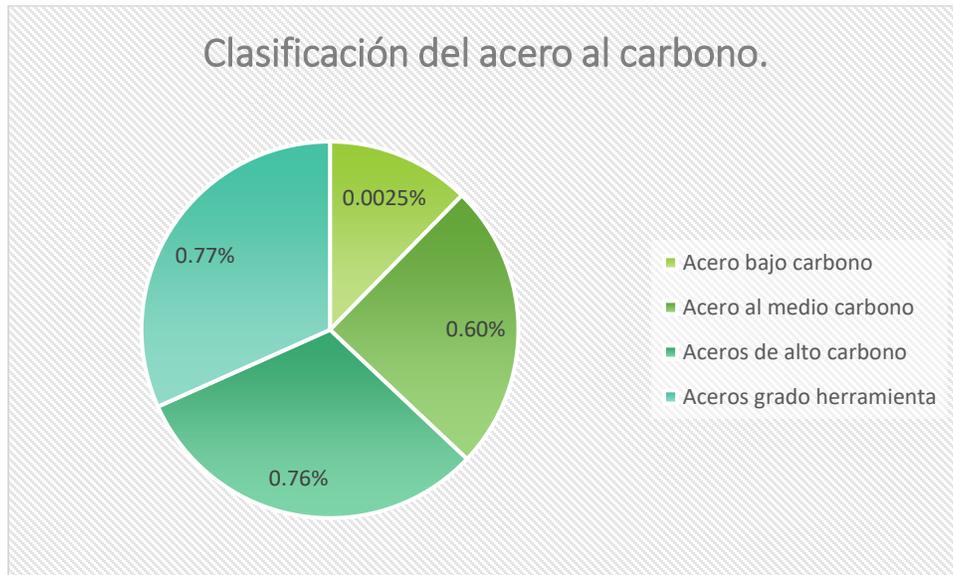


Figura 2. Clasificación del acero al simple carbono (Flores, 1996).

6.4 Constituyentes del acero al carbono AISI 1045

La microestructura de un acero se puede observar utilizando equipos como el microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido, las propiedades mecánicas y físicas de un material dependen mucho de la microestructura, ya que, se puede caracterizar el número de fases, su proporción y distribución, en las aleaciones mecánicas, está claro que una aleación depende de la cantidad de sus componentes químicos (Flores, 1996).

FERRITA, Fe- α .

De acuerdo con el diagrama Fe-C, la ferrita está delimitada por la cantidad de carbono, por lo tanto, se refiere a una fase tenaz y firme que les proporciona propiedades a las aleaciones de hierro-carbono. Está constituida principalmente por cristales de hierro α y perlita donde su estructura es cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y sus propiedades mecánicas son: alargamiento relativo (δ) = 40%, dureza Brinnell H_B = 80kg/mm², su resistencia a la ruptura (σ_b) es de 30 kg/mm², su tenacidad relativa (φ) = 70% (Filipek, 1999).

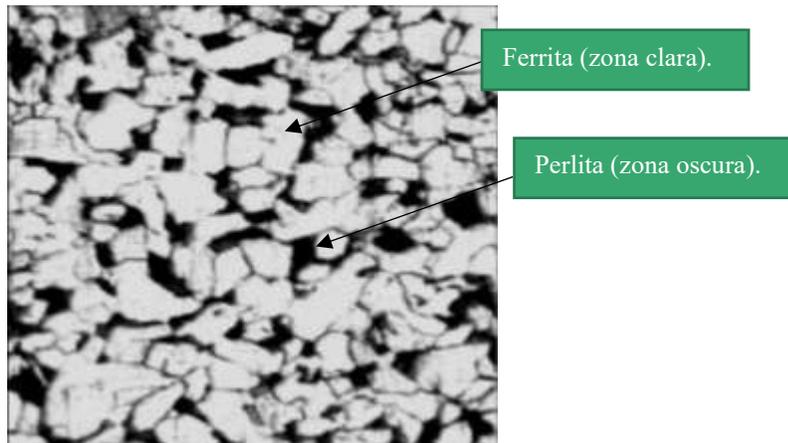


Figura 3. Microestructura típica de un acero bajo carbono que muestra una distribución de ferrita y perlita (C. Hakan GÜR, 2011).

PERLITA

La perlita es una mezcla de fases que se puede también observar en el diagrama de fases de hierro-carbono, su estado en equilibrio tiene un contenido de carbono del 0.8% es decir, que contiene 12% de cementita y 88% de ferrita. La perlita es considerada como producto de la solidificación dando lugar a la formación de laminillas alternadas de hierro ferrita ($Fe-\alpha$) y carbono cementita (Fe_3C) y se clasifican según el espesor de cada lamina, como, por ejemplo: perlita gruesa (sorbita) y perlita fina (troostita). En la Figura 4 se puede observar las características estructurales de la perlita en una superficie de acero (Filipek, 1999).

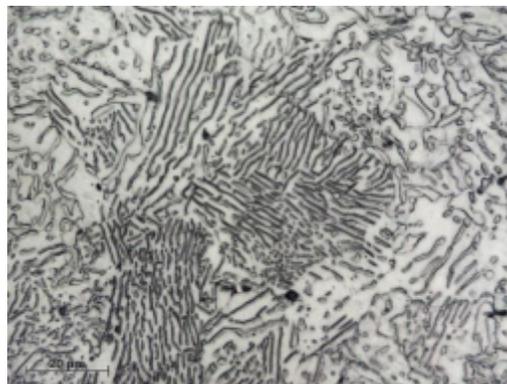


Figura 4. Microestructura típica de un acero al carbono que muestra la interacción de ferrita y cementita (Durán, 2016).

AUSTENITA.

En la Figura 5 se observa la microestructura de la austenita por el efecto de la salificación del Fe y C. El hierro γ tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), lo que denomina a la austenita, en el diagrama de hierro-carbono la región más amplia se encuentra la austenita a 1130 °C por lo que puede disolver el carbono hasta 2.0% máximo. El hierro γ tiene una eficiencia menor a la del hierro α porque conduce la electricidad y el calor por debajo de este por mencionar que tampoco es magnético (Filipek, 1999).



Figura 5. Microestructura típica de la Austenita (Fe- γ) (Avner, 1988).

CEMENTITA.

La cementita es una fase bastante dura porque es un carburo de hierro que tiene un porcentaje de carbono de 6.67%, por lo tanto corresponde a la fórmula química Fe_3C por ende no existe una región de la cementita en el diagrama Fe-C. La cementita tiene tres fases la primera es llamada cementita primaria y es cuando esta se solidifica directamente del líquido Fe_3C , la cementita secundaria surge cuando la precipitación se produce a partir de la fase austenita y por último la cementita terciaria surge por la variación de la solubilidad del carbono, por lo tanto, se precipitan los cristales de la solución sólida α . En la Figura 6 se ilustra la estructura de la cementita de acuerdo a (Filipek, 1999).

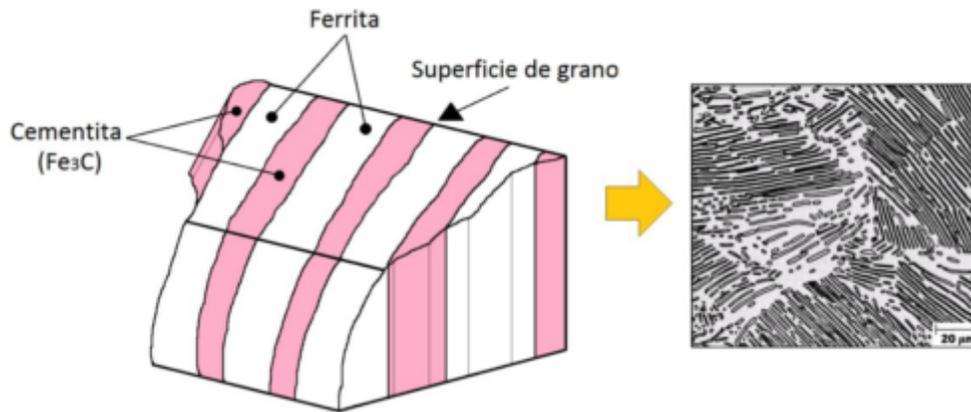


Figura 6. Microestructura de Cementita (Fe_3C) interactuado con Ferrita ($Fe-\alpha$) (Dualmetalurgia, 2019).

MARTENSITA.

La martensita surge cuando no se forma la perlita por su gran velocidad de enfriamiento siendo un producto que no completa la transformación a austenita es decir que para la transformación de austenita la perlita pasa por un proceso de precipitación del carbono que se disuelve en la red γ antes que se convierta en α , sin embargo en el caso de la martensita no existe el tiempo para que el carbono salga de la red cristalina quedando atrapados en la red α produciendo un proceso de cristalización, tensiones elevadas y saturaciones, un ejemplo es cuando el acero es endurecido por el temple. Para llegar al punto de la martensita se debe alcanzar una temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ al no llegar a esta temperatura el carbono ya no puede abandonar la red mientras pasa su transformación (Filipek, 1999). En la Figura 7 se muestra la estructura de la Martensita.

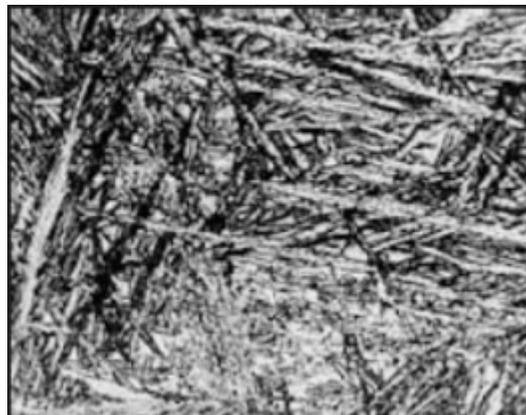


Figura 7. Microestructura de Martensita (García, 2012).

Por otro lado, en la Figura 8 se muestra el diagrama de fase de equilibrio Fe-C donde se describen las fases formadas en el acero, que existen diferentes reacciones que dependerán de la temperatura y de la cantidad de carbono que estos tengan, dichas fases se mencionan a continuación:

1. Cristalización simple de una fase: La solidificación del acero se genera al disminuir la temperatura y se forma la cristalización de fase (Fe- α) a (Fe- δ) para cuando son aleaciones de bajo carbono, las cuales se muestran en el diagrama hierro carbono en los puntos A y B, (líquido= α (δ) (ferrita) + líquido).
 - a) Cristalización de la austenita entre los puntos B y C, (líquido = γ (austenita) + líquido).
 - b) Cristalización de cementita (primaria) entre los puntos C y D. (líquido= Fe_3C (cementita) + líquido).

2. Reacción peritética: Esta reacción ocurre en la línea HJB a la temperatura de 1459°C, en el que surgen tres fases en donde el punto J que es llamado punto peritético se forma la fase de α (δ) con 0.09% de C al igual que la fase restante con 0.53% de C y con 0.17% de C se transforma la austenita.
Líquido= α (δ) (ferrita) + γ (austenita).

3. Reacción eutéctica: Esta reacción ocurre en la recta eutéctica ECF en el punto C, se genera una reacción isotérmica a una temperatura de 1148 °C y 4.3% de carbono y se genera una mezcla eutéctica de cementita y austenita llamada “ledeburita”.
Líquido= γ (austenita) + Fe_3C (cementita).

Es necesario mencionar que las aleaciones con una cantidad menos de 0.8% de C se denominan hipoeutécticas y con mayor contenido de carbono se denominan hipereutécticas.

4. Reacción eutectoide: Ocurre en la línea PSK en el punto S a la temperatura de 727 °C, hay una reacción, donde la austenita con 0.77% de C se descompone formando ferrita con 0.0218% más cementita con 6.67% de C, dicha mezcla se le llama perlita (Filipek, 1999).

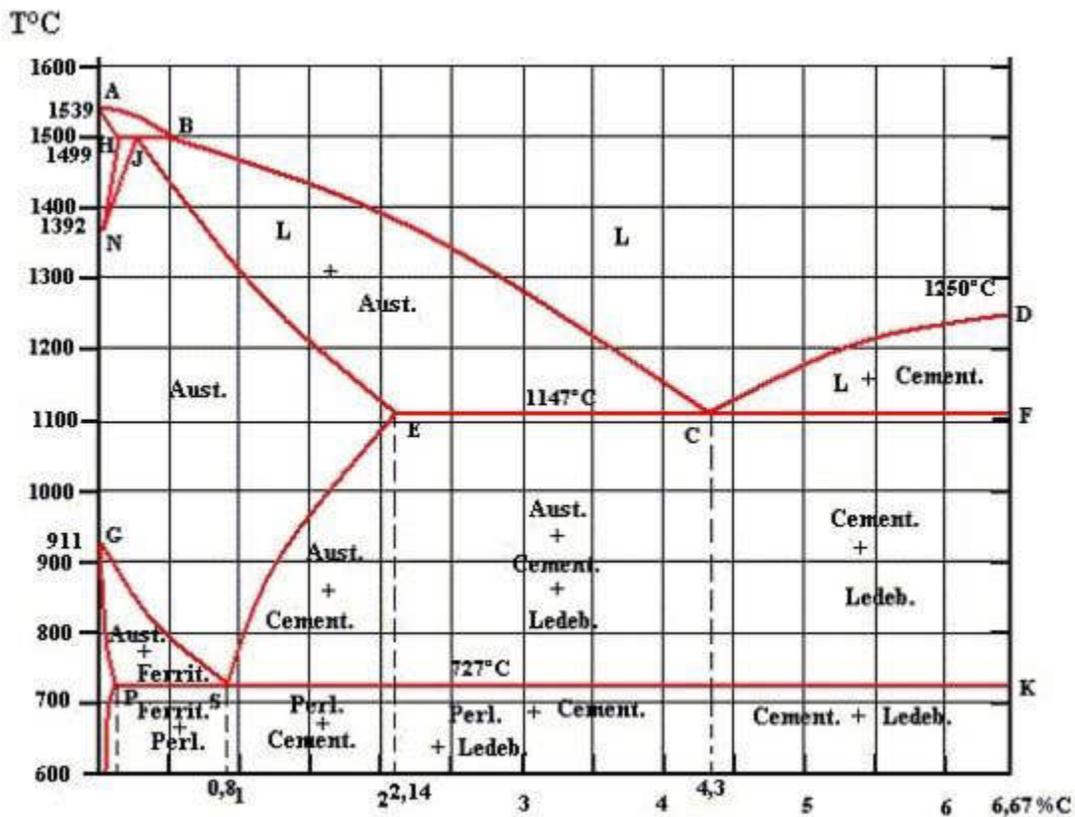


Figura 8. Diagrama de equilibrio de fases Fe-C (Galbarro, 2016).

6.5 Nomenclatura de los aceros

Generalmente, todo acero tendrá una aplicación determinada de acuerdo con su microestructura, por sus propiedades mecánicas, por sus tratamientos térmicos y su composición química. Para esto se creó un sistema para clasificar a los aceros, donde todos puedan tener un conocimiento más estandarizado en la selección de los aceros.

La Sociedad Norteamericana de Ingenieros Automotrices o *Society of Automotive Engineers* (SAE), realizó una reunión de productores de acero en 1912 y crearon una nomenclatura de la composición química de los aceros y años después la nomenclatura fue expandida por el Instituto Norteamericano del Hierro y Acero o *American Iron and Steel Institute* (AISI) (Ospina, 2017).

Su nomenclatura de AISI-SAE consiste en clasificar los aceros con cuatro dígitos, por ejemplo, el primer dígito se utiliza para especificar la aleación principal, el segundo indica el contenido de elementos de aleación y los dos últimos dan la cantidad de porcentaje de carbono. El significado de los primeros dígitos son los siguientes:

En este sentido;

1. **Acero simple al carbono-sin aleantes, 10XX, 11XX, 12XX y 13XX al Magnesio.**
2. **Aceros que contienen Níquel, 23XX y 25XX.**
3. **Aceros al Níquel-Cromo (se considera níquel como aleación principal), 31XX y 33XX.**
4. **Aceros al Molibdeno, Cr, Mo, Ni-Mo, Ni-Cr-Mo, 40XX-48XX.**
5. **Aceros al Cromo, 50XX y 51XX.**
6. **Aceros al Cromo-Vanadio (se considera Cromo como aleación principal), 61XX.**
7. **Aceros al Níquel-Cromo-Molibdeno (se considera níquel como aleación principal), 86XX-88XX.**

Como dato importante no existen aceros enumerados 7XXX porque los aceros resistentes al calor ya no se fabrican esto indica que se fabrican en proporción mínima. Cuando el primer número de la designación es 1 (10XX) se conoce como un acero simple al carbono sin aleaciones, también se considera acero al carbono cuando el segundo dígito de la designación es 0 (10XX), por ejemplo, el acero 1018 significa que es un acero al carbono simple con solo 0.18% de C mientras que los aceros 11XX y 12XX aceros con alto azufre y fósforo y los 13XX aceros al manganeso, (Ospina, 2017).

6.6 Antecedentes del acero estructural AISI 1045

Por medio de la Corporación Sudamericana de Aceros Especiales (S.A.C-CORPSAE) se definen las características que posee el acero 1045 que son las siguientes:

El acero AISI 1045 es un acero simple al carbono, en la Tabla 1 se pueden observar su composición, este acero es más utilizado en componentes de maquinaria tales como pernos, tuercas, tornillos, árboles de transmisión, chavetas, coronas, etc. ya que posee buena resistencia mecánica, buen soporte a la tensión, se maneja mucho en diversas áreas industriales, es demandado por su fácil accesibilidad y su bajo costo (Peña, 2019).

Tabla 1. Propiedades químicas del acero 1045 (Flores, 1996).

%C	%Si	%Mn	%S	%P
0.40-0.50	0.22	0.75	0.50	0.40

6.7 Definición de la corrosión electroquímica

La corrosión es el deterioro de un metal causado por la exposición al entorno, sin embargo, se considera que la corrosión para un metal es cualquier reacción química con el ambiente, afectando las propiedades del material causándole una acción activa o dañar el material. Dependiendo de la velocidad de corrosión hay una pasividad en la interface, esto quiere decir que el material al hacer reacción forma una película protectora que es la que determina la velocidad de corrosión hasta que el metal se consuma por completo. La corrosión no solo aplica a los metales también a otros materiales como el vidrio, hormigón, polímeros, entre otros, demostrando que la corrosión se debe considerar de suma importancia en la industria.

Son muchos factores que considerar en la reacción y velocidad de la corrosión, como el ataque preciso hacia el material, el tipo de material y si este genera una reacción protectora o no protectora, como ya se mencionó también se toma en cuenta el entorno de su ambiente. Para algunos aceros la corrosión no es tan perjudicial como el aluminio o titanio, por lo tanto, estos son utilizados en ambientes agresivos porque su reacción a la corrosión es limitada y genera un control a la velocidad de corrosión.

Un término para la ingeniería de corrosión es la reacción de un metal de construcción de ingeniería con su entorno con el consiguiente deterioro de las propiedades del metal. La ciencia de la corrosión determina que es la reacción de un sólido en su entorno (L.L. Shreir, 1976).

6.8 Tipos de corrosión

Los efectos de corrosión pueden ser variados porque depende de las condiciones en que el metal se encuentre, pero también depende del ambiente en el que se encuentre, así que se presentan diversas formas de corrosión en las cuales se identifican cinco tipos principales que son los siguientes:

1. Corrosión uniforme (o casi uniforme):

Es de las más comunes para casi la gran parte de los tipos de acero y es cuando el metal se corroe específicamente en toda su área desprendiendo capas muy delgadas del mismo material como se muestra en la Figura 9. Para los aceros inoxidable es muy difícil que esto ocurra.

Es causado por la disolución activa de ácidos, oxidación anódica, cuando se hace un pulido químico, por corrosión atmosférica y por inmersión en soluciones como agua de mar (L.L. Shreir, 1976).

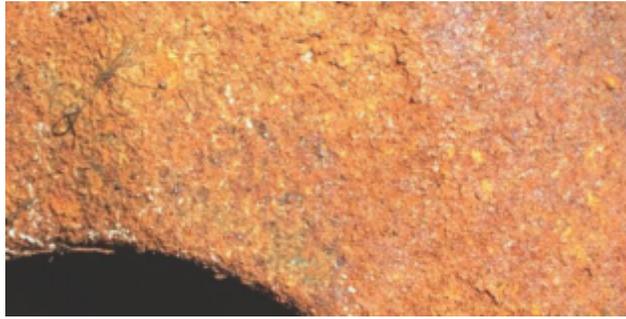


Figura 9. Demostración de corrosión uniforme (Company, 2022).

2. Corrosión localizada:

En la Figura 10 se muestra un ejemplo práctico de como la corrosión se encuentra en puntos específicos del área del metal, es decir, que en algunas partes se corroen a mayor velocidad que otras, debido al medio ambiente o a la forma estructural del material, la corrosión puede ser desde un ligero cambio de estructura hasta picaduras que dañen el material.

Este tipo de corrosión se puede generar por grietas donde se expone el metal o donde el recubrimiento se ha desprendido, un ataque por deposito también se considera corrosión localizada, el deterioro por soldadura surge cuando se genera una reacción química con el metal y tenga un efecto de corrosión acelerado (L. L. Shreir, 1976).



Figura 10. Demostración superficial de la corrosión localizada (Parra, 2018).

3. Corrosión por picaduras:

Es un ataque con una localización mucho mayor en un área específica, que puede ser desde una pequeña picadura hasta perforar por completo el material dañándolo gravemente, esto

ocurre como un proceso de reacción galvánica y es cuando la pérdida del metal es acelerada por la detección de un ánodo pequeño y un cátodo mucho más grande.

A los aceros con este tipo de corrosión son los aceros inoxidable o con aleaciones de aluminio (Al-Si), dependiendo de sus componentes químicos (L.L. Shreir, 1976). Un ejemplo de corrosión por picadura se aprecia en la Figura 11:



Figura 11. Demostración superficial de la corrosión por picadura (Garcia, 2016).

4. *Disolución selectiva o galvánica.*

Es cuando existe una aleación monofásica con un componente mucho más activo que los demás el cual es atacado por su ambiente como ser expuesto a aguas con dióxido de carbono o iones de cloruros, un ejemplo claro es la eliminación del Zinc que esta aleado al Cu, esta reacción convierte al latón en una estructura porosa y débil como se observa en la Figura 12 (L. L. Shreir, 1976).

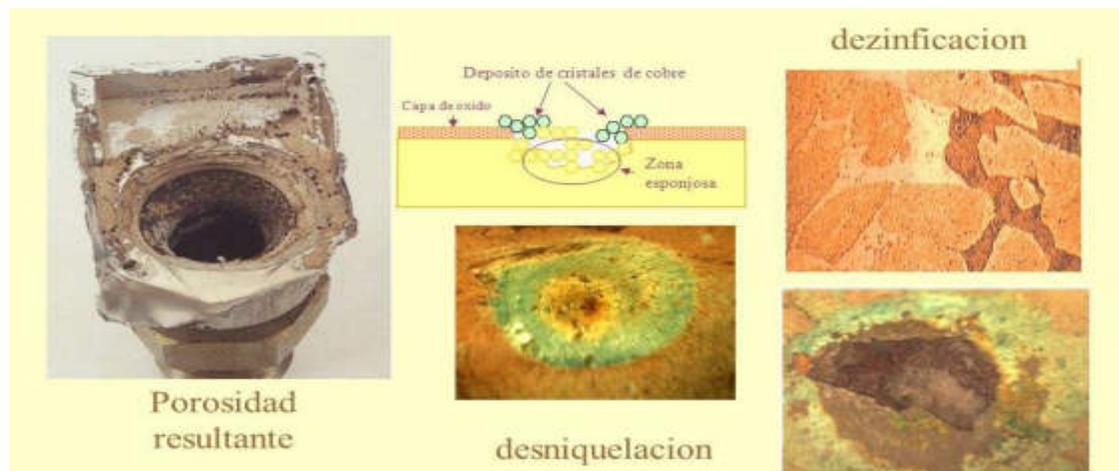


Figura 12. Comportamiento de la corrosión selectiva (Ochoa, 2021).

5. Efectos de la corrosión aplicando un esfuerzo mecánico:

- Corrosión por fatiga: Este daño ocurre cuando el metal está bajo un trabajo mecánico o esfuerzo continuo junto con el ambiente que le rodea, pasando por una reducción de resistencia dañando el metal. Esto afecta cuando el metal experimenta cambios bruscos de temperatura por la cinética que se genera por una acción mecánica (Chauvin, 2010). Ejemplo de la corrosión por fatiga se muestran en la Figura 13.

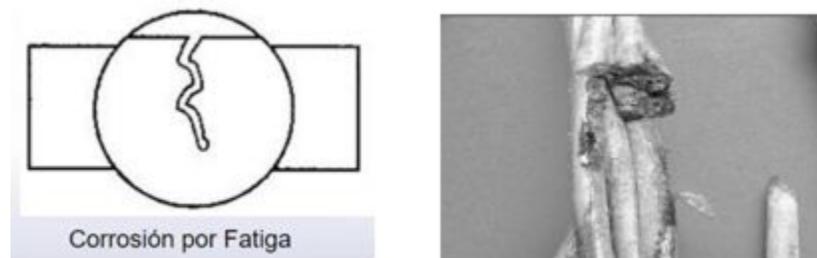


Figura 13. Demostración del daño del material por corrosión por fatiga (Medina, 2014) y (Martínez, 2007).

- Corrosión por tensión: se debe a la combinación de un esfuerzo de tensión en un medio agresivo, creando una fractura mecánica, donde la grieta se propaga de la misma forma. La velocidad de propagación de grietas dependerá de la velocidad de deformación en la punta de la grieta que es la frecuencia de ruptura de la película pasiva (Chauvin, 2010), ejemplo de este tipo de corrosión se muestra en la Figura 14.

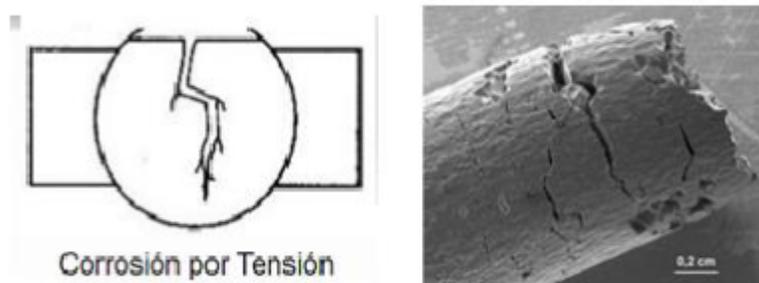


Figura 14. Ejemplo del efecto de la corrosión por tensión (Medina, 2014) y (Wordpress).

- Corrosión por agrietamiento: este tipo de corrosión se forma a partir de una configuración geométrica, donde el hidrógeno disuelto (reactivo catódico) accede

de forma natural o por un esfuerzo externo a la superficie del metal, sin embargo, el proceso de difusión de la solución reactiva pasa por la cavidad de la grieta adentrándose más al interior del metal (L. L. Shreir, 1976). El desarrollo de una grieta puede ser de tipo intergranular, es decir se origina en los bordes de grano o transgranular el cual se genera a través del tamaño de grano del material, tal como se observa en la Figura 15.

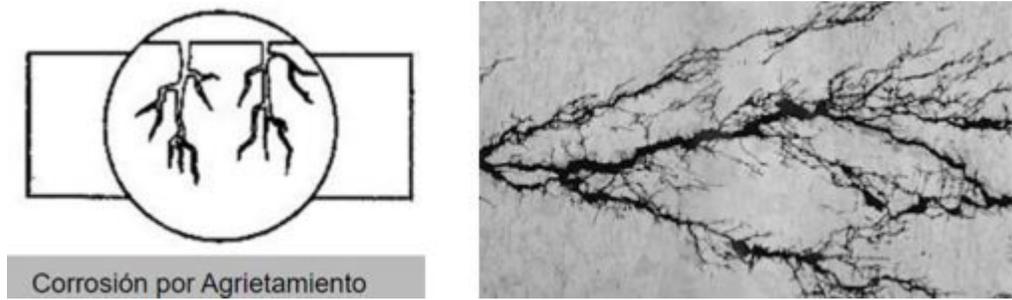


Figura 15. Demostración del efecto causado por corrosión por agrietamiento (Medina, 2014) y (Garcia, 2016).

6.9. Espectroscopia infrarroja trasformada de Fourier FT-IR

La espectroscopia infrarroja trasformada de Fourier (FT-IR) se puede definir como la forma de vibración espectroscópica, el cual refleja una estructura molecular o bien su forma de esta. El proceso de esta técnica consta en irradiar con radiación infrarroja (IR) a la muestra metálica, tal como se ilustra en la Figura 16, donde dicha radiación estimula los movimientos vibratorios, es decir, que las moléculas de la muestra son expuestas a la radiación por una emisión térmica de una fuente caliente (IR) y absorbe las frecuencias de vibración de las moléculas dentro de la muestra mandando corriente, radiación infrarroja y microondas, (Dilek, 2009).

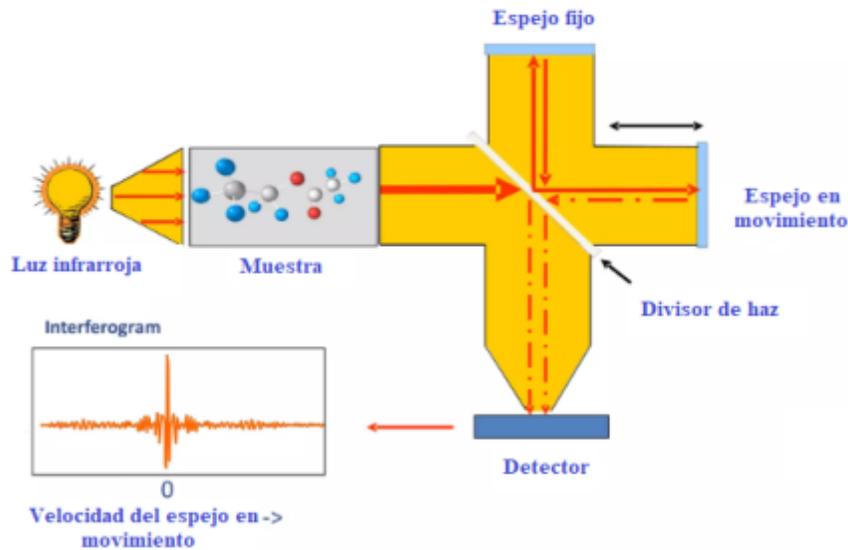


Figura 16. Espectrómetro principal de FT-IR, (Steve, 2023).

Dichos cambios en los movimientos vibratorios crean bandas en el espectro vibratorio, por lo tanto, estas se caracterizan por su frecuencia y amplitud. En la figura 17 podemos observar un esquema de un espectro electromagnético que nos indica la longitud de onda y la frecuencia en la que se encuentra la luz infrarroja (IR). La región de IR va de 1 a 100 μm el cual se divide en tres zonas, la primera es la más cercana y va de 2.5 a 1 μm la media va de 25 a 2.5 μm y la lejana va de 2.5 a 1 μm . El rango medio representa las vibraciones moleculares primarias ya que es el área más común, esto quiere decir que es la más utilizada para el análisis de sustancias en química y medicina forense. En el rango medio las moléculas presentan picos de absorbancia que por ejemplo el Nitruro de Boro (BN) se encuentra en el rango de 1350 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . La frecuencia se expresa con números de onda usando (cm) como recíproco de unidad, es decir $1\ \mu\text{m} = 10^4\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, en la cuestión de uso de los infrarrojos cercanos y lejanos no son tan utilizados, ya que solo producen vibraciones esqueléticas y secundarias, los cuales son espectros que son difíciles de interpretar, (Dilek, 2009).

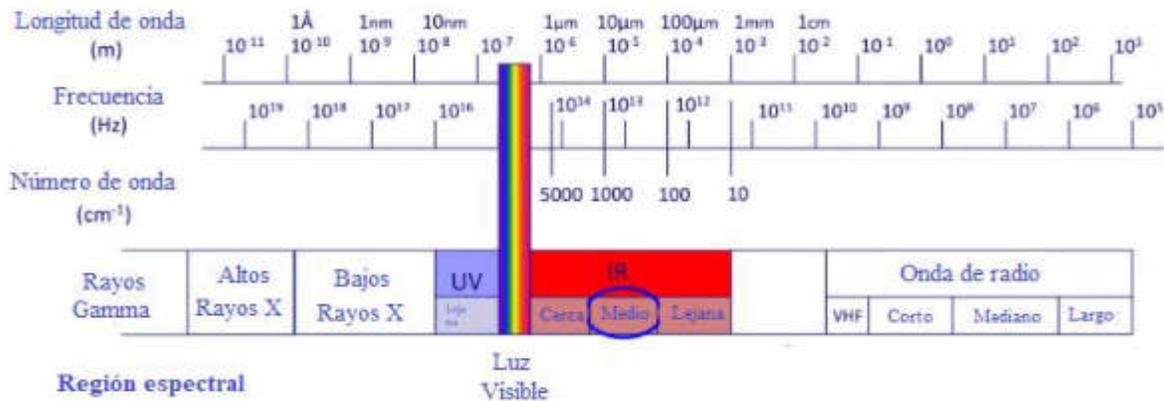


Figura 17. Espectrómetro Electromagnético, (Steve, 2023).

6.10. Equilibrio electroquímico termodinámico

En la termodinámica existen dos tipos de reacciones químicas de su entorno que atacan a la superficie del metal, una de ellas es la oxidación anódica, que es la que se encarga de descargar electrones del sustrato metálico, otra es la reacción de reducción por un medio oxidante que se considera como reacción catódica su proceso es reducir los protones de la superficie del metal para restaurar la diferencia de electrones. Estas dos reacciones producen un flujo de corriente eléctrica entre el medio corrosivo y la superficie del metal esta corriente se denomina como E_{corr} (potencial de corrosión), es quien otorga un cierto valor a las dos reacciones formando un estado de equilibrio y determine la energía para que ocurra espontáneamente la corrosión del metal.

El proceso de corrosión ocurre de forma inestable formando una capa gruesa de óxido poroso de hierro que se genera por el contenido de Fe en el acero (siendo este el componente base de la mayoría de los aceros) y depende de la energía de E_{corr} , donde se genera una transferencia de electrones e iones en la interfaz del metal donde hay una reacción con el oxígeno en la superficie. Para mostrar un mejor ejemplo tomamos como base las ecuaciones que se muestran en la sección de la introducción (ecuaciones 1 y 4) de este documento, que son las posibles reacciones químicas de la oxidación de hierro de acuerdo a (Filipek, 1999).

6.11. Técnicas electroquímicas aplicadas al control de la corrosión

La corrosión se puede considerar como un problema, el cual se puede detectar y controlar mediante la aplicación de técnicas de polarización que han sido muy efectivas para medir la velocidad de corrosión, claro que con ayuda de las nuevas tecnologías que emplean nuevos dispositivos electrónicos como los potenciostatos y galvanostatos, una de las técnicas que es manejada con corriente directa (DC) es TAFEL (Y. Meas, 2002) y también está la técnica de corriente alterna (AC) llamada Espectroscopia Impedancia Electroquímica (EIS) (Herrera Hernández H. 2020).

Ecuación de Tafel, cinética electroquímica

Las coordenadas semi-logarítmicas de la curva de polarización real se divide en dos ramas una anódica y una catódica, cada una tiene una función asintótica en la recta de Tafel, la ecuación de polarización de un electrodo reversible polarizable se representa de la siguiente manera (Y. Meas, 2002);

Reacción anódica ($i > 0$):

$$n_a = a + b \log i \quad (b > 0) \quad (5)$$

Reacción catódica ($i < 0$):

$$n_c = a' + b' \log |i| \quad (b' > 0) \quad (6)$$

En la Figura 18 se muestra gráficamente la relación de las coordenadas semi-logarítmicas:

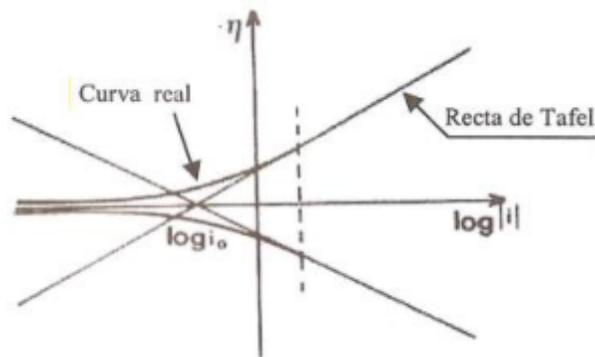


Figura 18. Recta de Tafel que representa las reacciones catódicas y anódicas (Y. Meas, 2002).

Se aplica cuando la corriente es muy grande y se encuentra muy lejos del equilibrio con el objetivo de obtener $i=0$ es decir, $n = 0$ y $n = 1\infty$. La ley de Tafel establece que las reacciones anódicas y catódicas se encuentran en un mismo sistema, donde se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) (Y. Meas, 2002).

Fundamentos de la Espectroscopia Impedancia Electroquímica (EIS)

La impedancia es la medida de capacidad de un circuito para resistir el flujo de una corriente eléctrica, por lo tanto, la impedancia electroquímica es la resultante entre la diferencia de una energía potencial y un flujo de electrones viajando por una onda sinusoidal aplicada a un medio acuoso. En tanto que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una aplicación de una señal de corriente alterna (CA), de modo sinusoidal dicha técnica obedece la ley de ohm la cual es una aplicación de un potencial a la corriente, es una técnica de última generación donde simula un comportamiento de un sistema por medio de un modelo eléctrico, esto es un circuito idealizado, por ende no es una prueba destructiva, se somete a un electrodo de trabajo (WE) que está sujeto al material de prueba, en presencia de un contra electrodo de grafito (CE) y un electrodo de referencia (RE) con el objetivo de obtener una respuesta de lo que sucede en la interfaz del sistema en estudio (H. Herrera Hernández, 2020).

Una de las ventajas de EIS es que tiene alta sensibilidad de medición, es decir, que estima las propiedades de la sobre capa fina de óxido formada en la superficie del acero, también evalúa la degradación de capas de polímeros, recubrimientos de pintura que son afectados principalmente por la adsorción de moléculas de agua. Otra ventaja es que detecta el comportamiento que sucede en la superficie de los metales, mediante el mecanismo de la adsorción de iones en la interfaz o también llamada reacción cinética de los materiales durante un proceso de corrosión (H. Herrera Hernández, 2020).

El efecto de daño por esta técnica es despreciable comparado con técnicas de corriente directa (CD) ya que las moléculas son medidas por una pequeña amplitud de voltaje de CA. En la Figura 19 se muestra una simulación de una interfaz de la solución sólida que acepta una transferencia de carga iónica, donde la conductividad y el flujo de electrones es dominado por la energía libre de las reacciones químicas, que suceden en el área expuesta de un material el cual es llamado como doble capa eléctrica. Esta puede medirse con un circuito eléctrico donde ocurren dos situaciones diferentes, una es que la doble capa se comporte como un capacitor real C_{dl} (carga de iones) y la segunda situación es que el flujo de iones en la superficie de metálica se comporte como una resistencia de la corriente o transferencia de carga R_{ct} . Esto permite obtener diferentes resultados como la resistencia de la transferencia de carga de electrones, la resistencia a la solución, su inductancia y la capacitancia de doble capa.

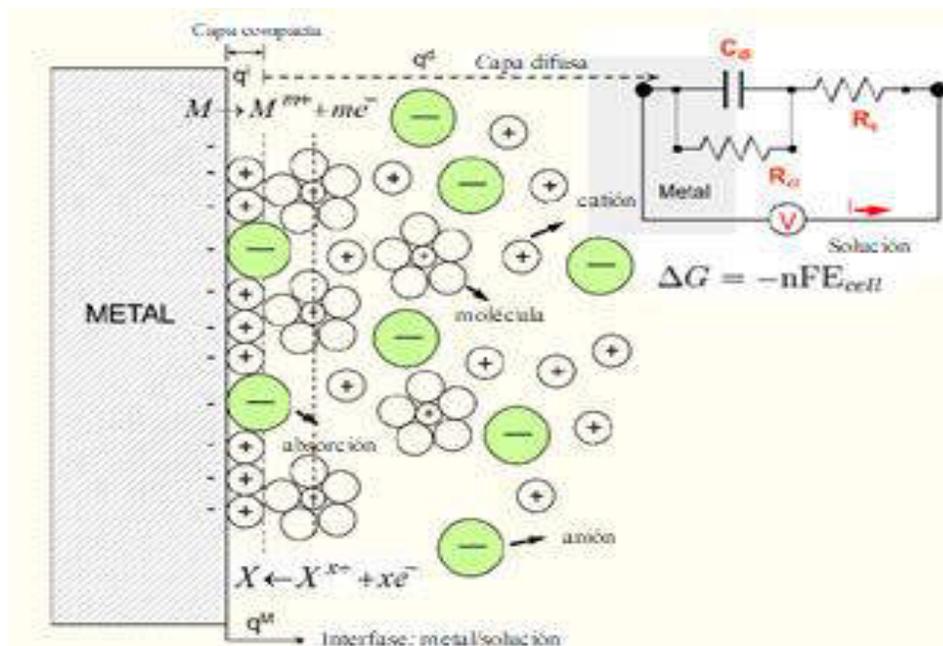


Figura 19. Representación de una interfaz electroquímica del metal, llamada doble capa eléctrica junto con su modelo de un circuito eléctrico donde R_s es la resistencia a la solución, R_{dl} es la resistencia de la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa (H. Herrera Hernández, 2020).

Metodología de EIS

Basándonos en las técnicas de corriente directa como la Resistencia Lineal a la Polarización (LPR) o la potencia dinámica a la polarización su ecuación para la medición es por medio de la resistencia de polarización (R_p) que viene siendo paralelo a la impedancia (Z) se trata con la técnica de corriente alterna, a continuación, se representara la ecuación de acuerdo a la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (7)$$

$$Z = E/I \quad (8)$$

Donde R es la resistencia en Ohms (Ω), V es el voltaje en volts (V), I es la corriente en Ampers (A) siendo una técnica de corriente continua (DC) y Z es la impedancia en Ohms (Ω), “E” es el potencial en (Volts) para la técnica de corriente alterna (AC) (H. Herrera Hernández, 2020).

Siendo la corriente alterna que caracteriza la técnica de EIS y considera dos tipos de señales en ondas periódicas, una que muestre una señal de corriente (I) y otra señal en desfase que es el potencial (E), la Figura 20 muestra como dos señales oscilan a la misma frecuencia, ya que es un efecto constante que es el cambio de tiempo entre las dos ondas en un ángulo determinado y se considera como el cambio de un ángulo de fase (ϕ) y su unidad de medida es en grados ($^\circ$), ya que dichas ondas se comportan como vectores en una función sinusoidal. Considerando una señal que aplique la función del tiempo se puede representar como:

$$E_t = E_o \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

Donde E_t es el potencial en el tiempo, E_o es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia angular (rad/s).

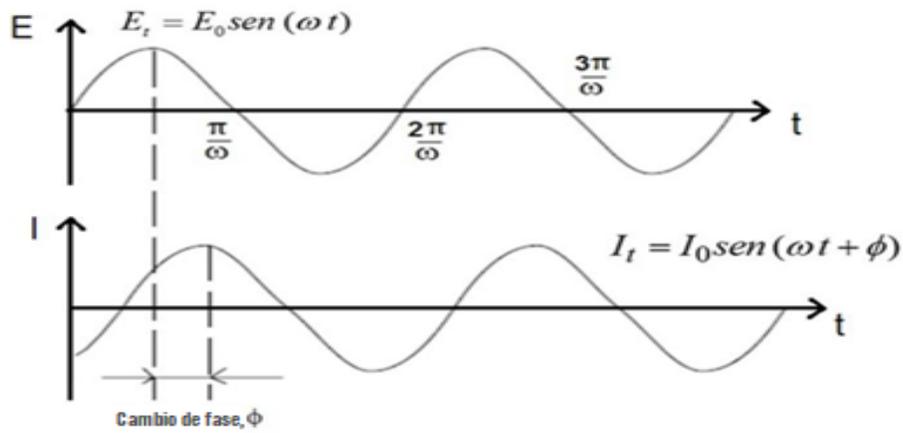


Figura 20. Demostración de la trayectoria de una onda sinusoidal dentro de un sistema lineal que funciona como un ángulo de cambio de fase (Herrera Hernández, H. 2020).

Considerando la relación de la frecuencia angular con la frecuencia f en unidades de hercios, la cual se describe como se expresa la ecuación:

$$\omega = 2\pi f \quad (10)$$

Cuando se aplica una amplitud de voltaje de CA entre 5 a 10 mV a la interacción lineal en los sistemas electroquímicos en medios acuosos, la corriente instantánea en la amplitud máxima se representa como I_t , donde igual el ángulo de fase (ϕ) se desplaza obteniendo una amplitud diferente que se demuestra en la siguiente ecuación:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (11)$$

Para calcular la impedancia Z , es necesario relacionar el ángulo de fase que se desplaza, con los parámetros eléctricos del potencial (E) y de la corriente (I) en función del ángulo de frecuencia con respecto al tiempo, aplicado a la Ley de Ohm se obtiene la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (12)$$

Dado que Z_o es la impedancia que se obtiene por la división del potencial (E) por la corriente (I), la cual se considera como la oposición a la corriente de electrones dentro de un circuito de CA que está conformado por capacitores (C), resistencias (R) e inductores (L); dentro de esta actividad se encuentra un componente real (Z') y el segundo es el componente imaginario (Z''). Si se logra complementar $j = \sqrt{-1}$ es posible representar la impedancia como un concepto vectorial como se muestra en la Figura 21, teniendo en cuenta que $Z(\omega) = Z' + jZ''$ y con un ángulo de fase que es $\tan(\phi) = Z''/Z'$. Por lo tanto, la siguiente expresión se da por la aplicación de la ecuación de Euler:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (13)$$

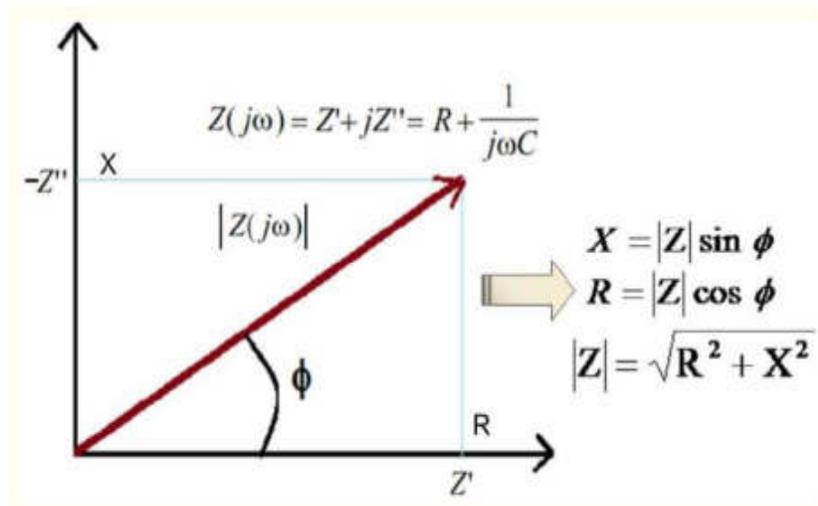


Figura 21. Impedancia como número complejo representado como un eje vectorial donde; X representa la resistencia capacitiva, R la resistencia, Z' el componente real y Z'' la impedancia imaginaria (H. Herrera Hernández, 2020).

Para representar de forma definitiva la señal de impedancia EIS se visualizan espectros o gráficos llamado Nyquist, que es la impedancia real contra la impedancia imaginaria ($-Z_{\text{imag}}$ vs Z_{real}) también se encuentra dentro de la representación el diagrama de Bode, donde muestra la gráfica del ángulo de fase de la impedancia contra la función del dominio de la frecuencia ($\log|Z|$ vs $\log \text{freq}$). Los diagramas de Bode permiten un diagnóstico rápido sobre el comportamiento debido a la sensibilidad del ángulo de fase por la función de variación de frecuencia determinado por las constantes de tiempo. Dichos diagramas pueden ser interpretados por modelos físico-eléctricos igual llamados circuitos eléctricos equivalentes (ECC), los cuales están diseñados por una serie de componentes que son: Resistencias (R), Capacitores (C) e Inductores (L), conectados a un potencióstato para reproducir los diagramas de Bode y Nyquist (H. Herrera Hernández, 2020).

En la Figura 22 se muestra un ejemplo del comportamiento de un circuito eléctrico (ECC), mostrando dos casos diferentes, el caso: a) muestra un circuito RC conectando en serie a una resistencia de 276Ω y un capacitor de $1 \mu F$, agregando una corriente eléctrica de CA de 10mV donde hará que fluyan los electrones a través del circuito cerrado obteniendo una dependencia del dominio de frecuencia que va de 1 MHz a 1 mHz, aquí la impedancia se describe como:

$$Z_T(t) = -\frac{1}{j\omega C} + R_o \quad (14)$$

Esto demuestra que al variar con los valores de la resistencia y/o capacitores se determina si es un comportamiento resistivo o capacitivo, pero generalmente estos circuitos en serie se consideran como un comportamiento capacitivo. Para el caso: b) se muestra un circuito de serie y paralelo es el modelo eléctrico más conocido, ya que es el que demuestra de forma técnica el proceso de un metal bajo ataque por su entorno formando corrosión, donde ocurre una transferencia de carga de electrones en la interface metal/electrolito, a este circuito eléctrico se le conoce por el nombre de **Randles**, donde la Resistencia es de $3.3 \text{ k}\Omega$ donde se conecta en paralelo a un capacitor de $1 \mu F$ después conecta con otra resistencia que está en serie de 276Ω , por medio de la siguiente ecuación se determinará la respuesta de impedancia de acuerdo con la frecuencia generada:

$$Z_T(t) = -\frac{R_1}{1+j\omega RC_1 R_1} + R_o \quad (15)$$

Analizando el diagrama de Nyquist de la Figura 22-b) se observa que los resultados se pueden obtener por medio del valor de las frecuencias como la resistencia a la solución (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}) dichos resultados forman un semicírculo en la gráfica donde el eje real Z' se encuentra el diámetro del semicírculo que son R_{ct} y R_s y el eje de la impedancia imaginaria Z'' es la frecuencia angular máxima (ω_{max}) que se obtiene por la interacción del dato mayor de R_{ct} y C_{dl} (H. Herrera Hernández, 2020).

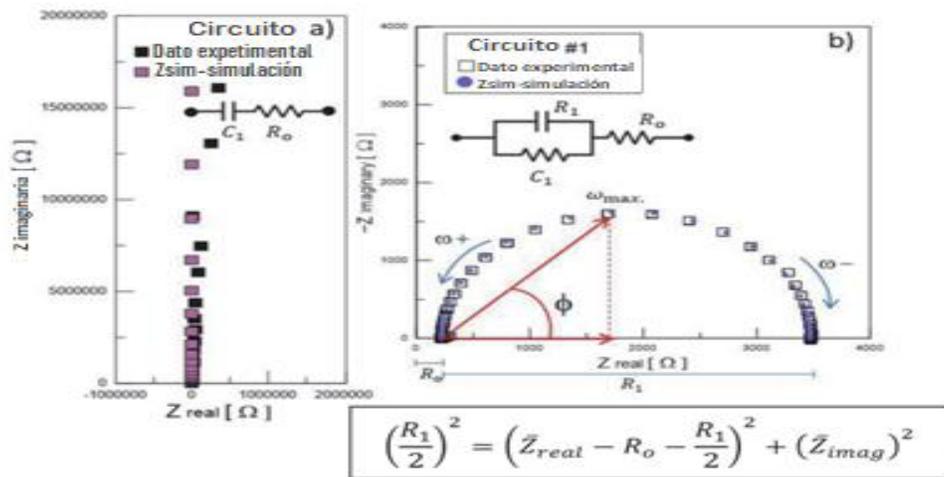


Figura 22. Interpretación de EIS con dos circuitos eléctricos (ECC) un circuito RC en serie y un circuito Randles en paralelo cada uno con su gráfica de Nyquist (H. Herrera Hernández, 2020).

Celda electroquímica

Para estudiar el proceso de corrosión la pieza de metal forma parte de la misma como el electrodo de trabajo (WE) y está en contacto con una solución corrosiva, en la cual permanecerá en un tiempo determinado, su equilibrio será perturbado por una señal eléctrica CA de baja amplitud en función con la frecuencia, donde un contra-electrodo polarizable (CE) y un electrodo de referencia (RE) están en contacto formando una celda electroquímica como se muestra en la Figura 23 y al combinar estos tres elementos pasivos proporciona un circuito eléctrico equivalente (ECC). Para un metal corroído uniformemente los siguientes parámetros eléctricos como la constante dieléctrica, conductividad, resistividad y capacidad de carga que son considerables para interpretar y deducir el comportamiento de la corrosión y su mecanismo de reacciones modelando los datos del EIS, Tafel, y el registro del potencial a circuito abierto “OCP”, entre otros (H. Herrera Hernández, 2020).

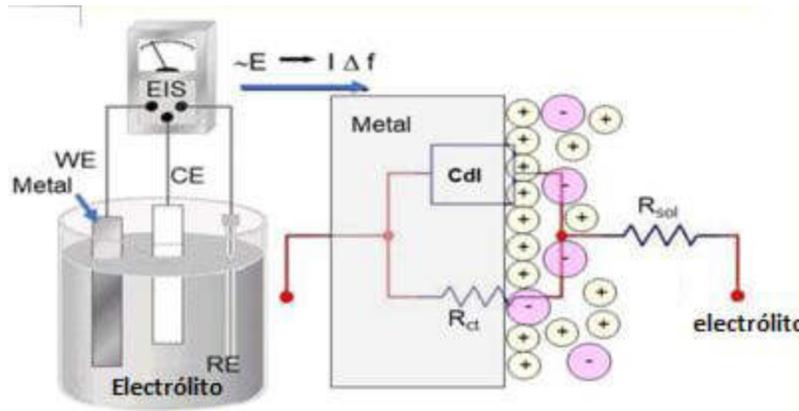


Figura 23. Interpretación de la función de una celda electroquímica en función a la impedancia EIS (H. Herrera Hernández, 2020).

6.12. Inhibidores de la corrosión y su aplicación en el medio industrial

Un inhibidor de corrosión es una sustancia química que reduce a un nivel aceptable de corrosión, normalmente se usan en concentraciones pequeñas, en algunos casos existen dos formas de evitar la corrosión, por ejemplo, un inhibidor de corrosión altera el ambiente agresivo hacia el material haciéndolo menos corrosivo, la otra forma es que el inhibidor de corrosión se adhiera a la superficie del metal actuando como una capa protectora evitando el proceso de corrosión, por lo tanto es posible clasificar que existen dos clases de inhibidores de corrosión, una que modifica el ambiente y otras que funciona como absorción al material.

Los inhibidores de corrosión que modifican el ambiente es una simple interacción con el mismo, es decir que se utilizan captadores de oxígeno como lo son la hidracina, el sulfato de sodio y el nitrato de cobalto y en situaciones con soluciones neutras y/o alcalinas sufren una reacción catódica por impedir que el oxígeno llegue a la pieza metálica.

Para los inhibidores de corrosión de absorción existen dos tipos de procedimientos, uno es cuando el inhibidor es transportado a la superficie del metal, donde se transporta una molécula del inhibidor al sitio adecuado en que se formará una reacción que reduzca la corrosión y el otro caso es cuando existe una interacción entre el metal y el inhibidor, aquí la molécula inhibidora actúa directamente con la superficie del metal creando una capa protectora.

El proceso de un inhibidor catódico impide el desarrollo del hidrógeno reduciendo el oxígeno en soluciones alcalinas, los inhibidores catódicos son fosfatos inorgánicos, silicatos en soluciones alcalinas que producen la reducción de oxígeno en las áreas catódicas. Y los inhibidores anódicos

como los cromatos, tungstos, nitrato de sodio y molibdatos funcionan como una reparación en la capa de corrosión ya formada en la superficie del metal (Sastri, 2011).

Inhibidores verdes y/o orgánicos

Hoy en día, la contaminación en nuestro planeta es cada vez mayor y muchas empresas intentan crear productos que no afecten tanto al ecosistema, por ende, se han creado inhibidores de corrosión que no sean tóxicos, como los átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno que son generalmente utilizados como inhibidores de la corrosión, sin embargo, estos componentes son dañinos para el medio ambiente sin mencionar su alto costo en la elaboración y compra de los productos con estos componentes. Se han desarrollado inhibidores a base de extractos de productos naturales que son rentables y amigables con el ecosistema. El compuesto químico llamado Ftalocianina se encuentra en las plantas y funciona perfectamente como inhibidores de la corrosión ecológicos (Sastri, 2011).

Se realizó un estudio que demuestra la eficiencia de un inhibidor verde con extracto de nopal que reduce la corrosión de un acero 1018 por una concentración de HCl a 1 M a una temperatura de 25°C. Con un diagrama de Nyquist se observa la eficiencia que tiene este inhibidor hacia el metal, en la Figura 24 se analiza un aumento del semicírculo cuando se agregó 50 ppm y 75 ppm, donde se alcanza una eficiencia del 95% , sin embargo los inhibidores tienen una acción del tipo Gaussiano, cuando se aumenta su concentración llegan a un punto límite de inhibición, al sobrepasar esta concentración la efectividad de inhibición del extracto disminuye, es decir, que a mayores concentraciones disminuye el desempeño, esto se debe al proceso de la corrosión en el metal y disminuyendo su conductividad R_{ct} (Ríos, 2016).

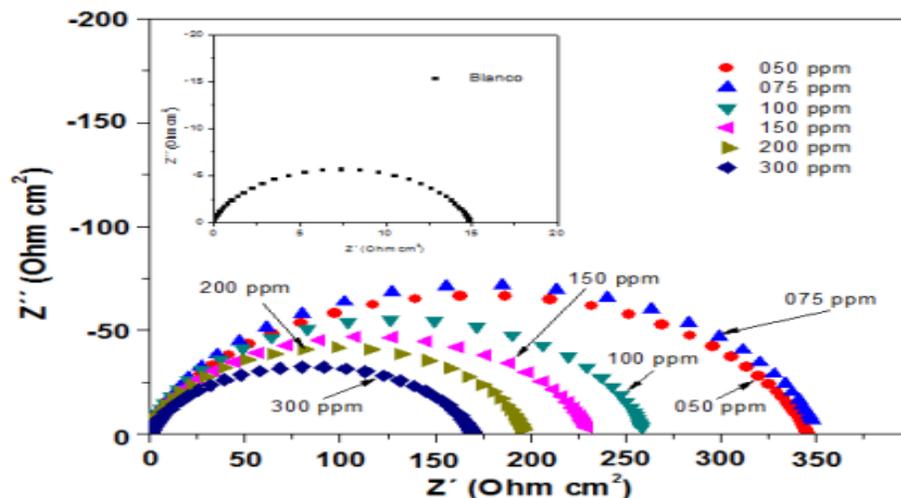


Figura 24. Gráfica de Impedancia EIS del acero 1018 inmerso en HCl 1M más la adición del inhibidor del extracto de Nopal a 25°C (Ríos, 2016).

De acuerdo con (Ríos, 2016) otro ejemplo es el desempeño del extracto de Agave como inhibidor de la corrosión para un acero 1018 inmerso en una solución de HCl a 1 M, en la Figura 25 se muestra un diagrama de impedancia EIS Nyquist, donde el eje real Z' demuestra que hay una transferencia de carga y que en el eje imaginario Z'' el semicírculo se ve un tanto reducido es decir que su capacitancia es menos a la prueba anterior, sin embargo a comparación del caso anterior aquí se muestra un crecimiento constante de resistencia, que al incrementar la dosis del extracto de agave mayor es la eficiencia que es de 96% que se obtiene por agregar 300 ppm del inhibidor.

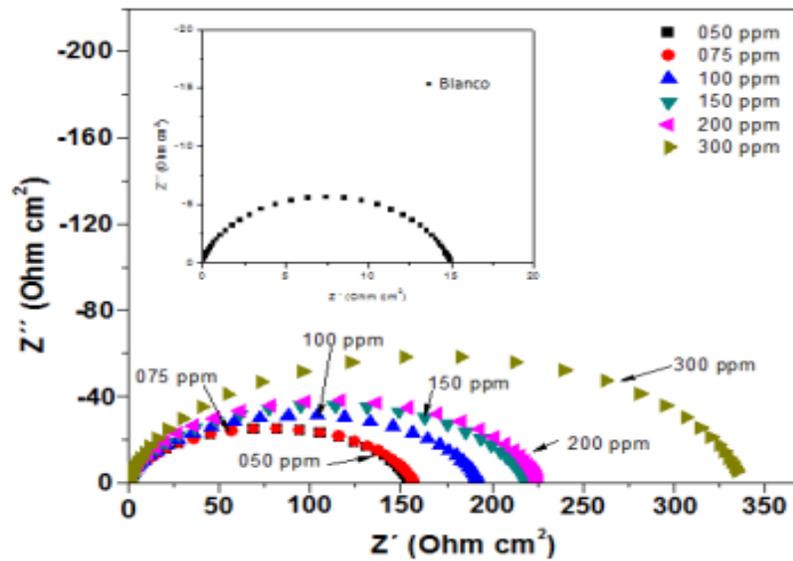


Figura 25. Gráfica de Impedancia EIS Nyquist del acero 1018 inmerso en HCl 1M más la dosificación del inhibidor del extracto de Agave a 25°C (Ríos, 2016).



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7. Metodología Experimental

La presente investigación conlleva una serie de procesos experimentales para demostrar lo factible que puede ser la elaboración de un extracto líquido de planta como inhibidor de corrosión, con el fin de prolongar la vida útil de los aceros que son ocupados en partes de maquinaria, herramientas, en construcción, entre otras. Por lo que se llevará a cabo un proceso experimental de técnicas electroquímicas que ayudarán a evaluar la efectividad de los inhibidores verdes. En la Figura 26 se muestra un diagrama de flujo que representa el proceso experimental que se llevará a cabo en la presente investigación. Diseño y manufactura de celdas de trabajo para pruebas de corrosión.

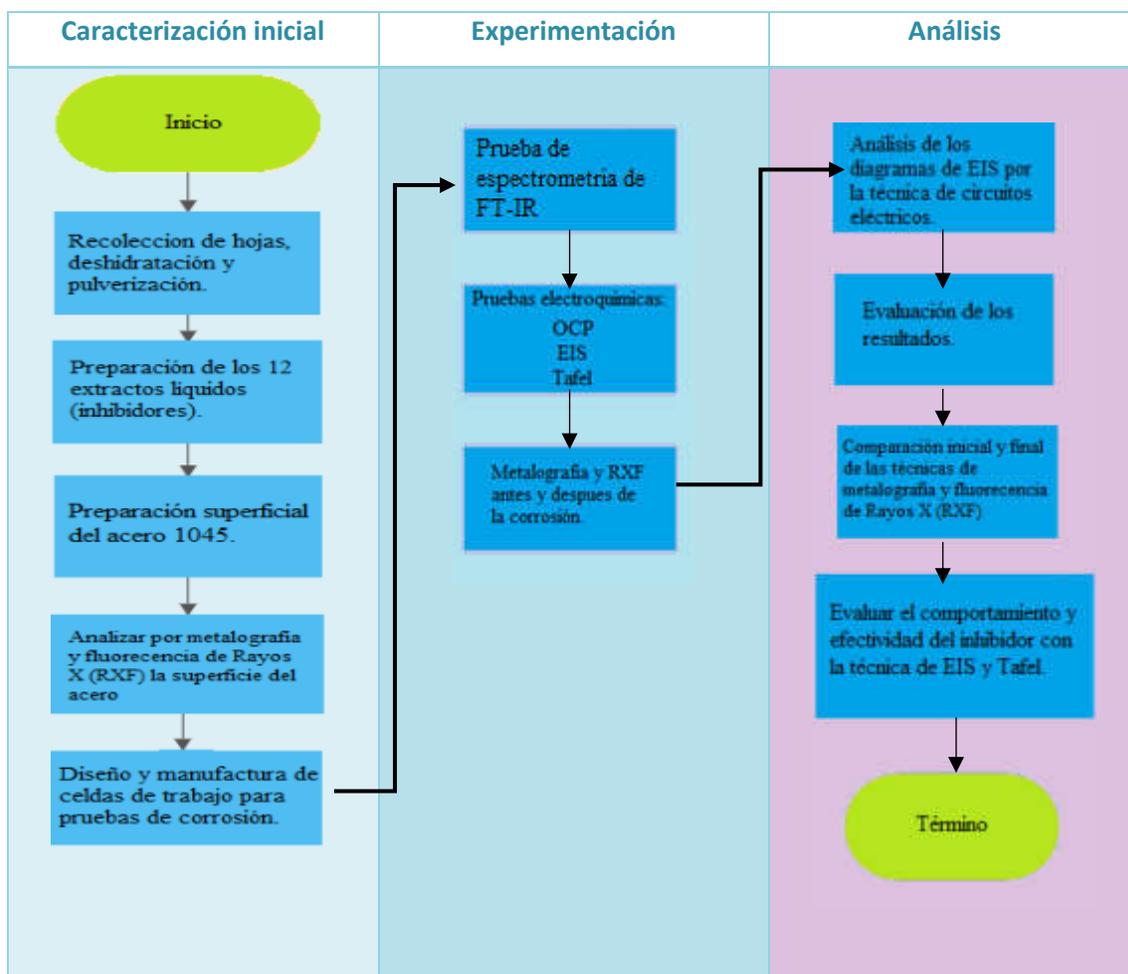


Figura 26. La presente investigación del proceso experimental que se llevará a cabo.

En las Tablas 2, 3 y 4 se muestran los materiales y equipos correspondientes que utilizarán en el proceso experimental de la presente investigación, así como los componentes que se requieren para la evaluación de resultados:

Tabla 2. Materiales primarios para la preparación de los inhibidores verdes.

Materia Prima	Equipo
<ul style="list-style-type: none"> • Hoja de <i>Citrus X-Latifolia</i> (limón persa) gr • Etanol ml 	<ul style="list-style-type: none"> • Mufla • Mezcladora industrial • Mortero • Báscula

Tabla 3. Componentes para pruebas electroquímicas.

Materiales	Reactivos	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> • Celdas Electroquímicas: Electrodo de Referencia (RE) (As/AgCl), Electrodo de Trabajo (acero)-WE, Contra Electrodo(grafito)-CE • Acero AISI 1045 	<ul style="list-style-type: none"> • H_2SO_4 a 0.5 M • <i>Etanol</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Potenciostato/Galvanostato “VersaSTAT 4” • Potenciostato/Galvanostato “PARSTAT4000”

Tabla 4. Componentes básicos para evaluación de resultados.

Materiales	Reactivos	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> • Acero AISI 1045 • Extracto liquido del inhibidor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nital al 2% (Etanol, ácido nítrico) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fluorescencia de Rayos-X (RXF) • Microscopio óptico • Espectrómetro FT-IR

7.1 Preparación del extracto líquido y el ácido de prueba

La preparación del inhibidor verde consiste en deshidratar cada una de las hojas y colocarlas en un área donde estuvieran expuestas al sol (otra manera igual de efectiva es utilizar una mufla y deshidratar las hojas a una temperatura de 150 °C por un tiempo de 10 a 15 minutos), al terminar la deshidratación se utiliza el mortero para pulverizar la hoja hasta obtener 50 g de cada una de los tipos de hojas de árboles y plantas, utilizando un vaso de precipitado se medirán 500 ml de etanol a 98% de pureza, para después ser vertidos a un recipiente junto con los 50 g de la hoja pulverizada. Finalmente, la mezcla se sella y se agita durante 5 min dejándose macerar por dos semanas y obtener el extracto líquido que sirve como inhibidor de corrosión. Las concentraciones en ppm del extracto *Citrus X-Latifolia* utilizado fueron: 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 y 400 ppm, el proceso de preparación del inhibidor y las características de la celda electroquímica se muestran en la Figura 27. (Barreto, 2016), (Dakhil, 2018). Para el medio corrosivo, se preparó una solución de H₂SO₄ (0.5 Molar) a partir de ácido concentrado y agua destilada.



Figura 27. Preparación de extracto líquido de la hoja de *Citrus X-Latifolia*.

7.2 Pruebas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier FT-IR

Para las pruebas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) se debe de preparar el inhibidor con el extracto de las hojas de limón *Citrus X-Latifolia* para después realizar el proceso de prueba de corrosión. Se coloca en un vidrio de reloj parte del extracto liquido como se muestra en la Figura 28 (a) dejándolo reposar por dos días; el extracto debe de estar completamente deshidratado dejando solo una capa delgada adherida al vidrio de reloj (Figura 28 (b)), esta capa es la concentración pura del extracto, con una pequeña espátula se retira y se almacena en un contenedor. Se utilizó un equipo de la marca PerkinElmer Universal ATR Sampling Accessory este equipo funciona especialmente bien para muestras opacas o demasiado gruesas para las mediciones de transmisión. La técnica ofrece información sobre las propiedades de la superficie y el estado de los materiales y puede ser útil para mediciones tanto cualitativas como cuantitativas (Figura 28 (c)) es por ello por lo que se realizó dicho proceso para poder colocar de manera eficaz la muestra y lograr con éxito la prueba.



Figura 28. Preparación del extracto del inhibidor *Citrus X-Latifolia* para realizar la técnica de FT-IR.

7.3 Preparación de muestras de acero

El acero AISI 1045 debe tener un tratamiento superficial previo a su uso en las pruebas, para ello se deben de cortar las piezas de una barra de acero de dicho material con una medida de 2.54 cm de diámetro y un centímetro de alto, después se lijan con una serie de papel abrasivo (o papel lija) que van de la #80, #240, #300, #400, #600, #1200 y #2000, para después ser pulida y ser utilizada para el proceso de metalografía donde estará expuesta superficialmente a un ataque químico de un reactivo

que se menciona en la tabla número 4 llamado Nital al 2%, se sumergen por un segundo, seguido de una limpieza con agua destilada y será secada con aire, después llevada al microscopio para obtener una imagen de la microestructura del acero, este proceso se repetirá y aumentará el tiempo de exposición, con el objetivo de tomar una captura microscópica de los componentes que conforman al acero como puede ser la Ferrita y Perlita para determinar el posible comportamiento que el acero podría tener con los inhibidores de corrosión.

7.4 Evaluación electroquímica

La celda electroquímica utilizada para las pruebas electroquímicas tiene una configuración de 3 electrodos los cuales son: uno de referencia (RE) siendo uno de Ag/AgCl (KCl saturado), contra electrodo (CE) el cual es una barra de grafito y sirve para el cierre del circuito y electrodo de trabajo (WE) el cual será nuestras muestras de acero. Para esta investigación se elabora un conjunto de celdas a partir de acrílico empleando equipo de maquinado, la imagen de la celda electroquímica con sus partes se puede observar en la Figura 29.

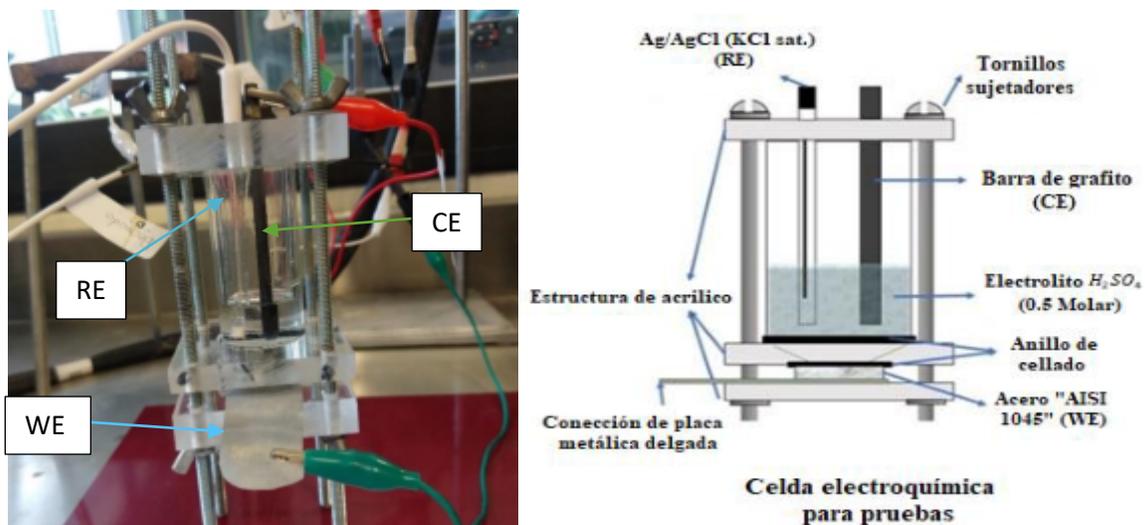


Figura 29. Configuración y vista esquemática de la Celda Electroquímica utilizada en las pruebas de corrosión, diseño propio del DR.3H.

7.5 Experimentación

Para las pruebas de corrosión con y sin inhibidor, las celdas electroquímicas se fabricaron de acrílico en una fresadora, una celda en particular de diseño por el DR.3H fue manufacturada, de acuerdo con las especificaciones de las referencias, (Barreto, 2016) (Herrera Hernández H, 2015), a la que se agregaron 10 mL de H_2SO_4 (0.5 M).

La celda electroquímica tiene una configuración de 3 electrodos: 2 están conectados en la parte superior, que es el electrodo de referencia (RE) de Ag / AgCl (KCl saturado), y una barra de grafito como el electrodo contador o contra electrodo (CE), mientras que en la parte inferior se encuentra el electrodo de trabajo (WE), el acero de prueba, tal como se muestra en la Figura 29. Una vez armada esta celda con la muestra de acero AISI 1045 se procede a agregar el reactivo de ácido H_2SO_4 (0.5 M) alcanzando los 10 ml, posteriormente se conecta la celda al canal del potenciostato colocando cuidadosamente cada uno de los conectores con su electrodo correspondiente. Los equipos utilizables son el VersaSTAT4 y PARSTAT4000 de Prince Applied Research® que se muestran en la Figura 30.



Figura 30. Equipos de medición Electroquímica.

Al estar todo los componentes instalados se procede a seguir con las pruebas electroquímicas de acuerdo a la secuencia de la Figura 31, donde se realiza primero un monitoreo del potencial a través de la técnica de Circuito abierto (OCP) por 1 hora, una vez alcanzado el equilibrio del material en el medio ácido y que el potencial se mantenga estable se procede con la técnica de impedancia electroquímica EIS (por sus siglas en inglés) realizando un barrido de frecuencias de 100KHz a 10mHz con una amplitud de 10 mV a 10 puntos por década , una vez terminada la prueba de EIS se inicia la de Tafel, realizando un barrido de potencial iniciando en potenciales catódicos -250 mV a la velocidad de barrido de 1.66 mV/s (Unnimaya, 2023) (Mendonça, 2017), y una vez alcanzado el potencial de equilibrio el barrido se desplaza hacia potenciales positivos alcanzando + 250 mV. Al terminar, esta secuencia inicial con el blanco (únicamente con ácido), se agregará 2 ml de inhibidor (40 ppm) y se vuelven a obtener pruebas, este proceso seguirá repitiéndose, agregando 2 ml (40 ppm) por prueba hasta culminar con 20 (400 ppm) ml de inhibidor. Al terminar todas las pruebas se extrae la pieza de la celda se limpia y se somete a un proceso de metalografía óptica (MO) y para después ser utilizada en una prueba de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

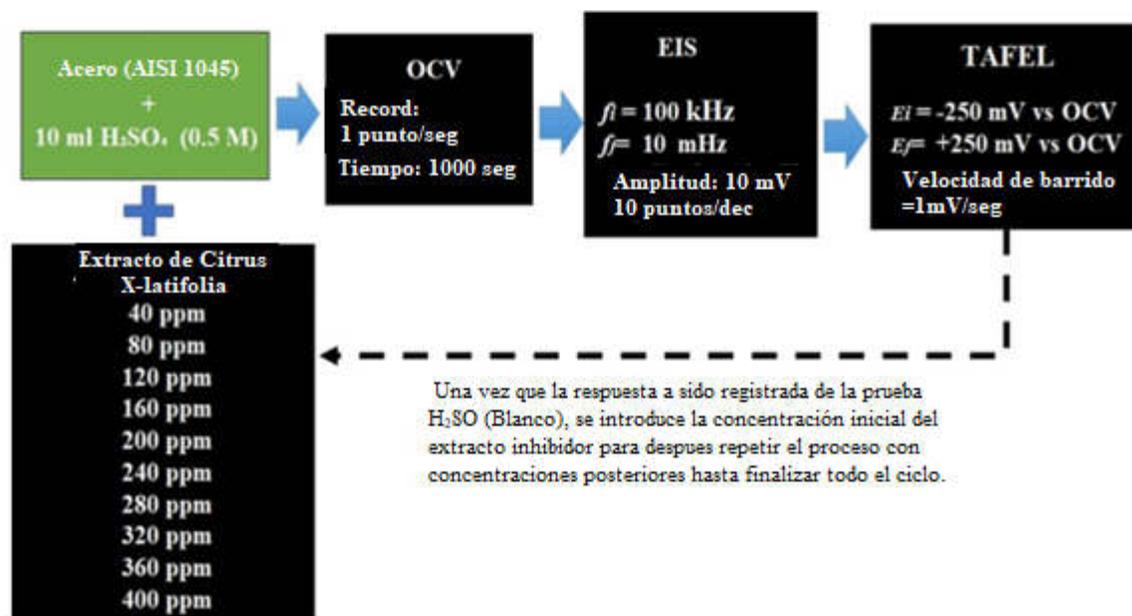


Figura 31. Secuencia experimental para el ensayo de Extracto Líquido de Hoja de Citrus X-Latifolia en AISI 1045.

7.6 Análisis de datos

En el análisis de datos se utilizan los resultados que se obtuvieron de la metalografía del acero AISI 1045 previos a las pruebas electroquímicas para determinar cómo se encuentra la superficie del metal antes de ser expuesto al medio ácido, después de las pruebas de corrosión se vuelve hacer metalografía y para determinar cómo fue su comportamiento del inhibidor, es decir, si hubo una efectividad de protección del inhibidor de corrosión. Se tomaron imágenes metalográficas en un microscopio metalúrgico invertido GX51 de la marca OLYMPUS las capturas corresponden a diferentes etapas, el estado inicial del acero, después de la exposición a H₂SO₄ (0.5 M), y después de pruebas con extracto inhibidor.

Además, se realiza Fluorescencia de Rayos-X (RXF) para determinar la presencia de grupos funcionales antes y después de las pruebas de corrosión. Esto se realiza mediante espectroscopia infrarroja FT-IR; para este propósito, una unidad Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR, equipada con un accesorio universal de muestreo ATR y aplicando un número de onda de 400-4000 cm⁻¹.

La técnica de Impedancia electroquímica EIS permite determinar la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} que tiene el material ante un medio y la resistencia a la solución R_s estos parámetros se obtienen a partir del diagrama de Nyquist mostrado en la Figura 22, los valores surgen realizando un ajuste del semicírculo a través de un circuito eléctrico equivalente “CEE”, con estos valores de resistencia donde la resistencia de la trasferencia de carga “ R_{ct} ” nos ayuda a hacer un análisis si

inhibidor está funcionando, también se puede observar como el metal sufre una pasivación o una inductancia, es decir, la forma que toma el semicírculo nos puede señalar diferentes mecanismos superficiales, también obtendremos un valor de capacitancia en el procesos electroquímico atribuido a como se distribuyen las moléculas de inhibidor en la interface metal - electrolito. La técnica de Tafel es una técnica de corriente directa “DC” que nos ayuda a conocer un valor de corriente que está relacionado con la velocidad de corrosión “ V_{corr} ” y nos predice cuanto puede durar el efecto inhibidor del extracto. Existen otros valores que se pueden obtener a partir de los parámetros de resistencia, corriente y V_{corr} , uno de ellos es la cobertura del inhibidor sobre la superficie dado por “ θ ” y con este se obtiene la eficiencia, las ecuaciones de estos cálculos se muestran a continuación:

$$\theta = \frac{\frac{1}{R_{ct}}(\text{blanco}) - \frac{1}{R_{ct}}(\text{inhibidor})}{\frac{1}{R_{ct}}(\text{blanco})} \quad (16)$$

$$\theta = \frac{i_{corr}(\text{blanco}) - i_{corr}(\text{inhibidor})}{i_{corr}(\text{blanco})} \quad (17)$$

$$EI(\%) = \theta * 100 \quad (18)$$

Donde:

R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga del inhibidor o del blanco (H_2SO_4)

i_{corr} es el potencial de corriente de corrosión del inhibidor o del blanco (H_2SO_4)

EI es la eficiencia en porcentaje

θ es la cobertura del inhibidor sobre el metal.

**ANÁLISIS Y
DISCUSIÓN
DE
RESULTADOS**

8. Análisis y discusión de resultados

8.1 Resultados de FT- IR.

El espectro del FT-IR obtenido del extracto *Citrus X-Latifolia*, se muestra en la Figura 32 donde se muestran los siguientes datos: un pico ubicado a 3323 cm^{-1} identifica la presencia de un grupo funcionales OH, en 2926 cm^{-1} relacionado con la vibración de estiramiento (asimétrica) del grupo C-H, el pico/señal ubicado en 1608 cm^{-1} y está relacionado con un grupo funcional H-O-H, el pico/señal de 1724 cm^{-1} es característico de un grupo funcional carboxílico (-COOH), finalmente, en el pico ubicado en 1039 cm^{-1} relacionado con la vibración de estiramiento del enlace C-O atribuida a los carbohidratos (azúcares y almidón). Estos grupos funcionales contienen heteroátomos (P, O, S, N), que tienen una densidad electrónica que promueve su adsorción en la superficie del acero a través de enlaces coordinados.

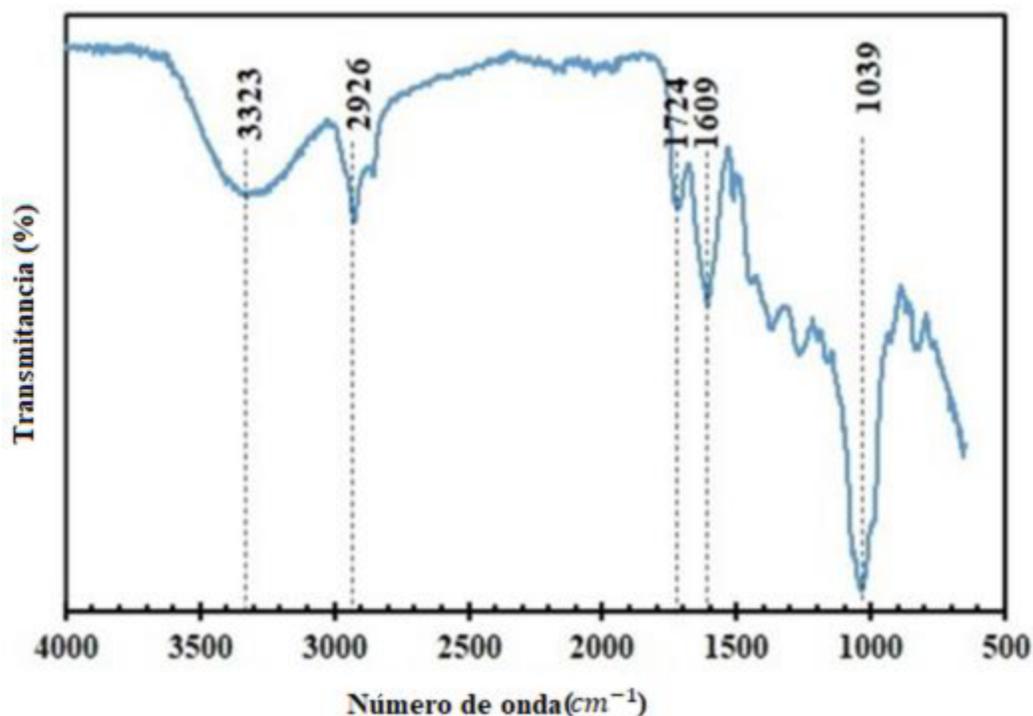


Figura 32. Espectro FT-IR del extracto de *Citrus X-Latifolia*.

8.2 Curvas de polarización Potenciodinámica (Tafel)

Los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica se muestra en la Figura 33, donde se observa la señal del cambio de potencial de corrosión (E_{corr}) entre la curva anódica del acero atacado con el ácido H_2SO_4 a 0.5 Molar (Blanco). En cuanto a las curvas generadas a partir de las concentraciones del extracto inhibidor se observa un cambio en la forma de la pendiente anódica relacionada con una disminución en la densidad de corriente de intercambio (J_o) cuando se agrega el inhibidor. El desplazamiento del potencial hacia valores más positivos (más nobles) y la forma de las curvas con el inhibidor cumplen con el comportamiento de un inhibidor de tipo anódico, según (Sastri, 2011) este tipo de inhibidor se forma una película que se adsorbe en la superficie del acero, evitando su disolución.

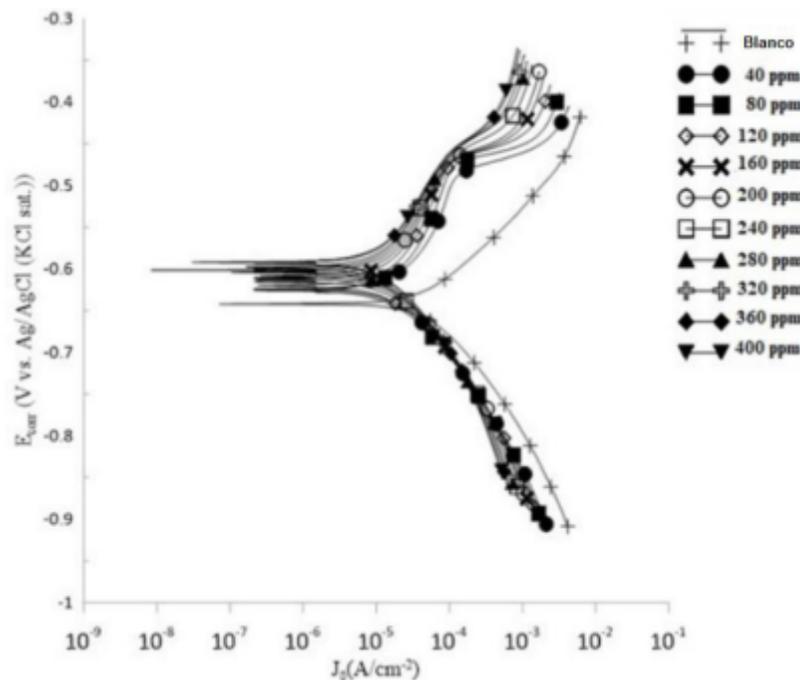


Figura 33. Curvas de Polarización Potenciodinámica (Tafel) al acero AISI 1045 con el ácido H_2SO_4 a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de *Citrus-X Latifolia*.

Las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c) de las curvas de polarización con la muestra en blanco (sin inhibidor) y con inhibidor, estas concentraciones se calcularon utilizando el software EC-Lab de Bio-Logic®. Los valores obtenidos fueron sustituidos en la expresión Stern-Geary (ecuación 19) para obtener la resistencia a la polarización (RP) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la corriente de corrosión (i_{corr}); los resultados se presentan en la Tabla 5.

$$I_{corr} = \frac{b_a - b_c}{2.303(b_a - b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (19)$$

La Tabla 5 muestra los resultados de la técnica de polarización potenciodinámica; en general, se observa una disminución en el potencial de corrosión y de la densidad de corriente a medida que se agrega cada una de las concentraciones de extracto de *Citrus X-latifolia*; por otro lado, estos valores a portan una mejor velocidad de corrosión de 0.19 mm/año con una concentración de al menos 360 ppm.

Tabla 5. Resultados de Polarización Potenciodinámica (Tafel) de las diferentes concentraciones del ácido H_2SO_4 a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de *Citrus X-Latifolia*.

Concentración del inhibidor (ppm)	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl KCl sat.)	I_{corr} (A/cm^2)	V_{corr} (mm/Año)	IE%
Blanco	-0.640	1.55×10^{-5}	0.174	-
40	-0.622	4.38×10^{-6}	0.049	71.83
80	-0.623	3.83×10^{-6}	0.043	75.36
120	-0.617	3.07×10^{-6}	0.034	80.27
160	-0.612	3.31×10^{-6}	0.037	78.72
200	-0.608	2.82×10^{-6}	0.032	81.84
240	-0.603	3.02×10^{-6}	0.034	80.56
280	-0.599	2.56×10^{-6}	0.029	83.54
320	-0.598	2.26×10^{-6}	0.025	85.43
360	-0.592	1.69×10^{-6}	0.019	89.14
400	-0.590	2.15×10^{-6}	0.024	86.16

8.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Mediante la técnica EIS se registró el comportamiento resistivo del acero AISI 1045 expuesto al ácido H_2SO_4 a 0.5 Molar y diversas concentraciones de extracto de *Citrus X-Latifolia*. La Figura 34 muestra los diagramas de Nyquist (Z_{re} VS Z_{im}), que presentan una forma semicircular cuyo tamaño aumenta a medida que se añaden las concentraciones de inhibidor, indicando un aumento notable en la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} entre el acero en ácido y a medida que se aumentan las concentraciones de inhibidor agregado.

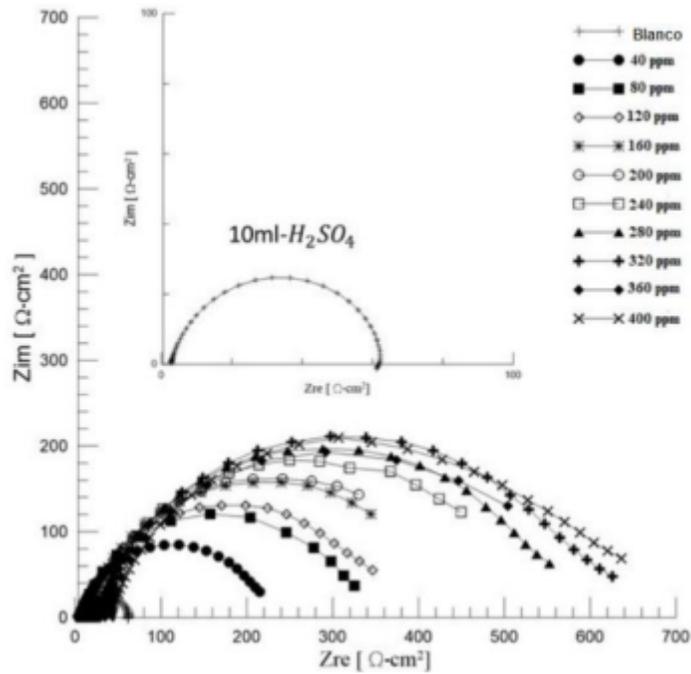


Figura 34. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) al acero AISI 1045 con el ácido H_2SO_4 a 0.5 Molar (Blanco) y el inhibidor de *Citrus-X Latifolia*.

Para calcular los parámetros eléctricos provenientes de los diagramas de impedancia, EIS, se ajustaron los diagramas de Nyquist utilizando un circuito eléctrico equivalente (CEE) utilizando el software Zsim®. La Figura 35 (a) muestra el ajuste de los diagramas de impedancia para el acero AISI 1045 en H_2SO_4 ; el CEE que se ajusta a la forma del semicírculo tipo Randles (H. Herrera Hernández, 2020) se compone de dos resistores; la resistencia de la solución (R_{sol}), la resistencia de transferencia de carga R_{ct} y un elemento de fase constante (CPE) que reemplaza la capacitancia electroquímica de doble capa (C_{dl}) y se expresa en unidades de μF ; sin embargo, al agregar el inhibidor el modelo de Randles no se genera un buen ajuste, por lo que se propuso un circuito diferente el cual se muestra en la Figura 35 (b) donde se puede ver la modificación del EEC al integrar tres resistores: solución de la Resistencia (R_{sol}), resistencia de la transferencia de carga del inhibidor (R_{inh}) y resistencia de la transferencia de carga de electrones provenientes del acero (R_{ct}), así como dos elementos de fase constante CPE.

$$C_{dl} = CPE \cdot \omega_{\theta_{max}}^{(\alpha-1)} \quad (20)$$

Dónde: $\omega_{\theta_{max}}$ es la frecuencia máxima en el semicírculo de Nyquist, y el exponente (α) es una constante obtenida mediante el ajuste y cuyos valores oscilan entre 0.5 ~ 0.9. (H. Herrera Hernández, 2020) (Magar, 2021).

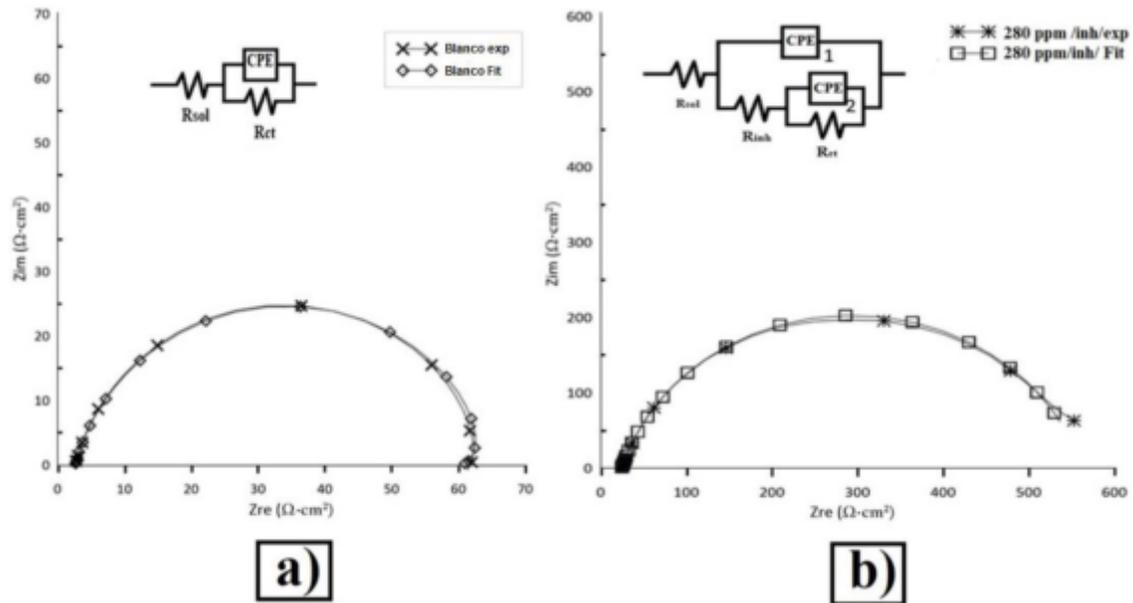


Figura 35. Diagramas de Nyquist ajustados y representación del circuito eléctrico equivalente (CEE) correspondiente a (a) AISI1045 en H_2SO_4 (0.5 M), (b) AISI 1045 en H_2SO_4 (0.5 M) + extracto de hoja de *Citrus X-Latifolia*, ejemplo de 280ppm agregado.

Los resultados reportados en la Tabla 6, se muestran los valores de R_{sol} , R_{ct} , C_{dl} y finalmente la eficiencia en porcentaje IE%. Se puede observar que la adición de 40 ppm del inhibidor genera un aumento de R_{ct} , así como un aumento de la capacitancia, lo que sugiere que el intercambio de electrones entre el medio y el acero de prueba disminuye debido a la formación de una barrera aislante, sin embargo, la superficie del metal, según un estudio de Bryan H. (Hirschorn, B, 2010), lo que sugiere que el espesor de la película formada está relacionado con el valor de capacitancia, de modo que cuanto mayor sea el valor de C_{dl} menor es su espesor lo que implica que el espesor formado por el extracto de *Citrus X-Latifolia* no es muy grueso, y continúa ingresando los iones corrosivos del medio en cantidades más pequeñas, permitiendo la transferencia de carga.

Tabla 6. Parámetros de corrosión obtenidos por la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Concentración del inhibidor (ppm)	I_{corr} A/cm^2	R_{sol} $\Omega \cdot cm^2$	R_{ct} $\Omega \cdot cm^2$	C_{dl} $\mu F/cm^2$	IE%
Blanco	4.23×10^{-5}	2.63	320.18	238.27	-
40	5.83×10^{-6}	3.31	1,140.07	586.00	71.92
80	8.26×10^{-6}	6.30	1,662.98	805.11	80.75
120	7.10×10^{-6}	9.21	1,760.32	897.33	81.81
160	6.81×10^{-6}	12.31	2,092.87	957.31	84.7
200	5.99×10^{-6}	15.17	2,157.93	966.03	85.16
240	5.78×10^{-6}	20.02	2,508.26	981.51	87.23
280	4.84×10^{-6}	24.07	2,731.06	1077.8	88.28
320	4.01×10^{-6}	28.60	2,980.51	1064.75	89.26
360	3.20×10^{-6}	34.54	2,941.40	1205.00	89.12
400	40.1×10^{-6}	39.26	3,008.73	1066.85	89.36

La Figura 36 representa las velocidades de corrosión obtenida por las técnicas electroquímicas de Tafel y EIS. Los resultados muestran una disminución sustancial en V_{corr} para la muestra de acero cuando se expone a una dosis de concentración del inhibidor *Citrus X-Latifolia* en comparación con una muestra en blanco. Los valores más bajos de la velocidad de corrosión (V_{corr}) se obtuvieron a una concentración de 360 ppm para Tafel mostrando 0.019 mm/año y para EIS 0.035 mm/año. En general, los resultados obtenidos con ambas técnicas son casi muy similares, lo que indica una correlación muy estrecha entre Tafel y EIS.

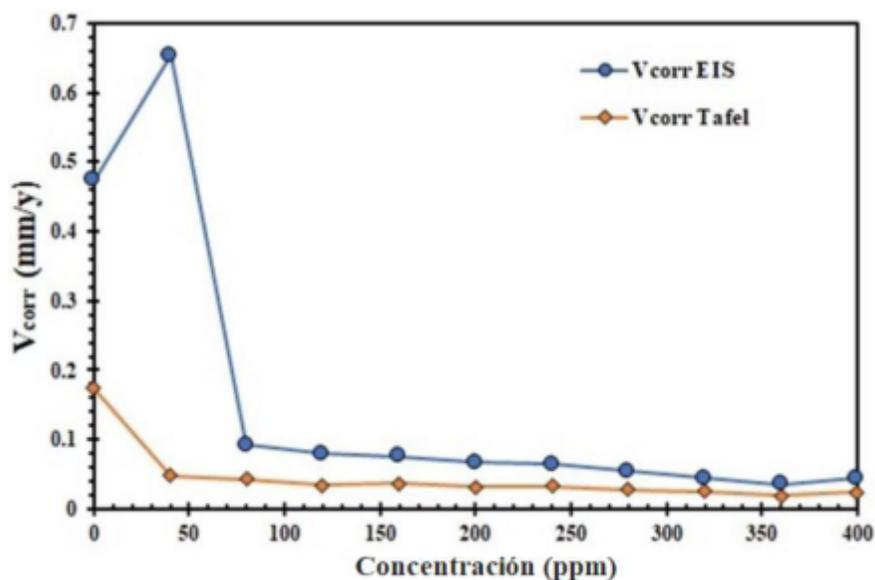


Figura 36. Comportamiento de la velocidad de corrosión obtenido mediante técnicas de Tafel y EIS del extracto inhibidor de Citrus X-Latifolia dosificado en H_2SO_4 (0.5 M) a 25°C.

8.4 Eficiencia del inhibidor

La Eficiencia de Inhibición de Corrosión (IE) se puede calcular utilizando el grado de cobertura " θ " que representa el valor de la superficie metálica cubierta por el extracto inhibidor, las ecuaciones utilizadas son (16, 17 y 18) mencionadas en el apartado de metodología experimental (7.6 Análisis de datos).

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión obtenida por Tafel y R_{ct} que es la resistencia de transferencia de carga de electrones obtenida por EIS, usando las ecuaciones 16 o 17, el valor de IE (%) se puede calcular directamente con la expresión 18 (Haldhar, R, 2019), (Kamal, C, 2012). En la Figura 37 se muestra que la eficiencia del inhibidor (IE) fue muy prometedora, desde los 120 ppm con 80% de IE en ambas técnicas y llegando a 89% de IE en la concentración final de 320 ppm.

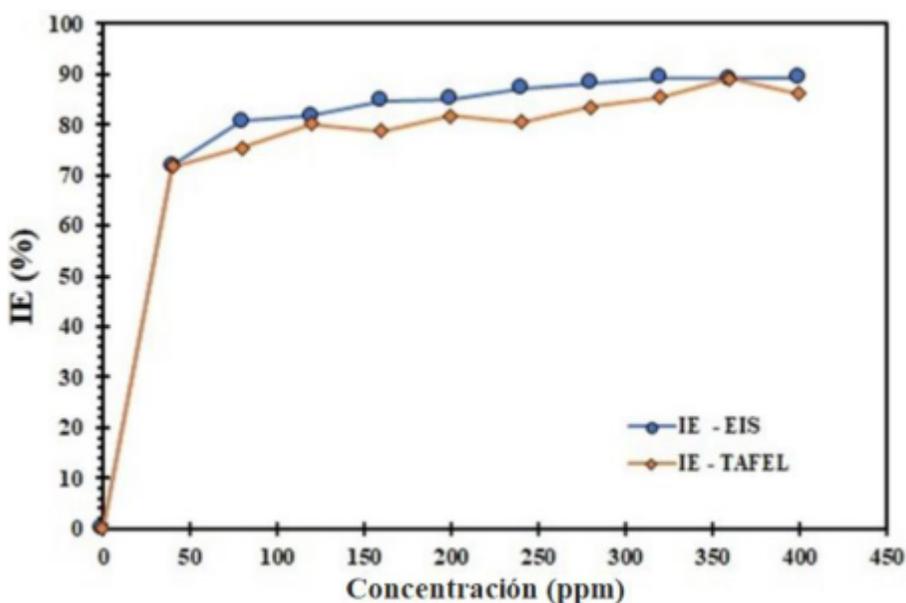


Figura 37. Porcentajes de eficiencia de inhibición (IE%) obtenidos por las técnicas de Tafel y EIS para los volúmenes agregados de extracto de *Citrus X-Latifolia* en H_2SO_4 (0.5 M) a $25^\circ C$.

8.5 Mecanismo de absorción

El modelado de isotermas de adsorción es beneficioso al proporcionar información sobre la capacidad de la molécula orgánica del inhibidor para concentrarse en la superficie/interfaz del metal. Existen dos mecanismos de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La fisisorción se lleva a cabo mediante interacciones de fuerzas de Van Der Waals entre los sitios activos de la superficie del metal; dichas moléculas adsorbidas requieren valores de energía inferiores a

-20kJ/mol para formar multicapas. Mientras que en el proceso de quimisorción, las interacciones implican intercambio de carga y unión coordinada por fuerzas análogas entre la superficie del metal y las moléculas adsorbidas. Entre la superficie del metal y las moléculas orgánicas, esta formación de monocapa requiere energías superiores a -40 KJ/mol, de acuerdo con Barreto, 2016, Khaled, 2010, y Dahdele, 2016.

Con las ecuaciones (16 o 17) es posible realizar el cálculo para diferentes modelos de adsorción; el más utilizado en la literatura es el modelo de Langmuir, el cual se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (21)$$

donde C es la concentración de inhibidores en el electrolito a granel, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción. En la Figura 38, la ecuación 21 se puede interpretar como una ecuación de la línea recta; lo que muestra que el comportamiento del extracto de *Citrus X-Latifolia* tiende a ser lineal, y el coeficiente de correlación se aproxima a 1; Usando el valor de la pendiente, la energía libre de adsorción de Gibbs (ΔG°_{ads}) se puede estimar mediante la ecuación 22:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (22)$$

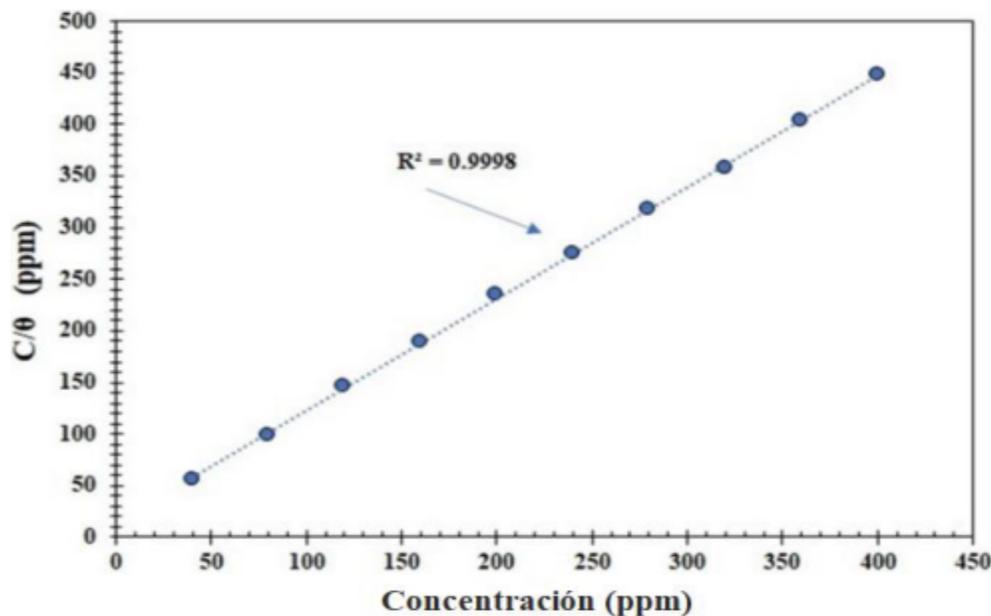


Figura 38. Representación de la isoterma de Langmuir para la adsorción de *Citrus X-Latifolia* en la superficie del acero AISI 1045 expuesta en ácido H_2SO_4 a 0,5 Molar a 25 °C.

Los resultados termodinámicos obtenidos al analizar el ajuste lineal de la isoterma de Langmuir se presentan en la Tabla 7. El valor de energía de Gibbs negativa (ΔG°_{ads}) (-3.04 kJ/mol) indica que el

extracto de *Citrus-X Latifolia* sufre una adsorción espontánea en la superficie del metal AISI 1045, mediante un proceso de fisisorción. Este comportamiento es similar al de otras moléculas orgánicas como el jugo de lima, el extracto de Opuntia Ficus Indica o inhibidores sintéticos como el pantoprazol utilizado en oleoductos de hidrocarburos, (Torres, 2007), (Jessima, 2020).

Tabla 7. Resultados de parámetros isotérmicos del extracto de hoja de Citrus X Latifolia sobre superficie AISI 1045 en H₂SO₄ a 25°C.

Isoterma	Intercepción	Pendiente	K_{ads}	R^2	ΔG_{ads} (kJ·mol ⁻¹)
Langmuir	14.53	10.8	0.06	.99	-3.04

El ataque a la superficie del acero después de la experimentación quedó registrado en la Figura 34, donde se muestra el acero pulido antes de las pruebas electroquímicas Figura 39(a); después de la exposición con ácido H₂SO₄ a 0.5 Molar, se observa la presencia de picaduras, incluida la formación de residuos de óxido en la superficie se observa en la Figura 39(b); finalmente se puede observar en la Figura 39(c) que el extracto de *Citrus X-Latifolia* obtuvo buenos resultados cambiando el tipo de corrosión ya que las moléculas inhibitoras obedecen a un mecanismo de adsorción formando así una barrera orgánica en la superficie del acero, correspondiente a una disminución de la velocidad de corrosión.

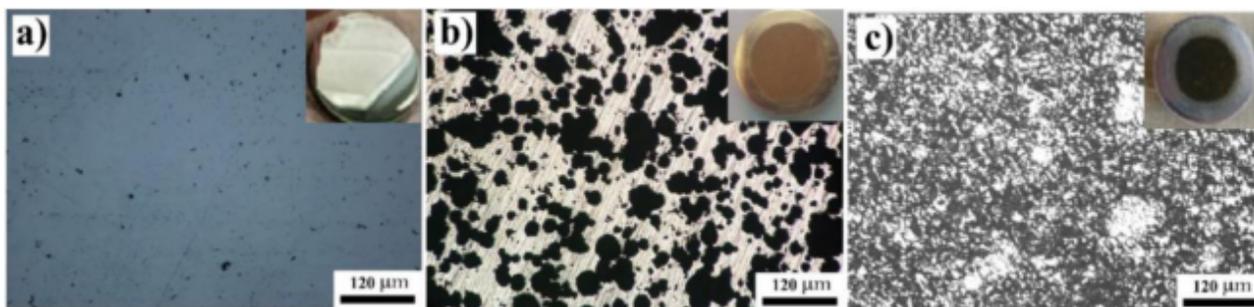


Figura 39. Metalografía del acero AISI 1045 en (a) estado inicial antes del ataque, (b) atacado por H₂SO₄, y (c) después de la exposición al extracto de *Citrus X-Latifolia*.



CONCLUSIONES

© 2013 Amstron

9. Conclusiones

Hoy en día se considera cada vez más el cuidado del medio ambiente donde hay investigaciones y/o soluciones novedosas que ayudan al proceso humano como en la industria, agricultura, farmacéutica, minería, transporte entre otros, con el objetivo de reducir el daño a la naturaleza. Este proceso de investigación que impulsa el DR. HERRERA tiene como finalidad controlar y/o reducir el proceso de degradación por corrosión utilizando un inhibidor a base de un extracto natural donde se utilizaron hojas de un limonero **Citrus X-Latifolia**, los cuales se obtuvieron por medio de un proceso cuidadoso en el corte de las hojas de dicho árbol para no dañarlo. El extracto líquido es preparado a partir de hojas de *Citrus X-Latifolia*, que es un inhibidor de corrosión adecuado para el acero estructural grado AISI 1045 expuesto a una solución de H_2SO_4 a 0.5 Molar en condiciones estándar de laboratorio. Los resultados electroquímicos mediante la metodología de Tafel muestran que el comportamiento de este inhibidor es de tipo anódico y modifica el potencial de corrosión, E_{corr} , hacia valores más nobles/positivos. Al igual que las mediciones de EIS, los resultados muestran que, la resistencia a la transferencia de carga aumenta a medida que se dosifica a cada concentración de extracto, encontrando velocidades de corrosión comparativas para ambas técnicas. La mejor eficiencia observada en EIS y Tafel fue del 89% bajo una concentración de 360 ppm. La isoterma de adsorción de Langmuir muestra que el extracto utiliza un mecanismo de adsorción física (fisisorción) y crea una capa protectora sobre el acero. Dichos resultados de esta investigación nos llevan a las siguientes conclusiones fundamentales:

- Al realizar la recolección de las hojas del árbol **Citrus X-Latifolia** se realizó un proceso de deshidratación para después pulverizarlo y agregar etanol obteniendo un extracto puro de la hoja, para validar la función del extracto como un inhibidor se realizó una prueba de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), dicha técnica demuestra que existen ciertos grupos químicos funcionales que contienen heteroátomos como lo son : P, O, S y N. Tienen una densidad electrónica que promueve su adsorción en la superficie del acero a través de enlaces coordinados, estos resultado se muestran en la gráfica de la Figura 29 donde el pico posicionado en el eje de número de onda 1039 cm^{-1} que tiene una relación con la vibración de estiramiento del enlace C-O atribuida a los carbohidratos que son los azúcares y el almidón. Por ende, se demuestra que el extracto del limón **Citrus X-Latifolia** funciona realmente como un inhibidor natural de la corrosión.
- En acuerdo con la técnica curva de polarización Potenciodinámica (TAFEL) se muestra la existencia de un desplazamiento del potencial colocándose en números positivos a diferencia

de la primera prueba en blanco, esto quiere decir que el inhibidor es de tipo anódico, donde forma una película protectora que cubre la superficie del acero reduciendo el proceso de disolución por el agente corrosivo. Otra aportación que deja esta técnica es la obtención de los resultados de la velocidad de corrosión (V_{corr}), donde se puede reducir aproximadamente el periodo de degradación del material por año, solo para comparar; en la Tabla 5 se muestra que la prueba en blanco tiene un valor de 0.174 mm/año, pero al agregar el inhibidor se observa una disminución marcada de 0.049 mm/año en tan solo los primeros 40 ppm, es decir que se redujo a un 72% del valor inicial. La técnica de Tafel demuestra que la capacidad de duración y la eficiencia que tiene el inhibidor. Así como el comportamiento que este genera dentro de la solución y como beneficia a la superficie del metal.

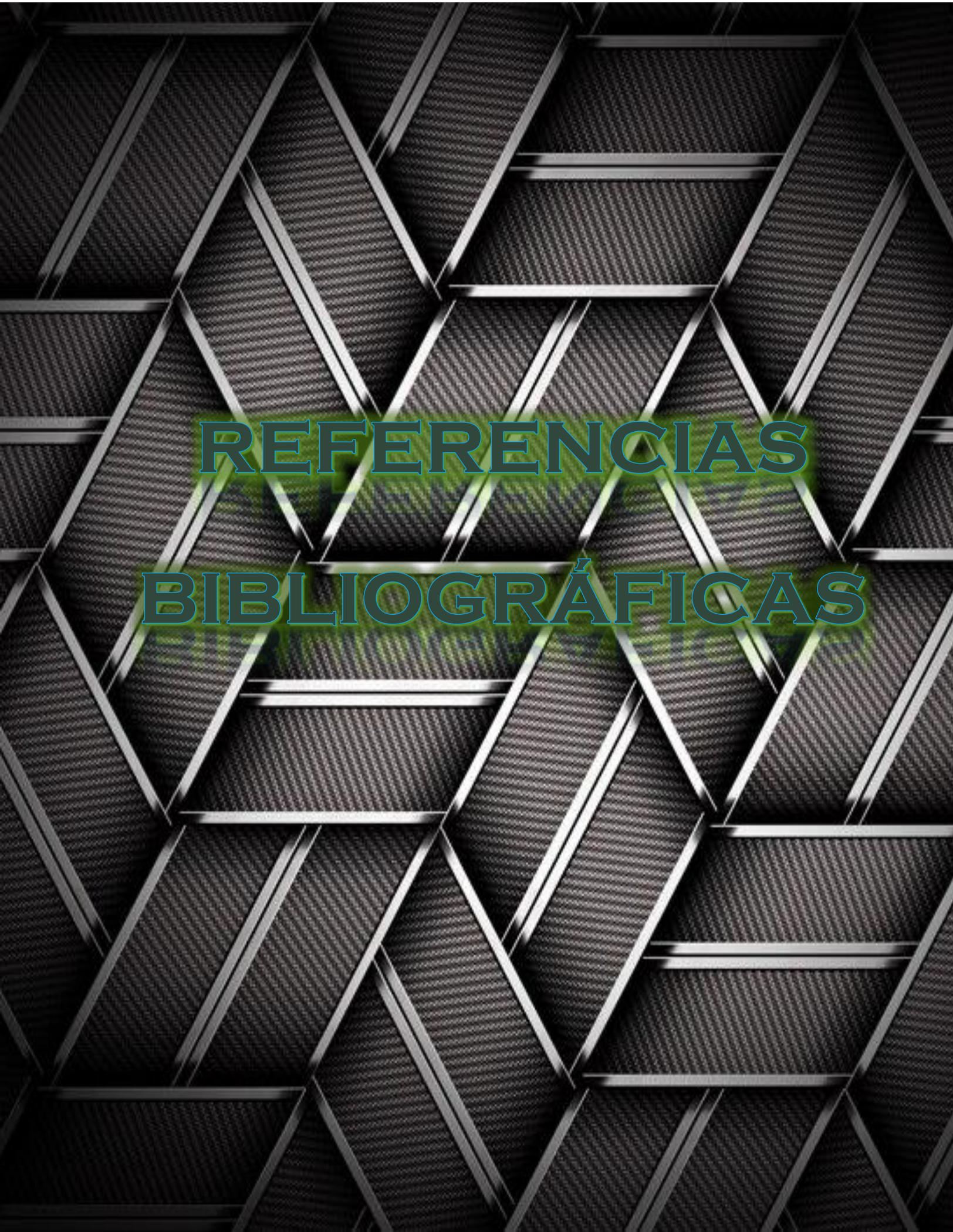
- 🌈 Para la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), sobra decir que demostró la resistencia de la transferencia de carga (R_{ct}) generada por el inhibidor. El semicírculo que se muestra en el diagrama Nyquist indica el comportamiento resistivo que tiene tanto la solución (Blanco) como el inhibidor, entre más grande sea el semicírculo mayor resistencia tendrá, como se muestra en la Figura 31, esto se debe a que el inhibidor creo una capa protectora en la superficie del metal como se mencionó de igual manera en la técnica de Tafel.
- 🌈 Para obtener la eficiencia del inhibidor es necesario evaluar la corriente de corrosión (I_{corr}) por la técnica de Tafel, o bien usando la técnica de EIS para obtener la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). En la Figura 34 se observa la eficiencia del inhibidor (IE%) que corrobora la tendencia de la eficiencia del inhibidor, por ejemplo, este inhibidor alcanzo el 80% empleando ambas técnicas con tan solo los primeros 120ppm y para el 89% solo se utilizó la cantidad de 320ppm del inhibidor.
- 🌈 Los resultados aclaran la efectividad del extracto *Citrus X-Latifolia* como inhibidor natural de la corrosión, dentro de la experimentación el uso del inhibidor resultó ser innovador, desafiante e incluso motiva en el desarrollo de seguir con nuevas investigaciones que ayuden al medio ambiente, a la sociedad y la industria.

The background of the image is a dark blue, almost black, space filled with intricate, ethereal patterns of lighter blue smoke or mist. These patterns swirl and flow in various directions, creating a sense of movement and depth. The smoke is most concentrated in the center and fades towards the edges.

GLOSARIO

10. Glosario.

Fe-C	Aleación de Hierro-Carbono, Fe-C
HCl	Ácido Clorhídrico
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
AISI	Instituto Americano del Hierro y el acero
AISI-1045	Acero Grado Estructural
ASTM	American Society for Testing and Materials
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
E	Potencial en Volts
I	Corriente en Amperes
Z	Impedancia
Z'	Parte real de la función de transferencia
Z''	Parte imaginaria de la función de transferencia
R_s	Resistencia a la solución
R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa
V_{corr}	Velocidad de Corrosión
E_{corr}	Potencial de corrosión
I_{corr}	Corriente de Corrosión
b_a	Pendiente de Tafel anódica
b_c	Pendiente de Tafel Catódica
OCP	Potencial de Circuito Abierto
WE	Electrodo de Trabajo
RE	Electrodo de Referencia
CE	Contra Electrodo o Electrodo de Grafito
CEE	Circuito Eléctrico Equivalente
RXF	Fluorescencia de Rayos-X
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
RP	Resistencia a la Polarización
CPE	Elemento de Fase Constante
R_{inh}	Resistencia de Transferencia de Carga del Inhibidor
MO	Microscopia Óptica
IE%	Porcentaje del Potencial de Eficiencia
K_{ads}	Constante de Equilibrio de Adsorción
ΔG°_{ads}	Energía libre de adsorción de Gibbs
C	Concentración de Inhibidores en el Electrolito



**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

11. Referencias bibliográficas

- Association, W. (2021). Welcome to our collection of amazing facts about steel:" What is steel's value to society?". Retrieved from <https://www.worldsteel.org/about-steel/steel-facts.html>
- Avner, S. H. (1988). *Introducción a la metalurgia física* (Vol. Segunda edición). Estado de México: McGraw-Hill.
- Barreto Monroy, E. (2016). *Extractos líquidos naturales de morinda citrifolia y aloe-vera como posibles inhibidores de la corrosión en aceros industriales*. (Ingeniería industrial), Centro Universitario UAEM Valle de México, Atizapán de Zaragoza, Edo. de México.
- C. Hakan GÜR, S. S. (2011). Determinación no destructiva de tensiones residuales superficiales en Shot Peened Steels por la técnica magnética Barkhausen Noise. Retrieved from ResearchGate website: https://www.researchgate.net/publication/264850483_Non-destructive-Determination-of-Surface-Residual-Stresses-in-Shot-Peened-Steels-by-the-Magnetic-Barkhausen-Noise-Technique
- Chauvin, Y. (2010). *Corrosion and degradation of metallic materials* (TECHNIP 2s rue Cinoux ed.). Paris: Editions Technip.
- Company, S. (2022). Tipos de corrosión. Retrieved from <https://www.swagelok.com/es/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types#uniform>
- Dilek (YALÇIN) DUYGU.; Tülay BAYKAL; Đlkay AÇIKGÖZ; Kazım YILDIZ. (2009) Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy for Biological Studies. G.U. Journal of Science. 22(3): 117-121. Retrieved from [Microsoft Word - 117-121.doc \(dergipark.org.tr\)](#)
- Dahdele, J.; Danaee, I.; Rashed, G. R. J. Chil. Chem. S. 2016, 61, 3025-3030. DOI: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072016000300003>.
- Dakhil, R. M.; Tayser, S. G.; Ahmed, A. A. A.; Abdul, A. H. K. Green Chem. Lett. Rev. 2018, 11, 559-566. DOI: <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547796>.
- Dr, Steve Dye, (2023). Onsite oil analysis with ASTM compliant FT IR instruments. Slideshare. Retrieved from [Steve dye onsite oil analysis with astm compliant ftir instruments | PPT \(slideshare.net\)](#)
- Dualmetalurgia. (2019). Diagrama de fases Fe-C. Retrieved from <http://dualmetalurgia.com/metalurgia/elementos-de-aleacion-y-defectos-cristalinos/diagrama-de-fases-fe-c/>
- Durán, R. A. (2016). Proyecto de Innovación Atlas Metalográfico Retrieved from <https://www.ucm.es/atlasmetalografico/x17>
- Filipek, J. W. (1999). *Metalografía y Tratamiento Térmico del Acero* (UAEM Ed. 1998 ed.). México.
- Flores, J. L. M. (1996). *aceros y sus aplicaciones* Universidad Autónoma de Nuevo León, Estado de Nuevo León
- Galbarro, H. R. (2016). Estudio y Clasificación de las Fundiciones. Retrieved from <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn108.html>
- García, C. (2016, 20/06/2022). Corrosión por picadura- ingeniería mecánica. Retrieved from <https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/06/corrosion-por-picadura.html>
- García, D. G. (2012). Diagrama Fe-C.Tratamientos térmicos de los aceros. Retrieved from <http://eafdgomez2012.blogspot.com/2012/12/diagrama-fe-ctratamientos-termicos-de.html>
- Haldhar, R., D.; Prasad, D.; Bhardwaj, N. J. Adhes. Sci. 2019, 33, 1169-1183. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1585030>.

- Hernández, H. H.; Ruiz, R. A. M.; Trinidad, G. J. C.; González, M. C. O.; Miranda, H. J. G.; Mandujano, R. A.; Morales, H. J.; Orozco, C. R., in: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Ed. IntechOpen. 2020.
- Herrera, H. H.; Tronco, M. I. F.; Miranda, H. J. G.; Hernández, S. E.; Espinoza, V. A.; Fajardo, G. Av. *Cien. Ing.* 2015, 6, 9-23.
- Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. *Electrochim. Acta.* 2010, 55, 6218-6227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- Jessima, M.; Hepziba, S. J.; Rakesh, B. G.; Muthappa, M.; Subhashini, S. *Asian J. Chem.* 2020, 32, 2055-2060. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22730>.
- Kamal, C.; Sethuraman, M. G. *Arab. J. Chem.* 2012, 5, 155-161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.006>.
- Khaled, K. F. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 6753-6763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085>.
- L. L. Shreir, P., FRIC, FIM, FICorrT, FIMF. (1976). *Corrosion Volume 1 Metal/Environment Reactions* (Vol. 1). London: Newnes-Butterworths.
- Magar, H.S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. *MDPI.* 2021, 2, 19. DOI: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
- Martinez, A. B. (2012). Historia y conocimiento de la metalurgia del acero, en Hispania. *Trater Press* 32, 10.
- Martínez, É. E. y. J. C. (2007). Caracterización de modos de falla típicos en cables de transmisión mecánica. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092007000100010
- Medina, D. (2014, 2014). Tipo de corrosión en materiales Retrieved from <https://slideplayer.es/slide/144750/>
- Mendonça, G. L. F.; Costa, S. N.; Freire, V. N.; Casciano, P. N. S.; Correia, A. N. *Corros. Sci.* 2017, 115, 41-55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012>.
- Ochoa, E. (2021). 1 Corrosión degradación del material por la reacción con el ambiente. . Retrieved from <https://slideplayer.es/slide/16109657/>
- Ospina, S. J. (2017). *Aceros para piezas y herramientas de corte guía para el curso de troquelado. Tomo I Hernando Villa Escudero* (Vol. 2017-1): Academia.
- Parra, S. (2018, 19/07/2018). Tipos de corrosión en el acero. Retrieved from <https://blog.laminasyaceros.com/blog/tipos-de-corrosion-en-el-acero>
- Peña, D. R. N. (2019). *Mejora de la dureza del acero SAE 1045 mediante la aplicación del tratamiento térmico criogénico*. (Ingeniería Mecánica), Universidad Continental, Escuela Académico Profesional de Ingeniería Mecánica Huancayo, Perú
- Ríos, M. C. J. P. F. D. I. (2016). *Comportamiento de inhibidores "verdes" en la corrosión de acero 1018 en medios ácidos*. (Doctor en ciencias de materiales), Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua Chihuahua
- Sastri, V. S. (2011). *Green corrosion inhibitors*. New Jersey John Wiley & Sons, Inc.
- Valencia, G. A. (2012). Los Aceros Avanzados. *Revista Colombiana de Materiales*, No 2, 31.
- Wordpress, B. d. Corrosión de fractura por tensión. Retrieved from <https://corrosioncarlos.wordpress.com/corrosion-de-fractura-por-tension/>
- Torres, A. A. A. J. *Appl. Electrochem.* 2007, 38, 835-841. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9319-z>.

Unnimaya; Prakasha, S.; Preethi, K.; Sneha, K. J. Solid State Electrochem. 2023, 27, 255-270. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05315-7>.

Y. Meas, F. j. R., J. Genescá, J. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E. A. Martínez, C. Arganiz, T. Pérez, A. Martínez, J.G Chacón, C. Gaona, F.M Almeraya, J.G González. (2002). *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión* (J. G. Llongueras Ed.). Queretaro: UNAM.



ANEXOS

ANEXOS

dreamstime

12. Anexos

12.1 Participación en conferencias académicas relacionadas al tema de investigación.

- J. C. Trinidad González, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruíz, **H. HERRERA HERNÁNDEZ**. **Extracto líquido de plantas medicinales para la inhibición de la corrosión del acero industrial AISI 1045 en medio ácido**. XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, en modalidad híbrida, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP, Puebla, Puebla, México.
- **Héctor Herrera Hernández**, Juan Carlos Trinidad González, José Guadalupe Miranda Hernández, Araceli Mandujano Ruíz. **LIQUID EXTRACT LEAVES OF SEVERAL PLANTS FOR THE INHIBITION OF THE CORROSION OF INDUSTRIAL STEEL AISI 1045 IN ACID MEDIUM**. XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials; Corrosion and Metallurgy Symposium, realizado del 14 al 19 de agosto de 2022, Quintana Roo, Cancún, México.

12.2 Publicación de un artículo indizado producto de la investigación.

- Juan Carlos Trinidad González, **HÉCTOR HERRERA HERNÁNDEZ**, Araceli Mandujano Ruíz, José Guadalupe Miranda Hernández. **LEAF LIQUID EXTRACT OF CITRUS X-LATIFOLIA FOR CORROSION INHIBITION OF STRUCTURAL STEEL AISI 1045 IN ACIDIC ENVIRONMENT**. J. Mex. Chem. Soc. 2023, 67(4), páginas 448-459. ISSN-e 2594-0317
DOI: <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.2029>

Líneas de investigación del Dr. Héctor Herrera Hernández DR.3H: LAB. DE INVESTIGACIÓN EN ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN DE MATERIALES INDUSTRIALES

Colaboración estrecha con la industria para desarrollar investigación básica-aplicada en el campo de la corrosión & electroquímica y resolver problemas ingenieriles, además de implementar nuevos procesos de producción nano-tecnológicos. La línea de investigación que el DR.3H cultiva está centrada principalmente en el estudio y caracterización de los mecanismos de la corrosión, procesos de pasividad, evaluación del rendimiento de recubrimientos y las propiedades electroquímicas de la interface superficie del metal y el medio electrolítico mediante técnicas modernas electroquímicas (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, y Análisis por Ruido Electroquímico, ENA). Otro interés en particular es la fabricación de aceros grado herramienta con un alto desempeño mecánico y muy resistente a la corrosión, tales como lo que se producen por Metalurgia de Polvos. Por otro lado, mediante la aplicación de tratamientos termoquímicos como el proceso de borurado en polvo también permite mejorar la resistencia mecánica por la formación de un recubrimiento endurecido por boro, las investigaciones están dirigidas a investigar la resistencia a la corrosión en diferentes medios agresivos.

Leaf Liquid Extract of *Citrus X-Latifolia* for Corrosion Inhibition of Structural Steel AISI 1045 in Acidic Environment

Juan Carlos Trinidad González*, Héctor Herrera Hernández, Araceli Mandujano Ruiz, José Guadalupe Miranda Hernández

Universidad Autónoma del Estado de México, Laboratorio de Investigación en Electroquímica y Corrosión de Materiales Industriales. Blvd. Universitario s/n, Predio San Javier Atizapán de Zaragoza, Estado de México, 54500, México.

*Corresponding author: Juan Carlos Trinidad González, email: carlos.trini.ct@gmail.com

Received March 29th, 2023; Accepted July 5th, 2023.

DOI: <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.2029>

We want to express our utmost respect and gratitude to the emeritus SNI researchers who have contributed significantly to the field of electrochemistry in Mexico. Dr. Yunny Meas Vong, Dr. Joan Genescá Llongueras, Dr. Ignacio González Martínez, Dr. Jorge Ibañez Cornejo, Dr. Omar Solorza Feria, and Dr. Elsa Miriam Arce Estrada have worked tirelessly and with a scientific passion for promoting new knowledge that benefits our environment and society. Their legacy serves as an inspiration to future researchers in the noble field of electrochemistry, as well as to us.

Abstract. In the present research work, the corrosion inhibition capacity of a liquid extract based on *Citrus X-Latifolia* leaves was evaluated as a **green inhibitor** that complies with a natural, economical, and environmentally friendly option. The tests were carried out on a carbon steel AISI 1045 exposed to an acid corrosive medium of 10 mL H₂SO₄ (0.5 M) to which various concentrations of the extract were dosed as follows: 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 and 400 ppm under standard conditions. Characterization by FT-IR was carried out to detect functional groups of the extract. The inhibitory behavior was recorded by electrochemical techniques (Tafel polarization and EIS). Finally, optical microscopy was used to evaluate the corrosion morphology. The results reveal that the adsorption of the extract molecules on steel follows the behavior of a Langmuir isotherm, reaching a maximum efficiency of 89 % with a concentration of 400 ppm. Finally, an evident change in the surface morphology of the steel sample is observed, thus reducing the pitting corrosion attack on AISI 1045 steel.

Keywords: Industrial steels; *Citrus X-Latifolia* liquid extract; green inhibitor; Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS; Tafel polarization.

Resumen. En el presente trabajo de investigación se evaluó la capacidad de inhibición de la corrosión de un extracto líquido a base de hojas de *Citrus X-Latifolia* como inhibidor verde que cumpla como una opción natural, económica y amigable con el medio ambiente. Los ensayos se realizaron sobre un acero al carbono AISI 1045 expuesto a un medio ácido corrosivo de 10 mL de H₂SO₄ (0,5 M) al que se dosificaron diversas concentraciones del extracto: 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 y 400 ppm en condiciones estándar. Se realizó una caracterización por FT-IR para detectar los grupos funcionales del extracto. El comportamiento inhibitorio se registró mediante técnicas electroquímicas (polarización de Tafel y EIS). Finalmente, se utilizó microscopía óptica para evaluar la morfología de la corrosión. Los resultados revelan que la adsorción de las moléculas del extracto sobre el acero sigue el comportamiento de una isoterma de Langmuir, alcanzando una eficiencia máxima del 89 % con una concentración de 400 ppm. Finalmente, se observa un cambio evidente en la morfología

superficial de la muestra de acero, reduciéndose así el ataque de corrosión por picaduras en el acero al carbono 1045.

Palabras clave: Aceros industriales; extracto líquido de *Citrus X-Latifolia*; inhibidor ecológico; Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS); polarización de Tafel.

Introduction

Steel is a crucial industrial material used for many years ago to manufacture pipes, machinery, structures, and tools; unfortunately, its degradation occurs due to corrosion, a significant problem that generates costly economic losses and irreversible damage [1]. Therefore, preventing and controlling this phenomenon is essential when developing a monitoring or maintenance plan. A promising solution to mitigate corrosion is using **green inhibitors** [2, 3]; these innovative inhibitors contain organic molecules extracted from organic plants, leaves, or fruits that suppress oxidation-reduction reactions when steel is exposed to aggressive environments such as acidic media. Depending on the type of metal-media interaction, green inhibitors can generate protective layers (thin film inhibitors) or work through an adsorption process, in which a charge transfer occurs between the inhibitor and the metal surface, forming a protective layer that prevents contact with the metal, in addition, they offer essential economic advantages, as they are relatively inexpensive and environmentally friendly [4-6]. Organic plant extracts contain phytochemical compounds, including heteroatoms such as sulfur, phosphorus, nitrogen, and oxygen, which effectively prevent metal corrosion; these heteroatoms act as adsorption centers, allowing easy adsorption on the metal surface. Several plant and fruit extracts have been studied, showing a high inhibition efficiency in different corrosive environments reaching inhibition efficiency of 80 to 96 %; some of them are *Morinda Citrifolia* leaves, *Aloe vera* gel, *Opuntia Ficus*, *Pomegranate*, among others [7-11].

The *Citrus X-Latifolia* plant (known as **Persian lemon**) is cultivated around the world, and Mexico is one of the leading exporters of this fruit; it belongs to the *Rutaceae* family along with the *Citrus X-aurantifolia* plant of which studies have been conducted to evaluate and characterize the corrosion inhibition capabilities in carbon steels in acid medium from the extract prepared with its leaves, according to Rajesh H. et al. [12] found efficiencies (IE) higher than 90% using low concentrations of the extract. At the same time, Rifat Mohammed Dakhil R.M. et al. [13] reported that efficiencies of 80 % are maintained with increasing temperature; therefore, it is of great interest to evaluate the leaves of *Citrus X-Latifolia* as a possible corrosion inhibitor for AISI 1045 steel exposed in an acidic medium H₂SO₄ (0.5 M) under standard conditions and implementing the use of electrochemical characterization techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization (Tafel) to determine the corrosion rate (V_{corr}) generated when different concentrations of this extract are added.

Another reason for considering using the leaves of the *Citrus X-Latifolia* plant instead of its fruits is that the leaves are often discarded, leading to waste accumulation and environmental pollution, thus representing an opportunity to explore alternative uses for this resource, particularly in the corrosion of materials.

Experimental

Preparation of extract and acid.

The leaves of *Citrus X-Latifolia* were collected, washed with soap, and rinsed with distilled water to be later dehydrated naturally, taking advantage of sunlight (this process lasted about three months), once dried they were crushed in a mortar until obtaining fine particles that were weighed on a balance until getting 50 gr of powder that was poured into a flask and filled with 500 ml of ethanol; finally, this solution was macerated for two weeks before being used in the tests. The concentrations in ppm of the *Citrus X-Latifolia* extract used

were: 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, and 400, this process is shown in Fig. 1 [7, 13]. For the corrosive medium, a solution of H_2SO_4 (0.5 M) was prepared from concentrated acid and distilled water.

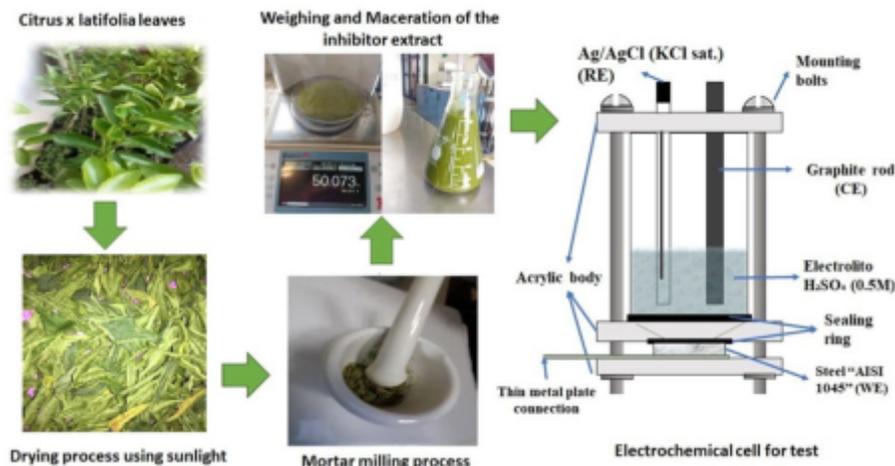


Fig. 1. Preparation of *Citrus X-Latifolia* leaf liquid extract and Electrochemical cell for tests.

Specimens preparation

For AISI 1045 steel specimens, cylindrical bar coupons were cut and shaped into samples 2.5 cm in diameter and 1 cm in width; the chemical composition of this steel is Si 0.22 %, Mn 0.75 %, S 0.50 %, P 0.40 %, C 0.40-0.50%, and balance Fe. The samples were then abraded using different sizes of silicon carbide paper with the numbers: #80, #240, #300, #400, #600, and #1200 until achieving a mirror finish with an alumina cloth. After polishing, the samples were washed with water, soap, and acetone and dried with hot air. Finally, the specimens were kept in a desiccator for testing.

Electrochemical evaluation

For corrosion test, acrylic cells were manufactured on a milling machine (a particular cell designed by DR.3H) [7, 9], to which 10 mL of H_2SO_4 (0.5 M) were added. The cell has a configuration of 3 electrodes: 2 are connected at the top, the reference electrode (RE) of Ag/AgCl (KCl sat.), and a graphite bar as the counter electrode (CE), while at the bottom steel is found below as a working electrode (WE) [14], this assembly can be seen in Fig. 1. A Parstat 4000 potentiostat/galvanostat from Prince Applied Research® (serial number 14181860) linked to a PC and controlled by Versa Studio software for acquisition data was used for experimentation. The sequence described in Fig. 2 begins with the test of the steel exposed to acid, applying open circuit potential (OCP) for 1 hour to monitor the equilibrium potential of the system, later EIS technique is used with a sweep of frequencies ranging from 100KHz at 10mHz, with an amplitude of 10 mV with 10 points/decade, at the end Tafel was applied, with a sweep potential of ± 250 mV, and a sweep speed of 1.66 mV/s [15-17]. Once this first sequence of tests was finished, the first extract concentration of 40 ppm was added, and the OCP, EIS, and Tafel techniques were applied again. This process will be repeated by adding each dosage within the same test.

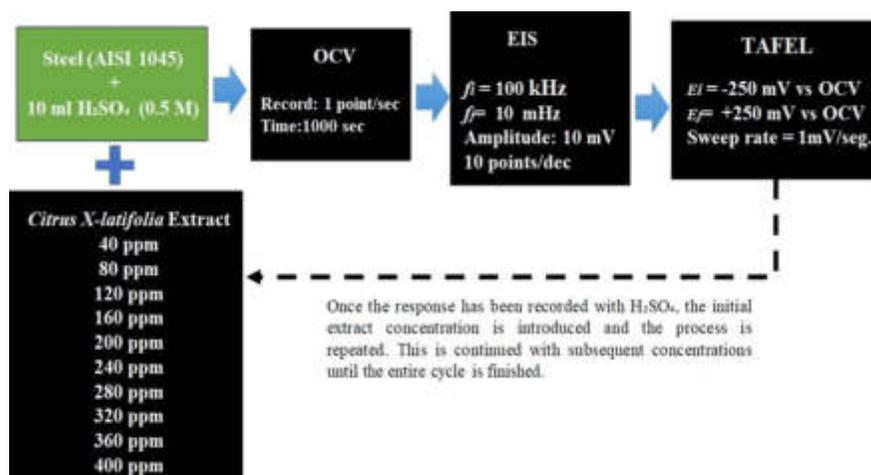


Fig. 2. Experimental sequence for testing Liquid Extract of *Citrus X-Latifolia* leaf on AISI 1045.

Metallic surface and extract characterization

Functional groups present in the *Citrus X-Latifolia* extract were analyzed using FT-IR infrared spectroscopy; for this purpose, a Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR unit, equipped with a universal ATR sampling accessory and applying a wave number of 400-4000 cm^{-1} . Metallographic images were taken to assess the impact of the inhibitor extract on the steel surface using an OLYMPUS brand Inverted Metallurgical Microscope GX51; the captures correspond to different stages, the initial state of the steel, after exposure to H_2SO_4 (0.5 M), and after tests with inhibitor extract.

Results and discussion

FT-IR results

The FT-IR spectrum obtained from the *Citrus X-Latifolia* extract is shown in Fig. 3; 5 signals are detected: a peak located at 3323 cm^{-1} identified as the presence of an OH group, at 2926 cm^{-1} related with the stretching vibration (asymmetric) of the C-H group, the peak located at 1608 cm^{-1} is related to an H-O-H group, the 1724 cm^{-1} peak is characteristic of a carboxylic functional group (-COOH), finally, in the peak located at 1039 cm^{-1} related to the stretching vibration of the C-O bond attributed to carbohydrates (sugars and starch). These functional groups contain heteroatoms (P, O, S, N), which have an electron density that promotes their adsorption on the steel surface through coordinated bonds.

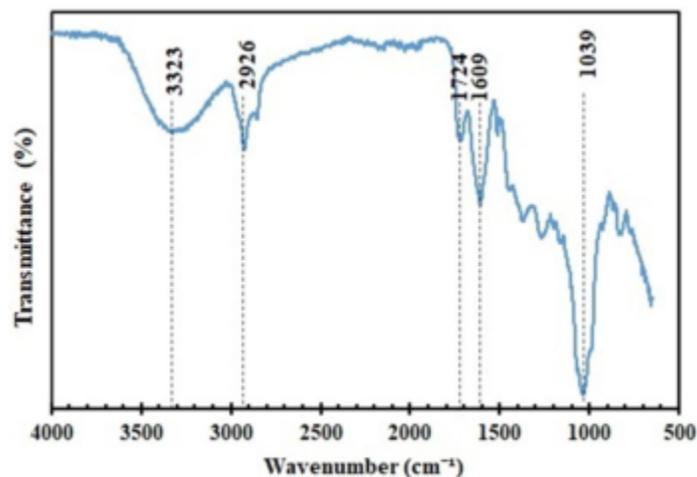


Fig. 3. FT-IR spectra of *Citrus X-Latifolia* extract.

Potentiodynamic polarization curves (TAFEL)

The results of the potentiodynamic polarization curves are shown in Fig. 4; it can be observed a marked change in the corrosion potential (E_{corr}) between the anodic curve of the steel in 0.5 M H_2SO_4 (Blank) concerning the curves generated from the concentrations of the inhibitor extract, it is also noted a change in the shape of the anodic slope related to a decrease in the exchange current density (J_0) when the inhibitor is added. The shift of the potential towards more positive values (nobler) and the shape of the curves with the inhibitor comply with the behaviour of an anodic type inhibitor, according to Sastri S.V. [4], this type of inhibitor forms a film that adsorbs on the surface of the steel, preventing its dissolution.

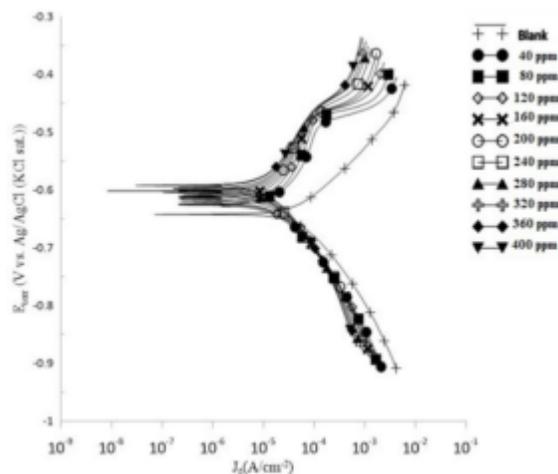


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for AISI 1045 in H_2SO_4 (Blank) and *Citrus X-Latifolia* Inhibitor.

The anodic (b_a) and cathodic (b_c) Tafel slopes of the polarization curves with blank and inhibitor concentrations were calculated using the EC-Lab software by Bio-Logic®. The obtained values were substituted into the Stern-Geary expression (equation 1) to get the Polarization Resistance (R_p) and corrosion rate (V_{corr}); the results are summarized in Table 1.

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (1)$$

Table 1 shows the results of the potentiodynamic polarization technique; in general, a decrease in the potential and the corrosion current is observed as each of the concentrations of *Citrus X-Latifolia* extract is added; on the other hand, these current values promote a better corrosion rate of 0.19 mm/year with a concentration of 360 ppm.

Table 1. Potentiodynamic polarization results for different doses of *Citrus X-Latifolia* extract in H₂SO₄ (0.5 M).

Inhibitor concentration (ppm)	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl KCl sat.)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/y)	IE%
Blank	-0.640	1.55×10^{-5}	0.174	-
40	-0.622	4.38×10^{-6}	0.049	71.83
80	-0.623	3.83×10^{-6}	0.043	75.36
120	-0.617	3.07×10^{-6}	0.034	80.27
160	-0.612	3.31×10^{-6}	0.037	78.72
200	-0.608	2.82×10^{-6}	0.032	81.84
240	-0.603	3.02×10^{-6}	0.034	80.56
280	-0.599	2.56×10^{-6}	0.029	83.54
320	-0.598	2.26×10^{-6}	0.025	85.43
360	-0.592	1.69×10^{-6}	0.019	89.14
400	-0.590	2.15×10^{-6}	0.024	86.16

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The resistive behavior of AISI 1045 steel exposed to 0.5 M H₂SO₄ and various concentrations of *Citrus X-Latifolia* extract was recorded using the EIS technique. Fig. 5 shows the Nyquist diagrams (Z_{re} VS Z_{im}), which present a semicircular shape whose size increases as the inhibitor concentrations are added, indicating a remarkable increase in the resistance to R_{ct} charge transfer between the steel in acid and as the inhibitor concentrations are added.

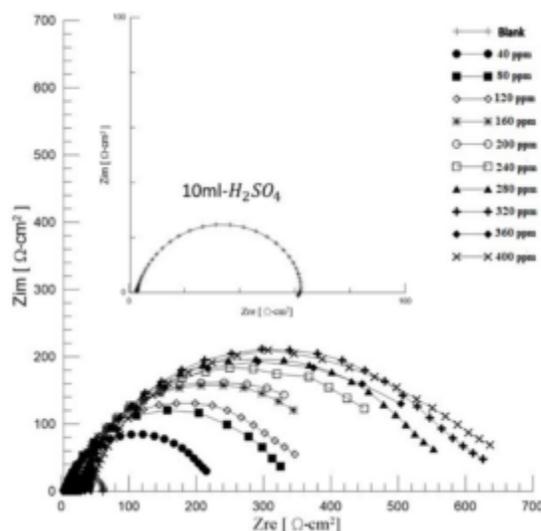


Fig. 5. Nyquist plots corresponding to AISI 1045 in H₂SO₄ (Blank) and the results of *Citrus X-Latifolia* extract.

To calculate the electrical parameters of EIS, the Nyquist diagrams were adjusted using an equivalent electrical circuit (EEC) using Zsim® software. Fig. 6(a) shows the fit of the AISI 1045 steel in H₂SO₄; the EEC fitted to the semicircle shape was a Randles type [18] and consisted of two resistors; the solution resistance (R_{sol}), the charge transfer resistance R_{ct} and a constant phase element (CPE) which replaces the electrochemical double layer capacitance (C_{dl}) and is expressed in units of μF ; the estimation of C_{dl} is carried out employing expression 2, this model is used to simulate the physical-chemical processes analogously when a metal is in contact with a corrosive medium; however, when adding the inhibitor the Randles model does not generate a good fit, so a different circuit was proposed which is shown in Fig. 6(b) where the modification of the EEC can be seen by integrating three resistors: solution Resistance (R_{sol}), inhibitor Charge transfer Resistance (R_{inh}) and Steel Charge Transfer Resistance (R_{ct}), as well as two CPE constant phase elements.

$$C_{dl} = \text{CPE} \cdot \omega_{\theta_{\max}}^{(a-1)} \quad (2)$$

Where: $\omega_{\theta_{\max}}$ is the maximum frequency in the Nyquist semicircle, and the exponent a is a constant obtained by fitting and whose values range from 0.5 ~ 0.9. [18, 19]

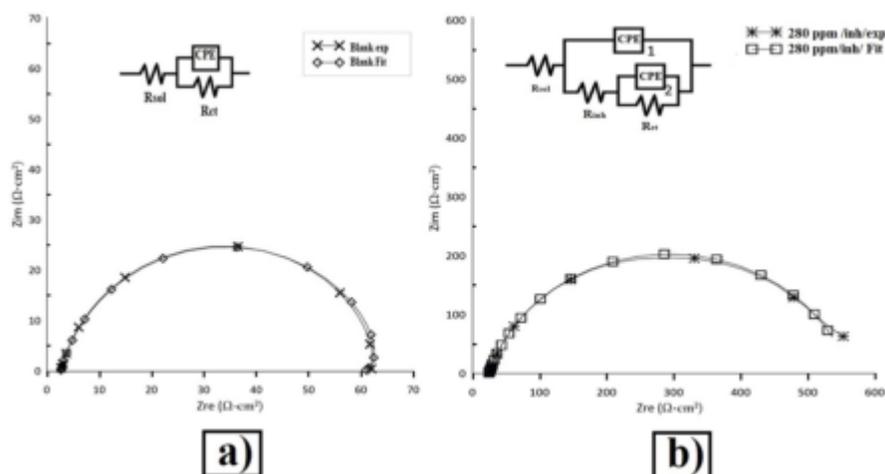


Fig. 6. Fitted Nyquist diagrams and equivalent electrical circuit (EEC) representation corresponding to (a) AISI 1045 in H₂SO₄ (0.5 M), (b) AISI 1045 in H₂SO₄ (0.5 M) + *Citrus X-Latifolia* leaf extract, example of 14 mL added.

The results reported in Table 2 show the values for R_{sol} , R_{ct} , C_{dl} , and finally the efficiency in percentage IE. It can be observed that the addition of 40 ppm of the inhibitor generates an increase in R_{ct} , as well as an increase in capacitance, which suggests that the exchange of electrons between the medium and the steel decreases due to the formation of an insulating barrier on the surface of the metal, however, according to study from Bryan H. et al. [20], which suggests that the thickness of the film formed is related to the capacitance value, so that the higher the value of C_{dl} , the lower its thickness, which implies that the thickness created by the *Citrus X-Latifolia* extract is not large and continues to permeate the corrosive ions of the medium in smaller quantities.

Table 2. Corrosion parameters obtained from Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Inhibitor concentration (ppm)	i_{corr} (A/cm ²)	R_{sol} (Ω·cm ²)	R_{ct} (Ω·cm ²)	C_{dl} (μF/cm ²)	IE%
Blank	4.23×10^{-5}	2.63	320.18	238.27	-
40	5.83×10^{-6}	3.31	1140.07	586.00	71.92

80	8.26×10^{-6}	6.30	1662.98	805.11	80.75
120	7.10×10^{-6}	9.21	1760.32	897.33	81.81
160	6.81×10^{-6}	12.31	2092.87	957.31	84.70
200	5.99×10^{-6}	15.17	2157.93	966.03	85.16
240	5.78×10^{-6}	20.02	2508.26	981.51	87.23
280	4.84×10^{-6}	24.07	2731.06	1077.80	88.28
320	4.01×10^{-6}	28.60	2980.51	1064.75	89.26
360	3.20×10^{-6}	34.54	2942.40	1205.00	89.12
400	4.01×10^{-6}	39.26	3008.73	1066.85	89.36

Fig. 7 presents the corrosion rates for both the Tafel and EIS techniques. The results reveal a substantial decrease in V_{corr} for the steel sample when exposed to *Citrus X-Latifolia* doses compared to a blank sample. The lowest V_{corr} values were obtained at a concentration of 360 ppm, with Tafel showing 0.019 mm/year and EIS showing 0.035 mm/year. Overall, the results obtained from both techniques are very similar, indicating a strong correlation between Tafel and EIS.

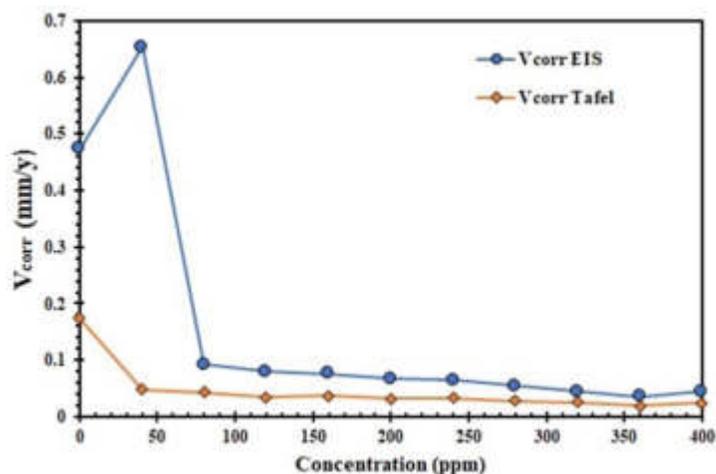


Fig. 7. Corrosion rate behaviour obtained by Tafel and EIS techniques of *Citrus X-Latifolia* inhibitor extract dosed in H_2SO_4 (0.5 M) at 25 °C.

Inhibitor efficiency

Corrosion Inhibition Efficiency (IE) can be calculated using the coverage degree " θ " which represents the value of the covered metal surface from the inhibitor extract, the equations used in this investigation are shown below:

$$\theta = \frac{i_{corr}(\text{Blank}) - i_{corr}(\text{inhibitor})}{i_{corr}(\text{Blank})} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{\frac{1}{R_{ct}}(\text{Blank}) - \frac{1}{R_{ct}}(\text{inhibitor})}{\frac{1}{R_{ct}}(\text{Blank})} \quad (4)$$

$$IE(\%) = \theta \times 100 \quad (5)$$

Where i_{corr} is the corrosion current obtained from Tafel, and R_{ct} is the charge transfer resistance obtained from EIS, using equations 3 or 4, the value of IE (%) can be calculated easily with expression 5 [12, 21]. Fig. 8 shows that the efficiency of the inhibitor was very promising, from 120 ppm with 80 % IE from both techniques and reaching 89 % IE at the final concentration of 320 ppm.

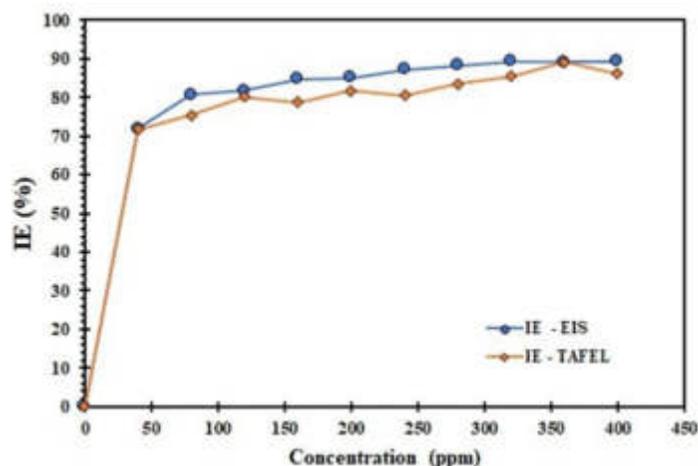


Fig. 8. Efficiency percentages (IE) obtained by Tafel and EIS techniques for the added volumes of *Citrus X-Latifolia* extract in H_2SO_4 (0.5 M) at 25 °C.

Adsorption mechanism

The modeling of adsorption isotherms is beneficial in providing information on the ability of the organic molecule of the inhibitor to concentrate on the metal surface. There are two adsorption mechanisms: physical adsorption (physisorption) and chemical adsorption (chemisorption). The physisorption is carried out by interactions of Van Der Waals forces between the active sites of the metal surface; such adsorbed molecules require energy values below -20 kJ/mol to form multilayers. While the chemisorption process, the interactions involve charge exchange and analogous force-coordinated bonding between the metal surface and the adsorbed molecules. Between the metal surface and the organic molecules, this monolayer formation requires energies above -40 KJ/mol.[7, 22-25]

With equations 3 or 4, it is possible to perform the calculation for different adsorption models; the most used in the literature is the Langmuir model, which is calculated using the following expression:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad (6)$$

where C is the concentration of the inhibitors in the bulk electrolyte, K_{ads} is the adsorption equilibrium constant.

In Fig. 9, equation 6 can be interpreted as an equation of the straight line; which shows that the behavior of *Citrus X-Latifolia* extract tends to be linear, and the correlation coefficient approaches 1; using the slope value, the Gibbs adsorption free energy (ΔG°_{ads}) can be estimated by 7:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (7)$$

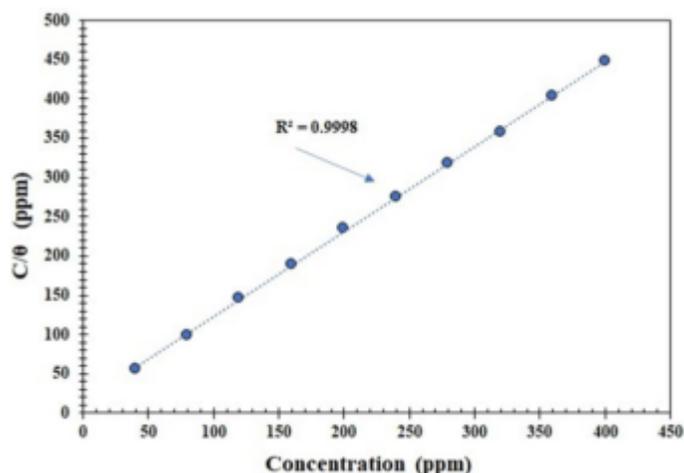


Fig. 9. Langmuir Isotherm representation for adsorption of *Citrus X-Latifolia* on AISI 1045 Surface exposes in 0.5 M H₂SO₄ at 25 °C.

Thermodynamic results obtained from analyzing the Langmuir isotherm's linear fit are presented in Table 3. The negative Gibbs energy (ΔG°_{ads}) value (-3.04 kJ/mol) indicates that the *Citrus x Latifolia* extract undergoes spontaneous adsorption on the AISI 1045 metal surface through a physisorption process. This behavior is similar to other organic molecules like *Lime Juice*, *Opuntia Ficus Indica* extract or synthetic inhibitors such as pantoprazole used in hydrocarbon pipelines [26-29].

Table 3. Isothermal parameters results of *Citrus X-Latifolia* leaf extract on AISI 1045 surface in H₂SO₄ at 25 °C.

Isotherm	Intercept	Slope	K_{ads}	R^2	ΔG_{ads} (kJ·mol ⁻¹)
Langmuir	14.53	1.08	0.06	0.99	-3.04

The attack on the surface of the steel after the experimentation was recorded in Fig. 10, where the polished steel before the electrochemical tests is shown (Fig. 10(a)); after the exposure with 0.5 M H₂SO₄, the presence of pitting is observed, including the formation of oxide residues on the surface (Fig. 10(b)); finally, it can be observed in Fig. 10(c) that *Citrus X-Latifolia* extract obtained good results changing the type of corrosion since the inhibitor molecules obey an adsorption mechanism thus forming an organic barrier on the surface of the steel, corresponding to a decrease in the corrosion rate.

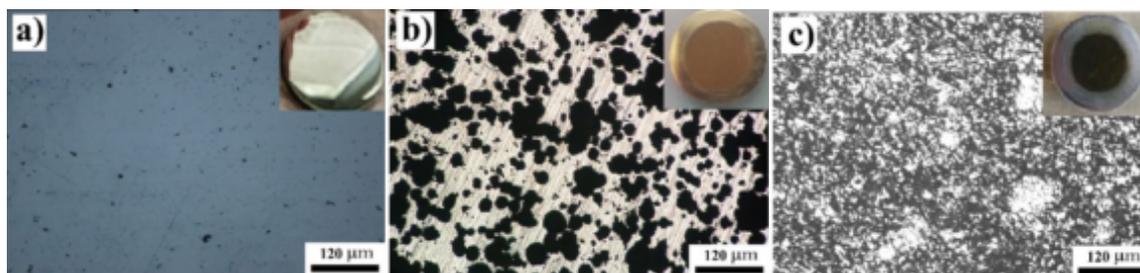


Fig. 10. Metallographic of AISI 1045 steel in (a) initial state before attack, (b) attacked by H₂SO₄, and (c) after *Citrus X-Latifolia* extract exposition.

Conclusions

The extract prepared from *Citrus X-Latifolia* leaves is a suitable corrosion inhibitor for AISI 1045 steel against 0.5M H₂SO₄ solution under standard conditions. The electrochemical results using Tafel show that the behavior of this inhibitor is an anodic type and modifies the corrosion potential towards more noble values. In contrast, EIS measurements show that charge transfer resistance increases as each extract concentration is dosed, finding comparative corrosion rates for both techniques. The best efficiency observed in EIS and Tafel was 89 % under a concentration of 360 ppm. Finally, Langmuir adsorption isotherm shows that the extract uses a physical adsorption mechanism (physisorption) and creates a protective layer on the steel.

Acknowledgements

The authors express their gratitude for the support received by the UAEM CU Valle de México University, where the development of this research was carried out, as well as to COMECyT for the financial support granted during the program "*Cátedras de Investigación 2021-2022*", which helps young researchers to perform postdoctoral stays in Academic Institutions and Research Centers in the state of Mexico. We are also grateful for the support from the National System of Researchers (*SNI - CONACyT*). Finally, DR.3H would like to express its gratitude to his father Eleazar Herrera Flores for his exceptional love, guidance, care, knowledge, and affection. He will always be remembered fondly forever.

References

1. Rosidah, A.; Setyowati, V.; Suheni, S.; Rijayanto, R. *J. Mech. Eng. Sci. and Innov.* **2021**, 1, 49-55. DOI: <https://doi.org/10.31284/j.jmesi.2021.v1i2.2183>.
2. Ortega, R. A. T.; Barrantes, S. L. V.; Casallas, M. B. D.; Cortés, S. N. J. *DYNA*, **2021**, 88, 217, 160-168. DOI: <https://doi.org/10.15446/dyna.v88n217.93871>.
3. Sanyal, B. *Prog. Org. Coat.* **1981**, 9, 165–236. DOI: [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80009-X).
4. Sastri, V.S., in: *Green corrosion inhibitors*. Ed. New Jersey John Wiley & Sons, Inc. **2011**.
5. Suarez, H. R.; Gonzalez, R. J. G.; Dominguez, P. G. F.; Martínez V. A. *Anti-Corros Methods Mater.* **2014**, 61, 224-231. DOI: <https://doi.org/10.1108/ACMM-01-2013-1238>.
6. Hossain, N.; Mohammad, A. C.; Mohamed, K. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2021**, 35, 673-690. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816793>.
7. Barreto, E. M. Centro Universitario UAEM Valle de México: Atizapán de Zaragoza, Edo. de México. 2016.
8. Hernández, H. H.; Franco, T. M. I.; Molina, A. C. A.; Miranda, H. J. G.; Orozco, C. R., in: *CONAMET/SAM*. Concepción-Chile. 2015.
9. Herrera, H. H.; Tronco, M. I. F.; Miranda, H. J. G.; Hernández, S. E.; Espinoza, V. A.; Fajardo, G. Av. *Cien. Ing.* **2015**, 6, 9-23.
10. Abboud, Y.; Tanane, O.; El Bouari, A.; Salghi, R.; Hammouti, B.; Chetouani, A.; Jodeh, S. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2015**, 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000058>.
11. Rochaa, J.C. d.; Gomesa, J. A. d. C. P.; D'Elia, E. *Mater. Res.* **2014**, 17, 1581-1587. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.285014>.
12. Haldhar, R., D.; Prasad, D.; Bhardwaj, N. *J. Adhes. Sci.* **2019**, 33, 1169-1183. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1585030>.
13. Dakhil, R. M.; Tayser, S. G.; Ahmed, A. A. A.; Abdul, A. H. K. *Green Chem. Lett. Rev.* **2018**, 11, 559-566. DOI: <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547796>.

14. Meas, Y.; Rodríguez, F. J.; Genescá, J.; Mendoza, J.; Durán, R.; Uruchurtu, J.; Malo, J. M.; Martínez, E. A.; Arganiz, C.; Pérez, T.; Martínez, A.; Chacón, J. G.; Gaona, G.; Almeraya, F. M.; González, J. G. in: *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Ed. UNAM, Querétaro, **2002**.
15. Unnimaya; Prakasha, S.; Preethi, K.; Sneha, K. *J. Solid State Electrochem.* **2023**, 27, 255-270. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05315-7>.
16. Hernández, H. H.; Franco, T. M. I.; Molina, A. C. A.; Miranda, H. J. G.; Orozco, C. R., in: *Memorias del Congreso Internacional de Investigación Académica Journals Tabasco*. Tabasco, México. **2016**.
17. Mendonça, G. L. F.; Costa, S. N.; Freire, V. N.; Casciano, P. N. S.; Correia, A. N. *Corros. Sci.* **2017**, 115, 41-55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012>.
18. Hernández, H. H.; Ruiz, R. A. M.; Trinidad, G. J. C.; González, M. C. O.; Miranda, H. J. G.; Mandujano, R. A.; Morales, H. J.; Orozco, C. R., in: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Ed. IntechOpen. **2020**.
19. Magar, H.S.; Hassan, R. Y. A.; Mulchandani, A. *MDPI.* **2021**, 2, 19. DOI: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
20. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 6218-6227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
21. Kamal, C.; Sethuraman, M. G. *Arab. J. Chem.* **2012**, 5, 155-161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2010.08.006>.
22. Khaled, K. F. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 6753-6763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085>.
23. Adah, C.A.; Adejo, S. O.; Gbertyo, J. A.; Ogwuche, A. A. "Ovidius" *Univ. Ann. Chem.* **2021**, 32, 40-45. DOI: <https://doi.org/10.2478/auoc-2021-0006>.
24. Chahul, H. F.; Maji, E.; Danat, T. B. "Ovidius" *Univ. Ann. Chem.* **2019**, 30, 75-80. DOI: <https://doi.org/10.2478/auoc-2019-0014>.
25. Dahdele, J.; Danaee, I.; Rashed, G. R. *J. Chil. Chem. S.* **2016**, 61, 3025-3030. DOI: <https://doi.org/10.4067/S0717-97072016000300003>.
26. Torres, A. A. A. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 38, 835-841. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9319-z>.
27. Torres, A. A. A.; González, C. P. Y. *Mater.* **2021**, 14, 1-14. DOI: [10.3390/ma14051316](https://doi.org/10.3390/ma14051316).
28. Oulabbas, A.; Abderrahmane, S. *Mater. Res. Express.* **2019**, 6, 015513. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae8b9>.
29. Jessima, M.; Hepziba, S. J.; Rakesh, B. G.; Muthappa, M.; Subhashini, S. *Asian J. Chem.* **2020**, 32, 2055-2060. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22730>.