UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Estudio Termodinámico y Electroquímico del *Ustilago maydis* y el *Fomitopsis pinicola* como Inhibidores de la Corrosión del Acero AISI 1018 en Ácido Sulfúrico

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:
M en T.A. JOSÉ DE JESÚS MARTÍNEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR: Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CUERNAVACA, MORELOS FEBRERO DE 2025

Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

Agradecimientos

Con el corazón lleno de gratitud y una profunda emoción, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han sido parte fundamental de este logro. Este trabajo no solo representa años de esfuerzo y dedicación, sino también el amor, la guía y el apoyo de quienes me han acompañado en este viaje.

En primer lugar, a mis padres, mis héroes, mis guías y mi mayor inspiración. Gracias por su amor incondicional, por sus enseñanzas que han forjado mi carácter y por su apoyo constante en cada etapa de mi vida. Ustedes son el cimiento sobre el cual he construido mis sueños, y este logro es también suyo. Sin ustedes, nada de esto sería posible. Les dedico este triunfo, porque es el fruto de todo lo que me han dado. Y a mi querida tía Elsa, quien ha sido como una segunda madre para mí, gracias por tu cariño, tu sabiduría y por estar siempre presente en los momentos más importantes de mi vida. Tu apoyo ha sido un regalo invaluable que llevaré siempre en mi corazón.

A mi asesor de tesis el Dr. Gonzalo quien ha sido faro y guía en este proceso . Su sabiduría , paciencia y brillantez han iluminado cada paso de este camino. Gracias por creer en mí, por impulsarme a superar mis límites y por compartir conmigo su conocimiento y experiencia. Su contribución no solo ha sido académica , sino también humana , y por eso le estaré eternamente agradecido.

A los miembros de mi comité, les expreso mi más profundo agradecimiento por su invaluable apoyo y sus consejos, que han enriquecido no solo este trabajo, sino también mi formación como profesional y como persona. Al Dr. Jorge Uruchurto, gracias por ser un mentor excepcional, por sus enseñanzas que trascienden lo académico y por su apoyo incondicional en los momentos más desafiantes. Al Dr. Isai, por ser un pilar en mi crecimiento, por impulsarme a ser mejor cada día y por su contribución a mi desarrollo tanto personal como profesional. Al Dr. Roy López, por ser no solo un gran profesional, sino también un amigo sincero, cuya influencia ha dejado una huella imborrable en mi vida.

Y al Dr. Isaac, gracias por su generosidad al proporcionarme los extractos que hicieron posible gran parte de este trabajo; su apoyo ha sido invaluable.

A mis amigos, esos seres maravillosos que han estado a mi lado en los momentos de alegría y en los de dificultad. Gracias por ser mi refugio, por escucharme, por animarme y por recordarme que no estoy solo. Cada risa, cada conversación y cada gesto de apoyo han sido un regalo que ha llenado mi corazón de fuerza y motivación.

Finalmente, a todos aquellos que, de manera directa o indirecta, han formado parte de esta historia, les digo que cada palabra de esta tesis lleva un pedazo de ustedes. Gracias por creer en mí, por acompañarme y por ser parte de este sueño cumplido. Este logro no es solo mío, sino de todos aquellos que han dejado una huella en mi corazón y en mi camino.

Con profunda gratitud y emoción

PEPE

INDICE

ABSTRACT……1

RESUMEN……...3

1 Introducción……5

2 El Acero y su Susceptibilidad a la Corrosión……..6

2.1 El Acero al Carbono en la Industria Moderna 6

2.2 Características del Acero AISI 1018 9

2.3 Mecanismos de Corrosión en Aceros al Carbono 13

3. Fundamentos de la Corrosión ……...14

3.1 Conceptos Generales de la Corrosión 14

3.2 Tipos y Formas de Corrosión 15

3.2.1 Tipos de Corrosión..... 15

3.2.1.1 Corrosión electroquímica o húmeda..... 15

3.2.1.2 Ataque químico o corrosión seca 15

3.2.1.3 Procesos de Degradación 16

3.2.1.4 Procesos Físicos: 16

3.2.1.5 Procesos Químicamente Asistidos: 17

3.2.2 Formas de Corrosión 17

3.2.2.1 Corrosión generalizada 17

3.2.2.1.1 Modelos Matemáticos para Corrosión generalizada..... 18

3.2.2.2 Corrosión Localizada..... 19

3.2.2.2.1 Modelo Matemático: 19

4. Reacciones Electroquímicas en la Corrosión ……20

4.1 Reacción Anódica 21
4.2 Reacción Catódica 22
4.3 Circuito Electroquímico Completo 23
5. Termodinámica y Cinética de la Corrosión ……25
5.1 Termodinámica de la Corrosión 25
5.1.1 Funciones de Estado Aplicadas a la Corrosión 26
5.1.1.1 Energía Interna y su Aplicación 26
5.1.1.2 Entalpía 27
5.1.1.3 Entropía 28
5.1.1.4 Energía Libre de Gibbs 28
5.2 Potencial de Electrodo 30
5.2.1 Serie Electromotriz 31
5.3 Ecuación de Nernst 33
5.3.1 Diagramas de Pourbaix 34
5.4 Cinética de la Corrosión 35
5.4.1 Corriente de Intercambio 36
5.4.2 Polarización Electroquímica 37
5.4.2.1 Naturaleza de los Electrolitos 39
5.4.2.2 Formación de la Doble Capa de Helmholtz 39
6 Técnicas Electroquímicas para el Estudio de la Corrosión ……42
6.1 Curvas de Polarización Tafel 42
6.1.1 Método de Extrapolación de Tafel 42
6.1.2 Coeficientes de Tafel 43
6.1.2.1 Fundamentos Teóricos 43

6.1.2.2 Aproximaciones de Tafel 43
6.1.3 Determinación de la Densidad de Corriente de Corrosión 45
6.2 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) 46
6.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) 49
6.3.1 Representación Gráfica: Diagramas de Nyquist y Bode 53
6.3.2 Elementos de Fase Constante (CPE) en Electroquímica 55
6.3.3 Aplicaciones de la Técnica EIS 59
6.4 Circuitos Electroquímicos 60
6.4.1 Carga Eléctrica 61
6.4.1.1 Corriente Eléctrica 61
6.4.2 Potencial Eléctrico y Diferencia de Potencial 62
6.5 Elementos Pasivos 63
6.5.1 Resistencia 63
6.5.2 Capacitancia 64
6.5.3. Inductancia 65
6.6 Representación de la Impedancia 65
6.6.1 Impedancias en Serie 66
6.6.2 Análisis del Comportamiento en Frecuencia 67
6.6.3 Impedancias en Paralelo 67
6.6.4 Cálculo de la Impedancia Total 67
6.6.5 Análisis del Comportamiento en Frecuencia 68
7 Importancia de la Prevención de la Corrosión 69
7.1 Estudios Internacionales sobre el Costo de la Corrosión 69
7.2 Costos Indirectos y Ambientales 70

7.2.1 Impacto ambiental negativo: 70
7.2.2 Agotamiento de recursos: 71
7.3 Prevención de la corrosión. 71
8 Prevención de la Corrosión mediante Inhibidores ……73
8.1 Inhibidores de Corrosión 73
8.2 Características de los Inhibidores 75
8.2.1 Mecanismos de Acción de un inhibidor 76
8.2.1.1. Modificación de los Potenciales de Electrodo 76
8.2.1.2. Alteración de las Corrientes Parciales 77
8.2.1.3. Formación de Complejos Estables 79
8.3 Absorción 80
8.3.1 Monocapa y Multicapa 81
8.3.1.1 Fisisorción 81
8.3.1.2 Quimisorción 82
8.4 Isotermas de Adsorción 82
8.4.1 Isoterma de Langmuir 83
8.4.2 Isoterma de Frumkin 84
8.4.3 Isoterma de Temkin 84
8.4.4 Isoterma de Flory-Huggins 85
8.4.5 Isoterma de Bockris-Swinkels 85
9. Inhibidores Naturales de Corrosión a partir de Hongos 9.1 Uso de Hongos como Inhibidores de Corrosión 86
9.1.1 Ustilago Maydis 90
9.1.1.1 Composición Química 91

9.1.2 Fomitopsis pinicola 92

9.1.2.1 Composición Química 93

10 Objetivo ……..95

10.1 Objetivos Específicos 95

10.2 Justificación 96

11. Metodología Experimental ……...97

11.1 Preparación de electrolito 98

11.2 Obtención de inhibidores Orgánicos de corrosión 100

11.4 Análisis Cualitativo mediante Espectroscopía Infrarroja y Cromatografía Líquida de Alta Resolución 101

11.4.1 Espectroscopía Infrarroja 101

11.4.2 Cromatografía Líquida de Alta Resolución 102

11.5 Equipo Utilizado 102

11.5.1 Potenciostato/Galvanostato Gamry 102

11.6 Pruebas Electroquímicas 103

11.6.1 Celda Electroquímica y Electrodos 104

11.6.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica 104

11.6.3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas 105

11.6.4 Resistencia a la Polarización Lineal 105

11.6.5 Repetibilidad de los Ensayos 106

11.7 Pruebas de Pérdida de Peso 106

12. Resultados y Discusión ……109

12.1 Caracterización Microestructural del Acero AISI 1018 109

12.2 Análisis del Extracto Metanólico de *Ustilago maydis* 113

12.2.1 Espectroscopía Infrarroja 113
12.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución 116
12.3 Análisis del Extracto Metanólico de *Fomitopsis pinicola* 118
12.3.1 Espectroscopia Infrarroja 118
12.3.2 Cromatografía líquida de alta resolución 121
12.4 Potencial de Circuito Abierto (OCP) 124
12.4.1 Análisis del OCP del acero 1018 en ausencia de inhibidor 124
12.4.2 Análisis del OCP del extracto *Ustilago maydis* 125
12.4.3 Análisis del OCP del extracto *Fomitopsis pinicola* 127
12.5 Curvas de Polarización Potenciodinámicas 129
12.5.1 Curva de polarización del *Ustilago Maydis* 129
12.5.2 Curva de polarización del *Fomitopsis pinicola* 132
12.6 Resistencia a la Polarización Lineal 134
12.6.1 Resistencia a la polarización *Ustilago maydis* 134
12.6.1.1 Eficiencia del *Ustilago maydis* 137
12.6.2 Resistencia a la polarización del *Fomitopsis pinicola* 139
12.6.2.1 Eficiencia del *Fomitopsis pinicola* 143
12.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica 145
12.7.1 EIS sin Inhibidor 145
12.7.2 EIS con *Ustilago maydis* 148
12.7.3 EIS con Fomitopsis Pinicola 158
12.8 Circuitos Equivalentes 166
12.8.1 Circuito equivalente sin inhibidor 166
12.8.2 Circuito electroquímico del *Ustilago maydis* como inhibidor 169

12.8.2.1 Interpretación Física sobre el Comportamiento del Sistema 173
11.8.3 Circuito electroquímico del *Fomitopsis pinicola* como inhibidor 173
12.8.3.1 Interpretación Física sobre el Comportamiento del Sistema 176
12.9 Pruebas de Pérdida de Masa 177
12.9.1 Resultados con *Ustilago Maydis* 177
12.9.1.1 Efecto de la Concentración del Inhibidor 177
12.9.1.2 Influencia de la Temperatura en la Pérdida de Peso 178
12.9.1.3 Eficiencia de Inhibición en Función de la Concentración y la Temperatura 179
12.9.1.4 Isotermas de Absorción 180
12.9.1.4.1 Isoterma de Langmuir 181
12.9.1.4.2 Isoterma de Freundlich 183
12.9.1.4.3 Isoterma de Temkin 184
12.9.1.4.4 Isoterma de Jovanovic 186
12.9.1.5 Energía de Activación, Entalpía y Entropía 188
12.9.1.5.1 Energía de Activación 189
12.9.1.5.2 Factor Pre-exponencial 189
12.9.1.5.3 Entalpía 190
12.9.1.5.4 Entropía 190
12.9.1.5.5 Correlación de los parámetros termodinámicos con los compuestos obtenidos 191
12.9.2 Resultados con Fomitopsis Pinicola 193
12.9.2.1 Efecto de la Concentración del Inhibidor 193

12.9.2.2 Influencia de la Temperatura en la Pérdida de Peso 194

12.9.2.3 Eficiencia de Inhibición en Función de la Concentración y la Temperatura 195

12.9.2.4 Isotermas de Absorción 197

12.9.2.4.1 Isoterma de Langmuir 198

12.9.2.4.2 Isoterma de Freundlich 201

12.9.2.4.3 Isoterma de Temkin 202

12.9.2.4.4 Isoterma de Jovanovic 205

12.9.2.5 Energía de Activación, Entalpía y Entropía 208

12.9.2.5.1 Energía de Activación 209

12.9.2.5.2 Factor Pre-exponencial 209

12.9.1.5.5 Correlación de los parámetros termodinámicos con los compuestos obtenidos 211

12.9.3 Comparativa entre el Usitilago maydis y Fomitopsis pinicola ... 212

12.10 Micrografías de Productos de Corrosión 214

12.10.1 Micrografías de los productos de la corrosión con inhibidor *Ustilago maydis* 214

12.10.1.2 Integración de observaciones microestructurales y los circuitos electroquímicos 217

12.10.1 Micrografías de los productos de la corrosión con inhibidor *Fomitopsis pinicola* 219

12.10.2.1 Integración de observaciones microestructurales y los circuitos electroquímicos 221

12.10.3 Comparativa de fenómeno comportamental entre inhibidores de corrosión 222

12.11 Mecanismo de inhibición de corrosión 224

13
Conclusión……...228
14
Referencias…….230

Índice de figuras

Figura 2 Puente Golden Gate elaborado con acero al carbono 6

Figura 2.1 Proceso de reducción y oxidación del hierro" 9

Figura 2.2 Diagrama de fases del Acero al Carbono 10

Figura 2.3 Corrosión en una estructura vehicular 13

Figura 3 Representación gráfica del proceso de corrosión del hierro por acción de la humedad y del oxígeno del aire 15

Figura 3.1. Tipos de corrosión y mecanismos de daño en materiales metálicos..... 16

Figura 3.2. Proceso de corrosión uniforme o generalizada en materiales metálicos..... 18

Figura 3.3. Proceso de corrosión localizada en materiales metálicos..... 19

Figura 4. Esquema de una celda galvánica con electrodos de zinc y cobre. 20

Figura 4.1. Reacción anódica de hierro durante el proceso de corrosión 21

Figura 4.2 Reacción catódica de hierro durante el proceso de corrosión 22

Figura 4.3. Reacciones anódica, catódica y global en el proceso de corrosión del hierro..... 23

Figure 4.4. Circuito eléctrico que simula el comportamiento electroquímico 24

Figura 5. Esquema de una celda electroquímica con acero 1018 como ánodo 25

Figura 5.1. Cambio de energía libre en un proceso electroquímico..... 29

Figura 5.2. Diagrama de Pourbaix: Regiones de inmunidad, corrosión y pasivación..... 34

Figura 5.3. Representación Gráfica de los Procesos en una Interfaz Electroquímica 38

Figura.5.4 El modelo de la doble capa eléctrica en una interfaz metal/solución[56] 39

Figura 5.5 Modelo simple de circuito equivalente de la doble capa eléctrica. Cdl es la capacitancia de la doble capa, RP es la resistencia a la transferencia de carga a través de la edl y RS es la resistencia óhmica de la solución. 40

Figura 6. Curvas de polarización anódica y catódica para determinación del potencial de corrosión 41

Figura 6.1. Influencia de inhibidores electroquímicos en las curvas de polarización. 43

Figura 6.2. Gráfico mostrando una curva de potencial (mV) vs. corriente (mA) con una pendiente $\Delta E/\Delta I$ 45

Figura 6.3. Representación de los Fenómenos de Transferencia de Carga, Capacitancia y Resistencia en la Impedancia Electroquímica 48

Figura 6.4. Gráfico que muestra la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal. 50

Figura 6.5. Diagrama de Argand. 51

Figura 6.6. Gráfica de Impedancia en función de la Frecuencia 53

Figura 6.7. Gráfico de impedancia y su circuito equivalente. 54

Figura 6.8. Gráfico de Nyquist que muestra un semicírculo con depresión. . 55

Figura 6.9. Gráfico de impedancia y circuito eléctrico equivalente que considera un CPE. 57

Figura 6.10. Esquema de un circuito eléctrico bajo excitación 59

Figura 6.11. Comparación entre corriente continua (DC) y corriente alterna (AC) 61

Figura 6.12. Representación de un campo eléctrico uniforme con dos puntos A y B 61

Figura 6.13. Representación de un circuito resistivo en el plano tiempo y en el plano complejo 62

Figura 6.14. Representación de un circuito capacitivo en los dominios del tiempo y de la frecuencia sobre la doble capa electroquímica 63

Figura 6.15. Representación de un circuito inductivo en los dominios del tiempo y de la frecuencia 64

Figura 6.16: Circuito RC en serie (bloqueador de corriente). 65

Figura 6.17: Circuito RC en paralelo (no bloqueador de corriente). 66

Figura 7 Corrosión en ducto petrolero 68

Figura 8 Metal sin y con inhibidor en un ambiente salino 72

Figura 8.1. (a) superficie metálica; esta superficie tiene electrones cinéticos que pertenecen al estado d, mientras que (b) se detecta la carga de estos estados d. (c) 75

Figura 8.2. Adsorción competitiva de iones orgánicos y cloruros en una superficie 76

Figura 8.3 Formación de la doble capa electroquímica de productos de corrosión 78

Figura 8.4. Adsorción de un compuesto orgánico sobre una superficie metálica 79

Figura 8.5. Monocapa y Multicapa en Procesos de Adsorción 80

Figura 9 Hongo y su estructura 85

Figura 9.1 Ustilago maydis 89

Figura 9.1 Ustilago maydis 89

Figura 9.2 Fomitopsis pinicola 92

Figura 11. Probeta de trabajo para pruebas electroquímicas 97

Figura 11.1 Celda electroquímicas de 3 electrodos 103

Figura 12.1. Acero AISI 1018 Micrografía SEM 2000 X. (A) Superficie analizada con zona Blanca 1 y Oscura 2. (B) Análisis EDS para la zona Blanca. (C) Análisis EDS para la zona Oscura 109

Figura 12.2. Espectro infrarrojo del extracto metanólico de *Ustilago maydis,* mostrando las principales bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales clave (O-H, C-H, C=O, y C-O-C).....113

Figura 12.3. Cromatograma del extracto metanólico de *Ustilago maydis* 115

Figura 12.4 Estructuras moleculares de compuestos de mayor presencia identificados en el extracto metanólico de *Ustilago maydis.* 116

Figura 12.5. Espectrograma Infrarrojo del extracto *Fomitopsis Pinicola* 118

Figura 12.6. Cromatograma del extracto orgánico con tiempos de retención de los compuestos identificados 120

Figura 12.7. Estructuras moleculares de compuestos de mayor presencia dentificados en el extracto metanólico de *Fomitopsis pinicola*..... 122

Figura 12.8: Evolución del Potencial de Circuito Abierto (OCP) del acero al carbono 1018 en 0.5 M H_2SO_4 con diferentes concentraciones de *Ustilago maydis* como inhibidor de corrosión..... 124

Figura 12.9. Evolución del Potencial de Circuito Abierto (OCP) del acero al carbono 1018 en 0.5 M H_2SO_4 con diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola* como inhibidor de corrosión..... 126

Figura 12.10 Efecto de la concentración de *Ustilago maydis* en las curvas de polarización para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4..... 128

Figura 12.11. Efecto de la concentración de *Fomitopsis pinicola* en las curvas de polarización para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4..... 131

Figura 12.12: Variación de la Rp del acero al carbono en 0,5 M H_2SO_4 en presencia de diferentes concentraciones de *Ustilago maydis*. 134

Figura 12.13: Eficiencia de Inhibición EI% en función del tiempo para diferentes concentraciones de *Ustilago maydis.*..... 136

Figura 12.14: Variación de la Rp del acero al carbono en 0,5 M H_2SO_4 en presencia de diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*. 139

Figura 12.15: Eficiencia de Inhibición a lo largo del tiempo para diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*. 142

Figura 12.16. Diagrama de Nyquist a distintitos tiempos de exposición para el Acero 1018 en un medio de H_2SO_4 0.5 M en ausencia del inhibidor 144

Figura 12.17. Gráfico de Bode a distintos tiempos de exposición para el Acero 1018 en un medio de H_2SO_4 0.5 M 146

Figura 12.18. Diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición para el acero 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia de extracto de *Ustilago maydis a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm..... 150

Figurar 12.19. Diagramas de Bode a distintos tiempos de exposicion para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Ustilago maydis a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm 155

Figura 12.20. Diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Fomitopsis pinicola a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm..... 159

Figura 12.21. Diagramas de Bode a distintos tiempos de exposición para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Fomitopsis pinicola a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm..... 162

Figura 12.22 Circuito eléctrico utilizado para los datos EIS del metal sin inhibidor 166

Figura 12.23 Circuito eléctrico utilizado para ajustar los datos EIS a una respuesta a) capacitiva del metal con inhibibor de *Ustilago maydis b)* respuesta Inductiva del metal con inhibibor de *Ustilago maydis*..... 168

Figura 12.24. Circuitos electroquímicos usados para simular los resultados de EIS en presencia de *Fomitopsis Pinicola* a una respuesta a) capacitiva e b) inductiva del meta lcon inhibibor..... 173

Figura 12.25 Efecto de la concentración de extracto de *Ustilago maydis* sobre la pérdida de peso del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas..... 177

Figura 12.26 Efecto de la concentración de extracto de *Ustilago maydis* sobre la eficiencia inhibidora del acero en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas. 178

Figura 12.27 Isoterma de Langmuir para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo. 180

Figura 12.28 Isoterma de Freundlich para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo. 182

Figura 12.29. Isoterma de Temkin para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo. 184

Figura 12.30 Isoterma de Jovanovic para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo. 185

Figura 12.31. Diagrama de Arrhenius para acero al carbono 1018 en 0,5 M H_2SO_4 y diferentes concentraciones de *Ustilago maydis*..... 187

Figura 12.32 Efecto de la concentración de extracto de *Fomitopsis Pincola* sobre la pérdida de peso del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas..... 192

Figura 12.33 Efecto de la concentración de extracto de *Fomitopsis pinicola* sobre la eficacia inhibidora del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas. 194

Figura 12.35. Isoterma de Freundlich para acero al carbono 1018 en presencia de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo. 200

Figura 12.36 Isoterma de Temkin para acero al carbono 1018 en presencia de Extracto de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo 202

Figura 12.37. Isoterma de Jovanovic para acero al carbono 1018 en presencia de Extracto de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo .. 204

Figura 12.38 Diagrama de Arrhenius para acero al carbono 1018 en 0,5 M H_2SO_4 y diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*..... 208

Figura 12.39. Micrografías SEM de acero al carbono 1018 expuesto a 0,5 M H_2SO_4 con la adición de (a) 0, (b) 50, (c) 100 (d) 200 y (e) 400 ppm de extracto de *Ustilago maydis.*..... 214

Figura 12.40. Micrografía SEM de a) acero al carbono 1018 expuesto a H_2SO_4 0,5 M conteniendo (a) 0, (b) 50, (c) 100 (d) 200 y (e) 400 ppm de extracto de *Fomitopsis pinicola.* 218

Figura 12.41 Mecanismo de Inhibición de la Corrosión del Acero 1018 por *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* en Medio Ácido (H_2SO_4 0.5 M)..... 223

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas y composición química del acero AISI 1018 12

Tabla 5.1 Valores de Potencial para electrodo de referencia secundario..... 31

Tabla 5.2. Serie de Fuerza Electromotriz 32

Tabla 6.1. Elementos pasivos. 52

Tabla 6.2. Valores de CPE a diferentes valores de n. 56

Figura 9.1 Ustilago maydis 89

Tabla 9.1 Clasificación de *Ustilago maydis* 89

Tabla 9.2 Clasificación de *Fomitopsis pinicola* 92

Tabla 9.3 Composicion química del *Fomitopsis Pinicola*..... 92

Tabla 11.1 Concentraciones de ácido y volúmenes de inhibidor utilizados para la preparación de soluciones de ácido sulfúrico 99

Tabla 12.1 Compuestos identificados en el extracto metanólico de *Ustilago maydis* con sus iones de identificación y tiempos de retención 116

Tabla 12.2. Compuestos identificados mediante cromatografía con sus respectivos iones de identificación y tiempos de retención..... 121

Tabla 12.3 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para el Acero 1018 en 0.5 H_2SO_4 en presencia de *Ustilago maydis* (el rango de desviación estándar para los valores de Icorr y Ecorr es de $\pm 3.3\ \mathrm{X}\ 10\text{-}6\mathrm{mA/cm^2}$ y $\pm\ 5\ \mathrm{mV}$, respectivamente). 130

Tabla 12.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización (el rango de desviación estándar para los valores de Icorr y Ecorr es de $\pm 3.3\ \mathrm{X}\ 10\text{-}6\mathrm{mA/cm^2}$ y $\pm\ 5\ \mathrm{mV}$, respectivamente) del Acero 1018 en 0.5 H_2SO_4 en presencia del *Fomitopsis pinicola* 132

Tabla 12.5 Parámetros electroquímicos utilizados para los resultados EIS. 166

Tabla 12.6. Parámetros electroquímicos obtenidos para ajustar los datos de EIS usando *Ustilago maydis* 170

Tabla 12.7. Parámetros electroquímicos obtenidos para ajustar los datos de EIS usando *Fomitopsis pinicola* 174

Tabla 12.8: Eficiencia de inhibición del extracto de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas 178

Tabla 12.9: Valores de K_{ads} y ΔG_{ads} a Diferentes Temperaturas 181

Tabla 12.10 Parametros de la Isoterma de Temkin 185

Tabla 12.11. Efecto de la concentración de extracto de Ustilago maydis en la energía de activación calculada entropía del acero al carbono 1018 en H2SO4 0,5 M. 188

Tabla 12.12: Eficiencia de Inhibición del Extracto de *Fomitopsis pinicola* ... 194

Tabla 12.13: Valores de Kad y ΔGads a Diferentes Temperaturas 199

Tabla 12.14 Parámetros del modelo de Temkin para diferentes temperaturas en función de la constante de equilibrio K_T 203

Tabla 12.15 Variación de los parámetros de adsorción y desorción en función de K_J y K_{ads} 205

Tabla 12.16: Efecto de la concentración del extracto de *Fomitopsis pinicola* en los parámetros termodinámicos para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4. 207

ABSTRACT

This study investigates the efficacy of natural extracts from *Ustilago maydis* and *Fomitopsis pinicola* as green corrosion inhibitors for 1018 carbon steel in 0.5 M sulfuric acid solution. Using gravimetric measurements and electrochemical techniques including potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance (LPR), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)—we evaluated the inhibitory performance at temperatures of 25, 40, and 60 °C. Analytical methods such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and infrared spectroscopy were employed to identify the main chemical constituents of the extracts.

Weight loss results indicated that both extracts functioned effectively as corrosion inhibitors, with inhibition efficiencies increasing with extract concentration but decreasing with temperature. The Ustilago maydis extract achieved an inhibition efficiency of approximately 60%, while the *Fomitopsis pinicola* extract reached up to 85% efficiency at a concentration of 400 ppm. Thermodynamic analysis suggested that the adsorption of both extracts onto the steel surface was physical in nature and conformed to the Langmuir adsorption isotherm, with free energy values ranging from −14.8 to −27 kJ/mol across the temperature range studied. Furthermore, the presence of the extracts increased the activation energy of the corrosion process, indicating a decrease in corrosion rate and an enhanced inhibitory effect.

Potentiodynamic polarization curves revealed that the *Ustilago maydis* extract acted predominantly as a cathodic inhibitor, reducing the corrosion current density by an order of magnitude, whereas the *Fomitopsis pinicola* extract behaved as a mixed-type inhibitor, promoting the formation of a protective film on the steel surface. In both cases, the addition of the extracts increased polarization resistance and charge transfer resistance while decreasing the double-layer capacitance, indicating improved corrosion protection.

GC-MS analysis identified the principal compounds in the *Ustilago maydis* extract as D-Mannose, β-D-Glucopyranose, 4-O-β-D-galactopyranosyl, melibiose, and arabinose, and those in the *Fomitopsis pinicola* extract as dehydrergosterol, hydrazino-acetic acid ethyl ester, and phthalic acid di(2-propylpentyl) ester.

The findings demonstrate that both *Ustilago maydis* and *Fomitopsis pinicola* extracts are promising green corrosion inhibitors for carbon steel in acidic environments, with the *Fomitopsis pinicola* extract exhibiting superior inhibitory performance. This study underscores the potential of utilizing natural products in corrosion prevention strategies, contributing to environmentally friendly and sustainable corrosion inhibition solutions.

RESUMEN

Este estudio investiga la eficacia de extractos naturales de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* como inhibidores de corrosión ecológicos para el acero al carbono 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M. Utilizando mediciones gravimétricas y técnicas electroquímicas—incluyendo curvas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (evaluamos el desempeño inhibidor a temperaturas de 25, 40 y 60 °C. Se emplearon métodos analíticos como cromatografía de gases-espectrometría de masas y espectroscopía infrarroja para identificar los principales componentes químicos de los extractos.

Los resultados de pérdida de peso indican que ambos extractos funciona eficientemente como inhibidores de corrosión, con eficiencias de inhibición que aumentaron con la concentración del extracto, pero disminuyeron con la temperatura. El extracto de *Ustilago maydis* alcanzó una eficiencia de inhibición de aproximadamente 60%, mientras que el extracto de *Fomitopsis pinicola* llegó hasta un 85% de eficiencia a una concentración de 400 ppm. El análisis termodinámico sugirió que la adsorción de ambos extractos sobre la superficie del acero era de naturaleza física y se ajustaba a la isoterma de adsorción de Langmuir, con valores de energía libre que oscilaron entre −14.8 y −27 kJ/mol en el rango de temperaturas estudiado. Además, la presencia de los extractos aumentó la energía de activación del proceso de corrosión, indicando una disminución en la velocidad de corrosión y un efecto inhibidor mejorado.

Las curvas de polarización potenciodinámica revelaron que el extracto de *Ustilago maydis* actuó predominantemente como un inhibidor catódico, reduciendo la densidad de corriente de corrosión en un orden de magnitud, mientras que el extracto de *Fomitopsis pinicola* se comportó como un inhibidor de tipo mixto, promoviendo la formación de una película protectora en la superficie del acero. En ambos casos, la adición de los extractos aumentó la

resistencia a la polarización y la resistencia a la transferencia de carga, mientras que disminuyó la capacitancia de la doble capa, lo que indica una protección contra la corrosión mejorada.

El análisis por GC-MS identificó que los compuestos principales en el extracto de *Ustilago maydis* fueron D-Manosa, β-D-Glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranosil, melibiosa y arabinosa, y en el extracto de *Fomitopsis pinicola* fueron deshidroergosterol, éster etílico del ácido hidrazinoacético y ácido ftálico di(2-propilpentilo) éster.

Los hallazgos demuestran que los extractos de *Ustilago maydis* y Fomitopsis pinicola son prometedores como inhibidores de corrosión ecológicos para el acero al carbono en ambientes ácidos, con el extracto de Fomitopsis pinicola exhibiendo un desempeño inhibidor superior. Este estudio subraya el potencial de utilizar productos naturales en estrategias de prevención de la corrosión, contribuyendo a soluciones de inhibición de la corrosión ambientalmente amigables y sostenibles.

1 Introducción

La corrosión, ese implacable fenómeno que ha acompañado al ser humano desde sus albores, ha impactado no solo la vida cotidiana sino también el progreso tecnológico de nuestra civilización. Los primeros registros de su existencia se remontan al filósofo romano Plinio, quien en su ensayo "Ferrum Corrumpira"[1] describió la destrucción del hierro y su característico color de herrumbre. Sin embargo, fue en la época de Robert Boyle y su obra "Mechanical Origin of Corrosiveness"[2] cuando este enigmático proceso comenzó a recibir la atención que merecía.

En 1857, Michael Faraday estableció una relación cuantitativa entre la acción química y la corriente eléctrica, aportando una de las contribuciones más significativas a la electroquímica hasta la fecha. Esta revelación fue crucial para desentrañar los mecanismos subyacentes de la corrosión y entender cómo la química y la electricidad se entrelazan en este fenómeno[3].

La corrosión es, en esencia, una inevitable venganza de la naturaleza. La mayoría de los metales no existen en su forma pura en la Tierra, a excepción de los metales nobles; se encuentran combinados con otros elementos químicos formando óxidos, sulfuros, carbonatos, entre otros. Para obtenerlos en estado puro, es necesario invertir una gran cantidad de energía, transformándolos de un estado termodinámicamente estable a uno más inestable. Esta inversión energética incrementa la tendencia del metal a retornar a su estado natural, siendo más pronunciada cuanto mayor sea la energía requerida para su extracción.

La energía necesaria y almacenada en cada metal varía según su configuración electrónica. Metales con configuraciones más estables, como los metales nobles, son menos reactivos, mientras que aquellos con configuraciones más inestables, como el magnesio y el zinc, son más propensos a reaccionar. Así, definimos la corrosión como las transformaciones que experimenta un metal hasta regresar a su estado original. Un metal solo

puede corroerse cuando es inestable respecto a los productos formados por su corrosión.

2 El Acero y su Susceptibilidad a la Corrosión

2.1 El Acero al Carbono en la Industria Moderna

El acero ha sido durante siglos un pilar fundamental en el desarrollo de la civilización humana, y en la nueva era continúa siendo un material esencial que impulsa la innovación y la sostenibilidad en múltiples sectores. Su versatilidad y propiedades excepcionales lo convierten en un elemento clave en la construcción de infraestructuras modernas, la fabricación de vehículos más eficientes, el desarrollo de maquinaria de alta precisión, el avance del sector energético y la producción de bienes de consumo duraderos[4, 5].

Figura 2.1 Puente Golden Gate elaborado con acero al carbono

En el ámbito de la construcción y la arquitectura, el acero es indispensable para erigir estructuras que definen el paisaje urbano contemporáneo (Figura

2). Su alta resistencia mecánica y durabilidad permiten la construcción de puentes que desafían las fronteras de la ingeniería, rascacielos que alcanzan nuevas alturas y estadios que albergan a miles de personas. Además, su capacidad para soportar cargas pesadas y resistir condiciones ambientales adversas lo convierte en el material preferido para infraestructuras críticas que deben perdurar en el tiempo.

La industria automotriz se beneficia enormemente del acero, especialmente de los aceros de alta resistencia que posibilitan la fabricación de vehículos más seguros y eficientes. Al reducir el peso de los automóviles sin comprometer su integridad estructural, se logra una mayor eficiencia en el consumo de combustible y una disminución de las emisiones contaminantes. Esto es crucial en un mundo que busca soluciones sostenibles para combatir el cambio climático. El acero también contribuye a mejorar la seguridad de los vehículos, ya que su capacidad para absorber energía en caso de impacto protege a los ocupantes[5, 6].

En la manufactura y la maquinaria, el acero es esencial debido a su durabilidad y resistencia al desgaste. Es el material elegido para la fabricación de herramientas y componentes de alta precisión que son fundamentales en procesos industriales avanzados. Maquinarias que requieren tolerancias exactas y rendimiento confiable dependen del acero para funcionar de manera eficiente. Su uso en la producción de equipos industriales robustos asegura que las operaciones puedan llevarse a cabo con mínima interrupción y mantenimiento reducido[7].

El sector energético, tanto en fuentes tradicionales como renovables, encuentra en el acero un aliado insustituible. En la explotación de petróleo y gas, se utiliza en la construcción de oleoductos y plataformas offshore que deben resistir condiciones extremas de presión y corrosión. Con el auge de las energías renovables, el acero es fundamental en la construcción de turbinas eólicas y estructuras para paneles solares, contribuyendo a la generación de

energía limpia y sostenible. Su papel en la infraestructura energética es vital para satisfacer la creciente demanda global de energía mientras se minimiza el impacto ambiental[8].

En el hogar y los bienes de consumo, el acero inoxidable es ampliamente utilizado por su resistencia a la corrosión y su estética moderna. Electrodomésticos, utensilios de cocina y mobiliario de diseño incorporan acero no solo por su funcionalidad sino también por su atractivo visual. Este material ofrece longevidad y facilidad de mantenimiento, características que valoran los consumidores que buscan productos duraderos y de calidad.

La importancia del acero en la nueva era también se refleja en su contribución a la sostenibilidad y la economía circular. Al ser altamente reciclable, el acero reduce la necesidad de extraer materias primas y disminuye el consumo energético asociado con su producción. Las innovaciones en procesos siderúrgicos, como la fabricación de aceros más ligeros y fuertes, permiten utilizar menos material sin perder rendimiento, optimizando recursos y reduciendo emisiones. Además, el desarrollo de aceros avanzados con propiedades específicas abre oportunidades en campos emergentes como la nanotecnología y la inteligencia artificial, donde se requieren materiales con características únicas[9].

El ácido sulfúrico desempeña un papel crucial en procesos industriales como el lavado ácido (pickling), el decapado (descaling) y la acidificación de pozos petroleros, debido a su eficacia para eliminar óxidos, incrustaciones y mejorar la permeabilidad de formaciones rocosas. En el lavado ácido, se sumerge el metal en una solución diluida de ácido sulfúrico (5-25%) a temperaturas elevadas (60-80 °C). El ácido reacciona con los óxidos metálicos, como el Fe_2O_3, siguiendo la reacción $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, lo que elimina las capas no deseadas y prepara la superficie para tratamientos posteriores como galvanizado o pintura [10]. En el decapado, el ácido sulfúrico se utiliza para eliminar depósitos minerales y escamas de superficies metálicas

y equipos industriales. Disuelve compuestos como el carbonato de calcio mediante la reacción $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$; sin embargo, la formación de sulfato de calcio insoluble ($CaSO_4$) puede causar obstrucciones, por lo que es esencial controlar cuidadosamente las condiciones del proceso[11].

En la industria petrolera, la acidificación de pozos petroleros es una técnica utilizada para aumentar la permeabilidad de las formaciones rocosas y mejorar el flujo de petróleo y gas hacia el pozo. Aunque el ácido clorhídrico es el más común, el ácido sulfúrico se utiliza en ciertas circunstancias específicas. Reacciona con minerales presentes en la formación, como el carbonato de calcio, ampliando poros y fracturas a través de la reacción $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$. Sin embargo, la precipitación de sulfato de calcio puede reducir la permeabilidad en lugar de aumentarla, limitando el uso del ácido sulfúrico a situaciones donde los riesgos asociados pueden ser controlados[12]. Por tanto, su empleo en estos procesos requiere equilibrar su eficacia con consideraciones de seguridad y medioambientales, garantizando así operaciones eficientes y sostenibles[13].

El desafío actual radica en equilibrar la producción y el uso del acero con prácticas ambientalmente responsables. La industria siderúrgica está adoptando tecnologías más limpias y eficientes, como hornos eléctricos y métodos de reducción directa, para disminuir su huella de carbono. La colaboración entre gobiernos, empresas y organizaciones internacionales es crucial para fomentar políticas que impulsen la innovación sostenible en este sector[14].

2.2 Características del Acero AISI 1018

El acero es una aleación esencial en la industria moderna, resultante de la combinación de hierro y carbono. Este tipo de acero es fundamental debido a su versatilidad, propiedades mecánicas favor

ables y bajo costo de producción, lo que lo convierte en uno de los materiales más utilizados a nivel mundial.

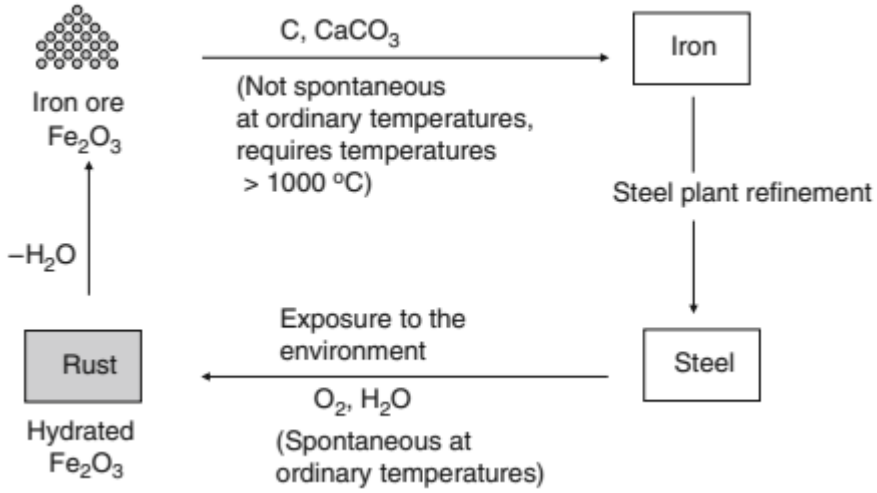


Figura 2.2 Proceso de reducción y oxidación del hierro"

El diagrama de fases hierro-carbono es una herramienta clave para comprender las transformaciones estructurales que experimenta el acero al carbono bajo diferentes condiciones de temperatura y composición (Figura 2.3). Este diagrama ilustra las fases y microestructuras presentes en el acero en función del porcentaje de carbono y la temperatura, permitiendo predecir y controlar las propiedades mecánicas y físicas del material durante procesos de calentamiento y enfriamiento[15].

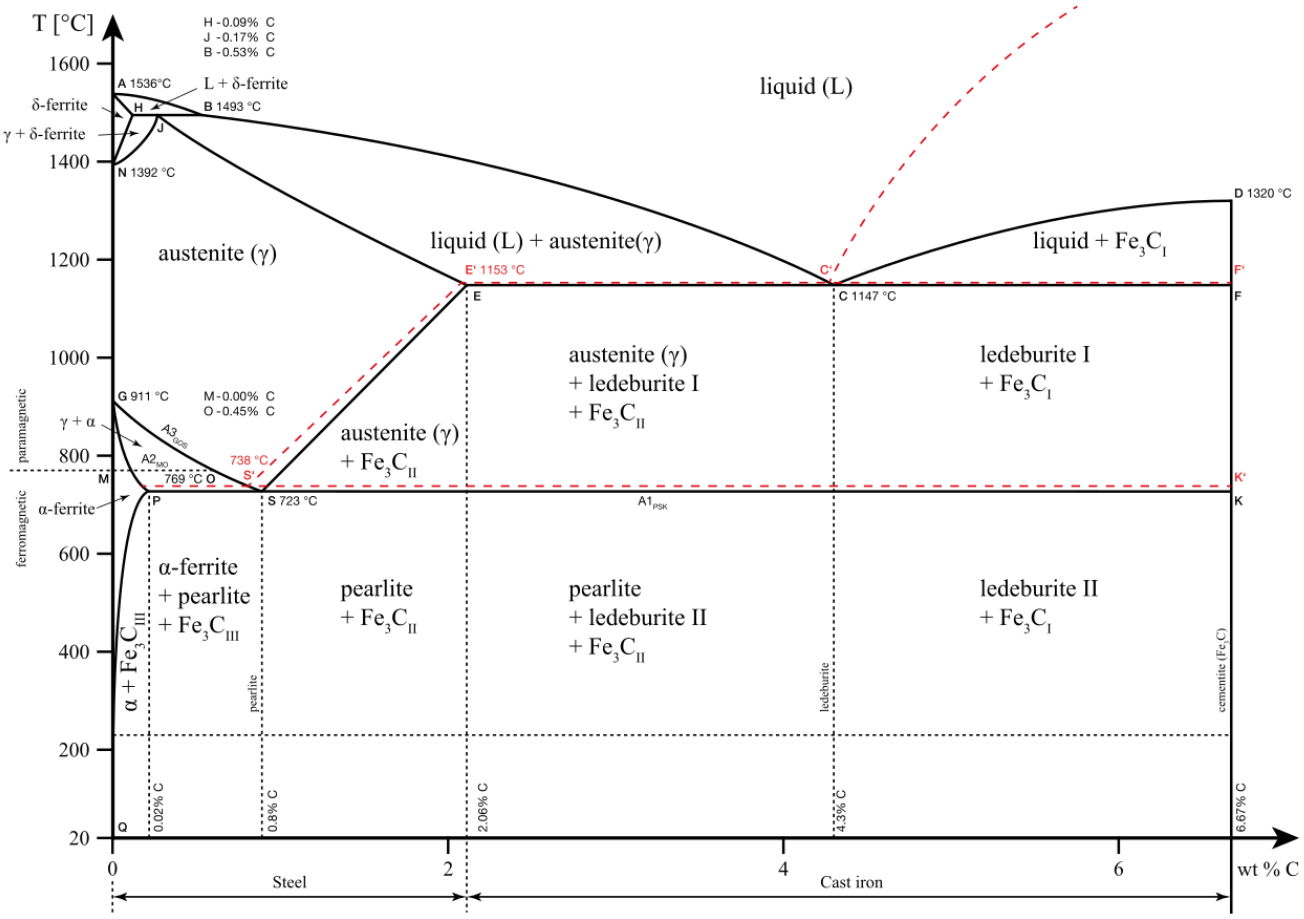


Figura 2.3 Diagrama de fases del Acero al Carbono

Los aceros al carbono se clasifican según su contenido de carbono en tres categorías principales:

1. **Aceros de bajo carbono** (menos del 0.3% de carbono): Son aceros con alta ductilidad y facilidad de conformado. Debido a su baja dureza, son ideales para procesos de deformación en frío como laminado y estampado. Se utilizan comúnmente en la fabricación de láminas, tuberías, perfiles estructurales y componentes que no requieren alta resistencia mecánica[15].

2. **Aceros de medio carbono** (entre 0.3% y 0.6% de carbono): Estos aceros ofrecen un equilibrio entre resistencia y ductilidad. Son más duros que los aceros de bajo carbono y pueden ser sometidos a tratamientos térmicos como temple y revenido para mejorar sus propiedades mecánicas. Se emplean en la fabricación de ejes, engranajes, bielas y piezas que requieren mayor resistencia al desgaste y esfuerzos mecánicos[16].

3. **Aceros de alto carbono** (más del 0.6% de carbono): Presentan alta dureza y resistencia al desgaste, pero menor ductilidad y tenacidad. Son más difíciles de soldar y trabajar en frío. Se utilizan en la fabricación de herramientas de corte, cuchillas, muelles y elementos que requieren una alta resistencia al desgaste y al impacto[17].

El contenido de carbono es un factor determinante en las propiedades mecánicas del acero. A medida que aumenta el porcentaje de carbono:

- Dureza y resistencia: Incrementan debido a la formación de estructuras más duras como la martensita y la perlita fina.
- Ductilidad y tenacidad: Disminuyen, lo que puede hacer al acero más frágil y susceptible a fracturas bajo cargas de impacto.
- Soldabilidad: Se reduce, ya que altos contenidos de carbono pueden causar la formación de estructuras frágiles en la zona afectada por el calor durante el proceso de soldadura.

La selección del tipo de acero al carbono y el control de los procesos térmicos y mecánicos son esenciales para obtener variaciones en una microestructura la cual es clave en el acero al carbono[18, 19]:

- Ferrita (α): Hierro casi puro con una pequeña cantidad de carbono en solución sólida. Es blanda y dúctil.

- Austenita (γ): Solución sólida de carbono en hierro gamma. Es estable a altas temperaturas y tiene una estructura cúbica de caras centradas.
- Cementita (Fe_3C): Carburo de hierro, duro y frágil. Forma parte de la perlita y otras microestructuras compuestas.
- Perlita: Estructura laminar formada por capas alternadas de ferrita y cementita. Proporciona un equilibrio entre resistencia y ductilidad.
- Martensita: Fase dura y frágil obtenida por enfriamiento rápido de la austenita. Tiene una estructura tetragonal de cuerpo centrado y es responsable de la alta dureza en aceros templados.

El acero AISI 1018 es un acero al carbono de bajo contenido de carbono, aproximadamente 0.18%, que ofrece un excelente equilibrio entre sus propiedades mecánicas y su facilidad de procesamiento. Este material es ampliamente utilizado en la fabricación de componentes para la industria metalmecánica, automotriz y de la construcción, entre otros sectores[20]. El acero AISI 1018 es un acero de bajo contenido de carbono y buen equilibrio entre sus propiedades mecánicas (Tabla 2)

Tabla 2. Propiedades mecánicas y composición química del acero AISI 1018

Propiedades mecánicas		**Composición química nominal**	
Resistencia a la tracción	440 MPa / 66800 PSI	**%C**	0.14 – 0.20
Límite elástico	370 MPa / 53700 PSI	**% Mn**	0.60 – 0.90
Módulo de elasticidad	205 GPa / 29700 KSI	**%P**	≤ 0.040
Elongación máxima (en 50 mm)	15%	**%S**	≤ 0.050
Reducción de área	40%		
Maquinabilidad (basado en un valor de 100% para el acero AISI 1212)	70%		
Dureza Brinell	126 HB		

El acero AISI 1018 es apreciado por su buena soldabilidad, ductilidad y maquinabilidad, lo que facilita su conformado a través de procesos como el laminado en frío y caliente, el trefilado y el forjado. Se utiliza comúnmente en la fabricación de ejes, pernos, engranajes, pasadores y otros componentes que no requieren altas resistencias mecánicas, pero sí una buena tenacidad[21].

2.3 Mecanismos de Corrosión en Aceros al Carbono

La palabra "oxidación" se refiere específicamente al proceso de corrosión del hierro y del acero al carbono. Este fenómeno produce óxido, un compuesto de óxido férrico hidratado que generalmente presenta un color rojo o marrón oscuro. Mientras que el acero sufre oxidación y corrosión, otros metales no ferrosos como el aluminio, el cobre y el zinc, aunque también se corroen, no experimentan oxidación de la misma manera[22].

Figura 2.4 Corrosión en una estructura vehicular

La corrosión es un proceso natural y espontáneo que conduce a la degradación de los materiales metálicos debido a reacciones químicas o electroquímicas con su entorno (Figura 2.4). En el caso del acero al carbono, la corrosión se manifiesta principalmente como oxidación, donde el hierro presente en el acero reacciona con el oxígeno y la humedad del ambiente para formar óxido de hierro hidratado ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), comúnmente conocido como herrumbre[23].

En realidad, la corrosión es la causa principal de la alteración y destrucción de la mayoría de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Aunque esta fuerza destructiva ha existido siempre, solo se le ha prestado atención en tiempos modernos debido a los avances de la civilización.

La corrosión de los materiales metálicos es un problema tecnológico de gran relevancia, ya que conlleva importantes pérdidas económicas y humanas, afectando negativamente la economía de cualquier país. Por ello, se han dedicado numerosos esfuerzos de investigación a comprender y controlar este fenómeno.

3. Fundamentos de la Corrosión

3.1 Conceptos Generales de la Corrosión

La corrosión es un fenómeno electroquímico que implica la degradación espontánea de un metal debido a su interacción con el entorno (Figura 3.1). Este proceso es esencialmente una tendencia natural de los metales a volver a su estado de menor energía, es decir, a sus formas minerales oxidadas[23]. Desde una perspectiva termodinámica, la corrosión es la consecuencia de la energía libre de Gibbs negativa asociada a la formación de compuestos más estables a partir del metalpuro[24].

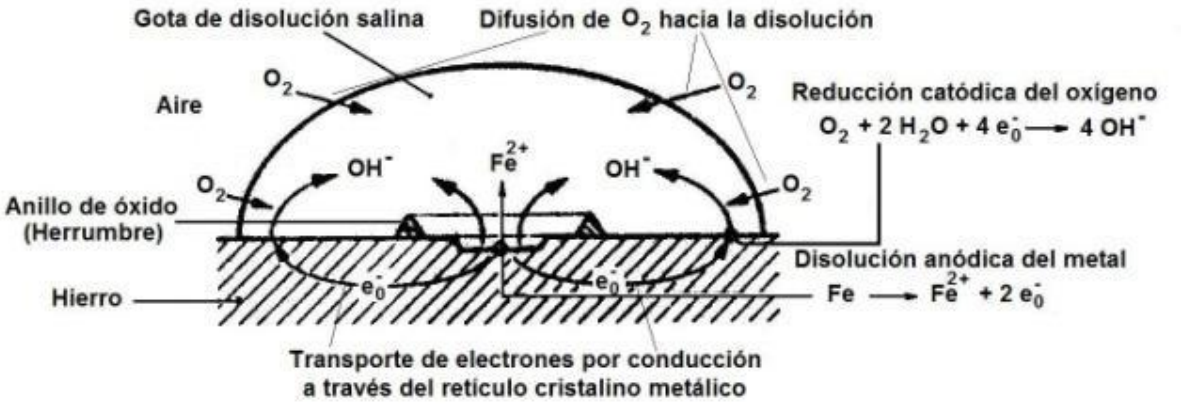


Figura 3. Representación gráfica del proceso de corrosión del hierro por acción de la humedad y del oxígeno del aire

3.2 Tipos y Formas de Corrosión

3.2.1 Tipos de Corrosión

3.2.1.1 Corrosión electroquímica o húmeda

La corrosión electroquímica resulta de la reacción entre una superficie metálica y un ambiente que conduce iones. Este tipo de corrosión puede ocurrir si el metal entra en contacto con un electrolito que permite el transporte de corriente eléctrica. La mayoría de los casos de corrosión electroquímica ocurren en entornos acuosos como aguas naturales, humedad atmosférica y lluvia, suelo húmedo, así como en soluciones creadas por el hombre, como agua de calderas, agua de refrigeración y soluciones químicas[25, 26].

3.2.1.2 Ataque químico o corrosión seca

La corrosión también puede ocurrir en condiciones secas, especialmente a altas temperaturas en entornos gaseosos, sales fundidas o metales líquidos, las reacciones de corrosión seca son reacciones químicas directas entre un

metal y el medio[26]. La corrosión en gases calientes se conoce como corrosión a alta temperatura. Aunque el entorno no sea conductor, esta forma de corrosión también puede considerarse electroquímica, ya que el proceso se restringe a la superficie del metal y a las capas de productos de corrosión[27].

3.2.1.3 Procesos de Degradación

Los metales pueden sufrir diversos tipos de degradación, que se clasifican en dos categorías principales: procesos puramente físicos y procesos químicamente asistidos.

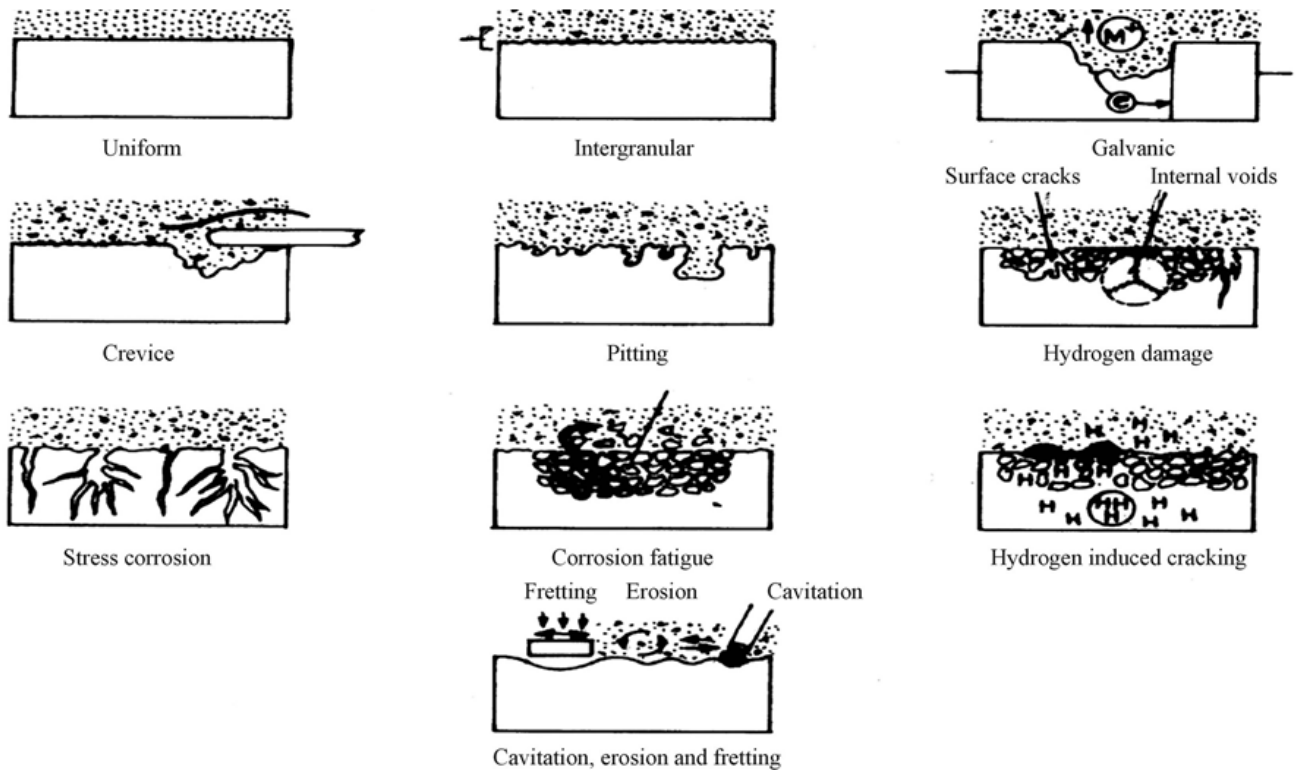


Figura 3.1. Tipos de corrosión y mecanismos de daño en materiales metálicos

3.2.1.4 Procesos Físicos:

- **Fractura:** Ruptura súbita de un metal bajo cargas mecánicas que exceden su resistencia.
- **Fatiga:** Fallo estructural debido a la aplicación de cargas cíclicas que provocan microfisuras.
- **Desgaste:** Pérdida de material por fricción entre superficies en contacto.
- **Cavitación:** Erosión causada por la implosión de burbujas de vapor en un líquido, generando ondas de choque.
- **Daño por Radiación:** Alteraciones en la estructura cristalina del metal debido a la interacción con partículas ionizantes o radiación electromagnética de alta energía.

3.2.1.5 Procesos Químicamente Asistidos:

Cuando los procesos físicos ocurren en presencia de ambientes corrosivos, se potencian y dan lugar a mecanismos combinados, como:

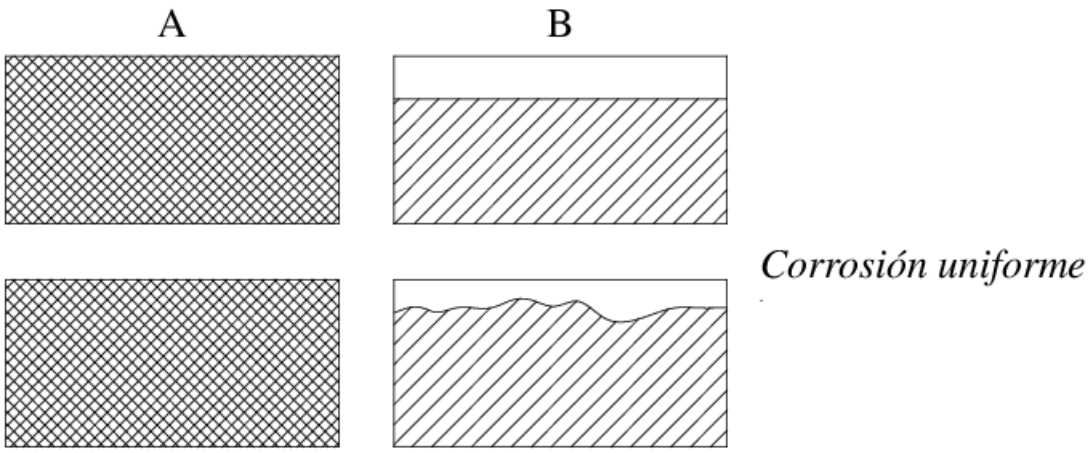
- **Agrietamiento por Corrosión Bajo Tensión:** Formación de grietas debido a la interacción entre tensiones mecánicas y un entorno corrosivo.
- **Fatiga Corrosiva:** Aceleración de la fatiga por la acción corrosiva del medio.
- **Erosión-Corrosión:** Pérdida acelerada de material debido a la acción combinada de la corrosión y el movimiento relativo de un fluido.

3.2.2 Formas de Corrosión

La corrosión se manifiesta de diferentes formas dependiendo del entorno y las condiciones mecánicas del sistema[28]. Es esencial comprender estas manifestaciones para diseñar estrategias de mitigación efectivas, especialmente en aplicaciones industriales críticas.

3.2.2.1 Corrosión generalizada

La corrosión generalizada o uniforme se caracteriza por una pérdida homogénea de material en toda la superficie expuesta, esto sucede cuando



los sitios anódicos y catódicos están distribuidos aleatoriamente y cambian dinámicamente, evitando la concentración del ataque en una sola área[29]. Este tipo de corrosión se puede prever mediante modelos matemáticos que correlacionan las variables del entorno con la pérdida de espesor, facilitando su mitigación[30].

Figura 3.2. Proceso de corrosión uniforme o generalizada en materiales metálicos

3.2.2.1.1 Modelos Matemáticos para Corrosión generalizada

El cálculo de la velocidad de corrosión puede realizarse mediante la siguiente fórmula:

$$v_c = \frac{K \cdot W}{\rho \cdot A \cdot t} \tag{3.1}$$

Donde:

- v_c: Velocidad de corrosión (mm/año)
- K: Constante (8.76 x 10^4 para mm/año)
- W: Pérdida de peso (g)
- ρ: Densidad del material (g/cm³)
- A: Área expuesta (cm²)
- t: Tiempo de exposición (horas)

Este modelo permite predecir la vida útil del material en función de las condiciones ambientales.

3.2.2.2 Corrosión Localizada

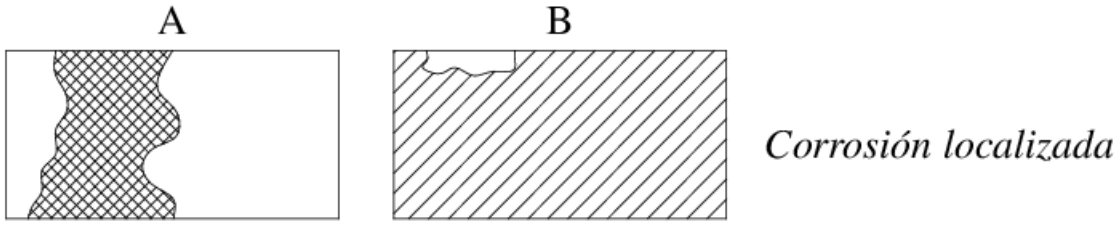


Figura 3.3. Proceso de corrosión localizada en materiales metálicos

La corrosión localizada es más peligrosa debido a que el daño se concentra en puntos específicos, provocando fallos súbitos. Aunque la pérdida de masa total puede ser insignificante, estos defectos localizados afectan gravemente la integridad estructural[31, 32].

3.2.2.2.1 Modelo Matemático:

La velocidad de crecimiento del picado puede modelarse con la ecuación de Evans:

$$d(t) = k \cdot t^n \tag{3.2}$$

Donde:

- $d(t)$: Profundidad del picado en el tiempo t
- k: Constante empírica dependiente del material y del ambiente
- n: Exponente que refleja la cinética del proceso

4. Reacciones Electroquímicas en la Corrosión

La corrosión es intrínsecamente un proceso electroquímico que involucra dos reacciones simultáneas y acopladas: la oxidación del metal (reacción anódica) y la reducción de especies presentes en el medio (reacción catódica). Esta dinámica puede explicarse mediante la analogía de una celda galvánica, como la que se muestra en la Figura 4.

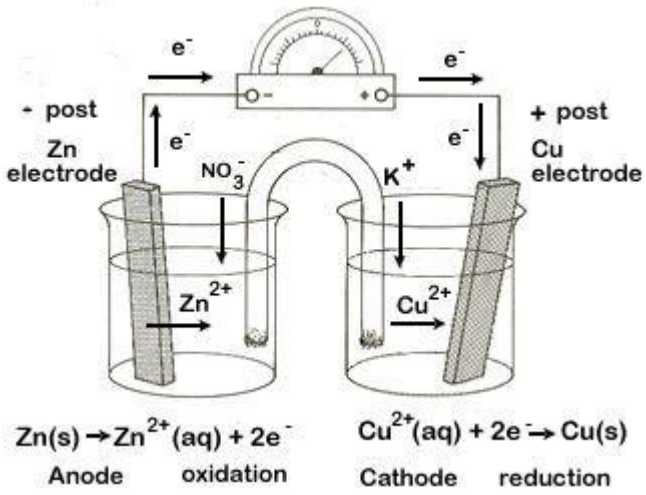


Figura 4. Esquema de una celda galvánica con electrodos de zinc y cobre

El metal que se corroe funciona como ánodo, liberando iones metálicos hacia el medio, mientras que las especies del entorno, como el oxígeno o los protones, se reducen en el cátodo al recibir los electrones liberados. El puente salino en la celda galvánica permite el flujo de iones (como NO_3^- y K^+) para mantener la neutralidad eléctrica de las soluciones, al igual que en los procesos de corrosión, donde los electrolitos presentes en el medio, como agua o sales, facilitan la movilidad iónica y completan el circuito electroquímico. En contextos reales de corrosión, el deterioro del metal ocurre debido a diferencias en concentración de oxígeno o al contacto con otros metales, creando celdas galvánicas espontáneas que aceleran la degradación del material[33].

Para que la corrosión electroquímica ocurra, deben cumplirse cuatro condiciones fundamentales:

1. **Presencia de una Reacción Anódica:** Oxidación del metal con liberación de electrones.
2. **Presencia de una Reacción Catódica:** Reducción de una especie del medio que consume los electrones liberados.
3. **Conexión Eléctrica entre Ánodo y Cátodo:** Generalmente a través del propio metal, permitiendo el flujo de electrones.
4. **Presencia de un Electrolito:** Medio que permite la transferencia de iones para cerrar el circuito eléctrico. El agua, especialmente cuando contiene sales disueltas, es un electrolito ideal.

4.1 Reacción Anódica

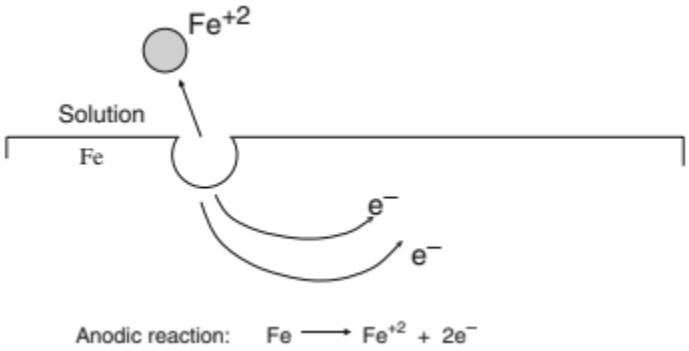


Figura 4.1. Reacción anódica de hierro durante el proceso de corrosión[29]

En el ánodo, el acero pierde electrones y se convierte en iones metálicos solubles, la reacción principal implica la pérdida de electrones por parte del hierro (Fe), uno de los componentes fundamentales del acero[29]. Dependiendo de las condiciones del medio y la concentración de ácido, pueden ocurrir las siguientes reacciones:

1. **Oxidación a Ion Ferroso (Fe^{2+}):**

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2^{e-} \tag{4.1}$$

En esta reacción, el hierro se oxida a estado ferroso, liberando dos electrones que se desplazan hacia la zona catódica.

2. **Oxidación a Ion Férrico (Fe^{3+}):**

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \tag{4.2}$$

Esta reacción ocurre de forma secundaria si el ion ferroso (Fe^{2+}) se oxida aún más, lo que suele suceder en presencia de agentes oxidantes o en soluciones ácidas altamente concentradas.

3. **Formación de Hidróxido Ferroso/Férrico:**

   En medios donde hay presencia de agua, los iones ferrosos o férricos pueden reaccionar con el agua o con iones OH^- para formar precipitados como:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe \tag{4.3}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe \tag{4.4}$$

4.2 Reacción Catódica

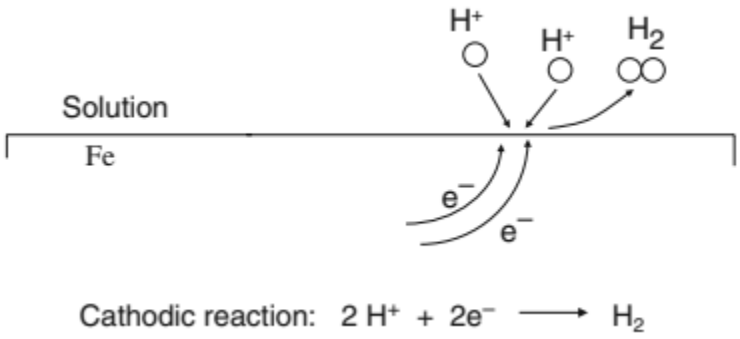


Figura 4.2 Reacción catódica de hierro durante el proceso de corrosión[29]

En la parte catódica, las reacciones involucran la reducción de especies del medio en un medio con ácido sulfúrico, la reducción del ion hidrógeno es la reacción más común[29]:

1. **Reducción del Ion Hidrógeno (H^+) a Hidrógeno Molecular (H_2):**

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H2 \uparrow \tag{4.5}$$

Esta es la reacción catódica más típica en ambientes ácidos. El gas hidrógeno (H_2) se libera en forma de burbujas en la superficie del metal.

2. **Reducción del Oxígeno Disuelto:**
   En presencia de oxígeno (por ejemplo, si el medio no es completamente anaerobio), puede ocurrir la siguiente reacción catódica:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{4.6}$$

Esta reacción compite con la evolución del hidrógeno y puede acelerar la corrosión, especialmente en medios aireados[29].

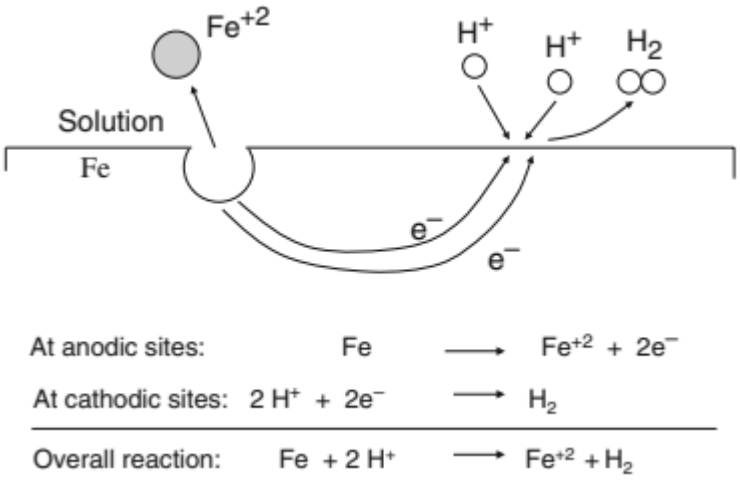


Figura 4.3. Reacciones anódica, catódica y global en el proceso de corrosión del hierro[29]

1. **Reducción del Ion Sulfato (SO_4^{2-})**

   En algunas circunstancias especiales, los iones sulfato pueden participar en reacciones de reducción complejas que pueden formar subproductos corrosivos, aunque estas reacciones no son predominantes.

4.3 Circuito Electroquímico Completo

El proceso de corrosión ocurre porque existe una conexión eléctrica entre las zonas anódica y catódica a través del metal, permitiendo que los electrones fluyan desde el ánodo (donde ocurre la oxidación del hierro) hacia el cátodo (donde ocurre la reducción de los iones H^+). Además, el electrolito (H_2SO_4) permite la transferencia de iones, cerrando el circuito y manteniendo el flujo de corriente[34].

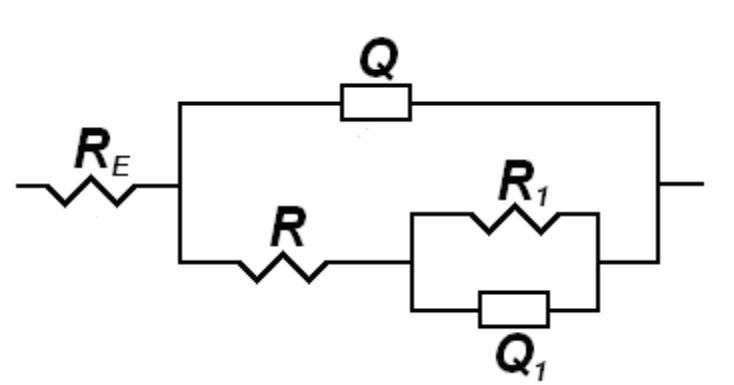


Figure 4.4. Circuito eléctrico que simula el comportamiento electroquímico

5. Termodinámica y Cinética de la Corrosión

5.1 Termodinámica de la Corrosión

La termodinámica es una disciplina fundamental en la comprensión de los procesos de corrosión, ya que proporciona las herramientas necesarias para predecir si una reacción química es posible y espontánea bajo condiciones específicas. Mientras que la cinética química se enfoca en la velocidad de las reacciones, la termodinámica determina el equilibrio y la direccionalidad de los procesos corrosivos. Esta distinción es crucial: una reacción termodinámicamente favorable puede no ocurrir si las barreras cinéticas son significativas[35].

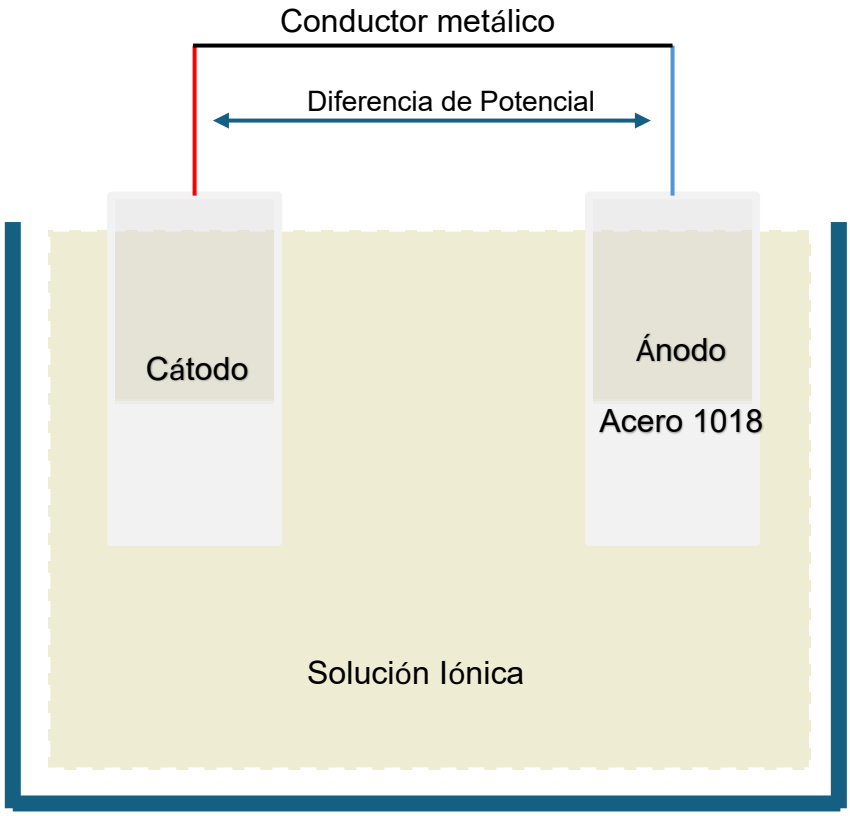


Figura 5. Esquema de una celda electroquímica con acero 1018 como ánodo

En el ámbito de la corrosión, la termodinámica permite analizar fenómenos como la corrosión galvánica, los potenciales de electrodo y el comportamiento

de los metales en diversos entornos químicos. Los diagramas de Pourbaix, basados en la energía libre de Gibbs, son herramientas visuales que representan las condiciones de pH y potencial electroquímico bajo las cuales un metal es estable, se corroe o forma películas pasivas. Estos diagramas son esenciales para predecir la tendencia de un metal a corroerse y para diseñar estrategias de protección adecuadas. Sin embargo, si la corrosión ocurre, la termodinámica no puede predecir la velocidad a la que se producirá[35].

5.1.1 Funciones de Estado Aplicadas a la Corrosión

Las funciones de estado son propiedades termodinámicas que dependen únicamente del estado inicial y final del sistema, independientemente del camino seguido para alcanzarlos. En la corrosión, estas funciones son esenciales para comprender los aspectos energéticos y la espontaneidad de los procesos electroquímicos. Las principales funciones de estado aplicadas en la corrosión son la energía interna (E), la entalpía (H) y la entropía (S)[36-38].

5.1.1.1 Energía Interna y su Aplicación

La energía interna (E) es la suma de todas las energías microscópicas del sistema, incluyendo la energía cinética de las partículas y la energía potencial asociada a las interacciones moleculares y atómicas. En la corrosión, es fundamental para analizar la distribución de energía en las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del metal[39].

Cuando un metal se oxida (como en el caso del hierro que forma iones ferrosos), hay un cambio en la energía interna asociado con la transferencia de electrones. Este proceso también puede liberar o absorber energía, dependiendo de las reacciones involucradas[37].

El cambio en la energía interna (ΔE) se expresa como:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \tag{5.1}$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{5.2}$$

El cambio de energía interna refleja la energía neta intercambiada con el entorno, ya sea como calor o trabajo eléctrico, lo que influye en la espontaneidad de la reacción y la eficiencia del proceso corrosivo.

5.1.1.2 Entalpía

La entalpía (H) es una función de estado que refleja la energía interna del sistema más la energía asociada al trabajo realizado por la presión y el volumen del sistema[39]. Se define como:

$$H = E + PV \tag{5.3}$$

Donde:

- *E* es la energía interna.
- *P* es la presión.
- *V* es el volumen.

Bajo condiciones de presión constante, el cambio de entalpía (ΔH) corresponde al calor absorbido o liberado durante una reacción.

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} \tag{5.4}$$

En procesos corrosivos, ΔH nos permite determinar si la reacción es exotérmica (libera calor) o endotérmica (absorbe calor). Esto afecta directamente la temperatura del sistema y la velocidad de corrosión.

En la oxidación del hierro:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (5.5)$$

Si el proceso libera calor, es exotérmico, lo que podría acelerar las reacciones posteriores al aumentar la energía cinética de las partículas. Si es endotérmico, la velocidad de corrosión disminuirá debido a una menor energía disponible para las reaccione[40].

5.1.1.3 Entropía

La entropía (S) mide el desorden o la aleatoriedad del sistema y está relacionada con el número de configuraciones microscópicas posibles que corresponden a un estado dado[39]. En el contexto de la corrosión, la disolución del metal en forma de iones implica un aumento de entropía, ya que los iones en solución tienen mayor libertad y desorden que los átomos del metal en estado sólido.

La segunda ley de la termodinámica establece que, en cualquier proceso espontáneo, la entropía total del universo (sistema + entorno) debe aumentar[39]:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0 \quad (5.6)$$

Este principio explica por qué muchos procesos corrosivos ocurren espontáneamente, ya que la disolución de un metal aumenta la entropía del sistema.

Cuando el hierro se disuelve en un medio ácido:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (5.7)$$

La entropía aumenta porque los iones Fe^{2+} en solución tienen más libertad que los átomos en la red cristalina del metal. Esta ganancia en entropía favorece la espontaneidad del proceso corrosivo.

5.1.1.4 Energía Libre de Gibbs

Cuando una reacción química es espontánea, libera energía conocida como energía libre de Gibbs (ΔG), que puede ser utilizada para realizar trabajo. En una reacción que ha alcanzado el equilibrio, el cambio en la energía libre es cero, y tanto la temperatura como la presión del sistema permanecen constantes[41].

La energía libre de Gibbs (*G*) es una función termodinámica que combina la entalpía y la entropía, y es especialmente útil para predecir la espontaneidad de procesos a temperatura y presión constantes:

$$G = H - TS \tag{5.8}$$

Donde:

- T es la temperatura absoluta en kelvin.

La energía libre se considera una función de estado, ya que es independiente del camino seguido por la transformación como lo explica la figura 5.1. Aunque no puede predecir la velocidad de la reacción, indica la tendencia y la dirección en la que la reacción puede ocurrir [42]. La energía libre ΔG está relacionada con el potencial electroquímico E_{corr} según la siguiente relación:

$$\Delta G = -nFE \tag{5.9}$$

n= número de electrones o equivalentes intercambiados

F= Constante de Faraday

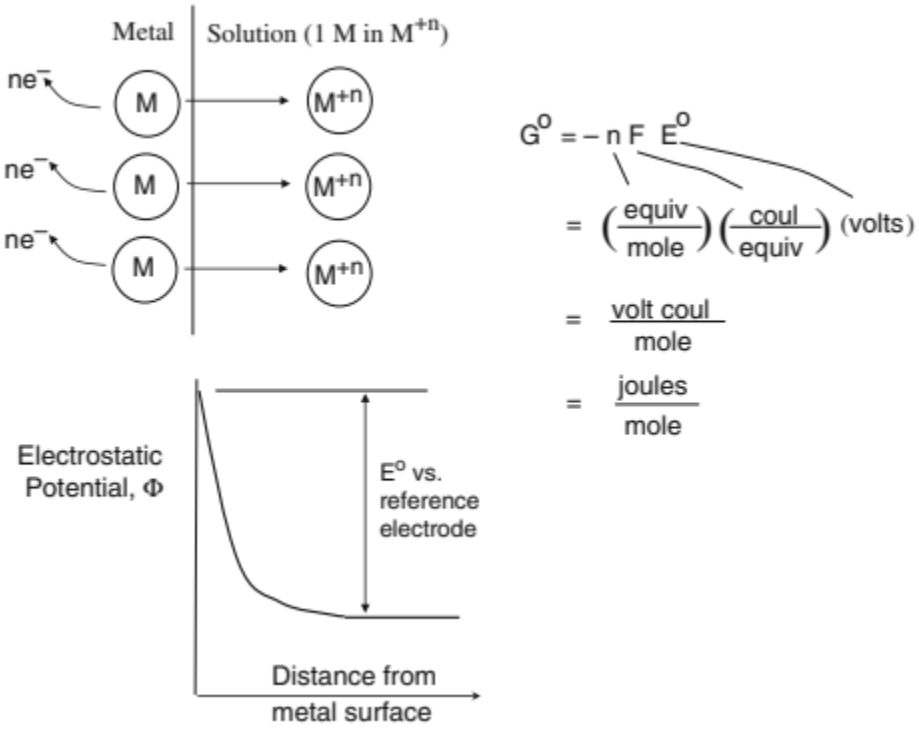


Figura 5.1. Cambio de energía libre en un proceso electroquímico

El signo negativo en la ecuación se asigna según la convención de que un potencial positivo (E_{corr}) implica una energía libre (ΔG) negativa en el caso de una reacción espontánea.

El cambio en la energía libre de Gibbs determina si una reacción es espontánea:

- $\Delta G<0$: La reacción es espontánea en la dirección directa.
- $\Delta G=0$: El sistema está en equilibrio.
- $\Delta G>0$: La reacción no es espontánea en la dirección directa (pero sí en la inversa).

La oxidación del hierro en presencia de ácido:

$$Fe(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g) \quad (5.10)$$

Este proceso tiene un ΔG<0 a temperatura ambiente, lo que indica que es espontáneo. La energía libre de Gibbs es esencial para entender por qué ciertos metales, como el hierro, son propensos a la corrosión en ambientes específicos, mientras que otros, como el oro, son mucho más resistentes[42].

5.2 Potencial de Electrodo

Un metal está compuesto por millones de átomos individuales que están unidos por fuerzas de atracción mutua. Cuando el metal se encuentra en una fase acuosa, algunos de estos átomos con alta energía se disuelven en la solución como cationes, dejando los electrones cedidos en el metal[23]. Este proceso genera una diferencia de potencial a través de la interfase entre el metal y la solución conocida.

A medida que esta diferencia de potencial aumenta, se presenta una mayor resistencia al paso de nuevos iones hasta que se alcanza un equilibrio característico para cada sistema metal-solución. En el estado de equilibrio, el intercambio continuo de partículas entre el metal y la solución ocurre a la misma velocidad en ambos sentidos [36].

$$\mathrm{M}^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow \mathrm{M} \quad (5.11)$$

5.2.1 Serie Electromotriz

La determinación directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución resulta experimentalmente inviable. Cada electrodo constituye un semielemento que, al combinarse con otro semielemento, forma una celda en

la que es posible medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos[26, 43], la tabla 5.1 muestra el potencial para cada electrodo.

Los valores de potencial que se determinan en condiciones normales de temperatura, presión y concentración, es decir, en condiciones estándar, se conocen como potenciales estándar de electrodo. La escala que contiene los potenciales de electrodo para diferentes metales y los clasifica según su tendencia a perder o ganar electrones en una solución se denomina serie de fuerza electromotriz. Esta se construye manteniendo un metal en equilibrio en una solución de sus propios iones a una concentración 1 molar, a una temperatura estándar de 25°C y a una presión de 1 atmósfera. Cuando no intervienen un metal y sus iones, la reacción se lleva a cabo sobre un soporte metálico generalmente inerte, para determinar su potencial característico[44].

Para la construcción de la serie de fuerza electromotriz es necesario establecer un punto de referencia, para lo cual se seleccionó arbitrariamente la reacción de equilibrio del hidrógeno:

$$^{1}/_{2}\,H_2 + e^- \qquad (5.12)$$

Tabla 5. Valores de Potencial para electrodo de referencia secundario

Electrodo	Reacción de media celda	Potencial (volts v/s SHE)
Mercurio-Sulfato de mercurio	$HgSO_4 + 2e^- = Hg + SO_4$	+ 0.615
Cobre-Sulfato de cobre	$Cu\ SO_4 + 2e^- = Cu + SO_4$	+ 0.318
Calomel	$Hg2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0.241
Plata-Cloruro de plata	$AgCl + 2e^- = Ag + Cl$	+ 0.222
Hidrógeno (estándar)	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000

La siguiente tabla (Tabla 5.2) muestra la serie electromotriz de los metales más comunes en orden descendente:

Tabla 5.1. Serie de Fuerza Electromotriz

Metal	Reacción	Potencial de Electrodo (V)
Au	$Au^{+} + e = Au$	1.43
Pt	$Pt^{+2} + 2e = Pt$	0.25
Pd	$Pd^{+2} + 2e = Pd$	0.58
Ag	$Ag^{+} + e = Ag$	0.55
H+	$½\ Hg^{+2} + e = Hg$	0.55
Cu	$Cu^{+2} + 2e = Cu$	0.09
Mo	$Mo^{+6} + 6e = Mo$	-0.25
Sn	$Sn^{+2} + 2e- = Sn$	-0.39
Co+	$Co^{+2} + 2e = Co$	-0.53
Ni	$Ni^{+2} + 2e = Ni$	-0.48
Fe	$Fe^{+2} + 2e = Fe$	-0.66
Cr	$Cr^{+3} + 3e = Cr$	-0.81
Mn	$Mn^{+2} + 2e = Mn$	-1.28
Ti	$Ti^{+} + e = Ti$	-1.88
Al	$Al^{+3} + 3e = Al$	-1.92
Be	$Be^{+2} + 2e = Be$	-1.95
Ce	$Ce^{+} + e = Ce$	-2.59

5.3 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst es la ecuación más importante que domina todos los procesos electroquímicos existentes, se basa en el estado de equilibrio electroquímico de un metal en una solución[45]:

$$M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M \tag{5.11}$$

Esta ecuación, junto con los principios termodinámicos, proporciona un marco teórico sólido para analizar cuantitativamente los procesos electroquímicos.

En una reacción de corrosión, la cantidad máxima de trabajo útil obtenida de una reacción química se convierte en energía eléctrica, ya que implica el transporte de cargas entre las fases. Así, el cambio de energía libre en una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda generado, como se mostró en la ecuación[46]. Además, la termodinámica establece que el cambio en la energía libre puede determinarse por la diferencia de energías libres entre reactantes y productos.

$$\Delta G = \sum G_{Productos} - \sum G_{Reactantes} \tag{5.13}$$

Tomando en cuenta que la relación entre la energía libre molar G_m con su presión parcial P es:

$$Gm = \Delta {G_m}^0 + RT \ln P \tag{5.14}$$

R = constante de los gases

T = temperatura

Se puede incorporar la ecuación 5 para la situación que guardan reactantes y productos en la ecuación obteniendo:

$$\Delta G = \Delta G^0 RT \ln \frac{Actividad\ Reactivos}{Actividad\ Productos} \tag{5.15}$$

La ley de acción de masas proporciona una relación matemática que describe cuantitativamente la composición de una reacción en equilibrio mediante la constante Kc

$$aA + bB = cC + dD \tag{5.16}$$

$$Kc = \frac{C^c}{A^a}\frac{D^d}{B^b} \tag{5.17}$$

Al reemplazar la ecuación 8 en la ecuación 7, se deriva la ecuación de Nernst.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[a_C]^c}{[a_A]^a}\frac{[a_D]^d}{[a_B]^b} \tag{5.18}$$

La ecuación de Nernst es esencial para calcular el potencial de electrodo en condiciones no estándar, lo que es común en sistemas corrosivos reales. Permite evaluar cómo factores como la concentración de iones o el pH afectan el potencial y, por ende, la tendencia a la corrosión.

5.3.1 Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas que muestran las regiones de estabilidad de un metal y sus especies en función del potencial electroquímico y el pH[40, 47, 48]. Estos diagramas se construyen utilizando los datos termodinámicos de las reacciones redox y de equilibrio ácido-base involucradas (Figura 5.2).

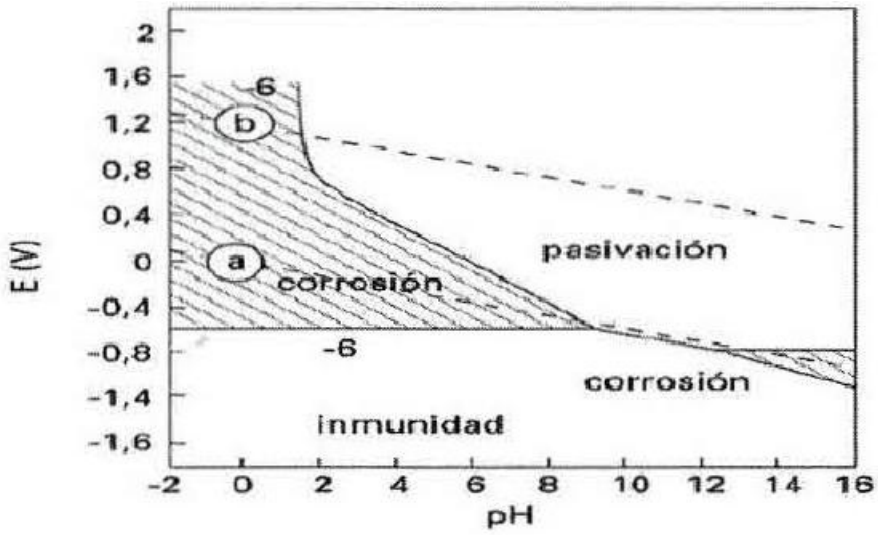


Figura 5.2. Diagrama de Pourbaix: Regiones de inmunidad, corrosión y pasivación[47]

En un diagrama de Pourbaix, se identifican tres regiones principales:

- **Inmunidad**: El metal es termodinámicamente estable y no sufre corrosión.
- **Corrosión**: El metal se disuelve formando iones solubles.
- **Pasividad**: Se forma una capa de óxido o hidróxido que protege al metal de una mayor corrosión.

Estos diagramas son herramientas valiosas para predecir el comportamiento de los metales en diferentes ambientes y para diseñar estrategias de prevención, como la selección de materiales resistentes o la modificación del pH del medio.

5.4 Cinética de la Corrosión

Las investigaciones de Michael Faraday sobre reacciones electroquímicas condujeron al desarrollo de las siguientes leyes:

1. **Primera Ley:** La masa (m) de un elemento descompuesto en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga eléctrica (q) que atraviesa el electrodo[49].
2. **Segunda Ley:** Cuando la misma cantidad de carga eléctrica (q) pasa a través de varios electrodos, la masa (m) del elemento descompuesto en cada uno de ellos es proporcional tanto a la masa atómica del elemento como al número de moles de electrones (z) necesarios para descomponer un mol del elemento correspondiente[49].

La combinación de estas dos leyes en una reacción electroquímica con una estequiometría conocida permite formular la ecuación que relaciona la densidad de carga con la pérdida de peso:

$$\Delta m = \frac{qM}{nF} \tag{5.19}$$

La densidad de carga (q) se define como la carga por unidad de área (carga/área).

- M: masa atómica
- n: número de electrones perdidos por átomo
- F: constante de Faraday

La constante de Faraday representa la carga de un mol de electrones y su valor se calcula multiplicando el número de Avogadro (N) por la carga de un electrón (e)[50]:

$$F = NA \times e - \tag{5.20}$$

N=6.0225×10^{23} moléculas/mol^{-1}

Por lo tanto:

$F = 6.0225 \times 1023\, moleculas/mol \times 1.6021 \times 10 - 19$

$C = 96{,}487\ C/mo$

5.4.1 Corriente de Intercambio

Cuando un electrodo está sumergido en una solución en equilibrio con sus iones, se produce la siguiente reacción:

$$\mathrm{M} \leftrightarrow \mathrm{Mn} + + \mathrm{ne} - \tag{5.21}$$

Esta reacción ocurre a la misma velocidad en ambas direcciones y es proporcional a una cierta cantidad de corriente conocida como corriente de intercambio (i_0).

La corriente de intercambio puede considerarse un parámetro cinético similar a la energía libre o al potencial de media celda en termodinámica. Sin embargo, a diferencia de estos parámetros termodinámicos, la corriente de intercambio no puede ser determinada teóricamente, sino que debe ser obtenida experimentalmente[51].

5.4.2 Polarización Electroquímica

Cuando se trata de reacciones electroquímicas, como aquellas que tienen lugar durante el proceso de corrosión, es crucial comprender que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del estado final. Esta barrera, a menudo descrita como la energía de activación, representa la cantidad mínima de energía necesaria para que una reacción ocurra. En el caso de la corrosión, esta energía de activación puede ser superada mediante la aplicación de un potencial eléctrico externo, lo que altera la velocidad y la naturaleza del proceso corrosivo[29].

La polarización por activación está asociada a la energía de activación de las reacciones de interfase, y la etapa más lenta suele ser la transferencia de cargas eléctricas (electrones); en ocasiones, puede ser la adsorción o la

disociación[52]. Las etapas 1 y 2 se ven afectadas por este tipo de polarización la imagen 5.3.

Cada una de estas formas de polarización puede tener un impacto significativo en la cinética de la corrosión, y comprender su influencia es fundamental para el diseño y la implementación de estrategias efectivas de control de la corrosión.

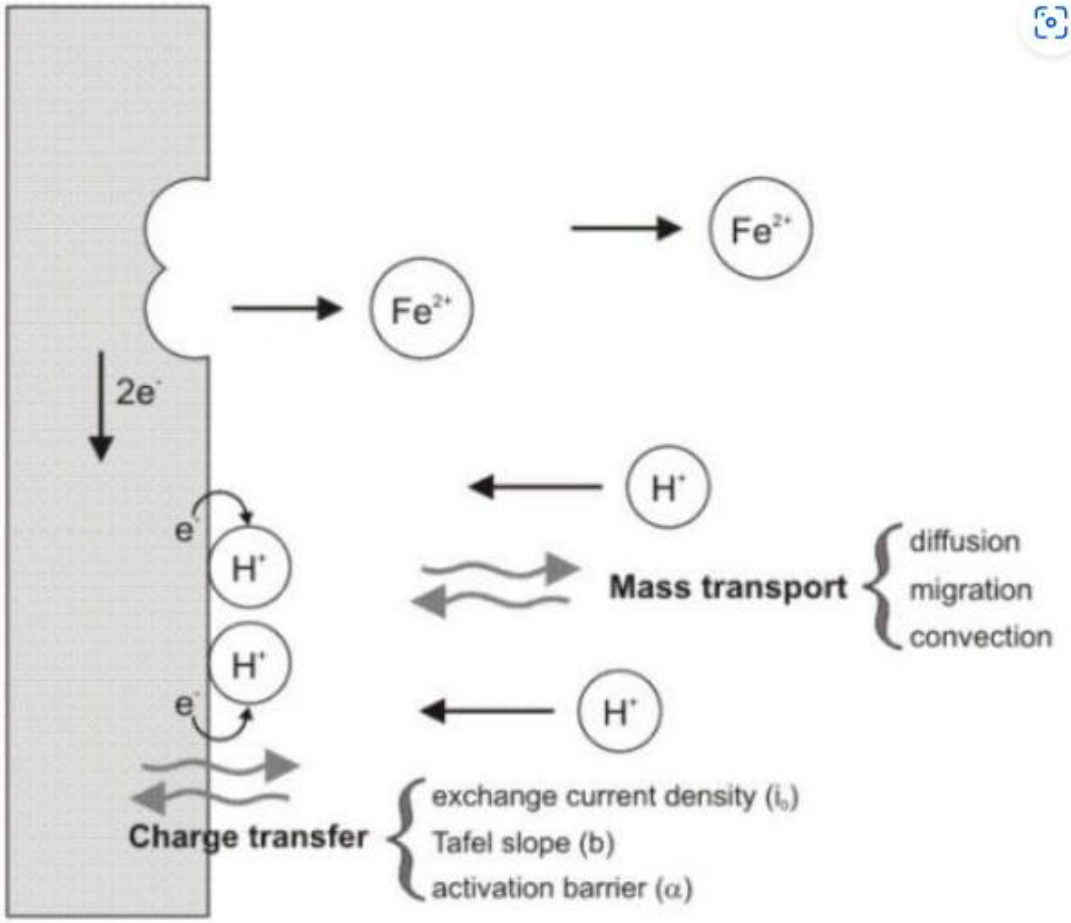


Figura 5.3. Representación Gráfica de los Procesos en una Interfaz Electroquímica[53]

La polarización se refiere a la variación del potencial eléctrico inducido por un flujo neto de corriente eléctrica a través de una interfaz electroquímica[53]. Durante el proceso de polarización, se observan una serie de etapas parciales en el fenómeno de corrosión, cada una de las cuales puede ser influenciada por el cambio en el potencial eléctrico.

Estas etapas incluyen:

1. generación de cationes y electrones en la interfaz metal-electrolito
2. adsorción y disociación de moléculas de oxígeno en la superficie metálica
3. transporte de productos de reacción hacia el seno de la solución.

La manipulación del potencial eléctrico afecta directamente estas etapas, lo que a su vez altera la velocidad y la naturaleza de la corrosión.

5.4.2.1 Naturaleza de los Electrolitos

Los electrolitos son soluciones que contienen iones móviles capaces de conducir corriente eléctrica. Cuando una sal, un ácido o una base se disuelve en agua, se disocia en cationes y aniones[54]. Estos iones interactúan con las moléculas polares del agua, formando estructuras de solvatación.

- **Cationes (Na^+, K^+)**: Las moléculas de agua orientan sus pares de electrones libres del oxígeno hacia el catión, formando una capa de hidratación primaria.
- **Aniones (Cl^-, SO_4^{2-})**: Las moléculas de agua orientan sus átomos de hidrógeno hacia el anión, estableciendo interacciones de puente de hidrógeno.

Estas interacciones estabilizan a los iones en solución y son fundamentales para el transporte iónico y la conductividad eléctrica del electrolito.

5.4.2.2 Formación de la Doble Capa de Helmholtz

Cuando un metal se sumerge en un electrolito, se establece una diferencia de potencial eléctrico en la interfaz debido a la distribución desigual de cargas[55] (figura 5.4). Esta diferencia de potencial resulta de:

- **Transferencia de electrones**: El metal puede liberar electrones al medio o acumularlos, dependiendo de su potencial electroquímico relativo.
- **Adsorción de iones**: Iones del electrolito pueden adsorberse en la superficie del metal, contribuyendo a la formación de la doble capa electroquímica (CDE).

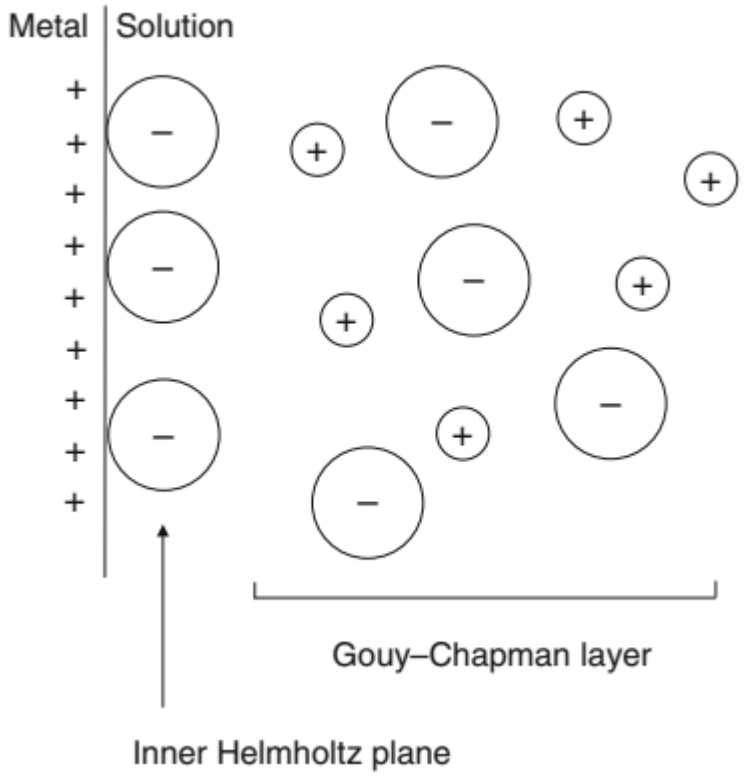


Figura.5.4 El modelo de la doble capa eléctrica en una interfaz metal/solución[56]

La doble capa electroquímica se compone de dos capas de cargas opuestas:

1. **Capa de cargas en el metal**: Puede ser positiva o negativa, según la tendencia del metal a perder o ganar electrones.
2. **Capa de cargas en el electrolito**: Formada por iones que se acumulan cerca de la superficie metálica para equilibrar la carga del metal.

El modelo más sencillo es el de Helmholtz, que asume que la cdl es similar a un condensador plano, donde las cargas se distribuyen en dos capas paralelas mostrado en la Figura 5.5.

- **Plano de Helmholtz interno (IHP)**: Ubicado en la superficie del metal, donde se adsorben específicamente los iones y moléculas.
- **Plano de Helmholtz externo (OHP)**: A una distancia determinada de la superficie, donde se encuentran los centros de carga de los iones no adsorbidos pero influenciados por el campo eléctrico del metal.

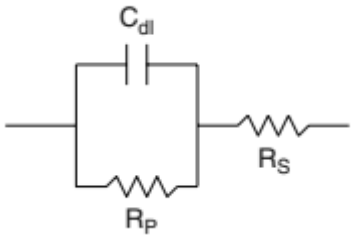


Figura 5.5 Modelo simple de circuito equivalente de la doble capa eléctrica.

En este modelo, C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa,R_P es la resistencia a la transferencia de carga a través de la edl, y R_S corresponde a la resistencia óhmica de la solución.

La disposición de estos componentes en el circuito equivalente no es arbitraria, sino que refleja los fenómenos electroquímicos subyacentes. La capacitanciaC_{dl} y la resistencia de transferencia de carga R_P están conectadas en paralelo, lo que representa la interacción entre la acumulación de carga en la interfaz electrodo-electrolito y la transferencia de especies cargadas a través de la EDL. Esta configuración en paralelo permite modelar cómo, ante una

perturbación en el potencial, la carga se redistribuye entre la capacitancia y la transferencia de carga, siguiendo las leyes de Kirchhoff.

Por otro lado, la resistencia óhmica de la solución R_S se coloca en serie con el conjunto paralelo de C_{dl} y R_P. Esto refleja la resistencia inherente del electrolito al flujo de corriente, la cual es independiente de los procesos interfaciales y depende principalmente de la conductividad iónica de la solución. La disposición en serie de R_S con el resto del circuito permite modelar la caída de potencial que ocurre en el seno de la solución, un fenómeno crucial para entender la respuesta global del sistema electroquímico.

La capacitancia de la cdl se calcula mediante:

$$= \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \tag{5.22}$$

Donde:

- Cdl es la capacitancia de la doble capa.
- ε es la permitividad del medio.
- *A* es el área de la superficie del electrodo.
- *d* es la distancia entre las cargas.

6 Técnicas Electroquímicas para el Estudio de la Corrosión

La corrosión de materiales metálicos es un fenómeno electroquímico complejo que representa un desafío crítico en múltiples industrias, incluyendo la petroquímica, automotriz y aeroespacial. La prevención y control de la corrosión son esenciales para garantizar la integridad estructural de componentes metálicos y reducir costos asociados al mantenimiento y reemplazo de equipos. En este contexto, el desarrollo y evaluación de inhibidores de corrosión efectivos se convierten en una prioridad científica y tecnológica.

6.1 Curvas de Polarización Tafel

6.1.1 Método de Extrapolación de Tafel

Técnica de extrapolación de Tafel o de Intersección

La extrapolación de las rectas de Tafel anódicas y catódicas correspondientes a una reacción de corrosión controladas por transferencia de carga (figura 6.1), permite determinar la densidad de corriente de intercambio, iintercambio en el potencial E=$E_{equilibrio}$[57].

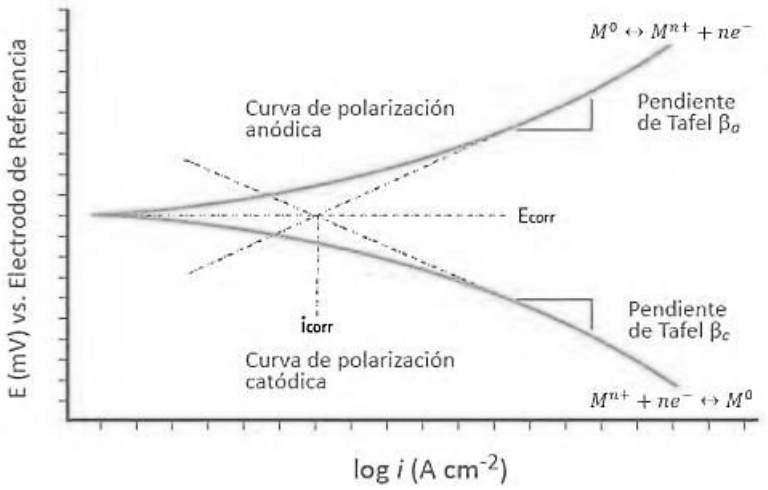


Figura 6. Curvas de polarización anódica y catódica para determinación del potencial de corrosión

6.1.2 Coeficientes de Tafel

6.1.2.1 Fundamentos Teóricos

La relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial en una reacción electroquímica se describe mediante la ecuación de Butler-Volmer[58]:

$$i = i_0 exp\left(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}\right) - exp\left(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \quad (6.1)$$

Donde:

- *i* es la densidad de corriente total (A/cm²).
- $i_0$es la densidad de corriente de intercambio, representando la velocidad de la reacción en equilibrio.
- α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódico y catódico.
- n es el número de electrones transferidos.
- F es la constante de Faraday (96,48596C/mol).
- R es la constante universal de los gases (8.3148.3148.314 J/mol·K).
- T es la temperatura absoluta (K).
- η es el **sobrepotencial** ($\eta=E-E_{eq}$), diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio.

6.1.2.2 Aproximaciones de Tafel

En condiciones de sobrepotencial alto ($|\eta|>0.1$ V), uno de los términos exponenciales en la ecuación de Butler-Volmer [59], permitiendo simplificar la ecuación:

- **Para sobrepotenciales anódicos altos ($\eta>0$)**:

$$i \approx i_0 exp(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}) \quad (6.2)$$

- **Para sobrepotenciales catódicos altos (η<0)**:

$$i \approx -i_0 exp(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}) \quad (6.3)$$

Al tomar el logaritmo natural de ambas expresiones, obtenemos las ecuaciones de Tafel:

- **Rama anódica**:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a nF} ln(\frac{i}{i0}) \quad (6.4)$$

- **Rama catódica:**

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c nF} ln(\frac{i}{i0}) \quad (6.5)$$

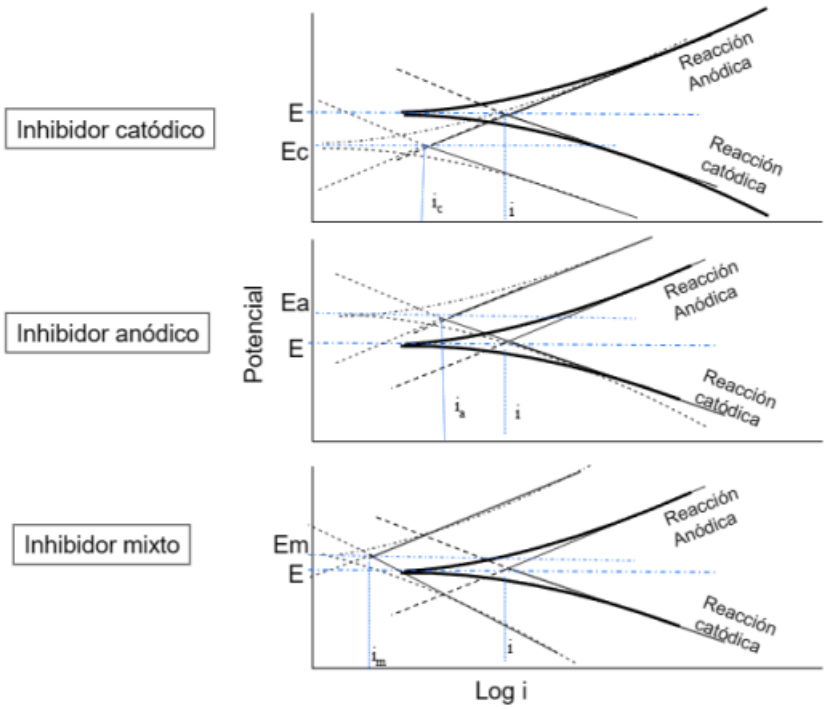


Figura 6.1. Influencia de inhibidores electroquímicos en las curvas de polarización.

Al convertir a logaritmo decimal y definir las constantes de Tafel (b_a y b_c), las ecuaciones quedan:

- **Anódica**:

$$\eta = b_a log\, i + a_a \tag{6.6}$$

- **Catódica**:

$$\eta = b_c log\, i + a_c \tag{6.7}$$

Donde:

- $ba = \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}$ y $bc = \frac{2.303RT}{\alpha_c nF}$ son las pendientes de Tafel (mV/década).
- α_a y α_c son constantes que incluyen i_0 y otros parámetros.

6.1.3 Determinación de la Densidad de Corriente de Corrosión

En ausencia de polarización externa, el sistema se encuentra en su potencial de corrosión, donde las corrientes anódicas (i_a) y catódica (i_c) son iguales en magnitud pero opuestas en dirección[26]:

$$i_a + i_c = 0 \tag{6.8}$$

En este punto, la densidad de corriente total es cero, pero las reacciones anódicas y catódicas ocurren a una velocidad igual a i_{corr}

Mediante la extrapolación de las líneas de Tafel obtenidas experimentalmente hacia el potencial de corrosión, es posible determinar i_{corr} en la intersección de las curvas anódica y catódica en un Diagrama de Evans[60].

La conducta de Tafel es fundamental en la electroquímica para describir la relación entre el sobrepotencial y la densidad de corriente en reacciones electroquímicas controladas por transferencia de carga. Sin embargo, en sistemas reales, las desviaciones de esta conducta ideal son comunes y surgen cuando la velocidad de reacción está gobernada por etapas más lentas, como el transporte de masa o fenómenos resistivos[61].

Cuando las desviaciones de la conducta de Tafel impiden un análisis directo, la resistencia a la polarización (R_p) se convierte en una herramienta esencial para evaluar la velocidad de corrosión.

6.2 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

La medición de la corrosión mediante resistencia a la polarización es una técnica electroquímica fundamental que permite determinar la velosidad de corrosión de un metal en un medio específico. Esta metodología se basa en la relación entre la resistencia a la polarización y la densidad de corriente de corrosión, establecida a través de la ecuación de Stern-Geary (figura 6.3)[43]. A continuación, se presenta una exploración profunda de este concepto, incluyendo sus fundamentos teóricos, procedimientos experimentales, aplicaciones y limitaciones.

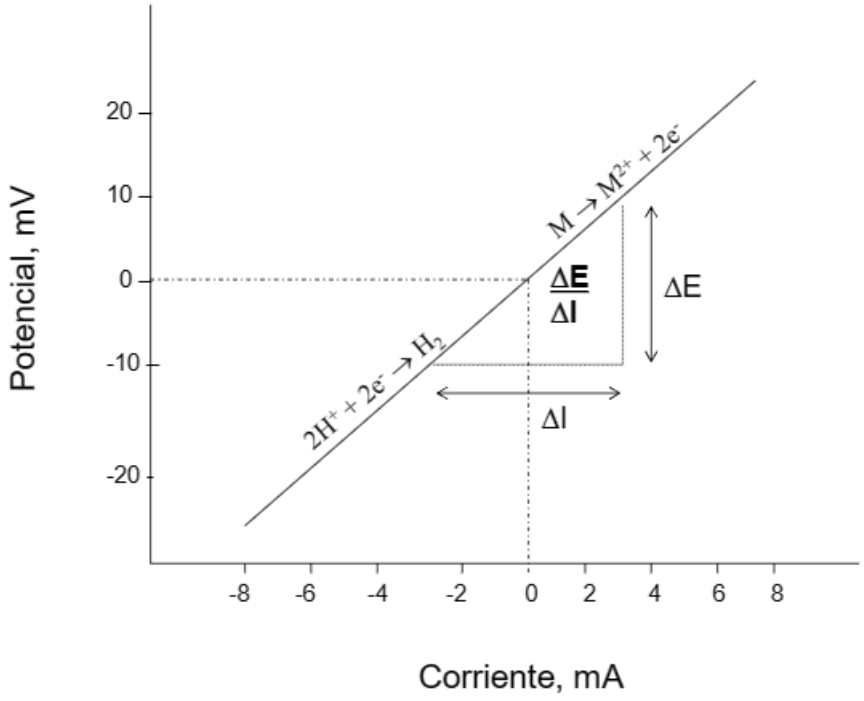


Figura 6.2. Gráfico mostrando una curva de potencial (mV) vs. corriente (mA) con una pendiente $\Delta E/\Delta I$.

La resistencia a la polarización es una medida de la resistencia que opone un sistema electroquímico al flujo de corriente cuando es sometido a una pequeña perturbación de potencial alrededor del potencial de corrosión (Ecorr)[62].

Matemáticamente, se define como:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right) E = E_{corr}) \tag{6.9}$$

Donde:

- E es el potencial electroquímico.
- I es la corriente eléctrica.

Esta resistencia refleja la facilidad con la que el sistema puede ser polarizado electroquímicamente y está directamente relacionada con la velocidad de corrosión del metal[10].

La conexión entre Rp y i_{corr} se establece mediante la ecuación de Stern-Geary, que es una derivación de la ecuación de Butler-Volmer linealizada para pequeños sobrepotenciales[62]:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \tag{6.10}$$

Donde:

- i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión (A/cm²).
- B es la constante de Stern-Geary, definida como:

$$B = \frac{b_a\, b_c}{2.303\,(b_a + b_c)} \tag{6.11}$$

$b_a\ y\ b_c$ son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente, expresadas en mV/década.

Esta ecuación permite calcular i_{corr} a partir de la medición experimental de Rp y las pendientes de Tafel, proporcionando una estimación de la velocidad de corrosión.

6.2.1 Derivación de la Ecuación de Stern-Geary

La ecuación de Stern-Geary se deriva a partir de la ecuación de Butler-Volmer linealizada en el entorno de E_{corr}[63].

1. **Ecuación de Butler-Volmer:**

$$I = I_0 exp\,(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}) - exp\,(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}) \tag{6.12}$$

2. **Linealización para Pequeños Sobrepotenciales:**

Cuando η es pequeño (|η|<10 mV), se puede aproximar la ecuación utilizando una expansión en serie de Taylor[60]:

$$I = \frac{I_0 nF}{RT}(\alpha a + \alpha c)\eta \tag{6.13}$$

3. **Definición de Resistencia a la Polarización:**

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right) = \frac{RT}{I_0 nF(\alpha_a + \alpha_c)} \tag{6.14}$$

4. **Relación con icorr**

Como $I_0 = i_{corr}$ (por unidad de área), se obtiene:

$$i_{corr} = \frac{RT}{nF(\alpha_a + \alpha_c)} \cdot \frac{1}{Rp} \tag{6.15}$$

5. **Introducción de las Pendientes de Tafel:**

Las pendientes de Tafel se relacionan con los coeficientes de transferencia[60]:

$$ba = \frac{2.303RT}{\alpha anF}, \qquad bc = \frac{2.303RT}{\alpha cnF} \tag{6.16}$$

Reemplazando y simplificando, se llega a la ecuación de Stern-Geary.

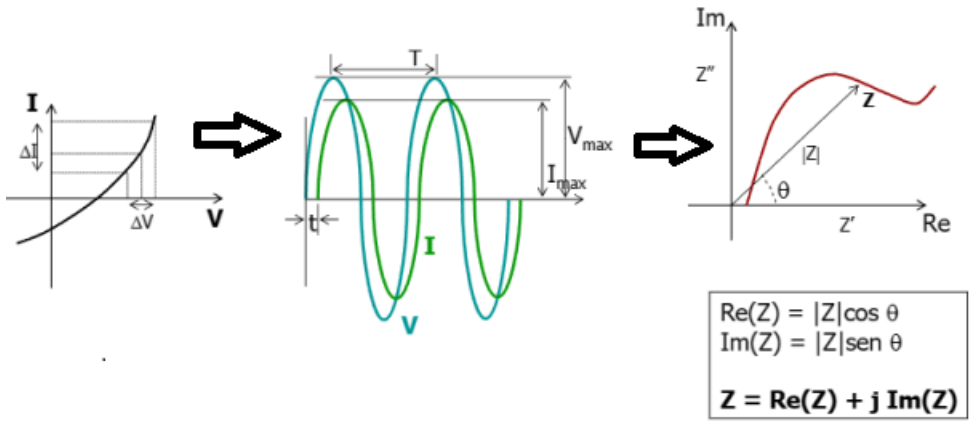
6.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Es un método electroquímico el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una

señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial contra tiempo y corriente tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias.

Esta técnica es especialmente valiosa en el estudio de la corrosión, ya que proporciona información detallada sobre los mecanismos de reacción, la cinética de transferencia de carga y los fenómenos de transporte de masa



involucrados [64].

Figura 6.3. Representación de los Fenómenos de Transferencia de Carga, Capacitancia y Resistencia en la Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que se basa en aplicar una perturbación de potencial eléctrica en forma de señal sinusoidal al sistema electroquímico y medir la respuesta en corriente. Esta técnica se fundamenta en la aplicación de la Ley de Ohm, la cual establece que la corriente (I) que fluye a través de un sistema es directamente proporcional al voltaje aplicado (V) e inversamente proporcional a la impedancia (Z), es decir, $V=I \cdot Z$. En el caso de corrientes continuas (DC), la impedancia se reduce simplemente a la resistencia (R), mientras que en corrientes alternas (AC), la impedancia incorpora componentes resistivas y capacitivas que dependen de la frecuencia de la señal aplicada.

Al variar la frecuencia de la señal sinusoidal, la EIS permite explorar procesos electroquímicos que ocurren en diferentes escalas de tiempo. A altas frecuencias, la técnica es sensible a fenómenos rápidos, como la transferencia de carga a través de la interfaz electrodo-electrolito, mientras que a bajas frecuencias, se pueden estudiar procesos más lentos, como la difusión de especies electroactivas en la solución [64-66].

Corriente Directa

- Ley de Ohm:

$$E = IR \tag{6.17}$$

R = resistencia

Corriente Alterna

- Expresión equivalente:

$$E = IZ \tag{6.18}$$

Z = impedancia

La impedancia es una magnitud compleja que incorpora tanto la resistencia como la reactancia del sistema, permitiendo describir el comportamiento frente a señales de diferentes frecuencias [65, 66].

Cuando se aplica una señal sinusoidal de potencial a un sistema electroquímico lineal, el sistema responde con una corriente sinusoidal de la misma frecuencia, pero generalmente desfasada en un ángulo φ debido a las propiedades capacitivas e inductivas del sistema [67]:

$$\Delta I = I_{sen}(\omega t + \varphi) \tag{6.19}$$

ω = frecuencia angular

φ = ángulo de fase

La expresión en potencial se describe como:

$$\Delta E = E_{sen}\omega t \tag{6.20}$$

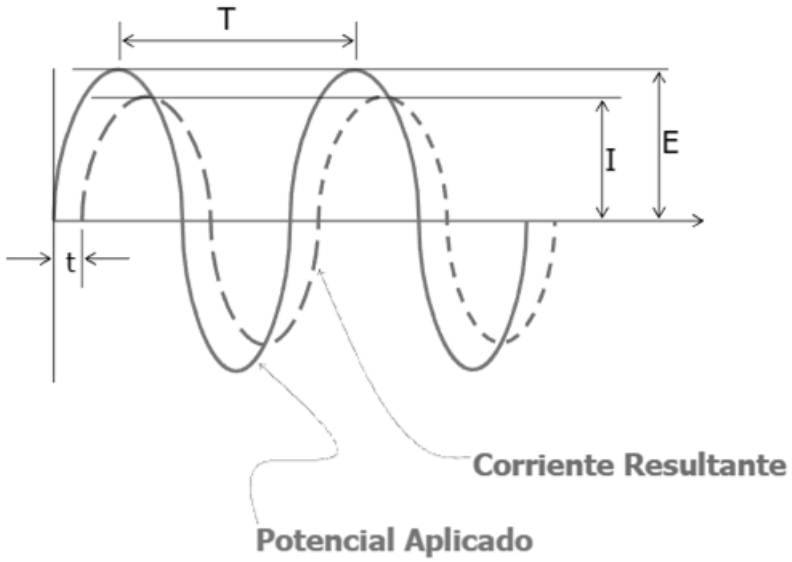


Figura 6.4. Gráfico que muestra la respuesta de corriente a un potencial sinusoidal.

La relación entre ΔI y ΔE se define entonces por:

$$Z = (|Z|, \varphi) \tag{6.21}$$

$|Z|$= módulo del vector de impedancia

$$|Z| = E/I \tag{6.22}$$

$$\varphi = 2\pi(t/T) \tag{6.23}$$

La impedancia tiene un componente real y un imaginario [67]:

$$Z = (Z', Z'') \tag{6.24}$$

Z′ = Componente real de la impedancia

Z″ = Componente imaginario de la impedancia

$$Z = Z' - jZ'' \tag{6.25}$$

El Diagrama de Argand o plano complejo es una herramienta esencial para visualizar la impedancia como un vector en el plano complejo. La magnitud |Z| y el ángulo de fase φ se relacionan con las componentes real e imaginaria:

$$Z' = | Z | \cos \varphi \tag{6.26}$$

$$Z'' = | Z | \sin \varphi \tag{6.27}$$

$$j = \sqrt{-1} \tag{6.28}$$

El vector impedancia se puede representar en un Diagrama de Argand como el mostrado en la figura 6.6.

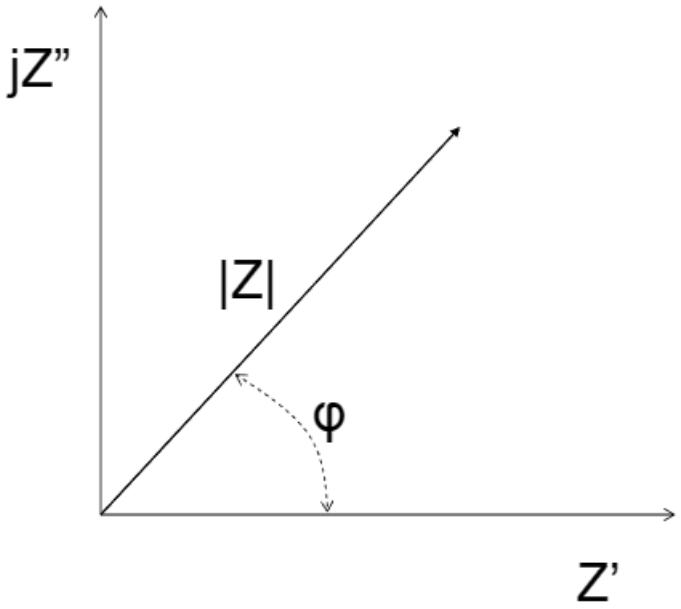


Figura 6.5. Diagrama de Argand.

La transferencia de cargas con formación, desaparición y transporte de iones limita el flujo de corriente y se les puede tratar como resistencias eléctricas. Se dice entonces que los sistemas electroquímicos se pueden simular por una combinación de resistencias, inductores, capacitores, etc., llamados elementos pasivos. La Tabla 6.1 muestra las expresiones que toma la impedancia para estos elementos [68].

Tabla 6.1. Elementos pasivos.

Elemento	**Z'**	**Z"**
Resistor	R	0
Capacitor	0	1/ωC
Inductor	0	−ωL

A la combinación de los elementos pasivos que dan la misma respuesta a toda frecuencia en la celda de corrosión se les conoce como Circuitos eléctricos equivalentes. Si se aplica un potencial sinusoidal a un sistema metal/medio, o a un circuito equivalente, la respuesta es una densidad de carga sinusoidal con un grado de desfase φ, como el ya mostrado en la figura 6.6.

6.3.1 Representación Gráfica: Diagramas de Nyquist y Bode

Es una representación gráfica en la que se traza la parte imaginaria de la impedancia (Z″) frente a la parte real (Z′). Cada punto en la curva corresponde a una frecuencia específica. Este diagrama es especialmente útil para visualizar procesos electroquímicos y distinguir entre diferentes mecanismos de reacción.

En el diagrama de Nyquist, el eje horizontal representa la parte real de la impedancia, correspondiente a la componente resistiva, mientras que el eje vertical refleja el componente imaginario, relacionado con la reactancia capacitiva. A frecuencias bajas, se analizan las etapas iniciales de los procesos de corrosión, como la adsorción y la difusión. A medida que se incrementa la frecuencia, los procesos más lentos desaparecen, permitiendo que, al evaluar la impedancia en un amplio rango de frecuencias, se obtenga un espectro que refleja la contribución de diferentes fenómenos involucrados en la corrosión.

Diagrama de Bode

El diagrama de Bode presenta:

1. **Módulo de la impedancia (|Z|) vs. frecuencia (ω)**: Permite observar cómo varía la magnitud de la impedancia a lo largo del espectro de frecuencias.
2. **Ángulo de fase (ϕ) vs. frecuencia (ω)**: Muestra cómo cambia el desfase entre la corriente y el potencial con la frecuencia.

La escala logarítmica facilita la visualización de procesos que ocurren en diferentes órdenes de magnitud de frecuencia. La Figura 6.7 ilustra estos gráficos.

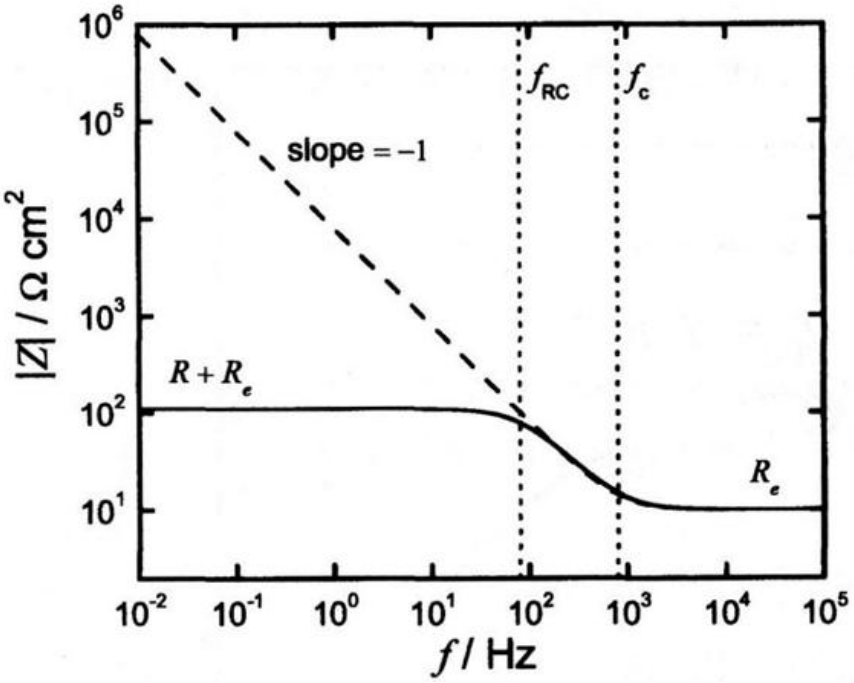


Figura 6.6. Gráfica de Impedancia en función de la Frecuencia

El análisis de las gráficas de impedancia se complementa mediante el uso de circuitos eléctricos equivalentes. Por ejemplo, en la figura 6.8 se presenta un circuito equivalente sencillo que incluye una resistencia y un capacitor conectados en paralelo, además de tener en cuenta la resistencia de la solución.

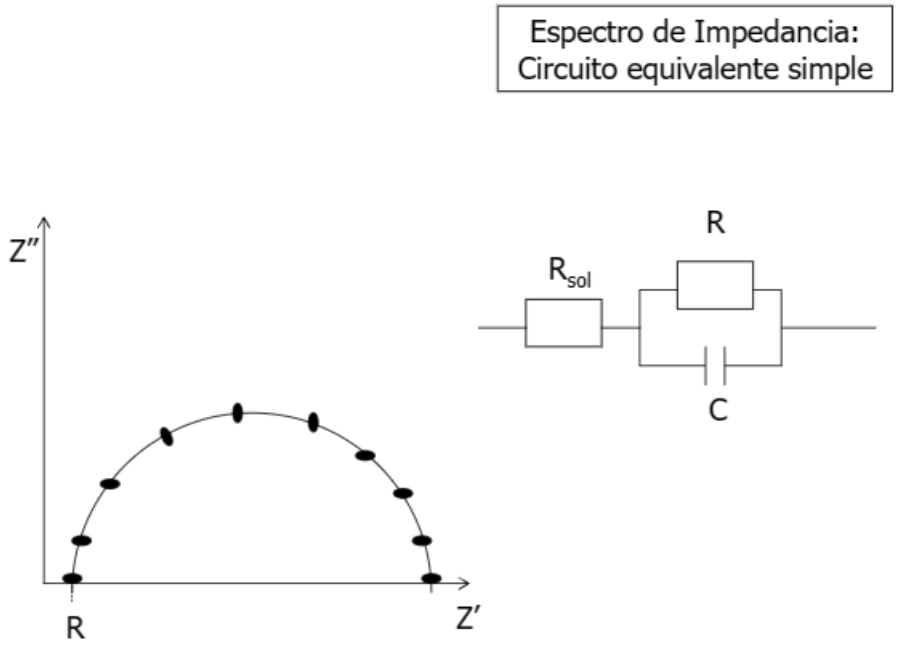


Figura 6.7. Gráfico de impedancia y su circuito equivalente.

Gráfico de Nyquist mostrando un semicírculo y, junto a él, un diagrama de circuito equivalente simple con una resistencia R y un capacitor C en paralelo, además de la resistencia de solución R_{sol}.

6.3.2 Elementos de Fase Constante (CPE) en Electroquímica

En los sistemas reales, el semicírculo esperado en los diagramas de Nyquist para un proceso simple en corrosión puede observarse con una cierta depresión, como se ilustra en la figura 6.9. Este comportamiento se debe a diversas causas, como pueden ser [65]:

- Diseño de celda no adecuado
- Rugosidad superficial
- Porosidad superficial
- Reacciones en varios pasos
- Integración de varias constantes de tiempo en una sola

- Procesos de adsorción y desorción

-Martinez-Gonzalez-Jose de Jesus

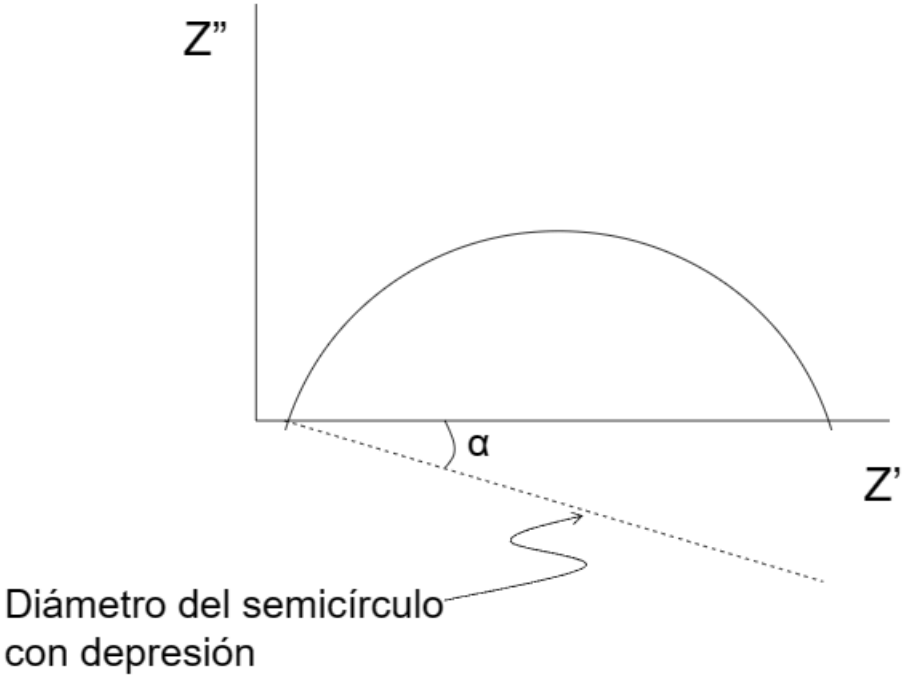


Figura 6.8. Gráfico de Nyquist que muestra un semicírculo con depresión.

Este comportamiento fue observado por Cole y Cole desde 1941 [69], y sus planteamientos han sido de utilidad para otros autores que han revisado el origen de estos semicírculos, sugiriendo que la depresión es consistente como si el centro de la circunferencia estuviera situado debajo del eje real [70-73], por lo que el valor de R_p puede ser estimado ajustando el semicírculo al valor real y su origen [74].

En electroquímica, es común encontrar elementos que exhiben un comportamiento intermedio entre una resistencia y una capacitancia. Estos se conocen como Elementos de Fase Constante (CPEs). Un ejemplo notable es la impedancia de Warburg, que representa la difusión de especies electroactivas.

La impedancia de un CPE se expresa como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)} \tag{6.29}$$

Donde:

- Q es una constante relacionada con la magnitud del CPE.
- α es el exponente de fase ($0 < \alpha \leq 1$).

Z_0 = factor de proporcionalidad

El valor que adquiere la impedancia de un CPE está relacionado con el valor de n, como se observa en la Tabla 6.2. El origen físico de los semicírculos con depresión no está aún bien definido, por lo que el significado de n aún no está claro. Una consideración práctica es que si el valor de n es 0.8 o más, el elemento puede ser considerado como un capacitor y el valor de la capacitancia se obtiene del valor de Z_0.

El origen físico de estos semicírculos con depresión no está completamente definido, y el significado exacto del parámetro *n* sigue siendo objeto de debate en la literatura. Algunos autores sugieren que valores de *n* menores que 1 pueden estar asociados con la heterogeneidad superficial del electrodo, como rugosidad, porosidad o distribución no uniforme de sitios activos [75]. Otros proponen que la depresión puede ser causada por la distribución de constantes de tiempo en la interfaz electrodo-electrolito, lo que refleja la presencia de múltiples procesos electroquímicos superpuestos [67].

Tabla 6.2. Valores de CPE a diferentes valores de n.

n	CPE
0	Resistencia, $R=Z_0$
1	Capacitor, $C=1/Z_0$

0.5	Impedancia de Warburg (altas frecuencias)

La figura 6.10 muestra una curva de impedancia y su circuito eléctrico equivalente, el cual considera un CPE.

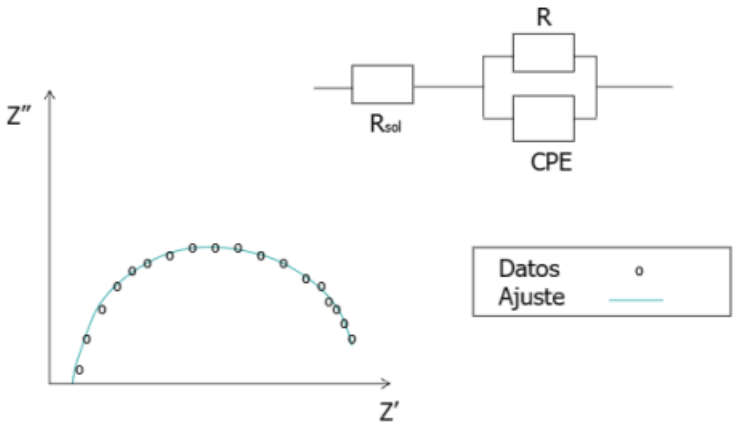


Figura 6.9. Gráfico de impedancia y circuito eléctrico equivalente que considera un CPE.

Una vez ajustado el semicírculo mediante el uso de un CPE, el valor de la frecuencia máxima ω_{max} estará dado por el término máximo en el eje imaginario y poder obtener así la constante de tiempo τ, parámetro que informa de la carga y descarga de la doble capa electroquímica en la superficie del electrodo [76], mediante la siguiente expresión:

$$\omega_{max} = 1/\tau = 1/RC \tag{6.30}$$

La EIS permite diferenciar entre diferentes mecanismos de corrosión:

- Corrosión uniforme: En el diagrama de Nyquist, la corrosión uniforme se refleja típicamente como un único semicírculo. Este semicírculo representa un sistema dominado por un solo proceso de transferencia de carga, asociado con la reacción de corrosión general[77].

- Corrosión localizada: La presencia de múltiples semicírculos o depresiones en el diagrama de Nyquist indica la existencia de múltiples constantes de tiempo, reflejando procesos adicionales de películas pasivas o pitting[56].
- Corrosión inducida por microorganismos: La EIS puede detectar cambios en la impedancia asociados a biofilms, Incluyendo resistencias y capacitancias relacionadas con el biofilm.

Entre las diversas utilidades que se le ha dado a esta técnica, está su uso para la evaluación de diversos tipos de inhibidores de corrosión [78-81], por las ventajas que ofrece como lo son:

- Más información sobre posibles mecanismos de corrosión.
- Determina la resistencia del electrolito.
- Revela número y tipo de procesos parciales significativos.
- No perturba de forma importante al sistema: variaciones de señal y respuesta rápidas que no interfieren (frecuencias altas).

La técnica también presenta algunas desventajas en su uso como son:

- Las variaciones de señal y sus respuestas interfieren en bajas frecuencias.
- Dificultades en sistemas complejos con cinéticas de corrosión muy lentas.
- Porcentaje de error en R_t en circuitos equivalentes con muchos componentes eléctricos.
- Sofisticación, alto precio de instrumentación.
- Se requiere de buenas bases fisicomatemáticas para el manejo de la información.

6.3.3 Aplicaciones de la Técnica EIS

Entre las diversas utilidades que se le ha dado a esta técnica, está su uso para la evaluación de diversos tipos de inhibidores de corrosión, por las ventajas que ofrece como lo son:

- Más información sobre posibles mecanismos de corrosión.
- Determina la resistencia del electrolito.
- Revela número y tipo de procesos parciales significativos.
- No perturba de forma importante al sistema: variaciones de señal y respuesta rápidas que no interfieren (frecuencias altas).

La técnica también presenta algunas desventajas en su uso como son:

- Las variaciones de señal y sus respuestas interfieren en bajas frecuencias.
- Dificultades en sistemas complejos con cinéticas de corrosión muy lentas.
- Porcentaje de error en R_t en circuitos equivalentes con muchos componentes eléctricos.
- Sofisticación, alto precio de instrumentación.
- Se requiere de buenas bases fisicomatemáticas para el manejo de la información.

6.4 Circuitos Electroquímicos

Un circuito o red eléctrica es un conjunto de elementos combinados de tal forma que existe la posibilidad de que se origine una corriente eléctrica.

Existen unos elementos denominados activos o también fuentes o generadores que suministran energía eléctrica y otros elementos denominados pasivos, que disipan o almacenan este tipo de energía. Podemos simbolizar un circuito eléctrico por el bloque de la Figura 6.11, que está sometido a unos estímulos de entrada denominados excitaciones, debidas a la acción de las fuentes, originando unas respuestas en el circuito, que son las tensiones y corrientes que aparecen en la red [82].

Figura 6.10. Esquema de un circuito eléctrico bajo excitación

Un circuito o red eléctricos es un conjunto interconectado de elementos que permiten el flujo de corriente eléctrica. Estos circuitos comprenden:

- Elementos activos: también conocidos como fuentes o generadores, que suministran energía eléctrica al circuito.
- Elementos pasivos: dispositivos que disipan o almacenan energía eléctrica, incluyendo resistencias, inductancias y capacitancias.

En el contexto de los circuitos electroquímicos, se consideran fenómenos donde las reacciones químicas están acopladas con procesos eléctricos, como en las baterías, celdas de combustible y sensores electroquímicos. La Figura 6.11 representa simbólicamente un circuito eléctrico sometido a excitaciones (estímulos de entrada) que generan respuestas en forma de tensiones y corrientes en la red [82].

Para analizar y diseñar circuitos eléctricos y electroquímicos, es fundamental comprender los fenómenos físicos subyacentes y las relaciones fundamentales de la teoría eléctrica.

6.4.1 Carga Eléctrica

La carga eléctrica es una propiedad intrínseca de las partículas subatómicas, responsable de las interacciones electromagnéticas. Los electrones poseen una carga negativa de -1.602×10^{-19} coulombs (C), mientras que los protones tienen una carga positiva equivalente. La carga está cuantizada, existiendo en unidades discretas [83].

6.4.1.1 Corriente Eléctrica

La corriente eléctrica (*I*) es el flujo de carga eléctrica a través de un conductor o medio ya sea de manera alterna o continua (Figura 6.12). Matemáticamente, se define como:

$$I = \frac{dq}{dt} \tag{6.31}$$

donde dq es el diferencial de carga que atraviesa una sección transversal en un intervalo de tiempo dt. La unidad de corriente es el amperio (A), equivalente a un flujo de un coulomb por segundo.

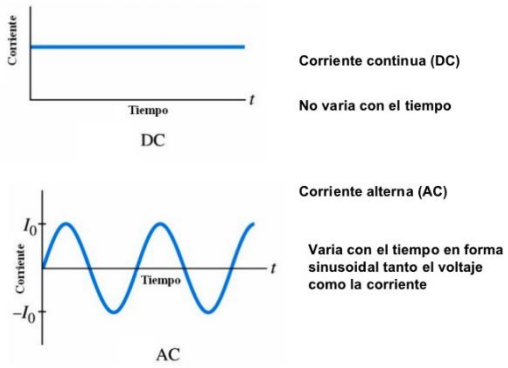


Figura 6.11. Comparación entre corriente continua (DC) y corriente alterna (AC) [84]

6.4.2 Potencial Eléctrico y Diferencia de Potencial

El potencial eléctrico es la energía potencial por unidad de carga en un punto dentro de un campo eléctrico (figura 6.13). La diferencia de potencial o voltaje

entre dos puntos es el trabajo necesario para mover una carga unitaria de un punto a otro [85]:

$$V = \frac{W}{q} \tag{6.32}$$

donde W es el trabajo en joules (J) y q es la carga en coulombs (C). Un voltaje de 1 voltio (V) indica que se requiere 1 joule de energía para mover 1 coulomb de carga entre dos puntos.

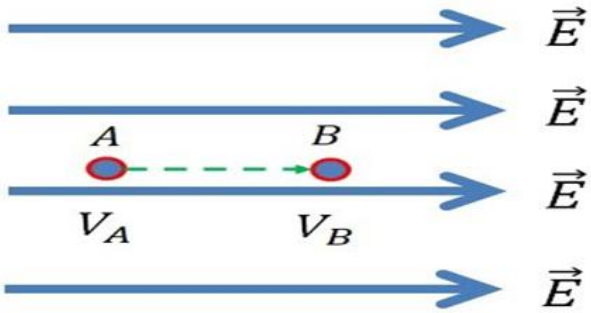


Figura 6.12. Representación de un campo eléctrico uniforme con dos puntos A y B

La potencia eléctrica (P) es la velocidad de transferencia de energía en un circuito eléctrico. Se relaciona con el voltaje y la corriente mediante la expresión:

$$P = V \times I \tag{6.33}$$

Esta relación es esencial para el análisis energético y la eficiencia de sistemas eléctricos y electroquímicos.

6.5 Elementos Pasivos

6.5.1 Resistencia

$$u(t) = Ri(t)$$

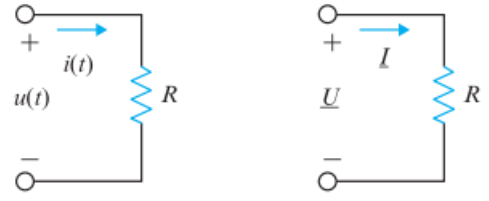


Figura 6.13. Representación de un circuito resistivo en el plano tiempo y en el plano complejo [84]

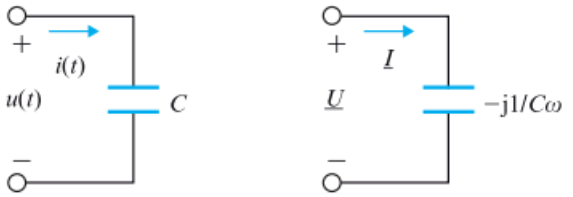
La resistencia eléctrica (R) es la oposición al flujo de corriente debido a las interacciones entre los portadores de carga y el material conductor. La Ley de Ohm establece una relación lineal entre el voltaje y la corriente en un resistor [43]:

$$V = R \times I \tag{6.34}$$

donde R es la resistencia medida en ohmios (Ω). En sistemas electroquímicos, la resistencia puede representar la resistencia de solución o la resistencia de transferencia de carga en una interfaz electrodo-electrolito como lo representa la figura 6.14.

6.5.2 Capacitancia

$$u(t) = \frac{1}{C}\int i(t)\,dt$$



a) Dominio del tiempo b) Dominio de la frecuencia

Figura 6.14. Representación de un circuito capacitivo en los dominios del tiempo y de la frecuencia sobre la doble capa electroquímica [84]

Los capacitores (C) almacenan energía en forma de campo eléctrico y se oponen a cambios en el voltaje. En electroquímica, la capacitancia de doble capa es un fenómeno clave que representa la acumulación de cargas en la interfaz entre un electrodo y un electrolito [45](figura 6.15).

La relación corriente-voltaje en un capacitor se expresa como:

$$I = C\,\frac{dV}{dt} \tag{6.35}$$

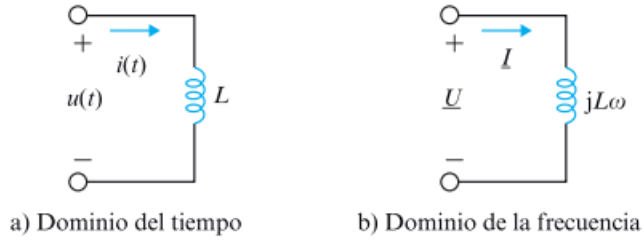
En el dominio de la frecuencia, la impedancia de un capacitor es:

$$ZC = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{1\omega C} \tag{6.36}$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y $j = \sqrt{-1}$ es la unidad imaginaria.

6.5.3. Inductancia

$$u(t) = L\frac{\mathrm{d}i(t)}{\mathrm{d}t}$$



a) Dominio del tiempo b) Dominio de la frecuencia

Figura 6.15. Representación de un circuito inductivo en los dominios del tiempo y de la frecuencia[84]

Los inductores (L) almacenan energía en forma de campo magnético y se oponen a cambios en la corriente (figura 6.16). Aunque menos comunes en electroquímica, los efectos inductivos pueden ser relevantes en sistemas con altas tasas de cambio de corriente[45].

La relación voltaje-corriente en un inductor es:

$$V = L\frac{dI}{dt} \tag{6.37}$$

y su impedancia en el dominio de la frecuencia es:

$$Z_L = j\omega L \tag{6.38}$$

6.6 Representación de la Impedancia

La impedancia es un concepto fundamental en el análisis de circuitos eléctricos y electroquímicos en corriente alterna (AC). Como se ha establecido previamente, la impedancia se define como el cociente complejo entre el potencial eléctrico (voltaje) y la corriente eléctrica, es decir:

$$Z = \frac{V}{I} \tag{6.39}$$

Este cociente complejo refleja no solo la magnitud de la oposición al flujo de corriente, sino también el desfase entre el voltaje y la corriente. La impedancia combina, por tanto, efectos resistivos y reactivos, integrando tanto la resistencia (R) como la reactancia del circuito [82].

6.6.1 Impedancias en Serie

Cuando se tiene un conjunto de elementos pasivos conectados en serie, la impedancia total del sistema es la suma algebraica de las impedancias individuales de cada componente [45]. Por ejemplo, consideremos un circuito RC en serie, como se muestra en la Figura 6.17:

$$\mathrm{Z} = \mathrm{Z_R} + \mathrm{Z_C} = \mathrm{R_e} + \mathrm{Z_C} \tag{6.40}$$

Donde:

- Z_R=R_e es la impedancia de la resistencia R_e.
- Z_C es la impedancia del condensador C.

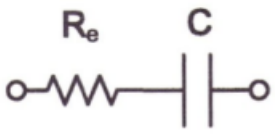


Figura 6.16: Circuito RC en serie (bloqueador de corriente).

En este circuito, la resistencia R_e y el condensador C están conectados en serie, y por lo tanto sus impedancias se suman directamente. La impedancia del condensador en el dominio frecuencial está dada por:

Por lo tanto, la impedancia total del circuito de la Figura 6.17 es:

$$Z = R_e - \frac{j}{\omega C} \tag{6.41}$$

6.6.2 Análisis del Comportamiento en Frecuencia

En este circuito, la parte real de la impedancia es R_e, que es independiente de la frecuencia. La parte imaginaria, $-\frac{1}{\omega C}$, es negativa y depende inversamente de la frecuencia. A medida que la frecuencia tiende a cero ($\omega \to 0$), la parte imaginaria de la impedancia tiende a $-\infty$, lo que implica que el condensador presenta una reactancia muy alta, comportándose como un circuito abierto y bloqueando el paso de la corriente continua (DC)[45]. Por esta razón, este tipo de circuito se denomina bloqueador de corriente o electrodo idealmente polarizado en contextos electroquímicos.

6.6.3 Impedancias en Paralelo

Consideremos ahora una configuración donde las impedancias están conectadas en paralelo, como en la Figura 6.18. En este caso, la impedancia total se calcula utilizando la suma recíproca de las admitancias (inversas de las impedancias):

$$Z = R_e + \left(\frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{Z_C}}\right) \tag{6.42}$$

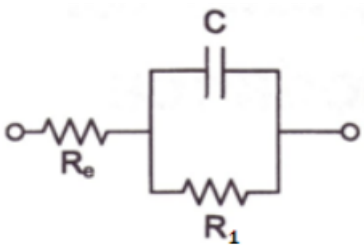


Figura 6.17: Circuito RC en paralelo (no bloqueador de corriente).

En este circuito, la resistencia R_1 y el condensador C están en paralelo, y su impedancia equivalente se calcula mediante la expresión anterior.

6.6.4 Cálculo de la Impedancia Total

Sustituyendo Z_C por su expresión y realizando las operaciones algebraicas correspondientes, obtenemos:

$$Z = R_e + \frac{R_1}{1 + j\omega C R_1} \tag{6.43}$$

Para simplificar la expresión, multiplicamos el numerador y el denominador por el conjugado del denominador:

$$Z = Re + \frac{R_1(1 - j\omega C R_1)}{(1 + j\omega C R_1)(1 - j\omega C R_1)} = R_e + \frac{R_1(1 - j\omega C R_1)}{1 + (\omega C R_1)^2} \tag{6.44}$$

Separando las partes real e imaginaria:

$$Z = R_e + \frac{R_1}{1 + (\omega C R_1)2} - j(\frac{\omega C R_1^2}{1 + (\omega C R_1)^2}) \tag{6.45}$$

6.6.5 Análisis del Comportamiento en Frecuencia

- **Para frecuencias muy bajas** ($\omega \to 0$):
    - La parte real de la impedancia tiende a R_e+R_1.
    - La parte imaginaria tiende a cero.
    - El circuito permite el paso de corriente continua, ya que el condensador actúa como circuito abierto y la resistencia total es finita.
- **Para frecuencias muy altas** ($\omega \to \infty$):
    - La parte real de la impedancia tiende a R_e.
    - La parte imaginaria tiende a cero.
    - El condensador presenta una reactancia muy baja (cortocircuito), y la corriente tiende a fluir principalmente a través del condensador.

El circuito de la Figura 6.18 es representativo de sistemas no bloqueadores de corriente, donde la corriente puede circular incluso en el límite de frecuencia cero. Este comportamiento es típico en muchos sistemas electroquímicos y electrónicos.

7 Importancia de la Prevención de la Corrosión

La importancia de los estudios de corrosión radica principalmente en su impacto económico, seguido por cuestiones de seguridad y la conservación de metales (Figura 7). En los Estados Unidos, el costo anual de la corrosión se estima en cerca de 300 mil millones de dólares. Estos costos pueden dividirse en tres categorías principales: fallas, capital y operaciones de mantenimiento, que representan aproximadamente el 10%, 28% y 52% del total, respectivamente [86].

Figura 7. Corrosión en ducto petrolero

7.1 Estudios Internacionales sobre el Costo de la Corrosión

Además de Estados Unidos, varios estudios en otros países han estimado los costos de la corrosión utilizando métodos similares a los de Uhlig y Hoar:

- Japón [87]: El estudio reveló que el costo de la corrosión representa un porcentaje significativo del Producto Nacional Bruto (PNB).
- Australia [86]: Este análisis mostró costos de corrosión considerables, resaltando la importancia de la mitigación.

- Kuwait [88]: El estudio identificó el impacto económico de la corrosión en la infraestructura y la industria.
- Alemania [89]: La investigación destacó los gastos relacionados con la corrosión en el sector industrial.
- Finlandia y Suecia [90]: Los estudios subrayaron el impacto de la corrosión en los recursos materiales y financieros.
- India [91]: Se identificaron los costos de corrosión en la industria y el impacto en la economía nacional.
- China [92]: Este estudio detalló los costos de corrosión y los esfuerzos de mitigación en el contexto industrial.

En estos estudios, se determinó que el costo de la corrosión en diferentes países oscila entre el 1% y el 5% del PNB. De este costo, se estima que entre el 10% y el 40% puede evitarse mediante métodos convencionales de control de la corrosión, mientras que el 60% restante no puede evitarse debido a la falta de tecnologías avanzadas de control de la corrosión.

7.2 Costos Indirectos y Ambientales

7.2.1 Impacto ambiental negativo:

La corrosión puede provocar la liberación de sustancias nocivas al medio ambiente. Por tanques de almacenamiento puede causar fugas de productos químicos, petróleo o gases tóxicos, contaminando suelos, aguas superficiales y subterráneas[93]. Esta contaminación puede tener efectos duraderos en los ecosistemas, afectando la flora y fauna local y poniendo en riesgo la salud humana.

Además, la corrosión de infraestructuras como puentes y edificaciones puede generar residuos metálicos y escombros, que, si no se gestionan adecuadamente, contribuyen a la degradación ambiental. La reparación y sustitución de estas estructuras también implica un uso adicional de energía y recursos, aumentando la huella ambiental [93].

7.2.2 Agotamiento de recursos:

La corrosión acelera el desgaste y fallo de materiales y componentes, lo que implica la necesidad de reemplazarlos con mayor frecuencia. Esto conduce a una mayor extracción y procesamiento de materias primas como metales y minerales, muchos de los cuales son recursos no renovables[94].

El proceso de extracción y producción de nuevos materiales consume grandes cantidades de energía y agua, y genera emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes. Por lo tanto, la corrosión no solo agota los recursos materiales, sino que también contribuye al cambio climático y otros problemas ambientales asociados con la producción industrial.

7.3 Prevención de la corrosión.

Existen muchos métodos que se usan para prevenir el fenómeno de la corrosión. Algunos de estos métodos se mencionan a continuación[10, 95, 96]:

- Selección de metales y aleaciones: consiste en la correcta elección de metales y aleaciones metálicas apropiadas para el caso de corrosión en particular que se presentará ya en servicio.
- Pureza del metal: aplicable en muy pocos casos, consiste en el uso del metal puro debido al mejor desempeño contra la corrosión comparado con el mismo material cuando éste presenta impurezas o pequeñas cantidades de otros elementos.
- Uso de materiales no metálicos: algunos materiales presentan buenas propiedades mecánicas y son resistentes a la corrosión, como lo son:

a) hules naturales y sintéticos, b) plásticos, c) cerámicos, d) grafito, e) madera.

- Modificación del medio agresivo: eliminación de componentes agresivos del medio. Disminución de la temperatura: en la mayoría de los casos esta medida provoca un decremento en la velocidad de corrosión
- Disminución de la velocidad del fluido: el daño por corrosión se ve disminuido al disminuir la velocidad. Existen excepciones importantes que deben ser considerados.
- Eliminación de oxígeno o de agentes oxidantes: uso de vacío, deaireación, gases inertes o por el uso de captadores de oxígeno.
- Cambio de concentración: eliminación de componentes agresivos que se encuentran en el medio.
- Protección catódica: proveer de electrones a la estructura metálica para detener la disolución metálica e incrementar la reacción de desprendimiento de hidrógeno: uso de ánodos galvánicos o de sacrificio y corriente impresa.
- Protección anódica: se basa en la formación de una película protectora sobre la superficie del metal al hacer pasar una corriente anódica externa.
- Recubrimientos sobre el metal: uso de pinturas, resinas, depósitos metálicos, etc., entre otros.
- Elementos de diseño: considera elementos mecánicos y de dureza de los materiales además de las consideraciones para evitar el daño por corrosión. Algunas reglas de diseño se mencionan a continuación:
    a) Evitar uniones soldadas que presentan resquicios.
    b) Facilitar el drenado de tanques y otros contenedores.
    c) Facilitar el acceso a componentes que se espera fallen con rapidez debido al servicio.

d) Evitar contactos eléctricos entre metales diferentes, para prevenir la corrosión galvánica.
e) Evitar tuberías con cambios bruscos de dirección
f) Evitar vibraciones excesivas
g) Evitar la afectación del arrastre de contaminantes de otros procesos debido a los vientos en el diseño de la planta.
h) Evitar sitios muy calientes en las operaciones de transferencia de calor.
i) Diseñar para excluir el aire, evitando daño por reducción de oxígeno.
j) Evitar heterogeneidades.

8 Prevención de la Corrosión mediante Inhibidores

8.1 Inhibidores de Corrosión

La corrosión es un fenómeno electroquímico complejo que representa un desafío significativo en diversas industrias, desde la construcción hasta la energía y la medicina. La búsqueda de métodos efectivos para prevenir y controlar la corrosión es esencial para prolongar la vida útil de los materiales, garantizar la seguridad y reducir costos (Figura 8). Una de las estrategias más efectivas y ampliamente utilizadas es el uso de inhibidores de corrosión.

Figura 8. Metal sin y con inhibidor en un ambiente salino

Un inhibidor de corrosión es una sustancia que, cuando se añade en bajas concentraciones a un medio corrosivo, es capaz de reducir significativamente la velocidad de corrosión de un metal o aleación. Los inhibidores son agentes que disminuyen la corrosión mediante su interacción con el sistema metal-entorno, ya sea modificando la superficie del metal o alterando las características del medio[97].

Los inhibidores pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica y suelen ser efectivos en concentraciones del orden de partes por millón (ppm). En los mejores casos, pueden reducir la velocidad de corrosión entre un 80% y un

90%, proporcionando una protección sustancial al material expuesto[98].Las funciones mediante las cuales lleva a cabo su función un inhibidor mediante la adsorción de una película delgada sobre la superficie de un material corrosivo, al inducir la formación de un producto de corrosión espeso o al cambiar las características del entorno, lo que resulta en agresividad reducida [97].

Para que los inhibidores de corrosión interactúen eficazmente con la superficie metálica y ejerzan su función protectora, es esencial que posean ciertas características químicas y estructurales que faciliten su adsorción y la formación de películas protectoras estables. En primer lugar, deben contener grupos funcionales adecuados capaces de interactuar directamente con el metal; esto incluye átomos heterocíclicos y heteroátomos como nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S) y fósforo (P), los cuales poseen pares de electrones no compartidos que pueden donar al metal formando enlaces de coordinación [97]. Estos heteroátomos actúan como centros de adsorción y son fundamentales en la formación de películas protectoras. Además, la presencia de grupos funcionales polares como amino ($-NH_2$), carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH) y tiol (-SH) favorece la interacción electrostática con la superficie cargada del metal, promoviendo la adsorción. La estructura molecular adecuada es también crucial; moléculas con estructuras planas y sistemas conjugados de enlaces dobles pueden adsorberse más fácilmente debido a la interacción de los electrones π con los orbitales vacantes del metal[99], mientras que un peso molecular y tamaño moderados evitan efectos estéricos que podrían impedir una adsorción eficiente o una cobertura insuficiente de la superficie.

La capacidad para formar películas protectoras estables es otra característica esencial; los inhibidores deben ser capaces de adsorberse firmemente mediante quimisorción o fisisorción para crear una película continua que actúe como barrera contra el medio corrosivo, siendo esta película resistente a condiciones ambientales adversas como variaciones de pH, temperatura y

presencia de iones agresivos. La afinidad electrónica y la energía de adsorción también desempeñan un papel importante; inhibidores con baja energía de ionización pueden donar electrones más fácilmente al metal, mientras que una alta afinidad electrónica les permite aceptar electrones de la superficie metálica, facilitando la adsorción; un valor negativo y significativo de la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) indica que el proceso es espontáneo y termodinámicamente favorecido[100]. Además, la solubilidad y polaridad del inhibidor afectan su eficacia; debe ser soluble o dispersable en el medio para llegar a la superficie metálica, pero una excesiva solubilidad puede reducir la tendencia a adsorberse; moléculas con una polaridad equilibrada pueden interactuar tanto con la fase acuosa como con el metal, facilitando la adsorción[101]. La carga y distribución de carga molecular influyen en la interacción electrostática entre el inhibidor y el metal; una distribución de carga asimétrica puede generar dipolos que interactúan con la superficie metálica, y en soluciones acuosas, la ionización del inhibidor afectará esta interacción.

La compatibilidad con el metal y el medio corrosivo es esencial; algunos inhibidores son más efectivos en ciertos metales debido a sus propiedades electrónicas y químicas, y el inhibidor no debe reaccionar adversamente con componentes del medio que puedan disminuir su efectividad o generar productos perjudiciales. La capacidad para modificar la interfase metal-solución es otra característica clave; al adsorberse, los inhibidores pueden alterar la estructura de la doble capa eléctrica en la interfase, modificando las condiciones electroquímicas y dificultando las reacciones de corrosión, además de reducir la permeabilidad de iones agresivos hacia la superficie metálica[102]. Las propiedades termodinámicas y cinéticas favorables aseguran que el proceso de adsorción sea espontáneo y rápido, proporcionando protección en un tiempo corto. Finalmente, las interacciones sinérgicas pueden potenciar la efectividad del inhibidor; la combinación con otros inhibidores o aditivos puede generar efectos sinérgicos que mejoren su

eficacia, y en sistemas con múltiples aditivos, es vital que el inhibidor sea compatible y no interfiera con otras funciones[103].

8.2 Características de los Inhibidores

Los inhibidores de la corrosión son agentes diseñados para interferir con los procesos corrosivos al dificultar los procesos parciales que ocurren en los electrodos. Estos procesos involucran reacciones anódicas (oxidación del metal) y catódicas (reducción de especies en el medio), que juntos forman las corrientes parciales responsables de la degradación del metal. Los inhibidores pueden modificar estas reacciones de diversas maneras, actuando sobre los potenciales de electrodo, alterando las corrientes parciales y formando complejos estables con iones metálicos. A continuación, se profundiza en estos mecanismos y se analiza cómo contribuyen a la mitigación de la corrosión dentro de la Figura 8.1.

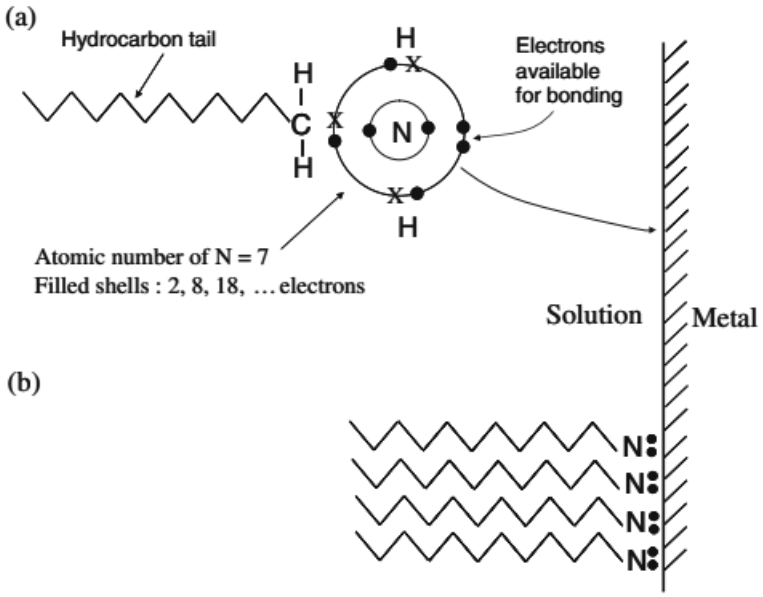


Figura 8.1 (a) superficie metálica; esta superficie tiene electrones cinéticos que pertenecen al estado d, mientras que (b) se detecta la carga de estos estados d. (c)

Gráfico del orden de la carga en la superficie espacial en el resto de la molécula.

8.2.1 Mecanismos de Acción de un inhibidor

8.2.1.1. Modificación de los Potenciales de Electrodo

La modificación de los potenciales de electrodo es un mecanismo clave mediante el cual los inhibidores de corrosión ejercen su efecto protector sobre los metales. La adsorción de moléculas inhibidoras en la superficie metálica puede desplazar el potencial de corrosión (E_{corr}), que es el potencial donde las corrientes anódica y catódica son iguales en magnitud, pero opuestas en dirección, resultando en una corriente neta cero. Al alterar E_{corr}, se modifica el equilibrio entre las reacciones de oxidación (anódica) y reducción (catódica) [26]. Inhibidores anódicos desplazan E_{corr},) hacia valores más positivos, incrementando la polarización anódica y reduciendo la corriente anódica (i_a), lo que dificulta la oxidación del metal y disminuye su tasa de disolución. Por otro lado, inhibidores catódicos desplazan E_{corr},) hacia valores más negativos, aumentando la polarización catódica y reduciendo la corriente catódica (ic), limitando así la reducción de especies como oxígeno o protones en la superficie metálica. Este desplazamiento puede ser ilustrado mediante curvas de polarización, donde la presencia del inhibidor modifica las pendientes anódica y/o catódica, reflejando su efecto sobre las reacciones electroquímicas[60]. Además, la adsorción de inhibidores puede conducir a la formación de capas dieléctricas que actúan como barreras físicas y eléctricas al flujo de electrones y iones [60].Estas capas reducen la conductividad eléctrica en la interfase metal-solución, impiden el transporte iónico de especies agresivas hacia la superficie metálica y estabilizan el potencial del electrodo, disminuyendo las fluctuaciones que favorecen procesos corrosivos. La efectividad de estas capas dieléctricas depende de factores como su espesor, uniformidad y estabilidad química [56].

8.2.1.2. Alteración de las Corrientes Parciales

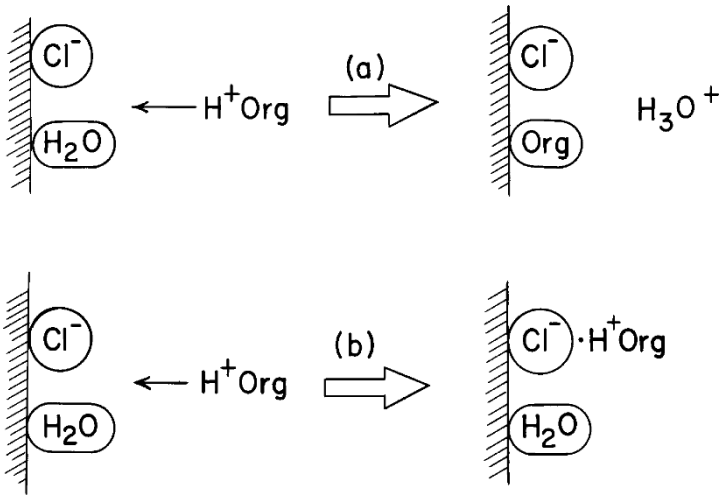


Figura 8.2. Adsorción competitiva de iones orgánicos y cloruros en una superficie

La figura 8.2 muestra la alteración de las corrientes parciales es otro mecanismo fundamental por el cual los inhibidores de corrosión reducen la velocidad de corrosión al interferir directamente en los mecanismos de reacción anódica y catódica. Inhibidores anódicos actúan sobre la reacción de oxidación del metal, reduciendo la corriente anódica (i_a) y dificultando la disolución del metal [97]. Esto se logra mediante la formación de películas pasivas de óxidos o compuestos insolubles que protegen el metal subyacente, o mediante el bloqueo de sitios activos donde ocurre la oxidación. Sin embargo, es crucial mantener una concentración mínima efectiva del inhibidor, ya que una protección incompleta puede favorecer la corrosión localizada o picado. Por otro lado, inhibidores catódicos disminuyen la corriente catódica (i_c), obstaculizando las reacciones de reducción que ocurren en el cátodo [104]. Actúan formando capas de hidróxidos o sales insolubles sobre las áreas catódicas, impidiendo la transferencia de electrones y la difusión de especies reductoras, o inhibiendo la reducción de oxígeno al interferir en los pasos de

transferencia de electrones o difusión. Ejemplos comunes incluyen sales de zinc, que forman películas de hidróxido de zinc, y fosfatos y silicatos, que promueven la formación de películas protectoras en sistemas de agua como calderas y sistemas de enfriamiento.

8.2.1.3. Formación de Complejos Estables

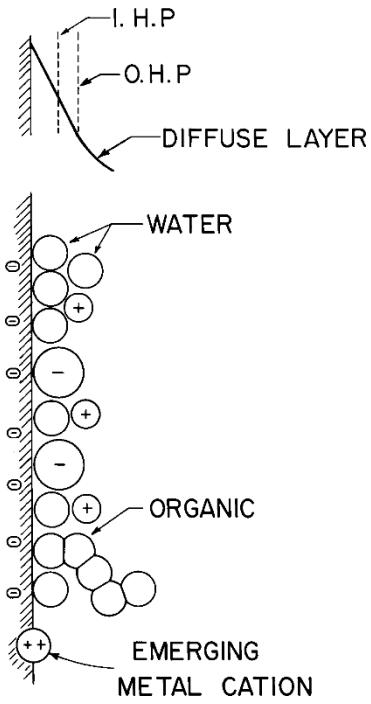


Figura 8.3 Formación de la doble capa electroquímica de productos de corrosión

La formación de complejos estables con iones metálicos liberados durante el proceso de corrosión es un mecanismo adicional mediante el cual los inhibidores pueden proteger al metal [98] como lo muestra la Figura 8.3. Los inhibidores se combinan con los iones metálicos (Mn^{+}) para formar complejos solubles y estables, evitando la precipitación de productos de corrosión no protectores y reduciendo la concentración de iones metálicos libres en solución [99]. Esto puede desplazar el equilibrio de disolución del metal hacia la formación de menos iones, promoviendo una corrosión más uniforme y controlada. Los beneficios de este mecanismo incluyen la prevención de

depósitos que pueden provocar corrosión localizada o afectar el flujo de fluidos, y el mantenimiento de los iones metálicos en solución, lo que ayuda a controlar la corrosión de manera más efectiva. Además, la adsorción de inhibidores modifica la doble capa eléctrica en la interfase metal-solución [105], afectando el potencial de campo y la capacitancia interfacial, lo que impacta en la velocidad de las reacciones electroquímicas. La eficacia de estos inhibidores está relacionada con parámetros termodinámicos y cinéticos, como la energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) y las isotermas de adsorción, que describen cómo los inhibidores se adsorben y qué tipo de interacciones predominan. Una adsorción rápida y espontánea es crucial para proteger al metal desde el inicio de la exposición al medio corrosivo, y en muchos casos, el sinergismo y la combinación de diferentes mecanismos pueden potenciar la eficacia del inhibidor [43].

8.3 Absorción

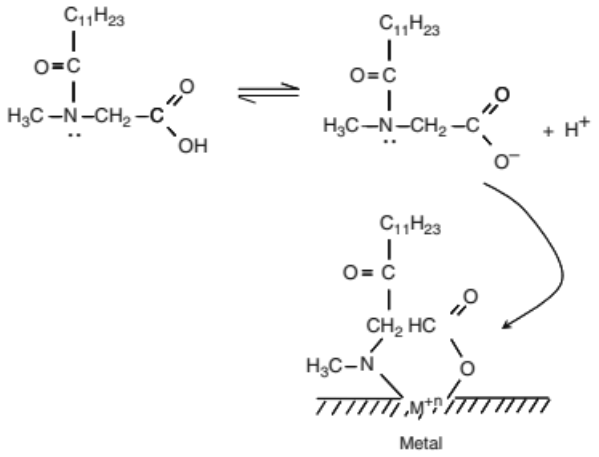


Figura 8.4. Adsorción de un compuesto orgánico sobre una superficie metálica

Cuando se añade un inhibidor de corrosión al sistema, ocurre un fenómeno en la interfaz entre el metal y el electrolito, alterando la composición y estructura de la doble capa electroquímica. Cuando una molécula orgánica se acerca a esta interfaz y se adsorbe en la superficie metálica, desplaza un número de

moléculas de agua inicialmente adsorbidas en el mismo lugar ejemplificado en la Figura 8.4.

La adsorción del inhibidor en el metal ocurre porque la energía de interacción entre el metal y el inhibidor es más favorable que la energía entre el metal y las moléculas de agua. Esta adsorción afecta varias propiedades del sistema, incluida la doble capa electroquímica, lo que a su vez afecta la orientación de las moléculas de agua y provoca un cambio en la constante dieléctrica. Una comprensión profunda de los tipos de adsorción y de las isotermas que describen este proceso es esencial para el diseño y aplicación efectiva de inhibidores.

8.3.1 Monocapa y Multicapa

La adsorción se puede clasificar según el número de capas y la naturaleza de las interacciones entre las moléculas adsorbidas y la superficie metálica.

Figura 8.5 Monocapa y Multicapa en Procesos de Adsorción

- **Adsorción Monocapa (Monolayer Adsorption):** En este tipo, las moléculas del inhibidor se adsorben en una sola capa sobre la superficie metálica, ocupando sitios específicos sin superposición. Este modelo es fundamental en la formación de barreras protectoras uniformes y se asocia comúnmente con isotermas como la de Langmuir [106].

- **Adsorción Multicapa (Multilayer Adsorption):** Ocurre cuando las moléculas de inhibidor forman múltiples capas sobre la superficie, especialmente a altas concentraciones. Este fenómeno es relevante en sistemas donde las interacciones entre moléculas adsorbidas son significativas, y se describe mediante isotermas como la de BET (Brunauer, Emmett y Teller) [107].

8.3.1.1 Fisisorción

Se caracteriza por interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica. Estas fuerzas son relativamente débiles, lo que implica:

- Energía de Adsorción Baja (ΔG_{ads}): Generalmente mayor a −20 kJ/, indicando una adsorción espontánea pero fácilmente reversible [108].
- Independencia de la Temperatura: La fisisorción es menos sensible a cambios de temperatura, ya que las fuerzas involucradas no requieren activación energética significativa.
- Reversibilidad: Las moléculas adsorbidas pueden desorberse fácilmente, lo que puede limitar la eficacia a largo plazo del inhibidor.

8.3.1.2 Quimisorción

La quimisorción implica la formación de enlaces químicos covalentes o coordinados entre las moléculas del inhibidor y los átomos de la superficie metálica:

- Energía de Adsorción Alta (ΔG_{ads}): Menor a −40kJ/mol, lo que indica una interacción fuerte y específica [109].

- Dependencia de la Temperatura: Requiere energía de activación, siendo más sensible a cambios de temperatura.
- Irreversibilidad: La formación de enlaces químicos hace que la adsorción sea menos reversible, proporcionando una protección más duradera.

8.4 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción describen matemáticamente cómo la cantidad de inhibidor adsorbido en la superficie metálica varía con su concentración en solución a temperatura constante. Estas relaciones son fundamentales para evaluar el desempeño de un inhibidor y entender el mecanismo de adsorción.

Cuando se establece un equilibrio entre las especies adsorbidas y las disueltas, los potenciales químicos correspondientes se igualan [110]:

$$\mu_{ads} + RT\, ln\, \theta = \mu_{sol} + RT\, ln\ a \tag{8.1}$$

Donde:

- μ_{ads}son los potenciales químicos estándar del inhibidor en estado adsorbido y en solución, respectivamente.
- θ es el grado de cobertura superficial, es decir, la fracción de la superficie cubierta por el inhibidor.
- a es la actividad del inhibidor en solución.
- R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol).
- T es la temperatura absoluta (K).

La energía libre estándar de adsorción se define como:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \mu^{\circ}_{ads} - \mu^{\circ}_{sol} \tag{8.2}$$

Reorganizando y considerando las condiciones estándar, se obtiene la relación:

$$\theta = Ka\, e^{-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT} \tag{8.3}$$

Donde K es la constante de equilibrio de adsorción.

8.4.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir asume que:

- La adsorción ocurre en sitios específicos y equivalentes.
- Cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula.
- No hay interacción lateral entre moléculas adsorbidas.
- La adsorción es monocapa y homogénea.

La ecuación de Langmuir se expresa como:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \tag{8.4}$$

O en forma linealizada:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC \tag{8.5}$$

Donde C es la concentración del inhibidor en solución.

Para verificar la aplicabilidad de esta isoterma, se grafica θ/(1−θ) versus C. Una línea recta indica que la adsorción sigue el modelo de Langmuir [111].

8.4.2 Isoterma de Frumkin

La isoterma de Frumkin introduce un parámetro de interacción lateral (g), considerando que las moléculas adsorbidas pueden influenciarse mutuamente:

$$ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = ln\ K + 2g\theta \tag{8.6}$$

Un gráfico de ln [θ/(1−θ) versus θ permite determinar K y g. Un valor de g≠0 indica la presencia de interacciones atractivas (g>0g) o repulsivas (g<0g) entre las moléculas adsorbidas [112].

8.4.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin asume que la energía de adsorción disminuye linealmente con el aumento de la cobertura superficial, reflejando interacciones de repulsión o atracción entre moléculas adsorbidas:

$$\theta = \frac{1}{g} ln\ (KC) \tag{8.7}$$

O, reorganizando:

$$ln\ (C) = g\theta - ln\ K \tag{8.8}$$

Al graficar θ versus ln C, una línea recta indica conformidad con el modelo de Temkin. El parámetro g proporciona información sobre la naturaleza de las interacciones laterales [113].

8.4.4 Isoterma de Flory-Huggins

Este modelo considera el desplazamiento de moléculas de solvente (agua) por moléculas de inhibidor y se representa como:

$$ln\left(\frac{\theta}{C}\right) = ln\,K + x\,ln\,(1-\theta) \tag{8.9}$$

Donde:

- x es el número de moléculas de solvente desplazadas por cada molécula de inhibidor adsorbida.

La linealidad al graficar $ln\,(\theta/C)$ versus $ln(1-\theta)$ indica la aplicabilidad de esta isoterma, y el valor de x proporciona información sobre el tamaño relativo del inhibidor y las moléculas de solvente [114].

8.4.5 Isoterma de Bockris-Swinkels

La isoterma de Bockris-Swinkels introduce el parámetro n, que representa la proporción de moléculas de agua desplazadas por una molécula de inhibidor adsorbida:

$$\theta = 1 - (1 + KC)^{-n} \tag{8.10}$$

Este modelo es útil en sistemas donde el inhibidor tiene un tamaño molecular significativo y desplaza múltiples moléculas de agua al adsorberse [115].

9. Inhibidores Naturales de Corrosión a partir de Hongos

9.1 Uso de Hongos como Inhibidores de Corrosión

Las perspectivas de una búsqueda de inhibidores de corrosión nuevos y potenciales en el reino vegetal son prometedoras y son una práctica aceptada, ya que son fuentes ricas en una variedad de antioxidantes tales como alcaloides, flavonoides, taninos, vitaminas, AA y esteroides, así como aceites volátiles. un componente químico importante.

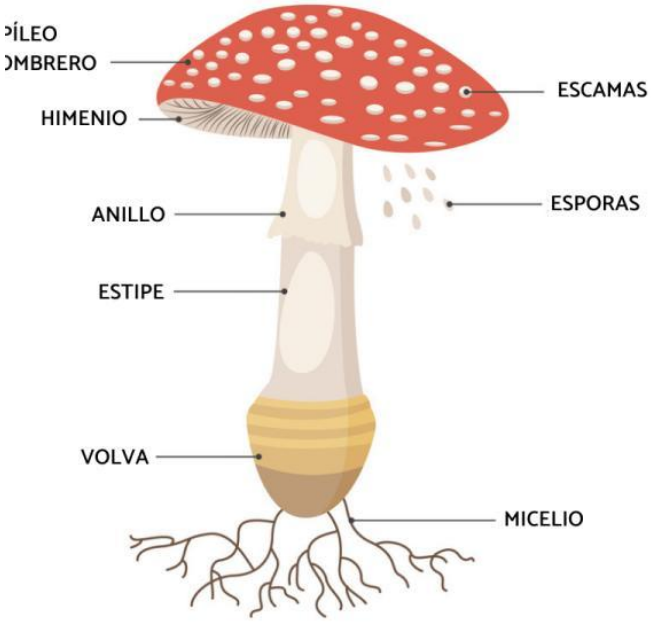


Figura 9 Hongo y su estructura

La investigación sobre el uso de hongos como agentes inhibidores de la corrosión ha emergido como una perspectiva prometedora y respetuosa con el medio ambiente para preservar los metales contra el deterioro. En contraste, los hongos producen una gama de metabolitos secundarios, como ácidos orgánicos, alcaloides, terpenoides y fenoles, capaces de adherirse a la superficie de los metales. Esta adhesión genera una capa protectora que obstaculiza el contacto directo entre el metal y los agentes corrosivos, como el oxígeno y los iones de cloruro.

Clasificación de hongos

Los hongos se clasifican tradicionalmente en tres grupos principales: macromicetos, micromicetos y mixomicetos.

Los macromicetos, que incluyen setas y otros cuerpos fructíferos visibles a simple vista, son el grupo más estudiado debido a su tamaño y accesibilidad. En contraste, los micromicetos, que comprenden hongos filamentosos y levaduras, y los mixomicetos, conocidos como mohos deslizantes, son menos visibles y, por tanto, menos investigados.

A nivel mundial, se han identificado aproximadamente 70,000 especies de hongos, lo que representa solo cerca del 5% del total estimado de especies existentes. Este bajo porcentaje de identificación sugiere que el número total de especies de hongos podría rondar los 1.4 millones, considerando la diversidad aún no descrita.

En México, se estima que existen alrededor de 200,000 especies de hongos. Sin embargo, hasta la fecha, solo se ha descrito aproximadamente el 3.5% de estas especies. Esta baja tasa de descripción se debe a varios factores, incluyendo la falta de estudios exhaustivos y la diversidad de hábitats no explorados. México, con su amplia variedad de ecosistemas, que van desde selvas tropicales hasta desiertos, ofrece un vasto campo para la micología, pero también presenta un desafío significativo para la catalogación y el estudio exhaustivo de su biota fúngica.

La importancia de la investigación en micología no solo radica en la catalogación de la biodiversidad, sino también en el potencial que los hongos tienen en áreas como la biotecnología, la medicina, la ecología y la ingeniería. Muchas especies de hongos poseen propiedades únicas que pueden ser aprovechadas en la producción de antibióticos, enzimas industriales, la

biorremediación de ambientes contaminados y la prevención de la corrosión en materiales metálicos.

En 2008, se estudió la cáscara de plátano (*Musa sapientum*) debido a su actividad antimicrobiana y antioxidante, ampliamente utilizada por las tribus de la India [116]. Este estudio empleó métodos gasométricos, termodinámicos, de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Los resultados mostraron que la adición creciente del inhibidor retardaba la corrosión. La velocidad de corrosión del acero aumentaba con la concentración de H_2SO_4 y la temperatura, sugiriendo que diferentes concentraciones de este extracto podían mitigar la corrosión del acero, aunque la eficacia de inhibición disminuía con el aumento de la temperatura. La eficacia de las cáscaras de *M. sapientum* está influenciada por factores como la temperatura, pH, período de inmersión, potencial del electrodo y concentración del inhibidor.

En 2011, se investigó la *Areca catechu* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio de ácido clorhídrico [117]. El acero al carbono es ampliamente utilizado en la industria debido a su bajo costo y facilidad de fabricación, además de su resistencia en ambientes adversos. Las semillas de *Areca catechu*, una palmera de climas tropicales de Asia y África, fueron estudiadas mediante mediciones de pérdida de peso, estudios termodinámicos, de impedancia, de polarización y espectroscopía infrarroja. Los resultados indicaron que la eficiencia del inhibidor aumentaba con la concentración del extracto y disminuía con el incremento de la temperatura, evidenciando la adsorción del inhibidor en la superficie del metal.

En 2013, se analizó la *Neolamarckia cadamba* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en un medio de HCl [118]. Esta planta tiene propiedades medicinales como antidiurético, astringente y antihepatotóxico. Se realizaron estudios electroquímicos utilizando un potenciostato/galvanostato y estudios de impedancia electroquímica, confirmando un mecanismo mixto de inhibición. Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron la

formación de una capa protectora en la superficie del metal. El análisis FTIR sugirió que el anillo indol aromático y el grupo carbonilo de la 3b-isodihidrocadambina estaban involucrados en la coordinación con la superficie del material. Los estudios de modelado molecular respaldaron estos hallazgos, indicando la transferencia de electrones del inhibidor a la superficie del metal.

En 2016, investigadores de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos exploraron el uso de *Cynara scolymus* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en un medio ácido de H_2SO_4 [119]. Esta planta mediterránea contiene flavonoides con actividades antimicrobianas, antioxidantes y anti-VIH. El estudio demostró que el extracto metanólico de pétalos de *C. scolymus* es un buen inhibidor de corrosión verde, con su eficiencia aumentando con la concentración del inhibidor, alcanzando un máximo con 1000 ppm, pero disminuyendo con el incremento de la temperatura. Se observó la formación de una película protectora de productos de corrosión, compuesta por iones de hierro y grupos funcionales, principalmente OH-, presentes en los compuestos inhibidores de corrosión verde como los ácidos hexadecanoico y quínico.

En 2017, se probaron extractos de *Rollinia occidentalis* como inhibidores de la corrosión para acero al carbono en soluciones ácidas de HCl [120]. Mediante mediciones de pérdida de peso, se calculó la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición. Los resultados mostraron que los extractos y soluciones de acetogeninas eran buenos inhibidores de la corrosión. Las mediciones de polarización potenciodinámica indicaron un mecanismo mixto de inhibición. La eficiencia de inhibición disminuía con el aumento de la temperatura y la concentración del extracto. El análisis espectroscópico sugirió la formación de un complejo entre cationes metálicos y compuestos presentes en el extracto de *Rollinia occidentalis*.

En 2018, se investigó la *Pongamia pinnata* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en un medio de H_2SO_4 [121]. Se emplearon métodos de pérdida de peso, polarización potenciodinámica y espectroscopía de

impedancia electroquímica. Los resultados indicaron que el extracto de hoja de *Pongamia pinnata* protege contra la corrosión en concentraciones no mayores a 1000 ppm, aunque la eficacia disminuye con el aumento de la temperatura. La inhibición se atribuye principalmente a la adsorción de moléculas inhibidoras en la superficie del material. Experimentos de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía confirmaron la presencia de moléculas inhibidoras en la superficie del acero, y la eficiencia de inhibición aumentaba con la concentración del inhibidor

Los métodos de aplicación de estos inhibidores fúngicos abarcan desde revestimientos biológicos directos hasta tratamientos por inmersión y la incorporación de extractos de hongos en sistemas de enfriamiento. Sin embargo, cada enfoque tiene sus propias ventajas y desafíos. Por ejemplo, aunque los revestimientos biológicos ofrecen una protección eficaz, la variabilidad en la producción de metabolitos fúngicos y su estabilidad en entornos industriales plantean desafíos notables.

A pesar de las ventajas en términos de sostenibilidad y menor toxicidad que presentan los inhibidores fúngicos, persisten desafíos importantes en el ámbito de la investigación. Estos incluyen la consistencia en la producción y calidad de los metabolitos fúngicos, la necesidad de garantizar su eficacia a largo plazo y estabilidad en condiciones industriales reales, así como los costos asociados con su producción y purificación.

9.1.1 Ustilago Maydis

El *Ustilago maydis,* comúnmente conocido como "huitlacoche", es un hongo patógeno del maíz que tiene varias propiedades bioquímicas que lo hacen un candidato prometedor para inhibir la corrosión. debido a que se encuentra en la naturaleza, por lo tanto, es de baja toxicidad y fácil adquisición a comparación de otros inhibidores y el costo del mismo es bajo; todo esto con el fin de evitar tener problemas a largo plazo de contaminación o alguna alteración del medio.

Reino	Fungi
Phylum	Basidiomycota
Clase	Heterobasidiomycetes
Orden	Ustilaginales
Familia	Ustilaginaceae
Género	Ustilago
Especie	Ustilago maydis

Tabla 9.1 Clasificación de *Ustilago maydis*

Figura 9.1 Ustilago maydis

El hongo dismórfico *Ustilago maydis* es responsable de la formación del carbón del maíz, que se caracteriza por la formación de agallas o tumores principalmente en las mazorcas, pero también en los tallos y hojas de la planta hospedante (Zea mays). Generalmente se considera una enfermedad mundial; sin embargo, se ha utilizado como alimento en México desde la prehistoria, por ello su nombre popular, huitlacoche o cuitlacoche proviene de la palabra náhuatl (el idioma de los mexicas o aztecas) “cuitlacochin” o "cuitlacuchtli” eso significa "mazorca de maíz degenerado" [122]

Se encuentra disponible en México durante los meses de julio y agosto, pero para ser comercializado internacionalmente debe poder producirse durante todo el año, lo que requiere formas de producción que puedan resultar en un

producto económicamente viable. Actualmente se está estudiando su potencial como alimento funcional y como productor de sustancias bioactivas naturales, además, se atribuye como una fuente médicamente eficiente en terapias contra el cáncer, antiviral, inmunopotenciadora y actividad hipolipidémica. Algunas de estas funciones biológicas han sido atribuidas a su actividad antioxidante [123]

9.1.1.1 Composición Química

Se ha determinado que huitlacoche contiene casi todos los elementos esenciales y muchos aminoácidos no esenciales, siendo el aminoácido más abundante la lisina, que corresponde al 14,84% del total de aminoácidos, seguido de la leucina, la glicina y el ácido aspártico. También, Se identificado monosacáridos y alditoles en huitlacoche, de los cuales dos monosacáridos, glucosa y fructosa, son los más abundantes, y el glicerol, glucitol y manitol son los más representativos de los alditoles [122].

El huitlacoche presenta un alto contenido de minerales como potasio, calcio, fósforo, magnesio, hierro, zinc, cobre, y bajo contenido de sodio. Es bajo en contenido de grasa saturada y colesterol, y a su vez se presenta en gran número y con alto contenido de ácidos grasos esenciales, entre los ácidos grasos con mayor presencia en este hongo se encuentran los ácidos linoleico y linolénico, constituyendo el 40 y el 30% del total de ácidos grasos. El alto contenido de ácidos grasos esenciales sugiere un alto valor nutricional para huitlacoche, y podría deberse a que el maíz es uno de los cereales con mayor contenido en grasas y con una buena proporción de los ácidos grasos insaturados esenciales también [122, 124].

Los hongos comestibles, como es el caso del huitlacoche, presentan actividad antioxidante, los antioxidantes son compuestos que pueden interactuar con radicales libres evitando que dañen moléculas vitales. Se ha reportado que este hongo en fresco tiene importante presencia de compuestos fenólicos y

flavonoides totales. Además, indican que el proceso de cocción puede incrementar la actividad antioxidante de huitlacoche [123].

9.1.2 Fomitopsis pinicola

El *Fomitopsis pinicola*, conocido como hongo yesquero rojo, es un hongo poliporo ampliamente distribuido en bosques de coníferas y latifoliadas en regiones templadas y boreales del hemisferio norte, incluyendo Europa, Asia y América del Norte. Su sombrero semicircular, que puede alcanzar hasta 40 cm de ancho y 20 cm de grosor, presenta una superficie dura y de color variable, típicamente rojizo o anaranjado en los bordes y más oscuro en el centro, con una textura lisa que se vuelve opaca con la edad [125]. La parte inferior del sombrero, o himenóforo, está compuesta por pequeños poros blancos a crema que se tornan marrones con la edad o al manipularse. Este hongo saprofito y a veces parásito crece principalmente en madera muerta de coníferas, aunque también se encuentra en maderas de latifoliadas, prefiriendo troncos y tocones caídos y, ocasionalmente, infectando árboles vivos, causando una pudrición blanca en la madera. Reproduciéndose a través de esporas transportadas por el viento, que germinan en sustratos adecuados y descomponen la madera, el *Fomitopsis pinicola* juega un papel crucial en el ecosistema forestal como descomponedor de madera muerta, lo que lo convierte en un buen indicador de la salud del ecosistema [126]. Aunque no es comestible debido a su textura dura y sabor amargo, en algunas culturas se ha utilizado en la medicina tradicional por sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes, y se han identificado varios compuestos bioactivos en él, incluyendo polisacáridos, triterpenoides y ácidos fenólicos, que tienen potenciales aplicaciones en la biomedicina y la farmacología.

Reino	Fungi

Phylum	Basidiomycota
Clase	Agaricomycetes
Orden	Polyporales
Familia	Fomitopsidaceae
Género	Fomitopsis
Especie	Fomitopsis pinicola

Figura 9.2 Fomitopsis pinicola

9.1.2.1 Composición Química

Tabla 9.3 Composicion química del *Fomitopsis Pinicola*

Tabla 9.2 Clasificación de *Ustilago maydis*

Componente	Descripción	Propiedades
Polisacáridos	Largas cadenas de moléculas de azúcar	Antioxidantes, inmunomoduladores
Triterpenoides	Compuestos derivados de triterpenos	Antimicrobianas, antiinflamatorias
Ácidos fenólicos	Compuestos aromáticos con un grupo carboxílico	Antioxidantes, anticancerígenos
Proteínas	Moléculas esenciales compuestas por aminoácidos	Diversas funciones biológicas
Esteroides	Compuestos orgánicos de estructura tetracíclica	Regulación hormonal, estructura celular
Glicoproteínas	Proteínas unidas a carbohidratos	Funciones inmunológicas
Lectinas	Proteínas que se unen a carbohidratos específicos	Antimicrobianas, antitumorales

Flavonoides	Compuestos polifenólicos	Antioxidantes, antiinflamatorios
Enzimas	Catalizadores biológicos	Descomposición de materia orgánica
Lípidos	Moléculas de grasas y aceites	Almacenamiento de energía

Estos componentes contribuyen a las propiedades bioactivas del *Fomitopsis pinicola,* haciendo que este hongo tenga potenciales aplicaciones en la medicina y la biotecnología.

Debido a su alto contenido de polisacáridos y flavonoides lo presentes en *Fomitopsis pinicola* tienen fuertes propiedades antioxidantes. Estos compuestos pueden neutralizar los radicales libres que causan la oxidación y la corrosión de metales. Al formar una capa protectora sobre la superficie del metal, los antioxidantes previenen la interacción de los agentes corrosivos con el metal subyacente.

Además, su origen natural y biodegradabilidad lo convierten en una alternativa ecológica a los inhibidores de corrosión sintéticos. Estos factores hacen que el *Fomitopsis pinicola* sea una opción prometedora para la protección de metales contra la corrosión en diversas aplicaciones industriales [127, 128].

10 Objetivo General

Determinar el efecto de los extractos naturales de los hongos *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis* como inhibidor de corrosión para el acero al carbono AISI 1018 en soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M, utilizando técnicas gravimétricas y electroquímicas

10.1 Objetivos Específicos

• Evaluar la eficiencia de inhibición de *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis* en la reducción de la pérdida de masa del acero AISI 1018 en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de extractos naturales en solución de H_2SO_4 0.5 M a temperaturas de 25°C, 40°C y 60°C.

• Determinar los mecanismos de inhibición mediante técnicas electroquímicas como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Potencial de Circuito Abierto (OCP), Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP) del acero AISI 1018 en presencia de *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis*.

• Analizar las isotermas de adsorción de los inhibidores sobre la superficie del acero AISI 1018, ajustándolas a modelos como Langmuir, Freundlich, Temkin y Jovanovic, para determinar la naturaleza de la adsorción y calcular parámetros termodinámicos

• Determinar la composición química del *Fomitopsis pinicola* y el *Ustilago maydis*

• Comparar el desempeño de *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis* como inhibidores de corrosión en términos de eficiencia, estabilidad a diferentes temperaturas y mecanismos de adsorción, en relación con otros inhibidores naturales y sintéticos reportados en la literatura

10.2 Justificación

El acero al carbono AISI 1018 se utiliza en ambientes industriales tales como lavado acido, decapado y acidificación de pozos petroleros en donde se emplean ácidos como el H_2SO_4. Estos objetivos buscan no solo demostrar la eficacia de inhibidores naturales en la protección del acero, sino también comprender profundamente los mecanismos subyacentes que rigen su acción. Al integrar técnicas gravimétricas, electroquímicas y microestructurales, este trabajo aspira a proporcionar una visión integra que facilite la transición hacia soluciones de inhibición de corrosión más ecológicas y sostenibles, alineadas con las demandas actuales de la industria por procesos más amigables con el medio ambiente.

11. Metodología Experimental

En la presente investigación se empleó una varilla de acero al carbono AISI 1018 cuya composición química se encuentra en la Tabla 2 de un diámetro de 1cm^2, un material de uso extendido en la fabricación de tanques de almacenamiento para la industria petrolera, dado su susceptibilidad a la corrosión y la necesidad de mitigarla mediante el uso de inhibidores orgánicos. La selección de este acero se fundamentó en su relevancia en estudios previos orientados a la protección contra la corrosión interna de tuberías y tanques de almacenamiento. Para la ejecución de los experimentos electroquímicos, se cortaron piezas de 2 cm de longitud compuesto de acero AISI 1018, conectadas con conductores de cobre, garantizando la correcta conducción eléctrica en cada una de las piezas. Dichas secciones metálicas se montaron en un molde y fueron encapsuladas en resina epóxica, la cual, tras su endurecimiento, permitió una exposición controlada de la superficie metálica, el electrodo de trabajo se observa en Figura 10.1.

Previo a cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo fue sometida a un proceso de pulido secuencial utilizando papel abrasivo de distintos grados de granulometría (120, 240 y 600), empleando una pulidora marca LECO para asegurar la homogeneidad de la superficie. Posteriormente, las muestras fueron enjuagadas con agua desionizada para eliminar residuos de partículas, desengrasadas con acetona para retirar cualquier contaminante orgánico, y secadas mediante un flujo de aire caliente. Finalmente, los electrodos se sumergieron en la solución electrolítica de prueba, dejándose estabilizar durante un tiempo de 5 minutos antes de proceder con los ensayos electroquímicos.

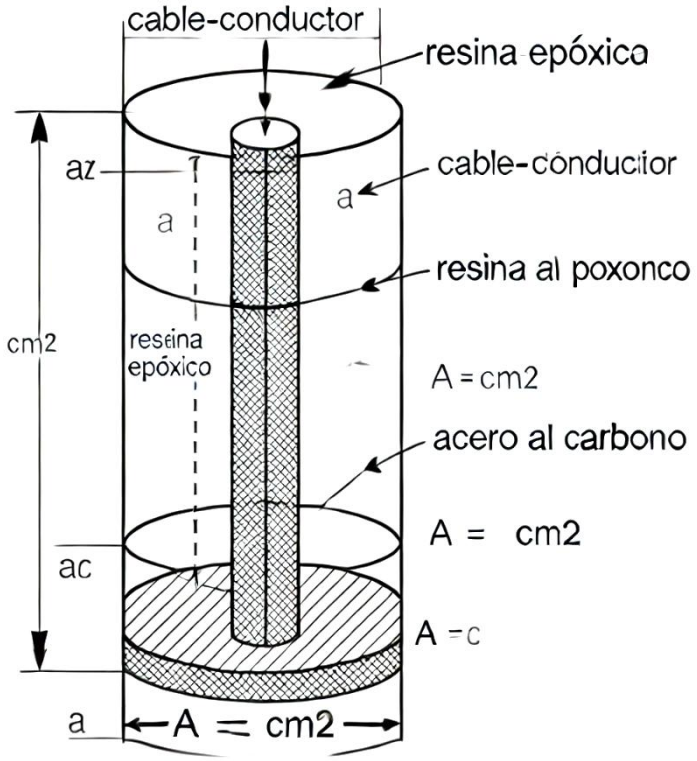


Figura 11. Probeta de trabajo para pruebas electroquímicas

11.1 Preparación de electrolito

La preparación precisa y consistente de las soluciones corrosivas es esencial en estudios electroquímicos de corrosión, ya que cualquier variación en la concentración del electrolito puede influir significativamente en los resultados obtenidos [26]. Mantener una concentración constante del ácido sulfúrico (H_2SO_4) es fundamental para aislar el efecto específico de los inhibidores en el comportamiento corrosivo de los materiales metálicos. Esto permite que las diferencias observadas en las mediciones sean atribuibles únicamente a la presencia y concentración de los inhibidores, evitando así interferencias debidas a cambios en la concentración del medio corrosivo [129].

Las soluciones corrosivas (electrolitos) se formularon utilizando ácido sulfúrico concentrado al 98% de la marca Aldrich y agua desionizada, diluidos hasta alcanzar una concentración final de 0,5 M. Para asegurar que esta concentración se mantuviera, incluso tras la adición de diferentes cantidades de inhibidor, se prepararon soluciones madre con una concentración superior. Posteriormente, el inhibidor se añadió en diversas proporciones con el objetivo de estudiar su impacto en el comportamiento corrosivo, ajustando el volumen final de la celda a 200 ml.

El proceso garantizó que, independientemente de la cantidad de inhibidor añadida, la concentración de ácido en las soluciones finales permaneciera constante en 0,5 M. La siguiente tabla detalla las concentraciones de ácido, los volúmenes de inhibidor añadidos en partes por millón (ppm) y el volumen de ácido ajustado. Este procedimiento asegura la uniformidad en la concentración del ácido sulfúrico y permite una evaluación precisa de los efectos del inhibidor en los experimentos electroquímicos.

Tabla 11.1 Concentraciones de ácido y volúmenes de inhibidor utilizados para la preparación de soluciones de ácido sulfúrico

Muestra	Concentración de Ácido (M)	Volumen de Ácido (ml)	Inhibidor (ppm)	Volumen de Inhibidor (ml)	Concentración Final (M)
C0	0.5	200	0	0	0.5
C1	0.5128	190	50	10	0.5
C2	0.5263	180	100	20	0.5
C3	0.5556	160	200	40	0.5
C4	0.625	120	400	80	0.5

La metodología empleada para la preparación de las soluciones corrosivas se basa en principios fundamentales de la química analítica y la electroquímica, asegurando la precisión y exactitud de las concentraciones de los componentes en las soluciones [64]. Al mantener constante la concentración de ácido, se garantiza que cualquier efecto observado en las mediciones electroquímicas sea resultado directo de la presencia del inhibidor, permitiendo una evaluación rigurosa de su eficacia. Al mantener una concentración constante de H_2SO_4, se aseguró que las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) reflejaran únicamente las variaciones debidas a la acción del inhibidor [130].

11.2 Obtención de inhibidores Orgánicos de corrosión

Las muestras de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* fueron recolectadas en septiembre de 2022 en el estado de Morelos, México, una región con condiciones climáticas y ecológicas favorables para el crecimiento de estos hongos [131]. La identificación taxonómica precisa fue realizada por el Dr. Isac Tello, micólogo del Centro de Investigaciones Biológicas (CIB) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, utilizando técnicas morfológicas y moleculares para asegurar la autenticidad de las especies [132].

La correcta identificación de las especies es esencial, ya que la composición química y, por ende, la eficacia inhibidora puede variar significativamente entre especies e incluso entre cepas [133]. Posteriormente, el material recolectado se sometió a un proceso de secado a temperatura ambiente (22 °C) durante un periodo de 14 días, evitando en todo momento la exposición a la luz solar directa. Tras el secado, el material fue triturado mediante un molino de aspas para reducir el tamaño de las partículas y obtener una mayor homogeneidad en las mismas.

Las partículas resultantes, ya homogéneas, fueron almacenadas en un recipiente color ámbar con el fin de prevenir la degradación de sus componentes orgánicos por la radiación solar y minimizar la exposición a contaminantes ambientales. El proceso de obtención de los extractos se llevó a cabo mediante una técnica de extracción sólido-líquido conocida como maceración. Por cada 100 g de material fúngico, se añadieron 250 ml de metanol con un 98% de pureza. La mezcla fue dejada en reposo durante 21 días a temperatura ambiente, en ausencia de luz solar.

Transcurrido el periodo de maceración, se procedió a la separación del sólido y el líquido por decantación inicial, seguida de filtración por gravedad utilizando papel filtro Whatman No. 40, adecuado para retener partículas finas [134]. Esta etapa garantiza la remoción de impurezas y partículas que podrían interferir en posteriores análisis o aplicaciones [135].

El filtrado obtenido, que contiene los compuestos bioactivos disueltos en metanol, fue concentrado utilizando un rotavapor Büchi bajo condiciones de presión reducida y temperatura controlada (máximo 40 °C) [136]. Este método de evaporación evita la degradación térmica de los compuestos sensibles y permite recuperar el metanol para su reutilización, contribuyendo a la sostenibilidad del proceso [137]. Obteniendo así el extracto metanólico de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola.*

El extracto concentrado se almacenó en viales de vidrio ámbar a 4 °C hasta su uso en los ensayos de inhibición de corrosión. La conservación a bajas temperaturas es esencial para mantener la estabilidad química y la actividad biológica del extracto [138].

11.4 Análisis Cualitativo mediante Espectroscopía Infrarroja y Cromatografía Líquida de Alta Resolución

11.4.1 Espectroscopía Infrarroja

El extracto fue caracterizado utilizando espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), empleando un espectrómetro Bruker Tensor 27 FTIR equipado con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los datos espectrales se recolectaron en un rango de número de onda de 4000–400 cm^{-1} con 16 escaneos acumulativos para asegurar una alta relación señal-ruido. Esta técnica permite la identificación de grupos funcionales presentes en el extracto, basándose en sus frecuencias vibracionales características, proporcionando una huella molecular detallada de la muestra.

11.4.2 Cromatografía Líquida de Alta Resolución

Para la caracterización de los compuestos mediante espectrometría de masas, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890, acoplado a un detector selectivo de masas por ionización por impacto electrónico (EI) con una energía de ionización de 70 eV, modelo Agilent 5973N. El helio de ultra alta pureza (99.999%) fue empleado como gas portador, con un flujo constante de 1 ml/min. La separación cromatográfica de los compuestos objetivo se llevó a cabo utilizando una columna HP-5MS (30 m x 0.250 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de película).

El proceso de inyección se realizó en modo sin división (splitless), con 2 µL de muestra inyectados a una temperatura de inyector de 250 °C. El programa de calentamiento de la columna comenzó a 40 °C, manteniéndose durante 1 minuto, incrementando la temperatura a una tasa de 10 °C/min hasta alcanzar los 250 °C, donde se mantuvo por 5 minutos. Luego, se incrementó

nuevamente a una tasa de 10 °C/min hasta los 285 °C, manteniendo esta temperatura durante 20 minutos. El tiempo total de análisis cromatográfico fue de 50 minutos.

En cuanto a las condiciones de la sección de espectrometría de masas, la temperatura de la línea de transferencia se fijó en 230 °C. La ionización se realizó mediante la técnica de impacto electrónico (EI) con una energía de ionización de 70 eV, y la fuente de iones se mantuvo a una temperatura de 200 °C. El sistema operó en modo de monitoreo de iones selectivos (SIM), lo que permitió una mayor sensibilidad en la detección de los compuestos objetivo, garantizando una caracterización precisa de los analitos presentes en la muestra.

11.5 Equipo Utilizado

11.5.1 Potenciostato/Galvanostato Gamry

Para llevar a cabo una evaluación precisa y detallada de los extractos de *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis* como inhibidores de corrosión en acero al carbono 1018, se ha seleccionado el Potenciostato/ Galvanostato Gamry INTERFACE 1010E 30126. Este equipo de alta gama es fundamental para la realización de diversas pruebas electroquímicas necesarias en el análisis de mecanismos de inhibición y propiedades de adsorción sobre la superficie metálica. El INTERFACE 1010E 30126 ofrece una amplia gama de funcionalidades que incluyen control preciso de potencial y corriente, capacidad para realizar mediciones en régimen transitorio y estacionario, y compatibilidad con software especializado para la adquisición y análisis de datos.

11.6 Pruebas Electroquímicas

En este estudio, se emplearon técnicas electroquímicas avanzadas para evaluar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos en presencia de

inhibidores naturales extraídos de *Ustilago maydis y Fomitopsis pinicola*. Las técnicas utilizadas incluyen polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), todas realizadas en una celda electroquímica de tres electrodos, método ampliamente validado y reconocido por su precisión en estudios de corrosión.

La polarización potenciodinámica permite analizar las reacciones electroquímicas catódicas y anódicas, evaluar la pasivación del material y calcular la densidad de corriente de corrosión (Icorr), proporcionando información detallada sobre los mecanismos de corrosión. La técnica de LPR mide la resistencia a la polarización (Rp) en tiempo real, ofreciendo datos sobre la cinética de corrosión y la eficacia del inhibidor durante el proceso corrosivo. Por su parte, la EIS proporciona un análisis profundo de los procesos interfaciales, como la resistencia a la transferencia de carga, la difusión de especies y la formación de capas protectoras en la superficie metálica.

Estas técnicas electroquímicas permiten una evaluación cuantitativa y cualitativa del comportamiento corrosivo de los materiales y del efecto inhibidor de los compuestos estudiados. Complementariamente, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para examinar la morfología de las superficies metálicas tras la exposición a ambientes corrosivos, ofreciendo una visión integral de los procesos de corrosión y protección a nivel microestructural.

11.6.1 Celda Electroquímica y Electrodos

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos de vidrio (figura 10.2), configuración estándar en estudios de corrosión debido a su capacidad para proporcionar mediciones precisas y reproducibles. El electrodo de trabajo fue la muestra metálica de acero AISI 1018, seleccionada por su amplia aplicación industrial y susceptibilidad a la corrosión en medios ácidos. Como electrodo de referencia, se empleó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), elegido por su potencial estable y reproducible, garantizando la exactitud de las mediciones de potencial. El electrodo auxiliar fue una varilla de grafito de alta pureza, seleccionada por su excelente conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, minimizando interferencias en las mediciones.

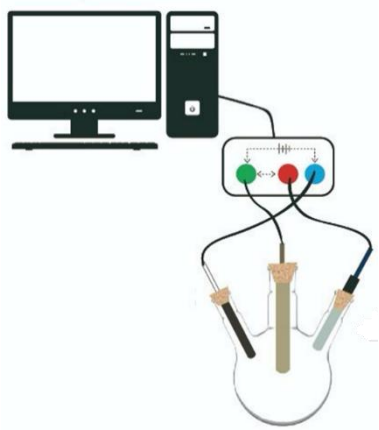


Figura 11.2 Celda electroquímicas de 3 electrodos

Previo al inicio de los ensayos, el potencial de circuito abierto (OCP) fue monitoreado durante 30 minutos para permitir que el potencial de corrosión (E_{corr}) alcanzara un estado estacionario. Este procedimiento es crucial para asegurar que las mediciones subsecuentes reflejen condiciones electroquímicas estables y representativas del sistema en estudio.

11.6.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las mediciones de EIS se realizaron aplicando una señal sinusoidal con una amplitud de perturbación de ±15 mV alrededor de E_{corr}, asegurando que el sistema permaneciera en un régimen lineal donde las respuestas electroquímicas son proporcionales a la señal aplicada. El rango de frecuencias explorado fue de **0.01** Hz a 12,000 Hz, cubriendo un espectro amplio de fenómenos electroquímicos:

- Frecuencias altas (≥10^4 Hz): Dominadas por procesos de transferencia de carga y propiedades de la doble capa eléctrica.
- Frecuencias medias (1 Hz - 10^4 Hz): Influenciadas por la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de la doble capa (Cdl).
- Frecuencias bajas (≤1 Hz): Predominan los procesos de difusión de especies electroactivas y la formación de capas protectoras o productos de corrosión.

Este enfoque permitió obtener un diagrama de Nyquist detallado y caracterizar los distintos procesos que ocurren en la interfaz metal-electrolito

11.6.3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámica se realizaron comenzando con una polarización catódica de la muestra a 300 mV más negativa que el valor de E_{corr}. A partir de este punto, se realizó un barrido hacia la dirección anódica a una velocidad de escaneo de 1 mV/s, finalizando 300 mV por encima de E_{corr}. Esta técnica proporciona información detallada sobre los procesos de corrosión catódicos y anódicos, permitiendo una evaluación de los mecanismos involucrados. La densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) se determinó mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel, permitiendo la cuantificación precisa de la velocidad de corrosión.

11.6.4 Resistencia a la Polarización Lineal

Para los experimentos de LPR, las muestras fueron polarizadas ±15 mV respecto al valor de Para los experimentos de LPR, las muestras fueron polarizadas ±15 mV respecto al valor de Ecorr a intervalos de 60 minutos durante un periodo total de 24 horas. Este método permitió obtener valores de resistencia a la polarización (Rp) a lo largo del tiempo, lo que es esencial para evaluar la evolución de la resistencia a la corrosión bajo la influencia de inhibidores. La resistencia a la polarización está directamente relacionada con la velocidad de corrosión, por lo que su monitoreo permite realizar un análisis continuo del rendimiento del inhibidor en diferentes intervalos de tiempo, ofreciendo una visión dinámica y precisa de los procesos de corrosión.

a intervalos de 60 minutos durante un periodo total de 24 horas. Este método permitió obtener valores de resistencia a la polarización (Rp) a lo largo del tiempo, lo que es esencial para evaluar la evolución de la resistencia a la corrosión bajo la influencia de inhibidores. La resistencia a la polarización está directamente relacionada con la velocidad de corrosión, por lo que su monitoreo permite realizar un análisis continuo del rendimiento del inhibidor en diferentes intervalos de tiempo, ofreciendo una visión dinámica y precisa de los procesos de corrosión.

11.6.5 Repetibilidad de los Ensayos

Cada experimento fue repetido al menos tres veces para cada concentración de inhibidor, asegurando la reproducibilidad de los datos obtenidos. Se realizó un análisis estadístico detallado, calculando la desviación estándar y aplicando pruebas de significancia para validar la consistencia de los resultados y minimizar las variaciones inherentes a los ensayos electroquímicos.

11.7 Pruebas de Pérdida de Peso

Para las pruebas de pérdida de peso, se utilizaron especímenes metálicos de acero 1018 en dos configuraciones: cilindros de 10 mm de longitud y barras pequeñas de 2.0 cm de longitud por 0.8 cm de diámetro. Antes de cada ensayo, los especímenes fueron cuidadosamente pulidos con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) en grados 120, 320 y 600, con el objetivo de garantizar una superficie homogénea. Posteriormente, las muestras fueron lavadas, desengrasadas con acetona y pesadas en una balanza analítica de alta precisión (± 0.1 mg).

Las pruebas se realizaron tanto en ausencia como en presencia de inhibidores naturales, utilizando extractos de *Ustilago maydis y Fomitopsis Pinicola*, previamente obtenidos por maceración. Las mismas seis concentraciones de inhibidor utilizadas en los estudios electroquímicos (0, 50, 100, 200, 400 y 600 ppm) fueron evaluadas en este caso. Cada concentración se probó con tres especímenes, asegurando una adecuada repetibilidad y confiabilidad en los resultados.

Las pruebas se llevaron a cabo en una solución de H_2SO_4 a 0.5 M, sumergiendo las muestras en pequeñas botellas que contenían el electrolito corrosivo. Los experimentos se realizaron a temperaturas controladas de 25°C, 40°C y 60°C, durante un periodo de 24 horas. Al finalizar el tiempo de exposición, las muestras se retiraron del medio corrosivo y se sometieron a un proceso de limpieza estandarizado mediante la disolución de Clark, preparada disolviendo 1 g de Sb_2O_3 y 2.5 g de $SnCl_2$ en HCl hasta obtener un volumen final de 50 ml. Este procedimiento permitió eliminar los productos de corrosión sin afectar la integridad del sustrato metálico, lo que garantizó la precisión en la medición de la pérdida de peso.

La velocidad de corrosión, expresada como pérdida de masa (ΔW), se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$\Delta W = \frac{(m_2 - m_1)}{At} \tag{10.1}$$

donde $m2$ es el peso del espécimen antes de la prueba y $m1$ es el peso después de la prueba; A corresponde al área superficial del espécimen y t es el tiempo de exposición en horas.

La eficiencia del inhibidor (I.E.) se determinó según la ecuación:

$$I.E.(\%) = \frac{(\Delta W_2 - \Delta W_1)}{\Delta W_2} x100 \tag{10.2}$$

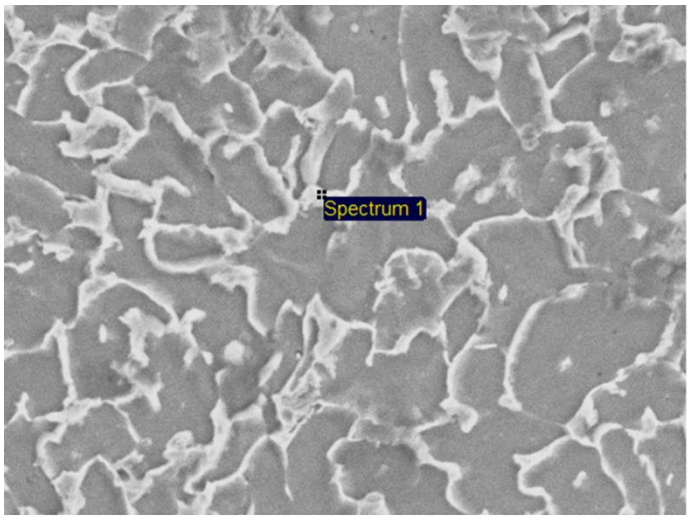
donde $\Delta W2$ representa la pérdida de peso en ausencia del inhibidor, y $\Delta W1$ es la pérdida de peso en presencia del inhibidor. Este cálculo permitió cuantificar la capacidad del inhibidor para reducir la velocidad de corrosión en las diferentes condiciones experimentales. Las pruebas para cada concentración de inhibidor se repitieron tres veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados y minimizar el margen de error experimental.

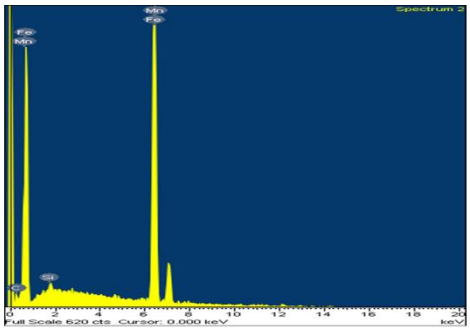
Tras completar las pruebas de pérdida de peso, los especímenes fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio de bajo vacío modelo LEO. Esta técnica proporcionó un análisis detallado de la morfología superficial de los especímenes, permitiendo evaluar los efectos del inhibidor sobre la estructura del acero 1018 después de su exposición a medios corrosivos. El análisis SEM reveló la efectividad de los inhibidores naturales en la protección del metal, así como la posible formación de capas pasivas inducidas por los extractos de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis Pinicola*, lo que corroboró los resultados obtenidos en las pruebas de pérdida de peso y las mediciones electroquímicas.

12. Resultados y Discusión

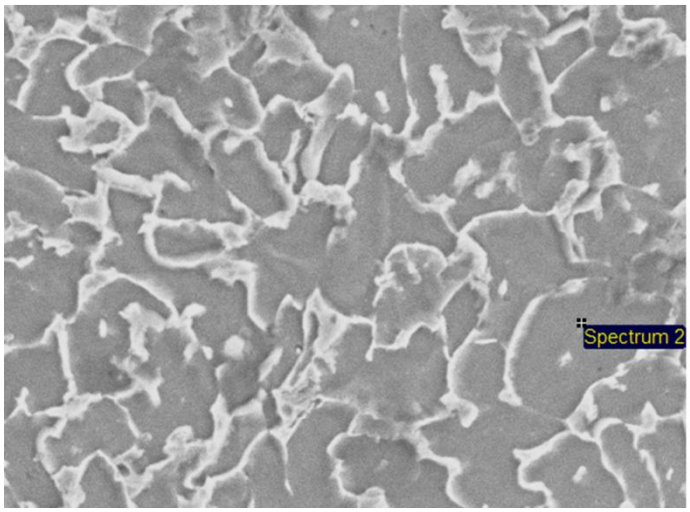
12.1 Caracterización Microestructural del Acero AISI 1018

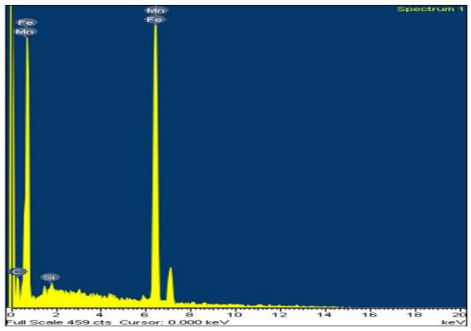
La caracterización microestructural del acero AISI 1018 es un paso fundamental para entender cómo la distribución de sus fases influye en los procesos de corrosión y la eficacia de los inhibidores empleados. El acero AISI 1018 es un acero bajo en carbono ampliamente utilizado en aplicaciones estructurales y automotrices debido a su buena ductilidad, facilidad de maquinado y capacidad de deformación. Sin embargo, su baja resistencia a la corrosión lo hace un candidato ideal para evaluar inhibidores específicos, como es el caso del presente trabajo. A continuación, se presenta un análisis detallado de la microestructura del acero utilizado en las pruebas de inhibición.





Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	2.04	0.4937	2.06	0.67	8.88
Si K	0.33	0.7591	0.21	0.19	0.40
Mn K	1.10	0.9731	0.56	0.37	0.53
Fe K	193.67	0.9929	97.16	0.78	90.19
Totals			100.00		





Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	6.55	0.5079	6.27	0.91	23.66
Si K	0.57	0.7677	0.36	0.21	0.59
Mn K	2.16	0.9600	1.09	0.43	0.90
Fe K	185.68	0.9791	92.27	1.00	74.85
Totals			100.00		

Figura 12.1. Acero AISI 1018 Micrografía MEB 2000 X. (A) Superficie analizada con zona Blanca 1 y Oscura 2. (B) Análisis EDS para la zona Blanca. (C) Análisis EDS para la zona Oscura

A continuación, se explican las fases observadas en la figura 12.1 y su relevancia para el comportamiento del material en condiciones corrosivas.

1. **Ferrita (áreas Ooscuras):**
    - Matriz principal: La ferrita se presenta como la fase predominante, formando granos equiaxiales con bordes bien definidos[139]. Esta fase es la más clara en la micrografía,

debido a su menor densidad electrónica y capacidad de dispersar los electrones de forma uniforme.

- Propiedades: La ferrita es blanda y dúctil, lo que proporciona al material maleabilidad y facilidad de mecanizado. Sin embargo, su baja dureza y resistencia mecánica hacen que el material sea más susceptible a la formación de grietas y a la corrosión uniforme en medios agresivos.
- Relevancia en corrosión: Como fase continua, la ferrita actúa como el sitio principal donde se produce la reacción de disolución anódica durante el proceso corrosivo. Su mayor área superficial expuesta y su baja resistencia aumentan la vulnerabilidad del acero en soluciones electrolíticas sin protección.

2. **Perlita (áreas claras):**
   - Fase secundaria: La perlita se identifica en la micrografía como zonas más oscuras, distribuidas entre los granos de ferrita, esta fase es una mezcla laminar de ferrita y cementita (Fe_3C) [140], lo que le confiere mayor dureza y resistencia.
   - Propiedades: La perlita es más dura y resistente que la ferrita, lo que le permite proporcionar cierto grado de resistencia mecánica adicional al acero. Sin embargo, su distribución limitada en el AISI 1018 (10-30%) reduce significativamente su efecto protector.
   - Relevancia en corrosión: El cementita presente en la perlita puede actuar como sitios catódicos durante el proceso corrosivo, acelerando la formación de pares galvánicos con la ferrita circundante [141]. Esta microestructura heterogénea puede generar corrosión localizada o corrosión galvánica,

especialmente si el material está en contacto con ambientes agresivos.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS), se identificaron dos fases principales en la microestructura del acero AISI 1018: ferrita y perlita. La ferrita, visible como zonas blancas en las micrografías (Espectro 1), muestra un alto contenido de hierro (Fe, 97,16% en peso) y un contenido de carbono (C, 2,06%) mayor al esperado, posiblemente debido a limitaciones técnicas del EDS, contaminación superficial o influencia de regiones adyacentes ricas en carbono; también contiene silicio (Si, 0,33%) y manganeso (Mn, 1,10%), elementos que actúan como desoxidantes y mejoran las propiedades mecánicas. La perlita, identificada en las zonas oscuras (Espectro 2), presenta una disminución en el contenido de hierro (Fe, 92,27%) y un aumento significativo de carbono (C, 6,27%), coherente con la presencia de cementita (Fe_3C) que aporta mayor dureza al material; la distribución de Si (0,57%) y Mn (2,16%) es similar en ambas fases, ya que estos elementos no se segregan significativamente entre ferrita y perlita.

El comportamiento del inhibidor de corrosión utilizado en este trabajo depende en gran medida de la interacción con las fases presentes en el acero. La ferrita, como fase dominante y más susceptible a la disolución, representa el objetivo principal del inhibidor, que debe pasivar su superficie para evitar la corrosión. La perlita, al actuar como sitios catódicos [141], también influye en el mecanismo de protección, ya que un inhibidor efectivo debe ser capaz de reducir la actividad catódica para minimizar los efectos de corrosión galvánica[142].

12.2 Análisis del Extracto Metanólico de *Ustilago maydis*

12.2.1 Espectroscopía Infrarroja

El hongo *Ustilago maydis,* conocido comúnmente como huitlacoche, es un organismo que ha despertado un creciente interés debido a sus propiedades bioactivas, incluyendo la presencia de compuestos fenólicos, carbohidratos y polisacáridos. El análisis espectroscópico de los extractos obtenidos de este hongo es crucial para la identificación de los grupos funcionales que pueden estar relacionados con sus propiedades biotecnológicas, tales como la capacidad de inhibición de la corrosión.

Este análisis se centró en la identificación de grupos funcionales clave a través de las vibraciones características de las bandas en el espectro infrarrojo. La figura 12.2 muestra el espectro infrarrojo correspondiente al extracto metanólico de *Ustilago maydis* en el rango de 4000 a 500 cm^{-1}.

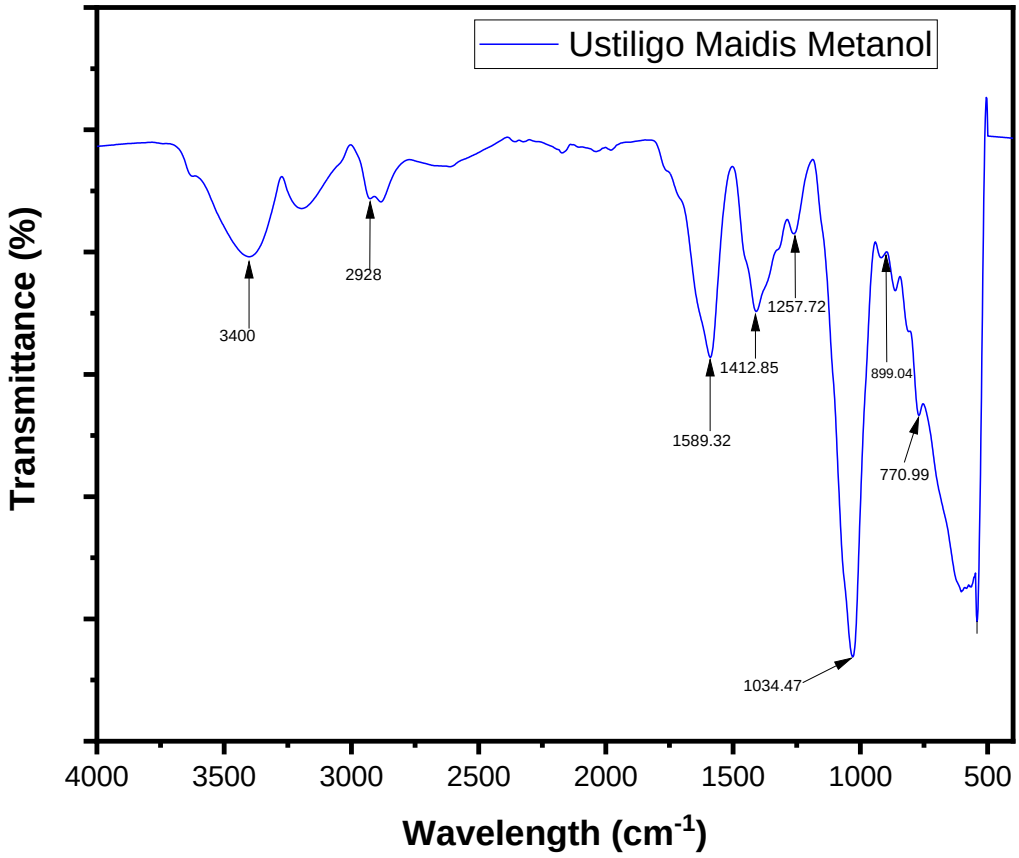


Figura 12.2**.** Espectro infrarrojo del extracto metanólico de *Ustilago maydis,* mostrando las principales bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales clave (O-H, C-H, C=O, y C-O-C).

El espectro infrarrojo (Figura 12.2) del extracto metanólico de *Ustilago maydis* reveló la presencia de varios grupos funcionales que han sido asociados con la inhibición de la corrosión en estudios previos [143]. La presencia de varios grupos funcionales que han sido asociados con la inhibición de la corrosión en estudios previos [144]. Entre las principales bandas observadas se destacan las siguientes:

Bandas O-H (vOH) y C-O (vCO): Se observa una banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1}, característica de los grupos hidroxilo (O-H), presente en alcoholes, fenoles y carbohidratos. Esta banda se intensifica notablemente en el extracto, lo que sugiere una alta concentración de compuestos con estructuras polares, como carbohidratos y polisacáridos. Las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O, asociados con los grupos hidroxilo, también se destacan entre 1100 y 1000 cm^{-1}, lo que refuerza la presencia de estos compuestos.

- **Bandas de C-H**: A 2928 cm^{-1}, se presenta una banda débil que corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H [144], típicas de los grupos metilo o metileno. Aunque no es una señal predominante, indica la presencia de compuestos alifáticos, posiblemente en menor cantidad en el extracto metanólico.
- **Grupos Carbonilo (C=O)**: Se observan bandas en 1589.32 cm^{-1} y 1412.85 cm^{-1}, que corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carbonilo presentes en los polisacáridos[145]. Estas señales son indicativas de la presencia de estructuras complejas como los ácidos urónicos y otros carbohidratos oxigenados, que son comunes en los polisacáridos presentes en el extracto.
- **Anillos Piranoides y Enlaces Glicosídicos**: Entre 1200 y 900 cm^{-1} se observa un conjunto de bandas de intensidad media a fuerte, que se asocian con las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O y C-O-C en los anillos piranoides y los enlaces glicosídicos [146]. Estas bandas son características de los carbohidratos y polisacáridos, que son los principales componentes del extracto metanólico de *Ustilago maydis*.

Estas bandas espectrales sugieren que el proceso de extracción con metanol favoreció la obtención de compuestos ricos en carbohidratos, en particular

polisacáridos. Estos resultados son consistentes con estudios previos que reportaron la presencia de polisacáridos y otros carbohidratos en extractos de *Ustilago maydis*. Los carbohidratos identificados, incluidos los polisacáridos, podrían estar asociados con las propiedades bioactivas del extracto, como su potencial antioxidante y su capacidad para formar barreras protectoras en superficies metálicas, lo cual es relevante en aplicaciones de inhibición de corrosión [147, 148].

12.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución

La Figura 12.3 muestra el cromatograma del extracto (HPLC) metanólico de *Ustilago maydis*, en el cual se observan cinco picos de mayor intensidad, indicando la presencia de cinco componentes principales en el inhibidor orgánico. La absorbancia de estos componentes oscila entre 0.2 y 80 unidades de absorbancia (0.2-0.8 × 10² abs).

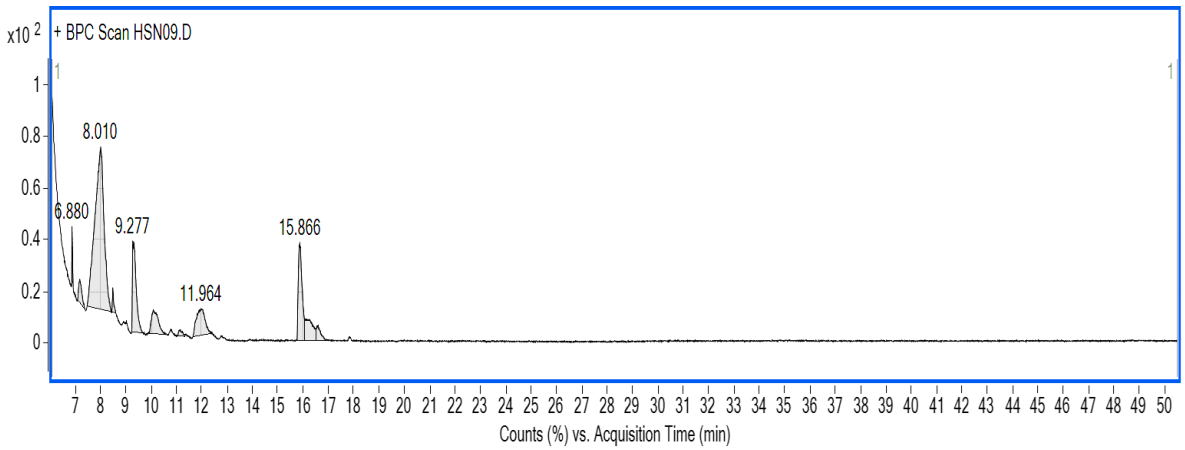


Figura 12.3. Cromatograma del extracto metanólico de *Ustilago maydis*

El análisis cromatográfico identificó un componente predominante con un tiempo de retención de 8.010 minutos, identificado como Diglicerol, siendo este el único compuesto que no pertenece al grupo de polisacáridos. El segundo pico de mayor intensidad se observó a 15.866 minutos, correspondiente a D-Manosa.

Tabla 12.1 Compuestos identificados en el extracto metanólico de *Ustilago maydis* con sus iones de identificación y tiempos de retención

Compuesto	Identificacion Ion (m/z)	Retencion Tiempo (min)
Decil-glucoside	94.1	6.88
Diglycerol	61.1	8.01
DL-Arabinose	61.1	9.277
D-Glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl	117.1	11.964
D-Mannose	73.1	15.866
Melibiose	110.1	10.755
Arabinose	61.1	10.085

Los demás picos presentes en diferentes tiempos de retención corresponden a polisacáridos identificados en *Ustilago maydis*:

- Decil-glucósido a 6.880 minutos
- DL-Arabinosa a 9.277 minutos
- β-D-Glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranósido a 11.964 minutos
- D-Manosa a 15.899 minutos

La presencia de estos polisacáridos sugiere una composición rica en carbohidratos complejos, que contienen heteroátomos, anillos aromáticos y enlaces dobles conjugados.

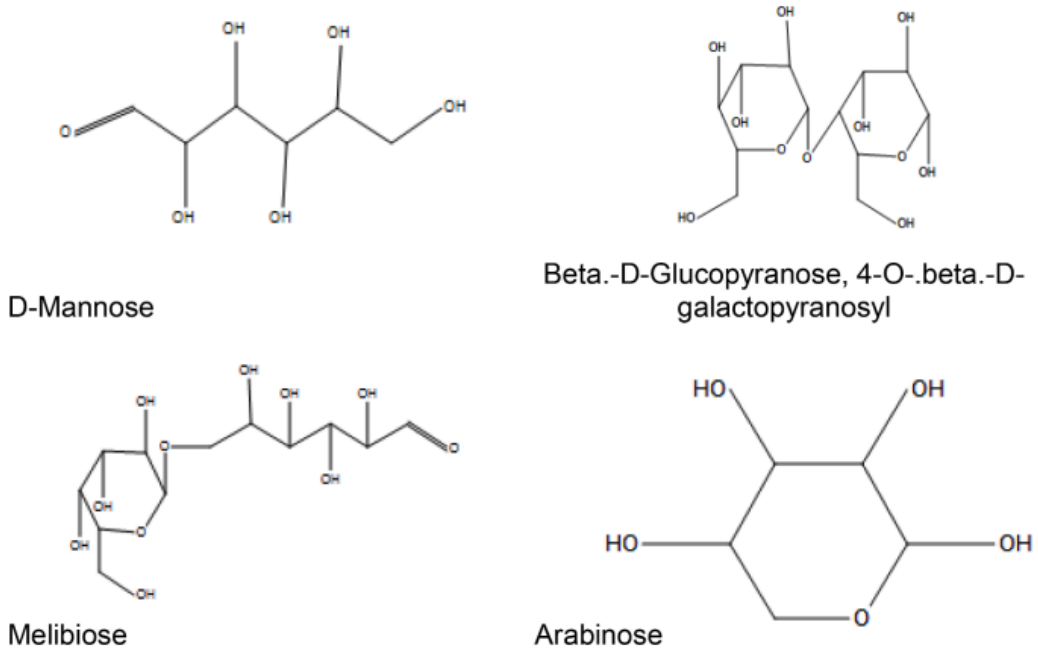


Figura 12.4. Estructuras moleculares de compuestos de mayor presencia identificados en el extracto metanólico de *Ustilago maydis.*

Estos compuestos, D-Manosa, Beta-D-Glucopiranosa, 4-O-beta-D-galactopiranósido, Melibiosa y Arabinosa, están presentes en mayores concentraciones en el extracto metanólico de *Ustilago maydis*, como se deduce de la intensidad de las señales en el cromatograma y sus correspondientes tiempos de retención.

Estas características estructurales facilitan la donación de pares de electrones al orbital d vacío del acero, promoviendo así la formación de una película de barrera densa en la interfaz acero/solución[149-151]. Esta película protectora actúa como una barrera física y química, impidiendo la interacción directa entre la superficie metálica y los agentes corrosivos presentes en el entorno, lo que resulta en una protección eficaz contra la corrosión.

La identificación y cuantificación de estos compuestos son fundamentales para comprender el mecanismo de inhibición de corrosión ejercido por el extracto

de *Ustilago maydis*, destacando su potencial como inhibidor natural y ecológico en aplicaciones industriales.

12.3 Análisis del Extracto Metanólico de *Fomitopsis pinicola*

12.3.1 Espectroscopia Infrarroja

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del extracto de Fomitopsis pinicola se presenta en la Figura 12.5. Este espectro proporciona información detallada sobre los grupos funcionales presentes en el extracto, indicando una composición rica en carbohidratos, polisacáridos y aminas.

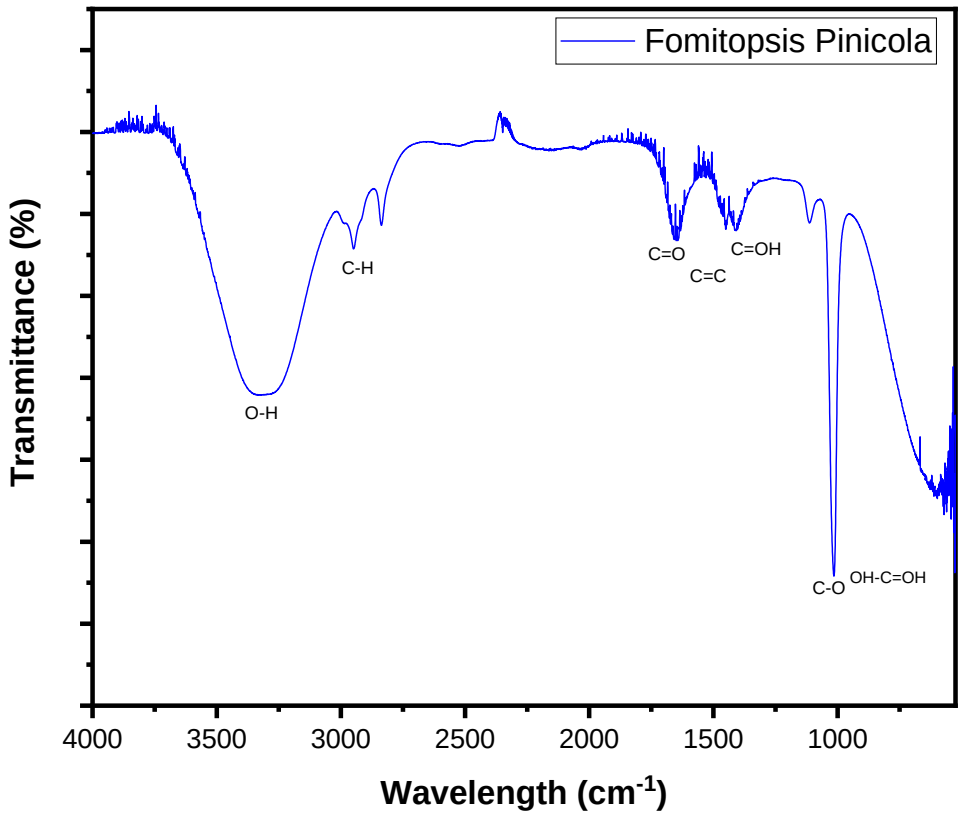


Figura 12.5. Espectrograma Infrarrojo del extracto *Fomitopsis Pinicola*

Los picos y bandas observados en el espectro se describen a continuación:

Banda O-H a ≈3332 cm^{-1}: Característica de grupos alcoholes y fenoles, indica la presencia significativa de compuestos con enlaces hidroxilo, comúnmente presentes en polisacáridos y azúcares [152].

C-H a ≈2930 cm^{-1}: Corresponde al estiramiento de enlaces C-H en grupos alquilo, presentes en diversas estructuras de hidrocarburos

N-H a ≈3026 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}: Bandas atribuibles a la presencia de aminas y aminoácidos, lo que sugiere que el extracto contiene proteínas o compuestos nitrogenados.

C=O a ≈1644 cm^{-1}: Característica de enlaces secundarios de amida, comunes en proteínas y polisacáridos complejos. Esta banda también puede indicar la presencia de compuestos carbonílicos.

C=C a ≈1412 cm^{-1}: Asociada a dobles enlaces conjugados, lo que sugiere la existencia de estructuras aromáticas o alquenos en el extracto.

C-O (≈955-1201 cm^{-1}): Banda característica de la quitina, un polisacárido presente en hongos, que sugiere una composición rica en carbohidratos.

OH–C=OH (≈600–1000 cm^{-1}): Relacionada con el estiramiento de los grupos hidroxilo unidos a compuestos carbonílicos o fenoles, lo que refuerza la hipótesis de la presencia de azúcares y alcoholes.

La presencia de estos grupos funcionales, especialmente los grupos O-H, C-O y N-H, sugiere que el extracto está compuesto principalmente por carbohidratos y aminas [153].

Específicamente, los polisacáridos presentes pueden desempeñar un papel fundamental en las propiedades de inhibición de corrosión del extracto, ya que estas moléculas son conocidas por su capacidad de formar películas protectoras en la superficie de los metales.

12.3.2 Cromatografía líquida de alta resolución

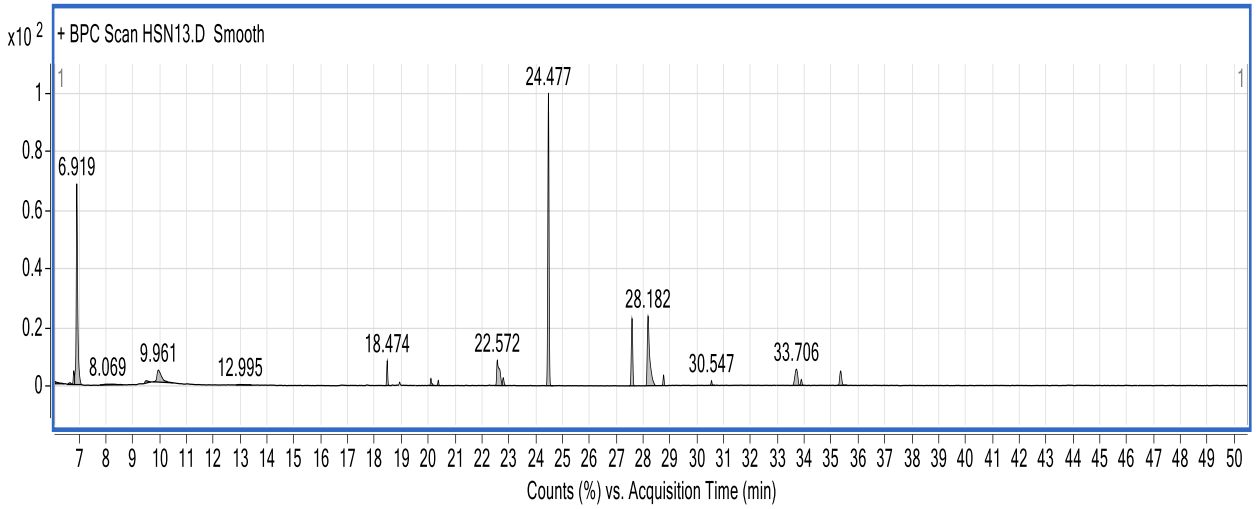


Figura 12.6. Cromatograma del extracto orgánico con tiempos de retención de los compuestos identificados

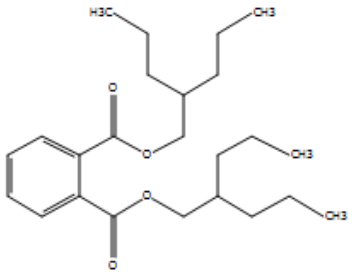
Tabla 12.2. Compuestos identificados mediante cromatografía con sus respectivos iones de identificación y tiempos de retención

Compuesto	Ion Identificación	Tiempo retención
hydrazino-acetic acid ethyl ester	119.1	6.913
5-methyl-2-pyrrolidone	57.1	9.961
3-Hydroxydodecanoic	55.1	12.746
Desulphosinigrin	73.1	15.393
9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-(acetyloxy)-1-(acetyloxy)methyl ethyl ester	87.1	18.474

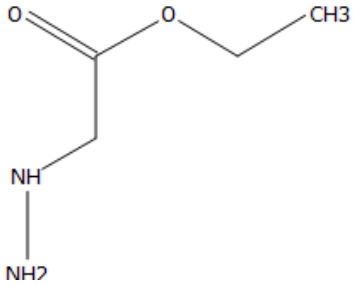
1,10-cycloeicosanedione	167.2	22.572
Phthalic acid, di(2-propylpentyl)ester	279.2	24.477
(Z)-13-Docosenamide	83.1	28.182
Dehydroergosterol	376.3	30.547

Los compuestos que mostraron una mayor respuesta en el análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) presentados en la Figura 12.6 se caracterizan por presentar una alta intensidad de señal, lo que sugiere una mayor concentración de dichas moléculas en el extracto, como lo muestra la tabla 11.2. Entre los compuestos más abundantes se encuentran el ácido ftálico, di(2-propilpentil) éster [154], el hidrazino-acetato de etilo [155] y el (Z)-13-Docosenamida [156] todos ellos reconocidos por sus propiedades como inhibidores de corrosión. Estos compuestos han sido previamente estudiados en la literatura por su capacidad para formar capas protectoras sobre superficies metálicas, contribuyendo a la mitigación de los procesos corrosivos.

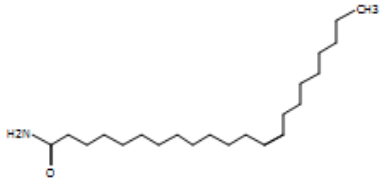
Adicionalmente, Dehydroergosterol [157], un esterol comúnmente encontrado en hongos y levaduras, aunque no es tradicionalmente reconocido como un inhibidor de corrosión, ha sido investigado por su capacidad antioxidante que podría desempeñar un papel indirecto en la protección contra la corrosión. Los antioxidantes pueden inhibir las reacciones oxidativas en la interfaz metal-solución, lo que potencialmente reduce el proceso de corrosión, especialmente en ambientes ricos en oxígeno.



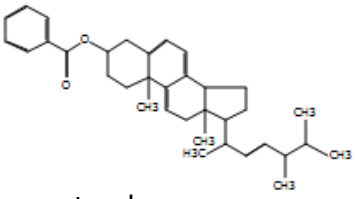
Phthalic acid, di(2-propylpentyl)ester



hydrazino-acetic acid ethyl ester



(Z)-13-Docosenamide



Dehydroergosterol

Figura 12.7. Estructuras moleculares de compuestos de mayor presencia dentificados en el extracto metanólico de *Fomitopsis pinicola*

12.4 Potencial de Circuito Abierto (OCP)

Uno de los aspectos más críticos en la inhibición de la corrosión es la interacción entre el inhibidor y la superficie del metal, lo cual puede ser caracterizado termodinámicamente mediante mediciones del Potencial de Circuito Abierto (OCP es una herramienta fundamental para caracterizar termodinámicamente el comportamiento de un sistema electroquímico[26]. Las mediciones del OCP proporcionan información valiosa sobre el proceso de adsorción de los inhibidores, la formación de capas protectoras y las propiedades termodinámicas que gobiernan estos procesos [129]. El seguimiento del OCP en función del tiempo y de la concentración del inhibidor permite evaluar la estabilidad de las capas formadas y los cambios entálpicos y entrópicos asociados al proceso de adsorción [56].

12.4.1 Análisis del OCP del acero 1018 en ausencia de inhibidor

La figura 12.8 presenta que en ausencia de *Ustilago maydis* (0 ppm), el OCP inicial del acero al carbono 1018 es aproximadamente -500 mV. El rápido desplazamiento hacia valores más negativos (-540 mV) Este desplazamiento indica un aumento en la actividad corrosiva de la superficie metálica, característico de la corrosión activa en ambientes ácidos [158]. La disminución del potencial sugiere que el óxido protector se está disolviendo, y que no existe una barrera protectora que limite este proceso [159].

Termodinámicamente, este comportamiento indica que el sistema ha alcanzado un estado estacionario donde las tasas de las reacciones anódicas (oxidación del hierro) y catódicas (reducción de hidrógeno) se equilibran, resultando en un potencial estable en el tiempo [43]. Desde una perspectiva termodinámica, la formación de una película no protectora en el acero en esta solución no inhibida resulta en un sistema altamente desordenado, evidenciado por el OCP más negativo [159]. La ausencia de un inhibidor de

corrosión efectivo implica que no hay una reducción significativa de la entropía que acompañaría la adsorción ordenada de moléculas inhibidoras en la superficie[160].

12.4.2 Análisis del OCP del extracto *Ustilago maydis*

Con la introducción de *Ustilago maydis* en concentraciones de 50 ppm a 400 ppm, se observa un desplazamiento notable del OCP hacia valores más positivos o nobles como lo señala la Figura 12.7. Este desplazamiento hacia valores positivos refleja la adsorción de moléculas inhibidoras en la superficie del acero, lo que resulta en la formación de una película protectora [161]. El valor más noble del OCP se observa a 400 ppm, donde el potencial se estabiliza alrededor de -460 mV, lo que indica la mayor eficiencia de inhibición de la corrosión a esta concentración.

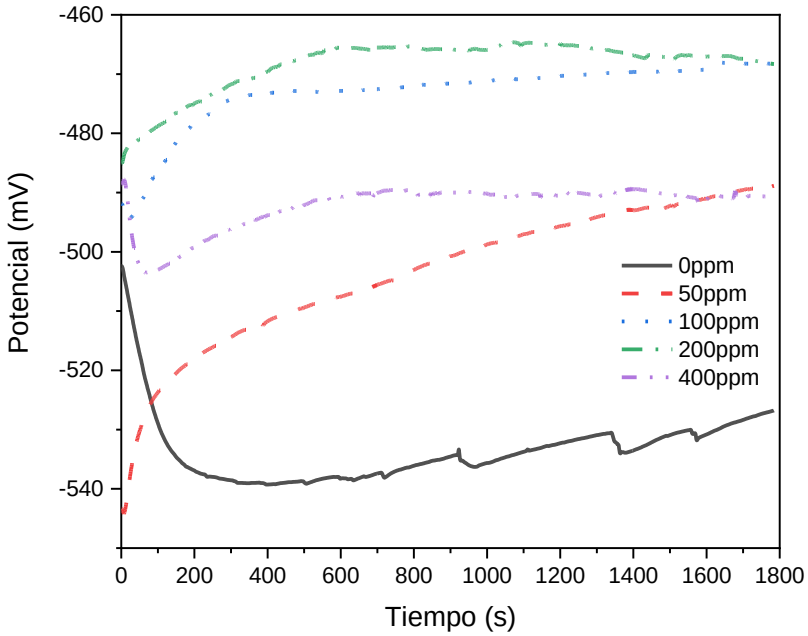


Figura 12.8: Evolución del Potencial de Circuito Abierto (OCP) del acero al carbono 1018 en 0.5 M H_2SO_4 con diferentes concentraciones de *Ustilago maydis* como inhibidor de corrosión

Desde un punto de vista termodinámico, el desplazamiento positivo del OCP sugiere una disminución en la energía libre del sistema. La formación de una película protectora implica un proceso de adsorción espontáneo que es termodinámicamente favorable. De acuerdo con la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{12.1}$$

El desplazamiento hacia valores de OCP más nobles puede interpretarse como un favorecimiento entalpico (ΔH) del proceso de adsorción, que es exotérmico, combinado con un cambio entrópico (ΔS) menos negativo, lo que sugiere una disposición ordenada de las moléculas inhibidoras sobre la superficie [162]. Este arreglo ordenado corresponde a una reducción de la entropía del sistema, pero está compensado por la contribución entálpica altamente favorable, lo que lleva a un proceso de adsorción espontáneo y a la formación de una película protectora [163].

Sin embargo, como se observa en el comportamiento del OCP a 400 ppm, el potencial alcanza un punto de saturación, lo que sugiere que todos los sitios de adsorción disponibles en la superficie del acero están ocupados. Más allá de esta concentración, cualquier molécula adicional de inhibidor permanecerá en solución, y no se observarán más desplazamientos positivos del OCP. Esto sugiere que el proceso de adsorción ha alcanzado un equilibrio, donde los procesos de adsorción y desorción ocurren a la misma velocidad.

A concentraciones más bajas, como 50 ppm y 100 ppm, los valores de OCP aumentan, pero no alcanzan los valores más nobles, lo que indica que la superficie está parcialmente cubierta y el proceso de adsorción es incompleto. A concentraciones más altas, como 200 ppm y 400 ppm, el valor del OCP se desplaza aún más hacia valores nobles, lo que indica una cobertura más

completa de la superficie y una película protectora más estable. El incremento en la cobertura con concentraciones mayores sugiere que el proceso de adsorción es termodinámicamente más favorable tanto en términos de entalpía como de entropía, ya que las interacciones entre la superficie del metal y las moléculas inhibidoras se fortalecen.

El desplazamiento general hacia valores más nobles del OCP con concentraciones crecientes de *Ustilago maydis* puede interpretarse como un signo de mayor estabilidad termodinámica del sistema. La adsorción de las moléculas inhibidoras reduce la energía libre del sistema, haciendo que la formación de la capa protectora sea un proceso espontáneo [164].

12.4.3 Análisis del OCP del extracto *Fomitopsis pinicola*

El extracto de *Fomitopsis pinicola* también ha demostrado ser un inhibidor de corrosión efectivo en acero al carbono 1018 en una solución de ácido sulfúrico. En ausencia del inhibidor, el OCP comienza en un valor cercano a -540 mV y rápidamente se desplaza hacia valores más negativos, lo que refleja una mayor tendencia a corroerse y la disolución de cualquier capa protectora superficial. El metal queda expuesto a la solución ácida, permitiendo una alta velocidad de corrosión. Este comportamiento es típico de superficies metálicas sin protección en medios ácidos.

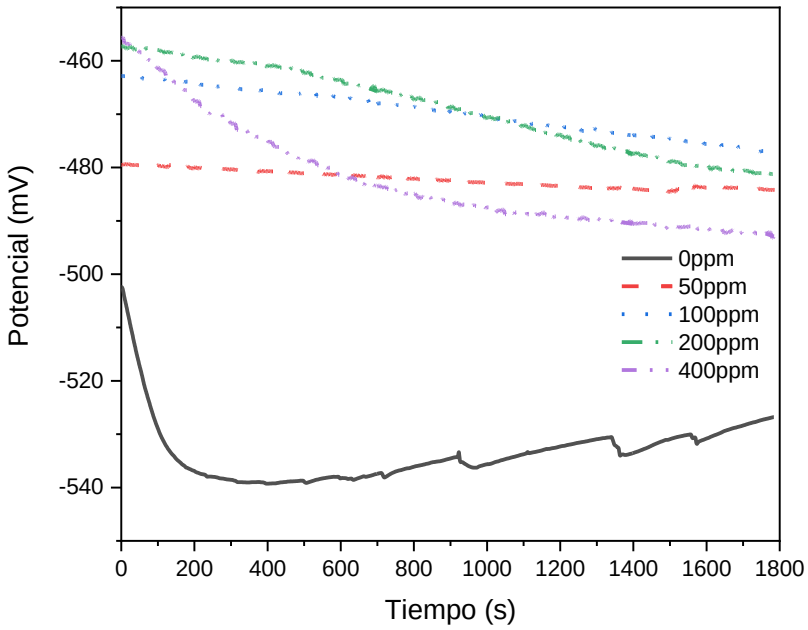


Figura 12.9. Evolución del Potencial de Circuito Abierto (OCP) del acero al carbono 1018 en 0.5 M H_2SO_4 con diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola* como inhibidor de corrosión

Se puede observar en la Figura 12.9 que al añadir 50 ppm de inhibidor, se observa un desplazamiento inicial del OCP hacia valores más nobles, lo que sugiere una cierta protección proporcionada por la formación de una capa de productos de corrosión. Sin embargo, esta protección es limitada, ya que el potencial vuelve rápidamente a valores más negativos, lo que indica que esta concentración no es suficiente para formar una barrera protectora continua y estable. A concentraciones mayores (100 ppm, 200 ppm y 400 ppm), el OCP se desplaza progresivamente hacia valores más positivos, estabilizándose alrededor de -460 mV a 400 ppm. Esto indica una cobertura más completa y efectiva de la superficie del acero, mejorando la protección contra la corrosión [165].

Termodinámicamente, el desplazamiento positivo del OCP al añadir *Fomitopsis pinicola* sugiere que la adsorción del inhibidor es un proceso exotérmico y espontáneo, con una disminución de la energía libre de Gibbs del sistema [160]. La formación de la capa protectora implica una reducción en la entropía (ΔS negativo) debido a la disposición ordenada de las moléculas del inhibidor sobre la superficie metálica, compensada por un cambio entálpico negativo (ΔH negativo) que favorece la espontaneidad del proceso [101].

A bajas concentraciones (50 ppm), la cobertura superficial es incompleta, mientras que a concentraciones más altas (100 ppm, 200 ppm y 400 ppm), el inhibidor cubre de manera más completa la superficie, lo que lleva a un desplazamiento sostenido del OCP hacia valores nobles. Este comportamiento refleja un proceso de adsorción altamente favorable en términos de entalpía y controlado por la entropía, donde las interacciones entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica son lo suficientemente fuertes como para reducir la energía libre del sistema [166]. En concentraciones más altas, como 400 ppm, el sistema alcanza un punto de saturación, lo que indica que todos los sitios de adsorción están ocupados y cualquier cantidad adicional de inhibidor no produce un mayor efecto en el OCP, lo que sugiere que el proceso ha alcanzado el equilibrio entre la adsorción y la desorción de las moléculas del inhibidor [167].

12.5 Curvas de Polarización Potenciodinámicas

12.5.1 Curva de polarización del *Ustilago Maydis*

Las curvas de polarización permiten estudiar las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del acero en presencia y ausencia del inhibidor[168]. La Figura 12.10 muestra las curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones del inhibidor (0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 400 ppm), mientras que la Tabla 12.3 proporciona parámetros electroquímicos

clave como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), las pendientes de Tafel anódica (βa) y catódica (βc), la eficiencia del inhibidor ($I.E.$) y la fracción de cobertura (θ).

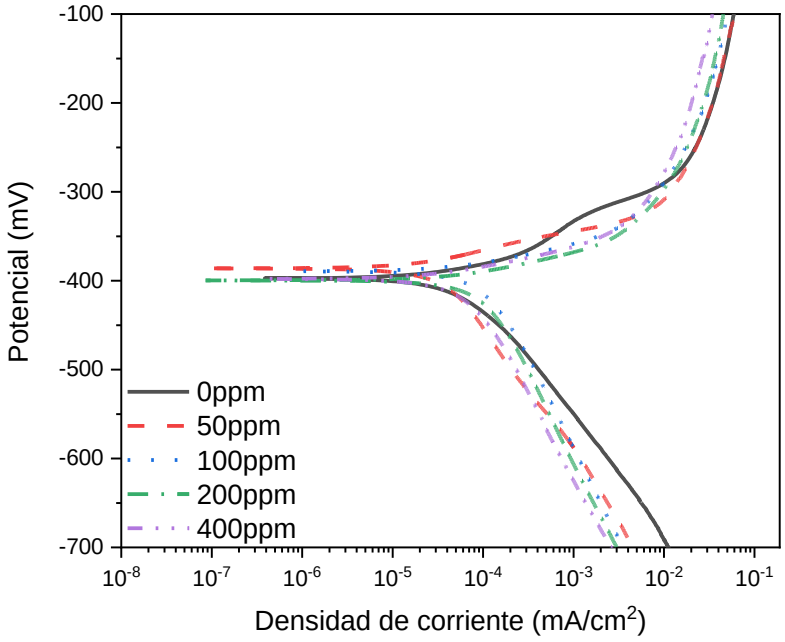


Figura 12.10 Efecto de la concentración de *Ustilago maydis* en las curvas de polarización para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4.

De acuerdo con los datos de la Tabla 12.3, se presenta un comportamiento activo donde no se observa la formación de una capa pasiva solo se afecta la rama catódica, el potencial de corrosión (E_{corr}) varía levemente con la adición del inhibidor. En concentraciones de *Ustilago maydis* entre 50 ppm y 400 ppm, el Ecorr fluctúa entre -380 mV y -395 mV, lo que sugiere que la reacción anódica de disolución del acero no se ve significativamente afectada. Este comportamiento indica que el inhibidor tiene un efecto predominantemente

catódico, limitando principalmente la evolución de hidrógeno, mientras que la oxidación del acero permanece prácticamente inalterada [169].

La adición de *Ustilago maydis* tiene un impacto significativo en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}). En ausencia del inhibidor, es de 2.0×10^{-4} mA/cm^2. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración del inhibidor, el valor de I_{corr} disminuye drásticamente, alcanzando un valor de 2.4×10^{-5} mA/cm^2 a 400 ppm. lo que indica una reducción significativa en la velocidad de corrosión. Este comportamiento es atribuible a la adsorción de las moléculas de *Ustilago maydis* sobre la superficie del acero, lo que forma una barrera protectora que bloquea los sitios activos de corrosión [170].

Los datos de la Tabla 12.3 muestran que la pendiente anódica (β_a) no se ve afectada por la adición del inhibidor, lo que indica que la reacción de disolución anódica del acero no se modifica significativamente con la presencia de *Ustilago maydis*. Esto confirma que el inhibidor no altera el mecanismo de oxidación del hierro.

Por otro lado, la pendiente catódica (β_c) aumenta con la concentración del inhibidor, lo que sugiere que la adición de *Ustilago maydis* afecta las reacciones catódicas como reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno, típica de la corrosión catódica [171]. Este comportamiento indica que el *Ustilago maydis* actúa como un inhibidor de tipo catódico, bloqueando los sitios activos donde los protones se adsorben y se reducen para formar hidrógeno. Al aumentar la pendiente catódica, se evidencia que la reacción catódica es más lenta, debido a la formación de una barrera en la interface acero/solución [172].

Tabla 12.3 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para el Acero 1018 en 0.5 H_2SO_4 en presencia de *Ustilago maydis* (el rango de desviación estándar para los valores de Icorr y Ecorr es de $\pm 3.3\ X\ 10-6 mA/cm^2\ y\ \pm 5\ mV$, respectivamente).

C_{inh}(ppm)	E_{corr}(mV)	I_{corr} (mA/cm²)	βa(mV/dec)	βc(mV/dec)	I.E.(%)	θ
0	-395	2.0×10^{-4}	25	120	—	—
50	-380	9.5×10^{-5}	22	150	52	0.52
100	-385	7.2×10^{-5}	23	190	65	0.65
200	-400	5.3×10^{-5}	25	225	73	0.73
400	-395	2.4×10^{-5}	22	275	88	0.88

La eficiencia del inhibidor ($I.E.$) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$I.E.(\%) = \theta \times 100 = \left(1 - \frac{Icorr\ con\ inhibidor}{Icorr\ sin\ inhibidor}\right) \times 100 \qquad (12.2)$$

Los datos de la Tabla 12.3 indican que la eficiencia del inhibidor aumenta con la concentración de *Ustilago maydis*, alcanzando un valor máximo del 88% a 400 ppm. Este incremento en la eficiencia inhibidora está en línea con los resultados de pérdida de peso obtenidos en estudios paralelos, lo que confirma

que el inhibidor es altamente efectivo en prevenir la corrosión en concentraciones altas.

De manera similar, la fracción de cobertura del metal (θ) también aumenta con la concentración del inhibidor, alcanzando un valor máximo de 0.88 a 400 ppm. Esto sugiere que el inhibidor sigue un modelo de adsorción de tipo Langmuir, donde las moléculas de *Ustilago maydis* se adsorben en sitios específicos sobre la superficie metálica hasta saturarla.

12.5.2 Curva de polarización del *Fomitopsis pinicola*

Las curvas de polarización permiten estudiar las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del acero al carbono 1018 en presencia y ausencia del extracto de *Fomitopsis pinicola*. La Figura 12.11 muestra las curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones del inhibidor (0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 400 ppm), mientras que la Tabla 3 proporciona parámetros electroquímicos clave como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (Icorr), las pendientes de Tafel anódica (βa) y catódica (βc), la eficiencia del inhibidor ($I.E.$) y la fracción de cobertura (θ).

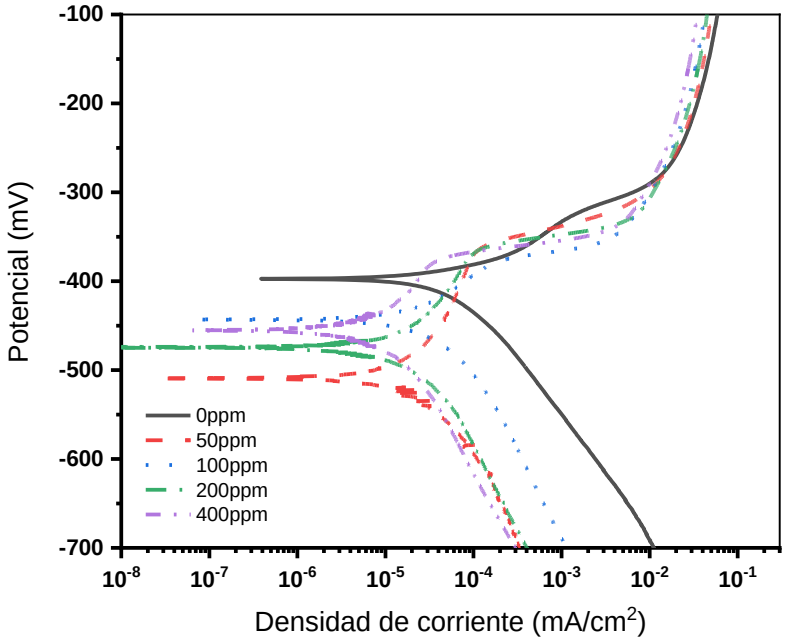


Figura 12.11. Efecto de la concentración de *Fomitopsis pinicola* en las curvas de polarización para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4.

C_{inh} (ppm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm^2)	βa (mv/dec)	βc (mv/dec)	I.E. (%)	θ
0	-400	2 x 10^{-4}	35	125	63	0.63
50	-500	8 x 10^{-5}	50	160	72	0.72

100	-440	4 x 10^{-5}	80	170	83	0.83
200	-475	2 x 10^{-5}	100	180	91	0.91
400	-460	8 x 10^{-6}	110	185	96	0.96

Tabla 12.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización (el rango de desviación estándar para los valores de Icorr y Ecorr es de $\pm 3.3\ X\ 10 - 6mA/cm^2\ y\ \pm 5\ mV$, respectivamente) del Acero 1018 en 0.5 H_2SO_4 en presencia del *Fomitopsis pinicola*

El potencial de corrosión (Ecorr) varía ligeramente con la adición del inhibidor, según los datos de la Tabla 12.4. A concentraciones de *Fomitopsis pinicola* entre 50 ppm y 400 ppm, el valor de Ecorr fluctúa entre -500 mV y -460 mV, lo que indica que la reacción anódica de disolución del acero no se ve significativamente afectada. Este comportamiento sugiere que el inhibidor tiene un efecto mixto, actuando tanto en las reacciones anódicas como catódicas, con una influencia predominante en la evolución de hidrógeno en la reacción catódica [173].

En cuanto a la densidad de corriente de corrosión (Icorr), la adición de *Fomitopsis pinicola* tiene un impacto considerable. En ausencia del inhibidor, el valor de Icorr es de 2.0×10^{-4} mA/cm², pero a medida que aumenta la concentración del inhibidor, Icorr disminuye drásticamente, alcanzando un valor de 8.0×10^{-6} mA/cm² a 400 ppm. Esto indica una reducción significativa en la velocidad de corrosión, atribuida a la adsorción de las moléculas del extracto sobre la superficie del acero, lo que forma una barrera protectora que bloquea los sitios activos de corrosión [174].

Los datos sobre las pendientes de Tafel muestran que la pendiente anódica (βa) aumenta ligeramente con la adición del inhibidor, lo que sugiere que la reacción de disolución del acero se ve moderadamente afectada [175]. El aumento en la pendiente catódica (βc) con la concentración del inhibidor

sugiere que el inhibidor afecta principalmente la reacción de evolución de hidrógeno, lo que ralentiza el proceso catódico al bloquear los sitios activos donde los protones pueden adsorberse [176]. Este efecto disminuye la corriente de corrosión y, por lo tanto, la velocidad de la reacción catódica.

Los datos de la Tabla 12.4 indican que la eficiencia del inhibidor aumenta con la concentración de *Fomitopsis pinicola*, alcanzando un valor máximo del 96% a 400 ppm. Asimismo, la fracción de cobertura (θ) también aumenta con la concentración del inhibidor, alcanzando un valor máximo de 0.96 a 400 ppm Este aumento sugiere que el inhibidor es altamente efectivo en prevenir la corrosión a concentraciones elevadas.

12.6 Resistencia a la Polarización Lineal

12.6.1 Resistencia a la polarización *Ustilago maydis*

La resistencia a la polarización lineal (Rp) es un parámetro fundamental en el estudio de la corrosión y la evaluación de la eficacia de inhibidores de corrosión. Este parámetro está inversamente relacionado con la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), según la ecuación de Stern-Geary [60]

$$Icorr = \frac{B}{Rp} \tag{12.5}$$

donde B es la constante de Stern-Geary, dependiente de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel [177]. Un mayor valor de Rp indica una menor velocidad de corrosión, ya que la superficie metálica ofrece mayor resistencia al flujo de corriente corrosiva. Por lo tanto, el monitoreo de Rp en función del tiempo es esencial para comprender el comportamiento a largo plazo de los inhibidores en ambientes corrosivos [178].

En la figura 12.12, se muestra el efecto de diferentes concentraciones del extracto de *Ustilago maydis* sobre la resistencia a la polarización del acero al carbono en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M H_2SO_4. La variación en Rp se registra a lo largo del tiempo de 24 horas, evidenciando cómo las diferentes concentraciones del inhibidor afectan el proceso de corrosión.

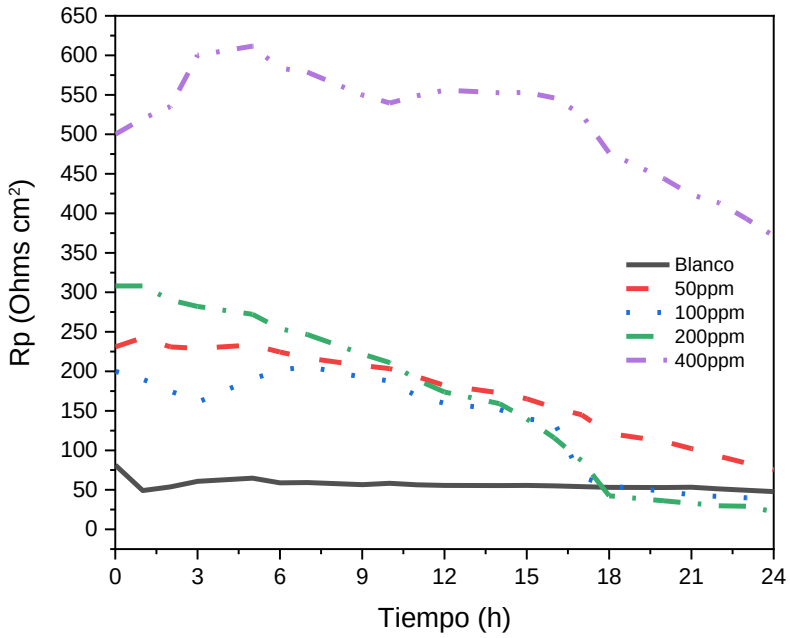


Figura 12.12: Variación de la Rp del acero al carbono en 0,5 M H_2SO_4 en presencia de diferentes concentraciones de *Ustilago maydis*.

La muestra sin inhibidor (0 ppm) presenta un valor inicial de Rp muy bajo, cercano a 50 Ω·cm², lo que indica una alta velocidad de corrosión. Este comportamiento es consistente con lo reportado en otros estudios donde el acero al carbono en medios ácidos sin inhibidores muestra valores de Rp bajos debido a la rápida disolución del metal [178].

Al añadir 50 ppm de extracto de *Ustilago maydis*, se observa un incremento inicial en el valor de Rp hasta alrededor de 150 Ω·cm². Sin embargo, este valor

disminuye gradualmente con el tiempo. Este comportamiento es similar al observado por Eddy y Ebenso (2010) [179]. quienes evaluaron extractos de hojas de *Vernonia amygdalina* como inhibidores de la corrosión y encontraron que a bajas concentraciones el incremento en Rp era limitado y disminuía con el tiempo debido a la desorción del inhibidor.

Para concentraciones de 100 ppm y 200 ppm, se observa una mejora en el valor de Rp, alcanzando valores iniciales de 200 Ω·cm² y 250 Ω·cm², respectivamente. No obstante, una disminución gradual sugiere que la adsorción del inhibidor es predominantemente física y reversible. Este comportamiento coincide con los hallazgos de Umoren et al. (2015) [180], quienes estudiaron la inhibición de la corrosión del acero en ácido sulfúrico utilizando extractos de goma de semillas, observando una adsorción física que disminuía con el tiempo.

A la concentración más alta de 400 ppm, Rp alcanza un valor máximo de 400 Ω·cm² y muestra una disminución menos pronunciada con el tiempo. Este resultado es comparable con el estudio de Verma et al. (2018) [181], donde extractos de plantas mostraron una mayor eficacia inhibidora a concentraciones elevadas, debido a una mayor cobertura superficial y una adsorción más estable.

Cabe destacar que los datos experimentales presentan una desviación estándar de ±4 ohm cm², lo que refleja la variabilidad inherente a las mediciones de Rp. Esta variabilidad se debe a factores como la heterogeneidad de la superficie del acero y las fluctuaciones en el proceso de adsorción. Las concentraciones menores de 200 ppm proporcionan una protección limitada y transitoria, mientras que 400 ppm muestra una protección más significativa, aunque no completamente estable. Esto se debe a que la adsorción del inhibidor es de naturaleza física. La disminución de Rp con el tiempo, especialmente en concentraciones más bajas, indica que las moléculas del inhibidor están débilmente unidas a la superficie del acero,

resultando en un proceso de desorción influenciado por factores termodinámicos como la energía libre de adsorción, la entalpía y la entropía.

12.6.1.1 Eficiencia del *Ustilago maydis*

La figura 12.13 muestra la eficiencia de inhibición $EI\%$ del extracto de *Ustilago maydis* en función del tiempo para diferentes concentraciones (50 ppm, 100 ppm, 200 ppm y 400 ppm) en la protección del acero contra la corrosión. Los valores se obtuvieron mediante mediciones de resistencia a la polarización lineal. Este gráfico permite observar la efectividad del inhibidor y su estabilidad durante las 24 horas de exposición en un medio corrosivo.

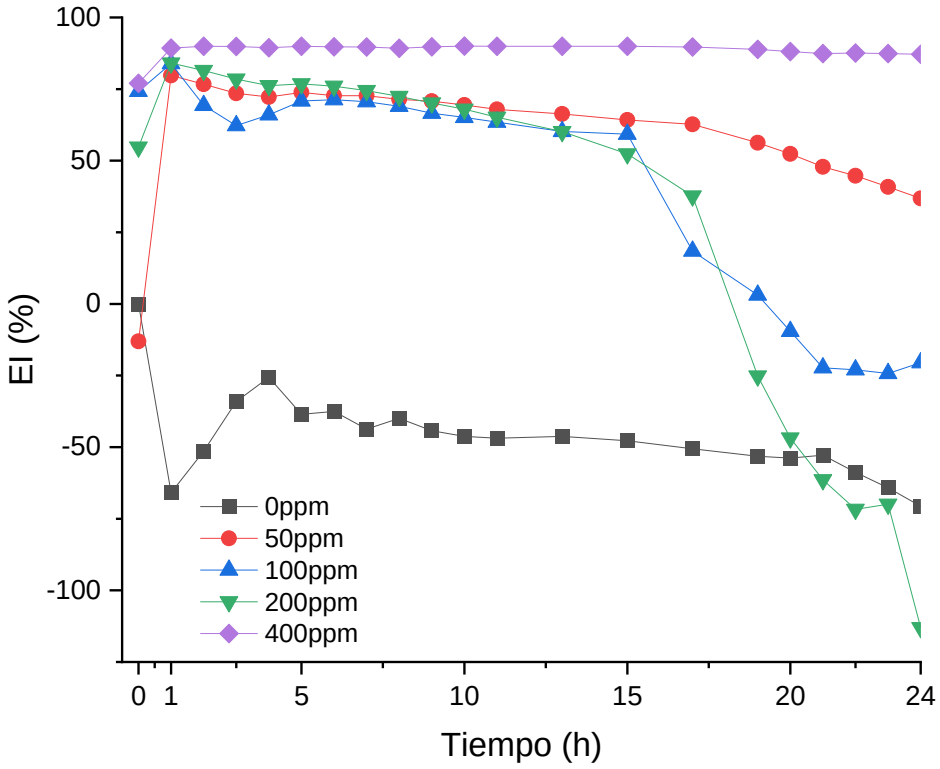


Figura 12.13: Eficiencia de Inhibición EI% en función del tiempo para diferentes concentraciones de *Ustilago maydis.*

La eficiencia de inhibición $EI\%$ se calcula utilizando la siguiente fórmula basada en los valores de resistencia a la polarización:

$$IE_{LPR}(\%) = \frac{(Rp_{(i)} - Rp)}{Rp_{(i)}} \times 100 \qquad (12.6)$$

donde Rp y $Rp_{(i)}$ representan la resistencia a la polarización del acero en ausencia y presencia del inhibidor *Ustilago maydis*, respectivamente. Esta ecuación permite evaluar cuantitativamente el efecto protector del inhibidor al compararlo con la muestra en blanco, donde se asume que una mayor resistencia a la polarización corresponde a una menor velocidad de corrosión y, por ende, a una mayor eficiencia inhibidora

La eficiencia de inhibición para la concentración de 50 ppm inicia con un valor negativo de -13.06%, lo que indica que en las primeras etapas esta concentración no solo es ineficaz, sino que podría estar promoviendo más corrosión respecto al blanco. Sin embargo, de inmediato se observa un aumento significativo, alcanzando un máximo de 79.78% en la primera hora. Esto sugiere una capacidad inicial del inhibidor para adsorberse en la superficie del metal y formar una capa protectora. No obstante, esta capa es inestable con el tiempo. Desde la segunda hora, la eficiencia disminuye gradualmente, manteniéndose positiva por varias horas. Oscila entre 76.70% y 66.30% durante las primeras 10 horas, lo que indica la presencia continua de la capa protectora, aunque sometida a una desorción lenta. Después de la décima hora, la caída se vuelve más pronunciada, llegando a 52.36% a las 16 horas y descendiendo hasta 36.85% a las 24 horas. Este comportamiento refleja que, aunque esta concentración brinda protección inicial, su efecto se debilita con el tiempo debido a la desorción progresiva del inhibidor [182].

En el caso de 100 ppm, la eficiencia es alta desde el inicio, alcanzando 74.22% en el tiempo inicial y un máximo de 83.88% en la primera hora. Esto demuestra la capacidad del inhibidor para formar una barrera protectora eficaz en las primeras etapas de exposición. Sin embargo, la eficiencia no se mantiene; se observa una disminución continua a medida que pasa el tiempo. Alrededor de las 22 horas, la eficiencia se torna negativa, llegando a -24.27%, y finaliza en -20.49% a las 24 horas. Esto sugiere que, aunque 100 ppm proporciona protección inicial, la interacción con la superficie metálica se debilita gradualmente, lo que provoca la desorción de la capa protectora y una pérdida de eficacia a largo plazo.

Para 200 ppm, el rendimiento es más consistente al inicio, comenzando con una eficiencia de 54.72% y alcanzando un máximo de 84.08% en la primera hora, lo que indica una mayor capacidad para formar una capa protectora más resistente. No obstante, a partir de las 5 horas, la eficiencia empieza a

disminuir de manera gradual. Aunque esta caída es más lenta que en concentraciones más bajas, la eficiencia se vuelve negativa hacia las 24 horas, con un valor de -113.02%. Esto indica que, a pesar de la efectividad inicial, la capa protectora pierde su integridad con el tiempo, evidenciando una interacción física insuficiente para resistir la corrosión en periodos prolongados [182].

La concentración de 400 ppm se muestra como la más efectiva y estable durante todo el experimento. La eficiencia comienza alta, con un 77.01%, y se mantiene por encima del 87% durante casi las 24 horas, lo que indica la formación de una barrera protectora gruesa y duradera. Aunque hay una ligera disminución hacia el final, terminando en 87.15%, manteniéndose relativamente constante durante las 24 horas. Este nivel de eficiencia es comparable con el reportado por Raja y Sethuraman (2008) [102], quienes encontraron eficiencias cercanas al 90% al utilizar extractos de Datura metel en concentraciones elevadas.

A concentraciones menores, la eficiencia disminuye significativamente con el tiempo, lo que coincide con estudios como el de El-Etre (2003) [183], donde se observó que extractos de higos mostraban una disminución en la eficiencia inhibidora a bajas concentraciones debido a la desorción del inhibidor.

12.6.2 Resistencia a la polarización del *Fomitopsis pinicola*

La Figura 12.14 muestra la variación de la resistencia a la polarización Rp para el acero al carbono 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M H2SO4, en presencia de diferentes concentraciones del extracto de *Fomitopsis pinicola* 0, 50, 100, 200 y 400 ppm a lo largo de 24 horas. Los resultados presentan una evaluación detallada de la efectividad del extracto como inhibidor de corrosión, permitiendo compararlo con el comportamiento observado previamente donde se analizó el extracto de *Ustilago maydis*.

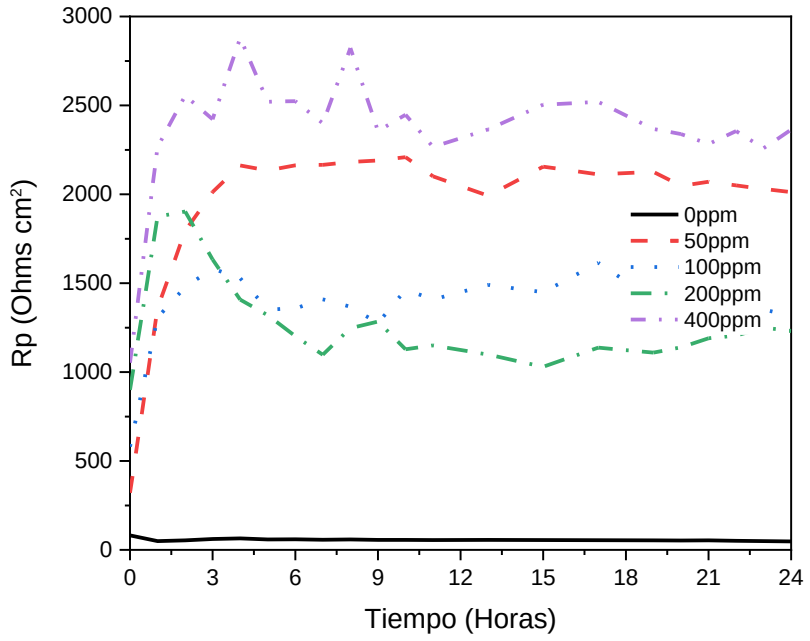


Figura 12.14: Variación de la Rp del acero al carbono en 0,5 M H_2SO_4 en presencia de diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*.

En ausencia de inhibidor, el valor de Rp permanece constante, fluctuando entre 40 y 70 ohm cm² durante todo el experimento, debido a la naturaleza no protectora de la capa de productos de corrosión formada en el acero al carbono. Este comportamiento resalta la alta velocidad de corrosión cuando el acero no está protegido, similar a lo observado con *Ustilago maydis* en el Capítulo 11.6.1. La baja resistencia sugiere que el acero está completamente expuesto al medio corrosivo, lo que resulta en una alta densidad de corriente de corrosión.

Cuando se añaden 50 o 100 ppm de extracto de *Fomitopsis pinicola*, se observa un rápido incremento en el valor de Rp, alcanzando valores tan altos como 1500 y 1800 ohm cm², respectivamente, muy por encima de los valores obtenidos en la solución sin inhibidor. Este incremento inicial se debe a la adsorción de las moléculas del extracto, las cuales bloquean los sitios activos

en la superficie del acero, inhibiendo la interacción de los protones y formando una película protectora eficiente [184]. Sin embargo, el valor de Rp de ambas concentraciones disminuye gradualmente con el tiempo. A pesar de esta caída, los valores de estado estacionario entre 1000 y 1500 ohm cm² siguen siendo considerablemente superiores a los observados en la solución sin inhibidor. Esto sugiere que, aunque hay una desorción parcial de la película protectora y posiblemente una reorientación de algunas moléculas del inhibidor durante el proceso de equilibrio, la capa formada sigue proporcionando una barrera significativa contra la corrosión [185]. Este comportamiento es comparable a lo descrito en el Capítulo 11.4 para el extracto de *Ustilago maydis*, donde también se observó una disminución gradual de la eficiencia a concentraciones bajas y medias.

Para concentraciones más altas de *Fomitopsis pinicola*, como 200 y 400 ppm, el valor de Rp muestra una tendencia ascendente más pronunciada. A 200 ppm, el alore de Rp alcanza valores superiores a los 2000 ohm cm² y se mantiene relativamente estable durante el transcurso del experimento, indicando una capa protectora más duradera y eficiente. Esto implica una interacción más fuerte entre las moléculas del inhibidor y la superficie metálica, lo cual es consistente con la mayor eficiencia observada en el Capítulo 11.4 para el extracto de *Ustilago maydis* a concentraciones más altas. Sin embargo, eficacia más alta se muestra con la concentración de 400 ppm, donde el Rp alcanza valores cercanos a los 3000 ohm cm², reflejando la formación de una película protectora muy efectiva. Resultados comparables se encuentran en el estudio de Al-Sehaibani (2000) [186], donde extractos de henna mostraron una alta eficacia inhibidora y estabilidad en el tiempo. La estabilidad del valor de Rp a esta concentración indica que el extracto logra bloquear los sitios activos de manera más completa y duradera, minimizando la interacción con los protones del medio ácido [187].

El aumento inicial en del valor de Rp con la adición del extracto de *Fomitopsis pinicola* se debe a la adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie del acero, lo que forma una capa protectora que bloquea los sitios activos contra la interacción con los protones. La disminución posterior en el valor de Rp, especialmente en concentraciones bajas como 50 y 100 ppm, se atribuye a la desorción parcial de esta capa y a una posible reorientación de algunas moléculas del inhibidor mientras se alcanza el equilibrio [188]. Este comportamiento refleja la naturaleza dinámica del proceso de inhibición de la corrosión y la importancia de la concentración del inhibidor para formar una barrera estable y efectiva. A medida que aumenta la concentración del inhibidor, la Rp continúa incrementándose, alcanzando su valor máximo con 400 ppm, lo que indica que la adsorción es más fuerte y la película formada es más gruesa y resistente a las condiciones corrosivas.

La comparación con el extracto de *Ustilago maydis* analizado en el Capítulo 11.4 revela que ambos extractos pueden actuar como inhibidores, pero *Fomitopsis pinicola* muestra una mayor capacidad de formar y mantener una capa protectora, especialmente a concentraciones altas. Esto se traduce en una mayor resistencia a la polarización y, por ende, en una menor velocidad de corrosión.

12.6.2.1 Eficiencia del *Fomitopsis pinicola*

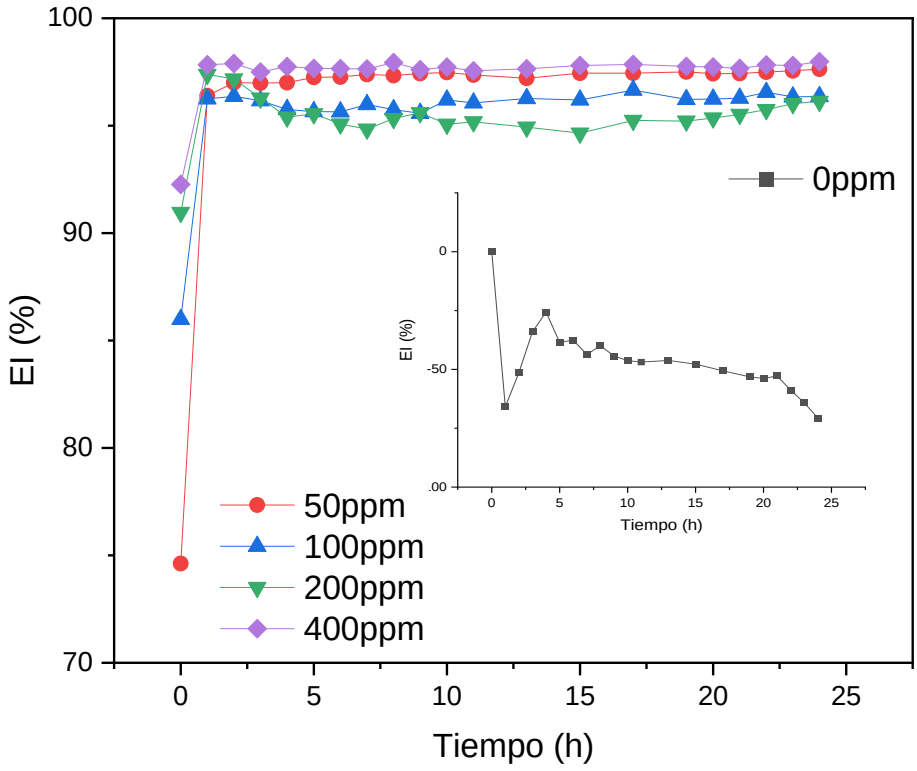


Figura 12.15: Eficiencia de Inhibición a lo largo del tiempo para diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*.

Se evalúa la eficiencia de inhibición EI% del extracto de *Fomitopsis pinicola* en función del tiempo para diferentes concentraciones 50, 100, 200 y 400 ppm en un medio corrosivo. La gráfica presentada Figura 12.15 muestra que el extracto de *Fomitopsis pinicola* mantiene una alta eficiencia de inhibición, superior al 96%, durante un periodo de 24 horas, particularmente a concentraciones elevadas (200 y 400 ppm). Este comportamiento es consistente con el proceso de adsorción que ocurre en la superficie del acero, formando una capa protectora estable y persistente. Esta estabilidad se observa tanto en el extracto de *Fomitopsis pinicola* como en el extracto de

Ustilago maydis del Capítulo 12.4, aunque con algunas diferencias notables en su comportamiento y efectividad a lo largo del tiempo.

El comportamiento del extracto de *Fomitopsis pinicola* varía según la concentración utilizada, como se observa en las eficiencias de inhibición EI% en función del tiempo. A 50 ppm, la eficiencia muestra un incremento rápido, alcanzando un valor de 74.6% en las primeras horas. Con el paso del tiempo, esta eficiencia se estabiliza alrededor del 97%, indicando que, aunque la concentración inicial no sea suficiente para lograr la máxima protección, logra mantener una capa protectora efectiva a largo plazo, lo que contrasta con otros extractos donde a bajas concentraciones se observa una disminución significativa de la eficiencia. Para la concentración de 100 ppm, la eficiencia inicial es aún mayor, alcanzando 85.98%, y se mantiene estable entre 96% y 97% durante las 24 horas. Esto sugiere que, a esta concentración, el extracto forma una barrera protectora persistente y efectiva sobre la superficie metálica. A 200 ppm, el inicio muestra una eficiencia de 90.96%, la cual se incrementa rápidamente y se estabiliza en un rango de 96% a 97%. Este comportamiento indica que una mayor concentración favorece la formación de una capa protectora más robusta y eficaz, lo que minimiza la interacción del metal con el medio corrosivo, manteniendo la protección durante un periodo prolongado. Por último, a 400 ppm, se obtiene la eficiencia inicial más alta, alcanzando 92.26%. La eficiencia se mantiene muy alta y constante durante todo el experimento, situándose entre 97% y 98%, lo que indica la formación de una capa protectora densa y resistente. La pequeña variación observada sugiere que la adsorción de las moléculas inhibidoras es fuerte y duradera, permitiendo bloquear eficazmente los sitios activos del acero al carbono.

Estos resultados son consistentes con estudios como el de Li et al. (2012) [189], donde inhibidores orgánicos basados en extractos naturales mostraron eficiencias superiores al 90% y estabilidad en exposiciones prolongadas.

Mientras que el extracto de *Ustilago maydis* mostró una disminución en su eficiencia a lo largo del tiempo (Capítulo 12.4), el extracto de *Fomitopsis pinicola* mantiene una alta eficiencia, especialmente a concentraciones de 200 y 400 ppm. Los resultados sugieren que las moléculas presentes en *Fomitopsis pinicola* tienen una mayor capacidad de formar una barrera protectora resistente

12.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica ampliamente utilizada para estudiar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, como el acero al carbono 1018, en medios corrosivos como el ácido sulfúrico. Esta técnica proporciona información clave sobre los mecanismos cinéticos y termodinámicos de los mecanismos, así como la estabilidad de las capas protectoras formadas sobre la superficie del metal. En este caso, los diagramas de Nyquist y Bode proporcionan una visión completa del comportamiento de la corrosión a 25 °C a lo largo del tiempo de exposición

12.7.1 EIS sin Inhibidor

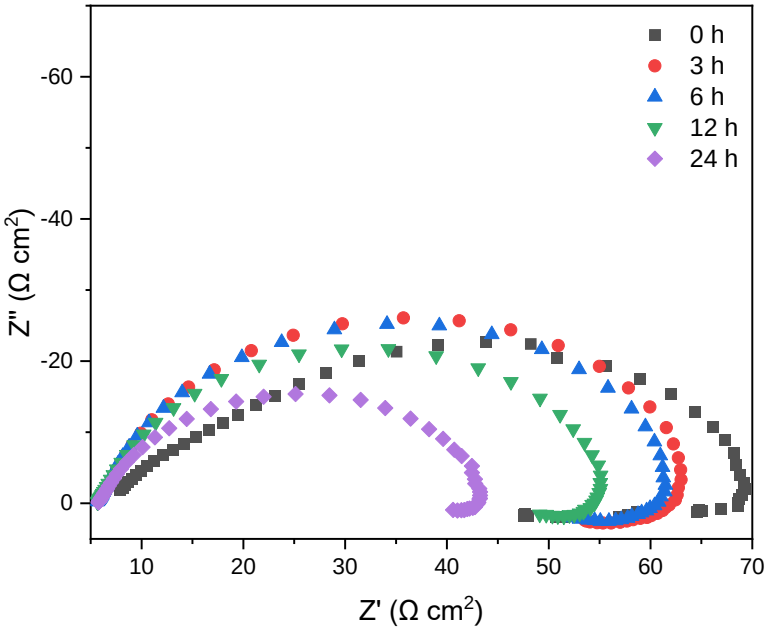


Figura 12.16. Diagrama de Nyquist a distintitos tiempos de exposición para el Acero 1018 en un medio de H_2SO_4 0.5 M en ausencia del inhibidor

El diagrama de Nyquist (figura 12.16), fundamental en el estudio de sistemas electroquímicos, representa en el eje X (Z', Ω·cm²) la resistencia real y en el eje Y (Z'', Ω·cm²) la parte imaginaria de la impedancia, permitiendo analizar detalladamente los procesos de transferencia de carga (Rct) que están directamente relacionados con la resistencia a la corrosión del material [43]. En el caso de la muestra sin inhibidor, las respuestas obtenidas a diferentes tiempos de exposición de 0, 3, 6, 12 y 24 horas muestran semicírculos deprimidos a altas y frecuencias intermedias acompañado de un rizo inductivo a bajas frecuencias, indicando que el proceso corrosivo está influenciado por fenómenos de adsorción y desorción de especies en la superficie metálica, así como por la formación continua de productos de corrosión que no logran establecer una capa protectora estable [26] Este comportamiento sugiere que,

termodinámicamente, el sistema tiende a minimizar su energía libre a través de la formación de productos de corrosión que, sin embargo, no son termodinámicamente estables para formar una barrera protectora efectiva. Inicialmente, a las 0 horas, el valor del diámetro del semicírculo circulo o impedancia real es de 70 Ω, coherente con lo reportado para acero al carbono en ácido sulfúrico 0.5 M [190], sin embargo, se observa una disminución progresiva en el diámetro del semicírculo con el tiempo, debido a la agresividad del medio ácido y a la incapacidad de los productos de corrosión para formar una película pasivante efectiva. El rizo inductivo, más pronunciado en tiempos prolongados, está asociado a la disolución de productos de corrosión en la solución y a procesos difusionales de especies reactivas, reflejando una degradación continua del material [56]. Además, el rizo inductivo está asociado con fenómenos de adsorción y desorción de especies en la superficie metálica, procesos que están regidos por las leyes termodinámicas de equilibrio y que afectan la entropía del sistema al incrementar el desorden superficial [191].

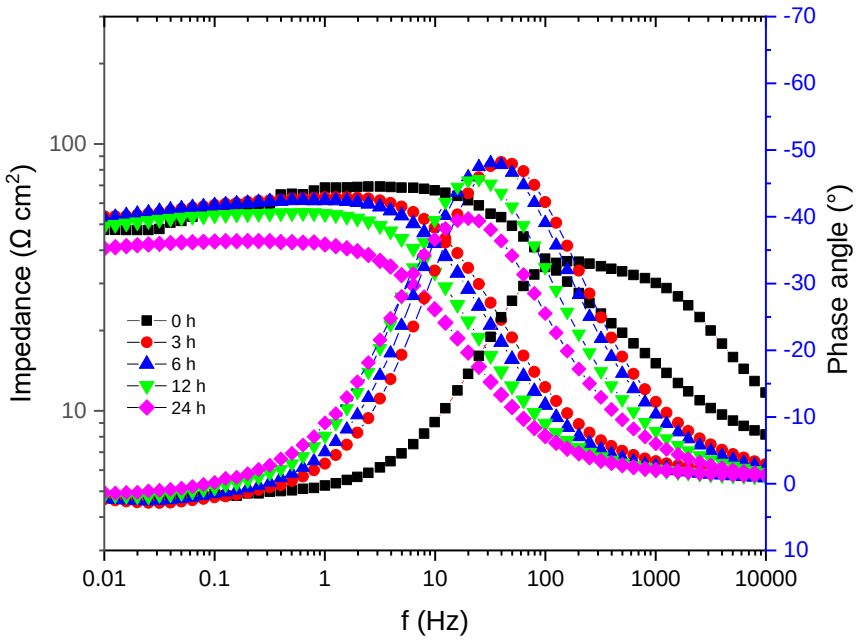


Figura 12.17. Gráfico de Bode a distintos tiempos de exposición para el Acero 1018 en un medio de H_2SO_4 0.5 M

El gráfico de Bode (Figura 12.17), esencial en el estudio de sistemas electroquímicos, representa en el eje X la frecuencia (f, Hz), y en los ejes Y izquierdo y derecho la magnitud de la impedancia (|Z|, Ω·cm²) y el ángulo de fase (θ, °), permitiendo una comprensión profunda de los procesos electroquímicos y termodinámicos en la interfase metal-electrolito [43]. Al analizar el acero al carbono 1018 expuesto a ácido sulfúrico 0.5 M sin inhibidor, se observa que, para distintos tiempos de exposición 0 h, 3 h, 6 h, 12 h y 24 h, hay una evolución significativa en las propiedades electroquímicas del sistema. En la región de bajas frecuencias (0.01 Hz - 1 Hz), la alta impedancia inicial, presente a las 0 h, indica una resistencia baja a la corrosión, atribuible a la integridad inicial de la superficie metálica; sin embargo, la disminución progresiva de la impedancia sugiere una reducción en la resistencia a la transferencia de carga, reflejando termodinámicamente una disminución en la energía de activación requerida para los procesos corrosivos .El ángulo de fase negativo cercano a -70° en estas frecuencias bajas indica un comportamiento predominantemente capacitivo, y una alta energía de activación para la transferencia de carga asociado con la formación de la doble capa eléctrica; no obstante, la disminución de este ángulo con el tiempo denota la degradación de la capa protectora y una transición hacia un comportamiento más resistivo o incluso inductivo, evidenciando la incapacidad de los productos de corrosión para formar una barrera estable [56]. En frecuencias medias (1 Hz - 100 Hz), la notable disminución en la impedancia y el máximo en el ángulo de fase alrededor de -50° sugieren una mezcla de comportamientos resistivo y capacitivo, posiblemente debido a la formación de productos de corrosión termodinámicamente inestables que afectan las condiciones del sistema. En altas frecuencias (100 Hz - 10 kHz), la impedancia baja y el ángulo de fase cercano a 0° reflejan el dominio de la resistencia del electrolito y del metal,

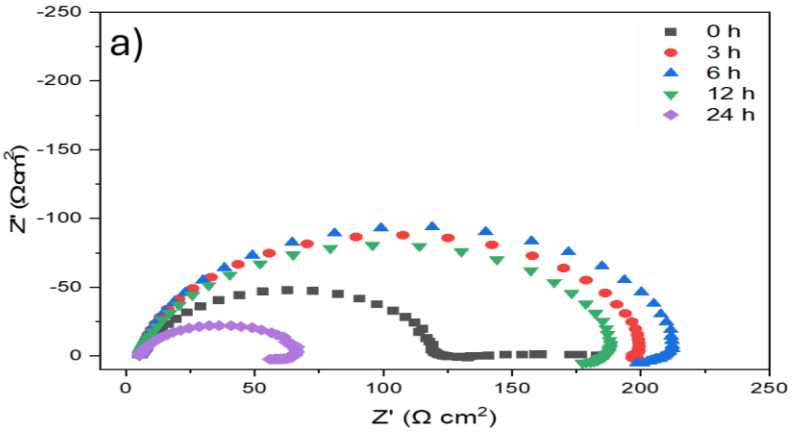
donde los efectos capacitivos son mínimos. Este análisis integral confirma que, sin un inhibidor eficaz, el acero sufre una degradación progresiva y que los productos de corrosión no proporcionan la protección necesaria, subrayando la importancia de estrategias que modifiquen las condiciones termodinámicas para mejorar la resistencia a la corrosión en medios agresivos [191].

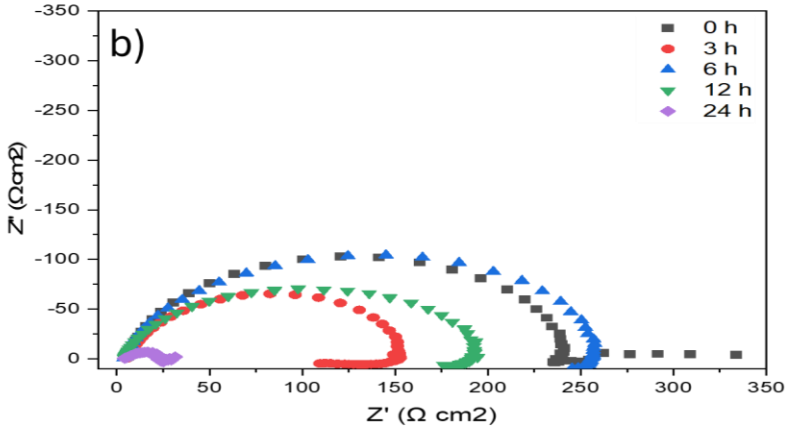
Este análisis integral revela que, desde un enfoque termodinámico, el sistema tiende hacia estados de menor energía libre, facilitando la corrosión y subrayando la necesidad de intervenir en las condiciones termodinámicas [192].

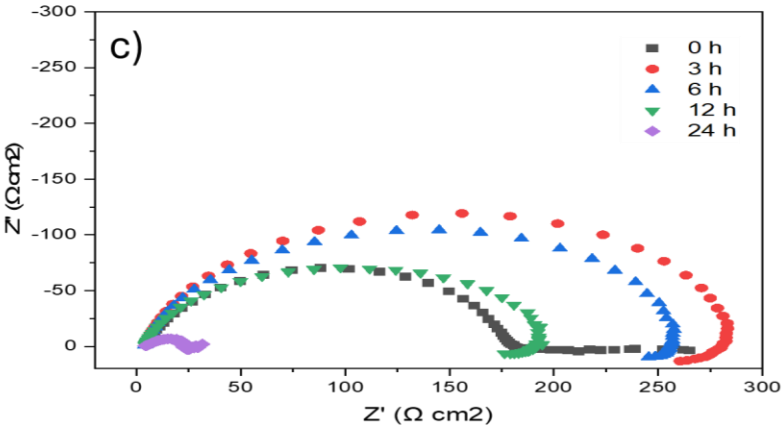
12.7.2 EIS con *Ustilago maydis*

Al exponer el acero 1018 en el medio ácido sulfúrico 0.5m con el inhibidor de *Ustilago maydis* representado en la Figura 12.18 , arroja una respuesta donde a concentraciones de 50 100 y 200 ppm y a un tiempo de 0 horas presenta una respuesta de tipo de transferencia de carga (poner a que es asociado esta respuesta) mientras que para los tiempos de 3, 6, 12 y 24 presenta una respuesta de absorción y desorción de especies, mientras que el diámetro del semicírculo que es asociado al Rct es mayor conforme aumenta la concentración y disminuye a partir de determinado tiempo.

Para 400ppm para todos los tiempos se observa que se presenta un rizo inductivo asociado al absorción y desorción de especies, este semicírculo aumenta conforme el tiempo de exposición y una vez alcanzado este tiempo, el semicírculo disminuye, lo cual es debido a los productos de corrosión


a)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
Z' (Ωcm²)
Z' (Ω cm²)


b)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
Z' (Ωcm2)
Z' (Ω cm2)


c)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
Z' (Ωcm2)
Z' (Ω cm2)

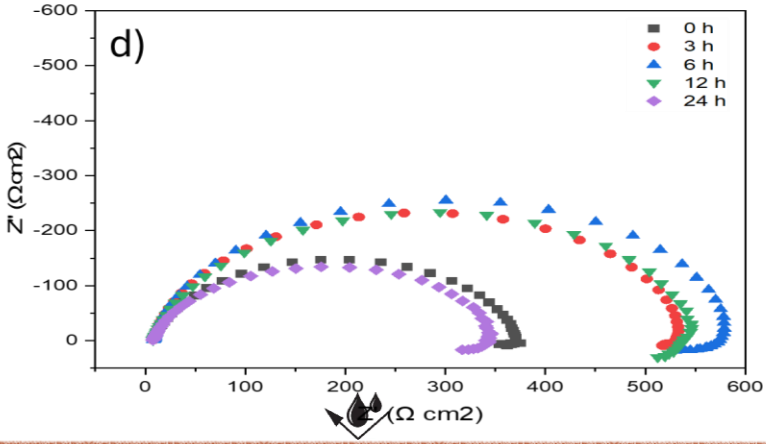

d)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h
Z' (Ωcm2)
(Ω cm2)

Figura 12.18. Diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición para el acero 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia de extracto de *Ustilago maydis a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm.

El análisis detallado de los diagramas de Nyquist para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del inhibidor biológico *Ustilago maydis* revela comportamientos electroquímicos y termodinámicos altamente complejos y dependientes tanto de la concentración del inhibidor como del tiempo de exposición, reflejando una interacción entre los procesos de corrosión e inhibición a nivel molecular y energético. Inicialmente, las concentraciones de 50, 100 y 200 ppm presentan un semicírculo capacitivo en los diagramas de Nyquist (12.18), el cual se transforma en una respuesta inductiva después de 3 horas de exposición. La concentración de 50 ppm alcanza un valor máximo de módulo de impedancia (|Z|) de 250 Ω a las 6 horas, mientras que la de 100 ppm llega a 230 Ω en el mismo tiempo. Por otro lado, la concentración de 200 ppm alcanza su valor máximo de 290 Ω a las 3 horas. En todas las concentraciones, se observa un aumento en el diámetro del semicírculo en los diagramas de Nyquist, lo cual indica un proceso controlado por la adsorción y desorción de moléculas inhibidoras sobre la superficie del acero. Los valores mencionados corresponden a los datos experimentales obtenidos, y no a los valores de ajuste del circuito equivalente.

La disolución de acero en H2SO4 está dada por:

$$Fe + SO_4^2 \leftrightarrow (Fe\ SO_4^-)_{ads} \tag{12.7}$$

$$(Fe\ SO_4^-)_{ads} \leftrightarrow (Fe\ SO_4)_{ads} + e^- \tag{12.8}$$

$$(Fe\ SO_4)_{ads} \leftrightarrow Fe\ SO_4^+ + e^- \tag{12.9}$$

$$Fe\ SO_4^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^2 \tag{12.10}$$

Como la reacción catódica de evolución de hidrogeno está dada por:

$$Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads} \tag{12.11}$$

$$F(FeH^+)_{ads}e^- \leftrightarrow (FeH)_{ads} \tag{12.12}$$

$$(FeH)_{ads} + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Fe + H_2 \tag{12.13}$$

Estas moléculas, como decil-glucósido, diglicerol, DL-arabinosa, D-glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranosil, D-manosa, melibiosa y arabinosa, poseen múltiples grupos funcionales oxigenados (hidroxilos, éteres) que pueden interactuar con los orbitales d vacantes del hierro mediante enlaces de coordinación o interacciones de puente de hidrógeno, formando una película protectora que incrementa la energía libre de Gibbs del sistema [193]. Cuando se añade el extracto a la solución, las moléculas del inhibidor presentes en la solución desplazan las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del acero, adsorbiéndose según la siguiente ecuación:

$$(Inh)_{sol} + (H_2O)_{ads} \leftrightarrow (Inh)_{ads} + (H_2O)_{sol} \tag{12.14}$$

En este proceso, las moléculas del inhibidor se adsorben sobre la superficie del acero, desplazando a las moléculas de agua previamente adsorbidas. La adsorción del inhibidor está influenciada por las interacciones químicas y físicas con la superficie metálica, como enlaces de coordinación, interacciones electrostáticas o fuerzas de van der Waals. Además, la estructura molecular del inhibidor, incluyendo la presencia de grupos funcionales y la longitud de sus cadenas, puede generar repulsiones estéricas o electrónicas que afectan la eficiencia de la adsorción. Estas repulsiones pueden limitar la densidad de

moléculas adsorbidas y, por tanto, influir en la capacidad de inhibición del extracto.[43]. Termodinámicamente, la adsorción de estas moléculas puede describirse mediante isotermas como la de Langmuir o Temkin, indicando un proceso espontáneo (energía libre de adsorción negativa) y una fuerte interacción inhibidor-metal, lo que maximiza la cobertura superficial y la estabilidad de la película inhibidora [194].

Sin embargo, con el tiempo, especialmente después de 12 horas, se observa una disminución progresiva del diámetro del semicírculo o impedancia y la aparición de rizos inductivos en los diagramas, lo que sugiere que la película inhibidora pierde estabilidad y eficacia. Este fenómeno puede atribuirse a varios factores termodinámicos y cinéticos: la desorción gradual de las moléculas inhibidoras impulsada por un aumento en la entropía del sistema y por la competencia con moléculas de agua y iones agresivos (H^+, SO_4^{2-}) presentes en el medio ácido, que pueden disminuir la energía de adsorción y desplazar al inhibidor de la superficie metálica [195]. Además, la formación de productos de corrosión (como sulfatos de hierro) en la interfase puede alterar la estructura de la película protectora y crear sitios activos expuestos, facilitando la progresión de la corrosión [196]. A nivel molecular, la ruptura de la película inhibidora puede estar asociada con cambios en la estructura electrónica y geométrica de las moléculas adsorbidas, afectando su capacidad de interacción con el metal [174].

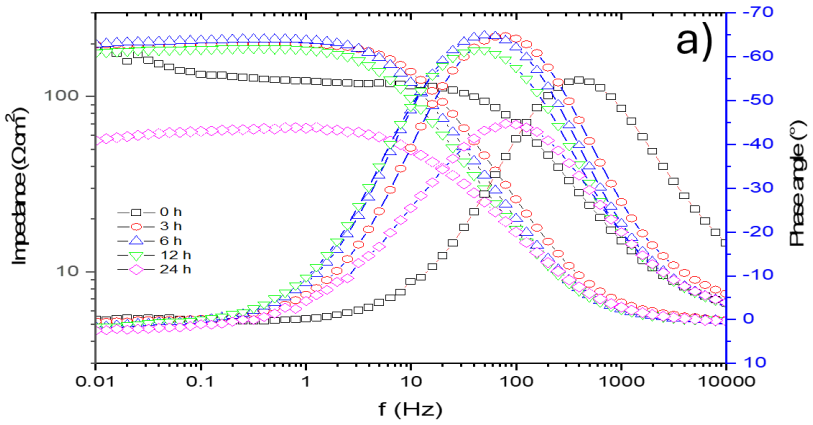
A una concentración más alta de 400 ppm, el comportamiento es notablemente distinto, se observan un comportamiento y rizos inductivos más pronunciados acompañados de un incremento en el diámetro del semicírculo o impedancia real hasta alcanzar un máximo de alrededor de las 6 horas de 580 Ω. Esto indica que una mayor concentración del inhibidor no solo mejora la cobertura superficial, sino que también intensifica las interacciones moleculares, formando una película protectora más densa y estable que aumenta significativamente la energía de activación para los procesos corrosivos [197].

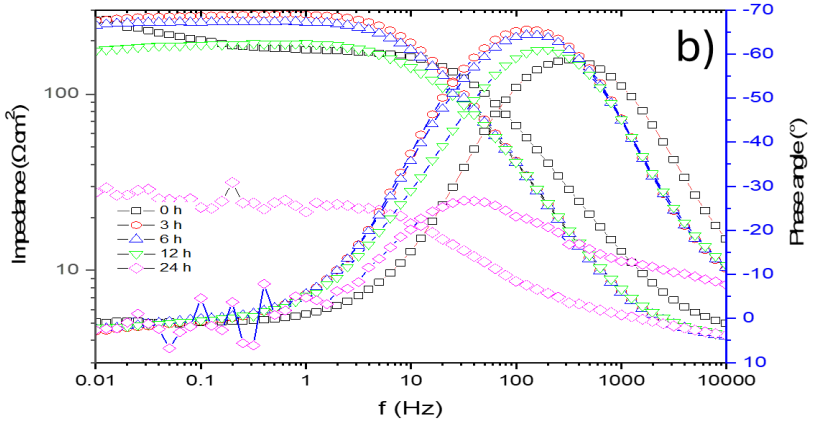
Los rizos inductivos pueden asociarse con fenómenos de relajación y reorganización molecular en la interfase metal-electrolito, así como con la formación de complejos superficiales transitorios que afectan la capacitancia y resistencia del sistema [198, 199] Sin embargo, la posterior disminución del semicírculo después de 12 horas sugiere que incluso a altas concentraciones, factores termodinámicos como la variación en la energía libre de Gibbs y el equilibrio dinámico entre adsorción y desorción limitan la eficacia a largo plazo del inhibidor. Esto puede deberse a la saturación de la superficie y a interacciones inhibidor-inhibidor que pueden debilitar la adhesión al metal o crear puntos de vulnerabilidad [200].

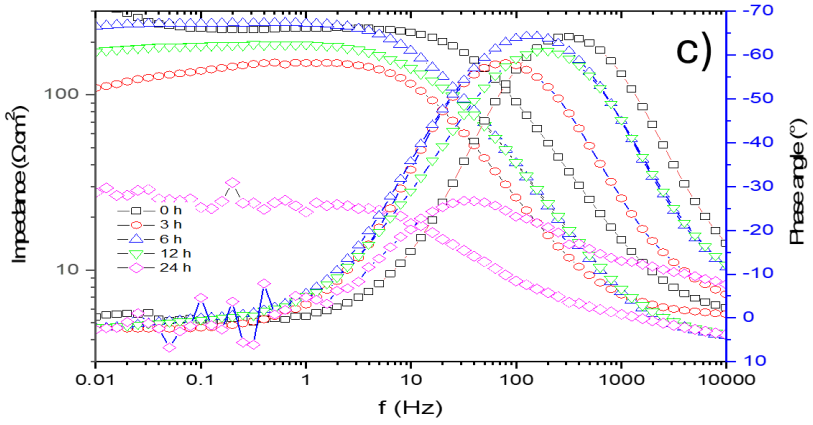
Este comportamiento refleja la tendencia natural del sistema a alcanzar un estado de mínima energía libre, donde la formación de productos de corrosión es termodinámicamente favorable, especialmente en medios altamente agresivos como el ácido sulfúrico 0.5 M [193]. La disminución de la impedancia en tiempos prolongados y la aparición de fenómenos inductivos indican que, a pesar de la efectividad inicial del inhibidor, la estabilidad termodinámica y cinética de la película protectora es insuficiente para prevenir completamente la corrosión. Al comparar con el sistema sin inhibidor, donde los valores de impedancia o el diámetro del semicírculo son consistentemente bajos y decrecientes, se evidencia que *Ustilago. maydis* mejora significativamente la resistencia a la corrosión del acero al aumentar la barrera energética para los procesos de oxidación y reducción. Sin embargo, su eficacia a largo plazo está limitada por la estabilidad de la adsorción y la capacidad del inhibidor para mantener una cobertura superficial efectiva en presencia de un medio altamente agresivo y dinámico [29].

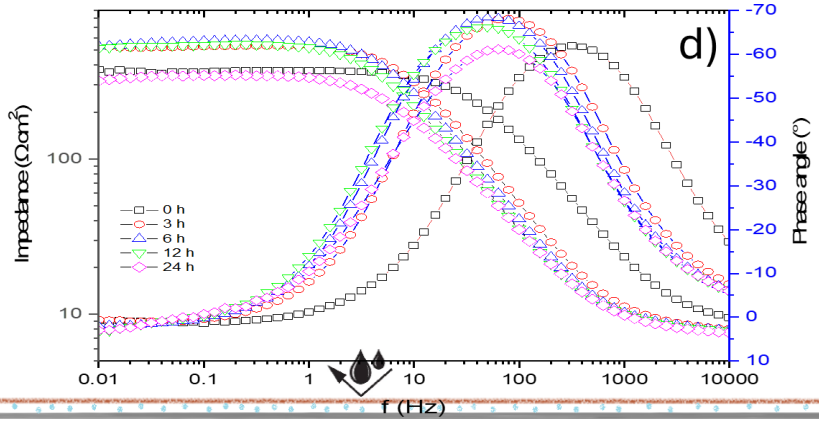
Este análisis subraya la importancia de optimizar las condiciones termodinámicas y cinéticas para desarrollar estrategias de inhibición más efectivas y duraderas. Esto podría incluir la modificación estructural de las moléculas inhibidoras para mejorar su adsorción y estabilidad, la combinación

con otros inhibidores que actúen sinérgicamente, o el ajuste de las condiciones del medio para reducir la agresividad [201].


a)
Impedance (Ωcm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h


b)
Impedance (Ωcm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h


c)
Impedance (Ωcm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h


d)
Impedance (Ωcm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h

Figurar 12.19. Diagramas de Bode a distintos tiempos de exposicion para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Ustilago maydis a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm

El análisis detallado de los diagramas de Bode presente en la Figura 12.19 para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del inhibidor biológico *Ustilago maydis* revela una interacción electroquímica compleja, donde la concentración del inhibidor y el tiempo de exposición desempeñan roles críticos en la modificación de las propiedades interfaciales y en los mecanismos de corrosión desde una perspectiva termodinámica y cinética. A una concentración de 50 ppm, la magnitud inicial de la impedancia en bajas frecuencias (0.01 Hz) es aproximadamente 180 Ω·cm² a las 0 horas, aumentando a 202 Ω·cm² a las 6 horas, lo que sugiere que moléculas como decil-glucósido, diglicerol, DL-arabinosa, D-glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranosil, D-manosa, melibiosa y arabinosa presentes en *U. maydis* se adsorben sobre la superficie del acero, formando una película protectora que incrementa la resistencia a la transferencia de carga [202]Esta adsorción conduce a un comportamiento capacitivo, evidenciado por ángulos de fase que alcanzan -60°, implicando la formación de una doble capa eléctrica estable que dificulta los procesos de corrosión [198]. Sin embargo, a las 24 horas, la impedancia disminuye significativamente a 57 Ω·cm² y el ángulo de fase se reduce a -40°, reflejando una pérdida del comportamiento capacitivo y sugiriendo que la desorción de las moléculas inhibidoras ocurre debido a factores termodinámicos como el incremento en la entropía del sistema y la competencia con iones agresivos (H^+ y SO_4^{2-}) del medio ácido, que reducen la energía libre de adsorción y favorecen la progresión de la corrosión [195].

Al aumentar la concentración a 100 ppm, la impedancia inicial en bajas frecuencias incrementa a 240 Ω·cm² con un ángulo de fase de -65°, indicando una adsorción más efectiva y una película protectora más robusta debido a la mayor disponibilidad de moléculas inhibidoras. No obstante, después de 24

horas, la impedancia cae a 30 Ω·cm² y el ángulo de fase se aproxima a 0°, señalando la ruptura de la película inhibidora y el predominio de un comportamiento resistivo, atribuible a la inestabilidad termodinámica de la adsorción a largo plazo [203]. A 200 ppm, la impedancia en bajas frecuencias alcanza 191 Ω·cm² inicialmente y se mantiene en 200 Ω·cm² hasta las 12 horas, con ángulos de fase alrededor de -70°, reflejando una adsorción más robusta y estable de las moléculas inhibidoras, facilitada por múltiples grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno y coordinados con la superficie metálica [204]. Sin embargo, a las 24 horas, la impedancia disminuye a 30 Ω·cm² y el ángulo de fase a 23°, indicando que, a pesar de la protección inicial mejorada, la estabilidad de la película inhibidora se ve comprometida por factores termodinámicos que favorecen la desorción y la corrosión [205].

Es notable que, a una concentración de 400 ppm, la impedancia en bajas frecuencias es significativamente mayor, alcanzando 380 Ω·cm² a las 0 horas y aumentando a 522 Ω·cm² a las 3 horas, con ángulos de fase de -77°, sugiriendo una cobertura superficial casi completa y un incremento sustancial en la barrera energética para los procesos corrosivos [198] .Incluso después de 24 horas, la impedancia se mantiene en 350 Ω·cm² y el ángulo de fase solo disminuye a -60°, demostrando una protección sostenida. Este desempeño superior se atribuye a la abundante presencia de moléculas inhibidoras que forman una película densa y estable, aumentando la energía libre de Gibbs del sistema y dificultando la adsorción de iones agresivos [205]. Las moléculas presentes en *Ustilago. maydis*, con múltiples grupos hidroxilo y éter, facilitan una adsorción fuerte mediante mecanismos de quimisorción y fisisorción, siguiendo isotermas de adsorción tipo Langmuir, lo que indica la formación de una monocapa con sitios de adsorción uniformes [206].

La disminución gradual de la impedancia y del ángulo de fase con el tiempo, incluso a concentraciones más altas, refleja la tendencia termodinámica hacia

el equilibrio, donde la desorción de moléculas inhibidoras y la penetración de especies corrosivas se vuelven favorables debido al aumento de la entropía y a las interacciones con el medio ácido [207]. Además, el comportamiento capacitivo observado en los ángulos de fase en bajas frecuencias indica la formación de una doble capa eléctrica estable, esencial para inhibir los procesos de transferencia de carga. El desplazamiento hacia un comportamiento más resistivo o inductivo con el tiempo sugiere la degradación de esta capa protectora y la aparición de procesos controlados por difusión, evidenciado por la disminución en el ángulo de fase y en la magnitud de la impedancia [199].

12.7.3 EIS con Fomitopsis Pinicola

Los resultados de los diagramas de Nyquist para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del inhibidor *Fomitopsis pinicola* expresados en la Figura 12.20 revelan que la respuesta inicial a las 0 horas está dominada por procesos de transferencia de carga, evidenciado por semicírculos bien definidos en los diagramas de Nyquist a todas las frecuencias. Esto indica que la película protectora proporcionada por el inhibidor es eficiente desde el inicio, reduciendo la velocidad de corrosión al dificultar la transferencia de electrones entre el metal y el electrolito corrosivo (Bard y Faulkner, 2001).

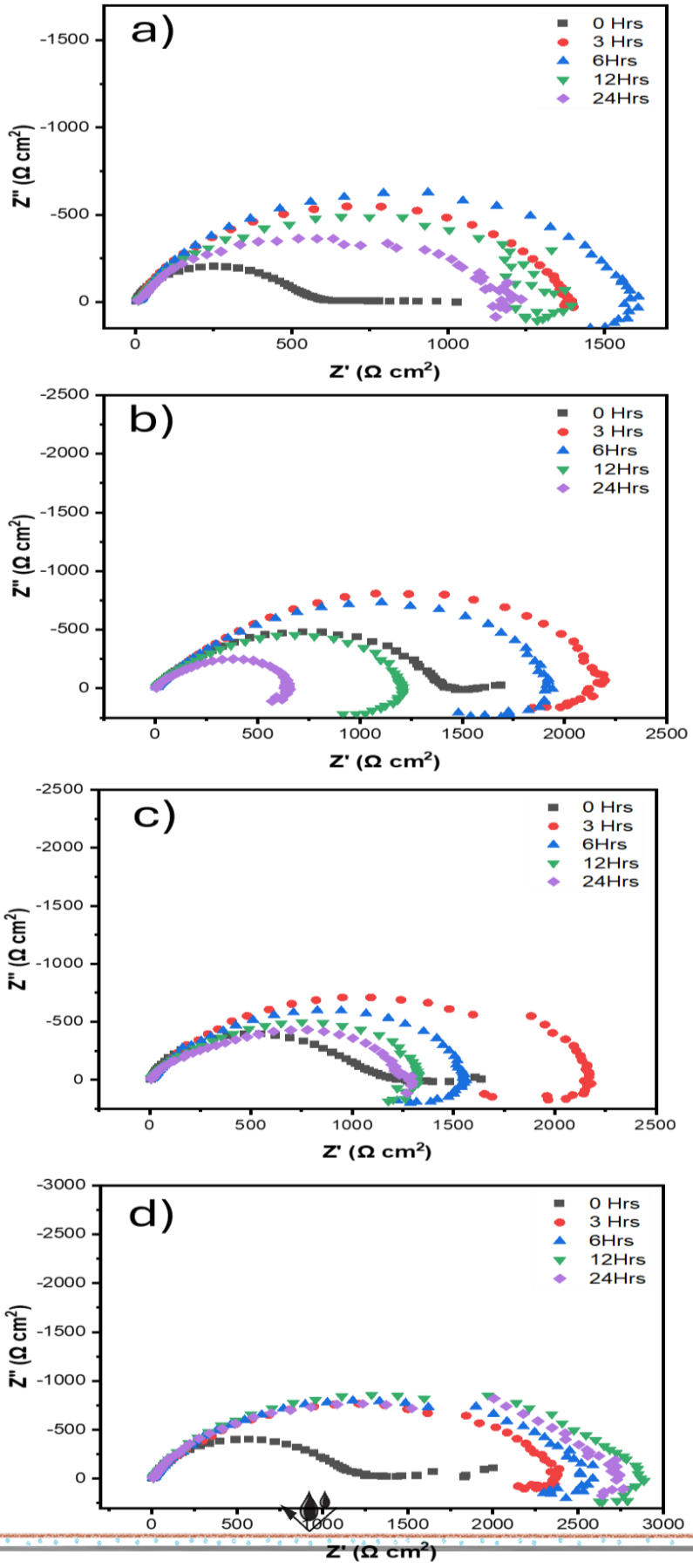

a)
0 Hrs
3 Hrs
6Hrs
12Hrs
24Hrs
Z'' (Ω cm²)
Z' (Ω cm²)
b)
c)
d)

Figura 12.20. Diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Fomitopsis pinicola a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm

A partir de las 3 horas, en todos los casos, se observa que los sistemas comienzan a estar dominados por procesos de adsorción y desorción de especies, evidenciado por la aparición de rizos inductivos en los diagramas de Nyquist a bajas frecuencias. Este cambio en la forma de los semicírculos, donde el diámetro del semicírculo aumentan durante las primeras horas, pero luego tienden a estabilizarse o disminuir, indica que las moléculas del inhibidor están experimentando dinámicas de adsorción y desorción en la interfase metal-electrolito [199]. Este comportamiento puede fundamentarse termodinámicamente considerando que, aunque la adsorción inicial es favorable y espontánea, con el tiempo factores como el aumento en la entropía del sistema y la competencia con moléculas de agua y iones agresivos (H^+, SO_4^{2-}) fenómeno igual presentado en el capítulo 11.7.2

A 50 ppm, la impedancia inicial es de 525 Ω·cm² a las 0 horas, aumentando a 1400 Ω·cm² a las 3 horas y alcanzando un máximo de 1600 Ω·cm² a las 6 horas. Aunque se observa una ligera disminución a 1300 Ω·cm² a las 12 horas y 1150 Ω·cm² a las 24 horas, estos valores son significativamente superiores al sistema sin inhibidor, que presenta un Rct de 70 Ω·cm² a las 0 horas y disminuye a 45 Ω·cm² a las 24 horas.

Este incremento en la impedancia indica una adsorción eficiente y rápida de las moléculas inhibidoras de *Fomitopsis pinicola* sobre la superficie del acero, formando una película protectora que incrementa la energía libre de Gibbs del sistema y aumenta la energía de activación necesaria para los procesos corrosivos [192]. Las moléculas bioactivas presentes en *Fomitopsis pinicola*, como ácido hidrazinoacético etil éster, 5-metil-2-pirrolidona, ácido 3-

hidroxidodecanoico, desulfosinigrina, ácido 9,12,15-octadecatrienoico, 2-(acetoxi)-1-[(acetoxi)metiletil éster, 1,10-cicloicosanodiona, ácido ftálico di(2-propilpentil) éster, (Z)-13-docosenamida y dehidroergosterol, poseen múltiples grupos funcionales hidroxilo, carboxilo, carbonilo y amino que pueden interactuar fuertemente con los orbitales d vacantes del hierro mediante enlaces de coordinación y puentes de hidrógeno [208]. Estas interacciones químicas favorecen la adsorción quimisorbida de las moléculas inhibidoras, siguiendo isotermas de adsorción tipo Langmuir o Temkin, [209, 210].

A concentraciones más altas, como 100 ppm, la impedancia inicial es de 1500 Ω·cm² a las 0 horas, aumentando a 2200 Ω·cm² a las 3 horas. Aunque se observa una disminución a 1950 Ω·cm² a las 6 horas y a 1250 Ω·cm² a las 12 horas, la impedancia sigue siendo significativamente superior al sistema sin inhibidor. A las 24 horas, la impedancia es de 700 Ω·cm², lo que indica que, aunque hay una disminución en la eficacia, el inhibidor aún proporciona una protección considerable en comparación con Ustilago maydis, que muestra valores de Rct mucho más bajos en el mismo intervalo de tiempo.

En la concentración de 200 ppm, la impedancia aumenta de 1100 Ω·cm² a las 0 horas a 2250 Ω·cm² a las 3 horas, disminuyendo ligeramente a 1550 Ω·cm² a las 6 horas y estabilizándose en 1250 Ω·cm² a las 12 horas y 1150 Ω·cm² a las 24 horas. Este comportamiento sugiere que el inhibidor mantiene una protección efectiva a lo largo del tiempo, gracias a la formación de una película inhibidora estable.

Este comportamiento contrasta con el reportado en otros estudios sobre inhibidores naturales. Umoren et al. [211] examinaron la inhibición de la corrosión del acero dulce en ácido sulfúrico utilizando goma arábiga. Observaron que, aunque la impedancia aumentaba con la concentración del inhibidor, el valor máximo alcanzado fue de aproximadamente 1500 Ω·cm², y los valores disminuían con el tiempo debido a la desorción de las moléculas inhibidoras.

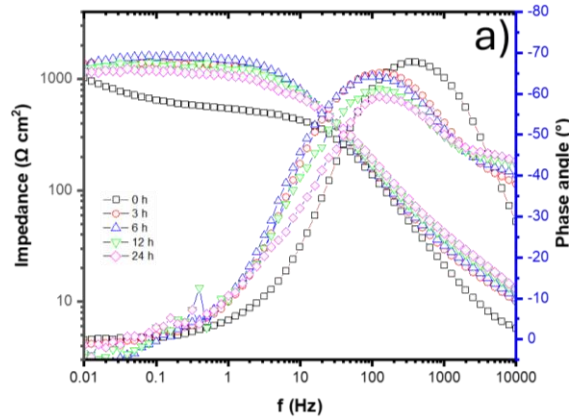
A la concentración más alta de 400 ppm, se observa un comportamiento excepcional la impedancia inicial de 1150 Ω·cm² a las 0 horas aumenta significativamente a 2300 Ω·cm² a las 3 horas, 2500 Ω·cm² a las 6 horas, 2600 Ω·cm² a las 12 horas y alcanza un máximo de 2850 Ω·cm² a las 24 horas. Este incremento sostenido indica que las moléculas de *F. pinicola* no solo se adsorben eficientemente, sino que también forman una película inhibidora más densa, estable y resistente a la desorción. Esto puede atribuirse a las interacciones químicas más fuertes y a la formación de complejos superficiales estables que aumentan la energía de activación para las reacciones de corrosión [210].

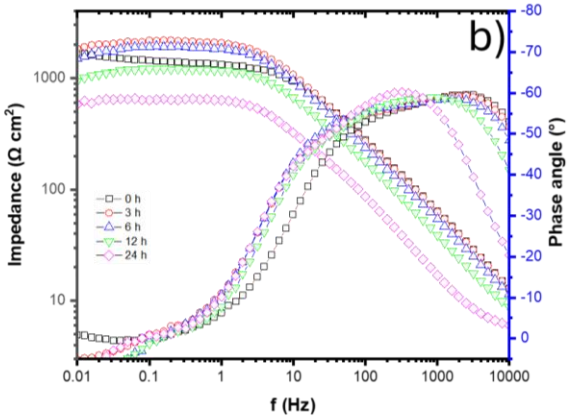
Los rizos inductivos observados en los diagramas pueden asociarse con fenómenos de relajación y reorganización molecular en la interfase metal-electrolito, así como con la formación de estructuras supramoleculares que mejoran las propiedades barrera de la película inhibidora [199]. Este comportamiento refleja una desviación favorable del sistema hacia un estado de mayor energía libre, pero con una barrera energética elevada que dificulta la progresión de los procesos corrosivos, incluso en medios altamente agresivos como el ácido sulfúrico 0.5 M [212].

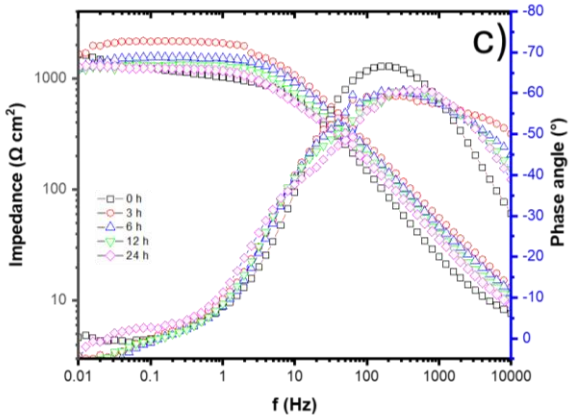
Al comparar con *Ustilago maydis*, donde se observa una disminución progresiva de la impedancia después de 12 horas (por ejemplo, de 100 Ω·cm² a 40 Ω·cm² a las 24 horas en 200 ppm), *Fomitopsis pinicola* muestra una estabilización o incluso un incremento en Rct con el tiempo. Esto sugiere que las moléculas de *Fomitopsis pinicola* forman interacciones más fuertes y estables con la superficie metálica, gracias a su estructura molecular más compleja y a la presencia de múltiples grupos funcionales capaces de formar enlaces sólidos con el [213].

Li et al.[190] investigaron la inhibición de la corrosión del acero en 0.5 M de H_2SO_4 utilizando algunos alcaloides extraídos de plantas. Informaron que la impedancia máxima alcanzada fue de aproximadamente 800 Ω·cm² en

concentraciones más altas del inhibidor, y los valores de impedancia tendían a disminuir tras tiempos prolongados de inmersión debido a la inestabilidad de la película inhibidora adsorbida. De manera similar, El-Etre et al.[214]estudiaron el efecto inhibidor de la miel natural sobre la corrosión del acero en ambientes ácidos y encontraron que, si bien los valores iniciales de Rct eran elevados, disminuían con el tiempo, indicando una pérdida de eficiencia protectora.


a)
Impedance (Ω cm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h


b)
Impedance (Ω cm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h


c)
Impedance (Ω cm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h

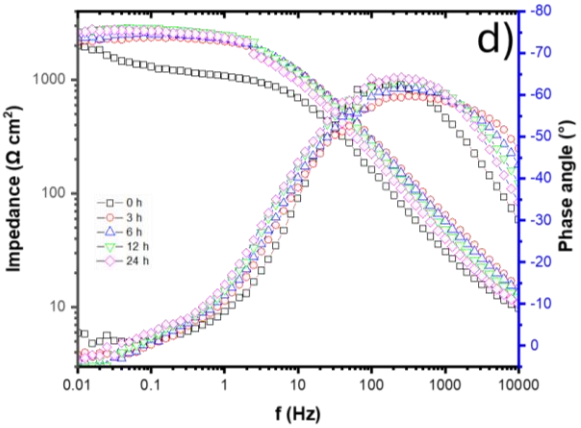

d)
Impedance (Ω cm²)
Phase angle (°)
f (Hz)
0 h
3 h
6 h
12 h
24 h

Figura 12.21. Diagramas de Bode a distintos tiempos de exposición para el acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M en presencia del extracto de *Fomitopsis pinicola a* a) 50ppm b) 100ppm c) 200ppm y d) 400ppm

Los diagramas de Bode representados en la Figura 12.21 ofrecen una visión integral y profunda del comportamiento electroquímico del inhibidor *Fomitopsis pinicola* en la protección del acero al carbono 1018 sumergido en ácido sulfúrico 0.5 M, evaluando la impedancia y el ángulo de fase máximo en función de la frecuencia y el tiempo; cada cambio en estas gráficas refleja fenómenos críticos relacionados con la formación, estabilización o degradación de la película inhibidora. Inicialmente, a 0 horas, se observa un ángulo de fase elevado -70° y una impedancia de 670 Ω·cm², indicando una adsorción rápida y eficiente del inhibidor sobre la superficie metálica, formando una película protectora que bloquea eficazmente la transferencia de carga y confiere un comportamiento capacitivo fuerte al sistema [198]. La amplitud del ángulo de fase, que representa el rango de frecuencias donde se mantiene una respuesta capacitiva elevada, es moderada a alta en concentraciones mayores 200 y 400 ppm, reflejando una película inhibidora más densa y estable desde el inicio. Durante la fase de adsorción y estabilización de la película entre 3 y 6 horas, el ángulo de fase se mantiene elevado alrededor de -60° a -70° para todas las concentraciones y la impedancia continúa aumentando en relación a la concentración, lo que sugiere que las moléculas inhibidoras están reorganizándose y adsorbiéndose de manera más estable sobre la superficie metálica, mejorando la calidad y eficacia de la película protectora [200]). Tripathi et al [77].

A las 12 horas, en concentraciones más bajas de 50 y 100 ppm (Figura 12.21 (a) y (b)), se observa una disminución del ángulo de fase hacia -58° a -61° y una caída en la impedancia, indicando que las moléculas adsorbidas comienzan a desorberse parcialmente, reduciendo la efectividad de la película

inhibidora [213]. En contraste, en concentraciones de 200 y 400 ppm (Figura 12.21 c y d), la película inhibidora mantiene su estabilidad, con ángulos de fase cercanos a -60° y una amplitud amplia, reflejando que la protección sigue siendo efectiva en un rango significativo de frecuencias.

A las 24 horas, en concentraciones de 50 y 100ppm, el ángulo de fase cae aún más (hasta -35° a -40°), evidenciando una pérdida significativa de la capacidad protectora de la película; Singh et al. [213], donde se evaluó la inhibición de la corrosión del acero suave en ácido clorhídrico utilizando compuestos orgánicos, se observó que, aunque inicialmente se alcanzaban ángulos de fase elevados y altas impedancias, estos valores disminuían significativamente después de 24 horas de inmersión. Mientras que, en 400 ppm, el ángulo de fase se mantiene elevado (en -64°) y la impedancia permanece alta (alrededor de 2646 $\Omega \cdot cm^2$), indicando que el inhibidor proporciona una protección prolongada y resistente a cambios en las condiciones ambientales [29].

La mayor amplitud del ángulo de fase en concentraciones altas sugiere una película inhibidora más efectiva y estable en diferentes frecuencias, capaz de adaptarse mejor a fluctuaciones en las condiciones del medio y ofrecer una protección más consistente; esto se atribuye a una mayor densidad y homogeneidad de la película formada por las moléculas bioactivas de *Fomitopsis. pinicola*, [215].

En contraste, *Ustilago maydis* presenta una formación de la película inhibidora menos eficiente. A las 0 horas, el ángulo de fase es menor -60° a -65° y la impedancia inicial es más baja. La amplitud del ángulo de fase es más limitada, indicando que la protección es menos efectiva y está restringida a un rango más estrecho de frecuencias.

En 400 ppm, *Fomitopsis. pinicola* logra mantener una protección eficaz y sostenida, mientras que *Ustilago maydis. maydis* no muestra una mejora significativa incluso al aumentar la concentración. Esto indica que las

moléculas inhibidoras de *Fomitopsis pinicola* tienen una mayor capacidad para formar una película protectora densa y estable, posiblemente debido a su estructura molecular más compleja y a la presencia de múltiples grupos funcionales que facilitan interacciones más fuertes con la superficie metálica [56].

12.8 Circuitos Equivalentes

12.8.1 Circuito equivalente sin inhibidor

Los circuitos electroquímicos aplicados a la corrosión son modelos eléctricos que representan el comportamiento de sistemas metálicos expuestos a soluciones corrosivas. Ayudan a comprender, analizar y simular fenómenos de corrosión utilizando parámetros eléctricos, tales como resistencias, capacitancias y fuentes de corriente [216].

El metal y la doble capa electroquímica forman un capacitor, donde la carga está representada por los electrones y los iones metálicos que deben atravesar la doble capa. Se utiliza un Elemento de Fase Constante (CPE) en lugar de un capacitor ideal (C) en los modelos de circuitos equivalentes para estudios de corrosión porque la respuesta electroquímica real de la doble capa eléctrica en la interfaz metal-electrolito no se comporta como un capacitor perfecto. Un capacitor ideal supone una superficie metálica perfectamente lisa y homogénea, lo que resulta en una capacitancia constante y un ángulo de fase de −90 en todas las frecuencias. Sin embargo, en sistemas reales, la superficie del metal presenta rugosidades, heterogeneidades y distribuciones de sitios activos, lo que provoca desviaciones del comportamiento capacitivo ideal [56]. La capacitancia de la doble capa eléctrica (CPEdl) refleja el comportamiento capacitivo en la interfaz metal-electrolito y proporciona información sobre la rugosidad y heterogeneidad de la superficie metálica; su valor está inversamente relacionado con el espesor de la doble capa;

$$c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda A} = \frac{1}{2\pi R_{eq} f_{ma}} \quad (12.15)$$

De modo que un aumento en el espesor (λ) disminuye la capacitancia. La resistencia de la solución (Rs) representa la oposición al paso de corriente eléctrica en el electrolito o medio corrosivo y puede variar debido a la disolución de productos de corrosión en la solución, lo que afecta la conductividad del medio.

La resistencia a la transferencia de carga (Rct) indica la resistencia al flujo de electrones durante las reacciones electroquímicas de corrosión y está directamente relacionada con la velocidad de corrosión: una Rct elevada implica una velocidad de corrosión menor. La resistencia de polarización (Rp) se deriva principalmente de Rct y representa la resistencia total al proceso de corrosión, incluyendo la transferencia de carga y otras resistencias asociadas

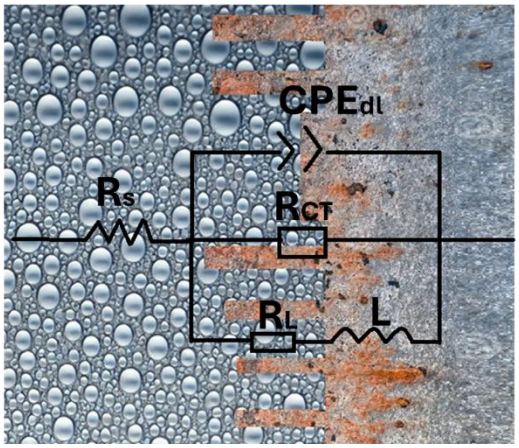


Figura 12.22 Circuito eléctrico utilizado para los datos EIS del metal sin inhibidor

Tabla 12.5 Parámetros electroquímicos utilizados para los resultados EIS.

Concentracion (ppm)	Tiempo (horas)	R_s (Ω cm²)	CPEdl (μF cm⁻²)	n	R_p (Ω cm²)	L (H)	R_L (Ω cm²)
Blanco	0	7.433	0.0002489	0.68938	47.22	5.935	18.3

	3	6.072	0.0002637	0.8828	50.67	5.858	9.097
	6	5.856	0.00048114	0.87613	51	4.99	7.747
	12	6.148	0.00066859	0.88454	46.12	5.226	4.759
	24	6.043	0.0011526	0.84693	36.11	3.76	2.383

Los resultados obtenidos en el estudio de la corrosión del acero 1018 en ácido sulfúrico en la Figura 12.22 revelan una degradación progresiva de la superficie metálica, evidenciada por cambios significativos en los parámetros electroquímicos medidos.

Rs (Ω·cm²) es la resistencia de la solución, influenciada por la conductividad del electrolito debido a la corrosión. CPEdl (μF·cm²) representa la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interfaz metal-electrolito; cambios en este valor indican modificaciones en la rugosidad y heterogeneidad de la superficie metálica. El exponente n señala desviaciones respecto a un capacitor ideal, donde valores menores a uno reflejan irregularidades superficiales. La Rp (Ω·cm²), resistencia de polarización, está inversamente relacionada con la velocidad de corrosión; valores más altos implican menor corrosión. L (H) y RL (Ω·cm²) corresponden a la inductancia y resistencia inductiva, asociadas a procesos dinámicos en la superficie metálica que afectan la respuesta electroquímica

La Resistencia de Polarización (R_p), inicialmente alta con un valor de 47.22 Ωcm² a las 0 horas, disminuye ligeramente a 46.12 Ωcm² entre las 3 y 6 horas, y cae notablemente a 36.11 Ω·cm² después de 12 a 24 horas. R_{ct} aumenta porque al disminuir la velocidad de corrosión disminuye el flujo de iones metálicos a través de la doble capa disminuyendo su conductividad. Simultáneamente, la Capacidad de la Doble Capa Eléctrica (CPE_{dl}) aumenta de 0.0002489 μF·cm^{-2} al inicio, a 0.00048114 μF·cm^{-2} en la fase intermedia y

alcanza 0.0011526 μF·cm^{-2} en la fase avanzada. La CPE_{dl} aumenta porque la adsorción del inhibidor aumenta el espesor de la doble capa:

$$c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda A} = \frac{1}{2\pi R_{eq} f_{ma}} \tag{12.15}$$

Estos cambios aumentan la capacidad de la doble capa eléctrica, afectando las propiedades electroquímicas y favoreciendo la corrosión al desviarse del comportamiento de un capacitor ideal [217]. La Inductancia (L) y la Resistencia Inductiva (R_L) también muestran variaciones notables: L disminuye de 5.935 H al inicio a 4.99 H en la fase intermedia, y finalmente a 3.76 H en la fase avanzada, mientras que R_L se reduce a 2.383 Ω·cm². Estas reducciones indican que los procesos de adsorción y desadsorción de iones en la superficie son cada vez menos significativos, ya que la acumulación de productos corrosivos bloquea los sitios activos, impidiendo la interacción dinámica con los iones y contribuyendo al deterioro del metal [199]. Aunque no se proporcionaron valores específicos de la Resistencia del Electrolito (R_s), es importante destacar que variaciones en Rs podrían reflejar cambios en la conductividad del medio, influenciando el flujo de iones y, por ende, la velocidad de corrosión. En conjunto, estos resultados evidencian cómo la superficie metálica evoluciona durante el proceso de corrosión y cómo cada parámetro electroquímico es un reflejo directo de los cambios físicos y químicos que ocurren a nivel molecular en la interfaz metal-electrolito, y subrayando la importancia de la utilización de inhibidores de corrosión para controlar estos parámetros para prevenir la degradación del acero 1018 en entornos corrosivos [218].

12.8.2 Circuito electroquímico del *Ustilago maydis* como inhibidor

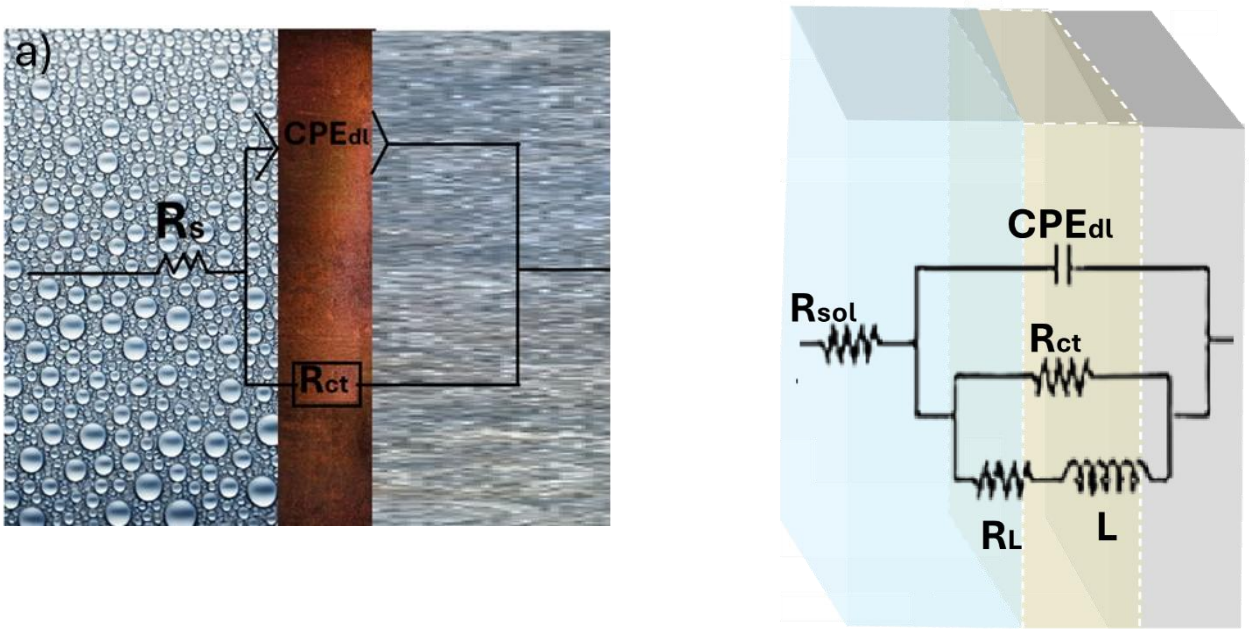


Figura 12.23 Circuito eléctrico utilizado para ajustar los datos EIS a una respuesta a) capacitiva del metal con inhibibor de *Ustilago maydis b)* respuesta Inductiva del metal con inhibibor de *Ustilago maydis*

El circuito electroquímico usado para simular el comportamiento electroquímico del acero 1018 en ácido sulfúrico en presencia del inhibidor *Ustilago maydis* interpretado en la Figura 12.23 se puede entender profundamente al analizar la interacción de sus componentes moleculares con la superficie metálica.

El valor de Rs muestra variaciones significativas en función de la concentración del inhibidor y el tiempo. A una concentración de 400 ppm, Rs es de 8.538 Ω·cm² al inicio, disminuyendo a 5.735 Ω·cm² después de 24 horas. Este comportamiento sugiere que los componentes del inhibidor interactúan con los iones en solución, modificando la conductividad del medio[190]. La

disminución de Rs con el tiempo puede atribuirse a la liberación de iones metálicos debido a la corrosión o a cambios en la estructura de la solución, como se ha observado en estudios.

El valor de CPE_{dl} aumenta con el tiempo en todas las concentraciones. Este incremento en la capacitancia se debe a que la adsorción del inhibidor aumenta el espesor de la doble capa $c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda A} = \frac{1}{2\pi R_{eq} f_{ma}}$, formando una película protectora más gruesa y estable que altera las propiedades dieléctricas de la interfaz., a 400 ppm, CPE_{dl} incrementa de 2.52×10^{-5} mF·cm^{-2} al inicio a 1.28×10^{-4} mF·cm^{-2} después de 24 horas. Este aumento en la capacitancia refleja la formación de una película protectora más gruesa y estable, que altera las propiedades dieléctricas de la interfase metal-electrolito. Este fenómeno ha sido reportado previamente en la literatura, destacando la importancia de la adsorción en la eficacia de los inhibidores [219].

El exponente n del CPE disminuye con el tiempo, lo que indica un aumento en la rugosidad y heterogeneidad de la superficie metálica. A 400 ppm, n desciende de 0.8676 al inicio a 0.8497 a las 24 horas. Esta disminución puede asociarse con la formación de una película protectora compleja y dinámica, compuesta por los diversos componentes del inhibidor. Valores más altos de n en concentraciones mayores sugieren una superficie más homogénea, lo que se traduce en una mejor protección [220].

La resistencia a la polarización (Rp) es un parámetro clave que refleja la resistencia del sistema a las reacciones de corrosión. Los valores elevados y sostenidos de Rp a concentraciones de 400 ppm (incrementando de 352.8 Ω·cm² al inicio a 528.4 Ω·cm² a las 6 horas y manteniéndose en 306.4 Ω·cm² después de 24 horas) demuestran la eficacia del *Ustilago maydis* en la inhibición de la corrosión del acero 1018 en ácido sulfúrico. Este comportamiento se debe a la formación de una película protectora estable y uniforme, facilitada por la sinergia de los componentes activos del inhibidor.

Estudios previos han mostrado que mayores concentraciones de inhibidores orgánicos mejoran la formación de películas protectoras más compactas [221].

La L y la R_L proporcionan información sobre los procesos dinámicos en la interfase metal-solución, como la adsorción y desorción de los componentes inhibidores. A 400 ppm, L aumenta significativamente de 10.99 H al inicio a 305.8 H después de 24 horas, mientras que R_L incrementa de 14.28 Ω·cm² a 35.98 Ω·cm² en el mismo período. Estos cambios indican procesos de estabilización y consolidación de la película protectora, contribuyendo a una mayor resistencia a la corrosión. Valores negativos de RL en concentraciones menores sugieren inestabilidades en la capa protectora, lo que puede conducir a una corrosión acelerada [222].

Tabla 12.6. Parámetros electroquímicos obtenidos para ajustar los datos de EIS usando *Ustilago maydis*

Concentración (ppm)	Tiempo (horas)	R_s (Ω cm²)	CPEdl (Mf cm⁻²)	n	R_{ct} (Ω cm²)	L (H)	R_L (Ω cm²)
50	0	5.991	4.4026×10^{-5}	0.85685	118		
	3	5.52	1.0895×10^{-6}	0.91987	191.9	2.785	6.764
	6	5.355	1.528×10^{-6}	0.91099	206.5	2.274	8.973
	12	5.426	2.1793×10^{-6}	0.88299	184	1.813	10.3
	24	4.865	4.2718×10^{-4}	0.78305	56.97	5.5	6.802
100	0	5.991	2.9328×10^{-5}	0.90334	240		
	3	6.23	1.3432×10^{-5}	0.88958	125	20.49	25.86
	6	3.52	1.023×10^{-4}	0.85039	251.5	4.953	13.37
	12	2.466	1.2645×10^{-4}	0.80971	181.4	24.65	14.38
	24	5.079	1.811×10^{-4}	0.71509	213	28	20.19
200	0	5.991	4.1761×10^{-5}	0.89105	170.7		
	3	4.293	8.7032×10^{-6}	0.8737	266.3	25.46	20.98
	6	4.014	7.5205×10^{-6}	0.86307	232.4	298.1	24.38
	12	3.952	8.0011×10^{-6}	0.83664	174.7	70.59	16.02
	24	4.561	1.6871×10^{-3}	0.77314	20.78	59	-20.96
400	0	8.538	2.5191×10^{-5}	0.86759	352.8	10.99	14.28
	3	8.388	5.7184×10^{-6}	0.90844	508.8	36.83	27.94
	6	8.268	7.4934×10^{-6}	0.90719	558.4	159.2	55.11
	12	7.95	1.0319×10^{-6}	0.87984	499.5	263.7	51.86
	24	7.556	1.28×10^{-6}	0.84968	306.4	305.8	35.98

Los componentes del *Ustilago maydis* desempeñan funciones específicas en la inhibición de la corrosión: el decil-glucósido actúa como surfactante no iónico, reduciendo la tensión superficial y mejorando la adsorción de los demás componentes en la superficie metálica para formar una barrera hidrofóbica; el diglicerol, un polialcohol con múltiples grupos hidroxilo, establece enlaces de hidrógeno con el acero y otros componentes del inhibidor, contribuyendo a una película protectora reticulada y resistente; los azúcares como DL-arabinosa, D-glucopiranosa, D-manosa, melibiosa y arabinosa, ricos en grupos hidroxilo, se adsorben sobre la superficie del acero formando enlaces de hidrógeno y creando una barrera física que impide el ataque corrosivo y sella defectos microscópicos; y el 4-O-β-D-galactopiranosil mejora la densidad y uniformidad de la capa protectora, aumentando la resistencia a la polarización y reduciendo la velocidad de corrosión, lo cual justifica los cambios observados en los parámetros electroquímicos y coincide con investigaciones que destacan la eficacia de compuestos naturales en la inhibición de la corrosión [223].

12.8.2.1 Interpretación Física sobre el Comportamiento del Sistema

El comportamiento electroquímico del acero 1018 en ácido sulfúrico en presencia del inhibidor *Ustilago maydis* demuestra que sus componentes moleculares interactúan sinérgicamente con la superficie metálica para reducir la corrosión. Inicialmente, la disminución de la resistencia del electrolito sugiere una liberación de iones metálicos y cambios en la conductividad del medio, señalando la formación progresiva de una capa protectora. El aumento en la capacitancia de doble capa indica una mayor adsorción de los componentes inhibidores, formando una película más gruesa y estable que actúa como barrera contra agentes corrosivos. Aunque el exponente n del CPE disminuye ligeramente, sugiriendo mayor rugosidad superficial, concentraciones más altas del inhibidor ayudan a mantener una superficie más homogénea. El incremento en la resistencia a la polarización evidencia la eficacia del inhibidor al dificultar las reacciones de corrosión mediante una película estable y uniforme. Los aumentos en la inductancia (en el caso de las concentraciones que presentan un fenómeno inductivo) y resistencia inductiva reflejan procesos dinámicos en la interfase metal-solución, consolidando la película protectora y mejorando la resistencia a la corrosión; en contraste, valores negativos en concentraciones menores indican inestabilidades que podrían acelerar la corrosión. Los componentes específicos del *Ustilago maydis*, como el decil-glucósido, diglicerol y diversos azúcares, contribuyen a formar una barrera hidrofóbica, establecen enlaces de hidrógeno y sellan defectos microscópicos, mejorando la densidad y uniformidad de la capa protectora [224].

11.8.3 Circuito electroquímico del *Fomitopsis pinicola* como inhibidor

En el estudio del comportamiento electroquímico del acero 1018 en ácido sulfúrico con el inhibidor *Fomitopsis pinicola,* se observaron variaciones significativas en los parámetros electroquímicos que reflejan el impacto del

inhibidor en la corrosión. A una concentración baja de 50 ppm, la resistencia del electrolito (Rs) aumentó de 3.874 Ω·cm² al inicio a 14.22 Ω·cm² a las 12 horas, luego disminuyendo a 12.35 Ω·cm² a las 24 horas, lo que sugiere que una mayor movilidad iónica [225].

a) b)

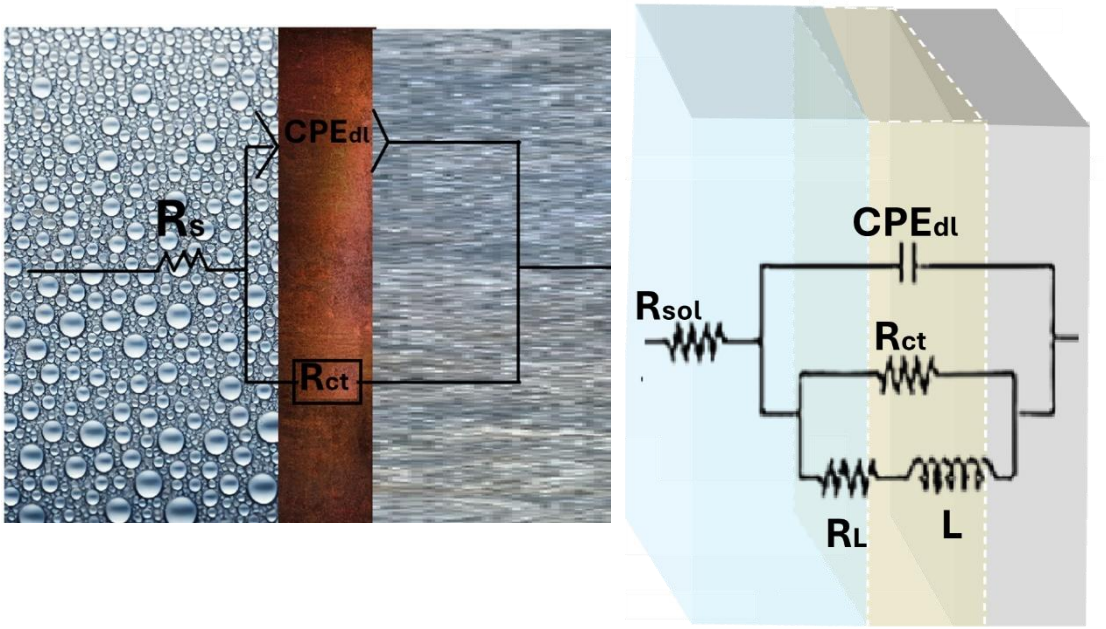


Figura 12.24. Circuitos electroquímicos usados para simular los resultados de EIS en presencia de *Fomitopsis Pinicola* a una respuesta a) capacitiva e b) inductiva del meta Icon inhibibor

En contraste, a una concentración alta de 400 ppm, R_s se mantuvo más baja y estable, iniciando en 2.196 Ω·cm² y alcanzando 5.98 Ω·cm² a las 24 horas, indicando una interacción más efectiva entre el inhibidor y el medio, promoviendo una capa protectora más uniforme.

El valor de CPE_{dl} disminuyó con el tiempo en concentraciones bajas, reflejando la formación de una capa protectora parcial en la superficie del acero, mientras que, en concentraciones más altas, la capacitancia permaneció más constante, sugiriendo una capa inhibidora más efectiva y estable. El exponente

n del CPE disminuyó en concentraciones bajas, indicando mayor heterogeneidad superficial debido a la acumulación de productos de corrosión o degradación de la capa protectora, mientras que, en concentraciones altas, n se mantuvo más constante, reflejando mejor uniformidad en la capa protectora [194, 225]. La Rp mostró incrementos significativos en concentraciones más altas, alcanzando 1173 Ω·cm² a las 24 horas en 400 ppm, indicando una capa inhibidora más eficiente y estable que reduce la velocidad de las reacciones de corrosión [226]. La inductancia (L) y la resistencia asociada (R_L) reflejaron procesos dinámicos en la superficie del metal. En concentraciones bajas, los valores de L y R_L) fueron más altos y mostraron fluctuaciones significativas, sugiriendo que la capa protectora es menos estable y que existen procesos dinámicos como adsorción y desorción del inhibidor, formación y desprendimiento de productos de corrosión, y reorganización de la capa protectora. En concentraciones altas, los cambios en L y R_L) fueron menores, indicando que la capa protectora es más uniforme y estable con procesos dinámicos más controlados [227].

El cambio del circuito equivalente de Warburg en t = 0 horas, donde las reacciones electroquímicas están controladas por difusión debido a la adsorción incompleta del inhibidor, a un circuito con inductor en tiempos posteriores, refleja que el inhibidor comienza a interactuar activamente con la superficie metálica, con procesos dinámicos como la adsorción y desorción del inhibidor, formación y desprendimiento de productos de corrosión, y reorganización de la capa protectora, siendo estos procesos más controlados y efectivos a concentraciones más altas del inhibidor [228].

Tabla 12.7. Parámetros electroquímicos obtenidos para ajustar los datos de EIS usando *Fomitopsis pinicola*

Concentración (ppm)	Tiempo (horas)	R_s (Ω cm²)	CPEdl (μF cm⁻²)	n	R_p (Ω cm²)	L (H)	R_L (Ω cm²)
50	0	3.874	2.749×10^{-5}	0.85603	510.2		
	3	6.809	4.919×10^{-6}	0.75488	1414	134	1180
	6	13.01	3.137×10^{-6}	0.82055	1190	457	413.7
	12	14.22	3.521×10^{-6}	0.78885	1119	3041	212.3
	24	11.35	4.192×10^{-6}	0.74669	709.7	427	452.3
100	0	2.196	2.179×10^{-5}	0.75607	1424		
	3	2.204	3.882×10^{-6}	0.69148	1942	197	457.4
	6	3.012	4.234×10^{-6}	0.70033	1482	289	609.7
	12	3.193	5.188×10^{-5}	0.71619	827.8	390	449.7
	24	4.073	9.252×10^{-5}	0.75149	481.1	282	191.2
200	0	2.196	3.09×10^{-5}	0.81004	1090		
	3	5.864	3.33×10^{-6}	0.7243	1747	296	520.4
	6	6.664	3.26×10^{-6}	0.7494	1185	280	442.9
	12	4.992	4.26×10^{-6}	0.73363	1068	304	316.2
	24	3.491	5.47×10^{-6}	0.7129	1000	304	216.2
400	0	2.196	2.708×10^{-5}	0.81379	1090		
	3	5.303	2.976×10^{-6}	0.7181	2169	130	285.5
	6	5.955	2.91×10^{-6}	0.73553	2228	254	366.2
	12	6.259	2.918×10^{-6}	0.75443	2229	117	610.4
	24	5.98	3.558×10^{-6}	0.75368	2113	113	611.2

12.8.3.1 Interpretación Física sobre el Comportamiento del Sistema

El inhibidor *Fomitopsis pinicola* necesita tiempo para establecer una capa protectora efectiva. Al inicio, el comportamiento del sistema sigue siendo dominado por la difusión de especies corrosivas. Sin embargo, una vez que el

inhibidor comienza a actuar, el comportamiento del sistema cambia al régimen dinámico, representado por la inductancia. La inductancia aparece debido a los procesos dinámicos continuos en la capa inhibidora. Esto puede incluir, adsorción y desorción del inhibidor, formación y desprendimiento de productos de corrosión, reorganización de la capa protectora.

El cambio al circuito con inductor refleja que el inhibidor *Fomitopsis pinicola* tiene un comportamiento dinámico, lo que puede ser ventajoso a corto plazo, ya que permite ajustar la protección de acuerdo con las condiciones del entorno. Sin embargo, se debe monitorear si esta fluctuación afecta la estabilidad del inhibidor a largo plazo.

12.9 Pruebas de Pérdida de Masa

12.9.1 Resultados con *Ustilago Maydis*

12.9.1.1 Efecto de la Concentración del Inhibidor

La Figura 12.26 muestra cómo la pérdida de peso (ΔW) del acero al carbono varía en función de la concentración del extracto de *Ustilago maydis* (50, 100, 200 y 400 ppm) a temperaturas de 25 °C, 40 °C y 60 °C. Se observa una disminución notable en la pérdida de peso al aumentar la concentración del inhibidor en todas las temperaturas analizadas. Este comportamiento se debe a que concentraciones más altas proporcionan una mayor cantidad de moléculas inhibidoras que pueden adsorberse sobre la superficie metálica. Los componentes del extracto, como proteínas, polisacáridos y compuestos fenólicos, contienen heteroátomos (N, O y S) que actúan como centros de adsorción [229]. Estos átomos tienen pares de electrones no compartidos que pueden interactuar con los orbitales vacantes del hierro, formando enlaces de coordinación [230]. La formación de una capa protectora más densa y uniforme limita el contacto del metal con el medio corrosivo, reduciendo así la velocidad de corrosión [212].

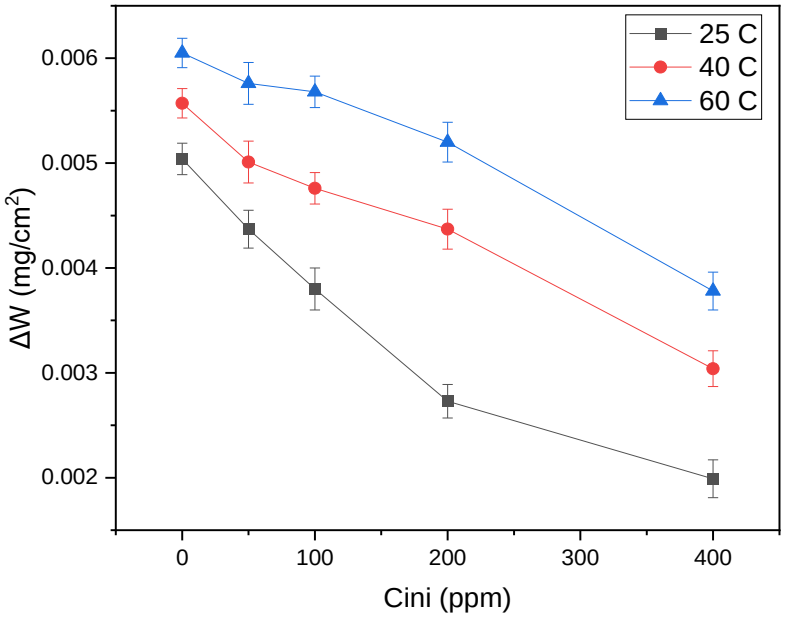


Figura 12.25 Efecto de la concentración de extracto de *Ustilago maydis* sobre la pérdida de peso del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas.

12.9.1.2 Influencia de la Temperatura en la Pérdida de Peso

Independientemente de la concentración del inhibidor, se observa que la pérdida de peso del acero al carbono aumenta con la temperatura. Este fenómeno es coherente con el hecho de que las reacciones de corrosión se aceleran a temperaturas más elevadas debido al incremento en la energía cinética de las moléculas y a una mayor velocidad de las reacciones electroquímicas [231]. El aumento de la temperatura también favorece la desorción de las moléculas del inhibidor adsorbidas en la superficie metálica, disminuyendo su eficacia y permitiendo una interacción más directa entre el metal y el medio corrosivo [232]

El incremento térmico provoca mayor agitación molecular, debilitando las interacciones entre el inhibidor y la superficie del acero y reduciendo la estabilidad de la capa protectora [233]. Además, la adsorción física, predominante a temperaturas más bajas, es un proceso exotérmico; por lo tanto, el aumento de temperatura favorece la desorción según el principio de Le Châtelier [234].

12.9.1.3 Eficiencia de Inhibición en Función de la Concentración y la Temperatura

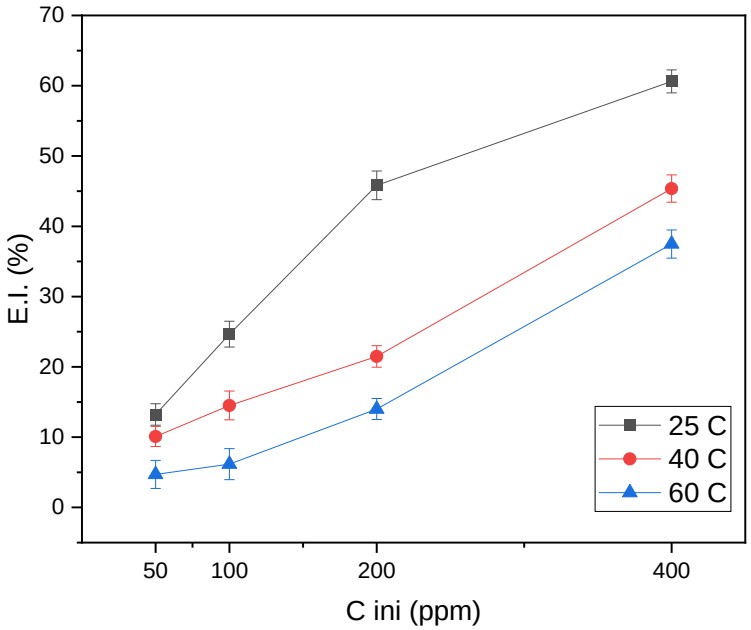


Figura 12.26 Efecto de la concentración de extracto de *Ustilago maydis* sobre la eficiencia inhibidora del acero en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas.

La eficiencia de inhibición ($E.I.$) representada en la Figura 12.26 se calculó utilizando la siguiente fórmula:

Tabla 12.8: Eficiencia de inhibición del extracto de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas

Concentración (ppm)	E.I.% 25 °C	E.I.% 40 °C	E.I.% 60 °C
50	12.5	10	8.3
100	25	20	16.7
200	37.5	25	20.8
400	50	30	25

A una temperatura de 25 °C, la eficiencia de inhibición aumenta de manera significativa con la concentración del extracto. Por ejemplo, con 50 ppm se alcanza una eficiencia del 12.5%, mientras que con 400 ppm se logra un 50% de inhibición. Esto indica que el inhibidor es más efectivo a temperaturas bajas, ya que las moléculas del extracto pueden adsorberse más fácilmente y formar una capa protectora estable en la superficie del acero [174].

Al elevar la temperatura a 40 °C, la eficiencia de inhibición disminuye en comparación con la observada a 25 °C. Con una concentración de 400 ppm, la eficiencia alcanza el 30%. Esta reducción se atribuye a la desorción parcial del inhibidor causada por el aumento de la temperatura, lo que debilita las interacciones entre las moléculas inhibidoras y la superficie metálica [235].

A 60 °C, se observa una disminución adicional en la eficiencia de inhibición, alcanzando un 25% con 400 ppm de inhibidor. La eficacia reducida a esta temperatura se debe a que la energía cinética más alta de las moléculas facilita la desorción del inhibidor y acelera las reacciones de corrosión, disminuyendo significativamente la protección proporcionada por el extracto [235].

El comportamiento observado con *Ustilago maydis* es comparable al reportado para otros hongos como *Lentinula edodes*. En estudios previos, se ha identificado que componentes presentes en los extractos de *Lentinula edodes*,

como polisacáridos, aminoácidos, triterpenos y proteínas que contienen heteroátomos como nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S), se adsorben sobre superficies metálicas a través de estos átomos [236].

12.9.1.4 Isotermas de Absorción

Este capítulo se centra en el análisis detallado de las isotermas de adsorción aplicadas al extracto de *Ustilago maydis* para comprender su mecanismo de inhibición y evaluar su eficacia como inhibidor de la corrosión en acero al carbono 1018 en soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.5 M.

La adsorción de moléculas inhibidoras en la superficie metálica es fundamental para la protección contra la corrosión. Al formar una barrera, estas moléculas reducen la interacción entre el metal y el medio corrosivo [237]. Para describir este proceso y cuantificar la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica, se emplean modelos de isotermas de adsorción.

12.9.1.4.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es ampliamente utilizada para describir la adsorción en superficies homogéneas, asumiendo la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas sin interacciones entre ellas [238]. La ecuación de Langmuir es:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C_{inh} \qquad (12.16)$$

Al graficar $\frac{C_{inh}}{\theta}$ versusC_{inh}, se obtuvo una línea recta con un coeficiente de correlación ajustado R^2de 0.99 (Figura 12.27). Este alto valor de R^2 indica que el modelo de Langmuir describe adecuadamente la adsorción del extracto de *Ustilago maydis* en la superficie del acero al carbono.

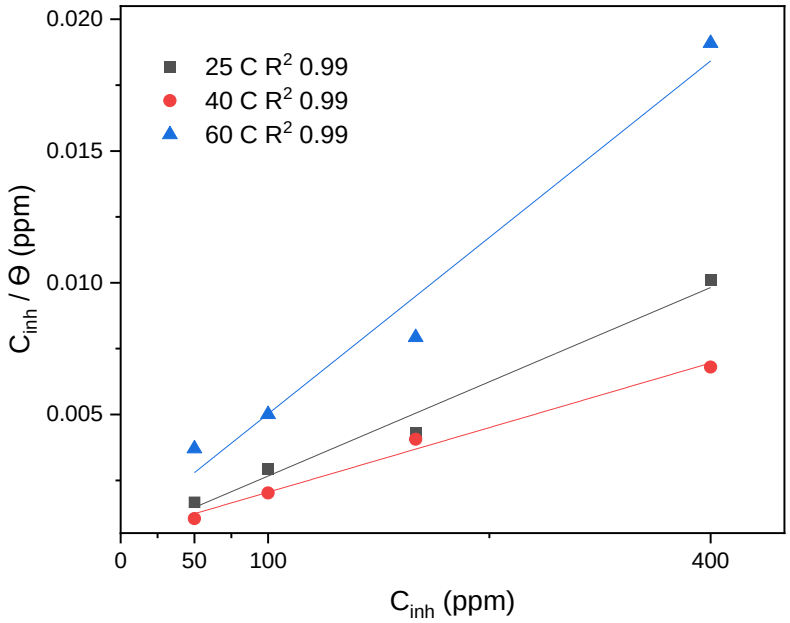


Figura 12.27 Isoterma de Langmuir para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo.

A partir de la intersección en el eje y de la gráfica, se determinaron los valores de K_{ads} para cada temperatura. Luego, se calculó la energía libre estándar de adsorción ΔG_{ads} usando

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solv}} exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (12.17)$$

donde C_{solv} es la concentración molar del agua en solución acuosa.

Tabla 12.9: Valores de K_{ads} y ΔG_{ads} a Diferentes Temperaturas

Temperatura °C	Kads	ΔG°ads (kJ/mol)
25	2.05	-21.31
40	1.86	-20.77
60	1.73	-19.34

Los valores de K_{ads} disminuyen con el incremento de la temperatura, pasando de 2.05 L/mol a 25°C a 1.73 L/mol a 60°C. Esta tendencia sugiere que el proceso de adsorción es exotérmico y que el aumento de la temperatura favorece la desorción de las moléculas adsorbidas [239]. Al aumentar la temperatura, el sistema tiende a favorecer el proceso opuesto (la desorción) para contrarrestar el incremento de energía en el sistema. La disminución en la magnitud negativa de ΔG°_{ads} con el aumento de la temperatura indica que la adsorción es menos espontánea a temperaturas más altas.

Los valores de ΔG°_{ads} obtenidos son menores a -20 kJ/mol, lo que sugiere que la adsorción es predominantemente física (fisisorción) [240]. La fisisorción implica interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno, que son sensibles a cambios de temperatura.

12.9.1.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich (Figura 12.28) es un modelo empírico que describe la adsorción en superficies heterogéneas con energías de adsorción no uniformes [238]. La ecuación es:

$$\theta = K_f C_{inh}^{1/n} / \tag{12.18}$$

Donde:

- K_f es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción.
- n es un parámetro que indica la intensidad de la adsorción.

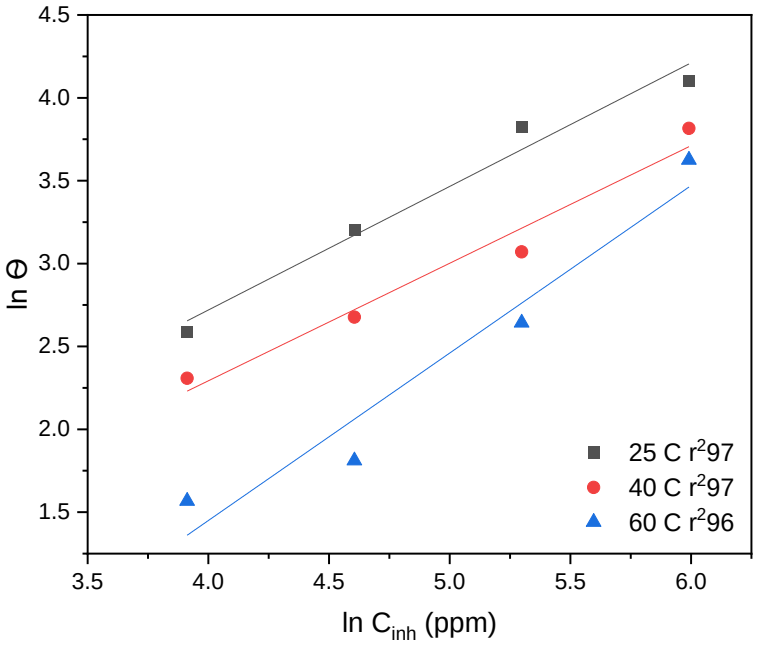


Figura 12.28 Isoterma de Freundlich para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo.

Al graficar $ln\theta$ versus lnC_{inh}, se obtuvieron líneas rectas con coeficientes de correlación R^2 0.96, Interpretado en la Figura 12.28. Aunque ligeramente inferior al obtenido con el modelo de Langmuir, este alto valor de R^2 sugiere que el modelo de Freundlich también puede describir adecuadamente el proceso de adsorción.

El valor obtenido de K_f 0.449 sugiere que el extracto de *Ustilago maydis* tiene una capacidad moderada de adsorción sobre el acero al carbono 1018. Esto es consistente con una adsorción favorable, pero no extremadamente fuerte, lo que es típico en procesos de adsorción física (fisisorción).

El valor de n=1.825 sugiere que la adsorción es favorable, ya que n>1 [241]. indica que la superficie metálica puede presentar heterogeneidades y sitios de

adsorción con diferentes energías. Esto es común en superficies reales donde existen imperfecciones y defectos [242].

12.9.1.4.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin considera interacciones entre moléculas adsorbidas y asume que la energía de adsorción disminuye linealmente con la cobertura superficial [238]. La ecuación es:

$$\theta = \frac{1}{b} ln\,(Cinh) + \frac{1}{b} ln(K_T) \tag{12.19}$$

Donde:

- b es la constante relacionada con la variación de la energía de adsorción,
- K_T es la constante de equilibrio de Temkin.

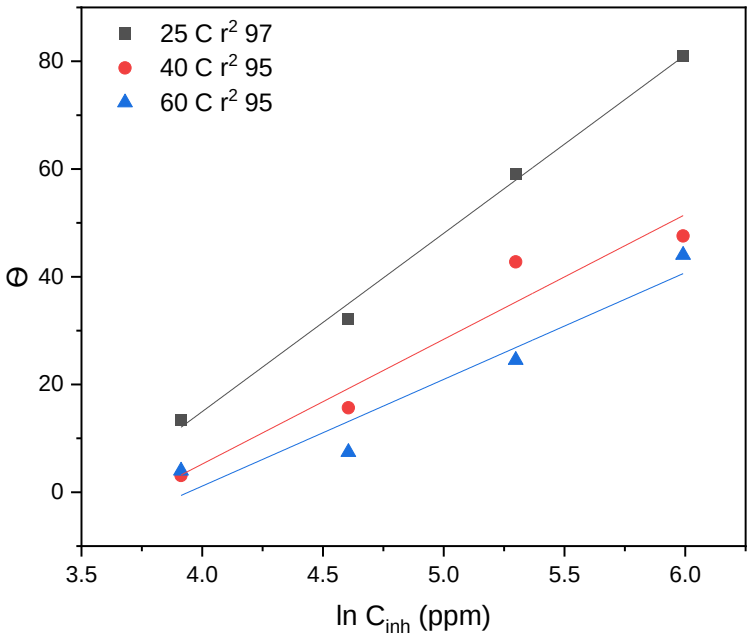


Figura 12.29. Isoterma de Temkin para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo.

El ajuste al modelo de Temkin presentó un R^2 de 0.95, Representado en la Figura 12.30 ligeramente inferior al de los modelos anteriores. al realizar los cálculos de obtiene que el valor de b (Tabla 12.10) indica la variación de la energía de adsorción con la cobertura superficial. Un valor positivo de b sugiere que la energía de adsorción disminuye con el aumento de la cobertura, lo que puede deberse a interacciones repulsivas entre las moléculas adsorbidas [243]. El valor de K_T(Tabla 12.10) sugiere que las interacciones entre las moléculas adsorbidas del extracto de *Ustilago maydis* son significativas en el proceso de adsorción; estas interacciones pueden influir en la formación y estabilidad de la capa protectora sobre la superficie metálica, afectando así la eficacia del inhibidor de corrosión [243].

Tabla 12.10 Parametros de la Isoterma de Temkin

Temperatura (°C)	Pendiente	Ordenada	Constante b	$ln\ K_T$	K_T
25	32.852	-116.134	0.084	2.47693848	0.58
40	7.843	-30.672	0.146	1.92414866	0.27
60	7.576	-30.319	0.165	1.80180981	0.17

12.9.1.4.4 Isoterma de Jovanovic

La isoterma de Jovanovic es una modificación de la isoterma de Langmuir que incorpora consideraciones sobre posibles efectos mecánicos y restricciones estructurales en la adsorción [238]. La ecuación es:

$$\theta = K_{ads} C_{inh} e^{-K_J C_{inh}} \tag{12.20}$$

Donde K_J es una constante relacionada con la desorción.

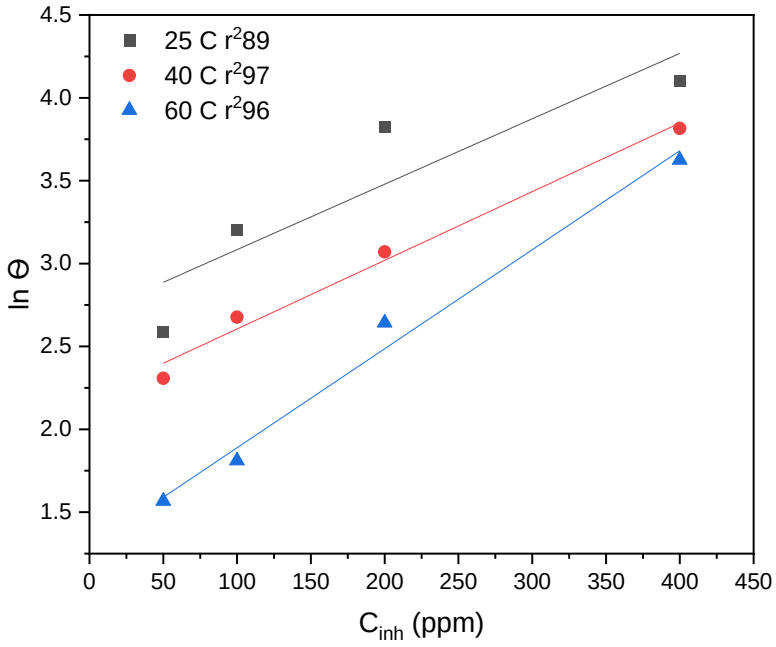


Figura 12.30. Isoterma de Jovanovic para acero al carbono 1018 en presencia de *Ustilago maydis* a diferentes temperaturas de ensayo.

El modelo de Jovanovic mostró un R^2 de 0.89, como lo demuestra la Figura 12.30 significativamente inferior a los obtenidos con los otros modelos. El menor ajuste al modelo de Jovanovic sugiere que las restricciones mecánicas y las interacciones físicas adicionales consideradas en este modelo no son predominantes en el proceso de adsorción del inhibidor en este caso.

Al integrar las isotermas de adsorción en el análisis del extracto de *Ustilago maydis* permite comprender en detalle el mecanismo de inhibición de la corrosión en el acero al carbono 1018. Inicialmente, el modelo de Langmuir sugiere que las moléculas del inhibidor, como DL-arabinosa y D-manosa, se adsorben en sitios específicos y homogéneos de la superficie metálica, formando una monocapa uniforme que actúa como una barrera inicial contra la corrosión. Estas moléculas pequeñas y polares, con múltiples grupos hidroxilo, se adhieren firmemente a los sitios activos del metal mediante

enlaces de hidrógeno y coordinados [244]. A medida que se incrementa la concentración del inhibidor, el modelo de Freundlich describe una adsorción en sitios de energías variables, reflejando la heterogeneidad de la superficie y permitiendo la formación de capas adicionales de protección. Moléculas más grandes, como la D-glucopiranosa y la melibiosa, contribuyen a esta capa compleja y densa, ocupando posiciones y orientaciones diversas en la superficie metálica, lo cual incrementa la eficacia del inhibidor mediante interacciones adicionales como enlaces de hidrógeno y dipolo-dipolo [245]. El modelo de Temkin, por su parte, considera las interacciones atractivas y repulsivas entre las moléculas adsorbidas, las cuales modifican la energía de adsorción y afectan la estabilidad de la capa protectora. Este fenómeno se observa en moléculas más voluminosas y polares, como el decil-glucósido, que estabilizan la capa a bajas temperaturas mediante interacciones hidrofóbicas y de Van der Waals, aunque a altas coberturas estas interacciones se ven limitadas por las repulsiones estéricas, restringiendo la eficacia del inhibidor en concentraciones elevadas [219, 246]. Finalmente, el modelo de Jovanovic aborda el efecto de la desorción, que se vuelve más relevante a temperaturas altas, disminuyendo la eficacia del inhibidor al exponer el metal al medio corrosivo. A temperaturas elevadas, las moléculas adsorbidas, como el decil-glucósido, adquieren mayor energía cinética, superan la energía de adsorción y tienden a desorberse, comprometiendo la integridad de la barrera protectora y aumentando la velocidad de corrosión [156].

12.9.1.5 Energía de Activación, Entalpía y Entropía

El modelo de Langmuir presenta el mejor ajuste estadístico, lo que indica que es el modelo más adecuado para describir el proceso de adsorción del extracto de *Ustilago maydis* en la superficie del acero al carbono (Figura 12.31). Esto indica que el modelo de Langmuir tiene un significado termodinámico directo y permite determinar los parámetros termodinámicos del proceso.

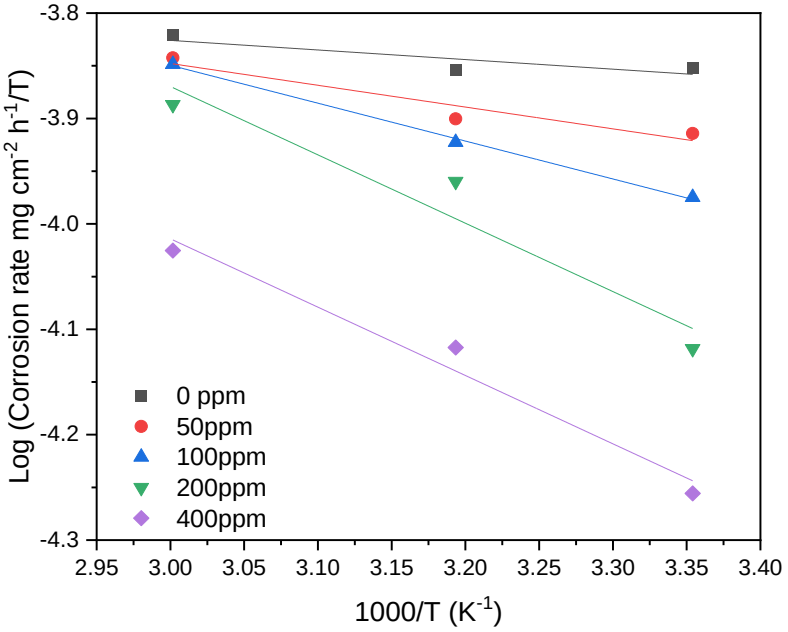


Figura 12.31. Diagrama de Arrhenius para acero al carbono 1018 en 0,5 M H_2SO_4 y diferentes concentraciones de *Ustilago maydis*

Se calcularon los parámetros termodinámicos, incluyendo la energía de activación (Ea), el cambio de entalpía (ΔH) y el cambio de entropía (ΔS), utilizando ecuaciones basadas en el modelo de Arrhenius [205]. Las ecuaciones empleadas fueron:

$$log(\Delta W) = \frac{E_a}{2.3RT} + logA \qquad (12.21)$$

En estas expresiones, $log\ A$ representa el factor preexponencial de Arrhenius, N es el número de Avogadro, y h es la constante de Planck. La ecuación de estado de transición permite el cálculo de la entropía y entalpía de activación. A través de una gráfica de Arrhenius, la pendiente de las líneas resultantes facilitó la determinación de Ea. Al graficar $log(\Delta W/T)$ contra $1/T$, se obtuvieron rectas cuyas intersecciones en el eje y $\left(\frac{\Delta S}{2.3R} + lo\ g\left(\frac{RN}{h}\right)\right)$permitieron calcular ΔS, mientras que las pendientes $(\frac{\Delta H}{2.3R})$

proporcionaron los valores de ΔH. Los resultados están detallados en la Tabla 12.11

Tabla 12.11. Efecto de la concentración de extracto de *Ustilago maydis* en la energía de activación calculada entropía del acero al carbono 1018 en H2SO4 0,5 M.

C (ppm)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	log A
0	9.7	3.03	73.7164967	-4
50	14.9	3.93	74.8653252	-3.5
100	21.6	4.1	76.0141537	-2.2
200	31.5	4.35	78.6947536	-1.3
400	38.2	4.5	81.3753535	4.5

12.9.1.5.1 Energía de Activación

Los valores de E_a aumentan con la concentración del inhibidor, lo que indica que el proceso de corrosión se vuelve progresivamente más difícil en presencia de *Fomitopsis pinicola.* Este incremento en la barrera energética sugiere una protección creciente del metal, requiriendo más energía para que se produzca la corrosión [247]. En este caso, el E_a va desde 9.7 kJ/mol (sin inhibidor) hasta 38.2 kJ/mol (400 ppm), lo cual señala una mejora significativa en la resistencia a la corrosión.

12.9.1.5.2 Factor Pre-exponencial

El factor pre-exponencial (log A) aumenta de manera significativa con la concentración del inhibidor, pasando de -4 (sin inhibidor) a 4.5 (400 ppm). Este comportamiento concuerda con un incremento en la energía de activación. Factores pre-exponenciales altos, como se observa a concentraciones de 200 y 400 ppm, indican que el inhibidor logra una protección eficiente al promover una adsorción más estable en la superficie metálica [248].

12.9.1.5.3 Entalpía

Los valores de ΔH también aumentan levemente con la concentración del inhibidor, partiendo de 3.03 kJ/mol (sin inhibidor) y llegando hasta 4.5 kJ/mol (400 ppm). Este comportamiento sugiere que el proceso de corrosión sigue siendo exotérmico, liberando energía, aunque el efecto del inhibidor disminuye ligeramente esta liberación [249]. La entalpía positiva en todos los casos indica que la adsorción del inhibidor está favorecida a nivel energético [250].

12.9.1.5.4 Entropía

La entropía, ΔS, se vuelve más negativa a medida que aumenta la concentración del inhibidor, comenzando en -73.72 J/mol·K y alcanzando -81.38 J/mol·K en 400 ppm. Un ΔS negativo refleja una disminución en el desorden del sistema, posiblemente debido a que el proceso de corrosión es más lento y las moléculas del acero están más ordenadas o menos desordenadas y reduce el desorden del sistema [251].

Sin el inhibidor, las partículas en la solución (como iones de corrosión, moléculas de agua, etc.) pueden moverse libremente y reaccionar con la superficie del metal, generando corrosión. Esto genera un alto grado de "desorden" en el sistema. Cuando el *Ustilago maydis* se adhiere a la superficie del metal, forma una capa protectora que cubre y organiza la superficie. Esta capa actúa como una barrera que limita el movimiento y acceso de otras moléculas y partículas a la superficie metálica. Como resultado, las moléculas del inhibidor quedan "atrapadas" o "fijas" en la superficie, y los iones que provocan la corrosión tienen menos libertad para moverse y reaccionar con el metal. Esto reduce el número de configuraciones posibles para las moléculas cercanas a la superficie, lo que se traduce en una menor entropía (menor desorden).

12.9.1.5.5 Correlación de los parámetros termodinámicos con los compuestos obtenidos

El aumento observado en la energía de activación (E_a) desde 9.7 kJ/mol sin inhibidor hasta 38.2 kJ/mol a una concentración de 400 ppm del extracto de *Ustilago maydis* indica que la presencia del inhibidor dificulta significativamente el proceso de corrosión, requiriendo más energía para que ocurra la oxidación del metal [252]. Este incremento en la resistencia a la corrosión se atribuye a la adsorción de moléculas específicas presentes en el extracto, como decil-glucósido, diglicerol, DL-arabinosa, D-glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranosil, D-manosa, melibiosa y arabinosa, las cuales contienen múltiples grupos hidroxilo y oxigenados capaces de formar enlaces de hidrógeno y coordinados con la superficie metálica [101]. Estas interacciones promueven la formación de una capa protectora estable y uniforme, lo que se refleja en el aumento significativo del factor pre-exponencial (log A) de -4 a 4.5, consistente con una adsorción más eficiente y estable de las moléculas del inhibidor en la superficie del metal [253]. La ligera elevación en la entalpía (ΔH) de 3.03 kJ/mol a 4.5 kJ/mol sugiere que, aunque el proceso de corrosión sigue siendo exotérmico, la presencia del inhibidor modifica la ruta de reacción al formar una barrera que reduce la liberación de energía [254]. La entropía (ΔS) se vuelve más negativa con el incremento de la concentración del inhibidor, pasando de -73.72 J/mol·K a -81.38 J/mol·K, lo cual indica una disminución en el desorden del sistema [233]. Este cambio entrópico negativo se explica por la formación de una capa adsorbida ordenada de las moléculas del inhibidor en la superficie metálica, restringiendo la movilidad de otras partículas y reduciendo el número de configuraciones posibles [255]. Las moléculas como el decil-glucósido y el diglicerol poseen cadenas hidrofóbicas y cabezas hidrofílicas que favorecen una alineación ordenada en la superficie del metal, mientras que los azúcares como la D-glucopiranosa y la melibiosa pueden formar múltiples enlaces de hidrógeno, reforzando la estabilidad de la capa adsorbida [256]. En conjunto, los

parámetros termodinámicos y cinéticos indican que la adsorción del extracto de *Ustilago maydis* es un proceso espontáneo que resulta en un sistema más ordenado, correlacionando con la formación de una capa protectora eficaz que inhibe la corrosión de manera significativa [189].

12.9.2 Resultados con Fomitopsis Pinicola

12.9.2.1 Efecto de la Concentración del Inhibidor

La técnica gravimétrica, o técnica de pérdida de peso, es una metodología fundamental en el estudio de la corrosión y la eficacia de los inhibidores. Proporciona una medida directa y cuantitativa de la velocidad de corrosión al determinar la pérdida de masa del metal expuesto a un ambiente corrosivo. En este estudio, se evaluó la eficacia del extracto de *Fomitopsis pinicola* como inhibidor de la corrosión en acero al carbono 1018 sumergido en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 0.5 M.

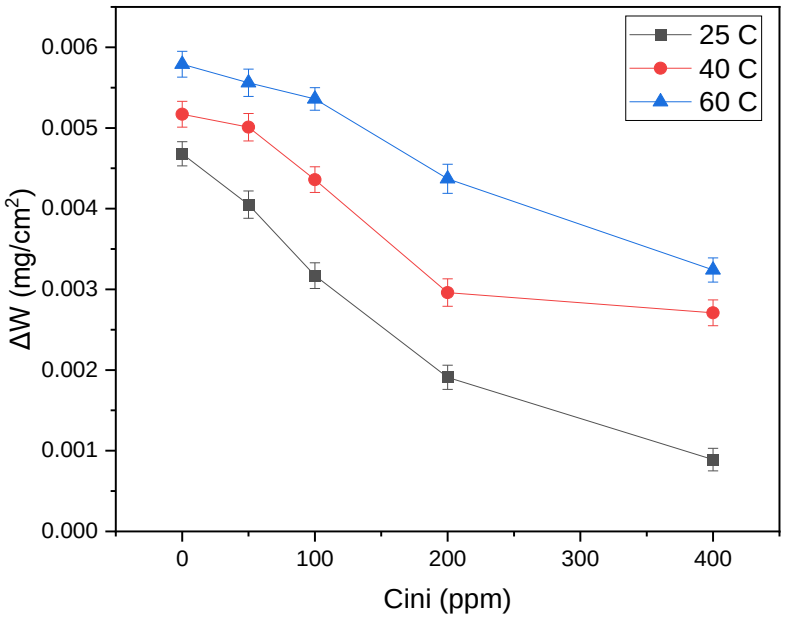


Figura 12.32 Efecto de la concentración de extracto de *Fomitopsis Pincola* sobre la pérdida de peso del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas

Las muestras fueron sumergidas en soluciones de H_2SO_4 al 0.5 M, adicionadas con diferentes concentraciones del extracto de *Fomitopsis pinicola* (50, 100, 200 y 400 ppm). Los ensayos se llevaron a cabo a tres temperaturas distintas: 25°C, 40°C y 60°C, para evaluar el efecto de la temperatura sobre la eficiencia del inhibidor.

La Figura 12.32 muestra la pérdida de peso (ΔW) del acero al carbono en función de la concentración del extracto de *Fomitopsis pinicola* (50, 100, 200 y 400 ppm) a tres temperaturas distintas: 25°C, 40°C y 60°C. Se observa que la pérdida de peso disminuye significativamente con el aumento de la concentración del extracto en todas las temperaturas evaluadas. Este incremento en la eficiencia indica que, a mayores concentraciones, hay una mayor disponibilidad de moléculas del inhibidor para cubrir la superficie metálica. La formación de una monocapa adsorbida más completa reduce significativamente las áreas expuestas al medio corrosivo, disminuyendo la velocidad de corrosión [257].

12.9.2.2 Influencia de la Temperatura en la Pérdida de Peso

La pérdida de peso del acero al carbono aumenta con la temperatura para todas las concentraciones del extracto. Este fenómeno es consistente con el principio de que las reacciones de corrosión se aceleran a temperaturas más altas debido al incremento de la energía cinética y la velocidad de las reacciones electroquímicas [252]. El incremento térmico favorece la desorción de las moléculas del inhibidor, reduciendo su eficacia y permitiendo una mayor interacción entre el metal y el medio corrosivo [101] y el incremento de la energía cinética de las moléculas a temperaturas más altas, lo que acelera las reacciones electroquímicas [258].

12.9.2.3 Eficiencia de Inhibición en Función de la Concentración y la Temperatura

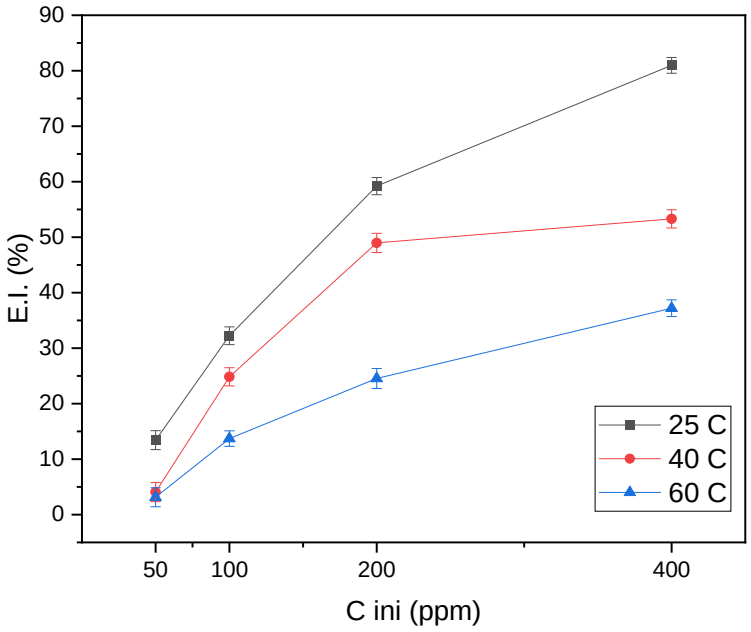


Figura 12.33 Efecto de la concentración de extracto de *Fomitopsis pinicola* sobre la eficacia inhibidora del acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M a diferentes temperaturas.

La eficiencia de inhibición $E.I.\%$ (Figura 12.33) se calculó utilizando la ecuación:

$$E.I.\% = \left(\frac{\Delta W_0 - \Delta W}{\Delta W_0}\right) \times 100 \qquad (12.22)$$

donde ΔW_0es la pérdida de peso sin inhibidor y ΔW es la pérdida de peso con inhibidor.

Tabla 12.12: Eficiencia de Inhibición del Extracto de *Fomitopsis pinicola*

Concentración (ppm)	$E.I.\%$ 25°C	$E.I.\%$ 40°C	$E.I.\%$ 60°C
50	13.42	4.06	3.14
100	32.26	24.83	14.00
200	59.21	48.97	24.54
400	80.97	53.31	37.28

A 25°C, la eficiencia de inhibición aumenta significativamente con la concentración del extracto. A 50 ppm, se obtiene una eficiencia del 13.42%, alcanzando un máximo del 80.97% a 400 ppm. Este resultado sugiere que el inhibidor es más efectivo a temperaturas más bajas, ya que las moléculas del extracto pueden adsorberse más fácilmente y formar una capa protectora estable sobre la superficie metálica [253].

A 40°C, aunque la eficiencia disminuye en comparación con 25°C, sigue siendo considerablemente alta en concentraciones elevadas. A 400 ppm, se alcanza una eficiencia del 53.31%, lo que indica que, pese a la desorción parcial del inhibidor a temperaturas más altas, el efecto protector se mantiene a concentraciones mayores.

A 60°C, la eficiencia muestra una disminución adicional, alcanzando el 37.28% a 400 ppm. Sin embargo, es notable que la eficiencia a 60°C es ligeramente mayor que a 40°C en concentraciones más bajas (por ejemplo, 3.14% a 50 ppm frente al 4.06% a 40°C). Esto puede atribuirse a la mayor pérdida de peso en ausencia de inhibidor a esta temperatura, lo que afecta el cálculo porcentual de la eficiencia de inhibición [183].

El extracto de *Fomitopsis pinicola* muestra un desempeño competitivo en comparación con otros inhibidores naturales reportados, el aceite esencial de *Origanum vulgare* alcanzó una eficiencia del 85% a una concentración de

2000 ppm [259]; el extracto de flores de *Aerva lanata* logró una eficiencia del 88% con 600 ppm de inhibidor [260]; y el extracto de *Ganoderma lucidum* mostró eficiencias en el rango de 60-66% a sus concentraciones más altas [258]. Estos datos resaltan que *Fomitopsis pinicola* no solo es eficiente, sino que también alcanza niveles significativos de inhibición a concentraciones relativamente bajas, lo cual es ventajoso desde el punto de vista económico y ambiental.

12.9.2.4 Isotermas de Absorción

El mecanismo de inhibición de la corrosión por parte de los inhibidores orgánicos generalmente implica la adsorción de moléculas en la superficie del metal, formando una barrera protectora que reduce la interacción entre el metal y el medio corrosivo. Para describir y cuantificar este proceso, se utilizan modelos de isotermas de adsorción que relacionan la cobertura superficial (θ) con la concentración del inhibidor en la solución (C_{inh}).

En este estudio, se aplicaron diferentes isotermas de adsorción para analizar los datos experimentales obtenidos a partir de ensayos gravimétricos realizados a distintas temperaturas (25°C, 40°C y 60°C):

1. Isoterma de Langmuir
2. Isoterma de Freundlich
3. Isoterma de Temkin
4. Isoterma de Jovanovic

El objetivo es determinar cuál de estos modelos describe mejor el proceso de adsorción del extracto de *Fomitopsis pinicola* y extraer parámetros termodinámicos que ayuden a comprender la naturaleza de las interacciones involucradas.

Aunque las pruebas de RPL, impedancia y potenciodinámicas señalan que el ajuste de los datos es para las isotermas de adosrcion del modelo del lagmuir, la importancia de realizar los demás modelos radica en la observación del fenómeno de absorción presente y el comportamiento de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal.

La adsorción de inhibidores sobre superficies metálicas sigue principios que pueden modelarse utilizando distintas isotermas. Cada modelo proporciona información específica sobre la naturaleza de la interacción entre las moléculas inhibidoras y la superficie metálica

12.9.2.4.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos más ampliamente utilizados para describir la adsorción en superficies homogéneas. Este modelo asume que:

- La adsorción se produce en sitios específicos y homogéneos de la superficie metálica.
- Cada sitio de adsorción puede alojar una sola molécula del inhibidor.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- La adsorción es monomolecular, formando una monocapa completa.

Al aplicar la isoterma de Langmuir a los datos experimentales, es posible determinar parámetros termodinámicos esenciales, como la constante de adsorción y la energía libre de Gibbs, proporcionando información sobre la espontaneidad y naturaleza del proceso de adsorción [233].

La ecuación de Langmuir se expresa como:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{Kads} + C_{inh} \qquad (12.16)$$

donde Kads es la constante de equilibrio de adsorción.

Al graficar $\frac{C_{inh}}{\theta}$ versusC_{inh} para los datos experimentales a diferentes temperaturas, se observó un excelente ajuste al modelo de Langmuir, evidenciado por valores de R^2 que exceden 0.95. Esto demuestra una alta concordancia entre los datos experimentales y el modelo teórico.

Al graficar C_{inh}/θ versus C_{inh} para las diferentes temperaturas, se obtuvieron líneas rectas con coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0.99 (Figura 12.34). Este excelente ajuste indica que la isoterma de Langmuir describe el proceso de adsorción del extracto de *Fomitopsis pinicola* en la superficie del acero 1018.

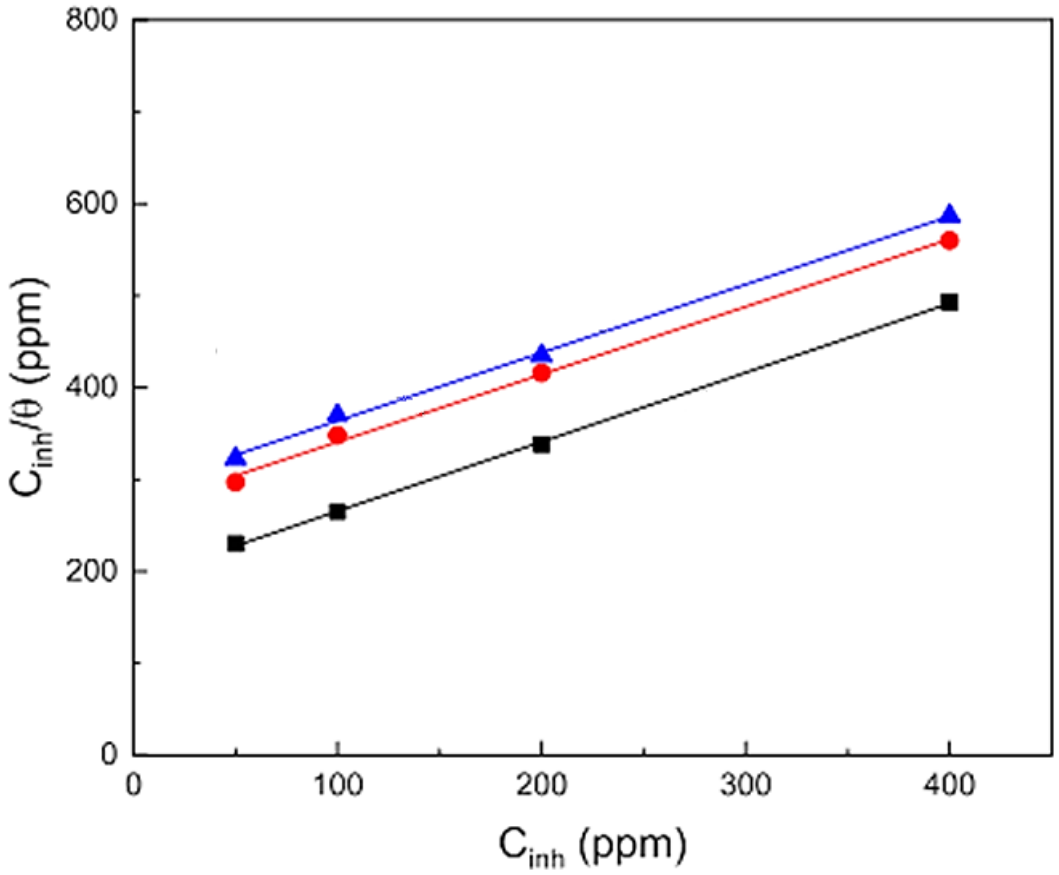


Figura 12.34. Isoterma de Langmuir para acero al carbono 1018 en presencia de Extracto de *Fomitopsis pinicola* a Diferentes Temperaturas de ensayo.

A partir de las intersecciones en el eje y de las gráficas lineales, se calcularon los valores de la constante de adsorción K_{ads} para cada temperatura estudiada:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solv}} exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (12.23)$$

donde $Csolv$ es la concentración molar del agua (55.5 M). La tabla siguiente resume los valores de Kads y la energía libre estándar de adsorción ΔG°ads calculados para cada temperatura:

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 12.13.

Tabla 12.13: Valores de Kad y ΔGads a Diferentes Temperaturas

Temperatura °C	Kads(L/mol)	ΔG°ads (kJ/mol)
25	1.05	-11.31
40	0.86	-10.77
60	0.73	-9.34

La energía libre estándar de adsorción ΔG°_{ads} se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT\ ln\ (55.5K_{ads}) \tag{12.24}$$

Los valores negativos de ΔG°_{ads} indican que el proceso de adsorción es espontáneo. La disminución de K_{ads} con el aumento de la temperatura sugiere que la adsorción del inhibidor es menos favorable a temperaturas más altas. Esto se debe a que las moléculas adsorbidas pueden desorberse más fácilmente cuando aumenta la energía térmica del sistema [261].

Además, los valores de ΔG°_{ads} son menores en magnitud que -20 kJ/mol, lo que indica que la adsorción es predominantemente física (fisisorción) [262]. La fisisorción implica interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno, en lugar de enlaces covalentes fuertes característicos de la quimisorción [263].

Según este modelo, las moléculas del inhibidor forman una monocapa sobre la superficie del metal, lo cual es esencial para lograr una protección eficaz contra la corrosión, como han demostrado estudios previos [113]. El modelo asume que los sitios de adsorción son homogéneos, es decir, cada sitio tiene

igual probabilidad y energía para adsorber una molécula de inhibidor, lo que es coherente con investigaciones que han utilizado la isoterma de Langmuir para describir la adsorción en superficies metálicas [233]. Además, la isoterma de Langmuir supone un equilibrio rápido entre las moléculas adsorbidas y las disueltas en la solución, aspecto que ha sido corroborado en estudios donde los inhibidores muestran adsorción rápida y reversible.

12.9.2.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que describe la adsorción en superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen diferentes energías. Este modelo permite la adsorción en múltiples capas y no asume una saturación de la superficie.

$$\theta = K_f C_{inh}^{1/n} / \tag{12.25}$$

Donde:

- K_f es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción,
- n es un parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción.

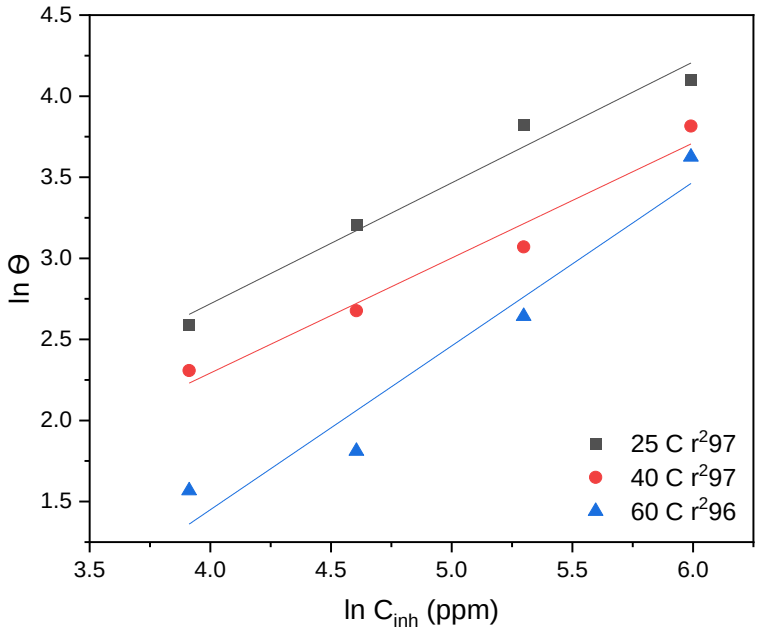


Figura 12.35. Isoterma de Freundlich para acero al carbono 1018 en presencia de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo.

Al graficar $ln\theta$ versus lnC_{inh}, se obtuvieron líneas rectas con coeficientes de correlación (R_2) entre 0.78 y 0.88 (Figura 12.35). Aunque el ajuste no es tan bueno como con la isoterma de Langmuir, los resultados sugieren que la isoterma de Freundlich también puede describir el proceso de adsorción en cierta medida.

El modelo de Freundlich es útil para sistemas donde la superficie del metal es heterogénea, lo que es común en sistemas reales debido a imperfecciones y defectos en la superficie metálica [264]. La presencia de diferentes energías de adsorción implica que algunas moléculas del inhibidor pueden adsorberse más fuertemente que otras, dependiendo del sitio específico.

Los valores de n obtenidos indican la favorabilidad de la adsorción:

- Si n>1n > 1n>1, la adsorción es favorable.

- Si n=1n = 1n=1, la adsorción es lineal.
- Si n<1n < 1n<1, la adsorción es desfavorable.

En este caso, los valores de n fueron mayores a 1, lo que sugiere una adsorción favorable del inhibidor sobre la superficie metálica.

Esto significa que la superficie del metal no es perfectamente uniforme; presenta irregularidades, defectos o zonas con propiedades distintas que afectan cómo y dónde se adsorben las moléculas del inhibidor [113].

Por lo tanto, el hecho de que el modelo de Freundlich muestre un ajuste razonable, aunque no tan preciso como el de Langmuir, sugiere que existe cierta heterogeneidad en la superficie metálica y una distribución de energías de adsorción.

12.9.2.4.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin considera que la energía de adsorción disminuye linealmente con el aumento de la cobertura superficial debido a interacciones entre las moléculas adsorbidas. Este modelo es apropiado cuando hay interacciones atractivas o repulsivas entre moléculas adyacentes. La ecuación que representa este modelo es:

$$\theta = \frac{1}{b} ln\,(Cinh) + \frac{1}{b} ln(K_T) \qquad (12.19)$$

Donde:

- b es la constante relacionada con la variación de la energía de adsorción,
- KT es la constante de equilibrio de Temkin.

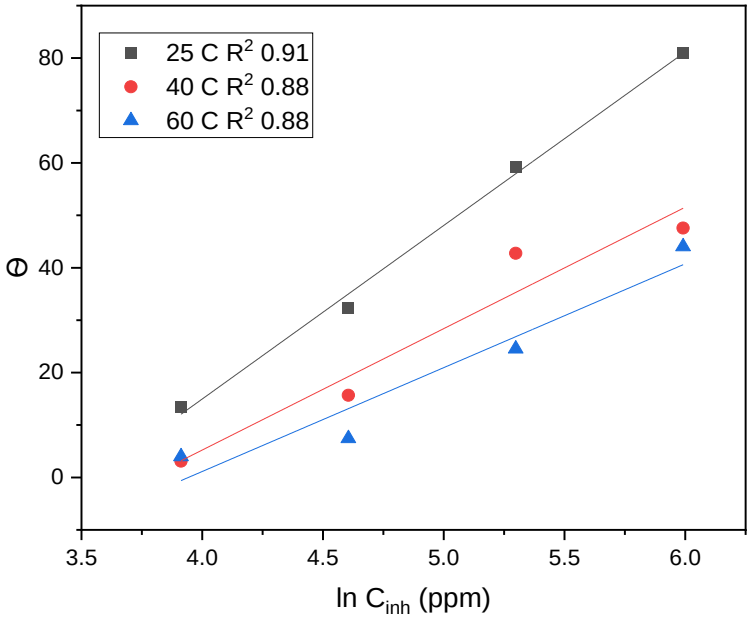


Figura 12.36 Isoterma de Temkin para acero al carbono 1018 en presencia de Extracto de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo

Al graficar θ versus $ln\ C_{inh}$, se obtuvieron líneas rectas con coeficientes de correlación (R^2) entre 0.88 y 0.91 (Figura 12.36). Este ajuste sugiere que las interacciones entre moléculas adsorbidas son significativas en el proceso de adsorción del extracto de *Fomitopsis pinicola*.

Tabla 12.14 Parámetros del modelo de Temkin para diferentes temperaturas en función de la constante de equilibrio K_T

Temperatura (°C)	Pendiente	Ordenada	Constante b	$ln\ K_T$	K_T
25	32.852	-116.134	0.03043	-3.533	0.029
40	7.843	-30.672	0.1275	-3.913	0.02
60	7.576	-30.319	0.132	-4	0.018

El modelo de Temkin es especialmente relevante en sistemas donde las moléculas adsorbidas influyen en la adsorción de moléculas adicionales, debido a interacciones entre ellas que pueden modificar la energía de adsorción [113]. Este modelo considera que la energía de adsorción no es constante, sino que disminuye linealmente con el aumento de la cobertura superficial, reflejando cómo las interacciones moleculares afectan el proceso de adsorción. En el caso del extracto de *Fomitopsis pinicola*, las moléculas inhibidoras contienen grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos y aminas, que pueden interactuar entre sí una vez adsorbidas en la superficie metálica. Estas interacciones, como enlaces de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo entre moléculas vecinas, pueden alterar la energía necesaria para que nuevas moléculas se adsorban, ya sea disminuyéndola y facilitando la adsorción, o aumentándola y dificultándola, afectando así la estabilidad de la capa protectora sobre la superficie metálica. La disminución de K_T con el aumento de la temperatura indica que la afinidad del inhibidor de *Fomitopsis pinicola* por la superficie metálica disminuye a temperaturas más altas, lo que sugiere que el proceso de adsorción es exotérmico; es decir, la adsorción libera energía y, al incrementarse la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la desorción según el principio de Le Châtelier [233]. Además, las interacciones entre moléculas adsorbidas pueden dificultar la adsorción de nuevas moléculas a medida que aumenta la cobertura superficial, lo cual es coherente con el modelo de Temkin que considera una disminución lineal de la energía de adsorción con la cobertura [113, 233].

12.9.2.4.4 Isoterma de Jovanovic

La isoterma de Jovanovic combina aspectos de las isotermas de Langmuir y Freundlich, y considera tanto la saturación de los sitios de adsorción como la desorción simultánea de las moléculas adsorbidas. Su ecuación es:

$$\theta = K_{ads} C_{inh} e^{-K_J C_{inh}} \quad (12.20)$$

Donde KJ es una constante relacionada con la desorción.

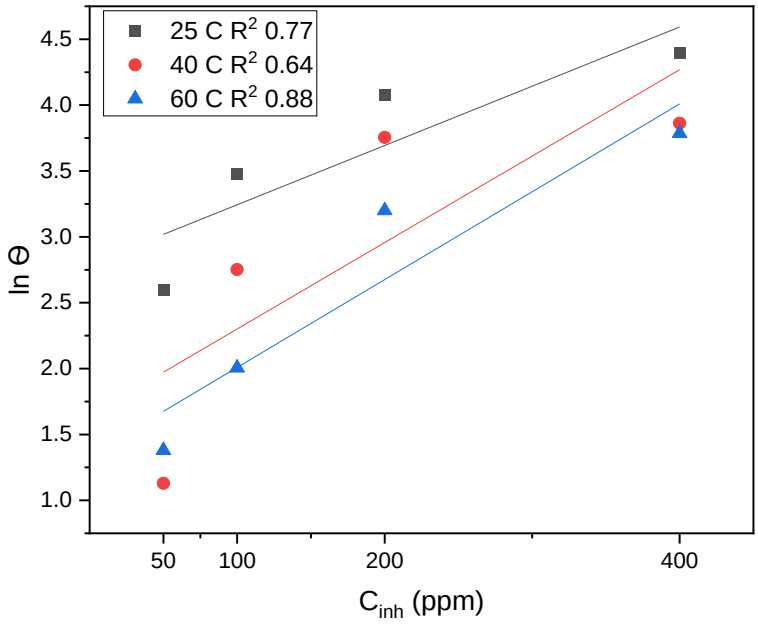


Figura 12.37. Isoterma de Jovanovic para acero al carbono 1018 en presencia de Extracto de *Fomitopsis pinicola* a diferentes temperaturas de ensayo

Al graficar los datos según la isoterma de Jovanovic, se obtuvieron coeficientes de correlación (R^2) entre 0.64 y 0.86 (Figura 12.37). Aunque el ajuste no es tan preciso como con los modelos anteriores, la isoterma de Jovanovic proporciona información sobre los procesos simultáneos de adsorción y desorción.

Tabla 12.15 Variación de los parámetros de adsorción y desorción en función de K_J y K_{ads}

Temperatura (°C)	Pendiente ($-K_J$)	Ordenada (lnK_{ads})	K_J (ppm)	K_{ads}
25	-0.00104	-1.12	0.00104	0.326
40	-0.00147	-2.225	0.00147	0.108
60	-0.00251	-2.935	0.00251	0.053

El aumento de K_J con la temperatura indica que la desorción del inhibidor es más significativa a temperaturas elevadas, ya que las moléculas adsorbidas adquieren mayor energía cinética, superando la energía de adsorción y desorbiéndose de la superficie metálica. Este fenómeno genera una competencia entre adsorción y desorción, donde el equilibrio se desplaza hacia la desorción a temperaturas más altas, reduciendo la cobertura superficial efectiva y disminuyendo la eficacia del inhibidor [265]. La mayor desorción expone más áreas de la superficie metálica al medio corrosivo, incrementando la velocidad de corrosión. Los valores de K_J y su sensibilidad a la temperatura sugieren que el mecanismo de adsorción es principalmente físico (fisisorción), caracterizado por interacciones débiles como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno [266]. Además, aunque moléculas voluminosas como el dehidroergosterol y el ácido ftálico di(2-propilpentil) éster pueden formar una capa protectora más densa, su desorción a altas temperaturas afecta significativamente la protección; las interacciones repulsivas entre moléculas adsorbidas a altas coberturas y temperaturas pueden facilitar la desorción [267].

Al integrar las diferentes isotermas, se obtiene una imagen detallada del proceso de adsorción del extracto de *Fomitopsis pinicola*: inicialmente, según el modelo de Langmuir, las moléculas del inhibidor se adsorben en sitios específicos y homogéneos de la superficie metálica, formando una monocapa uniforme que actúa como barrera inicial contra la corrosión; molecularmente,

esto se debe a que moléculas pequeñas y polares, como el ácido hidrazinoacético etil éster, se adsorben rápidamente en los sitios activos del metal debido a sus grupos funcionales que pueden formar enlaces coordinados y de hidrógeno; a medida que aumenta la concentración y la cobertura superficial, el modelo de Freundlich refleja que la adsorción continúa en sitios de diferentes energías, evidenciando la heterogeneidad de la superficie y permitiendo la formación de capas adicionales; aquí, compuestos como el ácido 3-hidroxidodecanoico se adsorben en sitios con energías variables, contribuyendo a la complejidad y espesor de la capa protectora; además, el modelo de Temkin considera que las interacciones atractivas y repulsivas entre moléculas adsorbidas modifican la energía de adsorción, afectando la estabilidad y formación de la capa protectora; molecularmente, esto se manifiesta en las interacciones entre grupos funcionales de moléculas voluminosas como la (Z)-13-docosenamida y el dehidroergosterol, que estabilizan la capa a bajas temperaturas mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, pero pueden dificultar la adsorción adicional a altas coberturas debido a repulsiones estéricas; finalmente, el modelo de Jovanovic incorpora el efecto de la desorción, que se vuelve significativa a temperaturas más altas, disminuyendo la eficacia del inhibidor; molecularmente, la desorción de moléculas voluminosas reduce la cobertura superficial, exponiendo el metal al medio corrosivo y aumentando la velocidad de corrosión; esto ocurre porque las moléculas adsorbidas adquieren mayor energía cinética, superando la energía de adsorción y desorbiéndose de la superficie metálica.

Aunque las isotermas de Freundlich, Temkin y Jovanovic mostraron cierto grado de ajuste con los datos experimentales, se decidió realizar los cálculos de los parámetros termodinámicos ΔH y ΔS únicamente para la isoterma de Langmuir debido a que presentó el mayor ajuste estadístico. Esto se evidencia en los valores elevados del coeficiente de determinación R^2, cercanos a 0.99. Este alto indica que el modelo de Langmuir tiene un significado termodinámico

directo y permite la aplicación de la ecuación de van't Hoff, que establece una relación lineal entre $\ln K_L$ y $1/T$ [265]. Esta relación facilita el cálculo de los parámetros ΔH y ΔS a partir de la pendiente y el intercepto de una gráfica.

12.9.2.5 Energía de Activación, Entalpía y Entropía

Para determinar los parámetros termodinámicos del proceso de corrosión del acero al carbono en ácido sulfúrico, tanto en ausencia como en presencia del extracto de *Fomitopsis pinicola*, se calcularon la energía de activación (Ea), el cambio en la entalpía ΔH y el cambio en la entropía ΔS. Estas determinaciones se basaron en ecuaciones del tipo Arrhenius [252, 268].

$$log(\Delta W) = \frac{E_a}{2.3RT} + logA \tag{12.21}$$

$$log(\Delta WT) = \frac{\Delta H}{2.3RT} + \frac{\Delta S}{2.3R} + log\left(\frac{RN}{h}\right) \tag{12.26}$$

En estas ecuaciones, $log\ A$ representa el factor pre-exponencial de Arrhenius, N es el número de Avogadro y h es la constante de Planck. La ecuación de estado de transición (16) permite calcular la entropía de activación y la entalpía estándar. Mediante la gráfica de Arrhenius (Figura 6) y el cálculo de la pendiente de las líneas obtenidas, se determinaron los valores de la energía de activación. Al graficar $log(\Delta W/T)$ contra $1/T$, se obtuvieron líneas rectas cuyas intersecciones en el eje y $\left(\frac{\Delta S}{2.3R} + lo\ g\left(\frac{RN}{h}\right)\right)$proporcionan los valores de ΔS y cuyas pendientes $(\frac{\Delta H}{2.3R})$ permiten calcular ΔH. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 12.16.

Tabla 12.16: Efecto de la concentración del extracto de *Fomitopsis pinicola* en los parámetros termodinámicos para el acero al carbono 1018 en 0.5 M de H_2SO_4.

C (ppm)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	log A
0	10.3	-3.53	-259.91	-4.4
50	13.7	-3.99	-260.25	-3.9
100	20.4	-8.74	-246.49	-2.5
200	30.8	16.89	-222.71	-1.4
400	38.8	27.77	-192.42	4.9

12.9.2.5.1 Energía de Activación

Los valores de E_a aumentan con la concentración del inhibidor, lo que indica que el proceso de corrosión se vuelve más difícil en presencia de *Fomitopsis pinicola*. Esto sugiere que el inhibidor eleva la barrera energética necesaria para la oxidación del metal, dificultando el proceso corrosivo [252].

12.9.2.5.2 Factor Pre-exponencial

El factor pre-exponencial de Arrhenius (A) incrementó con la concentración del inhibidor, coincidiendo con resultados previamente reportados (Figura 12.38) [269, 270]. En general, factores pre-exponenciales altos se asocian con energías de activación elevadas, mientras que factores bajos corresponden a energías de activación menores. Este comportamiento indica que el inhibidor muestra efectos significativos incluso con bajas energías de activación de corrosión.

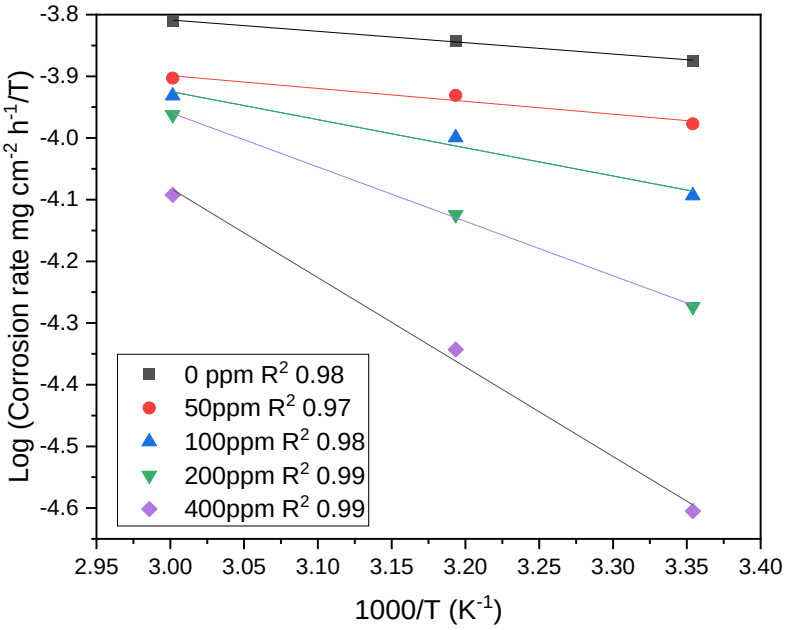


Figura 12.38 Diagrama de Arrhenius para acero al carbono 1018 en 0,5 M H_2SO_4 y diferentes concentraciones de *Fomitopsis pinicola*

Entalpia y Entropia

En ausencia del inhibidor (0 ppm), la entalpía (ΔH) es de -3.53 kJ/mol y la entropía (ΔS) es de -259.91 J/mol·K. Estos valores indican que la corrosión es un proceso exotérmico, lo que significa que el metal se oxida espontáneamente liberando energía [217]. El valor negativo de ΔS refleja una disminución en el desorden del sistema, posiblemente debido a que hay menos corrosión las moléculas del inhibidor y los iones metálicos del metal disuelto tiene más orden o menos desorden.

Con la adición de 50 ppm de inhibidor, ΔH se vuelve ligeramente más negativa, alcanzando -3.99 kJ/mol. Esto indica que el proceso sigue siendo exotérmico, pero la presencia del inhibidor incrementa ligeramente la liberación de energía. ΔS permanece prácticamente inalterada en -260.25 J/mol·K, sugiriendo que el

desorden del sistema no cambia significativamente. A esta baja concentración, el inhibidor comienza a interactuar débilmente con la superficie metálica [253].

Al incrementar la concentración a 100 ppm de inhibidor, ΔH se vuelve más negativa, llegando a -8.74 kJ/mol. Este cambio indica una mayor liberación de energía y que el proceso de corrosión es más exotérmico. El aumento en ΔS (valor menos negativo de -246.49 J/mol·K) significa que el desorden del sistema incrementa. Esto se relaciona con la adsorción de moléculas del inhibidor que comienzan a adherirse a la superficie metálica, aumentando la cobertura superficial [98].

Con incrementos a 200 y 400 ppm de inhibidor, ΔH disminuye significativamente, alcanzando -16.89 kJ/mol (200 ppm) y -27.77 kJ/mol (400 ppm). Esto indica una mayor liberación de energía durante el proceso de adsorción. ΔS) se vuelve menos negativa, con valores de -222.71 J/mol·K (200 ppm) y -192.42 J/mol·K (400 ppm), reflejando un aumento en el desorden del sistema. En estas concentraciones, se forman capas protectoras eficaces gracias a una adsorción más fuerte y abundante del inhibidor sobre la superficie metálica, lo que mejora la protección contra la corrosión [271].

12.9.1.5.5 Correlación de los parámetros termodinámicos con los compuestos obtenidos

Al incrementar la concentración del extracto de *Fomitopsis pinicola*, se observa que los valores de ΔHy ΔS obtenidos de la isoterma de Langmuir reflejan cambios significativos en el proceso de adsorción de sus moléculas sobre la superficie metálica, evidenciando una mayor eficacia del inhibidor a concentraciones más altas. A bajas concentraciones (50 ppm), el valor ligeramente negativo de ΔH (−3.99 kJ/mol) indica un proceso de adsorción exotérmico moderado, dominado por moléculas pequeñas y polares como el ácido hidrazinoacético etil éster y la 5-metil-2-pirrolidona, que se adsorben mediante interacciones débiles como fuerzas de Van der Waals y enlaces de

hidrógeno [233, 252]. El valor altamente negativo de ΔS sugiere una disminución en el desorden del sistema, debido a la organización ordenada de estas moléculas en la superficie [272]. Al aumentar la concentración a 100 ppm, ΔHse hace más negativo (−8.74 kJ/mol), lo que indica una adsorción más fuerte asociada con moléculas de cadena larga como el ácido 9,12,15-octadecatrienoico, cuyas interacciones hidrofóbicas y enlaces π con el metal fortalecen la adsorción [179, 270]. El valor menos negativo de ΔS (−246.49 J/mol·K) refleja un incremento en el desorden, atribuido a la perturbación del solvente por estas moléculas voluminosas [271]. A concentraciones más altas (200–400 ppm), los valores de ΔH se vuelven significativamente más negativos (−16.89 kJ/mol y −27.77 kJ/mol), evidenciando una adsorción aún más fuerte, posiblemente involucrando quimisorción con moléculas como la (Z)-13-docosenamida y el dehidroergosterol, que forman enlaces más estables con la superficie metálica [98, 273]. Los valores de ΔS menos negativos (−222.71 J/mol·K y −192.42 J/mol·K) indican un aumento en el desorden del sistema, debido a la desorción de moléculas de agua y la formación de una capa protectora compleja [253, 274]. Este comportamiento demuestra que el incremento en la concentración del inhibidor favorece la adsorción de moléculas más grandes y funcionalmente diversas, mejorando la eficacia del inhibidor al fortalecer las interacciones con el metal y reflejándose en los valores más negativos de ΔH y los cambios en ΔS,lo que es coherente con el modelo de Langmuir y sugiere una transición de fisisorción a una adsorción más fuerte a medida que aumenta la concentración [265, 266].

12.9.3 Comparativa entre el Usitilago maydis y Fomitopsis pinicola

La comparación de los resultados obtenidos para los extractos de *Fomitopsis pinicola* y *Ustilago maydis* como inhibidores de corrosión en acero al carbono 1018 revela diferencias significativas en su eficiencia y mecanismos de adsorción. Ambos extractos se ajustaron de manera excelente al modelo de

isoterma de Langmuir, con coeficientes de correlación R^2 de 0.99 para *Fomitopsis pinicola* y 0.97 para *Ustilago maydis*, indicando una adsorción monocapa en sitios homogéneos de la superficie metálica. Sin embargo, *Ustilago maydis* mostró una mayor constante de adsorción (K_{ads}) de 2.05 L/mol a 25°C en comparación con 1.05 L/mol para *Fomitopsis pinicola*, lo que sugiere una afinidad más fuerte y una adsorción más espontánea, evidenciada por sus valores más negativos de energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}=−21.31 kJ/mol frente a −11.31 kJ/mol). Además, *Ustilago maydis* incrementó la energía de activación (E_a) de 9.7 kJ/mol sin inhibidor a 38.2 kJ/mol a 400 ppm, y el factor pre-exponencial ($log\ A$) aumentó de -4 a 4.5, indicando una barrera energética más robusta y una adsorción más estable. Las moléculas presentes en *Ustilago maydis*, como decil-glucósido, diglicerol, DL-arabinosa, D-glucopiranosa, 4-O-β-D-galactopiranosil, D-manosa, melibiosa y arabinosa, facilitan la formación de una capa protectora densa y ordenada mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, lo que contribuye a una mayor eficiencia del inhibidor a concentraciones más bajas.

Fomitopsis pinicola requiere concentraciones más altas para lograr una protección comparable, aunque también forma una capa protectora eficaz a través de moléculas más pequeñas y polares. La entalpía positiva y la entropía negativa observadas en ambos extractos sugieren que la adsorción es exotérmica y resulta en una disminución del desorden del sistema, coherente con la formación de capas organizadas que limitan el acceso de especies corrosivas al metal.

Ustilago maydis demuestra una mayor eficiencia y estabilidad a concentraciones más bajas debido a su composición molecular rica en disacáridos y polisacáridos que favorecen interacciones más fuertes y una capa protectora más robusta, posicionándolo como una opción más favorable para aplicaciones industriales donde se requiere una protección eficiente y económica.

12.10 Micrografías de Productos de Corrosión

12.10.1 Micrografías de los productos de la corrosión con inhibidor *Ustilago maydis*

El acero AISI 1018, caracterizado por su bajo contenido de carbono, es altamente susceptible a la corrosión en medios ácidos como el ácido sulfúrico 0.5 M, debido a su limitada resistencia intrínseca a la corrosión. En ausencia de protección, el acero forma productos de corrosión porosos y poco estables, permitiendo la penetración continua del medio agresivo hacia el metal base. A continuación, se presenta un análisis profundo de las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) representadas en la Figura 12.39 y se relaciona el comportamiento observado con los componentes moleculares presentes en el extracto de *Ustilago maydis*.

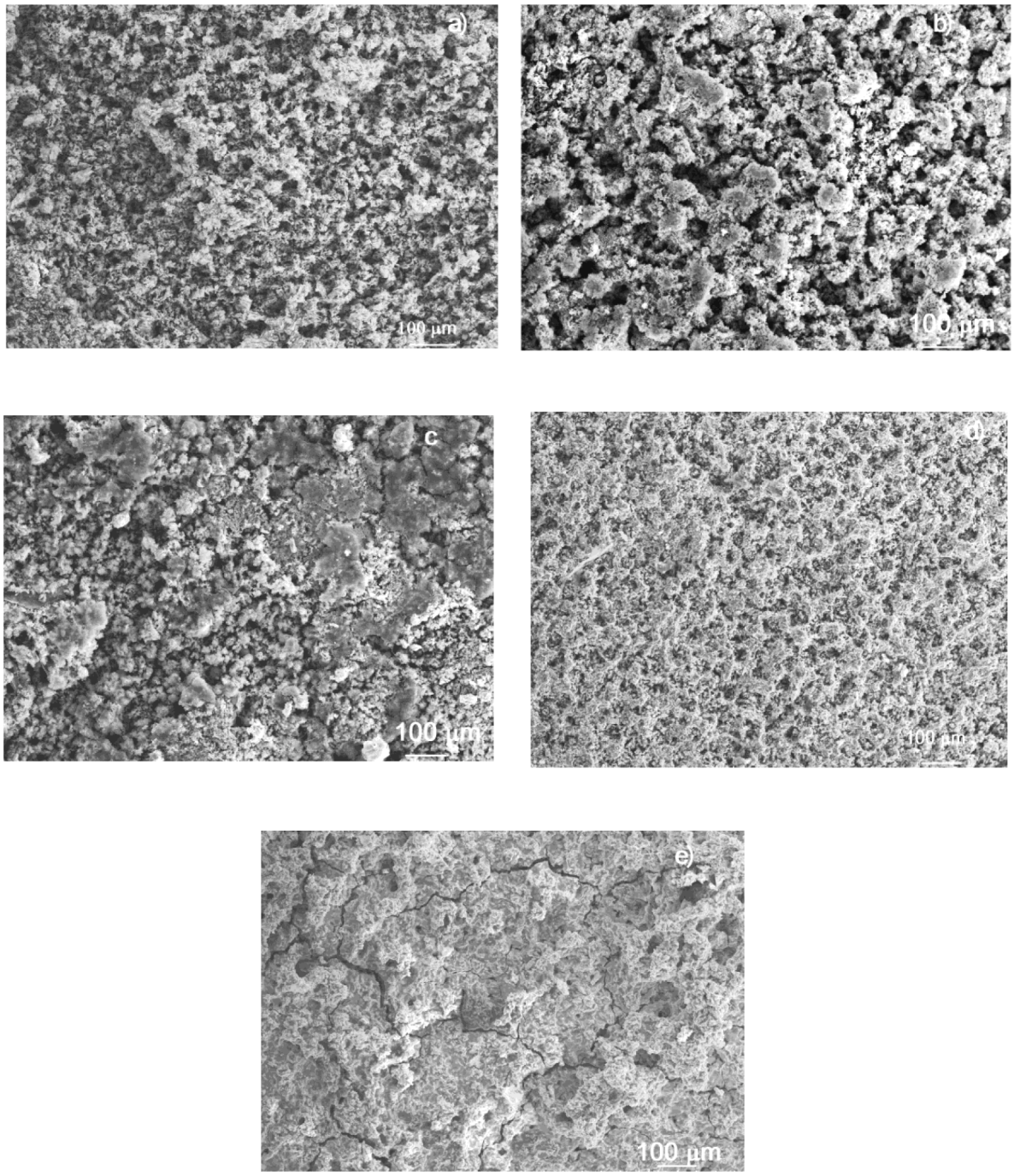


Figura 12.39. Micrografías SEM de acero al carbono 1018 expuesto a 0,5 M H_2SO_4 con la adición de (a) 0, (b) 50, (c) 100 (d) 200 y (e) 400 ppm de extracto de *Ustilago maydis.*

Para la muestra sin inhibidor, mostrada en la Figura 12.40 (a) se observa una corrosión severa caracterizada por grandes poros y una estructura altamente heterogénea, la película de productos de corrosión es mal adherida y presenta múltiples caminos abiertos que facilitan la infiltración del electrolito ácido hacia el sustrato de acero, típico del ataque ácido directo donde el H_2SO_4 disuelve activamente el hierro según la reacción $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2(g)$, y sin una barrera protectora, el acero permanece expuesto al medio corrosivo, acelerando su deterioro y evidenciando que la película formada carece de cohesión y densidad para actuar como barrera efectiva. En contraste, las micrografías de la Figura 12.40 (b) y (c) correspondientes a la muestra corroída con la adición de 50ppm y 100ppm muestran una mejora significativa en la morfología de la superficie tras la adición inicial del inhibidor de *Ustilago maydis*, con una reducción notable en el tamaño y cantidad de poros, indicando que el extracto ha comenzado a interferir en los procesos electroquímicos responsables de la corrosión; este inhibidor orgánico se adsorbe sobre la superficie del acero formando una barrera pasiva a través de interacciones de quimisorción y fisiosorción entre los compuestos presentes en el extracto y la superficie metálica. Componentes moleculares como el decil-glucósido actúan como surfactantes no iónicos que forman una capa hidrofóbica reduciendo la penetración del electrolito [225], el diglicerol con múltiples grupos hidroxilo puede formar enlaces de hidrógeno con la superficie del acero aumentando la cohesión de la capa protectora [275], y monosacáridos como DL-arabinosa, D-glucopiranosa, D-manosa, melibiosa y arabinosa poseen grupos hidroxilo que facilitan la formación de enlaces de hidrógeno y coordinaciones con átomos de hierro, bloqueando sitios activos y disminuyendo las reacciones de corrosión [276]; sin embargo, aún se observan poros residuales, lo que implica que el inhibidor no ha alcanzado su máxima eficiencia en estas concentraciones iniciales. La Figura 12.40 (d) que muestra el metal corroído con la adición de 200ppm del extracto de *Ustilago maydis* muestra una película mucho más densa y continua sin poros visibles,

sugiriendo que al aumentar la concentración del inhibidor, la superficie metálica está más protegida y la formación de productos de corrosión se ve significativamente controlada, con una eficiencia inhibitoria cercana al 90% que indica una notable reducción de la corrosión en condiciones agresivas; esta mejora se atribuye a la sinergia entre los componentes del inhibidor, donde el 4-O-β-D-galactopiranosil y la melibiosa pueden formar enlaces cruzados en la película protectora aumentando su densidad y reduciendo la permeabilidad al ácido [277], y la combinación de moléculas con propiedades surfactantes, capacidad de formar enlaces de hidrógeno y estructuras que favorecen la cohesión resulta en una capa protectora eficaz. Sin embargo, en la micrografía (e), correspondiente a la muestra corroída con adición de 400 ppm de inhibidor, se observan microgrietas dispersas en la película protectora a pesar de la reducción significativa de los poros; estas microgrietas indican tensiones internas acumuladas durante la formación de la película, posiblemente debido a la rápida adsorción y compactación de las moléculas inhibidoras, y pueden actuar como caminos para la penetración del electrolito ácido, limitando la eficiencia del inhibidor al 90%, reflejando una limitación inherente de algunos inhibidores orgánicos que, en altas concentraciones, pueden formar películas frágiles [278], ya que las diferencias en las propiedades físicas y químicas de los componentes del inhibidor pueden generar tensiones internas que resultan en microgrietas.

12.10.1.2 Integración de observaciones microestructurales y los circuitos electroquímicos

Se revela cambios significativos en la morfología superficial que están intrínsecamente ligados a los comportamientos electroquímicos representados en los circuitos equivalentes obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); la formación de la capa protectora y el aumento de la resistencia de polarización (Rp) se correlacionan con la disminución de poros y una superficie más homogénea observada en las

micrografías, indicando una mayor resistencia a las reacciones de corrosión [225]; la disminución de la capacitancia de doble capa (Cdl) y la adsorción de moléculas como decil-glucósido, diglicerol y diversos monosacáridos reduce la capacidad de almacenamiento de carga en la interfase metal-solución [275]; la aparición de inductancia (L) en los circuitos equivalentes refleja procesos dinámicos asociados con la adsorción y desorción de moléculas inhibidoras y la formación y desprendimiento de productos de corrosión, indicativos de fenómenos de relajación y cambios en la estructura de la capa protectora [276]; los componentes moleculares de *Ustilago maydis*, como el decil-glucósido, actúan como surfactantes no iónicos que forman una capa hidrofóbica, contribuyendo al aumento de Rp y a la disminución de Cdl al dificultar las reacciones de corrosión [276] el diglicerol y los monosacáridos (DL-arabinosa, D-glucopiranosa, D-manosa, melibiosa, arabinosa) poseen grupos hidroxilo que forman enlaces de hidrógeno y coordinaciones con átomos de hierro, adsorbiéndose en la superficie y aumentando la uniformidad de la capa protectora [278]; la combinación de molécula y su capacidad de formar enlaces fuertes con el metal conduce a una capa protectora más densa y uniforme, reflejada en la disminución de los procesos difusivos representados por el elemento de Warburg y la aparición de inductancia en los circuitos equivalentes, indicando procesos más complejos y dinámicos en la interfase [228].

12.10.1 Micrografías de los productos de la corrosión con inhibidor *Fomitopsis pinicola*

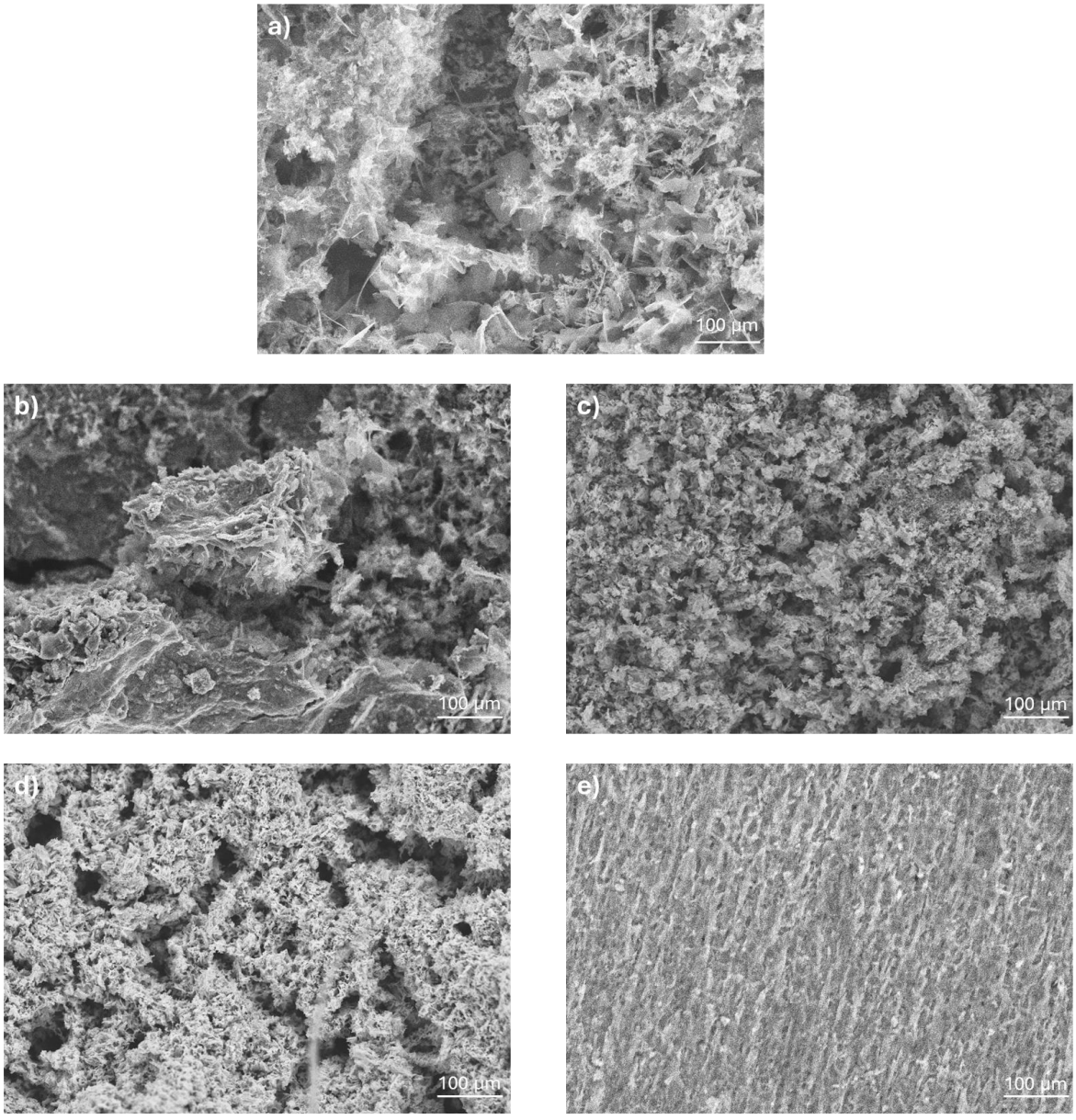


Figura 12.40. Micrografía SEM de a) acero al carbono 1018 expuesto a H_2SO_4 0,5 M conteniendo (a) 0, (b) 50, (c) 100 (d) 200 y (e) 400 ppm de extracto de *Fomitopsis pinicola.*

La Figura 12.40 (a) muestra el metal acero corroído en ausencia de inhibidor una capa de productos de corrosión porosos y desorganizados. Esta morfología indica una disolución agresiva del acero, donde la falta de una

barrera protectora facilita la propagación de microgrietas y la formación de capas de óxidos y sulfuros mal adheridas [199], escenario típico cuando el metal está expuesto directamente a ambientes altamente corrosivos sin protección. La muestra corroída con la adición de 50ppm de *Fomitopsis pinicola* Figura 12.40 (b), presenta una acumulación significativa de productos de corrosión en ciertas áreas, con estructuras más compactas, pero aún porosas en otras, sugiriendo que ha comenzado la adsorción de moléculas del extracto de Fomitopsis pinicola; sin embargo, la cobertura no es suficiente para bloquear completamente la penetración del electrolito. Moléculas como el ácido hidrazinoacético etil éster y la 5-metil-2-pirrolidona pueden adsorberse sobre la superficie metálica mediante enlaces de coordinación con los átomos de hierro, iniciando la formación de una capa protectora [226], pero la distribución heterogénea indica que la protección es limitada y persisten rutas para la degradación del metal. La Figura 12.40 (c) muestra el acero corroído en presencia de 100ppm del extracto de *Fomitopsis pinicola*, la morfología muestra una capa más uniforme de productos de corrosión y una disminución relativa en la porosidad; la adsorción de las moléculas inhibidoras es más efectiva, y compuestos como el ácido 3-hidroxidodecanoico y el ácido linolénico contribuyen a la formación de una barrera hidrofóbica debido a sus largas cadenas hidrocarbonadas y grupos funcionales activos, disminuyendo el acceso del electrolito al metal subyacente [279], no obstante, la presencia de canales abiertos sugiere que la protección sigue siendo incompleta, permitiendo la corrosión localizada. La Figura 12.40 (d), muestra el acero corroído con la adición de 200 ppm de *Fomitopsis pinicola*, la capa de productos de corrosión adquiere una estructura más controlada y homogénea; la disminución en el tamaño y cantidad de poros indica una mayor adsorción de moléculas como la desulfosinigrina y el (Z)-13-docosenamida, que poseen grupos funcionales capaces de interactuar fuertemente con la superficie metálica, formando enlaces de hidrógeno y coordinaciones que fortalecen la capa protectora [280], reflejando un estado de pasivación parcial donde la

corrosión se reduce significativamente y se limita principalmente a la superficie, mostrando una protección más eficiente. Finalmente, la muestra corroída en presencia de 400 ppm del extracto de *Fomitopsis pinicola* Figura 12.40 (e), muestra una superficie metálica notablemente uniforme, con escasa evidencia de productos de corrosión; la alta concentración del inhibidor ha permitido una adsorción casi completa de sus moléculas sobre la superficie del acero, formando una capa protectora eficaz y continua. Compuestos como el dehidroergosterol, un esterol presente en el extracto, contribuyen a la rigidez y estabilidad de la capa adsorbida, mejorando su resistencia a la desorción y a los procesos dinámicos superficiales [221], minimizando significativamente la penetración del ácido sulfúrico y previniendo la formación de microgrietas y poros, lo que explica la reducción sustancial en la velocidad de corrosión. La homogeneidad de la superficie indica una cobertura óptima del inhibidor, evidenciando que esta concentración es suficiente para proteger el acero de manera efectiva en un medio tan agresivo.

12.10.2.1 Integración de observaciones microestructurales y los circuitos electroquímicos

Se obtiene una comprensión integral de los mecanismos de inhibición de la corrosión en este sistema; la mejora progresiva en la morfología de la superficie, evidenciada en las micrografías SEM desde una corrosión severa sin inhibidor hasta una superficie uniforme y mínimamente corroída a 400 ppm correlaciona directamente con cambios en los parámetros electroquímicos representados en los circuitos equivalentes. A bajas concentraciones del inhibidor 50 ppm, la adsorción incompleta de moléculas como el ácido hidrazinoacético etil éster y la 5-metil-2-pirrolidona resulta en una capa protectora heterogénea y porosa, permitiendo que las reacciones electroquímicas continúen en la superficie del metal, lo cual se refleja en los circuitos electroquímicos mediante valores bajos de resistencia de polarización

(Rp) y valores altos de capacitancia de doble capa (C_{dl}), indicando una barrera menos efectiva [199, 226], al aumentar la concentración del inhibidor a 100 ppm y 200 ppm, la adsorción de moléculas como el ácido 3-hidroxidodecanoico y el ácido 9,12,15-octadecatrienoico se vuelve más significativa, formando una capa protectora más uniforme que reduce la porosidad y limita el acceso de especies corrosivas a la superficie metálica, reflejado en los circuitos equivalentes por un incremento en Rp, una disminución en C_{dl} y la aparición de un bucle inductivo a bajas frecuencias, indicando procesos de adsorción-desorción y formación de una película protectora más estable [228] a 400 ppm Figura 12.41 (e), las micrografías muestran una superficie casi uniforme con mínima presencia de productos de corrosión, correspondiente a la formación de una película protectora densa y coherente gracias a la acción sinérgica de moléculas como el dehidroergosterol y el (Z)-13-docosenamida; en los circuitos electroquímicos, esto se manifiesta como un aumento significativo en Rp y una disminución adicional en C_{dl}, reflejando una reducción en la constante dieléctrica de la doble capa debido a la película orgánica, y cambios en los elementos inductivos señalando una estabilización de la película y una reducción de procesos dinámicos como la disolución de la película o eventos de corrosión localizada [194, 221], esta correlación entre la mejora en la morfología superficial y los cambios en los elementos del circuito equivalente subraya la efectividad de *Fomitopsis pinicola* como inhibidor de corrosión para el acero en ambientes ácidos, coincidiendo con hallazgos de otros estudios donde la formación de una película adsorbida conduce a un aumento en la resistencia a la polarización y una disminución en la capacitancia, indicando una inhibición efectiva de los procesos de corrosión [281, 282].

12.10.3 Comparativa de fenómeno comportamental entre inhibidores de corrosión

Comparando *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* como inhibidores de la corrosión del acero 1018 en ácido sulfúrico, se observa que ambos extractos naturales son efectivos, pero *Ustilago maydis* muestra una superioridad en términos de estabilidad y uniformidad de la capa protectora; esto se debe a la presencia de moléculas como decil-glucósido, diglicerol y diversos monosacáridos (DL-arabinosa, D-glucopiranosa, D-manosa, melibiosa, arabinosa) que facilitan una adsorción fuerte y uniforme sobre la superficie metálica mediante enlaces de hidrógeno y coordinaciones con átomos de hierro, lo cual se refleja en un aumento significativo de la resistencia a la polarización (Rp) y una disminución de la capacitancia de doble capa (C_{dl}) [283, 284], en contraste, *Fomitopsis pinicola* forma una capa protectora menos uniforme y estable, posiblemente debido a la diversidad y tamaño de sus moléculas componentes, como el ácido hidrazinoacético etil éster, 5-metil-2-pirrolidona y ácido 9,12,15-octadecatrienoico, que aunque forman enlaces de coordinación con el hierro y aportan propiedades hidrofóbicas, resultan en fluctuaciones mayores en parámetros electroquímicos y una menor cohesión de la capa protectora [221, 281]; esta diferencia se evidencia en las micrografías SEM, donde *Ustilago maydis* muestra una superficie más homogénea y libre de defectos, mientras que *Fomitopsis pinicola* presenta microgrietas y una protección menos uniforme, coincidiendo con estudios que indican que inhibidores ricos en polisacáridos y grupos hidroxilo, como *Ustilago maydis*, forman películas más estables y eficaces en la inhibición de la corrosión [194, 285].

12.11 Mecanismo de inhibición de corrosión

Cuando el acero al carbono AISI 1018 se sumerge en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M sin ningún inhibidor, se produce una corrosión acelerada debido a reacciones electroquímicas que involucran procesos anódicos y catódicos. El mecanismo de corrosión puede explicarse en la Figura 12.41 detalladamente de la siguiente manera.

Reacción Anodica

$$Fe + SO_4^{2-} \leftrightarrow (FeSO_4^{-})_{ads}$$
$$(FeSO_4^{-})_{ads} \leftrightarrow (FeSO_4)_{ads} + e^-$$
$$(FeSO_4)_{ads} \rightarrow FeSO_4^{+} + e^-$$
$$FeSO_4^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

Reacción Catodica

$$Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads}$$
$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads}$$
$$(FeH^+)_{ads} + H^+ + 2e^- \rightarrow Fe + H_2$$

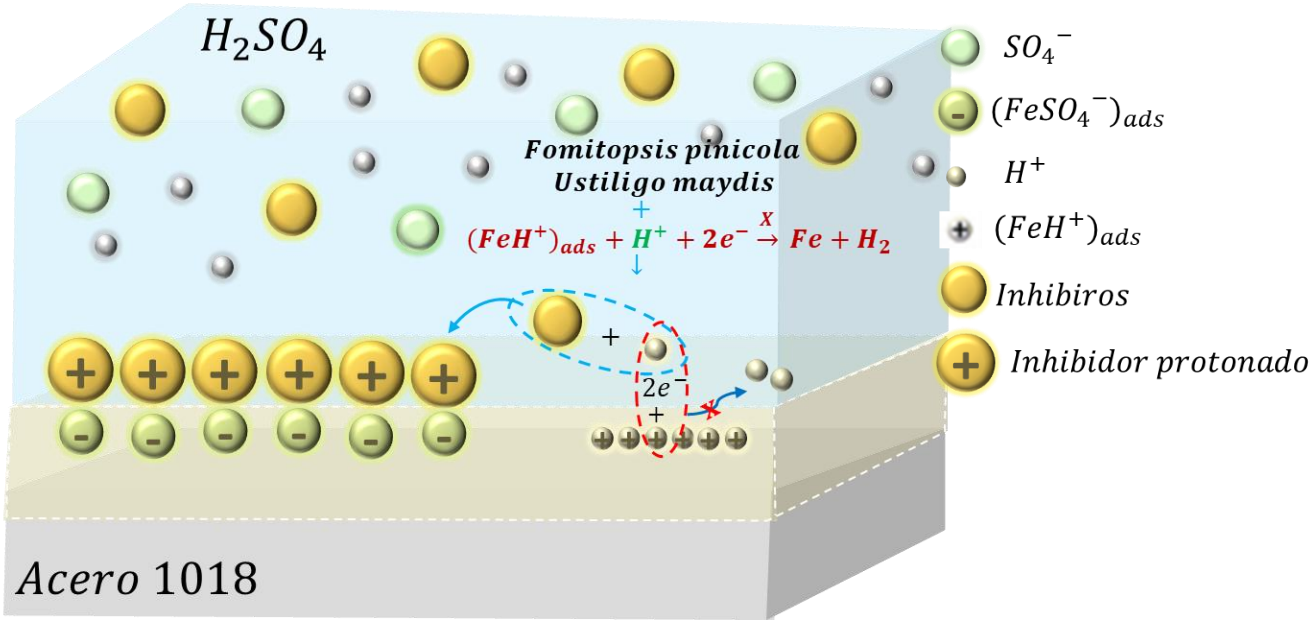


Figura 12.41 Mecanismo de Inhibición de la Corrosión del Acero 1018 por *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* en Medio Ácido (H_2SO_4 0.5 M)

En la reacción de disolución anódica, el hierro metálico interactúa inicialmente con los iones sulfato (SO_4^{2-}) del ácido sulfúrico[286], formando un complejo adsorbido en la superficie del metal:

$$Fe + SO_4^{2-} - \leftrightarrow (FeSO_4)_{ads} \tag{12.27}$$

Este complejo adsorbido se descompone, liberando iones de hierro (II) al electrolito y electrones que permanecen en la superficie del metal[286]:

$$(FeSO_4)_{ads} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2e - \tag{12.28}$$

Los electrones liberados en la reacción anódica son utilizados en la reacción catódica de evolución de hidrógeno. En esta reacción, los protones (H^+) del ácido sulfúrico se adsorben sobre la superficie del hierro, formando especies intermedias adsorbidas[287]:

$$Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads} \tag{12.11}$$

Estos protones adsorbidos se reducen mediante los electrones provenientes de la reacción anódica, formando átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie metálica[287]:

$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads} \tag{12.29}$$

Finalmente, dos átomos de hidrógeno adsorbidos se combinan para formar hidrógeno molecular gaseoso (H_2), que se libera al ambiente[100]:

$$2(FeH)_{ads} \rightarrow 2Fe + H_2 \uparrow \tag{12.30}$$

Como resultado de estas reacciones, el hierro se disuelve y se libera hidrógeno gaseoso, acelerando el proceso de corrosión.

Con la adición de extractos naturales de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* en la solución ácida, la corrosión del acero se inhibe significativamente. Los componentes bioactivos presentes en estos extractos contienen grupos

funcionales como hidroxilos (-OH), amino (-NH_2) y carboxilos (-COOH), que se protonan en el medio ácido[288]:

Para *Ustilago maydis*:

$$Ustiligo\ maydis + H^+ \rightarrow [Ustiligo\ maydis \cdot H]^+ \quad (12.31)$$

Para *Fomitopsis pinicola*:

$$Fomitopsis\ pinocola + H^+ \rightarrow [Fomitopsis\ pinocola \cdot H]^+ \quad (12.32)$$

Representa la protonación de los componentes activos presentes en el extracto de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* cuando se encuentra en un medio ácido, como una solución de H_2SO_4 0.5 M[289].

La protonación aumenta la polaridad y solubilidad de los componentes, facilitando su interacción con la superficie metálica. Los inhibidores protonados, cargados positivamente, se adsorben electrostáticamente en las zonas de carga negativa de la superficie del acero, donde se han adsorbido iones sulfato (SO_4^{2-})[290]. Esta adsorción bloquea los sitios activos tanto catódicos como anódicos. Al cubrir los sitios donde los protones se adsorberían, se reduce la evolución de hidrógeno, disminuyendo la reacción catódica. Asimismo, la adsorción en sitios anódicos previene la oxidación del hierro, reduciendo la liberación de iones Fe^{2+}.

Los componentes activos de *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola* pueden formar enlaces de coordinación con el hierro. Los átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos funcionales donan pares de electrones a los orbitales d vacantes del fierro, formando enlaces Fe–N y Fe–O:

Formación de enlaces Fe–N:

$$Fe{+}{:}NH_2 \rightarrow Fe \leftarrow NH_2 \quad (12.33)$$

Formación de enlaces Fe–O:

$$Fe{+}{:}OH \rightarrow Fe \leftarrow OH \quad (12.34)$$

Estos enlaces químicos son más fuertes que las interacciones físicas, proporcionando una capa protectora estable y duradera sobre la superficie del acero. Algunos componentes que contienen átomos de azufre también pueden formar enlaces Fe–S, reforzando aún más la capa inhibidora:

$$Fe + Inhibidor{-}S \rightarrow Fe \leftarrow S{-}InhibidorFe{+}{:}OH \rightarrow Fe \leftarrow OH \quad (12.35)$$

La eficacia de inhibición de la corrosión se ve potenciada por la asistencia sinérgica de múltiples grupos funcionales en los extractos. La presencia simultánea de diversos grupos funcionales permite múltiples puntos de interacción con la superficie metálica, logrando una cobertura más completa y efectiva. Los grupos hidroxilo mejoran la adsorción mediante interacciones polares y enlaces de hidrógeno. Los grupos amino y carboxilo actúan como sitios donadores de electrones para la formación de enlaces de coordinación[291]. Las cadenas hidrocarbonadas aportan hidrofobicidad y mejoran la estabilidad de la capa protectora.

Como resultado, se observa una disminución de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), indicando una reducción en la velocidad de corrosión. La formación de la capa protectora aumenta la resistencia a la polarización, disminuyendo la velocidad de las reacciones electroquímicas. Además, puede haber un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}), lo que indica el tipo de inhibidor (catódica y mixta) y cómo el inhibidor afecta las reacciones electroquímicas. Los valores de las constantes de Tafel anódicas (β_a) y

catódicas (β_c) se alteran, reflejando cambios en los mecanismos de transferencia de carga.

13 Conclusión

A través de un meticuloso análisis de pérdida de masa, isotermas de adsorción y parámetros termodinámicos, hemos desentrañado los secretos que estos extractos naturales ofrecen para combatir la corrosión, una amenaza constante en el mundo industrial.

El análisis de los extractos metanólicos de Ustilago maydis y Fomitopsis pinicola reveló que ambos hongos contienen compuestos bioactivos con capacidad para inhibir la corrosión. En el caso de *Ustilago maydis*, se identificaron principalmente moléculas como decil-glucósido, diglicerol, DL-arabinosa, D-glucopiranosa 4-O-β-D-galactopiranósido, D-manosa, melibiosa y arabinosa. Estos compuestos poseen grupos funcionales como hidroxilos y éteres, los cuales facilitan su adsorción en superficies metálicas. Por su parte, en *Fomitopsis pinicola* se encontraron compuestos como ácido hidrazinoacético éster etílico, 5-metil-2-pirrolidona, ácido 3-hidroxidodecanoico, desulfosinigrina, ácido 9,12,15-octadecatrienoico éster de 2-(acetoxi)-1-(acetoximetil)etilo, 1,10-cicloicosanodiona, ácido ftálico di(2-propilpentil) éster, (Z)-13-docosenamida y dehidroergosterol. Estos presentan grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos y aminas, lo que permite una interacción efectiva con el metal.

Mediante las curvas de polarización, se determinó que ambos sistemas exhiben un comportamiento activo sin transición activo-pasivo, actuando tanto *Fomitopsis pinicola* como *Ustilago maydis* predominantemente como inhibidores catódicos. Para *Ustilago maydis*, la densidad de corriente de corrosión (Icorr) disminuyó aproximadamente un orden de magnitud al incrementar la concentración del inhibidor hasta 400 ppm, pasando de 2.0×10^{-4} mA/cm² sin inhibidor a 2.4×10^{-5} mA/cm², lo que representa una eficiencia de inhibición del 88%. En contraste, *Fomitopsis pinicola* redujo Icorr en aproximadamente dos órdenes de magnitud bajo las mismas condiciones, desde 2.0×10^{-4} mA/cm² hasta 8.0×10^{-6} mA/cm² a 400 ppm, alcanzando una

eficiencia del 96% y demostrando una mayor efectividad como inhibidor de la corrosión.

Los ensayos de resistencia a la polarización lineal (LPR) indicaron que el valor de Rp aumenta con la concentración del inhibidor, alcanzando su máximo a 400 ppm para ambos extractos. Este incremento en Rp refleja una disminución en la velocidad de corrosión debido a la formación de una capa protectora en la superficie del acero. Sin embargo, se observó que el valor de Rp disminuye con el tiempo en todas las concentraciones evaluadas, especialmente en las más bajas. Este comportamiento se atribuye a la desorción de las moléculas del inhibidor y a la degradación de los productos de corrosión protectores formados inicialmente. La adsorción del inhibidor es predominantemente física y reversible, lo que implica que las moléculas están débilmente unidas a la superficie metálica y son susceptibles de desorción con el tiempo.

En ausencia del inhibidor, el proceso de corrosión del acero al carbono 1018 en ácido sulfúrico 0.5 M estuvo controlado por transferencia de carga, evidenciado por los semicírculos en los diagramas de Nyquist y el comportamiento capacitivo en los diagramas de Bode. No obstante, este proceso cambió con la adición de los inhibidores *Ustilago maydis* y *Fomitopsis pinicola*, pasando a ser un proceso inductivo, es decir, un proceso de adsorción y desorción de especies. Con la incorporación de los extractos, el valor de Rct aumentó significativamente, indicando una mejora en la resistencia a la corrosión. Esto se debe a una disminución en el flujo de iones metálicos como Fe^{2+} que atraviesan la doble capa electroquímica, reduciendo la conductividad de la misma. El mecanismo de corrosión también mostró cambios con el tiempo en presencia de los inhibidores, observándose procesos de adsorción y desorción de especies en la superficie metálica. Además, el valor de CPEdl disminuyó con la adición de los extractos debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor, que reemplazan a las moléculas de H_2O adsorbidas

sobre el metal, incrementando así la estabilidad y modificando el comportamiento de la doble capa electroquímica.

La técnica gravimétrica, demostró que *Fomitopsis pinicola* reduce la pérdida de masa del acero de manera significativa, alcanzando una eficiencia del 80.97% a 400 ppm y 25°C. Sin embargo, esta eficiencia disminuye con el aumento de la temperatura, evidenciando la sensibilidad térmica de sus interacciones adsorbidas. *Ustilago maydis*, por otro lado, se presenta como un protector robusto a bajas temperaturas, logrando una eficiencia del 50% en las mismas condiciones, aunque también sucumbe ante la temperatura, reduciendo su eficacia a 20% a 60°C.

Las isotermas de adsorción, ajustándose al modelo de Langmuir, revelan una adsorción en monocapa sobre superficies homogéneas, una unión molecular que forma barreras protectoras uniformes y eficaces. Las constantes de adsorción y las energías libres de adsorción confirman que estos procesos son principalmente físicos, espontáneos pero vulnerables a las inclemencias térmicas, subrayando la naturaleza delicada pero poderosa de estos inhibidores naturales.

En el ámbito termodinámico, los parámetros calculados muestran que la energía de activación aumenta con la concentración de inhibidor, elevando la energía necesaria para iniciar los procesos de corrosión. La entalpía y la entropía, en su evolución con la concentración, pintan un cuadro claro de cómo estas moléculas organizan y ordenan el sistema, creando capas protectoras que desafían las fuerzas corrosivas.

Este trabajo no solo subraya la eficacia de extractos naturales como inhibidores de corrosión, sino que también abre puertas hacia un futuro más sostenible y ecológico en la protección de materiales metálicos.

14 Referencias

1. Plinio el Viejo. (77–79 d.C.). Naturalis Historia (Vol. XXXIV-XXXVI: Metales y minerales). En C. Mayhoff (Ed.), H.N.L.X.L.
2. Boyle, R., *The mechanical origine or production of corrosiveness and corrosibility. London:.* Printed by E. Flesher, (1675). **for R. Davis, bookseller in Oxford.**
3. Faraday, M., *Experimental researches in electricity.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London,, (1834). **124, 77-122.**
4. Chiorean, C.G. and I.V.J.J.o.C.S.R. Marchis, *A second-order flexibility-based model for steel frames of tapered members.* 2017. **132**: p. 43-71.
5. Sivanur, K., K. Umananda, and D. Pai. *Advanced materials used in automotive industry-a review*. in *AIP Conference Proceedings*. 2021. AIP Publishing.
6. Ma, M., M.J.I. Shi, and STEEL-BEIJING-, *Advanced high strength steel and it's applications in automobile industry.* 2004. **39**(7): p. 68-72.
7. Davis, J.R., *Metals handbook desk edition*. 1998: ASM international.
8. Dutta, S.J.S.s., *Different types and new applications of stainless steel.* 2018. **62**(5): p. 86-91.
9. Li, X., et al., *Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels.* 2018. **82**: p. 3762-3797.
10. Ahmad, Z., *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. 2006: Elsevier.
11. Unger, R. and A.J.N.Y. Handbook, ASM International, *Vol. 5–Surface Engineering.* 2000.
12. Guo, B., *Petroleum production engineering, a computer-assisted approach*. 2011: Elsevier.
13. Kelland, M.A., *Production chemicals for the oil and gas industry*. 2016: CRC press.
14. Dudin, M.N., et al., *" Green Technology" and Renewable Energy in the System of the Steel Industry in Europe.* 2017. **7**(2): p. 310-315.
15. Callister, W.D., & Rethwisch, D. G. (1999). Materials science and engineering: an introduction (pp. 123-133). New York: Wiley.
16. Smith, W.F. and J. Hashemi, *Foundations of materials science and engineering*. 2006: Mcgraw-Hill Publishing.
17. Davis, J.R., *Carbon and alloy steels*. Vol. 630. 1996: Asm International Materials Park, OH.
18. Avner, S.H., *Introduction to physical metallurgy*. Vol. 2. 1974: McGraw-hill New York.
19. Higgins, A., *Engineering Metallurgy-Part 1-Applied Physical Metallurgy. Edward Arnold*. 1993, A division of Hodder and Stoughton London.
20. Ahmed, M.M., et al., *Dissimilar friction stir welding of AA2024 and AISI 1018: Microstructure and mechanical properties.* 2021. **11**(2): p. 330.

21. Soroushian, P. and K.-B.J.J.o.S.E. Choi, *Steel mechanical properties at different strain rates.* 1987. **113**(4): p. 663-672.
22. Okoro, C.C., O. Samuel, and J.J.G.J. Lin, *Substrate availability, pH, and temperature influence Methanogenesis and mild steel corrosion.* 2017. **34**(9): p. 729-736.
23. Ávila, J. and J. Genescá, *Más allá de la herrumbre 1*. 2013: Fondo de cultura económica.
24. Fontana, M.G. and N.D. Greene, *Corrosion Engineering.* 1967.
25. Sánchez, P.M.G., *Estudio de la modelación matemática de la Corrosión atmosférica del cobre en la provincia de Las palmas. Caracterización de la velocidad de Corrosión mediante técnicas electroquímicas*. 2010, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
26. Jones, D.A.J.C., *Principles and prevention.* 1996. **2**: p. 168.
27. Fernández, J.A.G., *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. 1984: Editorial CSIC-CSIC Press.
28. Gaona Tiburcio, C., et al., *Corrosión en la industria aeroespacial.* 2013.
29. Revie, R.W., *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 2008: John Wiley & Sons.
30. Salazar-Jiménez, J.A.J.R.T.e.M., *Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales.* 2015. **28**(3): p. 127-136.
31. Schweitzer, P.A., *Corrosion Engineering Handbook, -3 Volume Set*. 1996: CRC press.
32. Shreir, L.L., *Corrosion: metal/environment reactions*. 2013: Newnes.
33. Kallip, S., et al., *Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials.* 2012. **20**: p. 101-104.
34. Brown, R. and R.J.T.o.t.E.S. Mears, *The electrochemistry of corrosion.* 1938. **74**(1): p. 495.
35. Hu, L., et al., *Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater.* 2010. **52**(9): p. 2891-2896.
36. Fernández, J.A.G., *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*. 1989: Editorial CSIC-CSIC Press.
37. Gómez, R. and T.J.C. Lana-Villarreal, *Ficha de la asignatura" Corrosión".* 2008.
38. del Carmen Andrade, M., et al., *Corrosión y protección metálicas*. Vol. 1. 1991: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
39. Çengel, Y.A., *termodinâmica.* 2012.
40. de Larramendi, I.R. and J.I.R.J.D.d.l.F.y.l.Q.e.l.d.n.e. de Larramendi, *Actividad química de los metales y resistencia a la corrosión: una práctica sobre la reactividad de los metales frente a oxidantes suaves.* 2005: p. 239.
41. Gaskell, D.R. and D.E. Laughlin, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. 2017: CRC press.

42. Quadri, T.W., et al., *Fundamentals of corrosion chemistry*, in *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*. 2022, Elsevier. p. 25-45.
43. Bard, A.J. and L.R.J.S.T. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* 1983. **20**(1): p. 91-92.
44. Zoski, C.G., *Handbook of electrochemistry*. 2006: Elsevier.
45. Newman, J. and N.P. Balsara, *Electrochemical systems*. 2021: John Wiley & Sons.
46. Callister Jr, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. 2020: John wiley & sons.
47. Caro, R.V., et al., *Estudio de las ventajas de los nuevos sistemas de protección catódica y anticorrosiva, instalados en buques de guerra*. 2018, Marítima.
48. Pourbaix, M.J.N., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* 1966.
49. Guralnick, S.M.J.I., *The contexts of Faraday's electrochemical laws.* 1979. **70**(1): p. 59-75.
50. Taylor, B.N.J.M., *Determining the Avogadro constant from electrical measurements.* 1994. **31**(3): p. 181.
51. Bazant, M.Z.J.A.o.c.r., *Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics.* 2013. **46**(5): p. 1144-1160.
52. Perez, N., *Electrochemical corrosion*, in *Materials Science: Theory and Engineering*. 2024, Springer. p. 835-898.
53. Mann, R.F., et al., *Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell.* 2000. **86**(1-2): p. 173-180.
54. Xu, K., *Electrolytes, Interfaces and Interphases: Fundamentals and Applications in Batteries*. 2023: Royal Society of Chemistry.
55. Schmickler, W.J.C.r., *Electronic effects in the electric double layer.* 1996. **96**(8): p. 3177-3200.
56. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*. Vol. 236. 2010: Springer.
57. Nørskov, J.K., et al., *Trends in the exchange current for hydrogen evolution.* 2005. **152**(3): p. J23.
58. Dickinson, E.J. and A.J.J.J.o.E.C. Wain, *The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application.* 2020. **872**: p. 114145.
59. Dreyer, W., C. Guhlke, and R.J.P.C.C.P. Müller, *A new perspective on the electron transfer: recovering the Butler–Volmer equation in non-equilibrium thermodynamics.* 2016. **18**(36): p. 24966-24983.
60. Stern, M. and A.L.J.J.o.t.e.s. Geary, *Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves.* 1957. **104**(1): p. 56.

61. Treviño Suárez del Real, P.O., *Estudio de la reducción de iones Cr6+ por medio del aluminio*. 2009, Universidad Iberoamericana Ciudad de México. Departamento de Ingeniería y ….
62. Mansfeld, F., *The polarization resistance technique for measuring corrosion currents*, in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6*. 1976, Springer. p. 163-262.
63. Chamberlain, J. and K.R. Trethewey, *Corrosion for Science and Engineering*. 1995: Longman Scientific & Technical.
64. AJ Bard, L.F., *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* Surface Technology, 2001. **20**: p. 91 - 92
65. Barsukov, Y. and J.R.J.C.o.m. Macdonald, *Electrochemical impedance spectroscopy.* 2012. **2**: p. 898-913.
66. Lasia, A., *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, in *Modern aspects of electrochemistry*. 2002, Springer. p. 143-248.
67. Hsu, C. and F.J.C. Mansfeld, *Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y0 into a capacitance.* 2001. **57**(09).
68. Wiley, J., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2005.
69. Cole, K.S. and R.H.J.T.J.o.c.p. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics.* 1941. **9**(4): p. 341-351.
70. Rai, S., R. Bhujel, and B.P. Swain. *Electrochemical analysis of graphene oxide and reduced graphene oxide for super capacitor applications*. in *2018 IEEE electron devices Kolkata conference (EDKCON)*. 2018. IEEE.
71. Scully, J.R., C.F. Glover, and R.J. Santucci, | *Electrochemical Tests.* 2022.
72. Gray, J. and C.J.E.a. Orme, *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments.* 2007. **52**(7): p. 2370-2375.
73. Kendig, M. and J.J.C. Scully, *Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals.* 1990. **46**(1): p. 22-29.
74. Lvovich, V.F., *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. 2012: John Wiley & Sons.
75. Liao, H., et al., *Physical properties obtained from measurement model analysis of impedance measurements.* 2020. **354**: p. 136747.
76. Baboian, R., *Electrochemical techniques for corrosion engineering.* 1987.
77. Tripathi, V., et al., *Corrosion inhibition assessment of a sustainable inhibitor from the weed plant (Pouzolzia zeylanica L.) on SS-410 surface in 0.5 M HCl acidic medium.* 2024. **165**: p. 105693.
78. El-Sherif, R.M.J.I.J.o.A.E.R. and Science, *Electrochemical Behavior of Cu-Al-Ni Alloy in Simulated Body Fluids.* International Journal of

Advanced Engineering Research and Science (IJAERS), 2016. **3**(11): p. 236925.
79. Einati, H., et al., *Electrochemical studies of self-assembled monolayers using impedance spectroscopy.* 2009. **54**(25): p. 6063-6069.
80. Ciucci, F. and C.J.E.A. Chen, *Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach.* 2015. **167**: p. 439-454.
81. Ghoneim, A., et al., *Electrochemical studies of titanium and its Ti-6Al-4V alloy in phosphoric acid solutions.* 2012. **7**(7): p. 6539-6554.
82. Amann Fernández, E., et al., *Circuitos eléctricos.* 2022.
83. Hayt, W.H., et al., *Análisis de circuitos en ingeniería*. 2012: McGraw Hill.
84. Fraile, J., *Circuitos eléctricos*. 2019: Pearson educación.
85. Sedra, A.S. and K.C. Smith, *Microelectronic circuits*. 1987: Holt, Rinehart & Winston.
86. Koch, G.J.T.i.o., g.c. research, and technologies, *Cost of corrosion.* 2017: p. 3-30.
87. Kodama, T.J.C.S. and Technology, *Corrosion Cost Survey in Japan-Focusing on Transportation Industry.* 2008. **7**(5): p. 252-258.
88. Hou, B., et al., *The cost of corrosion in China.* 2017. **1**(1): p. 4.
89. BEHRENS, D.J.C., *Corrosion and Protection in the German Federal Republic.* 1975. **31**(5): p. 185-190.
90. Kruger, J.J.U.s.c.h., *Cost of metallic corrosion.* 2011. **3**: p. 15-20.
91. Bhaskaran, R., L. Bhalla, and V.J.I.J.A.B.E.R. Sarin, *Cost of corrosion protection in Indian oil & petroleum products transmission pipelines-A case study.* 2016. **14**(7): p. 5169-80.
92. Ke, W., Z.J.C.S. Li, and Technology, *Survey of corrosion cost in China and preventive strategies.* 2008. **7**(5): p. 259-264.
93. Kartam, N., et al., *Environmental management of construction and demolition waste in Kuwait.* 2004. **24**(10): p. 1049-1059.
94. Crawford, R., *Life cycle assessment in the built environment*. 2011: Routledge.
95. Groysman, A., *Corrosion for everybody*. 2009: Springer Science & Business Media.
96. Shreir, L.L., *Corrosion: corrosion control*. 2013: Newnes.
97. Kuznetsov, Y.I., *Organic inhibitors of corrosion of metals*. 2013: Springer Science & Business Media.
98. Solmaz, R., et al., *Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media.* 2008. **53**(20): p. 5941-5952.
99. Popova, A., et al., *Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion.* 2004. **46**(6): p. 1333-1350.
100. Sastri, V.S., *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. 2012: John Wiley & Sons.

101. Lebrini, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant.* 2011. **53**(2): p. 687-695.
102. Raja, P.B. and M.G.J.M.I. Sethuraman, *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review.* 2008. **62**(1): p. 113-116.
103. Ahamad, I., R. Prasad, and M.J.C.S. Quraishi, *Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study.* 2010. **52**(9): p. 3033-3041.
104. Schweitzer, P., *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. 2010: CRC press.
105. Bentiss, F., M. Traisnel, and M.J.C.s. Lagrenee, *The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media.* 2000. **42**(1): p. 127-146.
106. Langmuir, I.J.J.o.t.A.C.s., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
107. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E.J.J.o.t.A.c.s. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers.* 1938. **60**(2): p. 309-319.
108. Atkins, P.W., J. De Paula, and J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*. 2023: Oxford university press.
109. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Vol. 150. 1967: Interscience publishers New York.
110. Kolasinski, K.W., *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. 2012: John Wiley & Sons.
111. Hofmann, P., *Solid state physics: an introduction*. 2022: John Wiley & Sons.
112. Chu, K.H., B.C.J.C. Tan, and I.S. Communications, *Is the Frumkin (Fowler–Guggenheim) adsorption isotherm a two-or three-parameter equation?* 2021. **45**: p. 100519.
113. Temkin, M.J.A.p.U., *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts.* 1940. **12**: p. 327-356.
114. Flory, P.J.J.T.J.o.c.p., *Thermodynamics of high polymer solutions.* 1942. **10**(1): p. 51-61.
115. Abiola, O.K.J.J.o.t.C.C.S., *Adsorption of methionine on mild steel.* 2005. **50**(4): p. 685-690.
116. Africa, S.J.A.J.P.A.C., *Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of Musa sapientum peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H2SO4.* 2008. **2**(6): p. 046-054.
117. Vinod Kumar, K., M. Sankara Narayanan Pillai, and G.J.J.o.m.s. Rexin Thusnavis, *Green corrosion inhibitor from seed extract of Areca catechu for mild steel in hydrochloric acid medium.* 2011. **46**(15): p. 5208-5215.
118. Raja, P.B., et al., *Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media.* 2013. **69**: p. 292-301.

119. Valladares-Cisneros, M., et al., *Use of Cynara Scolymus as green corrosion inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid.* 2016. **11**(9): p. 8067-8081.
120. Alvarez, P.E., et al., *Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution.* 2018. **58**: p. 92-99.
121. Bhuvaneswari, T., V. Vasantha, and C.J.S. Jeyaprabha, *Pongamia pinnata as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1N sulfuric acid medium.* 2018. **10**: p. 1793-1807.
122. Juárez-Montiel, M., et al., *Huitlacoche (corn smut), caused by the phytopathogenic fungus Ustilago maydis, as a functional food.* 2011. **28**(2): p. 69-73.
123. López, J.M.S., et al., *Capacidad antioxidante y caracterización fitoquímica de extractos etanólicos de huitlacoche (Ustilago maydis-Zea mays) crudo y cocido.* 2017. **48**(3): p. 37-47.
124. Méndez-López, A., et al., *El cultivo de huitlacoche: alimento nutritivo y sustentable.* 2019: p. 9-12.
125. Martinez-Gonzalez, J., et al., *Electrochemical, thermodynamic and DFT studies of Fomitopsis pinicola as green corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid.* 2025. **1321**: p. 140014.
126. Cobas, A.C., *Características de la madera.* 2017.
127. Cheng, J.-J., et al., *Properties and biological functions of polysaccharides and ethanolic extracts isolated from medicinal fungus, Fomitopsis pinicola.* 2008. **43**(8): p. 829-834.
128. Zahid, M.T., et al., *Review of chemical constituents and pharmacology of brown-rot fungus Fomitopsis pinicola.* 2020. **10**(2).
129. Mansfeld, F.J.C.F., Testing, and Protection, *Electrochemical methods of corrosion testing.* 2003: p. 446-462.
130. Oguzie, E.E. *Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel*. in *NACE CORROSION*. 2010. NACE.
131. (SEMARNAT), S.d.M.A.y.R.N. *Informe de la situación del medio ambiente en México*. México: SEMARNAT 2020.
132. Tello, I., et al. , *Molecular identification of fungal species in Mexican ecosystems.* Revista Mexicana de Micología, 2019. **49**: p. 45–58.
133. Wasser, S.P.J.A.m. and biotechnology, *Current findings, future trends, and unsolved problems in studies of medicinal mushrooms.* 2011. **89**: p. 1323-1332.
134. Zheng, H., et al., *Preparation of bioactive peptides with high antioxidant activity from yak (Bos grunniens) bone using enzymatic hydrolysis.* Journal of Food Science and Technology, 2013. **50**: p. 86–95.
135. Khoo, H.E., et al., *Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits.* 2017.

136. Li, P., et al., *Extraction of high-quality DNA from herbarium material of Sambucus (Adoxaceae) for PCR amplification and sequencing.* Taxon, 2006. **55**(3): p. 635–638.
137. Paniwnyk, L., et al., *The extraction of rutin from flower buds of Sophora japonica.* 2001. **8**(3): p. 299-301.
138. Tawfeek, H.M., et al., *Stability of phytochemicals as sources of anti-inflammatory compounds from onion peel extracts: Effect of processing and storage conditions.* Food Chemistry, 2014. **146**: p. 65–75.
139. Jaramillo García, S.A., *Estudio comparativo entre el método planimétrico y el método de valoración por recuento directo para el análisis metalográfico en aceros de bajo contenido de carbono utilizando un sistema de visión artificial*. 2016, Quito, 2016.
140. Gouné, M., et al., *Overview of the current issues in austenite to ferrite transformation and the role of migrating interfaces therein for low alloyed steels.* 2015. **92**: p. 1-38.
141. Liu, H., et al., *Influence of cementite spheroidization on relieving the micro-galvanic effect of ferrite-pearlite steel in acidic chloride environment.* 2021. **61**: p. 234-246.
142. Cicek, V., *Cathodic protection: Industrial solutions for protecting against corrosion*. 2013: John Wiley & Sons.
143. Thomas, D., et al., *Developments in smart organic coatings for anticorrosion applications: a review.* 2022. **12**(10): p. 4683-4699.
144. Jiang, J., et al., *Molecular structure characterization of bituminous coal in Northern China via XRD, Raman and FTIR spectroscopy.* 2021. **255**: p. 119724.
145. Rakipov, I.T., et al., *FTIR spectral study of intermolecular interactions of C= O groups of amides in solution.* 2022. **354**: p. 118838.
146. Abdul Rahman, W., N.B. Raja Roslan, and N.A.J.S.R.J. Majid, *The effects of caulerpa racemosa composition on the properties of corn starch biodegradable film.* 2022. **19**(1): p. 1-14.
147. Li, D., et al., *The inhibition of mild steel corrosion in 0.5 MH 2 SO 4 solution by radish leaf extract.* 2019. **9**(70): p. 40997-41009.
148. AL Salihi, H.A., et al., *Exploring the Efficacy of Polysaccharides as Green Corrosion Inhibitors: A Comprehensive Review.* 2024: p. 2300234.
149. Verma, D.K., et al., *Heteroatom-based compounds as sustainable corrosion inhibitors: an overview.* 2021. **7**(1): p. 15.
150. Merdas, S.M., M.Y.J.J.o.B. Hayal, and A. Research, *Heterocyclic compounds containing N atoms as corrosion inhibitors: a review.* 2021. **7**(2): p. 93-103.
151. Quraishi, M.A., D.S. Chauhan, and V.S.J.J.o.M.L. Saji, *Heterocyclic biomolecules as green corrosion inhibitors.* 2021. **341**: p. 117265.
152. LD, T.C.T.J.A.J.o.M. and A. Plants, *ATR-FTIR spectra fingerprinting of medicinal herbs extracts prepared using microwave extraction.* 2017. **3**(1): p. 1-9.

153. Tiwari, A.K., S. Goyal, and V.J.J.o.B.E. Luxami, *Developing the inhibition mechanism for amide-based amino acids in carbonated concrete environment and assessing the migration ability in concrete.* 2023. **76**: p. 107048.
154. Sokołowski, A., et al., *Environmental and Food Contamination by Phthalic Acid Esters (PAEs): Overview.* 2024. **235**(5): p. 1-25.
155. El-Faham, A., et al., *Hydrazino-methoxy-1, 3, 5-triazine derivatives' excellent corrosion organic inhibitors of steel in acidic chloride solution.* 2016. **21**(6): p. 714.
156. Mayanglambam, R.S., et al., *Anticorrosive Activity of Melothria Perpusilla: A Renewable and Sustainable Inhibitor.*
157. Nallathamby, N., et al., *Ergosterol of Cordyceps militaris attenuates LPS induced inflammation in BV2 microglia cells.* 2015. **10**(6): p. 1934578X1501000623.
158. Döner, A., et al., *Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution.* 2011. **53**(9): p. 2902-2913.
159. Oguzie, E., et al., *Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives.* 2004. **84**(2-3): p. 363-368.
160. Noor, E.A.J.I.J.o.E.S., *Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves.* 2007. **2**(12): p. 996-1017.
161. Nagayama, M. and M.J.j.o.t.E.S. Cohen, *The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution: II. Effect of Ferrous Ion and pH on the Behavior of Passive Iron.* 1963. **110**(6): p. 670.
162. Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of analytical chemistry*. Vol. 33. 1996: Saunders College Pub. Fort Worth.
163. Campbell, C.T. and J.R.J.C.r. Sellers, *Enthalpies and entropies of adsorption on well-defined oxide surfaces: Experimental measurements.* 2013. **113**(6): p. 4106-4135.
164. Paiva, V.M., et al., *Novel eco-friendly green inhibitor of corrosion based on acerola (Malpighia glabra) waste aqueous extract for mild steel in 1 mol L–1 HCl solution.* 2024. **47**: p. 104187.
165. SIVAKUMAR, P., *Studies On Inhibition Of Acid Corrosion On Mild Steel By Green Inhibitors*. 2018, Bharathiar University.
166. Donahue, F.M. and K.J.J.o.t.E.S. Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships.* 1965. **112**(9): p. 886.
167. Ituen, E., O. Akaranta, and A.J.C.S.I.J. James, *Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview.* 2017. **18**(1): p. 1-34.
168. Dwivedi, D., K. Lepková, and T.J.R.a. Becker, *Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods.* 2017. **7**(8): p. 4580-4610.

169. Trasatti, S.J.A.i.e.s. and engineering, *Electrocatalysis of hydrogen evolution: progress in cathode activation.* 1992. **2**: p. 1-85.
170. Lazorenko, G., et al., *Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review.* 2021. **288**: p. 123115.
171. El Sayed, H., et al., *Novel acrylamide ionic liquids as anti-corrosion for X-65 steel dissolution in acid medium: Adsorption, hydrogen evolution and mechanism.* 2018. **1168**: p. 106-114.
172. Metikoš-Huković, M., et al., *High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution.* 2011. **53**(6): p. 2176-2183.
173. Fekry, A. and M.J.I.J.o.H.E. Ameer, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules.* 2010. **35**(14): p. 7641-7651.
174. Aslam, R., et al., *A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments.* 2022. **364**: p. 119992.
175. Farhadian, A., et al., *A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures.* 2020. **175**: p. 108871.
176. Gapsari, F., et al., *Analysis of corrosion inhibition of Kleinhovia hospita plant extract aided by quantification of hydrogen evolution using a GLCM/SVM method.* 2023. **48**(41): p. 15392-15405.
177. Mansfeld, F., *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering.* Corrosion, 1976. **32**(7): p. 285–291.
178. Soltani, N., & Shahrabi, T., *Electrochemical Evaluation of Rosmarinus officinalis Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media.* Corrosion Science, 2012. **62**: p. 122–135.
179. Eddy, N.O., & Ebenso, E. E., *Adsorption and Quantum Chemical Studies on Inhibition of the Corrosion of Mild Steel in H2SO4 by Some Antibiotics.* Journal of Molecular Modeling, 2010. **16**(6): p. 1291–1306.
180. Umoren, S.A., et al., *Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Medium Using Polyacrylamide and Polymethacrylamide: A Comparative Study.* Journal of Dispersion Science and Technology, 2015. **36**(7): p. 922–930.
181. Verma, C., et al., *A Green and Sustainable Approach for Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Using Plant Extracts.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **260**: p. 99–110.
182. Fancy, S.F., *Corrosion durability of a nano-particle enriched zinc-rich coating system for highway steel bridges*. 2019, Florida International University.
183. El-Etre, A.J.C.s., *Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract.* 2003. **45**(11): p. 2485-2495.
184. Dehghani, A., et al., *Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green*

inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate. 2020. **299**: p. 112220.
185. Feng, Y., et al., *The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution.* 1999. **41**(5): p. 829-852.
186. Al-Sehaibani, H.J.M.u.W.M.S. and E. Technology, *Evaluation of extracts of henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals.* 2000. **31**(12): p. 1060-1063.
187. Doumane, G., et al., *Alkaloid extract of seed Citrullus colocynthis as novel green inhibitor for mild steel corrosion in one molar HCl acid solution: DFT and MC/MD approaches.* 2024. **14**(1): p. 16857.
188. Gómez-Sánchez, G., et al., *Inhibition mechanism of some vinylalkylimidazolium-based polymeric ionic liquids against acid corrosion of API 5L X60 steel: electrochemical and surface studies.* 2022. **7**(42): p. 37807-37824.
189. Li, L., et al., *Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel.* 2012. **63**: p. 82-90.
190. Li, X., S. Deng, and H.J.C.S. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H2SO4 solutions by bamboo leaf extract.* 2012. **62**: p. 163-175.
191. Deng, S. and X.J.C.S. Li, *Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H2SO4 solutions.* 2012. **55**: p. 407-415.
192. Atkins, P., *The laws of thermodynamics: A very short introduction*. 2010: Oup Oxford.
193. Atkins, P., *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. 2010: Oxford University Press, USA.
194. Popova, A., et al., *AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives.* 2003. **45**(1): p. 33-58.
195. Bockris, J.O.M. and A.K. Reddy, *Modern electrochemistry 2B: electrodics in chemistry, engineering, biology and environmental science*. 1998: Springer Science & Business Media.
196. Liu, Y., et al., *Synergistic damage mechanisms of high-temperature metal corrosion in marine environments: A review.* 2024. **197**: p. 108765.
197. Yihang, Z.J.F.i.E.R., *Application of water-soluble polymer inhibitor in metal corrosion protection: Progress and challenges.* 2022. **10**: p. 997107.
198. Bard, A.J. and L.R.J.E.M. Faulkner, *Fundamentals and applications: electrochemical methods.* 2001. **2**(482): p. 580-632.
199. Mansfeld, F.J.E.A., *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection.* 1990. **35**(10): p. 1533-1544.
200. Schmickler, W. and E. Santos, *Interfacial electrochemistry*. 2010: Springer Science & Business Media.

201. Schweitzer, G.K. and L.L. Pesterfield, *The aqueous chemistry of the elements*. 2010: OUP USA.
202. Jacob, K.S. and G.J.C.S. Parameswaran, *Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone.* 2010. **52**(1): p. 224-228.
203. Yadav, D.K., et al., *Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline.* 2013. **3**(2): p. 632-646.
204. Qi, W., et al., *Selective inhibition of Ezh2 by a small molecule inhibitor blocks tumor cells proliferation.* 2012. **109**(52): p. 21360-21365.
205. Badsha, M.A., et al., *Role of surface functional groups of hydrogels in metal adsorption: From performance to mechanism.* 2021. **408**: p. 124463.
206. Kaur, J. and A. Saxena, *Phytochemicals/Plant Extracts as Corrosion Inhibitors for Steel Alloys in H2SO4 Solutions*, in *Phytochemistry in Corrosion Science*. CRC Press. p. 99-107.
207. Bockris, J.O.M. and A.K.J.M.E.I. Reddy, *Ion-solvent interactions.* 1998: p. 35-224.
208. Verma, C., et al., *Regioisomeric effect of heteroatoms and functional groups of organic ligands: Impacts on coordination bonding and corrosion protection performance.* 2024. **515**: p. 215966.
209. Popova, A. and M.J.C.S. Christov, *Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds.* 2006. **48**(10): p. 3208-3221.
210. Bockris, J. and A.K.J.J.o.C.E. Reddy, *Volume 1: Modern Electrochemistry: Ionics.* 1999. **76**(8).
211. Okafor, P., et al., *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media.* 2008. **50**(8): p. 2310-2317.
212. Fenker, M., et al., *Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts.* 2014. **257**: p. 182-205.
213. Bockris, J.O.M., A.K.J.M.e.B.E.i.c. Reddy, engineering, biology,, and e. science, *Electrochemistry in materials science.* 2000: p. 1637-1788.
214. El-Etre, A., M. Abdallah, and Z.J.C.s. El-Tantawy, *Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract.* 2005. **47**(2): p. 385-395.
215. Singh, A., A. Kumar, and T.J.O.J.C. Pramanik, *A theoretical approach to the study of some plant extracts as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.* 2013. **29**(1): p. 277-283.
216. Fraile Mora, J.J.E.P.E.S., Madrid, *Circuitos eléctricos.* 2012.
217. Jones, D.A.J.C., *Principles and prevention.* Prentice Hall, 1996. **2**: p. 168.
218. Lazzari, L., *Engineering tools for corrosion: design and diagnosis*. Vol. 68. 2017: Woodhead Publishing.
219. Abdel-Gaber, A., et al., *Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0 M sulphuric acid containing chloride ions.* 2006. **98**(2-3): p. 291-297.

220. Chen, Y., C. Yang, and F.-B.J.E.a. Wang, *Electrochemical assessment of electrochemical oxidation stability of self-assembled monolayers on gold and preparation of binary self-assembled monolayers on gold.* 2010. **55**(12): p. 3951-3956.
221. Verma, C., et al., *An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media.* 2018. **266**: p. 577-590.
222. Soltani, N. and M.J.I.J.o.E.S. Khayatkashani, *Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H2SO4 solutions.* 2015. **10**(1): p. 46-62.
223. Gil, P.M., et al., *Effect of carbonate and chloride ions on the corrosion susceptibility of pipeline steel samples artificially aged.* 2018. **13**(2): p. 1844-1858.
224. Wei, L. and Z.J.R.a. Gao, *Recent research advances on corrosion mechanism and protection, and novel coating materials of magnesium alloys: a review.* 2023. **13**(12): p. 8427-8463.
225. Mansfeld, F.J.J.o.a.e., *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings.* 1995. **25**(3): p. 187-202.
226. Bentiss, F., M. Lebrini, and M.J.C.s. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system.* 2005. **47**(12): p. 2915-2931.
227. Kumar, S., et al., *Newly synthesized oxadiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental and theoretical approaches.* 2022. **357**: p. 119077.
228. Saha, S.K., et al., *Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach.* 2015. **17**(8): p. 5679-5690.
229. Shahini, M., B. Ramezanzadeh, and H.E.J.J.o.M.L. Mohammadloo, *Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views.* 2021. **325**: p. 115110.
230. Green, J.C., M.L. Green, and G.J.C.C. Parkin, *The occurrence and representation of three-centre two-electron bonds in covalent inorganic compounds.* 2012. **48**(94): p. 11481-11503.
231. Kritzer, P.J.T.J.o.S.F., *Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review.* 2004. **29**(1-2): p. 1-29.
232. Arellanes-Lozada, P., et al., *Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel.* 2018. **265**: p. 151-163.
233. Popova, A.J.C.S., *Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles.* 2007. **49**(5): p. 2144-2158.

234. Atkins, P., *Paula J. Atkins' physical chemistry*. 2006, Oxford university press.
235. Chen, L., D. Lu, and Y.J.M. Zhang, *Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review.* 2022. **15**(6): p. 2023.
236. Suarez-Hernandez, R., M.B. Rammal, and S.J.J.o.S.S.E. Omanovic, *Electrochemical study of ethanolic Lentinula Edodes extract as a "green" inhibitor for corrosion mitigation of low-carbon steel in sulfuric acid.* 2023. **27**(11): p. 2967-2980.
237. Harvey, T., F. Walsh, and A.J.J.o.M.L. Nahlé, *A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids.* 2018. **266**: p. 160-175.
238. Dąbrowski, A.J.A.i.c. and i. science, *Adsorption—from theory to practice.* 2001. **93**(1-3): p. 135-224.
239. Swenson, H. and N.P.J.L. Stadie, *Langmuir's theory of adsorption: A centennial review.* 2019. **35**(16): p. 5409-5426.
240. Ameh, P.O.J.A.J.P.A.C., *Inhibitory action of Albizia zygia gum on mild steel corrosion in acid medium.* 2014. **8**(2): p. 37-46.
241. Kimbi Yaah, V.B., et al., *Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution.* 2021. **6**: p. 1-12.
242. Corrales-Luna, M., et al., *1-Ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H2SO4 and HCl media.* 2019. **153**: p. 85-99.
243. Pursell, C.J., et al., *Application of the Temkin model to the adsorption of CO on gold.* 2011. **115**(48): p. 23880-23892.
244. Bartels, L.J.N.c., *Tailoring molecular layers at metal surfaces.* 2010. **2**(2): p. 87-95.
245. Phillips, M.D., *Synthetic strategies in the design and construction of saccharide selective fluorescent sensors*. 2005: University of Bath (United Kingdom).
246. Kumar, S., *Structural studies of nanoparticles interactions with different macromolecules.* 2015.
247. Vazirinasab, E., et al., *Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review.* 2018. **341**: p. 40-56.
248. Akpan, E.D., et al., *Coordination compounds as corrosion inhibitors of metals: A review.* 2024. **499**: p. 215503.
249. Verma, C., E.E. Ebenso, and M.J.J.o.M.L. Quraishi, *Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review.* 2017. **248**: p. 927-942.
250. Chowdhury, S., et al., *Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk.* 2011. **265**(1-3): p. 159-168.
251. Varvara, S., et al., *Multiscale electrochemical analysis of the corrosion control of bronze in simulated acid rain by horse-chestnut (Aesculus hippocastanum L.) extract as green inhibitor.* 2020. **165**: p. 108381.

252. Obot, I. and N.J.C.S. Obi-Egbedi, *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation.* 2010. **52**(1): p. 198-204.
253. Fouda, A., et al., *Corrosion inhibition of zinc in hydrochloric acid solution using some organic compounds as eco-friendly inhibitors.* 2019. **9**: p. 1-24.
254. Dubey, R.K., *CORROSION INHIBITION WITH PARTS OF PLANT PRODUCTS AT MILD STEEL SURFACES IN ACIDIC MEDIA*. 2020, UNIVERSITY OF KOTA, KOTA.
255. Shukla, S.K., M.J.M.C. Quraishi, and Physics, *Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution.* 2010. **120**(1): p. 142-147.
256. Umoren, S., et al., *Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives.* 2008. **50**(7): p. 1998-2006.
257. Kamal, C. and M.J.A.J.o.C. Sethuraman, *Spirulina platensis–A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel.* 2012. **5**(2): p. 155-161.
258. Chauhan, D.S., et al., *Green synthesis of corrosion inhibitors: A review.* Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(9): p. 3698-3707.
259. Bendaif, H., et al., *Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by Origanum vulgare oil.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **249**: p. 997-1008.
260. Sathiyabama, J., & Manimegalai, S., *Eco-friendly approach towards corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using Aerva lanata extract.* Journal of Materials and Environmental Science, 2015. **6**(6): p. 1629-1637.
261. Ikpeseni, S., et al., *Corrosion inhibition efficiency, adsorption and thermodynamic studies of ocimum gratissimum on carbon steel in 2 M sodium chloride solution.* 2021. **7**(3): p. 84.
262. Adeogun, A.I., et al., *Comparative adsorption of amylase, protease and lipase on ZnFe 2 O 4: Kinetics, isothermal and thermodynamics studies.* 2017. **7**: p. 1-12.
263. Su, G., et al., *Modeling chemical reactions on surfaces: The roles of chemical bonding and van der Waals interactions.* 2019. **94**(4): p. 100561.
264. Dąbrowski, A., *Adsorption—from theory to practice.* Advances in colloid interface science, 2001. **93**(1-3): p. 135-224.
265. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
266. Bentiss, F., M. Traisnel, and M. Lagrenee, *The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media.* Corrosion science, 2000. **42**(1): p. 127-146.

267. Jovanovic, D.S., *Physical adsorption of gases.* Colloid & Polymer Science, 1969. **235**(12): p. 1203-1214.
268. Bouklah, M., et al., *Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 m H 2 SO 4.* 2005. **35**: p. 1095-1101.
269. Abdallah, M., *Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions.* Portugaliae Electrochimica Acta, 2004. **22**: p. 161-175.
270. Li, L., et al., *Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel.* Corrosion Science, 2012. **63**: p. 82-90.
271. El-Etre, A.J., *Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves.* Journal of colloid

interface science, 2007. **314**(2): p. 578-583.
272. Ashassi-Sorkhabi, H., et al., *The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution.* Applied Surface Science, 2006. **252**(12): p. 4039-4047.
273. Singh, A., et al., *Inhibitive effect of environmentally benign kaempferol extracted from Azadirachta indica leaves on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution.* Journal of Materials Science, 2010. **45**(22): p. 6335-6345.
274. El-Etre, A. and M.J.C.S. Abdallah, *Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water.* 2000. **42**(4): p. 731-738.
275. Oguzie, E.E.J.C.s., *Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract.* 2007. **49**(3): p. 1527-1539.
276. Orazem, M.E. and B.J.N.J. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy.* 2008. **1**(906): p. 383-389.
277. Malik, M.A., et al., *Anti-corrosion ability of surfactants: a review.* 2011. **6**(6): p. 1927-1948.
278. Ebenso, E., et al., *Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of Piper guinensis as a green corrosion inhibitor for mild steel in H2SO4.* 2008. **2**(11): p. 107-115.
279. Saha, S.K., et al., *Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor.* 2015. **66**: p. 332-341.
280. Qadr, H.M. and D.M.J.J.o.B.-a.T.-C. Mamand, *Molecular structure and density functional theory investigation corrosion inhibitors of some oxadiazoles.* 2021. **7**(4): p. 140.
281. Shukla, S.K. and M.J.C.S. Quraishi, *Cefotaxime sodium: a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution.* 2009. **51**(5): p. 1007-1011.
282. Achary, G., et al., *An electroactive co-polymer as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid medium.* 2008. **254**(17): p. 5569-5573.

283. Solomon, M., et al., *Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution.* 2010. **52**(4): p. 1317-1325.
284. Li, X., S. Deng, and H.J.P.i.O.C. Fu, *Adsorption and inhibition effect of vanillin on cold rolled steel in 3.0 M H3PO4.* 2010. **67**(4): p. 420-426.
285. Arthur, D.E., et al., *A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys.* 2013. **4**: p. 1-9.
286. Klauber, C.J.I.J.o.M.P., *A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution.* 2008. **86**(1-4): p. 1-17.
287. Dubouis, N. and A.J.C.S. Grimaud, *The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors.* 2019. **10**(40): p. 9165-9181.
288. Yaneva, Z.L. and N.V.J.I.R.o.C.E. Georgieva, *Insights into Congo Red adsorption on agro-industrial materials- spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption studies. A review.* 2012. **4**(2): p. 127-146.
289. Umoren, S., et al., *Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sida acuta for mild steel in 1 M H2SO4 solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques.* 2016. **9**: p. S209-S224.
290. Beniken, M., et al., *Adsorption behavior and corrosion inhibition mechanism of a polyacrylamide on C–steel in 0.5 M H2SO4: Electrochemical assessments and molecular dynamic simulation.* 2022. **348**: p. 118022.
291. BOYD, S.A. and M.M. MORTLAND, *Enzyme interactions with clays and clay-organic matter complexes*, in *Soil biochemistry*. 2017, Routledge. p. 1-28.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

JEFATURA DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Cuernavaca, Morelos, 27 de noviembre de 2024.

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Estudio Termodinámico y Electroquímico del *Ustilago maydis* y el *Fomitopsis pinicola* como Inhibidores de la Corrosión del Acero AISI 1018 en Ácido Sulfúrico, que presenta el alumno **José de Jesús Martínez González**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO.**

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. ISAAC TELLO SALGADO
DR. ISAÍ ROSALES CADENA
DR. ROY LÓPEZ SESENES
DRA. ANA KAREN GÁLVEZ LARIOS
DRA. AMÉRICA MARÍA RAMÍREZ ARTEAGA
DRA. MAURA CASALES DÍAZ
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Se adiciona efirma UAEM

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

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

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

Sello electrónico

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2024-11-28 15:06:28 | FIRMANTE

hvrobruTpaqyrtDvDgT07HpFgwt2VGX+MnLNu55rtUUcXKsF//E4/9xNp33rAbyjzCRvVjU1aNEsxa2u0Op1qFOUaEfWhaxx/LEGMfdAd8K1mQxaNR8cBo58v33JFcIlOWW9tVPXS8JiPCAXvcD54Vej8jlq3ToynpcBhDSvYA70s7vNF00+zChQFhqGsu58010s3XvxfoHDLIk+hDfRxf3aszfhtvtOHMhVApyDSydxPPawGHnz3lfonxmcztRK/GIv/C5izA+o0ZCxB8+oF0dZyJJfWT0QtuS/Q0UjDopaO7MJg59O0vr69H14FOThnkE4LVZGkKB4rMkUwNEzng==

MAURA CASALES DÍAZ | Fecha:2024-11-29 11:35:45 | FIRMANTE

saqs7AGmx7ie1X5vsQnPOHMq8iy5wytspGOYUgHSBRcbynO7CSbepptXmsud03eegiVN6Iy/OW1KEFNE37PTpr4L67IN+pX2DomOqHZBVL5eBwdY5n/V3TLg4CXVAueg4R8wU+ysBvkVOFKL3c1yeWwxNO3Ohc3r4xnWzLynSQBGw4dv/c8t6AyA00q7LaEv4NPfH7E8rxpSUXfrEHDZ9q5qg5HjhufyUf+yhte43bpRn1hddmsVaTamxHBLJoPwxPXPE0Da3YGgGRPvDhXPE3inWj8DrcHq8TwUs/Fb4JWFHmI9o131Ydlp3cqKYEoucxWuMAoF1hrIj1K4kuxR7g==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2024-11-29 12:13:12 | FIRMANTE

gf7y+7LgckA7uLcq08OUezoWdpL1fX9BY7dtktfBaP8xY18tER8dg1xu8nHEuTVvKskFgp1w2Dnuj+dNOSb6lDk89pYgEfvb+ldCA5STWLRaOrlIG5ezm1g9tdZY8uybtDY+/EHDwoqbZMqMClrn9tRr43IE8ZSesQPP2E5dYkpFTay0zccyCgKoAY2zh9ZiI7LG9pIoDBQeY53571qKqlmK8n5LC0wQn/Orh8tfGSPIP5L//vsxR9mHG8+Gpnbd/afbji35/QZyMc51pZZx08Rpx3PhwazFMqAJycHvISjJF4pQ/s9RF+3hUe1psyrlCff3BBWP5OkaW/qqCwWggQ==

ISAAC TELLO SALGADO | Fecha:2024-12-02 10:02:09 | FIRMANTE

N/sUBHjZ6h9jD9rlaVPhZLSxv1kwKu2krhRE1tQaKM8eU+hZ672rX1v73Q34sy6AxfvjTPws4Oe6bfA0WqJVlcEIVKBXPy4zuOVtgd9zN4+cAY2wwHPgBk2FCYETZ9Fvf2R3lMPHQ2MQm7cRChZTWvRCD0Rmvse1wvfuBWAb6tR5vs4tSc2KXe4l0T5TebZrGkBwZIPmhQa3d6GRfRi3CKK+Kcj0jAizGdnnAGdEL0OV/IreFJgBJ1La+6dqkZIJcpj5P2mEZ/GvQYF2LvoMrzbh+6CLVmN191ZVulyo8JjhChNKKUNeuGsQt46hnginvGgZeYOfUBZwKB15EWd1gw==

AMERICA MARIA RAMIREZ ARTEAGA | Fecha:2024-12-03 10:54:20 | FIRMANTE

RnpRQD7pPA3aK8KZBrB5CDT2wXf5hugUhlhG7nJrP1FaAgBvYt5l047//x78YyHELypimeh4vq6bnUem8w9OwKlWFRs+y6Z2SGqRdCk0Hr4chgMvQgMYk1nRbPP0DqDnb3YJDVFkQTHM02aPdenVu1G3KIDasx7XWNOJXSqy+CzGyae9ng8++frbx90e62Zu0juEkAPCdB1FjXkoOsIKFvZ++6CLHG25cMQGHCeW+yqxgiHDLCb0nroJZWlO+Ya6SvEMpy1x92zE2wgZlTwaBQtJIQrOfGpkbOoUYBZmL2I2edtbSTS+mSBVnaOEKfiqDW/Ei3fODC8eTMShQyxD2A==

ANA KAREN GALVEZ LARIOS | Fecha:2024-12-09 14:08:56 | FIRMANTE

pzDlmZUx6ceUh9HOYoWv3GHiT9PEv2qkbEbfXQvyDXUb8WZJ06UFH3D4GPOSrKIMvxi5q6B5Z77xxfIKBa4ibsAJws8tQY1AUWzBt6Fu4Dp/3qSvgVwv12NIdJ21609bUsFs4evsRe+Dizsys0OHZhKvjN9bKzzHwc6MwsOk03HxUDfRr4VJOP+iVzfFSsjzfw4wdCBDt/PB3EAju5+aYzEUxp6vSiuBv0swS4hHGSeDi/843uBfzBUjR4CYASLNHxWvC+jzVGwuNzzB4qWFRzkqkUJWQirhRFb3L6Pl7wLbsWgS+A4q9yKP4F292P3LZClkPReqj7VM1SVyaybcWQ==

ISAI ROSALES CADENA | Fecha:2024-12-18 12:13:50 | FIRMANTE

hOPhhPMRy8xSKhJdRfnJTSdaa6meCbzgy6S0Nb2O9pYaGjB7MXPtnaspJPS3GVN6UZROcUuQExNnyiSv3KGyW1FH5YTfRfiSFu3CzRi0MwS3T4kuCjDiZJA15Mz4dlJ+Qr1YEuGZP6S1JhliOgyCEivl6/LWctheTRcw25u/wFaZ8mng/lrg1q+5mhSI0CtRtf6NtKxYFB7bKhu9G7kdkV3zC2Z1IAivuD8NE5gqBxzakmd22Y2914GPU2zluHI/ffs73ROwF8SN1Gj0AZNjyIA6+IuxvK21p5S3DM6GZVjVGEARxQXHmv7ImUtRNGSdmt+ku0fV76yPhym9vyEpgQ==

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

4PMf5ItZS

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/ijkqS2ZKFC2zTOvCz3SC6is0PEwTQKCM