



INFORME PROYECTOS— 2024

**ADITIVOS Y RECUBRIMIENTOS NATURALES DE INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN
“NATURINOX”**

Informe: “Final de Resultados”

Número de proyecto: 22400007

Expediente: IMAMCA/2024/2

Duración: 01/01/2024 – 31/12/2024

Coordinado en AIDIMME por: Gema Solera Gadea



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE+i

INSTITUTO VALENCIANO
DE COMPETITIVIDAD
E INNOVACIÓN

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

ÍNDICE

1	<u>INTRODUCCIÓN. OBJETIVOS DEL PROYECTO</u>	1
1.1	INTRODUCCIÓN	1
1.2	OBJETIVOS	2
2	<u>DESARROLLO DEL PROYECTO. ACTIVIDADES REALIZADAS</u>	4
2.1	EXTRACTOS NATURALES CON PROPIEDADES INHIBITORIAS DE CORROSIÓN	4
2.1.1	OBTENCIÓN EXTRACTOS NATURALES	4
2.1.2	CARACTERIZACIÓN EXTRACTOS NATURALES	7
2.2	RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS	9
2.2.1	FORMULACIÓN RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS PARA EL ACERO	9
2.2.2	CARACTERIZACIÓN RECUBRIMIENTOS	10
2.3	TEST DE CORROSIÓN	11
2.3.1	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORROSIÓN: CURVAS DE POLARIZACIÓN Y ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	11
2.3.2	ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA	13
3	<u>RESULTADOS OBTENIDOS</u>	16
3.1	COMPUESTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	16
3.1.1	EXTRACCIÓN COMPUESTOS NATURALES INHIBIDORES DE CORROSIÓN	16
3.1.2	CARACTERIZACIÓN EXTRACTOS NATURALES	22
3.2	RECUBRIMIENTOS CON INHIBIDORES DE CORROSIÓN NATURALES	26
3.2.1	FORMULACIÓN RECUBRIMIENTOS	26
3.2.2	RESULTADOS CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	37
3.3	RESULTADOS ENSAYO DE CORROSIÓN	39
3.3.1	CURVAS DE POLARIZACIÓN	39
3.3.2	ENSAYO DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	43
3.3.3	ENSAYO DE CORROSIÓN ACELERADA EN LABORATORIO	48
4	<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	54
5	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	55

1 Introducción. Objetivos del proyecto

1.1 Introducción

Los inhibidores de corrosión son sustancias que en pequeñas concentraciones disminuyen o previenen la degradación de los metales. El grado de inhibición depende de la naturaleza del metal y del tipo del medio, o condiciones de ensayo determinadas [1].

Actualmente, muchos de los inhibidores de corrosión que se emplean en recubrimientos para metales son compuestos tóxicos. No obstante, la creciente concienciación de los riesgos en la salud y en el medio ambiente, ha llevado al interés de encontrar inhibidores de corrosión no tóxicos y medioambientalmente aceptados [2].

Por ello, los investigadores buscan soluciones como inhibidores naturales “eco-friendly” como alternativa [3] [4] [5] [6] [7]. Los compuestos naturales son biodegradables, de fácil disposición y no tóxicos. Varias sustancias naturales se han testado como inhibidor de corrosión del acero en medio ácido [8]. Entre ellos, destacan extractos de plantas [9] [10] [11] [12] [13] como la manzanilla [14], extractos de hojas, como ginkgo [15], extractos de piel de frutas, como la granada [16], la naranja, el plátano o el mango [17] [18] [19] o incluso granos de café [20] o miel [21] han demostrado ser eficientes. También hay estudios [22] en los cuales han empleado extractos naturales para aportar diferentes propiedades, como anticorrosivas, a recubrimientos de base epoxi y acrílicos.

La habilidad de la inhibición de corrosión de los extractos de plantas se atribuye generalmente a la presencia de flavonoides, glucósidos, alcaloides, saponinas, fitoesteroles, taninos, antraquinonas, compuestos fenólicos, triterpenos y flobataninas [12] [16] [23] [24] [13]. La eficiencia de protección depende del sustrato, de la molécula activa orgánica y el medio corrosivo [25].

En concreto, el presente trabajo se va a centrar en el estudio de extractos obtenidos a partir de las cáscaras de desechos procedentes de la naranja, el plátano y el mango [26] [27] [28]. En las industrias productoras de zumo, consideran la piel de las frutas como un residuo debido a que no se aprovechan para revalorizarlas. Por ejemplo, actualmente, la cáscara de naranja que queda después de la extracción del zumo constituye casi el 50 % del total de la masa de la fruta [18]. Este desperdicio es valioso debido a que es un recurso rico en compuestos fenólicos. Especialmente, los flavonoides poseen una actividad antioxidante significativa los cuales ya se usan en el campo de la alimentación, cosmética y farmacia [25].

El proyecto NATURINOX consiste, en primer lugar, en obtener aditivos anticorrosivos mediante extractos de desecho de cáscara de naranja, plátano y mango. Posteriormente, se formulan recubrimientos anticorrosivos, específicos para el acero, incorporando los aditivos naturales desarrollados previamente en el proyecto. Finalmente, se realizan ensayos de corrosión sobre las muestras de acero recubiertas con el producto desarrollado, para comprobar su efectividad.

El proyecto NATURINOX, pertenece a la línea estratégica: Superficies Modificadas: Recubrimientos avanzados. Modificaciones superficiales. Tratamientos superficiales basados en nanotecnologías. Sublínea de trabajo SUR4: Corrosión.

Este trabajo está dirigido a productores de recubrimientos para metales y empresas que se dediquen a la distribución de piezas metálicas de acero que requieran realizar un tratamiento superficial al material para que éste resista el máximo tiempo de servicio.

1.2 Objetivos

El proyecto **NATURINOX** consiste en **desarrollar recubrimientos anticorrosivos para el acero**. Las propiedades anticorrosivas se conseguirán mediante la obtención previa de **aditivos a partir de extractos de desechos naturales**, como la cáscara de **naranja**, de **plátano** y de **mango**. Éstos podrían **sustituir** a los **inhibidores** de corrosión **tóxicos** que se emplean en la actualidad. La funcionalidad de estas superficies permitirá aumentar el tiempo en servicio de las piezas metálicas de acero y disminuir los costes asociados a su deterioro.

Para lograrlo se van a realizar los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar **residuos naturales con propiedades anticorrosivas** y estudiar el proceso óptimo para extraer el compuesto anticorrosivo de interés.
- **Formular recubrimientos**, acrílicos de base agua para el acero, y aditivos con los extractos naturales con propiedades anticorrosivas, obtenidos previamente.
- Realizar curvas de polarización, impedancia electroquímica y ensayos normalizados de corrosión acelerada en laboratorio, para comprobar la efectividad de los recubrimientos con propiedades anticorrosivas desarrollados para el acero.

Tras el desarrollo del proyecto se obtendrá:

- Aditivos naturales con propiedades anticorrosivas obtenidos a partir de residuos de cáscara de frutas.
- Recubrimientos de base acrílica al agua con propiedades anticorrosivas para superficies de acero.
- Caracterización y estudio de propiedades anticorrosivas de los recubrimientos formulados con la incorporación del aditivo anticorrosivo natural. Para ello, se realizarán **curvas de polarización, impedancia electroquímica y ensayos normalizados de corrosión acelerada** en laboratorio.

2 Desarrollo del proyecto. Actividades realizadas

2.1 Extractos naturales con propiedades inhibitorias de corrosión

Tras el intensivo estudio bibliográfico, en el presente trabajo se han seleccionado los residuos correspondientes a la cáscara de naranja [29] [30], de plátano [26] y de mango [31], por la presencia de compuestos con propiedades anticorrosivas.

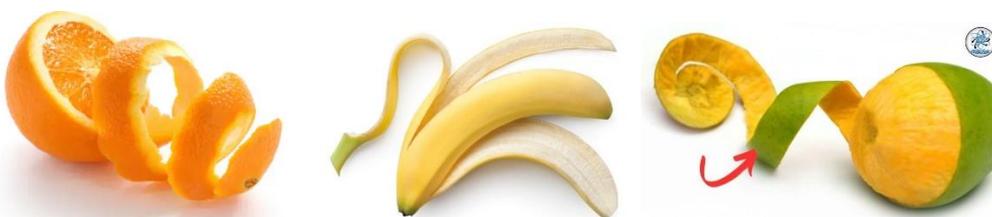


Figura 1. Piel de a) naranja, b) plátano y c) mango.

2.1.1 Obtención extractos naturales

Existen diferentes estudios sobre cómo realizar la extracción de la cáscara de naranja, plátano y mango. En general el proceso se resume tal como se muestra en la Figura 2 [32].

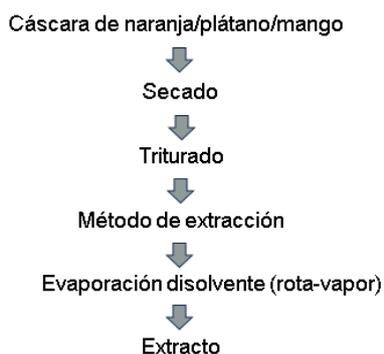


Figura 2. Diagrama de flujo de la extracción.

El procedimiento para tratar las cáscaras de frutas es el siguiente: en primer lugar, se secan en estufa a 40 °C durante 24 horas aproximadamente. A continuación, se trituran para aumentar la superficie de contacto de la partícula con el disolvente en el proceso de extracción.

En este proyecto, se han estudiado tres métodos para la extracción de los compuestos inhibidores de la corrosión de las cáscaras de naranja, plátano y mango: el método

Soxtec, macerado con agua 100%, con temperatura y ultrasonidos; y macerado con etanol/agua (80%/20%) con ultrasonidos.

2.1.1.1 Método extracción Soxhlet

La técnica Soxhlet es un método de extracción por solventes que permite recuperar compuestos de interés de un material sólido. Se realiza mediante la circulación continua de solventes calientes que atraviesa el material, disolviendo los compuestos y recogéndolos en un frasco colector [33] [34].

En el presente proyecto se va a emplear el equipo Soxtec™ 8000, Figura 3, para realizar la extracción de la cáscara de naranja. El disolvente orgánico, en este caso etanol, se calienta hasta ebullición, los vapores ascienden por el montaje hasta llegar al serpentín de refrigeración, donde condensan y caen gota a gota sobre la biomasa contenida en los cartuchos de celulosa [35]. Las condiciones que se emplean en este método de extracción se muestran en la Tabla 1.



Figura 3. Equipo Soxtec™ 8000.

Tabla 1 . Variables de proceso de extracción.

Tipo disolvente:	Etanol
Cantidad disolvente en vaso:	70 ml
Temperatura ebullición:	260°C
Tiempo ebullición:	15 min
Tiempo condensado:	120 min
Tiempo recuperación	0 min

Finalizado el proceso de extracción, tiene lugar otra etapa denominada concentración del extracto, donde se retira el etanol mediante rota-vapor, obteniendo finalmente un extracto de la cáscara de naranja sólido. El rotavapor trabaja a vacío, a una temperatura de 61°C y una velocidad de rotación alrededor de 40 rpm.

2.1.1.2 Método extracción de Maceración con agua 100%

En la extracción por Maceración con agua 100%, se potencia la transferencia de compuestos sólidos, procedente de la cáscara de naranja, al medio líquido mediante dos métodos: temperatura y ultrasonidos.

El primer método, con temperatura, consiste en calentar el agua hasta ebullición, se quita el calor y se introduce la cáscara de naranja triturada. La mezcla se agita para favorecer el proceso de transferencia de compuestos de la cáscara al agua. Después de 24 horas, se filtra la disolución para eliminar el resto de la cáscara de naranja que no se ha disuelto en el agua.

En el segundo método, en lugar de emplear temperatura, para favorecer el proceso de extracción de la cáscara de naranja en el agua, se introduce en el equipo de ultrasonidos, durante 30 minutos. El equipo de ultrasonidos empleado es: “Baño de ultrasonidos con calefacción y temporizador, ULTR” marca lbx Instruments.

A continuación, se filtran los restos de la cáscara de naranja con ayuda de una bomba de vacío.

Este método no es favorable porque el exceso de agua dificulta la concentración del extracto.

2.1.1.3 Método extracción de Maceración con etanol/agua (80/20) y ultrasonidos

Otro método de extracción es la maceración de la cáscara de naranja con etanol/agua (80/20). El vial con la mezcla se introduce en el ultrasonido, durante 30 minutos a una temperatura de 30°C, para favorecer el proceso de difusión de sólidos al medio líquido.

Los restos de la cáscara de naranja se filtran, con ayuda de una bomba de vacío. A continuación, el etanol se elimina de la disolución mediante el rota-vapor. Éste trabaja a vacío, a una temperatura de 61°C y una velocidad de rotación alrededor de 40 rpm.

El agua se evapora en la estufa a una temperatura de 80 °C durante 4 horas, de manera que se obtiene un compuesto sólido gelatinoso.

Según bibliografía [30], a partir de este método se obtiene más cantidad del compuesto anticorrosivo de interés. Por ello, también se emplea este mismo procedimiento para la maceración de la cáscara de plátano y la de mango.

2.1.2 Caracterización extractos naturales

2.1.2.1 *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

La técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) consiste en medir la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo mientras se calienta o enfría bajo una atmósfera controlada (generalmente aire o nitrógeno). Este método permite evaluar la estabilidad térmica de los materiales, la composición, los procesos de descomposición, la pérdida de humedad, la combustión y otros cambios fisicoquímicos.

Al aplicar el TGA en los extractos de cáscara de naranja, plátano y mango, se puede determinar su estabilidad térmica, así como cuantificar componentes volátiles o residuos sólidos, lo cual es útil para caracterizar su composición y optimizar su uso en aplicaciones que requieran ciertas propiedades térmicas y de estabilidad.

El equipo empleado es NETZCH TG 209F1 Libra. La muestra se deposita en una cápsula de Al₂O₃ abierta. El rango de temperatura empleado es de 30°C a 1000°C, con una velocidad de 10 °C/min.



Figura 4. Espectrómetro de infrarrojos.

2.1.2.2 *Espectro de infrarrojos*

Los espectros de infrarrojos de la cáscara de naranja se registran utilizando un sistema FTIR modelo Spectrum Two de la marca PerkinElmer, acoplado a un accesorio universal de muestreo por reflectancia total atenuada (ATR) (Figura 5). Se emplea un intervalo de espectro de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Cada espectro ha sido el resultado de un total de 8 exploraciones. Todos los espectros se corrigen en función de la línea de base para su posterior análisis.

Antes de las lecturas de la muestra se acondiciona el equipo tomando el aire como

referencia (background). Para el análisis las muestras se colocan directamente sobre el cristal de ZnSe.



Figura 5. Espectrómetro de infrarrojos.

2.1.2.3 Determinación compuestos fenólicos

La cáscara de naranja contiene un conjunto de compuestos fenólicos, responsables de las propiedades anticorrosivas. Según bibliografía [29], las principales sustancias que le confiere dichas propiedades son los siguientes:

Tabla 2. Caracterización química del extracto de la cáscara de naranja con etanol/agua (80/20).

Compound	Concentration (mg L ⁻¹)	Concentration (μmol L ⁻¹)
Total phenols (gallic acid eq.)	656	
Total flavonoids (rutin eq.)	338	
Narirutin	13	22
Naringin	14	24
Hesperidin	184	300
Neohesperidin	287	467
Didymin	9	15
Sinensetin	7	18
Hexamethoxyflavone	2	5
Nobiletin	14	35
Tangeretin	2	4
Ascorbic Acid	35	197

De esta tabla se escoge, el compuesto Herperidina para cuantificarlo en la muestra de cáscara de naranja del proyecto NATURINOX. Esta elección es debida a que es uno de los compuestos más abundantes de la cáscara de naranja y debido al precio, mucho más económico que Neohesperidin.

Para ello, se utiliza el equipo cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) equipado con un detector UV. En el cual, se emplea la columna Poroshell 120 EC-C18, con una fase móvil compuesta por:

Fase A: Agua ultrapura (Mili-Q) con 0,1% de ácido fórmico.

Fase B: Acetonitrilo con 0,1% de ácido fórmico.

Tabla 3. El flujo y gradiente: 0,8ml/min.

min	%A	%B
0	100	0
0,5	100	0
7	60	40
7,10	0	100
8,6	0	100
8,7	100	0

La temperatura del proceso es de 40°C; la detección: UV 276nm, 4n; y el volumen de inyección: 25µl.

2.2 Recubrimientos anticorrosivos

2.2.1 Formulación recubrimientos anticorrosivos para el acero

Los recubrimientos acrílicos en base agua para acero están diseñados específicamente para crear una capa protectora sobre la superficie de este material, lo cual es fundamental para prolongar su vida útil en servicio. Este tipo de recubrimiento proporciona una barrera que protege el acero contra factores como la corrosión, producida principalmente por la exposición a la humedad y al oxígeno, y otros factores externos, incluyendo la acción de la radiación UV, la lluvia y cambios de temperatura. Además, estos recubrimientos ofrecen resistencia al desgaste físico, minimizando el deterioro causado por el roce, golpes y otros daños mecánicos.

La resina acrílica base utilizada en la formulación de este recubrimiento es Alberdingk® AC 2433 VP. Aunque carece de propiedades anticorrosivas por sí misma, actúa como un medio estable y duradero al que se pueden incorporar aditivos anticorrosivos. Esta resina proporciona la estructura y propiedades básicas del recubrimiento, como la adhesión a la superficie de acero y la resistencia a la degradación. Posteriormente, se añaden los aditivos anticorrosivos naturales, procedentes de la cáscara de naranja, mango y plátano, desarrollados en el presente proyecto, para mejorar las propiedades protectoras de la formulación, haciendo que el recubrimiento sea resistente a la corrosión.

2.2.2 Caracterización recubrimientos

2.2.2.1 Determinación de la dureza lápiz

En este ensayo se determina la dureza del recubrimiento mediante el deslizamiento de diferentes lápices de dureza conocida. La mina del lápiz se coloca a 45° ejerciendo una fuerza de (7.35 +/- 0.15) N sobre la superficie del recubrimiento. La dureza del lápiz se incrementa gradualmente hasta que se producen defectos visibles. Se escoge el mínimo valor de dureza que no deje marca.

Se basa en la norma UNE EN ISO 15184. “Pinturas y barnices. Determinación de la dureza de película mediante el ensayo lápiz”. Las condiciones ambientales deben de ser de una temperatura de 23 +/- 2 °C y una humedad relativa de 50 +/- 5 %.

El procedimiento consiste, en primer lugar, en sacar punta al lápiz y lijarla para que se quede plana. A continuación, se inserta el lápiz en el instrumento de ensayo y se desliza horizontalmente sobre la superficie del recubrimiento. Después de 30 s, se limpian los fragmentos de mina del lápiz y se buscan marcas. La dureza del lápiz más duro que no deje marca será la seleccionada.

La marca de los lápices utilizados es “DERWENT GRAPHIC”.

9B - 8B - 7B - 6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H - 7H - 8H - 9H			
Más blando	-----		Más duro
B - Negro	HB - Duro negro	F - Firme	H - Duro

Figura 6: Clasificación de durezas lápiz.

Los tipos de defectos a detectar son:

- a) Deformación plástica: hendidura permanente en la superficie de la pintura sin fractura cohesiva.
- b) Fractura cohesiva: la presencia de una marca visible o rotura en la superficie de la película, de la que se ha levantado una parte de la pintura.
- c) Combinación de los anteriores. Estos defectos se pueden producir de manera simultánea.



Figura 7: Instrumento de ensayo rayado lápiz.

2.2.2.2 Adhesión corte enrejado

Según la norma UNE EN ISO 2409:2021, “Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado”, el ensayo consiste en medir la adherencia de las capas de recubrimiento al sustrato mediante seis cortes paralelos al recubrimiento y otros seis perpendiculares a éstos.

El ensayo se realiza a una temperatura de 23 ± 2 °C y una humedad relativa de 50 ± 5 %.

Se sujeta la placa metálica con mordazas para evitar su desplazamiento durante el ensayo. Los cortes se realizan con ayuda de una herramienta de corte manual multicuchilla, la separación entre las cuchillas es de 2 mm, valor que se selecciona según norma y depende del espesor de la capa de recubrimiento. Después del corte, se retira las partículas sobrantes con ayuda de una cinta adhesiva normalizada, se realiza una inspección visual de la zona ensayada y se compara con una clasificación de seis categorías.

Este ensayo se realiza sobre las muestras de acero recubiertas sin ensayar y después de los ensayos de corrosión acelerada.



Figura 8. Herramienta de corte manual multicuchilla.

2.3 Test de corrosión

2.3.1 Ensayos electroquímicos de corrosión: Curvas de polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La evaluación de la resistencia a la corrosión y la efectividad de recubrimientos aplicados sobre superficies de acero se ha estudiado a través de medidas electroquímicas. En este caso, se han utilizado las técnicas de curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Se ha realizado un estudio temporal de la corrosión en los distintos recubrimientos fabricados. Para esto, se ha analizado el efecto de la corrosión a diferentes tiempos de contacto con una disolución de NaCl de 35 g/L, utilizada como representación de un ambiente de agua marina.

Para llevar a cabo los ensayos electroquímicos de corrosión, todas las muestras se han colocado en una celda electroquímica (Figura 9) con el NaCl como electrolito en la cual la placa metálica con los diferentes recubrimientos se coloca en la parte de abajo actuando como electrodo de trabajo. Además, en la parte superior, se coloca un electrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl que actúan como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. Finalmente, todas las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato PGSTAT302N de Methrom-Autolab, equipado con un módulo FRA32.

Curvas de polarización

El ensayo de curvas de polarización (CP) evalúa la velocidad de corrosión de un recubrimiento aplicado sobre un sustrato metálico, en este caso, acero. Mediante el análisis de Tafel, se obtiene la densidad de corriente de corrosión (J_{corr}) en nA/cm², la cual está directamente relacionada con la velocidad de corrosión: a menor densidad de corriente, mayor es la resistencia del recubrimiento frente a la corrosión.

Para la realización de la medida de curva de polarización, se mide durante 10 minutos el potencial a circuito abierto de la muestra, es decir el potencial eléctrico de equilibrio del electrodo en la disolución. A continuación, se aplica una curva de polarización que va desde -50 mV hasta +50 mV del valor del potencial de circuito abierto obtenido. La velocidad de barrido introducida es de 10 mV/s.

Ensayo Electroquímico de Impedancia

El ensayo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) mide la respuesta de un sistema electroquímico, en este caso, un recubrimiento sobre acero, a una pequeña perturbación eléctrica aplicada. Se utiliza una perturbación en la señal de potencial de pequeña amplitud y se mide la respuesta en corriente del sistema. La relación entre el voltaje y la corriente se expresa como impedancia, la cual varía con la frecuencia de la señal aplicada. La medida de impedancia a bajas frecuencia da como resultado la resistencia global del sistema electroquímico.

Para las medidas de EIS, se realizaron medidas a potencial de circuito abierto con una perturbación de 20 mV en el voltaje aplicado y un rango de frecuencias que iba de 10 KHz a 10 mHz.

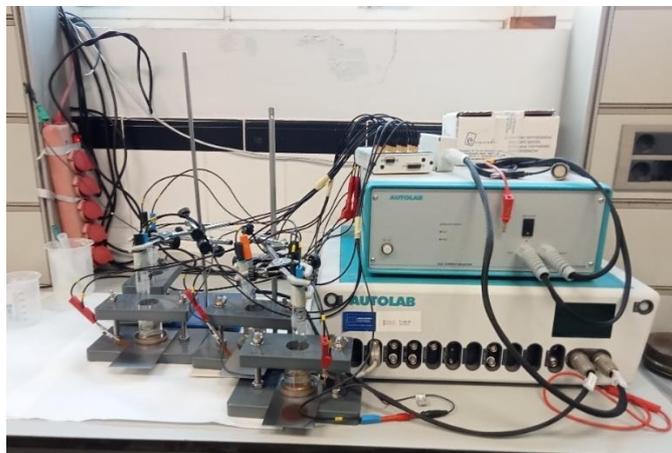


Figura 9. Imagen del sistema empleado para las medidas de corriente electroquímica.

2.3.2 Ensayo de corrosión acelerada

Para los ensayos de corrosión acelerada, se emplean probetas de acero desnudo, cuya composición química es la siguiente:

Tabla 4. Análisis químico del acero en porcentaje de peso.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
% en peso	0.0071	0.2210	0.0240	0.0193	0.0046	0.0259	0.0124	0.0049	0.0333	0.0323

Existen estudios previos que se ha intentado simular la corrosión acelerada en laboratorio, por ejemplo, mediante una solución de ácido nítrico y ácido sulfúrico [36], para simular la lluvia ácida, y compararlo con la exposición de las probetas a ambientes externos.

Por otra parte, en la norma UNE-EN-ISO 12944-6 se describe un sistema para ensayar una muestra en condensación de agua (ISO 6270-1) y/o en pulverización de niebla salina (ISO 9227), durante un tiempo determinado, en función de la categoría de corrosión descrita en la norma UNE-EN-ISO 12944-2. Este método no se aplica a este proyecto porque se emplea para la validación de probetas recubiertas. Además, los ensayos propuestos en esta norma se alejan más de la realidad que la prueba propuesta en la norma ISO 14993:2001, la cual se va a emplear en NATURINOX.

A continuación, se detalla la preparación de las muestras de acero, antes de ensayar, y el procedimiento de los ciclos de corrosión acelerada correspondientes a la norma seleccionada.

En primer lugar, se limpia la superficie de las probetas a ensayar, se encintan y se pesan. A continuación, se someten a determinados ciclos de corrosión según la norma ISO 14993:2001. *“Corrosion of metals and alloys – Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, “dry” and “wet” conditions”*.

En la Tabla 5. Parámetros de ensayo de la norma ISO 14993:2001. se describen las etapas y las condiciones de ensayo que forman parte de un ciclo completo. Cada ciclo tiene una duración total de 8 horas.

Se estudia el número de ciclos requeridos para obtener cada una de las categorías de corrosividad según la norma ISO 9223. Cada lote de ensayo se repetirá 3 veces.

La disolución de la pulverización contiene cloruro de sodio disuelto en agua con una concentración de (50+/-5) g/l.

Tabla 5. Parámetros de ensayo de la norma ISO 14993:2001.

1	Condiciones niebla salina (1) Temperatura (2) Solución de sal	35 °C +/- 2 °C 50 g/l +/- 5 g/l solución NaCl
2	Condiciones “Secas” (El aire se purga en condiciones secas) (1) Temperatura (2) Humedad relativa	60°C +/- 2°C < 30 % RH
3	Condiciones “Húmedas” (No se debe producir condensación sobre las muestras) (1) Temperatura (2) Humedad relativa	50°C +/- 2°C > 95 % RH
4	Periodo y contenido en un solo ciclo de exposición	Periodo total 8 h: - Espray niebla salina 2h - Condiciones “Secas” 4h - Condiciones “Húmedas” 2h (Este tiempo incluye las rampas para alcanzar una temperatura específica en cada condición)
5	Tiempo para alcanzar las condiciones específicas (ej. periodo para llegar a la temperatura y humedad de una condición del test)	Niebla a “Seco” < 30 min “Seco” a “Húmedo” < 15 min “Húmedo” a Seco < 30 min (Las condiciones de niebla se alcanzan prácticamente de manera instantánea cuando empieza esta fase del ensayo)
6	Ángulo en el cual se disponen las muestras	20º en vertical

En el caso de las probetas de acero desnudo, después de cada ensayo, se limpian las probetas según la norma UNE-EN ISO 9226:2012 (Anexo A) y según el tipo de metal empleado, tal como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de limpieza de piezas de acero tras ensayo acelerado según UNE-EN ISO 9226.

Material	Química	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
Acero	500 ml ácido hidroclohídrico (HCl, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) 3,5 g hexametileno tetramina Agua destilada hasta 1000 ml	10	20°C to 25°C

Las probetas de acero desnudo, para controlar la categoría de corrosividad correspondiente a cada uno de los ciclos y para poderlo comparar con las probetas recubiertas.

Se mide la pérdida de masa de las muestras de acero desnudo ensayadas y limpias. Posteriormente, se aplica la fórmula 1, para determinar la velocidad de corrosión, descrita en la norma UNE-EN ISO 9226:2012. En todos los cálculos realizados, se considera que el tiempo de exposición es un año.

$$r_{corr} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} = \frac{\Delta m}{A \cdot 1} \quad (1)$$

Siendo:

r_{corr} : velocidad de corrosión, expresado en gramos por metro cuadrado año [g/(m² a)];

Δm : pérdida de masa, expresado en gramos (g);

A : Área superficial, expresada en metros cuadrados (m²);

t : tiempo de exposición, expresado en años (a)

En el caso de las probetas recubiertas, se realiza una evaluación visual durante los días del ensayo. Pueden aparecer burbujas o/y picaduras de corrosión, entre otros defectos.

Al finalizar, se realiza la prueba de corte por enrejado según la norma UNE EN ISO 2409:2021, sobre las probetas recubiertas para comparar como la adhesión tras los ciclos de corrosión acelerada.

3 Resultados obtenidos

3.1 Compuestos inhibidores de la corrosión

3.1.1 Extracción compuestos naturales inhibidores de corrosión

Tal como se observa en el diagrama de la Figura 2, el procedimiento para tratar las cáscaras de frutas es el siguiente. En primer lugar, las cáscaras se colocan en la estufa a 40 °C durante aproximadamente 24 horas, hasta que esté completamente seca. A continuación, se trituran para aumentar la superficie de contacto de la partícula con el disolvente.

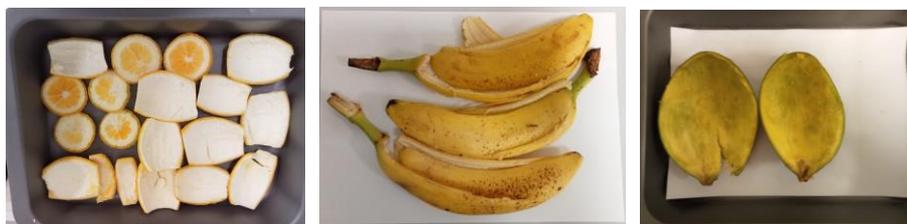


Figura 10. Cáscaras antes del secado a 40°C de cáscara a) naranja, b) plátano y c) mango.



Figura 11. Triturado de cáscara seca de a) naranja, b) plátano y c) mango.

Seguidamente, se realiza la extracción de los compuestos inhibidores de corrosión de las cáscaras de frutas. Tal como se ha comentado en el apartado “Actividades realizadas”, se han estudiado diferentes métodos, los cuales se detallan a continuación.

3.1.1.1 Método extracción Soxhlet

Para realizar la extracción mediante el método Soxhlet, se siguen los siguientes pasos.

Se rellena el cartucho de celulosa con la **cáscara de naranja** hasta la mitad de su capacidad. Las masas pesadas son 6.5 g aproximadamente.



Figura 12. Pesos de muestras de cáscara de naranja.

A continuación, se pone el algodón y el aplicador para engancharlo al equipo Soxtec 800.



Figura 13. Preparación muestras de cáscara de naranja.

Se programa el Soxtec según la Tabla 1, mostrada en el apartado “Actividades Realizadas”. A continuación, se inicia el proceso de extracción, tal como se describe en la Figura 14.



a) Colocación de cartuchos



b) Colocación de vasos de extracción



d) Final etapa ebullición



e) Etapa condensado

Figura 14. Proceso extracción de la cáscara de naranja.

Tal como se muestra en la Figura 15, después del proceso soxtec, se obtiene el extracto de la cáscara de naranja disuelto en etanol. El etanol se elimina mediante rotavapor, a vacío y a una temperatura de 60°C, permitiendo el concentrado del extracto. El rendimiento de la extracción es aproximadamente 30 %.

En la última imagen del proceso, se observa que el extracto presenta un color marrón, lo que indica que las temperaturas de este método son demasiado altas y han degradado el producto obtenido. Por lo tanto, este método se descarta.

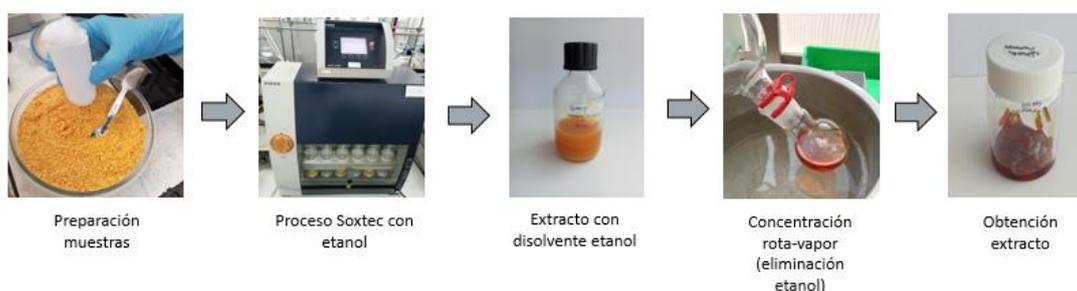


Figura 15. Procedimiento de extracción con Soxtec de cáscara de naranja con etanol (100%).

3.1.1.2 Método extracción de Maceración con agua 100%

- Maceración con temperatura

Esta técnica consiste en calentar el agua hasta ebullición, se quita el calor y se introduce la **cáscara de naranja** triturada. La mezcla se agita para favorecer el proceso de transferencia de compuestos de la cáscara al agua. Después de 24 horas, se filtra la disolución para eliminar el resto de la cáscara de naranja que no se ha disuelto en agua.

A continuación, se elimina el agua para obtener el extracto semi-sólido. Para ello se emplean dos métodos, mediante estufa y en baño maría.

El primer método consiste en introducir el extracto de cáscara de naranja disuelto en agua en una estufa a 40°C. Esta temperatura provoca que la evaporación sea lenta y favorece el crecimiento microbiano.

El segundo método consiste en evaporar el agua mediante baño maría. Este proceso tampoco es favorable. El extracto natural es muy sensible a la temperatura y con este proceso pasa de un color naranja a marrón, lo cual indica la degradación del extracto natural. Este proceso se detalla en la Figura 16.

Este método de extracción se ha descartado, debido a que los resultados no son satisfactorios.

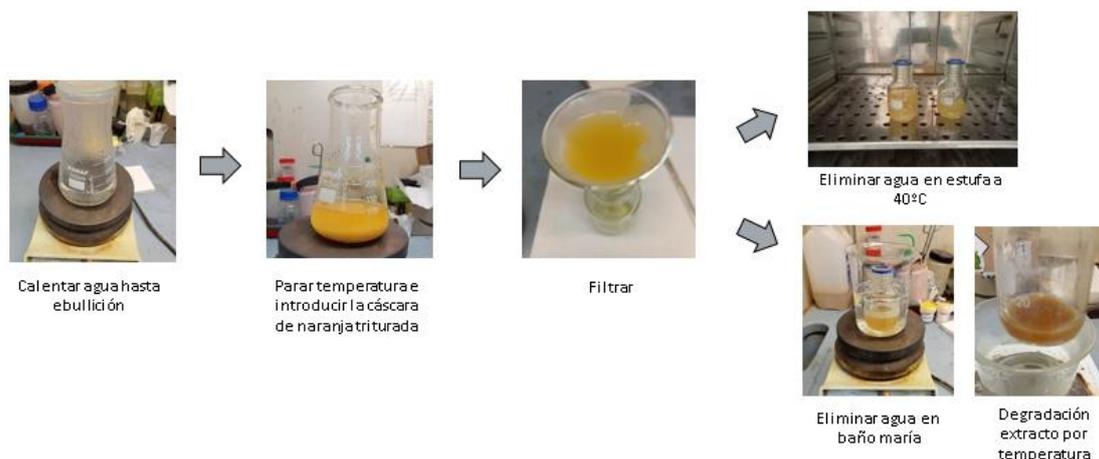


Figura 16. Esquema proceso de maceración con agua 100% con temperatura.

- Maceración con ultrasonidos

Se pesa 2.5 g de **cáscara de naranja** y se mezcla con 50 ml de agua destilada. A continuación, se coloca el recipiente en el baño de ultrasonidos durante 30 min, sin temperatura.

Al finalizar se observan 3 fases, un precipitado de partículas finas en el fondo, una fase líquida en medio y arriba una fase con partículas más gruesas. Tras 24 horas de reposo de las técnicas de macerado y ultrasonidos se diferencia la fase acuosa arriba y un precipitado en el fondo.

Para obtener la parte líquida se filtra con ayuda de una bomba para que realice vacío. El papel de filtro se cambia continuamente porque una vez se obtura no se filtra correctamente.

A continuación, se filtran los restos de la cáscara de naranja de la disolución de agua con el extracto con ayuda de una bomba de vacío.

Seguidamente se introduce el extracto con el agua en dos recipientes anchos que faciliten la evaporación. Éstos se introducen en estufa a una temperatura de 80 °C durante 4 horas, de manera que se obtiene un compuesto sólido gelatinoso. El rendimiento del proceso de extracción es aproximadamente 50%.

Este método no es favorable porque el agua sigue dificultando la concentración del extracto. Este proceso se detalla en la Figura 17.



Figura 17. Esquema proceso de maceración con agua 100% y ultrasonidos.

3.1.1.3 Método extracción de Maceración con etanol/agua (80/20) y ultrasonidos

Se pesan 2.5 gramos de **cáscara de naranja** triturada. A continuación, se prepara una disolución de etanol y agua destilada en una proporción de 80/20 en peso. Para obtener un volumen total de 50 ml, se emplean 40 ml de etanol y 10 ml de agua destilada.

Una vez preparada la disolución, se coloca el recipiente en un equipo de ultrasonidos bajo las siguientes condiciones: 30 minutos a una temperatura de 30°C. Tras la extracción por ultrasonidos, la mezcla se deja reposar durante 24 horas, agitándola manualmente de manera esporádica.

Para obtener la fase líquida del extracto, se procede a una filtración utilizando una bomba. El papel de filtro se cambia continuamente, ya que cuando se obtura no permite la filtración correcta.

A continuación, se realiza la concentración del extracto mediante un rotavapor bajo condiciones de vacío, a una temperatura de 61°C y a una velocidad de rotación de aproximadamente 40 rpm.

Después de rota-vapor queda agua residual, ésta se elimina en una estufa a temperaturas entre 40°C y 60°C, hasta que queda una textura semi-sólida. El rendimiento obtenido en este proceso es aproximadamente el 30%. El procedimiento se detalla en la Figura 18.

Finalmente, el extracto obtenido se almacena en la nevera.

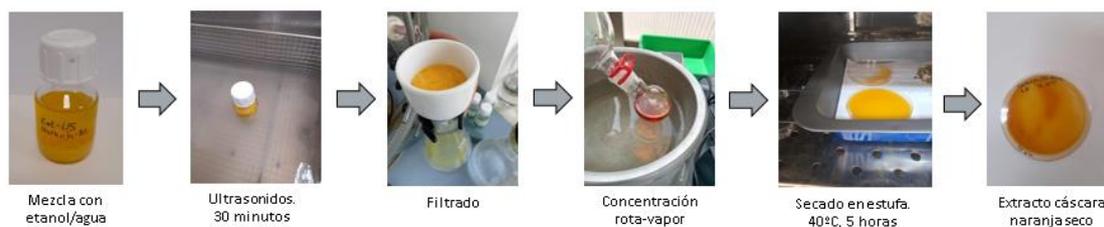


Figura 18. Esquema proceso de extracción por maceración de la cáscara de naranja con etanol/agua (80/20) y ultrasonidos.

Dado que este método ha sido favorable, finalmente, se decide emplear el método de maceración utilizando como disolvente etanol y agua, en proporción 80/20.

Se realiza este procedimiento para extraer el contenido de interés de la cáscara de plátano, Figura 19, y la de mango, Figura 20.

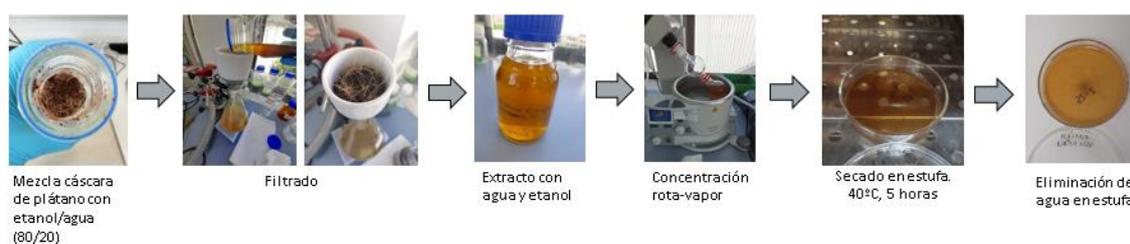


Figura 19. Esquema proceso de extracción por maceración de la cáscara de plátano con etanol/agua (80/20) y ultrasonidos.



Figura 20. Esquema proceso de extracción por maceración de la cáscara de mango con etanol/agua (80/20) y ultrasonidos.

3.1.2 Caracterización extractos naturales

3.1.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se han preparado muestras de cáscara de naranja, plátano y mango, secadas previamente en estufa. Las muestras pesan aproximadamente 20-30 mg.

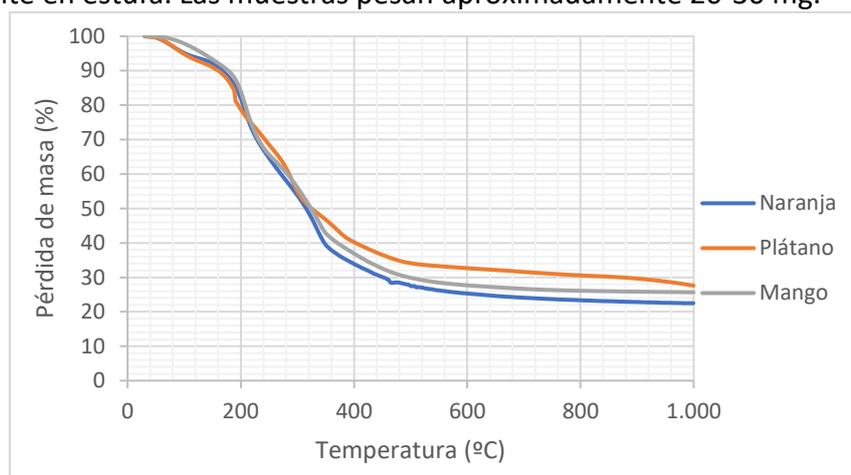


Figura 21. Resultado TGA extracto de naranja, plátano y mango.

La gráfica TGA de la cáscara de naranja, plátano y mango, son bastante similares y muestran tres etapas principales. En la primera, de 0 a 200 °C, hay una ligera pérdida de masa atribuida a la evaporación de agua y humedad superficial. Este comportamiento es típico en materiales orgánicos con alta retención de agua.

Entre 200 y 500 °C, ocurre la mayor pérdida de masa, correspondiente a la descomposición térmica de componentes orgánicos. Por último, a partir de 500°C, la curva se estabiliza, indicando que el residuo restante, probablemente cenizas o carbono residual, es térmicamente estable en este rango. Esto confirma el comportamiento típico de una biomasa rica en compuestos orgánicos y residuos inorgánicos.

En conclusión, aunque la caída fuerte de masa se encuentra en el rango 200 °C – 500 °C, se ha tenido también en cuenta la sensibilidad térmica de los compuestos de interés y las temperaturas de trabajo de todo el proceso no han superado los 60°C.

3.1.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

El gráfico presentado corresponde a un análisis espectroscópico infrarrojo (IR) que compara las señales de la cáscara de naranja y el extracto de cáscara de naranja. En este tipo de análisis, las bandas se interpretan según los grupos funcionales presentes en las muestras y permiten observar diferencias químicas y estructurales entre ambas.

Región de los 3200-3300 cm^{-1} : Esta región corresponde a las vibraciones de elongación de los grupos -OH. Se observa una intensidad similar en ambos espectros, pero con una leve diferencia en la posición de los picos, lo que podría indicar una interacción distinta de los grupos hidroxilo en el extracto frente a la cáscara sin procesar. Es probable que durante la maceración, se hayan liberado compuestos fenólicos u otros metabolitos secundarios.

Región de los 2900 cm^{-1} : Esta zona se relaciona con las vibraciones de los enlaces C-H de los grupos alifáticos. En el extracto (rojo), este pico parece más definido, sugiriendo una concentración mayor de ciertos compuestos orgánicos volátiles que se disolvieron mejor en el proceso de maceración.

Región de los 1600-1730 cm^{-1} : Aquí están los picos característicos de los grupos C=O (carbonilos). El pico a 1736 cm^{-1} , más pronunciado en el extracto, indica una mayor presencia de ésteres o ácidos carboxílicos, que pueden provenir de flavonoides como la hesperidina o similares.

Región de los 1400-1500 cm^{-1} : Este rango muestra vibraciones relacionadas con los enlaces C=C en compuestos aromáticos, lo que es típico de los flavonoides. En el extracto (línea roja), los picos son más intensos, indicando una concentración mayor de estos compuestos tras la extracción.

Región de los 1000-1200 cm^{-1} : En esta área, se observan picos asociados a vibraciones de enlaces C-O de alcoholes, éteres o ésteres. El extracto muestra picos más definidos, lo que sugiere que durante el proceso de maceración se liberaron más compuestos con estos grupos funcionales.

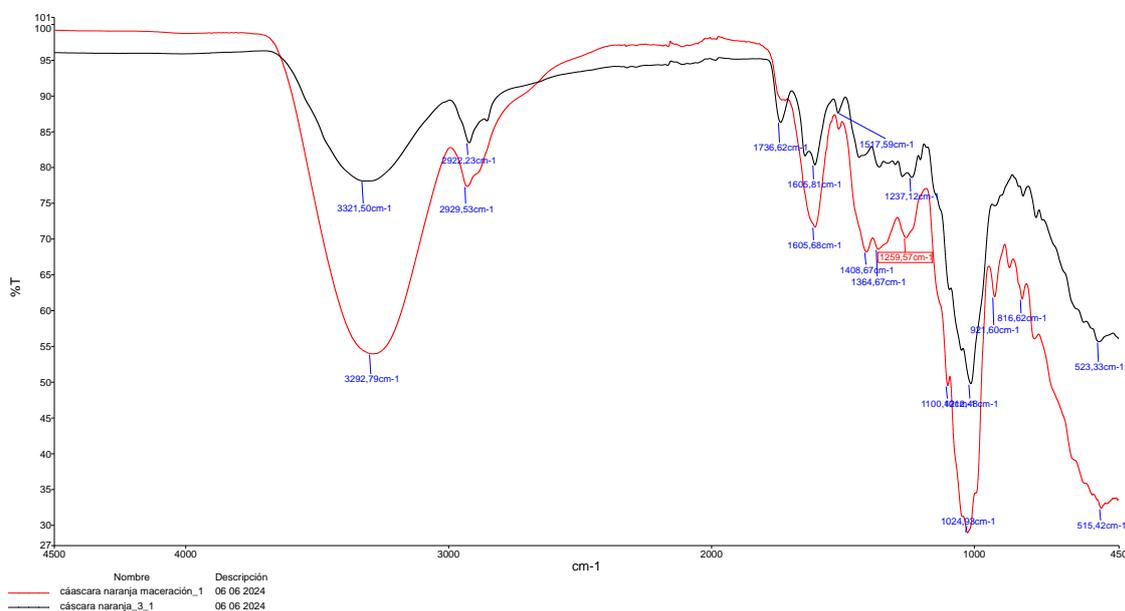


Figura 22. Espectroscopía Infrarroja de la cáscara de naranja y del extracto de la cáscara de naranja.

El proceso de extracción parece haber concentrado ciertos compuestos fenólicos y flavonoides, como se evidencia en el aumento de la intensidad en las regiones correspondientes a -OH, C=C aromáticos y C-O.

Algunos compuestos, como los ésteres asociados al estiramiento C=O, muestran una reducción en el extracto, probablemente debido a la degradación parcial o a cambios estructurales durante el proceso.

El análisis confirma la presencia de flavonoides como la hesperidina en ambas muestras, siendo más evidentes las señales de los grupos funcionales asociados en el extracto debido a la concentración de estos compuestos tras la extracción.

3.1.2.3 Detección de Hesperidina mediante HPLC

Este procedimiento tiene como objetivo la detección y cuantificación de hesperidina presente en la extracción de la cáscara de naranja, mediante el método de maceración con etanol/agua 80/20 y ultrasonidos. De este modo se puede comprobar y verificar que el método de extracción empleado está proporcionando el compuesto anticorrosivo de interés. Para ello se utiliza un sistema HPLC-UV bajo condiciones específicas de operación.

La muestra de cáscara de naranja se seca y tritura para obtener un polvo fino y

homogéneo. Posteriormente, una cantidad representativa de esta muestra se disuelve en una disolución de carbonato de potasio (K_2CO_3) 0,1M, asegurando una adecuada disolución de los compuestos fenólicos, incluida la hesperidina. Esta solución se homogeniza completamente y se filtra para eliminar cualquier partícula sólida antes de ser inyectada en el equipo HPLC-UV.

Para la cuantificación, las soluciones de calibrado se preparan disolviendo cantidades conocidas de hesperidina estándar en la misma disolución de K_2CO_3 0,1M. Estas soluciones se utilizan para generar una curva de calibración, necesaria para determinar la concentración de hesperidina en la muestra.

El cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) está equipado con un detector UV. Se emplea una fase móvil compuesta por:

Fase A: Agua ultrapura (Mili-Q) con 0,1% de ácido fórmico.

Fase B: Acetonitrilo con 0,1% de ácido fórmico.

La separación se realiza en una columna a una temperatura constante de 40 °C.

El análisis HPLC-UV permite identificar y cuantificar la hesperidina en la muestra, obteniendo un contenido de 20286 mg/kg, lo que corresponde aproximadamente al 2% de la muestra analizada. Estos resultados reflejan la concentración de hesperidina en la cáscara de naranja bajo las condiciones descritas.

Dado que las condiciones empleadas en el procedimiento de extracción mediante maceración con etanol/agua (80/20), son óptimas para obtener el compuesto anticorrosivo de interés, se emplea este mismo método para la extracción de la cáscara de mango y la cáscara de plátano.

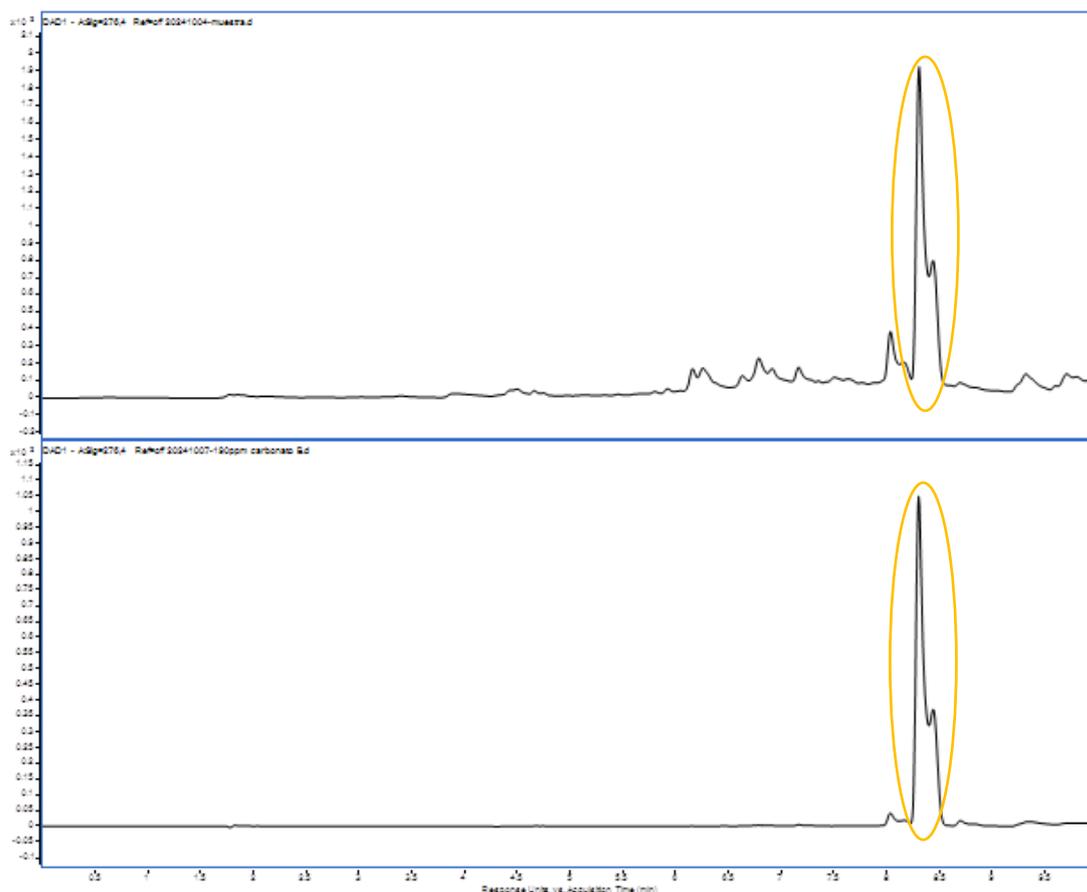


Figura 23. Resultado de Hesperidina en la cáscara de naranja.

3.2 Recubrimientos con inhibidores de corrosión naturales

3.2.1 Formulación recubrimientos

Los **recubrimientos acrílicos en base agua** para acero están diseñados específicamente para proporcionar una capa protectora este tipo de superficies, ofreciendo resistencia contra la corrosión, la intemperie y el desgaste.

3.2.1.1 Reactivos

Los **reactivos** que se van a emplear en la formulación del recubrimiento acrílico en base agua anticorrosivo se describen a continuación:

- **El Polietilenglicol 400** es un polímero lineal de óxido de etileno y agua, de naturaleza líquida a temperatura ambiente, incoloro e inodoro. Se caracteriza por su solubilidad en agua, miscibilidad con una amplia variedad de solventes y estabilidad química en un rango de pH de 5,0 a 7,0. Su densidad relativa es de 1,13 g/cm³ y presenta un punto de inflamación de 257 °C. Destaca por su baja toxicidad.
- **DOWANOL® DPM** (éter monometílico de dipropilenglicol) es un solvente de alta pureza (> 99 %) y baja volatilidad, ampliamente utilizado en la formulación de pinturas, recubrimientos, tintas y productos de limpieza. Este líquido incoloro y de olor suave presenta una densidad de 0,951 g/cm³ a 25 °C, un punto de ebullición de 190 °C y un punto de inflamación de 74 °C. Es miscible con agua y muchos solventes orgánicos, lo que le confiere una gran versatilidad como coalescente y agente dispersante. Además, destaca por su baja toxicidad y su capacidad para mejorar la estabilidad de las emulsiones y la eficiencia de los sistemas acuosos y no acuosos.
- **ALBERDINGK® AC 2433 VP** es una dispersión acrílica monofásica, basada en agua y diseñada para aplicaciones de recubrimientos de alta calidad en metal. Presenta un contenido de sólidos del 43-45 % y un pH de 8,5 a 9,5, con una viscosidad de 100 a 1.000 mPas. Esta dispersión destaca por su excelente adherencia en sustratos metálicos.
- **BYK-1724** es un antiespumante a base de emulsión de polisiloxanos y partículas hidrofóbicas, diseñado para pinturas en emulsión acuosa, tintas de impresión, barnices de sobreimpresión y adhesivos en emulsión. Es un aditivo libre de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y de etoxilatos de alquilfenol, caracterizado por una densidad de 1,01 g/ml a 20 °C y un contenido de materia no volátil del 27 %.
- **BYK-3456** es un aditivo tensoactivo de silicona modificado con poliéter, libre de flúor, diseñado para mejorar el humectado y el nivelado de superficies en sistemas de recubrimiento acuosos y recubrimientos UV sin solventes. Su composición permite reducir significativamente la tensión superficial estática y dinámica, facilitando la humectación de sustratos difíciles, como la madera porosa o irregular. Además, no estabiliza la espuma, no afecta la repintabilidad ni incrementa el deslizamiento superficial. Presenta una densidad de 1,04 g/ml a 20 °C y un contenido de materia no volátil superior al 90 %.

- **BYK 2080** es un aditivo humectante y dispersante formulado específicamente para estabilizar dióxido de titanio, pigmentos inorgánicos y cargas en sistemas de recubrimiento acuosos. Este aditivo actúa mediante un mecanismo de estabilización electroestérica que mejora la dispersión, incrementa el brillo y reduce la viscosidad de la base molida. DISPERBYK-2080 contiene un 30 % de sustancia activa en una solución acuosa, con una densidad de 1,04 g/ml.
- **Emulgator** es un sistema emulsificante no iónico en forma de pasta de color blanco a amarillo, diseñado específicamente para emulsificar alquídicos de aceite largo en soluciones acuosas. Posee un punto de fusión de aproximadamente 40 °C y un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 11, lo que le confiere una excelente capacidad de emulsión y estabilización. La dosificación recomendada es del 5 % al 10 % en relación con la resina empleada.
- **RHEOBYK-7420 CA** es un aditivo reológico en formato líquido, diseñado para generar un comportamiento de flujo tixotrópico en sistemas acuosos y altamente polares. Su principal función es mejorar las propiedades antisedimentación y antidescolgamiento en formulaciones de recubrimientos, adhesivos, sellantes y productos de limpieza. Compuesto por una solución de urea modificada, presenta un contenido de sustancia activa del 52 % y una densidad de 1,10 g/ml a 20 °C. Es estable en un rango de pH de 0 a 13.
- **ASCOTRAN® H10** es un aditivo diseñado para prevenir el óxido instantáneo en recubrimientos a base de agua. Se compone de una preparación acuosa de sales de ácidos orgánicos con bajo contenido de nitrito de sodio (<5%) y se caracteriza por su apariencia de líquido límpido de color amarillo pálido, una densidad de $1,13 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ y un pH de $7,4 \pm 0,3$. Este reactivo es miscible con agua, etanol y glicoles, y no contiene compuestos orgánicos volátiles (VOC).
- **ASCONIUM® 500** es un aditivo anticorrosivo especialmente formulado para prevenir la oxidación en recubrimientos a base de agua y solvente. Gracias a su composición activa, proporciona una excelente protección contra la corrosión en superficies metálicas expuestas a ambientes agresivos, prolongando así la vida útil de los materiales tratados.
- **Dióxido de Titanio R-F 9490** es un pigmento blanco de rutilo producido por el proceso de sulfato y tratado superficialmente con alúmina y sílice amorfa. Se caracteriza por su excelente combinación de color, alta opacidad y gran capacidad de dispersión, lo que lo hace especialmente adecuado para pinturas a base de agua. Su baja demanda de dispersante y su capacidad para dispersarse rápidamente contribuyen a un óptimo rendimiento en aplicaciones de

recubrimiento. El pigmento presenta una densidad de 4 g/cm³, un pH de 6,5 a 8,5 (en suspensión acuosa 1:10) y una alta durabilidad exterior.

- **Dióxido de Titanio (IV):** es un polvo blanco, inodoro y químicamente estable. Su fórmula química es TiO₂, con un peso molecular de 79,90 g/mol y una densidad de 4,26 g/cm³ a 25 °C. Este reactivo es no inflamable y presenta un punto de fusión elevado, de aproximadamente 1850 °C.

3.2.1.2 Procedimiento de formulación de recubrimiento

La formulación del proyecto NATURINOX, parte de la siguiente *starting point* (Tabla 7), proporcionada por COMINDEX.

Tabla 7. Starting Point para la formulación NATURINOX.

FORMULACIÓN RECUBRIMIENTO "Starting Point"			
Pos	Raw Material	Amount	Supplier
1	Water (deion.)	2,5	
2	Edaplan 490	1	Münzing Chemie
3	AMP 90	0,02	Angus Chemie
4	BYK-024	0,1	BYK-Chemie
5	Kronos 2190	15	Kronos
Disperse with high shear rate for 10 min, then proceed with pos. 6-14			
6	Water (deion.)	3,9	
7	Dowanol DPM*	5	Dow Chemical
8	ALBERDINGK AC 2433 VP	68,9	Alberdingk Boley
9	BYK-024	0,15	BYK-Chemie
10	BYK-349	0,18	BYK-Chemie
11	Asconium-142DA**	1,9	Ascotec
12	AMP 90 or DMEA**	0,15	Angus Chemie/Evonik
13	Ascotran-H10	0,6	Ascotec
14	Tafigel PUR 61 solution (20 % PUR 61: 20% Dowanol DPM: 60 % water)	0,6	Münzing Chemie

En la formulación *starting point* se observa que los pasos de 1 a 5 corresponden a la pasta pigmentaria. Ésta se dispersa durante 10 minutos y a continuación se sigue con los pasos de 6 a 14, correspondiente a la parte base.

Este ejemplo se ha cogido como referencia. En primer lugar, se ha estudiado la compatibilidad de los compuestos, correspondientes a la **parte de la base**. Para ello, se

ha seguido el orden de mezcla mostrado en la siguiente Tabla 8. Cuando se mezcla cada uno de los compuestos se ha observado si se forma aglomerado, precipitado o separación entre fases. Si surge alguno de estos fenómenos indica que los compuestos no son compatibles.

Tabla 8. Reactivos de la parte base de la formulación NATURINOX y orden de aditivación.

1	Agua destilada
2	Polietilenglicol 400
3	ALBENDINGK AC 2433 VP
4	BYK- 1724
5	BYK-3456
6	Aditivo NATURINOX
7	Ácido Cítrico (5g/l)
8	RHEOBYK - 7420 CA

El agua destilada y el polietilenglicol 400 son miscibles entre sí. A continuación, se estudia la interacción del glicol con la resina ALBENDINGK AC 2433 VP. Se observa que existe un equilibrio entre estos compuestos, de modo que se hacen diferentes pruebas hasta encontrar las proporciones que permiten que el resultado de la mezcla sea completamente homogéneo, asegurando la compatibilidad de los compuestos.

En el paso 4 se incorpora el aditivo BYK-1724, el cual hace la función de antiespumante; y en el paso 5, el BYK-3456, el cual es un tensoactivo que aumenta la humectación de las superficies. La compatibilidad del sistema no se ve afectada por la adición de estos aditivos.

En el siguiente paso 6, se añade el aditivo NATURINOX, obtenido previamente mediante la extracción de la cáscara de naranja, plátano y mango, por el método de maceración con etanol/agua (80/20). En este paso, se prueban diferentes proporciones para saturar el sistema y que tenga la máxima cantidad de este aditivo natural con propiedades anticorrosivas. En la formulación, también se observa que hay un punto de compromiso en el cual, si se superan las proporciones, se empiezan a crear grumos en la mezcla.

En el paso 7 se añade ácido cítrico de concentración (5g/l) para neutralizar la mezcla. El pH de la disolución de este paso es de 9,5. Con la adición del ácido cítrico el pH cambia a 8,5. Se han probado diferentes formulaciones cambiando la proporción y la concentración del ácido cítrico, algunas creaban grumos en la mezcla, por lo que el sistema es sensible a este compuesto.

Por último, se ha adicionado a la mezcla el modificador reológico Rheobyk 7420 CA. El sistema solo admite una o dos gotas, si se añade más cantidad el sistema se desestabiliza y crea grumos visibles en la dispersión.

Se han realizado un total de **31 formulaciones**, de las cuales se destaca la fórmula 23 por presentar mejor compatibilidad y propiedades superficiales.

A continuación, se muestran algunas imágenes correspondientes a las formulaciones de prueba preparadas en el presente proyecto.



Figura 24. Formulación 2.1 y 2.2 húmedo.

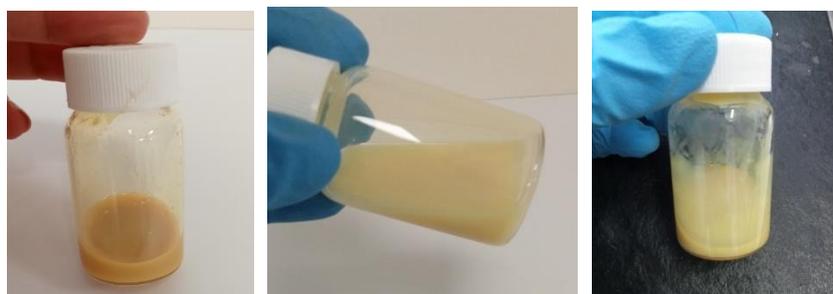


Figura 25. Formulación 2.5 (dcha.), formulación 2.6 (central) y formulación 2.7 (izda.).

Tras seleccionar la formulación 23, se realiza la optimización de ésta cambiando proporciones de reactivos para mejorar sus propiedades superficiales. A continuación, en la Tabla 9, se muestra en detalle la composición de la fórmula 23.2, para obtener 100g, y el procedimiento de obtención. Los reactivos se mezclan en el equipo Dispermat.

Tabla 9. Formulación 23.2 optimizada.

Pasos	Reactivos	% masa	Proceso Dispermat
1	Agua destilada	6,5	Mezclado manual. Hay poca cantidad y no puede agitarse correctamente
2	Polietilenglicol 400	5,05	2 min a 500 rpm
3	ALBENDINGK AC 2433 VP	84,15	1 min a 500 rpm
4	BYK- 1724	0,05	1 min a 500 rpm
5	BYK-3456	0,25	15 min a 500 rpm
6	Aditivo NATURINOX líquido	2,5	10 min a 750 rpm
7	Ácido Cítrico (5g/l)	0,3	1 min a 500 rpm
8	RHEOBYK - 7420 CA	0,5	5 min a 750 rpm

La mezcla se prueba sobre una cartulina de contraste y se observa que presenta buena calidad superficial.



Figura 26. Formulación 23.2 optimizada.

Una vez está formulada la base optimizada, se formula la pasta pigmentaria, con el objetivo de darle color al recubrimiento y más resistencia. En este caso se va a emplear dióxido de titanio como pigmento, con lo cual el color del producto final será blanco.

Se han realizado 9 formulaciones de la pasta pigmentaria. De las cuales, la fórmula PP4 da mejores resultados superficiales. Las proporciones de los reactivos, el orden de adición y el procedimiento en el equipo Dispermat, se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Fórmula pasta pigmentaria PP4.

Pasos	Reactivos	% masa	Proceso Dispermat
1	Agua destilada	13,42	100 rpm mientras se añaden componentes
2	BYK-2080	5,38	
3	Ác.cítrico (5g/l)	6	
4	BYK-1724	0,54	5 min 500 rpm
5	Diox. Titanio (IV)	74,56	15 min 2100 rpm



Figura 27. Grindómetro. Prueba de dispersión de pigmentos.

Una vez se ha formulado la pasta pigmentaria, se continua con la aditivación del resto de compuestos siguiendo el orden de la numeración de la tabla. En la Tabla 11, se observa el procedimiento que se ha seguido para formular **PP4 junto con F23.2**.

También se ha probado juntar la formulación 23.2 y PP4 por separado y mezclar, pero la compatibilidad se ve afectada y no se obtiene buena calidad superficial en la cartulina de contraste.

Los reactivos se añaden en agitación en el equipo Dispermat a una velocidad de 100 rpm.

Tabla 11. Fórmula F23.2 y PP4.

Pasos	Reactivos	% masa
1	Pasta pigmentaria PP4	18,6
2	Agua destilada	5,2
3	Polietilenglicol 400	4,05
4	ALBENDINGK AC 2433 VP	59,8
5	BYK- 1724	0,55
6	BYK-3456	0,5
7	BYK-2080	0,6
8	Aditivo NATURINOX	2,05
9	Ácido Cítrico	8,15
10	RHEOBYK - 7420 CA	0,55



Figura 28. Formulación 23.2 + PP4 en Dispermat y aplicación en cartulina de contraste.

Durante el proyecto, se ha continuado optimizando la formulación, PP4 + F23.2, hasta conseguir la **formulación final**. Se ha cambiado el tipo de dióxido de titanio a la **referencia R-F 9490** de Corquimia, debido a que este reactivo está tratado especialmente para recubrimientos. También se ha cambiado el polietilenglicol 400 por Dowanol, porque es más específico para pinturas. Por último, se ha incluido una disolución de emulgator para mejorar la unión de los reactivos.

Tabla 12. Formulación final pasta pigmentaria optimizada.

Pasos	Reactivos	% masa	Proceso Dispermat
1	Agua destilada	20,7	-
2	BYK-2080	3,11	1 min 300 rpm
3	BYK3456	2,9	1 min 300 rpm
4	BYK-1724	0,62	5 min 300 rpm
5	TiO ₂ (Corquimia)	72,67	15 min 2000 rpm (aumento progresivo a medida que se adiciona el TiO ₂)

En el siguiente paso, se ha utilizado una velocidad constante de 200 rpm en el Dispermat (Figura 29) durante el mezclado de la formulación final optimizada, Tabla 13.

Tabla 13. Formulación final optimizada.

Pasos	Reactivos	%masa Sin aditivo	%masa Con Aditivo Naturinox o comercial
1	Pasta pigmentaria	20,3	19,85
2	Emulgator (Agua 5g+0,2 Emulgator)	1,1	1,07
3	Dowanol	3,66	3,58
4	ALBENDINGK AC 2433 VP	73,63	72,03
5	ASCOTRAN H10	0,6	0,6
6	RHEOBYK	0,72	0,72
7	Aditivo NATURINOX o comercial	0	2,15



Figura 29. Formulación recubrimiento con cáscara de naranja en equipo Dispermat.

Se realizan un total de 5 formulaciones diferentes finales:

- Recubrimiento sin aditivo (RSA)
- Recubrimiento con Inhibidor comercial (IC)
- Recubrimiento con aditivo de cáscara de naranja (CN)
- Recubrimiento con aditivo de cáscara de plátano (CP)
- Recubrimiento con aditivo de cáscara de mango (CM)

Antes de aplicar los recubrimientos formulados a los sustratos, se prepara la superficie de las probetas de acero y se limpian con acetona para eliminar los posibles restos de suciedad. A continuación, se aplican tres capas de productos. Se pesa cada una de las aplicaciones para asegurarse que los espesores finales de todas las probetas son similares (Figura 30).



Figura 30. Aplicación de recubrimientos formulados sobre las probetas de acero.

El resultado se muestra en la Figura 31.



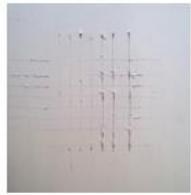
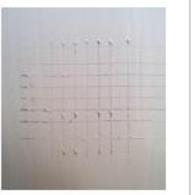
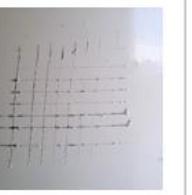
Figura 31. Recubrimientos desarrollados en el proyecto (de izq. a dcha.: recubrimiento sin aditivo, cáscara naranja, cáscara de plátano, cáscara de mango e inhibidor comercial.)

3.2.2 Resultados caracterización de recubrimientos

3.2.2.1 Ensayo de Adhesión por Corte enrejado

El ensayo de adhesión por corte enrejado evalúa la compatibilidad entre el recubrimiento y el sustrato metálico, en este caso acero. Se utiliza una herramienta multicuchilla con un espaciado de 2 mm entre las cuchillas para realizar cortes paralelos en forma de enrejado sobre la superficie recubierta. Después del corte, se inspecciona visualmente el área afectada para clasificar el nivel de desprendimiento del recubrimiento según la norma UNE EN ISO 2409:2021.

Tabla 14: Resultados ensayo adhesión por corte enrejado.

Recubrimiento sin aditivo (RSA)	Inhibidor Comercial (IC)	Cáscara de naranja (CN)	Cáscara de plátano (CP)	Cáscara de mango (CM)
				
ISO 2409: 2020 – 2a - 0	ISO 2409: 2020 – 2a - 0	ISO 2409: 2020 – 2a - 1	ISO 2409: 2020 – 2a - 0	ISO 2409: 2020 – 2a - 0

La norma UNE EN ISO 2409 clasifica la adhesión en una escala de 0 a 5, donde:

0: Sin desprendimiento del recubrimiento, lo que indica una excelente adhesión.

1: Desprendimiento muy leve (inferior al 5 % del área cortada), lo que indica una buena adhesión.

2 a 5: Indican mayores grados de desprendimiento, con una adhesión decreciente.

Los recubrimientos con inhibidor comercial (IC), cáscara de mango (CM), cáscara de plátano (CP) y el recubrimiento sin aditivo (RSA) presentan una clasificación de 0, lo que significa que presentan una excelente adhesión al sustrato.

El recubrimiento con cáscara de naranja (CN) tiene una clasificación de 1, lo que sugiere un ligero desprendimiento del recubrimiento (menos del 5 % del área afectada), manteniendo una buena adhesión, aunque ligeramente inferior al resto.

Los resultados indican que los recubrimientos elaborados con aditivos naturales de cáscara de mango, plátano y el recubrimiento sin aditivo tienen un rendimiento comparable al inhibidor comercial en términos de adhesión al sustrato de acero. El recubrimiento con cáscara de naranja, aunque presenta una adhesión levemente

inferior, sigue siendo una opción viable para aplicaciones donde se requiera una buena compatibilidad entre el recubrimiento y el sustrato. Estos resultados sugieren que algunos aditivos naturales pueden ser una alternativa ecológica eficaz al inhibidor comercial.

3.2.2.2 Ensayo de Rayado con Lápiz

El ensayo de rayado con lápiz (UNE EN ISO 15184) es un método que evalúa la dureza de los recubrimientos mediante el uso de lápices de diferente dureza. Se aplica presión con la punta del lápiz sobre la superficie del recubrimiento hasta que se produce un rayado visible. Este método permite determinar las propiedades mecánicas y la resistencia al rayado de la película de recubrimiento una vez que ha sido formada.

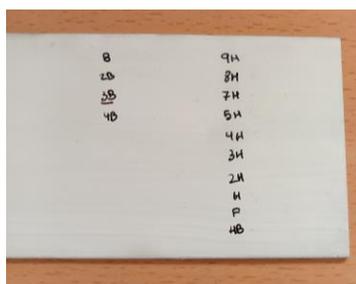


Figura 32. Ensayo rayado lápiz.

Tabla 15: Espesores y dureza rayado lápiz.

	Recubrimiento sin aditivo (RSA)	Inhibidor Comercial (IC)	Cáscara de naranja (CN)	Cáscara de plátano (CP)	Cáscara de mango (CM)
Dureza lápiz	2B	B	B	B	B
Espesor	109 micras	107 micras	105 micras	102 micras	123 micras

Los recubrimientos IC, CN, CP y CM presentan una dureza lápiz B. Indicando una resistencia al rayado un poco baja para un recubrimiento comercial.

El recubrimiento sin aditivo, RSA, muestra una dureza de 2B, lo que indica una menor resistencia al rayado respecto a los recubrimientos con aditivos.

El tipo de fallo que presentan en todas las muestras corresponde a una deformación plástica.

Los espesores oscilan entre 102 μm y 123 μm . El recubrimiento de cáscara de mango es el más grueso (123 μm) y el de cáscara de plátano el más delgado (102 μm).

En este caso, no se observa una relación clara entre el espesor del recubrimiento y la dureza al rayado.

Los recubrimientos que contienen aditivos naturales (cáscaras de mango, plátano y naranja) muestran una dureza similar al inhibidor comercial, todos con B de dureza. Sin embargo, el recubrimiento sin aditivo (RSA) presenta una menor dureza (2B), lo que indica que la adición de aditivos naturales mejora la resistencia al rayado del recubrimiento. Esto sugiere que los aditivos naturales pueden ser alternativas viables al inhibidor comercial en términos de propiedades mecánicas del recubrimiento.

3.3 Resultados ensayo de corrosión

3.3.1 Curvas de polarización

El análisis de Tafel proporciona información sobre la velocidad de corrosión del sustrato de acero y puede servir como medida para predecir los mecanismos de diferentes metales en diversos entornos. En este estudio, se ha analizado como varía la curva de polarización de las muestras fabricadas en función al tiempo de contacto del recubrimiento con una disolución de NaCl de 35g/L, que simula condiciones de agua marina. De cada una de las muestras se ha calculado la densidad de corriente de corrosión al inicio y tras 21 días de contacto con el agua de mar. La tabla 1 muestra los valores obtenidos.

Tabla 16. Resultados de curvas de polarización.

Muestra	J_{corr} (nA/cm ²)	
	2h	21d
RSA	5.1	1.9
IC	0.5	0.3
CN	15.8	130.0
CP	1.8	12.4
CM	0.6	0.9

Por otro lado, se ha representado las curvas de CP obtenidas para cada recubrimiento a diferentes tiempos de contacto con el agua marina.

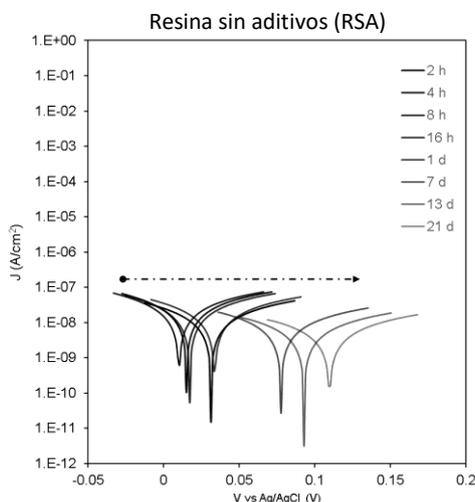


Figura 33. Curva de polarización de resina sin aditivo (RSA).

El estudio temporal de la CP en la resina sin aditivos (Figura 33) muestra un desplazamiento del potencial de circuito abierto (E_{oc}) hacia valores más positivos (desde 0.02 a 0.12 V vs Ag/AgCl), lo cual está relacionado, generalmente, con una mayor protección a la corrosión. Además, se puede ver que la J_{corr} no varía significativamente tras 21 días de contacto con el electrolito lo cual indica un alto grado de protección de la resina frente a la corrosión.

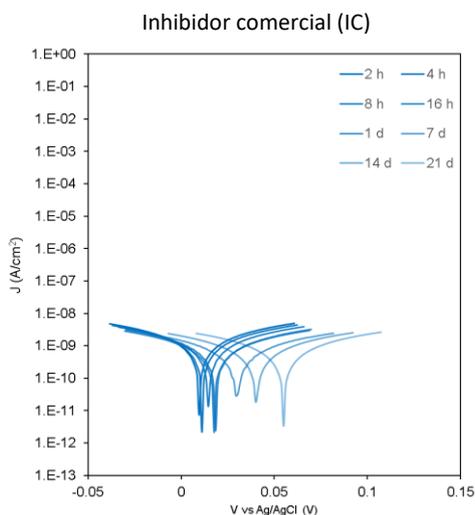


Figura 34. Curva de polarización de inhibidor comercial (IC).

El **inhibidor comercial (IC)** presenta los valores más bajos de densidad de corriente de corrosión (J_{corr}) tanto a las 2 horas como a los 21 días, lo que indica que el aditivo comercial se añadió de forma correcta a la resina y que además este aditivo no presenta incompatibilidades con la resina. Los valores obtenidos muestran una mejora de la resistencia a la corrosión respecto a la RSA.

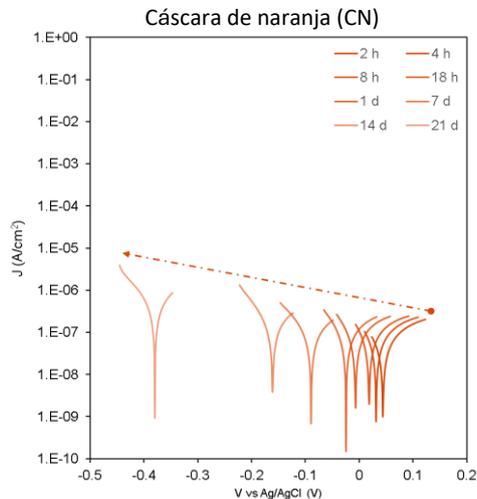


Figura 35. Curva de polarización de cáscara de naranja (CN).

En cuanto a los aditivos naturales, la **cáscara de naranja (CN)** tiene los valores más altos de densidad de corriente de corrosión, especialmente a los 21 días (130.0 nA/cm^2), lo que indica una pobre resistencia a la corrosión en comparación con el resto de las muestras. Esto se podría deber a algún tipo de incompatibilidad entre el extracto de naranja extraído y la resina.

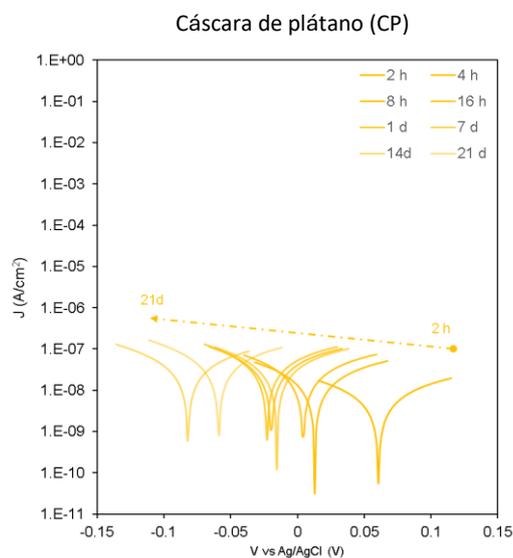


Figura 36. Curva de polarización de cáscara de plátano (CP).

La **cáscara de plátano (CP)**, presenta una buena resistencia inicial a la corrosión, con un valor de J_{corr} de 1.8 nA/cm^2 a las 2 horas. Sin embargo, el grado de corrosión de la muestra empeora con el tiempo llegando a una J_{corr} de 12.4 nA/cm^2 a los 21 días.

Además, el Eoc evoluciona hacia potenciales catódicos con el paso del tiempo.

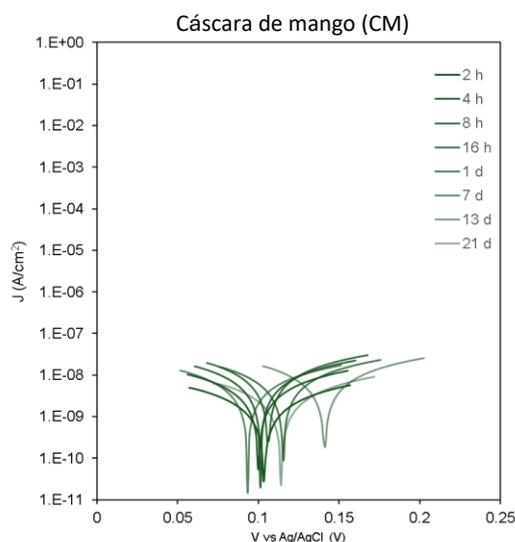


Figura 37. Curva de polarización de cáscara de mango (CM).

Finalmente, los valores de J_{corr} de la **cáscara de mango (CM)** son comparables al inhibidor comercial, manteniendo los niveles iniciales de J_{corr} a los 21 días. Además, el Eoc se mantiene constante en todo el proceso lo que demuestra un desempeño alto en términos de protección contra la corrosión.

En resumen, los valores de J_{corr} obtenidos para la resina sin aditivos son del orden de nanoamperios dando lugar a una alta protección del acero. Lo cual indica una buena mezcla de los componentes y un buen grado de recubrimiento del acero. La adición del inhibidor comercial conduce a valores más bajos de J_{corr} , demostrando el efecto inhibidor del producto comercial. En cuanto a los inhibidores naturales, tanto el extracto obtenido del plátano como el del mango mejoran inicialmente la J_{corr} obtenida con el recubrimiento RSA. Además, el mango consigue mantener la J_{corr} tras 21 días en contacto con el electrolito. Por contra, el recubrimiento que contiene el extracto de la cáscara de naranja presenta una baja resistencia a la corrosión, lo que lo hace menos adecuado para aplicaciones donde se requiera una alta durabilidad frente a ambientes corrosivos.

3.3.2 Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

El objetivo del ensayo es evaluar la efectividad de los recubrimientos aplicados sobre superficies de acero a través de los valores de impedancia (resistencia) obtenidos en cada sistema.

En las siguientes figuras, se presentan las gráficas obtenidas de la impedancia (N-Quyst plot y bode plots) para diferentes recubrimientos a las 2h, 4h, 8h, 18h, 1d, 7d, 13d, 21d de estar en contacto con una disolución de NaCl 35 g/L.

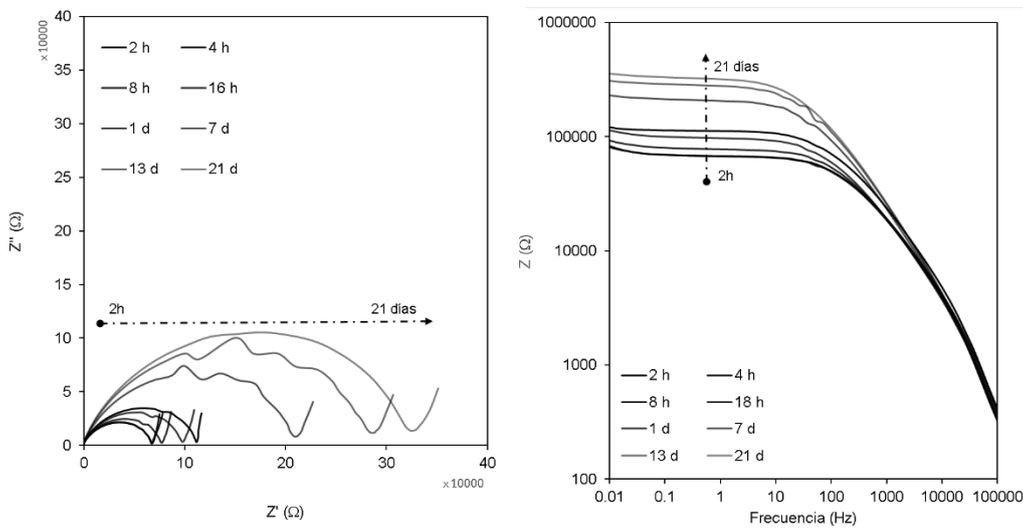


Figura 38. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de resina sin aditivo (RSA).

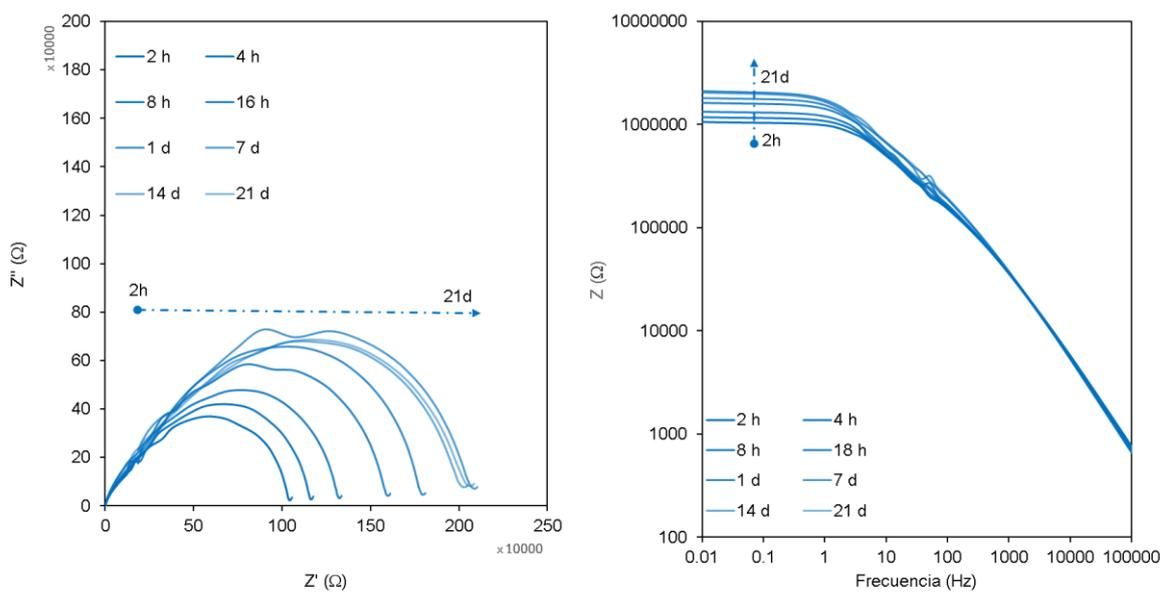


Figura 39. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del inhibidor comercial (IC).

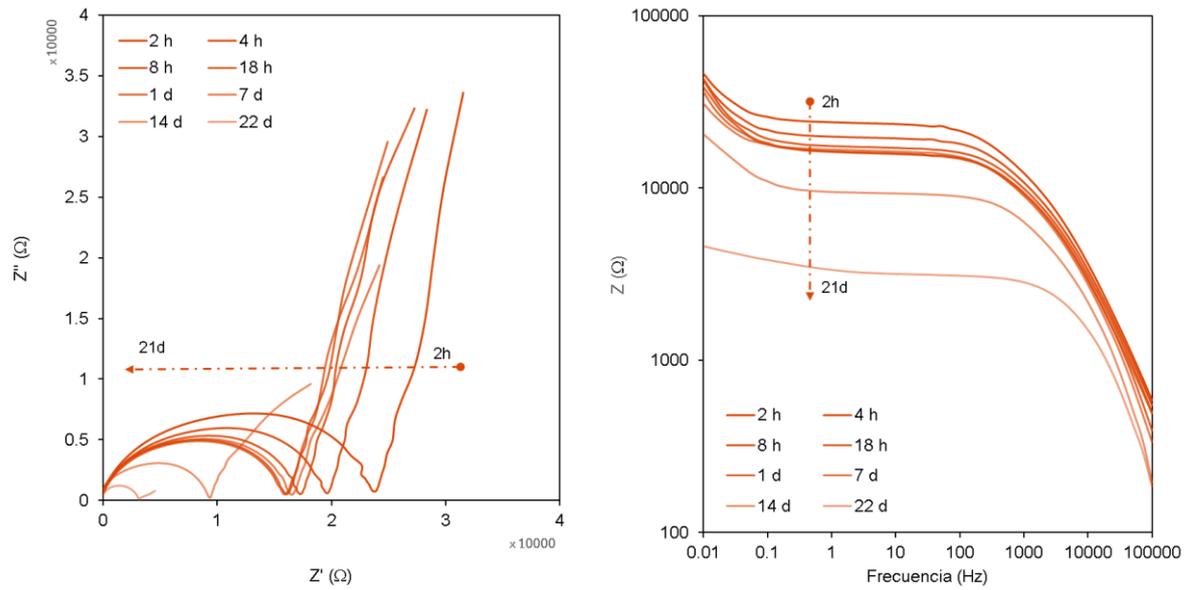


Figura 40. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de la cáscara de naranja (CN).

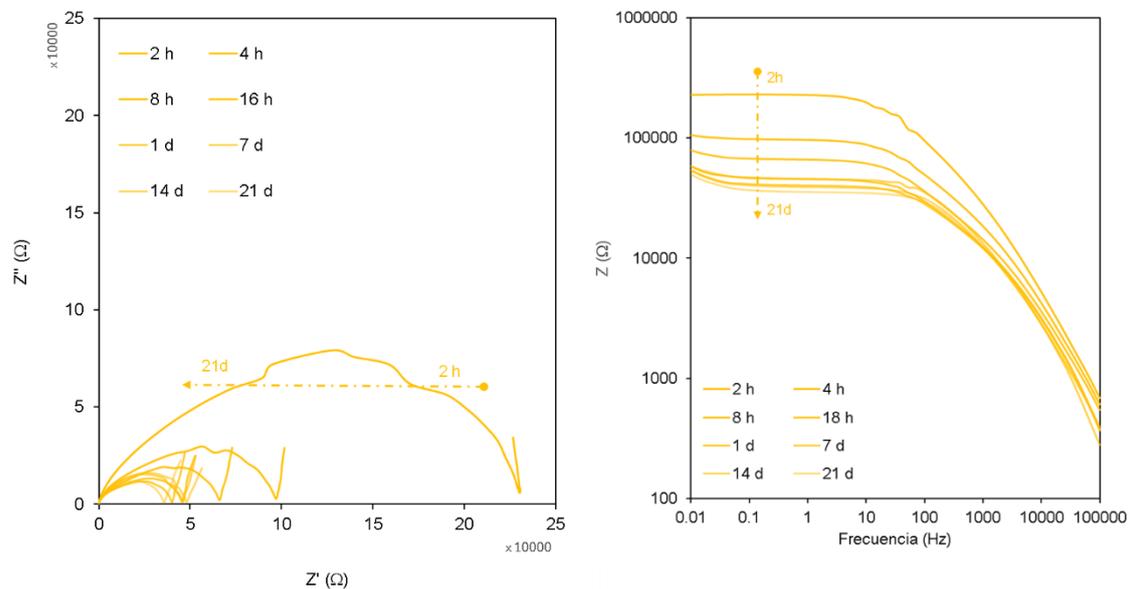


Figura 41. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de la cáscara de plátano (CP).

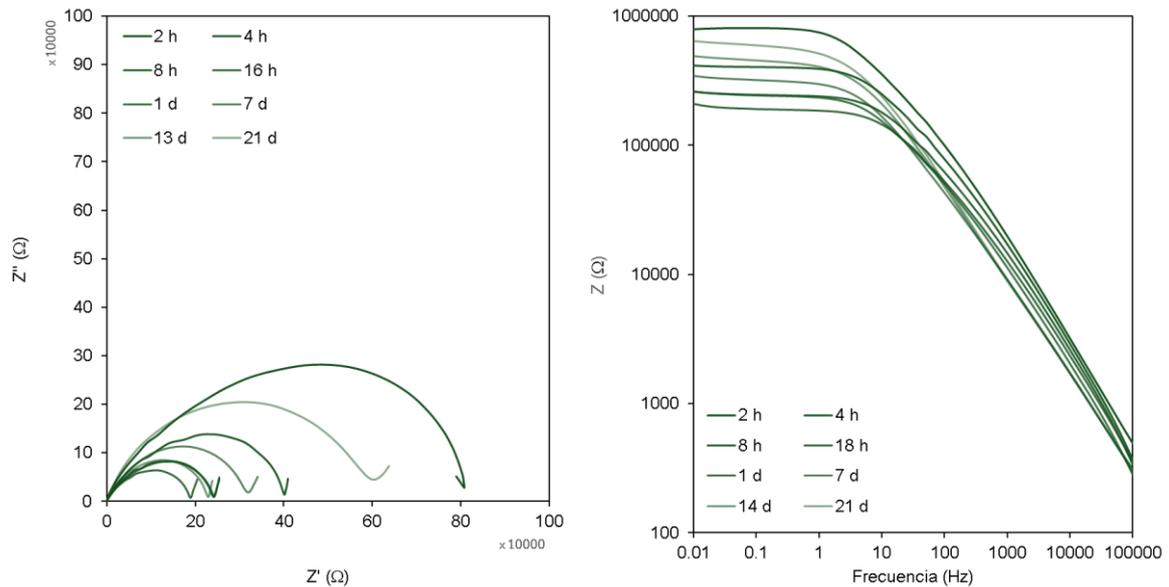


Figura 42. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de la cáscara de mango (CM).

Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica muestran un comportamiento temporal parecido al descrito en el análisis de los resultados de las curvas de polarización. De esta forma, la resina sin aditivos y la resina con el inhibidor comercial muestran un incremento de la resistencia con el paso del tiempo, viéndose así reforzado su capacidad de protección contra la corrosión. En cuanto a las resinas que incluyen los inhibidores naturales se puede ver que la resistencia de tanto la resina que contiene el extracto de naranja como la de plátano se va reduciendo con el paso del tiempo. Finalmente, la resina que contiene el extracto de mango produce una bajada de la resistencia y a partir de 1 día la resistencia empieza a crecer de nuevo recuperando la mayor actividad anticorrosiva.

A modo de comparación, se ha representado el bode plot obtenido a diferentes tiempos de contacto de cada muestra (Figura 43).

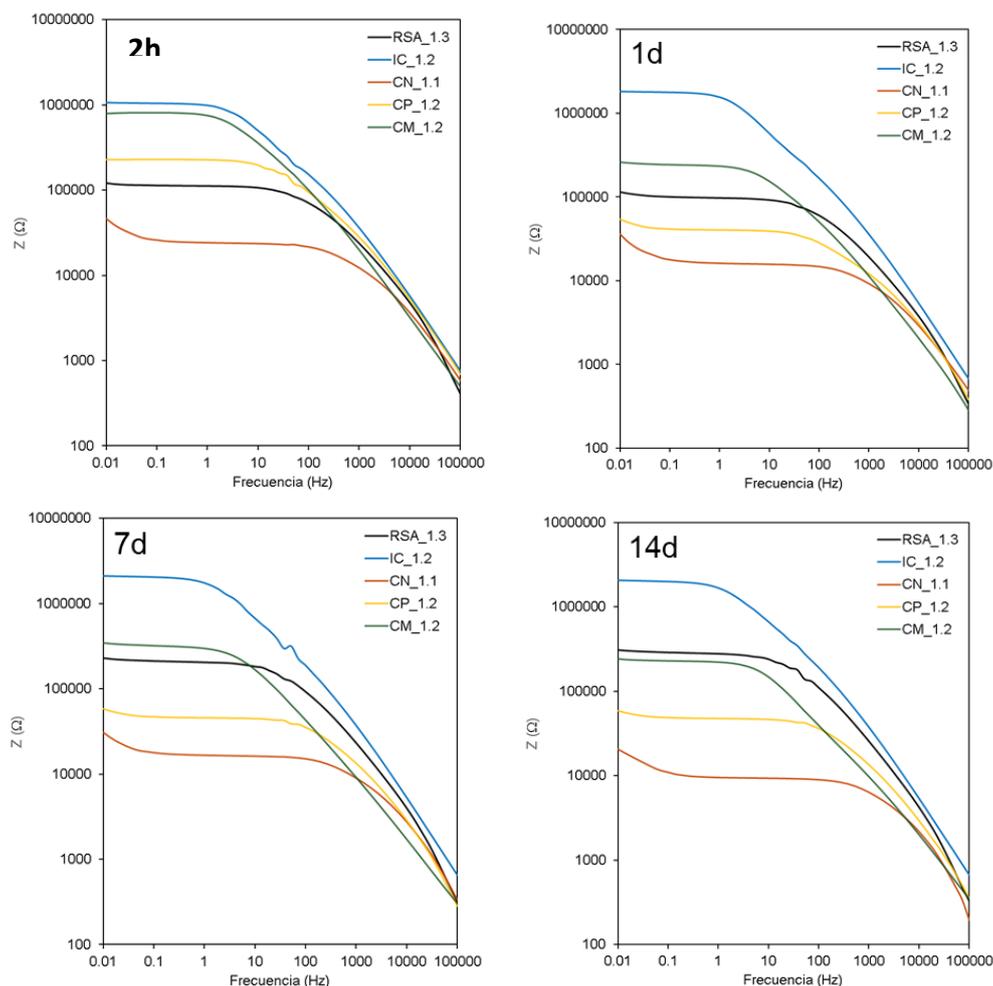


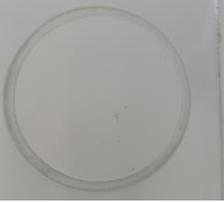
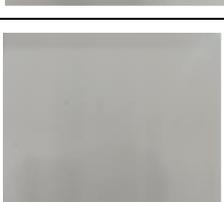
Figura 43. Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los diferentes recubrimientos a diferentes tiempos de contacto en NaCl 35 g/L

En esta figura se observa que en las primeras horas la curva de CM es similar al IC. La CP también presenta más efectividad que la RSA, pero en cambio la CN presenta poca efectividad al inicio del ensayo.

A medida que pasa el tiempo, los inhibidores que contienen los extractos pierden eficacia y la resistencia de CN y CP ya está por debajo de la resina sin aditivos. Por el contrario, la resina CM con nivel de protección mayor que el de RSA se mantienen superior hasta 14 días después del contacto con la disolución de NaCl, demostrando un efecto inhibitor durante este tiempo.

Finalmente, en la Tabla 17 se observa cómo han quedado las muestras visualmente, después de 21 días del ensayo EIS.

Tabla 17. Defectos en la superficie de las muestras de acero tras 21 días de ensayo de EIS.

	Inicial	21 días
Resina sin aditivo (RSA)		
Inhibidor comercial (IC)		
Cáscara de naranja (CN)		
Cáscara de plátano (CP)		
Cáscara de mango (CM)		

Tal como se ha comentado anteriormente, los recubrimientos formulados con cáscara de naranja y de plátano ofrecen menos resistencia a la corrosión en comparación con el resto de las formulaciones. Por ello, en la Tabla 17, se observa que tanto CN y CP presentan picaduras en su superficie como defecto de corrosión. Sin embargo, a nivel general todos los recubrimientos han mantenido un alto grado de protección del acero, no observándose grandes variaciones en el aspecto de la muestra tras los ensayos electroquímicos.

3.3.3 Ensayo de corrosión acelerada en laboratorio

Tal como se ha descrito anteriormente, en el apartado “Actividades realizadas”. En primer lugar, se preparan las muestras de acero para los ensayos de corrosión acelerada. La preparación de las muestras consiste en encintar los bordes y limpiar la superficie que se va a exponer. En las Figura 44, Figura 45, Figura 46, Figura 47 y Figura 48 se muestran las probetas de acero, listas para introducirlas en la cámara cíclica de corrosión.

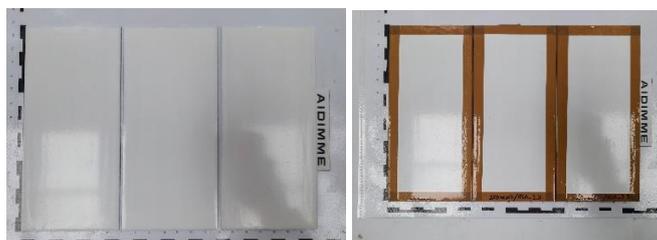


Figura 44. Probetas con recubrimiento sin aditivo antes del ensayo.



Figura 45. Probetas con recubrimiento aditivado comercial antes del ensayo



Figura 46. Probetas con recubrimiento aditivado con cáscara de naranja antes del ensayo.



Figura 47. Probetas con recubrimiento aditivado con cáscara de plátano antes del ensayo.

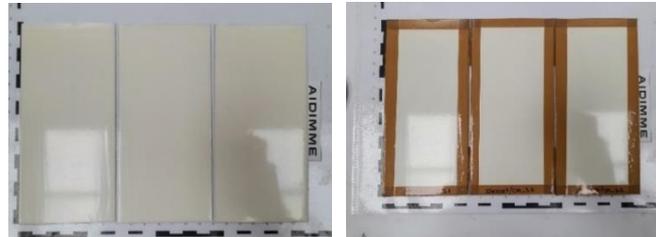


Figura 48. Probetas con recubrimiento aditivado con cáscara de mango antes del ensayo.

La posición de las muestras en la cámara climática se muestra en la Figura 49.

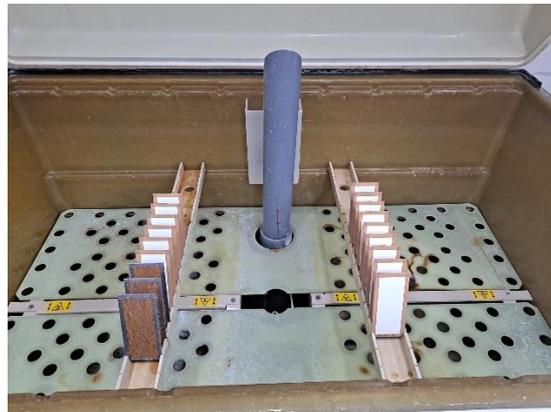


Figura 49. Posición probetas en cámara cíclica.

Después de cada uno de los ciclos, las muestras recubiertas se han analizado visualmente. Los resultados de algunos de los ciclos se muestran en la Tabla 18. Resultados de los ciclos de corrosión acelerada en laboratorio. Tabla 18.

Tabla 18. Resultados de los ciclos de corrosión acelerada en laboratorio.

Ciclos	Recubrimiento sin aditivo (RSA)	Inhibidor Comercial (IC)	Cáscara de naranja (CN)	Cáscara de plátano (CP)	Cáscara de mango (CM)	Acero desnudo/ Categoría corrosión
1						 C1
4						 C2
8						 -
15						 C5
19						 Cx
21						 Cx

Ciclos	Recubrimiento sin aditivo (RSA)	Inhibidor Comercial (IC)	Cáscara de naranja (CN)	Cáscara de plátano (CP)	Cáscara de mango (CM)	Acero desnudo/ Categoría corrosión
26				 		 Cx
38				 		 Cx

Los defectos observados se detallan a continuación:

En el ciclo 1, tras 8 horas de ensayo, aparece un pequeño punto de corrosión roja en una de las probetas de CN.

En el ciclo 15, tras 120 horas de ensayo, aparece un pequeño punto de corrosión roja en una de las probetas de CM.

En el ciclo 19, tras 152 horas de ensayo, aparece un pequeño punto de corrosión roja en una de las probetas de RSA.

En el ciclo 21, tras 168 horas de ensayo, aparece un pequeño punto de corrosión roja en una de las probetas de CP y IC.

En el ciclo 26, tras 208 horas de ensayo, aparecen unas pequeñas ampollas en el borde de una de las probetas de CP.

En el ciclo 38, tras 304 horas de ensayo, aumenta el tamaño de las ampollas en una de las probetas de CP.

Después de 38 ciclos se sacan las muestras del ensayo de corrosión acelerada. Tanto las correspondientes al acero desnudo, como las recubiertas.

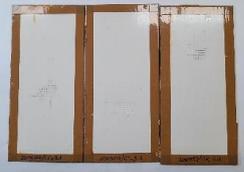
En las probetas de acero desnudo se ha formado una capa de corrosión roja en la superficie expuesta. Después de cada ensayo de corrosión acelerada, se limpian las muestras siguiendo el procedimiento indicado en la Tabla 6, correspondiente a la norma UNE-EN ISO 9226:2012 (Anexo A) y se aplica la fórmula (1) para determinar la velocidad de corrosión y asociarlo a una categoría de corrosión, según la norma ISO 9223:2012. A partir del ciclo 19, la categoría de corrosión de las placas de acero desnudo es Cx, lo cual indica que las condiciones de ensayo son agresivas.

Las probetas recubiertas se analizan visualmente. Aunque durante el ensayo se producen pequeños defectos, las muestras no se han llegado a corroer, por lo tanto, no se observan diferencias significativas entre sí.

Este resultado muestra que el recubrimiento formulado en el proyecto ha protegido las probetas de acero frente a los ciclos de corrosión.

Por ello, con el objetivo de detectar alguna diferencia, se realiza la prueba de adhesión mediante la técnica de corte enrejado.

Tabla 19. Resultados de ensayo de adhesión por corte enrejado después de ensayo de corrosión acelerada.

Ref. muestra	Resultado: Nº de clasificación	Imagen
RSA_3.1	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
RSA_3.2	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
RSA_3.3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
IC_3.1	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
IC_3.2	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
IC_3.3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CN_3.1	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CN_3.2	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CN_3.3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CP_3.1	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -1	
CP_3.2	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CP_3.3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CM_3.1	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CM_3.2	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	
CM_3.3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 1c -0	

Tras el ensayo, todas las muestras se categorizan con el valor 0, menos una muestra correspondiente a la CP, que tiene un valor de 1. El significado de estos resultados se detalla a continuación:

0: Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.

1: Desprendimiento de pequeñas rebabas del recubrimiento en las intersecciones de los cortes. El área de corte afectada es menor del 5%.

Los resultados de las pruebas de adhesión son buenos y no permiten diferenciar ninguna de las muestras entre sí.

En conclusión, el ensayo empleado para realizar la corrosión acelerada en laboratorio, ISO 14993:2001, es correcto, está normalizado y se suele emplear para el mismo fin que se ha utilizado en el proyecto. Pero se concluye que se necesitarían más ciclos de ensayo de corrosión acelerada, para que alguna de las muestras falle completamente y se puedan apreciar diferencias significativas entre los diferentes recubrimientos formulados.

Cabe destacar que este ensayo tampoco es comparativo a los resultados obtenidos en las curvas de polarización e impedancia electroquímica.

4 Resumen y conclusiones

A continuación, se resumen las conclusiones principales del proyecto NATURINOX:

Se han **obtenido aditivos naturales** con propiedades **anticorrosivas** para posteriormente incorporarlo a un recubrimiento acrílico en base agua, para sustratos de acero. La **materia prima** empleada en este proceso ha sido los **residuos de la cáscara de naranja, plátano y mango**. También se ha estudiado el **proceso de extracción del compuesto de interés** de estas cáscaras. Mediante métodos de cromatografía se ha verificado que el proceso de **macerado con etanol/agua (80/20), como disolvente**, es óptimo para la obtención de las sustancias anticorrosivas de interés.

Se ha conseguido formular **recubrimientos acrílicos en base agua para superficies de acero con propiedades anticorrosivas**, mediante la **aditivación de los extractos de las cáscaras de naranja, plátano y mango**. Con el fin de compararlo, también, se han formulado recubrimientos sin aditivo anticorrosivo y con aditivo comercial. Para la dispersión y mezcla de los componentes, se ha empleado el equipo Dispermat, lo cual ha permitido obtener una mezcla homogénea y de buena calidad superficial. Los resultados de adhesión al acero han sido muy favorables.

Se ha testeado las **propiedades anticorrosivas** de los recubrimientos mediante las **curvas de polarización, impedancia electroquímica y corrosión acelerada en laboratorio**. El inhibidor comercial y **el recubrimiento con cáscara de mango destacan por su efectividad** en la protección contra la corrosión. El recubrimiento con cáscara de plátano también ofrece una protección razonable a corto plazo, pero su efectividad disminuye con el tiempo. Por otro lado, el recubrimiento con cáscara de naranja y la resina sin aditivos presentan una baja resistencia a la corrosión, lo que los hace menos recomendables para aplicaciones donde la protección a largo plazo sea crítica. Estos resultados sugieren que, si se continúa optimizando el proceso, algunos aditivos naturales, como la cáscara de mango, pueden ser alternativas viables al inhibidor comercial en aplicaciones anticorrosivas.

5 Bibliografía

- [1] Z. Pilic, I. Dragicevic y I. Martinovic, «The anti-corrosion behaviour of Satureja montana L. extract on iron in NaCl solution,» *Open Chem*, vol. 17, pp. 1087-1094, 2019.
- [2] R. B.E. y B. B.J., «Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An overview,» *International Journal of Corrosion*, pp. 1-15, 2012.
- [3] S. Marzorati, S. Verotta y S. Trasatti, «Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes,» *Molecules*, vol. 24, 2018.
- [4] Q. Wang, R. Wang, Q. Zhang, C. Zhao, X. Zhou, H. Zheng, R. Zhang, Y. Sun y Z. Yan, «Application of Biomass Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Control: A Review,» *Molecules*, vol. 28, 2023.
- [5] A. Marciales, T. Haile, B. Ahvazi, T. Ngo y J. Wolodko, «Performance of green corrosion inhibitors from biomass in acidic media,» *Corrosion Reviews*, vol. 36, pp. 239-266, 2018.
- [6] A. Miralrio y A. Espinoza Vázquez, «Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A review,» *Processes*, 2020.
- [7] A. Badawi y I. Fahim, «A critical review on green corrosion inhibitors based on plant extracts: Advances and potential presence in the market,» *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2021.
- [8] P. Raja y M. Sethuraman, «Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media- A review,» *Materials Letters*, vol. 62, pp. 113-116, 2008.
- [9] L. Chauhan y G. Gunasekaran, «Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCL medium,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 1143-1161, 2007.
- [10] E. Oguzie, «Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel,» *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 2993-2998, 2008.
- [11] A. Satapathy, G. Gunasekaran, S. Sahoo, K. Amit y P. Rodrigues, «Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution,» *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2848-2856, 2009.
- [12] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante y C. Roos, «Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant,» *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 687-695, 2011.
- [13] S. Hamed Alrefae, K. Yop Rhee, C. Verma, M. Quraishi y E. E. Ebenso, «Challenges and advantages of using plant extracts as inhibitor in modern corrosion inhibition system. Recent advancements,» *Journal of Molecular Liquids*, 2020.
- [14] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed, A. El-Zayady y M. Saadawy, «Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media.,» *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [15] S. Deng y X. Li, «Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCL

- and H₂SO₄ solutions,» *Corrosion Science*, vol. 55, pp. 407-415, 2012.
- [16] M. Behpoura, S. Ghoreishia, M. Khayatkashania y N. Soltanib, «Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solution by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.
- [17] J. da Rocha, J. da Cunha Ponciano Gomes y E. D'Elia, «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts,» *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010.
- [18] S. Santana de Assunção Araujo Pereira, M. Macedo Pegas, T. Lopez Fernandez, M. Magalhaes, T. Gadiole Schöntag, D. Lago, L. Ferreira de Senna y E. D'Elia, «Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution,» *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 360-366, 2012.
- [19] G. Ji, S. Anjum y R. Prakash, «Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution,» *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- [20] V. Vasconcelos Torres, R. Salgado Amado, C. Faia de Sa, T. Lopez Fernandez, C. Alberto da Silva Riehl, A. Guedes Torres y E. D'Elia, «Inhibitory action of coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution,» *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 2385-2392, 2011.
- [21] A. El-Etre y M. Abdallah, «Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water,» *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 731-738, 2000.
- [22] G. Ong, R. Kasi y R. Subramanian, «A review on plant extracts as natural additives in coating applications,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 151, 2021.
- [23] A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. Kassim, R. Adnan y M. Sani Ibrahim, «Mangrove tannin and their flavonoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium,» *Corros. Sci.*, vol. 49, pp. 402-417, 2007.
- [24] W. R. De Souza Morais, J. Soares da Silva, N. Marcelino Pereira Queiroz, C. L. de Paiva e Silva Zanta, A. Santos Ribeiro y J. Tonholo, «Green corrosion inhibitors based on plant extracts for metals and alloys in corrosive environment: A technological and scientific prospection,» *Applied Sciences*, vol. 13, nº 7482, 2023.
- [25] D. V.-R. E. R. I. I. N. M. B. M. G. Nouha M'hiri, «Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds,» *Case studies in fire safety*, 2015.
- [26] S. P. U. Kolamasari, M. I. Fermi, Y. Aziz y R. S. Irianti, «Corrosion control of carbon steel using inhibitor of banana peel extract in acid diluted solutions,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, p. 345, 2018.
- [27] J. Cardozo da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes y E. D'Elia, «Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution,» *Materials Research*, vol. 17, nº 6, pp. 1581-1587, 2014.
- [28] R. Tubagus Noor y W. Sari Kusuma, «Effects of concentration of orange and mango rinds extracts as corrosion inhibitors on carbon steel in 3.5% NaCl water,» *Jurnal*

- Sains Materi Indonesia*, vol. 17, pp. 29-33, 2015.
- [29] N. M'Hiri, D. Veys-Renaux, E. Rocca, I. Ioannou, N. Boudhrioua y M. Ghoul, «Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds,» *Corrosion Science*, vol. 102, pp. 55-62, 2016.
- [30] N. M'Hiri, I. Ioannou, N. Boudhrioua y M. Ghoul, «Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel,» *Food and Bioproducts Processing*, vol. 96, pp. 161-170, 2015.
- [31] S. Yahya, «Corrosion Inhibition Efficiency of Steel by Mango Peel Extract in Hydrochloric Acid at Different Temperature,» *Scientific Research Journal*, 2023.
- [32] S. Salleh, A. Yusoff, A. Zakaria, M. Taib, A. Abu Seman, M. Masri, M. Mohamad, S. Mamat, S. Ahmad Sobri, A. Ali y P. Teo, «Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review.,» *Journal of Cleaner Production*, 2021.
- [33] J. Aguado, J. Calles, P. Cañizares, B. López, A. Santos, D. Serrano y F. Rodríguez, *Ingeniería de la Industria Alimentaria. Volumen II, Síntesis*, 2010.
- [34] A. Ibarz y G. V. Barbosa-Canovas, *Operaciones unitarias en la ingeniería de los alimentos*, Mundi-Prensa Libros, 2055.
- [35] Manual de usuario 6004 8862/Rev.2 Soxtect™ 8000.
- [36] H. Wu, H. Lei, Y. F. Chen y J. Qiao, «Comparison on corrosion behaviour and mechanical properties of structural steel exposed between urban industrial atmosphere and laboratory simulated environment,» *Construction and Building Materials*, vol. 211, pp. 228-243, 2019.
- [37] J. Cardozo da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes y E. D'Elia, «Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution,» *Materials Research*, vol. 17, nº 6, pp. 1581-1587, 2014.
- [38] K. Kuipers, P. Keillor, P. Sharpe, C. Bloomfield y H. Silvester, «Chapter 13. Chromatography Techniques.,» de *Chemistry for Queensland. units 1 & 2*, Oxford University Press., 2019.

AIDIMME

INSTITUTO TECNOLÓGICO

Domicilio fiscal —

C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —

Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es

www.aidimme.es