

—

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO**

---

---



FACULTAD DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

“Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de *Morinda citrifolia* en la inhibición de la corrosión de acero estructural”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. MARA ISABEL FRANCO TRONCO

DIRIGIDA POR:

Dr. IVÁN GARCÍA OROZCO

Dra. PILAR HERRASTI GONZALEZ

Dr. HÉCTOR HERRERA HERNÁNDEZ

TOLUCA, MÉXICO, SEPTIEMBRE 2017



## *Dedicatoria.*

Especialmente con todo mi corazón al que me  
ciñe de fuerza y me da la sabiduría para  
entender lo creado.



## *Agradecimientos*

A la **Universidad Autónoma del Estado de México (UAMEX)** y al posgrado de Ciencia de los Materiales, por brindarme su apoyo, conocimiento y confianza en este tiempo de mi desarrollo profesional.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por brindarme el apoyo económico (CVU: ).

A mi comité tutorial el Dr. Iván García Orozco, Pilar Herrasti González y Héctor Herrera Hernández, por darme la oportunidad de trabajar en conjunto para el desarrollo del presente proyecto y los conocimientos científicos brindados.

A la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por su ayuda en la obtención de espectros de infrarrojo.

A la Universidad Veracruzana, al Laboratorio de Química pesada y al Dr. José Eduardo Terrazas Rodríguez. Por brindarme la oportunidad de realizar una estancia bajo su dirección, y proporcionarme las herramientas y fundamentar conocimientos científicos para el desarrollo del presente proyecto.

Al Laboratorio de Química de la facultad de ciencias de la (UAM), Universidad autónoma Madrid. Al grupo “Metalec”, por bríndame la oportunidad de desarrollar y finalizar el presente proyecto de investigación.



# CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS.....	6
INDICE DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
INTRODUCCIÓN.....	11
HIPOTESIS.....	13
OBJETIVOS:.....	13
OBJETIVO GENERAL.....	13
<b>Capítulo 1</b> .....	14
<b>Capítulo 1. Antecedentes.</b> .....	15
1.1    Costos económicos por la corrosión. ....	15
1.2 Corrosión.....	17
1.2.1 ¿Por qué ocurre el proceso de corrosión? .....	17
1.2.2 Clasificación de los mecanismos de corrosión. ....	20
1.2.3 Clasificación de acuerdo a la morfología del ataque.....	21
1.3 Control del proceso de corrosión. ....	24
1.3.1 Inhibidores de corrosión.....	27
1.4 Inhibidores verdes o eco-amigables empleados para inhibir la corrosión.....	32
1.4.1. Inhibidores eco-amigables utilizados como inhibidores de corrosión. ....	32
1.5 <i>Morinda citrifolia</i> (Mc). ....	35
<b>Capítulo 2</b> .....	37
<b>Capítulo 2. Fundamento de técnicas de caracterización y desarrollo experimental</b> .....	38
2.1 Técnicas electroquímicas. ....	38
2.1.1 Ecuación de Butler Volmer. ....	39
2.1.3 Polarización por extrapolación de Tafel.....	42
2.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	44
2.2 Preparación de los extractos. ....	47
2.3    Preparación de los medios corrosivos. ....	48
2.4 Preparación de los electrodos de trabajo (ET).....	48
2.4.1 Inmersión de los electrodos de trabajo.....	49



2.5 Equipo material y parámetros electroquímicos empleados.....	51
2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	52
<b>Capítulo 3</b> .....	53
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión.</b> .....	54
3.1 Polarización por método de Tafel para determinación del mejor extracto inhibitorio .....	54
3.1.1 Polarización por Tafel.....	54
3.2. Rendimiento inhibitorio del extracto de agua en medio ácido clorhídrico 0.5 M.....	62
3.2.1 Aproximación de Tafel para extracto de agua. ....	62
3.2 Resistencia a la polarización (RP). ....	67
3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	71
3.3 Isotermas de adsorción.....	78
3.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). ....	83
<b>Capítulo 4</b> .....	86
<b>Conclusiones.</b> .....	87
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b> ....	89
<b>APÉNDICE I</b> .....	95



## INDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Representación esquemática del proceso de corrosión .....	11
Figura 2. Detalle de una micropila representando las fases del material ( $\alpha$ -Ferrita y perlita) en un proceso de corrosión.....	19
Figura 3. Diferentes tipos de corrosión de acuerdo a la morfología de ataque y medio de contacto con el material.....	21
Figura 4. Acero 4301 después de ser expuesto a (NaCl) por algunos días, pudiendo observar en (a) las picaduras superficiales 100X, (b) se muestra una imagen microscópica del daño ocasionado en la microestructura del metal 1200X. Tomadas de "Estructuras metalográficas de aleaciones hierro-carbono" .	22
Figura 5. Tipos de corrosión por picadura.....	23
Figura 6. Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión. ....	24
Figura 7. Diagrama de Pourbaix del hierro .....	26
Figura 8. Clasificación de inhibidores de corrosión .....	28
Figura 9. Árbol de Mc. Localizado en la zona conurbada, Boca del Río, Veracruz. México. ....	35
Figura 10. Representación de una curva de polarización con extrapolación de TAFEL .....	43
Figura 11. Componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R_{tc}$ ) - capacitancia ( $C_{dl}$ ), considerando la solución $R_s$ , a diferentes frecuencias. Indicando con las flechas de la dirección de la frecuencia. ....	46
Figura 12. Proceso seguido para la extracción de los diferentes extractos: (a) recolección de las hojas Mc, (b) pesado de la hoja en una balanza analítica, (c) medida de 50 mL del disolvente, (d) Maceración del extracto.....	47
Figura 13. (a) ET de acero al carbono AISI 1045 maquinado, (b) ET de acero al carbono AISI 1045 embebido en teflón.....	49
Figura 14. (a) ET inmerso en la concentración con inhibidor; (b) ET después de ser inmerso por 1 h; (c) ET inmerso 1 h en medio ácido para su próxima evaluación electroquímica .....	50
Figura 15. Concentraciones de diferentes concentraciones de inhibidor- Mc etanol en medio ácido, próximo a su evaluación electroquímica.....	50



Figura 16. Celda electroquímica convencional de tres electrodos: ET (electrodo de trabajo); EA (electrodo auxiliar); ER (electrodo de referencia) .....	51
Figura 17. Curvas polarización en presencia y ausencia de inhibidor-Mc a diferentes concentraciones de la fracción de Hexano .....	54
Figura 18. Curvas de polarización para la fracción de acetona a diferentes concentraciones .....	56
Figura 19. Curvas de Tafel para la fracción de acetona a diferentes concentraciones .....	58
Figura 20. Curvas de polarización con y sin inhibidor a 1 hora en medio HCl 0.5 M .....	60
Figura 21. Curvas de polarización para el acero AISI-1045 evaluado a diferentes horas en medio HCl 0.5 M.....	62
Figura 22. Curvas de polarización del extracto acuoso de Mc en 0.5 M HCl en ausencia y en presencia de inhibidor a tiempos: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h. ....	63
Figura 23. Eficiencia de inhibición de las diferentes concentraciones a 4 horas de evaluación.....	66
Figura 24. Función lineal resultante de la ecuación de Butler-Volmer a bajo campo, para diferentes concentraciones de extracto de agua Mc a 1 h en medio ácido.....	67
Figura 25. Eficiencia de inhibición en función de las diferentes concentraciones de inhibidor en tiempo (1, 2, 3,4) h.....	69
Figura 26. Circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales de impedancia .....	71
Figura 27. Diagrama de impedancia en modo Nyquist de un acero AISI 1045 inmerso en 0.5 M de HCl a diferente tiempos. ....	72
Figura 28. Diagramas de Nyquist de las diferentes concentraciones de inhibidor en función del tiempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4h .....	74
Figura 29. Diagrama de impedancia en modo Nyquist de un acero AISI 1045, a de diferentes concentraciones de inhibidor -Mc en medio HCl 0.5 M. en función de diferentes tiempos: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h. ....	74
Figura 30. Datos experimentales por la técnica de RP, ajustados al modelo de isothermas de adsorción Languir .....	80
Figura 31. Micrografías acero AISI 1045, antes de iniciar la experimentación, en magnificaciones: (a) 1878X, (b) 10,000X.....	83



Figura 32. Micrografías del acero al AISI 1045, después de ser inmersas por 1 h en medio corrosivo 0.5 M de HCl a diferentes magnificaciones: (a) 1828X, (b) 7311X..83

Figura 33. Micrografías en presencia de inhibidor después de ser inmersas por 1 hora en medio corrosivo HCl 0.5 M, a magnificaciones: (a) 1828 X, (b) 7311 X.....84





## INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Costos de la corrosión .....	16
Tabla 2. Causas de la aparición de los proceso de corrosión .....	19
Tabla 3. Grupos orgánicos utilizados como inhibidores de corrosión .....	31
Tabla 4. Composición química del acero al carbono AISI 1045 .....	49
Tabla 5. Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de la fracción de hexano.....	55
Tabla 6. Parámetros electroquímicos de la fracción de acetona con y sin inhibidor .....	57
Tabla 7. Parámetros electroquímicos para la fracción de etanol.....	59
Tabla 8. Los parámetros extraídos de estas curvas se muestran en la tabla .....	60
Tabla 9. Parámetros electroquímicos de curvas de polarización por extrapolación de Tafel en presencia y ausencia del extracto Mc a diferentes tiempos en medio HCl 0.5 M.....	65
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos a bajo campo por resistencia a la polarización a tiempos de (1, 2,3 y 4) h. ....	68
Tabla 11. Parámetros de impedancia para el acero AISI 1045 inmerso en 0.5 M de HCl en función del inhibidor de Mc .....	75
Tabla 12. Resultados del ajuste lineal por el modelo de Isotherma de Langmuir para las diferentes concentraciones en estudio en el acero AISI 1045 en HCl 0.5M a diferentes tiempos.....	81



## RESUMEN.

En el presente trabajo de investigación se reportan los resultados obtenidos en la actividad inhibidora a la corrosión de un extracto-liquido natural proveniente de las hojas de *Morinda citrifolia* (MC). Además, se investigó la influencia de la polaridad de las moléculas orgánicas empleando diferentes disolventes (hexano- $C_6H_{14}$ , acetona- $CH_3(CO)CH_3$ , etanol- $C_2H_5OH$  y agua- $H_2O$ ) para cada una de las extracciones. Al mejor extracto con carácter inhibidor se estudió por diferentes concentraciones (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 g/L) y diferentes tiempos de exposición al medio desde 1 a 4 h. El material de prueba fue un acero al carbono con especificación AISI 1045 sometido a un medio corrosivo que contiene HCl 0.5 M.

Mediante técnicas electroquímicas como la aproximación de Tafel, resistencia a la polarización RP y espectroscopia de impedancia electroquímica EIS se evaluó el carácter de inhibición de los diferentes extractos de MC. Además, se evaluó la velocidad de corrosión para las diferentes fracciones del extracto (Hexano, Acetona, Etanol y Agua). Se determinó que los componentes extraídos con agua proporcionan los valores de inhibición más altos. La eficiencia de inhibición (EI) varía dependiendo de la técnica de caracterización, pero su valor se encuentra en torno a un 66% aproximadamente. Estos valores justifican que se lleva a cabo un mecanismo de fisisorción de las moléculas orgánicas del extracto de agua, con mayor polaridad, sobre la superficie del metal siguiendo una isoterma de Langmuir. La débil interacción entre estas y el sustrato es del tipo electrostático, que puede provocar la desorción de las mismas sobre todo a tiempos largos de inmersión, como se comprobó experimentalmente. Los valores de la energía libre de Gibbs calculados fueron de -21 KJ/mol indicando que el inhibidor está siendo adsorbido de manera espontánea en la superficie metálica. El análisis morfológico por microscopia electrónica en presencia y ausencia del inhibidor confirmó, que las moléculas orgánicas forman una cubierta protectora que inhibe los procesos corrosivos en la superficie del metal.



## INTRODUCCIÓN.

La corrosión es un fenómeno que causa el deterioro de un material metálico a consecuencia del intercambio de iones (reacciones químicas o electroquímicas), con el medio en el que se encuentra inmerso. [1], lo que resulta en la pérdida de propiedades del material. Para un proceso de corrosión electroquímico en presencia de agua que contiene oxígeno disuelto, las reacciones involucradas se describen en la figura 1.

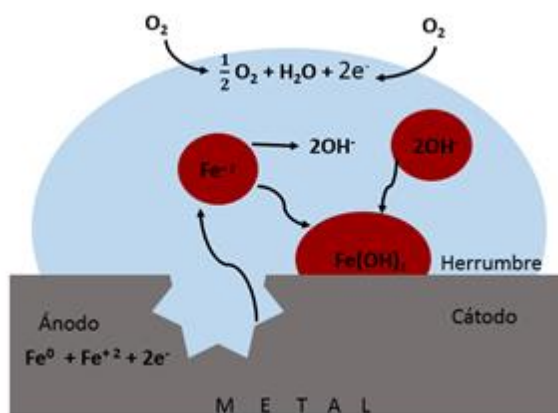


Figura 1 Representación esquemática del proceso de corrosión [2]

El deterioro de los materiales metálicos debido a la corrosión, se traduce en grandes pérdidas económicas en los países, y la prevención o disminución de la velocidad del proceso de corrosión conlleva a importantes inversiones. No obstante, el uso de aditivos o mecanismos de inhibición de la corrosión son muy importantes para preservar la vida útil de los metales. Un metal con un proceso de corrosión avanzado puede producir accidentes que afecten tanto la integridad física de las personas, ecosistema o mayores pérdidas económicas. Dentro de las distintas metodologías para el control y disminución de la corrosión, el uso de inhibidores es una de las más utilizadas. Los inhibidores son sustancias orgánicas o inorgánicas que añadidas a un medio en pequeñas cantidades disminuyen las reacciones de óxido-reducción de un material metálico. [2] Los inhibidores se pueden dividir: i) anódicos; ii) catódicos; iii) y mixtos. [3]



El rendimiento de un inhibidor de corrosión depende principalmente de la naturaleza química del mismo, de su capacidad de adsorción y de las condiciones del medio en el cual es empleado. [4]

Los inhibidores más utilizados han sido cromatos, fosfatos, entre otros; en especial cuando el metal a proteger se trata de hierro. Pero, desde hace algunos años los compuestos de cromo hexavalente han sido clasificados como cancerígenos, por lo que su uso se ha restringido. Algunos otros inhibidores con una buena eficiencia de inhibición contienen metales pesados como cadmio, cobalto y bario, entre otros, los cuales son clasificados por la Environmental Protection Agency (EPA) como tóxicos. [5]

Ante esta situación, se abre un panorama de investigación a utilizar tecnologías ecológicas y aprovechar los recursos naturales en el campo de la corrosión. En los últimos años numerosos investigadores han estudiado el efecto de inhibición de productos naturales, siendo estos inhibidores ecológicos y amigables con el medio ambiente. [7]

La planta de *Morinda citrifolia* tiene una vasta aplicación medicinal, debido a su contenido de polifenoles y metabolitos secundarios como flavonoides, terpenos y aminoácidos, entre otros. [6]. Estos compuestos pueden neutralizar radicales libres, desarrollando una gran capacidad antioxidante que retardan la oxidación celular, [7] lo que la convierte en un candidato interesante para su estudio como inhibidor de la corrosión de materiales metálicos.

En base a lo expuesto, el presente proyecto de investigación realizó evaluaciones por medio de técnicas electroquímicas tales como: Resistencia a la Polarización, Polarización por el método de Tafel y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), de diferentes extractos provenientes de las hojas de *Morinda citrifolia* como sustancias inhibidoras de la corrosión, en un acero con especificación AISI 1045 inmerso en un medio ácido 0.5 M HCl. Estudiando la influencia del medio extractante, la concentración del mismo en la disolución electrolítica, así como analizar qué tipo de inhibición se produce y cuáles son los parámetros que afectan a la misma.



## **HIPOTESIS.**

Debido a que en la literatura se ha reportado que los compuestos que inhiben la corrosión poseen grupos funcionales polares en su estructura molecular (-COOH,-OH,-NH<sub>2</sub>, entre otros), el extracto de mayor polaridad de las hojas de *Morinda citrifolia* presentara una mayor actividad inhibidora a la corrosión de acero estructural, AISI 1045.

## **OBJETIVOS:**

### **OBJETIVO GENERAL.**

Estudiar la inhibición de la corrosión del acero estructural AISI 1045 de los extractos de hexano, acetona, etanol y agua, de las hojas de *Morinda citrifolia*, determinando las interacciones formadas con el metal por el extracto más activo.

### **OBJETIVO PARTICULARES.**

- Obtener extractos líquidos de hexano, acetona, etanol y agua, de las hojas de *Morinda citrifolia*.
- Evaluar por técnicas electroquímicas la capacidad inhibitoria de los extractos obtenidos.
- Determinar el mecanismo de adsorción por análisis termodinámico del extracto más activo como inhibidor de la corrosión.
- Caracterizar la superficie del metal expuesto al extracto más activo en medio 0.5 M HCl y compararlo con la superficie del metal expuesto al mismo medio sin inhibidor.
-



# Capítulo 1



## Capítulo 1. Antecedentes.

### 1.1 Costos económicos por la corrosión.

De acuerdo a los reportes expedidos por la NACE (Corrosion Cost Study) [8], en Estados Unidos reportaron gastos por corrosión importantes en el 2013, ya que se generó un costo por corrosión de \$276 billones, propiciado por costo directos e indirectos de corrosión que se generan por el diseño, construcción y mantenimiento de estructuras metálicas.

Los datos disponibles en la literatura sobre los costos de la corrosión junto con el producto interior bruto en Australia, Canadá, China, la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas, el Reino Unido, los Estados Unidos de América y Alemania Occidental se dan en la Tabla 1.1.

Estos costos incluyen: la selección de los materiales y tecnologías que ayuden a proteger la integridad del material, así como aplicación, prevención y mantenimientos de las mismas.

Actualmente en México no existen cifras precisas sobre el coste que genera la corrosión, pero se toma en cuenta las estimaciones internacionales y que el PIB en el 2012 fue de 9 mil 530 billones de dólares. Datos del fondo monetario internacional, estiman una pérdida por costos de corrosión de 285 y 381 billones de dólares en ese año. [1]

De esta forma se estimó de acuerdo a las cifras anteriores un aumento de \$1.1 trillones para el 2016. [2]



Tabla 1. Costos de la corrosión (\$ Billones de dólares)

País	Costos de Corrosión	Ahorro
Reino Unido	3.2 (3% de PIB)	0.8
Australia	-	\$A2000millones
China	4% de PIB	-
Estados Unidos de América	160 (4.2% de PIB)	24.0
Unión Soviética	70 (4.2% de PIB)	4.7
Unión Soviética	6.7 (2% de PIB)	-
Alemania Occidental	6.0 (3% de PIB)	-
Canadá	3.475 (0.52% de PIB)	0.233

*Fuente.* Modificada de (Sastri, 1998). Corrosion inhibitors: principles and applications. England: John & Son [2]

A la vista de los datos de costes, parece imprescindible la disminución de estos mediante metodologías de protección contra la corrosión. Aunque la eliminación de la corrosión es imposible debido a que se trata de un proceso espontaneo, el control de esta es fundamental para la disminución de los costes que esta ocasiona.





## 1.2 Corrosión.

La corrosión puede definirse como un proceso espontáneo de oxidación, donde ocurren reacciones químicas o electroquímicas en el metal o aleación de acuerdo al medio en el que se encuentre inmerso. [9]

La definición más apropiada depende del alcance que se le quiera dar. Puede definirse como:

- Destrucción de un material a causa de su reacción con el medio ambiente;
- Destrucción de los materiales por medios cualesquiera, excepto mecánicos;
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver a su estado combinado, en el cual se encuentran en la naturaleza. [9]

También es posible definir la corrosión desde un punto de vista químico refiriéndose al tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con donación de electrones a un no metal como el oxígeno o el azufre. Es decir, el metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, entre otros.

### 1.2.1 ¿Por qué ocurre el proceso de corrosión?

Para estudiar el proceso de corrosión el metal debe de estar en contacto con un medio electrolítico. Este proceso se llevará a cabo siempre y cuando haya una reacción de oxidación y otra de reducción. Ya que el proceso de corrosión, no puede existir sin que estén presentes ambas reacciones.

Para que el proceso de corrosión se lleve a cabo se necesita un ánodo (oxidación), un cátodo (reducción) y algún medio de conexión para que se realice el intercambio de electrones. La reacción de oxidación en el caso de que el metal sea acero al carbono, viene representada por la reacción 1.1



El metal libera electrones que producirán la reducción de especies disueltas en el medio. La reacción de reducción dependerá entonces del medio electrolítico. En este proyecto se han estudiado medios ácidos por lo que los protones  $H^+$  del medio, captarán los electrones liberados en el ánodo para producir la reacción de reducción de los mismos, según la reacción 1.2



Aunque esta reacción es la que sucede en medio ácido, otros medios que no contengan protones también promueven la oxidación del hierro. En este caso la reducción del oxígeno disuelto en el agua es la que tiene lugar. Dicha reacción se muestra como reacción 1.3. [10]



Los materiales cuando son inmersos en un medio electrolito y poseen un ánodo, un cátodo y una conexión que ayude al transporte de electrones de una zona a otra, se le conoce como celda o pila electroquímica. Sin embargo, cuando se introduce un pedazo de metal, el cual es una aleación y no está formado con la misma composición química y posee heterogeneidades. Una parte del material se comportará como (ánodo) y otra como (cátodo), entonces la diferencia de potencial de las diferentes fases del material provocarán las reacciones de oxidación y reducción. La figura 2 muestra el ejemplo de un electrodo de hierro donde su composición no es constante, mostrando zonas con un contenido mayor en ferrita y otras en perlita. Las zonas ferríticas actuarán como ánodos oxidándose mientras que las zonas perlíticas lo harán como cátodos. [10]

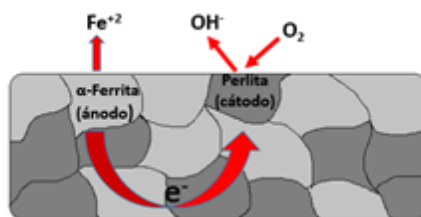


Figura 2. Detalle de una micropila representando las fases del material ( $\alpha$ -Ferrita y perlita) en un proceso de corrosión

Algunas de las causas por la que un proceso de corrosión se puede acelerar se muestran en la tabla 2. Estas causas pueden ser extrínsecas e intrínsecas. Es decir por las propias condiciones del material, como estructura, composición o morfología del mismo o como por condiciones ajenas al mismo como es el medio que le rodea.

Tabla 2. Causas de la aparición de los proceso de corrosión [11]

	Extrínsecas		Intrínsecas
<b>Diferencia de concentración</b>	Se necesita cierto nivel de concentración en la superficie metálica ya sea de $O_2$ , $H^+$ , sales disueltas.	<b>Composición química de las aleaciones</b>	Debido a las heterogeneidades que presentan los metales, ya que estos no son en su totalidad puros, la diferencia de potencial que existe entre los microconstituyentes del material y el medio, hace que se forme una cubierta de óxido sobre el metal, lo cual propicia a la despolarización de la reducción catódica.
<b>Diferencia de temperatura</b>	Dependerá de la temperatura en las diferentes zonas del material, ya que en las zonas más calientes la estructura cristalina es menos ordenada que es las más frías, esto propicia a que las zonas anódicas se corroan.	<b>Factores cristalográficos</b>	Ocurre por las distintas propiedades o composición química que pueda, situarse en la red cristalina del metal. Como por ejemplo; los granos con crecimientos en diferentes direcciones, cran los límites de grano que estarán formando zonas heterogéneas, dónde la distancia interatómica es mayor por lo que la energía de enlace es menor. Por lo que el átomo localizado en el límite de grano, abandone la red pasando a la solución, por lo que el borde de grano actuará como un sitio anódico



<b><i>Movimiento de líquidos</i></b>	Debido a la alta velocidad de algún flujo que rompa, la capa protectora de óxido en la superficie del metal, lo cual al degradar esta capa el material queda sin protección con un potencial más negativo favoreciendo sitios activos anódicos.	<b><i>Tratamientos térmicos</i></b>	Dependerá del tratamiento térmico al que se sometió el metal, ya que de este dependerán los defectos cristalográficos que pueda propiciar a la formación de zonas anódicas y catódicas.
<b><i>Presencia de medios corrosivos</i></b>	Medios en los que la reacción de corrosión se hace presente debido las condiciones y presencia de especies químicas que dan inicio al proceso de corrosión: atmósferas urbanas contaminadas o industriales); líquidos con bajo pH; (HCl, NO <sub>3</sub> H, SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ); Soluciones básicas (Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	<b><i>Películas defectuosamente protectoras</i></b>	Los óxidos o hidróxidos precipitados en la superficie del metal pueden disminuir o aumentar la disolución del mismo, y esto dependerá de las irregularidades de la cubierta. Ya que las especies químicas del medio puedan penetrar por medio de los poros de la cubierta e interactuar con las zonas activas del material, dando inicio a procesos corrosivos.

### 1.2.2 Clasificación de los mecanismos de corrosión.

De acuerdo a las clasificaciones de mecanismo de corrosión se denomina **corrosión directa**; también llamada **(seca o química)**, cuando el material está sometido a temperaturas elevadas. Aquí los átomos metálicos crean una interacción con el medio, produciéndose un ataque en toda la superficie metálica.

Por otro lado la **corrosión electroquímica**, ocurre cuando el metal se encuentra en contacto con un medio húmedo, ya sea (agua, soluciones salinas, atmósfera, suelo entre otros). Las moléculas de agua o las especies que contenga el electrolito, son las protagonistas de que ocurra el proceso de corrosión, en general los productos de este proceso de oxidación son poco solubles adhiriéndose a la superficie metálica, en forma de óxidos u hidróxidos.



Sin embargo esta cobertura al ser poco compacta y adherente en la mayoría de los metales, propicia que las zonas anódicas del material se disuelvan con mayor velocidad. Por lo que este tipo de corrosión es bastante agresivo para los materiales.

### 1.2.3 Clasificación de acuerdo a la morfología del ataque.

Los procesos de corrosión se clasifican también de acuerdo a diferentes criterios como se indica en la figura 3. Y como se ha descrito anteriormente en la tabla 2. Sin embargo, la forma de actuar del proceso corrosivo en las diferentes zonas activas del material y el medio que lo rodea, causan daños específicos en la microestructura del mismo. De esta forma podemos clasificar a la corrosión según el tipo de ataque que esta produzca. [12]

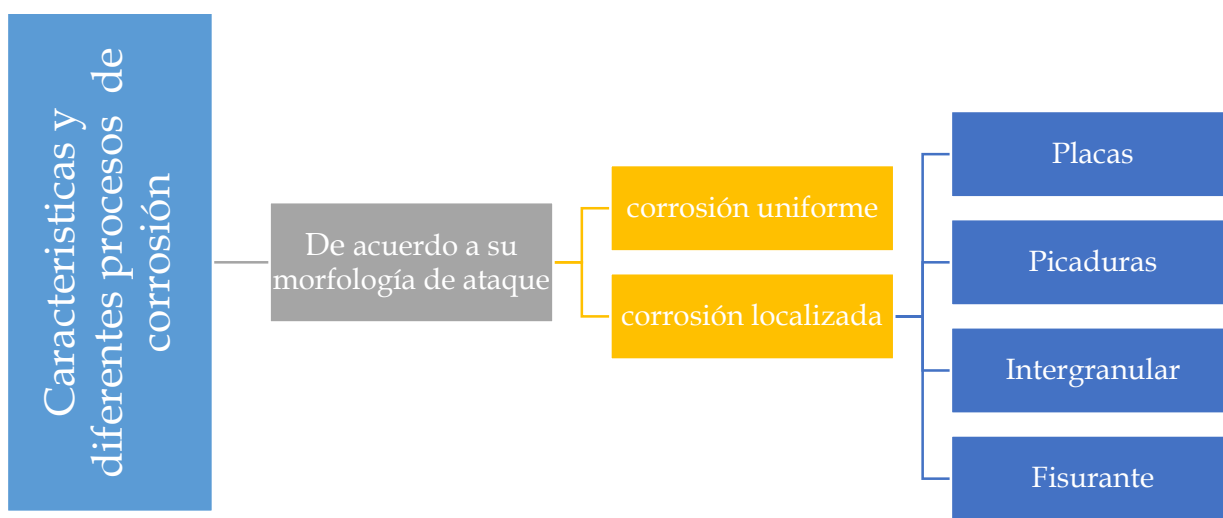


Figura 3. Diferentes tipos de corrosión de acuerdo a la morfología de ataque y medio de contacto con el material.

#### I. Clasificación de acuerdo a la morfología de ataque:

Esta clasificación se basa en el tipo de ataque sobre la superficie del metal y puede ser:

1. **Corrosión uniforme.** Es la forma más común de corrosión, se caracteriza por mostrar un ataque generalizado en todos los puntos del área superficial del metal, esto ocurre con los metales que se encuentran en condiciones agresivas.



2. **Corrosión localizada**: Como su nombre indica, se trata de ataques puntuales o en ciertas zonas de las superficies del metal, dentro de esta podemos clasificarlas en:

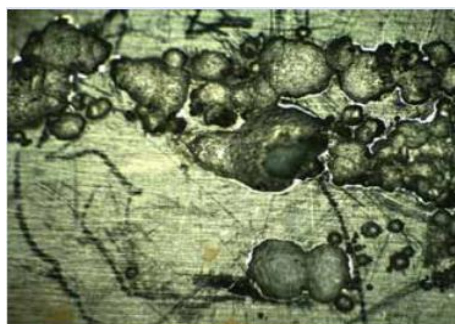
**Corrosión por placas**. El ataque en placas puede considerarse como un caso intermedio entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, la cual se produce por la composición química del material e impurezas. Comúnmente este tipo de corrosión, se genera en aleaciones por lo que el proceso de corrosión se genera en fases puntuales del material.

**Corrosión por picadura**. El proceso de corrosión por picadura, se origina por la degradación de la capa superficial de óxido, que inicialmente protege al material pero que debido a su poca adherencia y compactación es fácilmente degradado.

Este ataque es de los más agresivos, degradando el material de forma localizada, causando penetraciones profundas, propagándose hacia el interior del metal. Las posibles causas que conllevan a este tipo de corrosión son por incremento de las concentraciones de iones cloruro, temperatura, oxidantes y disminución del pH.



(a)



(b)

Figura 4. Acero 4301 después de ser expuesto a (NaCl) por algunos días, pudiendo observar en (a) las picaduras superficiales 100X, (b) se muestra una imagen microscópica del daño ocasionado en la microestructura del metal 1200X. Tomadas de "Estructuras metalográficas de aleaciones hierro-carbono".



Los tipos de daño que puede existir en el metal debido a la corrosión por picadura son los siguientes: [13]



Figura 5. Tipos de corrosión por picadura

**Corrosión intergranular.** Este ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Aquí se pierde la coherencia entre los granos y el material. Reduciendo significativamente, sus propiedades mecánicas. Este tipo de corrosión puede ser causada por impurezas en los límites de grano.

**Corrosión fisurante.** Se conoce también como corrosión bajo tensión y ocurre cuando la aleación está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material. [14]



### 1.3 Control del proceso de corrosión.

La corrosión es un fenómeno inevitable, el hombre ha creado y experimentado una amplia variedad de métodos de protección y combinaciones de los mismos, que pueden emplearse para disminuir el proceso corrosivo. Ya que como se ha mencionado anteriormente, para que inicie un proceso de corrosión, siempre debe de existir: el ánodo, cátodo, el medio conductor y el electrolito. Entonces, interrumpiendo una u otra de estas partes el proceso de corrosión se verá disminuido dicho proceso y por ende, la velocidad de corrosión.

En la figura 6, se muestra una clasificación de los métodos de protección que actualmente se utilizan, para controlar la oxidación de los materiales, cuando estos se encuentran en medios agresivos que provoquen la degradación de los mismo.

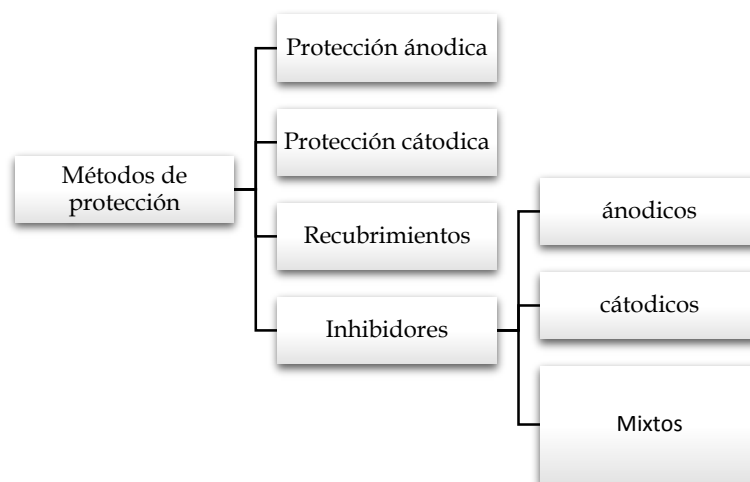


Figura 6. Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión.

Para que se lleve a cabo una protección eficiente contra el fenómeno de corrosión, se debe de considerar el tipo de ambiente y condiciones en el que está inmerso el metal: (temperatura, concentraciones elevadas de ácidos o sales, flujo, entre otras.); al igual que la composición química del mismo.

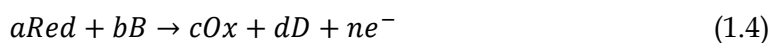
Para poder estimar si un material está sufriendo corrosión, se deben de emplear aspectos termodinámicos, que nos ayuden a saber las condiciones en la que se encuentra el metal.





Para este fin se emplean los diagramas de Pourbaix, que relacionan el potencial al que se encuentra el material con respecto al pH del medio que lo envuelve. Una vez construido el diagrama en condiciones de equilibrio podemos saber las regiones de estabilidad termodinámica (inmunidad, corrosión o pasivación) en que se encuentra el metal.

La figura 7 muestra el diagrama de Pourbaix del hierro, representando en el eje de las ordenadas el potencial al que se encuentra el metal y en las abscisas el pH. Las líneas trazadas representan la transición de las especies químicas en equilibrio, estas líneas se construyen aplicando la ecuación de Nernst para los procesos electroquímicos.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^c [D]^d}{[Red]^a B^b} \quad (1.5)$$

Donde:

E = Potencial de equilibrio (V)

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura absoluta (Kelvin)

N = Numero de electrones transmitidos

F = Constante de Faraday

[Ox] = Especie oxidante

[Red]=Especie reductora

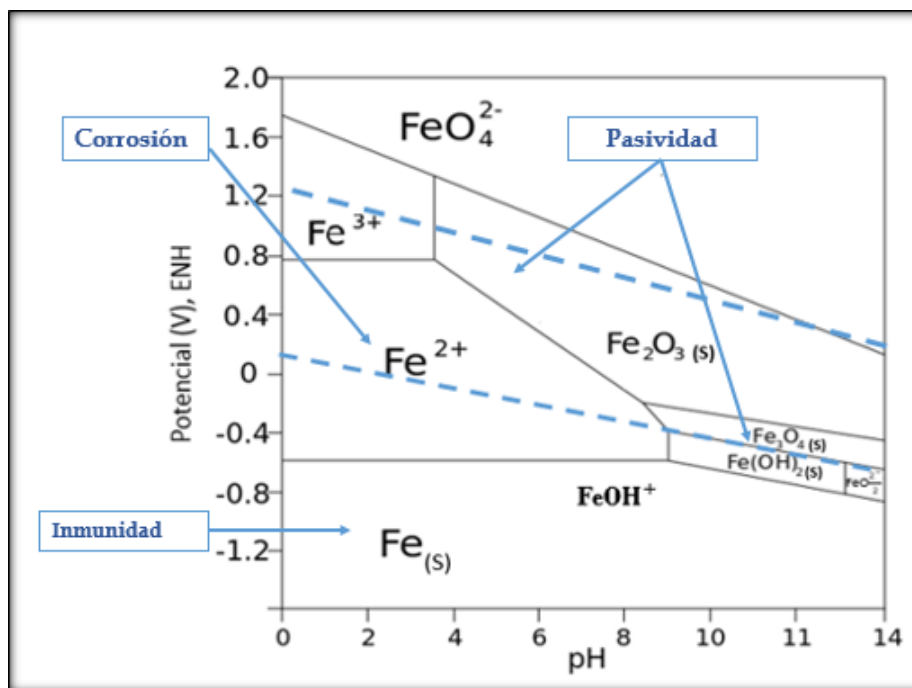


Figura 7. Diagrama de Pourbaix del hierro [10]

Las líneas trazadas (horizontalmente) serán independientes del pH y las (verticales) del potencial. Mientras que las líneas punteadas representan las reacciones de reducción de hidrógeno y oxígeno. El diagrama de Pourbaix, que como ya se ha indicado corresponde a procesos en equilibrio, nos da una idea de los potenciales o pHs en los cuales el metal que estamos estudiando debe mantenerse para que se encuentre en la zona de inmunidad (no corrosión) o de pasivación (recubrimientos que pueden inhibir la corrosión). Para lograr mantener al metal en las zonas anteriormente mencionadas y evitar la degradación de los materiales metálicos necesitamos aplicar los métodos de protección de la figura 7.

De manera general, la **protección anódica** y la **protección catódica**; consisten en proteger o bloquear sitios activos anódicos o catódicos en el metal. Ya que interrumpiendo la velocidad reacción (oxidación-reducción) de los sitios activos, la velocidad de corrosión disminuirá. Para que ocurra esto, se debe polarizar una de las dos zonas. Si se quiere proteger el metal mediante polarización anódica debemos oxidarlo para formar una capa pasiva de un óxido estable, no todos los metales son pasivables, por lo que hay que estudiar con cuidado el



metal y el medio para asegurarnos de su protección. La protección anódica es muy común y puede llevarse a cabo mediante dos procedimientos: corriente impresa o ánodos de sacrificio. En el primer caso pasaremos una corriente catódica sobre el electrodo a proteger forzando que sobre el mismo ocurra la reducción, evitando de este modo el proceso de oxidación espontaneo del material. El segundo procedimiento es uno de los más comunes y consiste en conectar el material a proteger a un material mucho más fácilmente oxidable, generalmente se utiliza Mg que se oxida con gran facilidad debido a su potencial redox, de este modo en el metal que queremos proteger ocurrirá la reducción. En este caso hay que controlar el electrodo de sacrificio ya que una oxidación o deterioro completo del mismo promoverá nuevamente la oxidación del metal a proteger. [10]

Otra forma de proteger los materiales del proceso de corrosión, es por medio de los **recubrimientos** como: pinturas, resinas, lacas o tecnologías de nuevos materiales que actúan aislando al metal, de los agentes químicos del medio que lo rodea; (agua, suelo, atmosfera contaminada, entre otros).

Por otra parte y finalizando la descripción de la figura 6, se encuentran **los inhibidores de corrosión**, los cuales son el principal enfoque de estudio del presente proyecto. Generalmente son sustancias que en pequeñas concentraciones agregadas a un medio, inhiben el proceso de corrosión, formando coberturas en la superficie del material.

A continuación definiremos los tipos de inhibidores y su forma de actuar.

### 1.3.1 Inhibidores de corrosión.

Las industrias de extracción y procesamiento de hidrocarburos, al igual que en las industrias productoras de metal, emplean los inhibidores como la primera línea de protección, para la disminución de las velocidades de corrosión. Generalmente son utilizados en torres de enfriamiento, circuitos de circulación de agua de proceso, que abastecen a intercambiadores de calor o calderas.

Los inhibidores se clasifican dependiendo del mecanismo de actuación, y de acuerdo al medio donde son empleados. Un esquema de su clasificación general se muestra en la figura 8. [3]

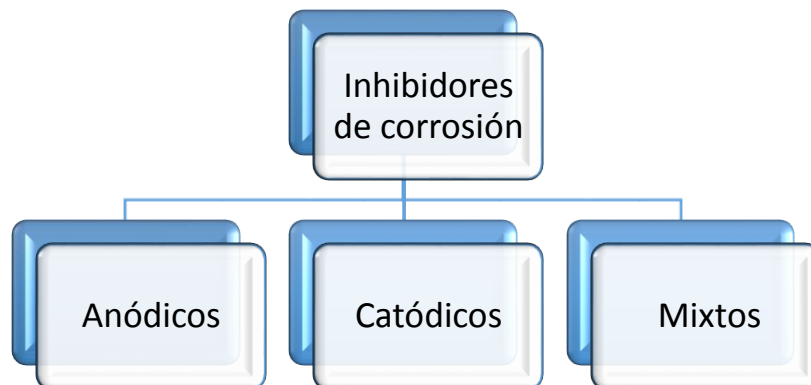
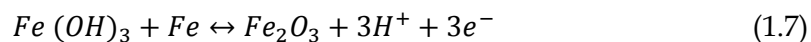


Figura 8. Clasificación de inhibidores de corrosión

### Inhibidores anódicos.

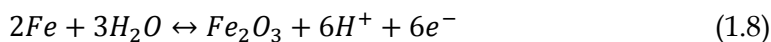
Estos inhibidores se utilizan en medios neutros, por lo que suelen presentarse donde los productos de corrosión son solubles, tales como: óxidos, hidróxidos o sales. Inhibidores anódicos semejantes a cromatos o nitritos, actúan en toda la superficie del metal especialmente en los sitios activos anódicos, formando una capa de productos oxidados compacta de pequeño espesor y baja porosidad, que aísla la superficie metálica del medio corrosivo. A medida que la capa protectora crece debido a la migración iónica generada por la diferencia de potencial entre metal-película, el campo eléctrico disminuye hasta alcanzar un estado estacionario donde la velocidad de formación de la película, será igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

Las reacciones químicas para la formación de esta cobertura superficial en el hierro, pueden ocurrir: (a) por la presencia de iones metálicos en el electrolito proveniente de la reacción de oxidación o en presencia de  $\text{OH}^-$  provenientes de la reacción de reducción.





(b) En ausencia de cationes metálicos en solución



(c) Por la formación de óxidos superficiales antes de que inicie la reacción de corrosión, esto puede ocurrir por la reacción química entre el metal y el oxígeno previamente absorbido sobre la superficie metálica. [15]



### Inhibidores catódicos.

Generalmente para conseguir la disminución de la velocidad de corrosión empleando inhibidores catódicos, se necesita eliminar la mayor parte de sitios activos catódicos en la superficie del metal. Compuestos orgánicos como seleniuros y sulfuros se adsorben en estas áreas reduciendo de esta manera la evolución de la reacción de reducción. Reacciones 1.10 y 1.11 [16]



Ya que crean una cubierta protectora poco conductora, que limita la difusión de oxígeno en la superficie del metal o impide la recombinación entre el hidrogeno atómico y el hidrógeno molecular, que tiende a precipitar en la superficie del metal causando daño estructural en la red metálica. También delimita a los  $OH^-$  formados por la reacción de reducción que impacten en la superficie del metal produciendo un proceso corrosivo por hidrógeno o cracking.



### **Inhibidores mixtos.**

Alrededor del 80% de los inhibidores mixtos, son compuestos orgánicos que no se pueden clasificar, específicamente como anódicos o catódicos lo que de acuerdo a la literatura se denominan inhibidores mixtos. La eficiencia orgánica de los inhibidores, se relaciona con el grado en que se adsorben y cubren la superficie del metal. [15]

La adsorción de estos compuestos está dada mediante uniones electrostáticas entre las cargas de la molécula del inhibidor con la superficie del metal.

La carga en la superficie del metal estará determinada por el contacto con el medio electrolítico y el Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), ya que de acuerdo a la literatura se establece que si el desplazamiento del  $E_{corr}$  es menor a 0.085 V hacia lados anódicos y catódicos con respecto al blanco se tendrá un comportamiento de tipo mixto, con preferencia hacia algún lado.


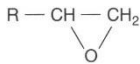
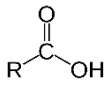
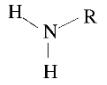
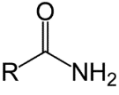

La adsorción de este tipo de sustancias y la eficiencia depende de la composición química del inhibidor. Estructuras moleculares, con átomos que incluyen (carbono, azufre, nitrógeno entre otros), que tienen pares de electrones libres que al combinarse con otras moléculas aumentan la densidad electrónica y la formación de nuevos enlaces o moléculas, son en general buenos inhibidores. Además de la densidad electrónica de cadenas largas hidrocarbonatadas, que en su composición se encuentran enlaces tipo  $\pi$ , inducen a una mayor adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie metálica. [17]



En la tabla 3 se indican los grupos funcionales orgánicos más utilizados industrialmente.

[3]

Tabla 3. Grupos orgánicos utilizados como inhibidores de corrosión

Nombre	Formula	Estructura
hidroxi	-OH	
epoxy	-C-O-C-	
carboxy	-COOH	
amino	-NH	
amida	-CONH <sub>2</sub>	
nitro	-NO <sub>2</sub>	



## 1.4 Inhibidores verdes o eco-amigables empleados para inhibir la corrosión.

Si bien es cierto que actualmente nos encontramos en un gran desarrollo científico, dónde los investigadores de todo el mundo tratan de suplir las necesidades diarias de la sociedad, siguiendo el enfoque hacia la innovación de tecnologías verdes. Aún queda mucho camino por recorrer, basado en esta premisa, este proyecto se direccionó hacia el estudio de los inhibidores de corrosión verdes o eco-amigables con el ambiente, los cuales son sustancias o extractos, provenientes de fuentes orgánicas como árboles, plantas, frutos, residuos, entre otros. Que al momento de ser desechados a un ecosistema no causan un catastrófico daño ambiental.

Como ya se mencionó en el apartado 1.3.1, existen diferentes inhibidores que poseen es su estructura compuestos orgánicos, empleados para disminuir el proceso de corrosión en el acero. La tabla 3, menciona la composición de las moléculas que actualmente se utilizan en la industria como sustancias inhibidoras. Desafortunadamente, muchas de estas moléculas pueden resultar peligrosas para la integridad física del ser humano o bien para los recursos naturales. [5] Por lo tanto, la búsqueda de sustancias ambientalmente amigables como retardadoras de la corrosión, ha obligado a que se exploren diferentes compuestos, provenientes de fuentes naturales. En el siguiente apartado se abordarán algunos de los estudios realizados empleando inhibidores eco-amigables que provienen de diferentes productos naturales.

### 1.4.1. Inhibidores eco-amigables utilizados como inhibidores de corrosión.

Estudios realizados de compuestos provenientes del *Aloe vera* han demostrado su efecto inhibidor para zinc metálico en medio HCl. En este estudio se evaluó la eficiencia de inhibición de diferentes concentraciones del *Aloe vera*, mediante curvas de polarización por el método de Tafel y por impedancia electroquímica. Se obtuvieron eficiencias de inhibición de hasta el 67%.





La presencia de grupos funcionales que contienen O, S, N, son fundamentales debido a que sus enlaces con las moléculas son de tipo  $\pi$ , que inducen a tener una mayor afinidad a la superficie del material, formando una barrera protectora que ayuda a disminuir el proceso corrosivo.[18]

De forma similar actúan los micronutrientes, provenientes de un extracto acuoso de la cascara de plátano. [19] En este caso, el estudio se realizó en acero en medio HCl. Se midió la velocidad de corrosión empleando el método gravimétrico, curvas de polarización por el método de Tafel e impedancia electroquímica. El estudio se complementó mediante las técnicas de Espectroscopías IR-infrarrojo, UV- visible, HPLC y AFM.

El trabajo realizado mostró una eficiencia de inhibición del 90% para la máxima concentración de inhibidor  $300 \text{ mgL}^{-1}$ , disminuyendo esta al disminuir la concentración de inhibidor en el medio. Se comprobó mediante estudios termodinámicos que las moléculas se adsorben sobre la superficie del metal siguiendo una isoterma de Langmuir. Este estudio pone de manifiesto como la velocidad de corrosión disminuye por interacción de las moléculas del extracto con la superficie, formando una barrera protectora que decrece el proceso de corrosión y evita en consecuencia la disolución del material.

Otro de los estudios realizados por Satapathy, A.K. et al. Se centró en extractos de *Justicia gendarusa* (JGPE), como sustancias retardadoras de la corrosión ya que contienen compuestos químicos como: alcaloides, ligninas, aminas, flavonoides, entre otros. El trabajo se basa en las propiedades inhibitorias de estos compuestos sobre acero en medio HCl, a temperatura ambiente. Los compuestos químicos de la JGPE propician que la densidad de corriente de corrosión disminuya, con la concentración del extracto en el electrolito, alcanzando valores de inhibición del 93% para concentraciones de 100-150ppm. El análisis de impedancia electroquímica de las distintas concentraciones de extractos justificó los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización. El proceso de inhibición es análogamente un proceso de fisorción que se ajustó a una isoterma de Langmuir.



Las moléculas del extracto de JGPE adicionadas al medio se adsorben electrostáticamente en la superficie del metal, remplazando las moléculas de agua adsorbidas, modificando de esta manera la estabilidad del acero. Esto se atribuye a la interacción entre los enlaces tipo  $\pi$  de los anillos aromáticos y las vacancias en el orbital “ $d$ ” del metal. [17]

Estas moléculas provenientes de JGPE, se comportan como inhibidor tipo mixto, los estudios de AFM y XPS confirmaron una película superficial compuesta por moléculas del extracto,  $Cl^-$  y óxidos de hierro.

Así como estos investigadores han realizado estudios profundos sobre moléculas eco-amigables de diferentes metales en medios corrosivos; otros autores han estudiado también otro tipo de moléculas como: antioxidantes, terpenos, (1- $\beta$ -hydroxy-6 $\alpha$ -isobutyryloxy-9-norremophil-7(11) ,8(10)-olide en *Ligulari fischeri* [20]. Con actividades biológicas antimicrobiana, antidiabética *Neolamarckia cadamba*. [21]

Los esfuerzos de los diferentes investigadores para estudiar y desarrollar inhibidores de corrosión verdes o eco-amigables, efectivos y de bajo costo, no resulta ser una tarea fácil. Ya que la composición química del extracto con respecto al material inmerso en un medio corrosivo con diferente pH, tendrá diferentes respuestas inhibitorias.

En base a los estudios mencionados, y a otros muchos que se encuentran en la bibliografía el presente proyecto de investigación estudió el comportamiento anticorrosivo de los extractos de las hojas de *Morinda citrifolia* (Mc), en acero al carbono AISI 1045 en medio 0.5 M HCl.

Estudios previos, han caracterizado la composición química de las moléculas que contiene dicha planta, y estos compuestos son muy afines a los compuestos extraídos de otras plantas, por lo que se espera que tenga un buen efecto inhibidor de la corrosión.

Además la planta de *Morinda citrifolia*, se encuentra de manera abundante en las zonas costeras de México, ya que las condiciones ambientales promueven la propagación y reproducción de la misma. Su abundancia y los componentes químicos que se pueden extraer de la misma, son razones suficientes para explorar su potencialidad en la inhibición de la corrosión.



### 1.5 *Morinda citrifolia* (Mc).

En la última década la planta de *Morinda citrifolia*, conocida coloquialmente como (NONI), ha tenido un repunte y gran estudio por diferentes investigadores debido a sus múltiples beneficios para la salud. Esta planta perteneciente a la familia de las rubiáceas, es originaria de la Polinesia, Malasia, Australia, India, y el sureste de Asia. [22] Se desarrolla desde un pequeño arbusto, hasta un árbol de aproximadamente 6-10 m de altura. Sus hojas son grandes, elípticas y de color verde oscuro.

Se ha reportado innumerables grupos funcionales en esta planta según Wang et al y Deng et al, compuestos: fenólicos, ácidos orgánicos, alcaloides, son algunos de ellos. Entre los más importantes, se encuentran las antraquinonas identificadas en la corteza y raíz. [23-24] Estos compuestos tienen propiedades biológicas como: antiviral, antioxidantes, antimicrobiano, anti-inflamatoria. Shengmin et al, realizaron un estudio por RMN a las hojas de *Mc*, y pudieron reportar el contenido de una mezcla de antioxidantes y flavonoides glicósidos. [25] Su actividad antioxidante, al igual que la presencia de grupos fenólicos en las hojas de *Mc* fueron reportadas por Mohd et al. [26]



Figura 9. Árbol de *Mc*. Localizado en la zona conurbada, Boca del Río, Veracruz. México.



Debido a que la *Mc* posee grupos funcionales y compuestos reportados como eficientes inhibidores de corrosión, el objetivo de este proyecto fue realizar un estudio dónde se promueva la funcionalidad de los compuestos provenientes de las hojas de *Mc* como inhibidores de corrosión en medio 0.5 HCl.

Hasta hoy no se ha encontrado ninguna fuente donde registre el aprovechamiento de las propiedades inhibidoras de la planta *Mc*, para retardar las velocidades de corrosión en un acero al carbono AISI 1045 en medio ácido.



# Capítulo 2



## Capítulo 2. Fundamento de técnicas de caracterización y desarrollo experimental

En este capítulo, se expusieron las distintas técnicas empleadas para determinar la eficiencia de inhibición de los distintos extractos obtenidos de las hojas de *Morinda citrifolia*, así como el proceso de extracción.

### 2.1 Técnicas electroquímicas.

Siempre que un metal se expone a un medio electrolito, se inicia una serie de fenómenos termodinámicos y cinéticos, que propician la formación de una interfase electroquímica, fundamentalmente formada por el ordenamiento de cargas eléctricas, debido a la interacción con los electrones libres del metal y los iones del medio en la superficie metálica. La capa electroquímica cumple la función de mediar los procesos de óxido/reducción que se relacionan con la transferencia de carga y masa en la superficie del metal.

Esta zona interfacial cargada eléctricamente es simulada con elementos eléctricos, que nos inducen aplicar técnicas de polarización para obtener información cuantificable de los procesos existentes en la superficie metálica.

En las últimas décadas se han utilizado técnicas electroquímicas de corriente directa (polarización), y de corriente alterna (impedancia). Para evaluar moléculas orgánicas e inorgánicas adsorbidas en la superficie de un metal. Por lo que estas técnicas serán aplicadas para la obtención del carácter inhibitorio de las moléculas provenientes de los extractos de las hojas de *Mc*.



### 2.1.1 Ecuación de Butler Volmer.

Para el estudio de las reacciones óxido-reducción, que originan el proceso corrosivo en la superficie de un metal, cuando es expuesto a un medio electrolito. Se aplicó la técnica de Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o también conocida como aproximaciones a campo bajo, con el fin de evaluar la corriente de intercambio ( $i_o$ ) en equilibrio o corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), que proporcionan información para saber el grado de deterioro que sufre el metal en el medio corrosivo de estudio.

Para ello es necesario tomar una celda electroquímica de tres electrodos (ET, ER, EA), y con una fuente de poder aplicar un potencial, que realice barridos hacia potenciales negativos (catódicos) o positivos (anódicos). Lo que quiere decir que se fuerza al material a que ocurran reacciones de óxido-reducción por medio de una fuerza impulsora llamada potencial. Este potencial es medido con un electrodo de referencia (ER) en este caso plata/cloruro de plata, (Ag/AgCl). Luego entonces, la corriente total ( $I_T$ ) que pasa por el electrodo de trabajo (ET), será la suma de la corriente anódica más la suma de la corriente catódica. Por lo que el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), se encuentra donde la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción, ósea en el equilibrio. Estos procesos se pueden estudiar a partir de la ecuación de Butler-Volmer, que nos dan un sentido físico de las reacciones de transferencia de carga y una interpretación de los parámetros dependientes del valor de la densidad de corriente, que fluye sobre la superficie del metal. En la ecuación 2.1 se muestra dicha ecuación

$$i = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (2.1)$$



Dónde:

$\eta$  = Sobrepotencial de polarización ( $E-E_{\text{corr}}$ ) (V)

$i$  = Densidad de corriente que fluye debido al potencial externo aplicado (Amperios)

$i_{\text{corr}}$  = Densidad de corriente de corrosión (Amperios/cm<sup>2</sup>)

$F$  = Constante de Faraday 96500 (C/mol)

$R$  = Constante universal de los gases ideales (8.31 J/mol-°K)

$T$  = Temperatura (°K)

$n - n'$  = Número de electrones trasferidos en la reacción anódica y catódica

$\alpha$  y  $\beta$  = Coeficientes de trasferencia que relacionan el potencial a través de la doble capa electroquímica.

Los términos  $\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$  corresponden a la corriente anódica y  $-\exp\left(-\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right)$  corresponde a la corriente catódica.

El uso de la ecuación de Butler-Volmer en su forma general, es difícil de tratar, es por ello que para el cálculo de la **densidad de corriente** ( $i_{\text{corr}}$ ) que se relaciona directamente con la velocidad de corrosión, se utilizan dos aproximaciones. La aproximación a campo bajo o también llamada resistencia a la polarización y la aproximación a campo alto conocida también como aproximación de Tafel.

La polarización a bajo campo es una relación entre voltaje y la corriente que transita en la interfase del metal en rangos de voltaje de -20 mV hasta +20mV con respecto al potencial de equilibrio.

A partir de la ecuación 2.1 y suponiendo valores muy bajos de sobrepotencial, es decir muy próximos al equilibrio, dicha expresión toma la forma de la ecuación 2.2, teniendo en cuenta que si  $x \rightarrow 0$   $e^x=1+x$  y  $e^{-x}=1-x$  la ecuación 2.1 se reduce a:





$$i_t = i_{corr} \left( \frac{\alpha n F}{RT} + \frac{\beta n' F}{RT} \right) \eta \quad (2.2)$$

$$i_t = i_{corr} \left( \frac{1}{B_a} + \frac{1}{|B_c|} \right) 2.3 \eta \quad (2.3)$$

$$i_t = i_{corr} \left( \frac{B_a + |B_c|}{B_a * |B_c|} \right) 2.3 \eta \quad (2.4)$$

$$B_a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, y \quad |B_c| = \frac{2.3 RT}{\beta n' F} \quad (2.5)$$

Donde:  $B_a$  y  $B_c$  son las pendientes obtenidas de las rectas de la corriente anódica y catódica respectivamente.

Del valor de las pendientes de las curvas de polarización anódica y catódica se obtiene:

$$pendiente = \frac{\eta^{=voltios}}{i_{=A/cm^2}} = RP = \Omega/cm^2 (resistencia a la polarización)$$

Siendo la densidad de corriente de corrosión igual a la ecuación 2.6 [10]

$$i_{corr} = \left( \frac{1}{2.3 RP (B_a + |B_c| / B_a |B_c|)} \right) \quad (2.6)$$



### 2.1.3 Polarización por extrapolación de Tafel.

La ecuación de Butler-Volmer fue utilizada por el científico Julios Tafel en forma semi-logarítmica, quien aplicó polarizaciones con mayor amplitud al ET. Ha esté incremento de potencial se le conoce como (sobrepotencial o polarización a campo alto) que oscila entre los -250 mV a +250 mV con respecto al potencial de equilibrio. [27]

Los diagramas de Tafel representan el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente neta o total del sistema.

Cuando se aplica una polarización anódica se denomina (región o dominio Tafeliano anódico) en esta región el potencial corresponde a  $\eta \gg \frac{\beta n' F \eta}{RT}$ , la ecuación 2.1 de Butler-Volmer se convierte en la ecuación 2.7, que se puede representar también según la ecuación 2.8:

$$i_t = i_{corr} \left[ \exp \left( \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{2.30 RT}{\alpha n F} \log i_{corr} + \frac{2.30 RT}{\alpha n F} \log i_t \quad (2.8)$$

Análogamente para una polarización catódica  $\eta \ll \frac{\beta n' F \eta}{RT}$  se obtienen las ecuaciones 2.9 y 2.10

$$i_t = i_{corr} \left[ -\exp \left( \frac{\beta n' F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.9)$$

$$\eta = + \frac{2.3 RT}{\beta n' F} \log i_{corr} - \frac{2.3 RT}{\beta n' F} \log |i_t| \quad (2.10)$$

Si se representan las ecuaciones 2.8 y 2.10 frente a la ecuación 2.11 la forma general de las ecuaciones (2.8 y 2.10)

$$|\eta| = f(\log |i_t|) \quad (2.11)$$



$$a = \frac{2.30RT}{\alpha F} \qquad b = -\frac{2.30RT}{\beta F}$$

Donde  $a$  y " $b$ " indican el valor de la pendiente anódica y catódica.

Esta ecuación se representa por diagramas como el mostrado en la figura 10, que permite por extrapolación geométrica obtener la **densidad de corriente de corrosión** ( $i_{corr}$ ). Ya que se realiza un trazado de rectas tangentes a cada una de las curvas de polarización como se observa en la representación de la figura 10.

Siendo la intersección de ambas líneas rectas, la **densidad de corriente de corrosión** ( $i_{corr}$ ) o la corriente de intercambio en el equilibrio ( $i_o$ ) del sistema. Además de estos datos electroquímicos se obtiene el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), las pendientes anódicas ( $B_a$ ) y catódicas ( $B_c$ ), que nos ayudarán a realizar un estudio cuantificable del deterioro del material. Apéndice I.

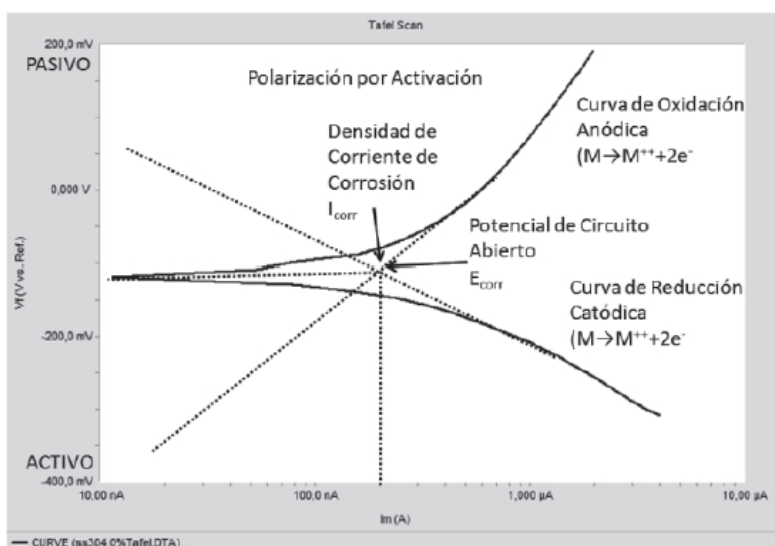


Figura 10. Representación de una curva de polarización con extrapolación de TAFEL

Para calcular la eficiencia de inhibición de los extractos que provienen de  $Mc$  y poder comparar unos con otros se utilizó la ecuación 2.12



$$EI (\%) = \left[ \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right] \times 100 \quad (2.12)$$

Donde  $i_{corr}$  y  $i_{corr}^{inh}$  son la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor de *Mc.* [28]

### 2.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una valiosa herramienta para la evaluación de la cinética de corrosión y los fenómenos interfaciales en un metal cuando este está en contacto en un medio electrolito.

Se basa en la aplicación de un una onda sinusoidal de potencial de pequeña amplitud que produce una perturbación en la superficie de un (ET), esta perturbación, genera una corriente sinusoidal que puede estar desfasada con respecto a la señal aplicada y tener diferente amplitud. Midiendo la diferencia de fase y amplitud entre el estímulo aplicado y la respuesta, equivale a medir el valor de la impedancia. Por lo que la impedancia (*Z*) es la relación entre el voltaje aplicado, dividido por la corriente (*I*), que representa una oposición al flujo de electrones en un circuito de corriente alterna (CA), debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores. Con esta técnica se puede simular la doble capa electroquímica mediante circuitos eléctricos equivalentes. [29,30]

La suma de la impedancia de todos los elementos presentes en esta interfase representa la impedancia total.

Para realizar las evaluaciones de impedancia se utilizó el mismo ET, que se empleó en las técnicas de corriente alterna. Para obtener los datos electroquímicos se trabajó a circuito abierto con una onda sinusoidal de 10 mV y un rango de frecuencias 10 KHz a 100mHz. Mediante los diagramas de Nyquist, se pudo ajustar el semicírculo obtenido a un circuito eléctrico equivalente de la celda de corrosión.

Los diagramas de Nyquist son representaciones de la celda de corrosión en estudio, en el eje de las abscisas, representa la parte real de la impedancia del electrodo, mientras que el eje de las ordenadas representa la parte imaginaria de la impedancia.



A partir de este diagrama se obtiene valores de la Resistencia de la disolución ( $R_s$ ) que es el límite a alta frecuencia de la impedancia real. Entonces la suma de la ( $R_s$ ) y ( $R_{tc}$ ) será igual al límite de la  $Z'$  a bajas frecuencias.

La capacitancia del sistema ( $C_{dl}$ ) se le atribuye a la doble capa electroquímica, que tiene la habilidad de almacenar carga eléctrica. Esta propiedad se encuentra en función de la diferencia de potencial existente entre las capas del capacitor y la carga eléctrica almacenada. Un circuito compuesto por una resistencia  $R$ , en que se aplica un voltaje que varía sinusoidalmente,  $E=E_0 \text{ sen } (\omega t)$ , cumple la ley de ohm, por lo que la corriente que fluye sobre la resistencia viene dada por la siguiente ecuación.

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_0}{R} \text{ sen } \omega t \quad (2.13)$$

Se considera que  $I$  que circula por el capacitor se expresa  $I = \frac{dq}{dt}$  donde:  $t$  es el tiempo, sustituyendo en la ecuación 2.13 se obtiene la ecuación 2.14:

$$I = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (2.14)$$

$$= C \frac{d(E_0 \text{ sen } \omega t)}{dt} \quad (2.15)$$

Considerando la ecuación de voltaje sinusoidal:  $E=E_0 \text{ sen } \omega t$  se obtiene:

$$I = \omega E_0 \text{ cos } \omega t \quad (2.16)$$



La ecuación 2.16 puede ser representada por una reactancia capacitiva  $X_c$ , que tendría las dimensiones de una resistencia tomando en cuenta que  $\cos \omega t = \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right)$  de tal manera que se obtendría la siguiente ecuación.

$$I = \frac{E_0}{X_c} \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.17)$$

Entonces la ecuación 2.16 tiene una forma similar a la ecuación de Ohm, reemplazando R por  $X_c$  y considerando un ángulo de fase diferente de cero o igual a  $\frac{\pi}{2}$

En la figura 11. Se muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso la respuesta se caracteriza por un solo semicírculo. A bajas frecuencias es meramente resistivo debido a la que la reactancia del capacitor es muy grande. [31]

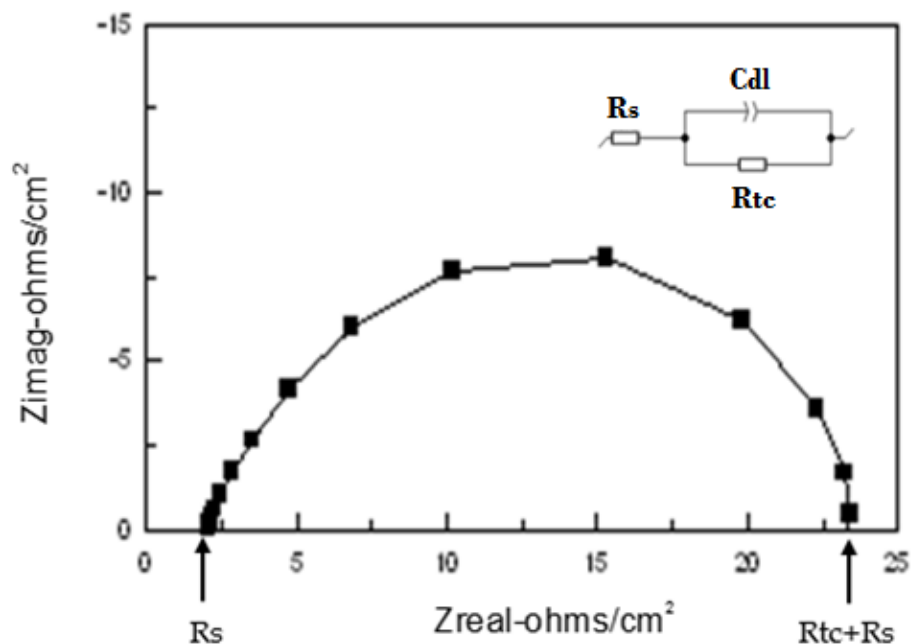


Figura 11. Componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R_{tc}$ ) - capacitancia ( $C_{dl}$ ), considerando la solución  $R_s$ , a diferentes frecuencias. Indicando con las flechas de la dirección de la frecuencia. [31]



## 2.2 Preparación de los extractos.

Se recolectaron hojas de *Morinda citrifolia* en Boca del Río, Veracruz. Se lavaron con agua y se retiró el exceso de agua con ayuda de un paño. Las hojas se cortaron aleatoriamente, para ser introducidas a un horno de secado, con temperatura de 60<sup>o</sup>C por 48 horas. Después de este tiempo, las hojas se pulverizaron por medio de un triturador. Se pesaron 5 g de las hojas pulverizadas, las cuales se añadieron a 50 mL de hexano, dejándose en maceración por 3 días a temperatura ambiente y agitación. Concluyendo el tiempo, se separaron las hojas y el extracto de hexano por filtración. Las hojas se dejaron secar hasta evaporar todo el disolvente, una vez evaporado el hexano, se añadió 50 mL de acetona al mismo soluto y se mantuvo la mezcla con agitación por un periodo de tres días. Nuevamente se filtró, recuperando el extracto de acetona y las hojas nuevamente fueron secadas, este proceso se repitió añadiendo las mismas cantidades de etanol y posteriormente agua. Cada uno de los extractos filtrados se recuperó, ajustándose a concentraciones (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0) g/L, para los estudios electroquímicos. La figura 12 muestra el proceso seguido para la extracción.

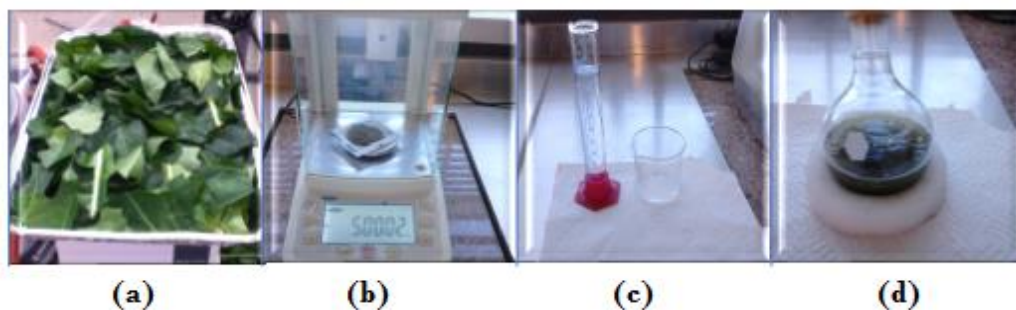


Figura 12. Proceso seguido para la extracción de los diferentes extractos: (a) recolección de las hojas *Mc*, (b) pesado de la hoja en una balanza analítica, (c) medida de 50 mL del disolvente, (d) Maceración del extracto



### 2.3 Preparación de los medios corrosivos.

El medio corrosivo empleado para realizar el ataque del acero en ausencia y presencia de las diferentes fracciones de extracto fue ácido HCl (grado analítico) 0.5 M. Para la preparación de este medio corrosivo se utilizó agua desionizada.

Cabe señalar que debido a la diferencia de polaridad de los disolventes empleados para la extracción, se tuvieron que realizar cambios para los estudios de corrosión. Los disolventes de menor polaridad como hexano y acetona, no son capaces de extraer compuestos polares, por lo que estos no pueden disolverse en la disolución de HCl acuosa. Para poder estudiar estos extractos como inhibidores de la corrosión, se dejaron en el mismo disolvente empleando concentraciones, (0.2, 0.4, 1.2, 1.6, 2.0) g/L. Seguidamente se sonicaron por 1 mín.; para ser utilizados en el análisis.

En el caso del etanol y del agua, los compuestos extraídos son de mayor polaridad y fácilmente solubles en medio acuoso, por lo que fueron directamente disueltos en la disolución de HCl. Sin embargo para la fracción de etanol se tuvo que extraer el disolvente con un rotavapor, para después hacer una solución STOCK, con la que se realizaron concentraciones (0.2, 0.4, 1.2, 1.6, 2.0) g/L, se sonicaron por 1 min y fueron estudiadas electroquímicamente.

### 2.4 Preparación de los electrodos de trabajo (ET).

Para realizar el estudio de la funcionalidad inhibidora de los grupos orgánicos provenientes de los extractos de *Mc*, se utilizó un acero AISI 1045 con la composición química, mostrada en la tabla 4. [32]





Tabla 4. Composición química del acero al carbono AISI 1045

Acero al carbono (AISI-1045)	Composición Química %					
	Fe	C	Mn	Si	P	S
	98.51	0.42	0.60	0.02	0.04	0.05

Los electrodos de trabajo (ET) fueron pernos de acero al carbono AISI 1045, maquinados con un área de exposición de 0.1963 cm<sup>2</sup>. El ET se embebió en teflón inerte comercial, para dejar en exposición el área deseada. Después, se realizó un desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) con diferente granulometría 220, 340, 400, 600, 1200, 1500 y 2000, para finalmente dar un acabado espejo con ayuda de una pulidora y alúmina 0.05 micras.

Se sonicó la superficie del ET en agua desionizada, para retirar cualquier tipo de partícula de alúmina o impureza presente y evitar que su presencia interfiriera en el estudio electroquímico.

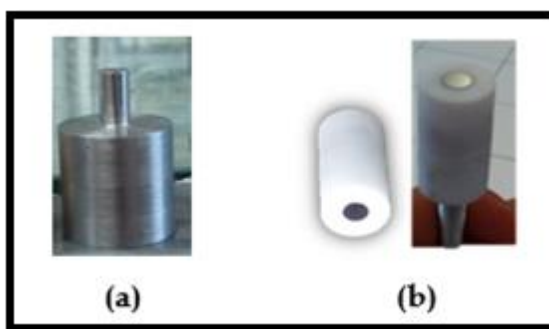


Figura 13. (a) ET de acero al carbono AISI 1045 maquinado, (b) ET de acero al carbono AISI 1045 embebido en teflón

#### 2.4.1 Inmersión de los electrodos de trabajo.

La influencia de la polaridad de cada fracción extraída del extracto- *Mc*, fue motivo para que se efectuaran cambios metodológicos para realizar la inmersión de los ET en los medios corrosivos de las fracciones de los diferentes extractos a evaluar.



### FRACCIÓN (HEXANO - ACETONA).

Para realizar este estudio, se sumergieron los testigos de acero en dichas disoluciones como se muestra en la figura 14 (a), se mantuvo durante una hora y posteriormente se retiró el electrodo, se dejó secar 1 min a temperatura ambiente y se introdujo en el medio corrosivo de ácido como se observa en (c), por un tiempo de una hora. Después de este tiempo se realizaron las medidas electroquímicas.

El mismo procedimiento se realizó para la fracción de acetona.

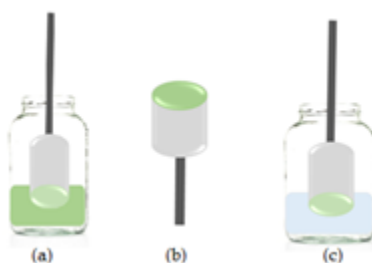


Figura 14. (a) ET inmerso en la concentración con inhibidor; (b) ET después de ser inmerso por 1 h; (c) ET inmerso 1 h en medio ácido para su próxima evaluación electroquímica

### FRACCIÓN ETANOL Y AGUA.

Al contrario de las fracciones de (hexano-acetona), para las fracciones de (etanol -agua), se realizó la inmersión de manera directa en el medio corrosivo, debido a la buena solubilidad de los compuestos extraídos en estos medios. Los ET se sumergen en cada una de las concentraciones como se muestra en la figura 15 por tiempos de 1 h, concluyendo el tiempo se realiza el estudio sobre el mismo medio de la eficiencia de inhibición.



Figura 15. Concentraciones de diferentes concentraciones de inhibidor- Mc etanol en medio ácido, próximo a su evaluación electroquímica



## 2.5 Equipo material y parámetros electroquímicos empleados.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos mostrada en la en la fig. 16. Utilizando como electrodo de referencia (ER), Ag/AgCl, electrodo auxiliar (EA), grafito y el objeto de estudio electrodo de trabajo (ET), acero AISI 1045 con un área expuesta de 0.1963 cm<sup>2</sup>. Todas las evaluaciones electroquímicas fueron realizadas a temperatura ambiente.

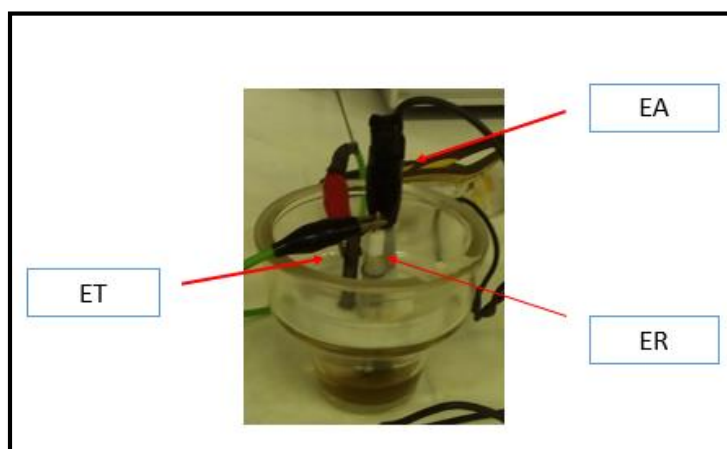


Figura 16. Celda electroquímica convencional de tres electrodos: ET (electrodo de trabajo); EA (electrodo auxiliar); ER (electrodo de referencia)

Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato / galvanostato Autolab modelo PGSTAT30N acoplado a una PC, utilizando un software GPES (General Purpose Electrochemical System) y el FRA (Frequency Response Analyser). La velocidad de corrosión se obtuvo por curvas de polarización, por extrapolación de TAFEL, las cuales fueron realizadas en un rango de sobrepotenciales de -0.20 a 0.20 V con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), evaluando únicamente las concentraciones de las diferentes fracciones de los extractos. Las evaluaciones por resistencia a la polarización (Rp), se realizaron a potenciales 0.020 V, esta técnica como la anterior se evaluaron con una velocidad de barrido de 1 mV/ s.



La eficiencia de inhibición (EI) para el mejor extracto, fue estudiada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), imponiendo una diferencia de potencial sinusoidal de 0.01 V en un intervalo de frecuencia de 100000 a 0.1 Hz. Las evaluaciones se realizaron con todas las concentraciones a tiempos de (1, 2, 3, 4) h. Los espectros de EIS fueron analizados por medio de un circuito eléctrico equivalente, para obtener la resistencia a la transferencia de carga y de su valor la eficiencia de la inhibición mediante la ecuación 14. [18]

$$EI = \frac{\frac{1}{R_{tc}}(\text{blanco}) - \frac{1}{R_{tc}}(\text{inhibidor})}{\frac{1}{R_{tc}}(\text{blanco})} \times 100 \quad (2.14)$$

Donde:

$R_{tc}$  (blanco): Resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor.

$R_{tc}$  (inhibidor): Resistencia a la transferencia de carga con inhibidor.

## 2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se realizaron análisis superficiales por microscopía electrónica de barrido (SEM) por sus siglas en inglés. Para la fracción de extracto con mejor rendimiento inhibitorio con el objetivo de visualizar el daño ocasionado en el área de estudio del ET (0.1963cm<sup>2</sup>), con o sin inhibidor de *Mc* en función del tiempo. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo Philips XL30 S-FEG



# Capítulo 3



## Capítulo 3. Resultados y Discusión.

### 3.1 Polarización por método de Tafel para determinación del mejor extracto inhibitorio

Como ya se indicó en el capítulo 2 el estudio de la eficiencia de corrosión puede llevarse a cabo mediante la técnica de polarización lineal. En esta sección separaremos el comportamiento de cada extracto para determinar aquel que tenga una capacidad de inhibición mayor. Para los extractos insolubles y solubles en agua se sigue las diferentes metodologías descritas en el capítulo anterior.

#### 3.1.1 Polarización por Tafel.

#### FRACCIÓN DE HEXANO.

En la figura 17, se muestran las curvas de polarización para el extracto de hexano a diferentes concentraciones después de una hora de exposición. Las curvas fueron obtenidas en HCl 0.5 M

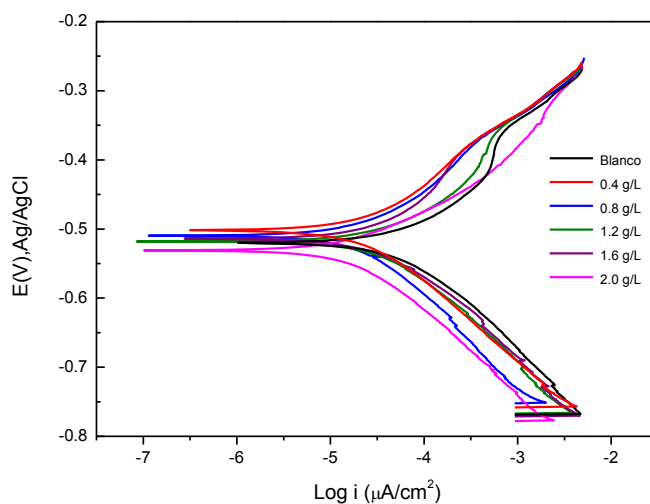


Figura 17. Curvas polarización en presencia y ausencia de inhibidor-Mc a diferentes concentraciones de la fracción de Hexano



Los valores de la **densidad de corriente de corrosión** ( $i_{\text{corr}}$ ) y de la velocidad de corrosión obtenidos para cada curva se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de la fracción de hexano

<b>Concentraciones g/L</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (V)</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>B_a</math> mV/Dec</b>	<b><math>B_c</math> mV/Dec</b>	<b><math>V_{\text{corr}}</math> (mmpy)</b>
HCl	-0.509	2.08E-05	99	69	1.23
<b>HCl + Hexano puro</b>	-0.521	6.59E-05	92.9	98	3.90
<b>0.4</b>	-0.503	1.76E-05	112	103	1.04
<b>0.8</b>	-0.510	2.68E-05	111	103	1.58
<b>1.2</b>	-0.519	4.19E-05	99	92	2.48
<b>1.6</b>	-0.513	3.93E-05	102	81	2.33
<b>2</b>	-0.532	2.25E-05	75	90	1.33

Como se puede observar la velocidad de corrosión del acero que ha sido previamente sumergido en hexano sin ningún contenido de inhibidor presenta la mayor velocidad de corrosión. Mayor incluso que el acero en el medio ácido de trabajo. Esto indica claramente que el hexano presenta un efecto corrosivo muy notable por sí mismo. La adición a este disolvente de cantidades variables de inhibidor o posible inhibidor extraído de la hoja de *Mc* con hexano, muestra una disminución poco acusada de la velocidad de corrosión, que podría considerarse dentro del error de la medida. Aunque la adición de las diferentes concentraciones pudiera asumirse como una posible disminución de la velocidad con respecto al hexano puro, el poco carácter polar de las moléculas extraídas con este disolvente (en general ácidos grasos), no permiten una interacción electrostática con el electrodo de trabajo, sumado al hecho del fuerte efecto corrosivo del propio medio frente al medio acuoso ácido. Además, el potencial de corrosión no varía su valor, indicando de esta manera el poco efecto que los compuestos extraídos con hexano, provocan en la disminución de la velocidad de corrosión. [33]



Estos resultados indican de forma clara, que los compuestos extraídos mediante hexano son muy pocos polares como el propio disolvente y se trata de ácidos grasos cuyo poder de adsorción sobre el acero es muy bajo, no mostrándose ningún indicio destacable en la variación de la velocidad de corrosión.

### FRACCIÓN DE ACETONA.

Siguiendo la misma metodología que con el extracto de hexano, se realizaron curvas de polarización para el extracto obtenido con acetona. En la figura 18. Se presentan las curvas obtenidas para 1 h de inmersión en las diferentes concentraciones de la fracción extraída, y realizadas las curvas en medio acuoso ácido de 0.5 M HCl a temperatura ambiente. Como en el caso del hexano, la acetona es un disolvente de mediana polaridad, por lo que los compuestos extraídos con este disolvente también serán de mediana polaridad e imposibles de disolver en su totalidad, las diferentes concentraciones en medio acuoso.

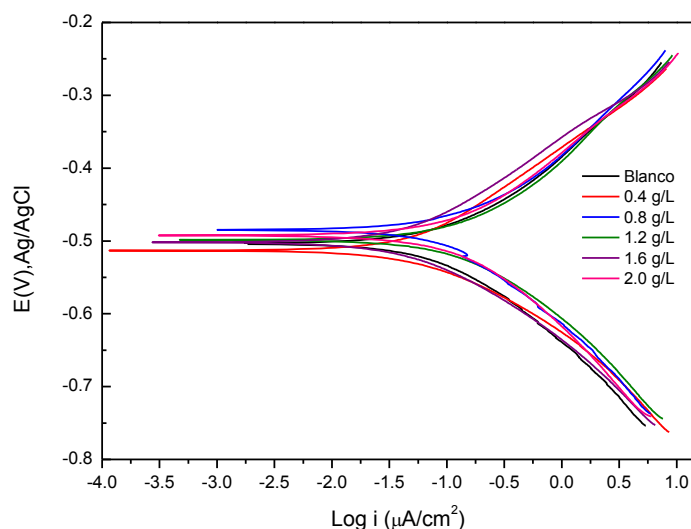


Figura 18. Curvas de polarización para la fracción de acetona a diferentes concentraciones





Los parámetros electroquímicos obtenidos del análisis de las curvas se muestran en la tabla 6. Se puede observar que la acetona es un disolvente muy corrosivo para el acero, este hecho condiciona el posible efecto de los inhibidores. Cuando se sumerge el metal en acetona, el material es atacado generando productos como hidróxidos de hierro sobre la superficie. Cuando este material es introducido en acetona con inhibidor, el fuerte carácter corrosivo de la acetona impide el efecto de adsorción de los compuestos extraídos sobre la superficie del material, continuando la corrosión en el medio acuso sin ningún efecto de inhibición.

Además el carácter de mediana polaridad de los compuestos extraídos, no permite como en el caso del hexano la interacción o adsorción sobre la superficie del acero, hecho que impide la posibilidad de que estos actúen como inhibidores. [34]

Tabla 6. Parámetros electroquímicos de la fracción de acetona con y sin inhibidor

<b>Concentraciones g/L</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>B_a</math> (mV/Dec)</b>	<b><math>B_c</math> (mV/Dec)</b>	<b><math>V_{corr}</math> (mmpy)</b>
<b>Blanco</b>	-0.504	2.80E-04	85	93	3.25
<b>0.4</b>	-0.511	1.58E-04	76	63	1.83
<b>0.8</b>	-0.487	3.68E-04	79	99	4.27
<b>1.2</b>	-0.4974	3.64E-04	82	83	4.23
<b>1.6</b>	-0.496	1.54E-04	73	81	1.79
<b>2</b>	-0.485	4.05E-04	76	49	4.70

A pesar de que el extractante es de polaridad intermedia y posee capacidad para interactuar por medio de enlaces de hidrogeno, de acuerdo a la evaluación electroquímica las posibles moléculas de extracto en conjunto con el medio protonado, están acelerando la oxidación del metal y no inhibiendo el proceso corrosivo.



## FRACCIÓN DE ETANOL.

En el caso del etanol, debido a su mayor polaridad, es capaz de extraer compuestos más polares, estos compuestos son solubles en agua, por lo que se ajustó la metodología de trabajo, como se expuso en el capítulo anterior. Las curvas de polarización para distintas concentraciones del extracto se muestran la figura 19, donde estimamos que los posibles grupos orgánicos polares: (flavonoides, alcaloides u otros grupos de metabolitos provenientes de las hojas de la *Mc*) [35], se encuentran interactuando con los electrones libres de la superficie metálica, iones y protones del medio. Formando de esta manera una protección superficial que impide la disolución del mismo.

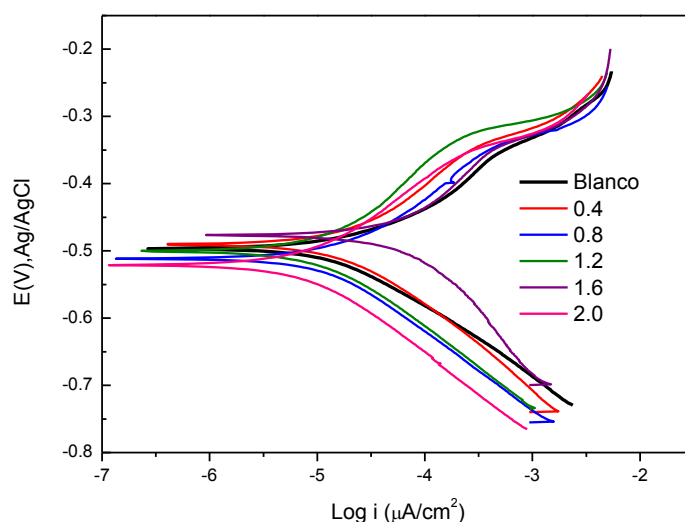


Figura 19. Curvas de Tafel para la fracción de acetona a diferentes concentraciones

Los parámetros deducidos de las curvas de polarización se muestran en la tabla 7. Como se puede observar la **densidad de corriente de corrosión** ( $i_{corr}$ ), decrece notablemente con el aumento de concentración de extracto etanolico-*Mc*, produciendo una disminución de la velocidad de corrosión.



Estos resultados indican que los compuestos más polares extraídos con etanol, son capaces de adsorberse sobre la superficie metálica, generando una capa protectora que inhibe la corrosión del acero.

El valor de  $E_{corr}$  de las diferentes concentraciones con respecto al blanco, se desplaza hacia valores tanto anódicos como catódicos, pero se puede apreciar que para la concentración 2 g/L el desplazamiento del potencial, es más marcado hacia el lado catódico.

Concentraciones g/L	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$B_a$ mV/Dec	$B_c$ mV/Dec	$V_{corr}$ mmpy
Blanco	-0.495	1.57E-04	55	76	1.82
0.4	-0.499	9.21E-05	93	127	1.07
0.8	-0.515	5.70E-05	101	105	0.66
1.2	-0.514	5.25E-05	136	94	0.61
1.6	-0.513	3.85E-05	93	99	0.45
2	-0.524	3.16E-05	106	93	0.37

Tabla 7. Parámetros electroquímicos para la fracción de etanol

Sin embargo se observan una ascendencia al incrementar la concentración de inhibidor con respecto al blanco. Algo similar reportan Mayakrishnan et al [36] con los datos electroquímicos obtenidos con curvas de Tafel, mostrando que aunque no tienen una tendencia gradual en los valores de las pendientes, se puede confirmar que el inhibidor está suprimiendo ambos procesos. Ya que la mezcla de compuestos en esta fracción al tener estructuras constituidas por este tipo de cadenas (OH, C-O, C-C), favorece la adsorción en los sitios activos del metal inmerso en el medio ácido, por interacción electrostática. Favoreciendo de esta manera que la densidad electrónica de la misma, provoque la unión electrostática entre los enlaces tipo- $\pi$  de las vacancias en orbital "d" hierro, que tiene carencia electrónica. [37]



## FRACCIÓN DE AGUA

Para obtener las curvas de polarización y evaluar el carácter inhibitorio de la fracción de agua, se siguió la misma metodología del extracto de etanol, descrita en el capítulo 2.

En la figura 20. Se muestran las curvas de polarización, obtenidas para las diferentes concentraciones de inhibidor de *Mc* en medio ácido HCl 0.5 M.

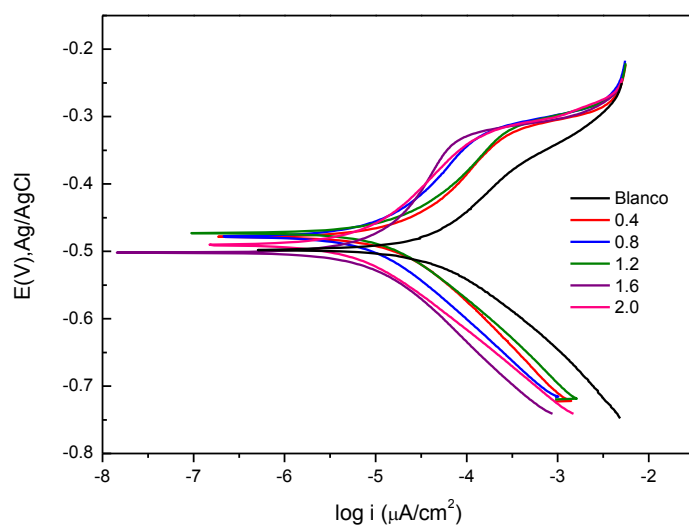


Figura 20. Curvas de polarización con y sin inhibidor a 1 hora en medio HCl 0.5 M

Tabla 8. Los parámetros extraídos de estas curvas se muestran en la tabla

Concentración g/L	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$B_a$ (mV/Dec)	$B_c$ (mV/Dec)	$V_{\text{corr}}$ (mmpy)
Blanco	-0.497	3.08E-05	71.6	85.80	1.82
0.4	-0.482	1.48E-05	66.2	80.20	0.88
0.8	-0.472	9.73E-06	70.6	78.40	0.58
1.2	-0.495	5.40E-06	68.8	68.7	0.32
1.6	-0.489	7.71E-06	69.1	72.2	0.46
2	-0.486	5.71E-06	67.7	62	0.34



Podemos observar como la ( $i_{corr}$ ) decrece conforme se incrementa la concentración de inhibidor  $Mc$ , datos similares son obtenidos por Gopal et al, [29] que reportaron el carácter inhibitor por curvas de polarización de la Argemone mexicana. Por otro lado el desplazamiento del  $E_{corr}$  de las diferentes concentraciones con respecto al blanco, se encuentra dentro de los 0.085 V hacia los lados catódicas y ánódicos similares a lo que reporta Ferreira et al [38], indicando que el comportamiento de inhibición es de tipo mixto.

También podemos observar que el  $E_{corr}$  tiende a desplazarse tanto a valores ánódicos como catódicos, con una tendencia más marcada hacia valores negativos. Este hecho puede asociarse a una disminución de la reacción de reducción de protones, lo que conlleva a una disminución global del proceso de corrosión al aumentar la concentración de inhibidor.

Es evidente de los resultados obtenidos, que los compuestos extraídos con agua presentan una mejor inhibición a la corrosión que aquellos compuestos extraídos con los otros disolventes (hexano, acetona y etanol). El carácter de mayor polaridad de los compuestos extraídos con agua provoca una mejor eficiencia de adsorción de estos sobre la superficie del metal y por lo tanto la formación de una capa más compacta que impide la oxidación del mismo.



### 3.2. Rendimiento inhibitorio del extracto de agua en medio ácido clorhídrico 0.5 M.

En este apartado nos centramos exclusivamente en el comportamiento inhibitorio de los extractos obtenidos con agua. Para ello se realizó un estudio a diferentes tiempos de inmersión del metal (acero) en el medio electrolítico con y sin inhibidor.

Para el estudio de los parámetros cinéticos realizamos curvas de polarización y se dedujeron dichos parámetros tanto a campo alto (aproximación de Tafel), como a campo bajo (Resistencia a la polarización).

#### 3.2.1 Aproximación de Tafel para extracto de agua.

Las curvas de Tafel se realizaron en un acero AISI 1045 en presencia de HCl 0.5 M, y concentraciones de inhibidor de (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2) g/L a tiempos de inmersión (1-4) h. Las curvas de Tafel obtenidas sin inhibidor y con inhibidor se muestran en las figuras (21-22).

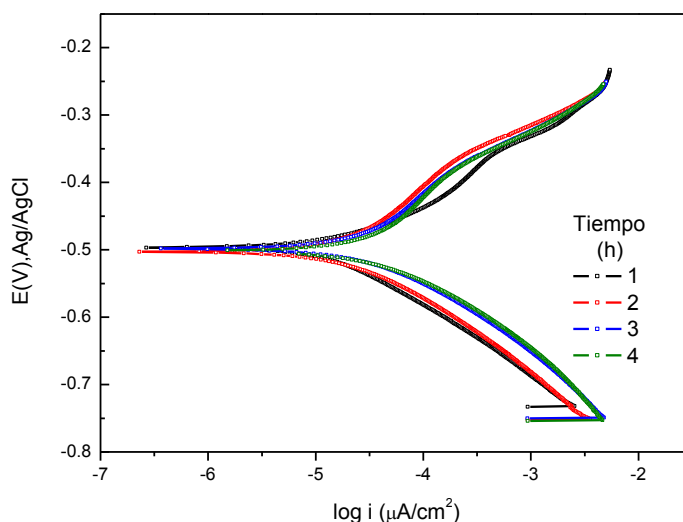


Figura 21. Curvas de polarización para el acero AISI-1045 evaluado a diferentes horas en medio HCl 0.5 M

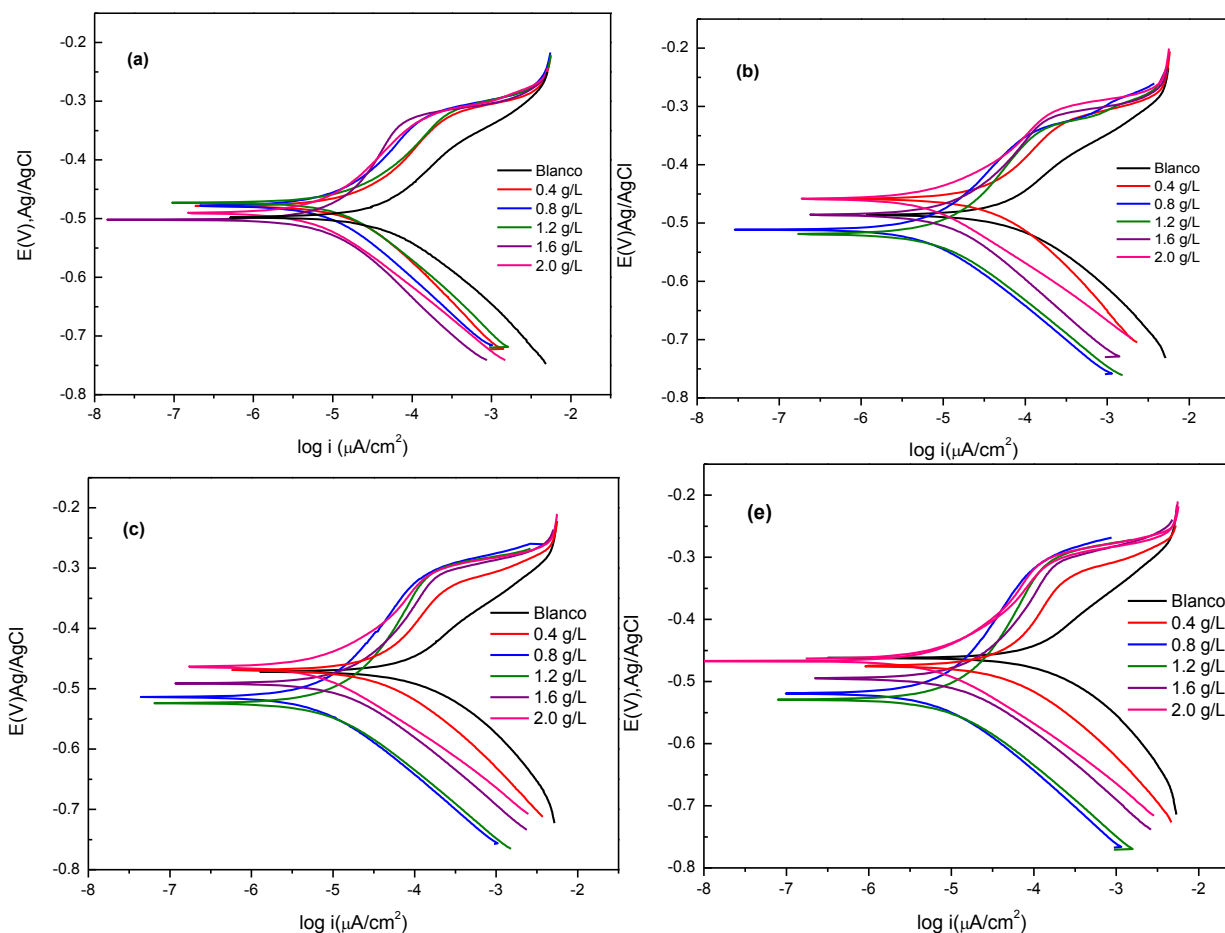


Figura 22. Curvas de polarización del extracto acuoso de *Mc* en 0.5 M HCl en ausencia y en presencia de inhibidor a tiempos: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h.

Los parámetros electroquímicos **densidad de corriente** ( $i_{corr}$ ), potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), pendientes de Tafel ( $B_a$  y  $B_c$ ), y velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) se muestran en la tabla 9.

Como se puede observar en las figura 22 (a, b, c, d); al aumento de la concentración del extracto de agua en la disolución ácido de HCl, muestra una disminución de la velocidad de corrosión, esto se puede deducir de forma cualitativa por el descenso en la densidad de corriente de intercambio. Similares resultados han sido obtenidos por Ostovari et al, en estudios sobre la inhibición de la corrosión de moléculas orgánicas provenientes de extractos de *henna*. [39]



Los autores establecen que los compuestos con actividad antioxidante y astringente se adsorben en la interfase (metal-solución) bloqueando los sitios activos catódicos principalmente.

Sin embargo la estabilidad de la cubierta protectora dependerá, de las características fisicoquímicas de la sinergia de las moléculas, lo cual esta relacionando con los grupos funcionales polares que estarán interaccionando electrostáticamente.

Si se comparan los valores de las pendientes de Tafel anódica no se observa una variación apreciable en su valor con respecto al blanco (acero en HCl). Esto significa que el proceso anódico no se ve modificado por la presencia del inhibidor. Por el contrario las pendientes de Tafel catódica aumentan en relación a los valores determinados para el blanco, esto indica claramente que el proceso catódico se ve modificado por el inhibidor. Este tipo de sistemas en el que el inhibidor afecta al proceso catódico pero no al anódico se le conoce como inhibidores catódicos. [40]

Otro hecho destacable, es que al aumentar el tiempo de inmersión del electrodo en el medio con inhibidor también se observa una disminución de la velocidad de corrosión calculada en la disolución en medio ácido. En la tabla 9 se muestran los valores obtenidos.

Como ya se ha indicado el inhibidor parece actuar eficientemente en los valores de concentración estudiados y a los tiempos de inmersión empleados. Pero para conocer de forma más precisa el tanto por ciento de inhibición o eficiencia del inhibidor (EI), se empleó la ecuación 2.12





Tabla 9. Parámetros electroquímicos de curvas de polarización por extrapolación de Tafel en presencia y ausencia del extracto *Mc* a diferentes tiempos en medio HCl 0.5 M

Tiempo (h)	Concentración g/L	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$B_a$ (mV/Dec)	$B_c$ (mV/Dec)	$V_{corr}$ (mmpy)	%EI
<b>1</b>	Blanco	-0.497	3.08E-05	71.6	85.8	1.82	-
	0.4	-0.482	1.48E-05	66.2	85.2	0.88	51.9
	0.8	-0.472	9.73E-06	71.6	86.4	0.58	91.1
	1.2	-0.495	5.40E-06	68.8	68.7	0.32	95.1
	1.6	-0.489	7.71E-06	75.1	82.2	0.46	93.0
	2	-0.486	5.71E-06	67.7	62	0.34	94.8
<b>2</b>	Blanco	-0.486	2.2E-05	74.5	59.1	1.28	-
	0.4	-0.459	2.3E-05	112.7	87	1.36	79.11
	0.8	-0.517	4.4E-06	108.1	83	0.26	96.02
	1.2	-0.530	7.1E-06	130.8	64	0.42	93.57
	1.6	-0.486	7.7E-06	95.5	79	0.46	92.93
	2	-0.462	5.5E-06	74	84	0.33	94.94
<b>3</b>	Blanco	-0.473	6.17E-05	113.4	62.8	3.65	-
	0.4	-0.469	2.60E-05	124.8	79	1.54	76.28
	0.8	-0.522	5.11E-06	133.7	76.4	0.30	95.34
	1.2	-0.536	8.25E-06	149	91.9	0.49	92.48
	1.6	-0.489	8.71E-06	98.2	83.4	0.52	92.06
	2	-0.467	6.21E-06	92	73.9	0.37	89.93
<b>4</b>	Blanco	-0.461	7.68E-05	103.5	72.8	4.54	-
	0.4	-0.476	2.58E-05	113.8	64.4	1.53	68.76
	0.8	-0.521	5.09E-06	135	76.2	0.30	78.02
	1.2	-0.532	6.20E-06	107.3	76.8	0.37	58.93
	1.6	-0.497	8.60E-06	95.8	62.6	0.51	77.48
	2	-0.469	4.29E-06	87.1	65.6	0.25	68.85

Podemos ver que aunque en todos los casos hemos visto que la velocidad de corrosión disminuye con respecto al blanco, la eficiencia de inhibición varía en función de la concentración empleada y del tiempo de inmersión. El aumento de la concentración así como el del tiempo de inmersión disminuyen la eficiencia del inhibidor.



La razón es que si los grupos funcionales se adsorben en la superficie del sustrato, al aumentar la concentración de inhibidor se favorece el incremento de la cubierta superficial en el metal, pero con el trascurso del tiempo los grupos funcionales adsorbidos comienzan a desorberse dejando expuestos nuevamente sitios activos del metal. Por este motivo el tiempo de inmersión juega un papel también relevante, en general estos procesos de adsorción son dinámicos, produciéndose un equilibrio entre las moléculas que se adsorben y se desorben. Cuando el tiempo en el que el metal es sumergido en el electrolito con inhibidor es suficientemente elevado, la desorción de las moléculas puede generar que la superficie quede descubierta produciéndose la corrosión localizada que se ve reflejado en una disminución de la eficiencia. [41]

Para una mejor visualización de la variación de la eficiencia con la concentración de inhibidor la figura 23 muestra dicho comportamiento.

Si se observa detenidamente la figura 23 vemos que para concentraciones entre 0.8 y 2 g/L y a tiempos de 1 y 2 h el comportamiento es semejante. Cuando el tiempo aumenta a 3 h ya solo concentraciones de 1.2 a 2.0 g/L dan una eficiencia elevada. Por último para tiempos largos de inmersión de 4 h, la eficiencia disminuye como consecuencia del deterioro de la capa adsorbida por formación de productos de oxidación y el efecto de la concentración de inhibidor disminuye.

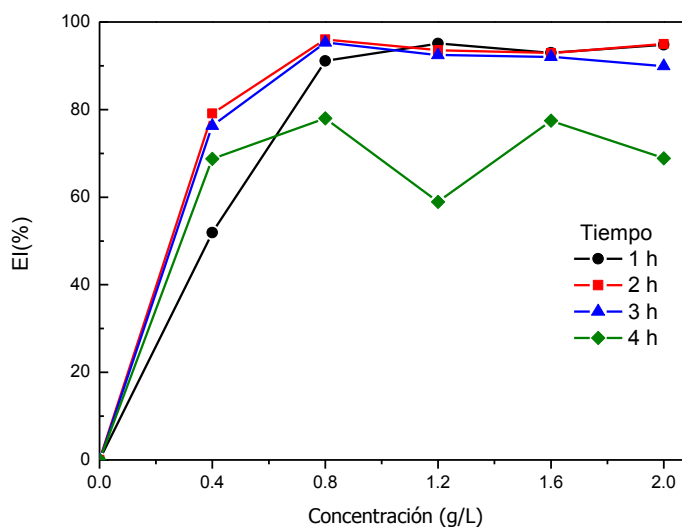


Figura 23. Eficiencia de inhibición de las diferentes concentraciones a 4 horas de evaluación



### 3.2 Resistencia a la polarización (RP).

Para complementar los datos obtenidos mediante la aproximación de Tafel, se realizaron curvas de polarización a campo bajo con los extractos de *Mc* obtenidos con el extractante agua.

Para ello se evaluaron nuevamente las concentraciones estudiadas en el apartado 3.2.1 a tiempos (1, 2, 3, 4) h.

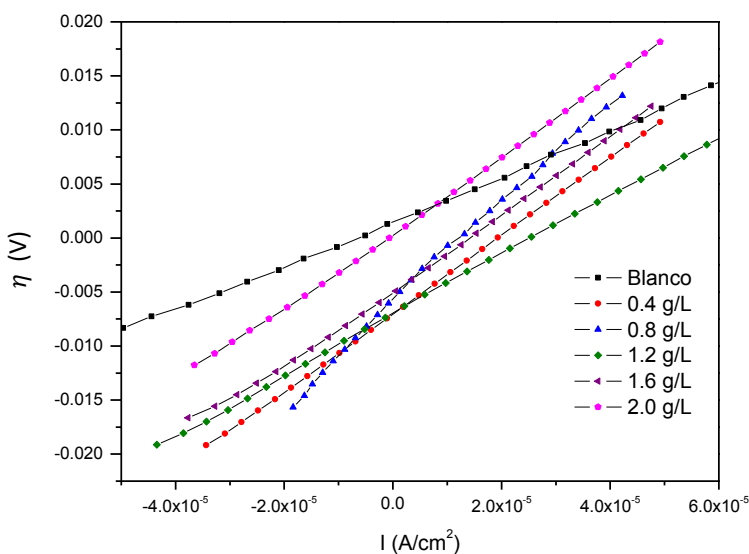


Figura 24. Función lineal resultante de la ecuación de Butler-Volmer a bajo campo, para diferentes concentraciones de extracto de agua *Mc* a 1 h en medio ácido.

La figura 24. Corresponde al comportamiento de las respuestas lineales a campo bajo en presencia y ausencia de inhibidor a tiempo, de una 1 hora de exposición en medio ácido. Del ajuste lineal de estas rectas como ya se indicó podemos obtener el valor de la pendiente en la región de activación. Este valor nos da de forma directa la resistencia a la polarización, que es inversamente proporcional a la densidad de corriente en equilibrio y por tanto a la velocidad de corrosión. [42]



En la siguiente tabla 10. Se muestran los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos mediante las rectas de la figura 24. Los datos corresponden a todos los tiempos de inmersión.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos a bajo campo por resistencia a la polarización a tiempos de (1, 2,3 y 4) h.

<b>1 h</b>	<b>Concentración (g/L)</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	<b>B</b>	<b>R<sub>p</sub> (ohm/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mmpy)</b>	<b>EI (%)</b>
	blanco	-0.48	11.86	2.07E+05	3.39	-
	0.4	-0.49	16.19	3.61E+05	2.65	42.72
	0.8	-0.47	14.93	4.72E+05	1.87	56.17
	1.2	-0.46	13.00	6.27E+05	1.30	66.25
	1.6	-0.49	14.70	3.48E+05	2.50	40.46
	2	-0.48	12.95	3.52E+05	2.17	41.23
<b>2 h</b>	blanco	-0.51	13.10	2.05E+05	3.78	-
	0.4	-0.51	12.75	4.85E+05	1.56	57.72
	0.8	-0.48	13.77	3.58E+05	2.58	42.76
	1.2	-0.47	14.92	3.43E+05	2.58	40.17
	1.6	-0.51	15.72	5.47E+05	1.70	61.54
	2	-0.49	13.79	4.22E+05	1.93	51.41
<b>3 h</b>	blanco	-0.5	19.78	1.99E+05	5.88	-
	0.4	-0.51	16.02	5.10E+05	3.53	60.81
	0.8	-0.49	17.96	3.13E+05	3.40	36.34
	1.2	-0.48	16.52	3.32E+05	2.95	39.96
	1.6	-0.52	23.09	5.36E+05	2.55	61.82
	2	-0.49	16.14	4.60E+05	2.08	56.68
<b>4 h</b>	blanco	-0.51	16.38	1.86E+05	5.20	-
	0.4	-0.52	14.76	3.24E+05	2.69	42.53
	0.8	-0.51	18.86	4.65E+05	2.40	59.92
	1.2	-0.48	15.40	4.11E+05	2.22	54.63
	1.6	-0.53	16.59	4.02E+05	2.44	53.64
	2	-0.49	12.69	4.84E+05	1.55	61.47



Se puede observar un incremento de  $R_p$  con aumento de la concentración, aunque existen valores sobre todo a concentraciones elevadas donde no se sigue una tendencia muy definida. Pero en general, se puede concluir que en todos los casos existe un efecto del extracto de *Mc* obtenido con agua como disolvente, que produce una inhibición en el proceso de corrosión del metal.

Los resultados obtenidos por el ajuste se emplearon para calcular de la eficiencia de inhibición en función de las diferentes concentraciones de inhibidor, representadas en la figura 25, cuyos valores también se muestran en la tabla 10. [43]

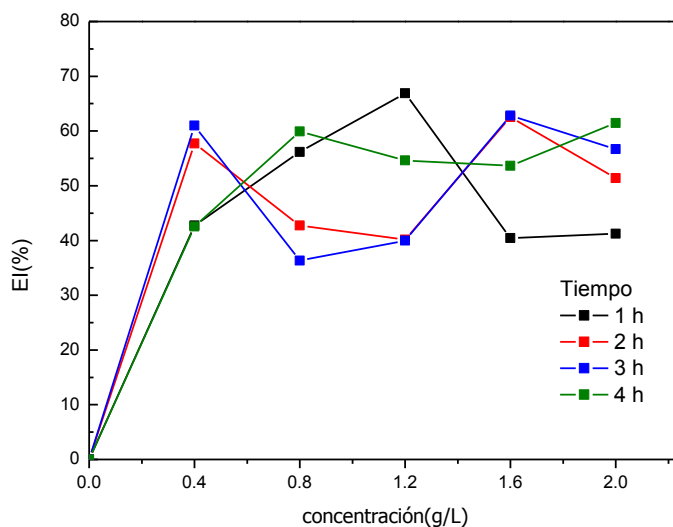


Figura 25. Eficiencia de inhibición en función de las diferentes concentraciones de inhibidor en tiempo (1, 2, 3, 4) h

Si comparamos esta figura con la figura 23, se pueden observar dos hechos significativos, los valores de eficiencia son más bajos que los determinados por la aproximación a campo alto y existe una mayor dispersión en relación a la concentración de extracto y al tiempo de inmersión en el mismo. Ambas técnicas suponen una separación del equilibrio del sistema metal/disolución. Aunque en el caso de la aproximación a campo alto esta separación supone unos cientos de milivoltios. [44-45]



Es por esta razón que la comparación cuantitativa de los valores de velocidad de corrosión y de eficiencia no son magnitudes comparables de forma cuantitativa, pero sí de forma cualitativa. Indicando en el análisis de los resultados de ambas técnicas que los compuestos extraídos con agua provocan una disminución de la velocidad de corrosión, que un aumento de la concentración favorece dicha inhibición no siendo está muy elevada y que el tiempo de inmersión prolongado puede provocar la desorción de la capa adsorbido promoviendo el proceso de corrosión.



### 3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Para un análisis más completo del inhibidor del extracto de agua, se empleó una de las técnicas más utilizadas en corrosión como es la impedancia electroquímica. A través de esta técnica podremos calcular de forma directa la resistencia a la transferencia de carga que es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión.

Se obtuvieron diagramas de impedancia en su representación de Nyquist ( $Z_{\text{imag}}$  vs  $Z_{\text{real}}$ ), antes y después de la adición del inhibidor en medio HCl 0.5 M, correspondientes al acero AISI 1045.

Seguidamente para calcular los valores de la resistencia de transferencia de carga y la capacidad de la doble capa, los resultados fueron analizados mediante un modelo simple de un solo paso (circuito de Randles), donde ( $R_{tc}$ ) Resistencia a la transferencia de carga, ( $R_s$ ) Resistencia del medio electrolito, (CPE -  $C_{dl}$ ) elemento de fase constante que simula la capacitancia por la doble capa electroquímica. El circuito equivalente se muestra en la figura 26.

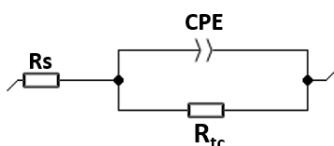


Figura 26. Circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales de impedancia

La capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) y la eficiencia de inhibición (EI) se calcularon con las siguientes ecuaciones: [46-47]

$$C_{dl} = Q^{\circ} (\omega_{\max})^{n-1} \quad (3.1)$$

$$EI = \frac{\frac{1}{R_{tc}} (\text{blanco}) - \frac{1}{R_{tc}} (\text{inhibidor})}{\frac{1}{R_{tc}} (\text{blanco})} \times 100 \quad (3.2)$$



Donde:  $Q^\circ$  es el elemento de fase constante y  $\omega_{\max}$  representa la frecuencia en la que  $Z_{\text{imag}}$  alcanza su valor máximo en el diagrama de Nyquist,  $\frac{1}{R_{tc}}^{(\text{blanco})}$  Y  $\frac{1}{R_{tc}}^{(\text{inhibidor})}$  valores de resistencia a la transferencia de carga en ausencia y en presencia de inhibidor.

En la figura 27. Se muestran los diagramas de Nyquist del acero en medio ácido sin inhibidor en intervalos de tiempo de 0 a 4 horas. Claramente se puede observar como el semicírculo incrementa en función del tiempo, cortando al eje de la impedancia real con el valor más alto en 4 h en medio HCl. La magnitud del semicírculo ( $Z_{\text{real}}$ ) como hemos indicado está relacionado con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), se observa que a tiempo 0 se obtiene un valor de  $410 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , este bajo valor de la resistencia de transferencia de carga indica un alto valor en la densidad de corriente y por tanto una velocidad de corrosión alta. En estas condiciones el metal comienza a oxidarse por la presencia de protones en el medio.

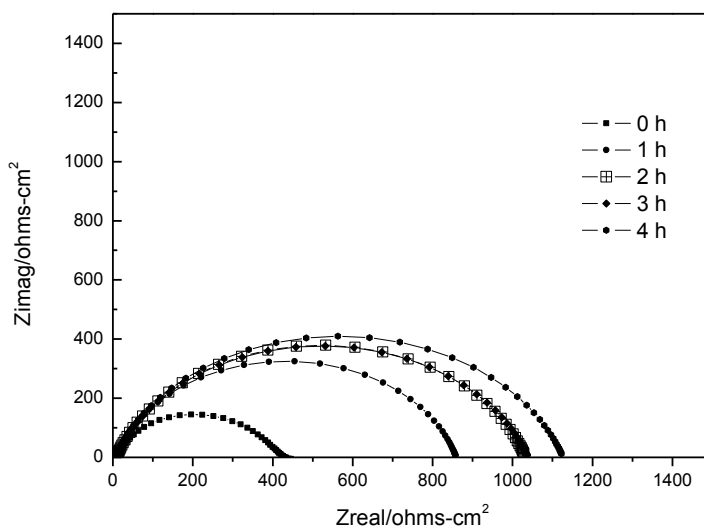


Figura 27. Diagrama de impedancia en modo Nyquist de un acero AISI 1045 inmerso en 0.5 M de HCl a diferente tiempos.





A tiempos de 1 h la  $R_{tc}$  es igual a  $850 \Omega \cdot \text{cm}^2$  mayor que a tiempo inicial, este aumento se debe a la formación de una capa superficial posiblemente de óxidos sobre el metal. Así mismo la  $R_{tc}$  se ve incrementada para tiempos de (2, 3, y 4) h. Aunque el espesor de esta capa de óxido crea cierta resistencia a la transferencia de carga no inhibe de forma muy eficiente la corrosión del metal. Estos óxidos formados no son muy adherentes y se desprenden de la superficie del metal con mucha facilidad. Los valores de las velocidades de corrosión que se extraen del ajuste de los diagramas de Nyquist se muestran en la tabla 11. [48-49]

Además el incremento de la  $R_{tc}$ , no significa que el metal se encuentre pasivado y exento del ataque corrosivo, ya que con respecto a la literatura y al análisis superficial realizado en el apartado 3.5, se observan productos sólidos de corrosión en la superficie del metal, generados por la rotura local de la película pasiva por efecto del anión  $Cl^-$  que es capaz de penetrar en la estructura reticular del óxido, produciendo pequeños surcos que sirven como medio para hacer contacto con las zonas no pasivadas y el medio corrosivo. Provocando el incremento de la reacción de oxidación.

En la figura 28, Se pueden observar diagramas de Nyquist obtenidos para las diferentes concentraciones de inhibidor con respecto al tiempo de inmersión en HCl 0.5 M. Se obtienen, semicírculos bien definidos que incrementan su magnitud al agregar concentración de inhibidor y aumentar el tiempo de inmersión del acero en medio ácido.

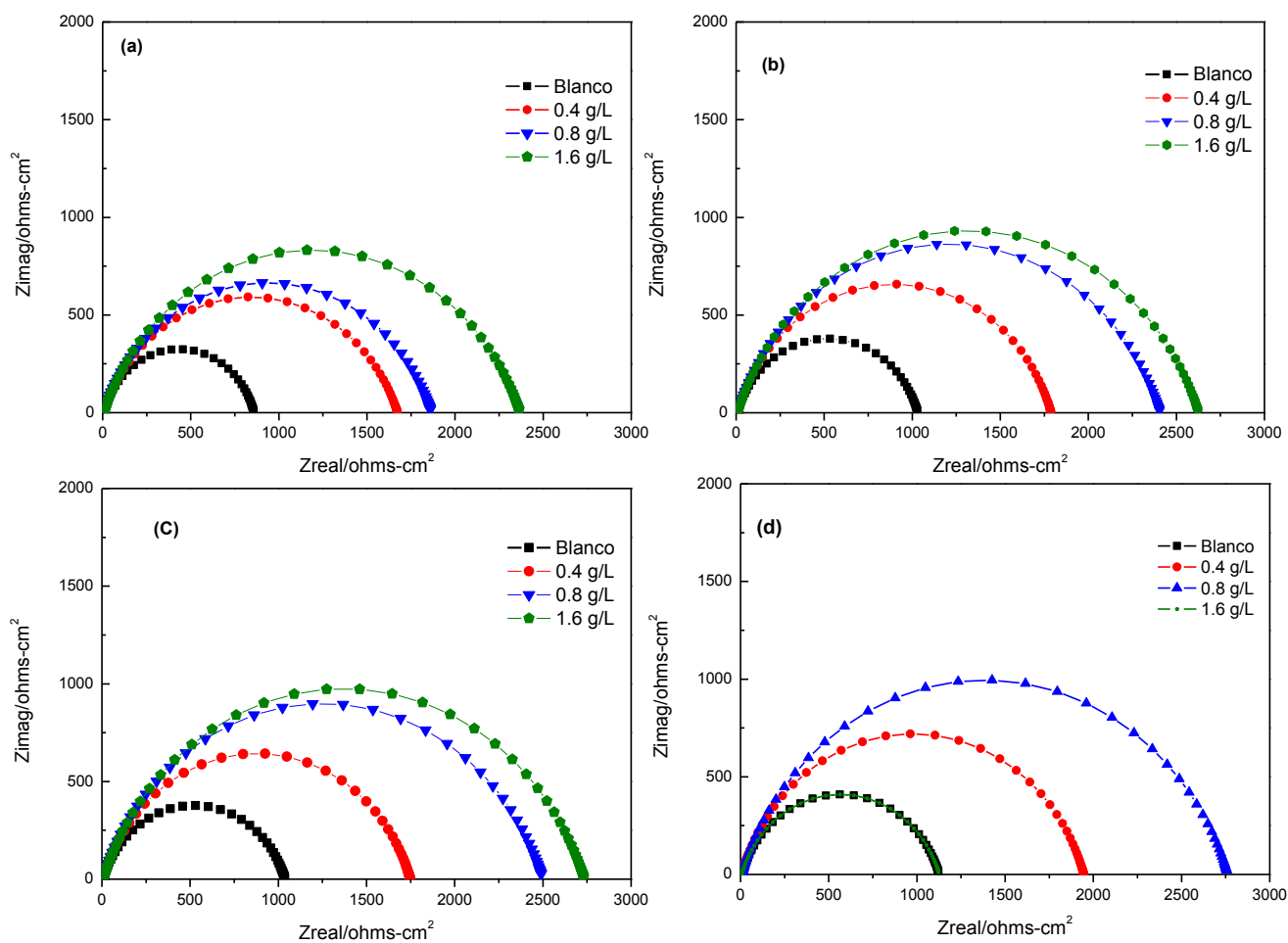


Figura 28. Diagramas de Nyquist de las diferentes concentraciones de inhibidor en función del tiempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4h



Los datos obtenidos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros de impedancia para el acero AISI 1045 inmerso en 0.5 M de HCl en función del inhibidor de Mc

Tiempo (h)	concentración inhibidor (g/L)	$R_s$ (ohms-cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ (ohms-cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
1	Blanco	7.98	851	6.25E-05	-
	0.4	7.21	1670	2.84E-05	49.04
	0.8	9.50	1865	1.45E-04	54.37
	1.6	7.50	2347	2.94E-05	63.74
2	Blanco	8.59	1010	6.93E-05	-
	0.4	6.32	1786	2.31E-05	43.45
	0.8	5.74	2408	2.89E-05	58.06
	1.6	7.32	2627	2.72E-05	61.55
3	Blanco	6.5	1011	7.03E-05	-
	0.4	6.65	1773	2.25E-05	42.98
	0.8	5.82	2512	2.73E-05	59.75
	1.6	7.67	2750	2.63E-05	63.24
4	Blanco	5.89	1000	6.76E-05	-
	0.4	6.28	1950	2.18E-05	48.72
	0.8	6.31	2749	2.68E-05	63.62
	1.6	6.69	1135	2.51E-05	11.89

La mezcla de compuestos provenientes de la Mc promueve la reducción de la velocidad corrosión en el material tanto con el aumento de este en la disolución ácida como con el tiempo de inmersión. En este último caso lo mismo que se comprobó por las otras metodologías empleadas (aproximaciones a la ecuación de Butler-Volmer), a tiempos muy altos de inmersión se produce un aumento de la velocidad de corrosión y por lo tanto una disminución del efecto inhibidor.



La tabla 11 muestra los valores de los ajustes de los semicírculos obtenidos por simulación de estos a un circuito de Randles. [50-51]

Los valores de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ) disminuyen con respecto a esta calculada sin inhibidor para todas las concentraciones, esto indica una variación en la constante dieléctrica de la interfase debido a la presencia de especies adsorbidas. Con respecto a su variación no es muy notable para las diferentes concentraciones de inhibidor, esto puede ser debido a que como ya hemos indicado los compuestos extraídos con agua son polares y se adsorben por interacción electrostática sobre el metal, esta capa adsorbida puede producirse mediante solo la adsorción de una monocapa, o de multicapas.[52] Parece por los datos de capacidad que la adsorción no es a través de multicapas lo que hace que una vez que la superficie esté recubierta por una capa de moléculas su capacidad se mantiene constante. En la tabla 11, también se muestran los valores de eficiencia de inhibición calculados a partir de la ecuación 3.2. Se puede observar un aumento de dicha eficiencia con el aumento de la concentración de inhibidor, así como también un aumento con el tiempo de adsorción. Aunque en este caso y del mismo modo que se dedujo de las curvas de polarización un aumento por encima de 3 h de inmersión del electrodo, en el medio con inhibidor provoca una disminución importante de la eficiencia.

En la figura 29, se ha graficado los valores de eficiencia con respecto al tiempo para distintas concentraciones de inhibidor. El hecho más destacable es la diferencia de eficiencia observada utilizando la técnica de polarización por aproximación de Tafel y la que se obtiene por impedancia electroquímica. El comportamiento general es el mismo, un aumento de la eficiencia al aumentar la concentración y el tiempo, excepto a tiempos altos (4h). Pero sus valores son muy diferentes. Estas diferencias ya han sido observadas por otros autores, [53]. La medida del porcentaje de inhibición no está exenta de errores en su cálculo y depende fuertemente de la metodología empleada. Lo esencial es encontrar resultados cualitativamente iguales, hecho que se observa por las tres metodologías empleadas, aunque cuantitativamente el porcentaje de inhibición que se obtiene por curvas de polarización es el 20% mayor que por medidas de resistencia a la polarización o impedancia electroquímica.



En el caso de la aproximación a campo alto de las curvas de polarización, el sistema lo alejamos del equilibrio, provocando la oxidación o reducción sobre el metal, el cálculo de la densidad de intercambio de equilibrio se realiza mediante la extrapolación de dos rectas, cualquier variación en la pendiente de estas puede afectar de manera importante al valor de ( $i_0$ ) y de esta manera al cálculo de la eficiencia. En el caso de la aproximación a campo bajo y de la impedancia electroquímica las medidas se hacen muy próximas al equilibrio por lo que son valores más realísticos en el cálculo de la eficiencia. [54-55]

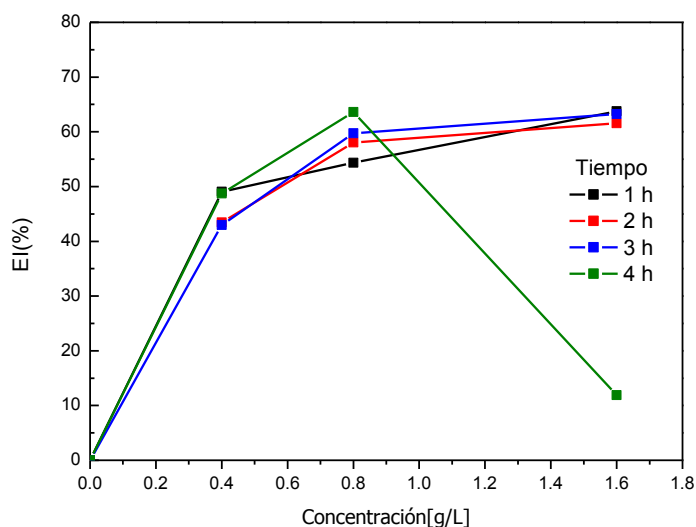


Figura 29. Eficiencia de inhibición de las diferentes concentraciones de  $M_c$  en función del tiempo



### 3.3 Isotermas de adsorción.

El carácter inhibitor de moléculas orgánicas provenientes de extractos naturales, ha sido estudiado por fenómenos de adsorción, este estudio puede proporcionarnos información de la afinidad que pueden tener las moléculas orgánicas, adsorbidas en la interface metálica, además del tiempo que puede permanecer concentrada la molécula en la superficie del metal antes de su desorción. Por lo que investigadores como [56], con motivo de explicar la buena eficiencia de inhibición y las relaciones existentes entre (moléculas inhibitoras, medio, y superficie), aplicaron análisis termodinámicos a partir de los datos obtenidos experimentalmente por técnicas electroquímicas.

En principio cuando una superficie metálica se encuentra inmersa en una solución acuosa, las moléculas de agua se encuentran adsorbidas en la superficie, por lo que si se le adiciona un inhibitor al sistema, estas generan un desplazamiento de las moléculas del agua adsorbidas en el metal, por moléculas del inhibitor. Cubriendo los sitios activos en la superficie (anódica y catódica), que promueven que la **reacción de corrosión no se lleve a cabo**. [57]

El estudio de adsorción para los inhibidores orgánicos se deriva directamente de las mediciones de eficiencia de inhibición (EI), que se relaciona con el grado de recubrimiento o cobertura ( $\theta$ ) en la superficie del metal por las moléculas orgánicas  $M_c$ .

Bajo este criterio, en la actualidad existen modelos de isotermas que ayudan a explicar las características físico-químicas que se inician en la interface metal/solución, cuando se inicia un proceso de inhibición en una superficie metálica: Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, son modelos de adsorción que han sido propuestos y aplicados para estudiar el carácter inhibitor de moléculas orgánicas en diferentes medios.[58] Las ecuaciones 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 muestran las ecuaciones matemáticas correspondientes a las isotermas mencionadas con anterioridad.



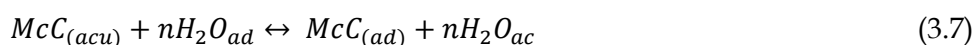
$$\text{Isoterma de Temkin} \quad K_{ads}C = e^{f\theta} \quad (3.3)$$

$$\text{Isoterma de Langmuir} \quad K_{ads}C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3.4)$$

$$\text{Isoterma de Frumkin} \quad K_{ads}C = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{f\theta} \quad (3.5)$$

$$\text{Isoterma de Freundlich} \quad K_{ads}C = \theta \quad (3.6)$$

Donde:  $K_{ads}$  constante de equilibrio de adsorción,  $C$  es la concentración del inhibidor,  $f$  es la constante de interacción molecular y  $\theta$  es el grado de recubrimiento o cobertura. El mecanismo puede representarse mediante la ecuación 3.7 [59]



Dónde:  $McC$  es la concentración del extracto orgánico- $Mc$  (adsorbato), que se adsorbe y desorbe a la misma velocidad sobre la superficie del electrodo. Para que las moléculas orgánicas se adsorban a la superficie, la parte polar de la molécula (adsorbato- $McC_{(acu)}$ ), debe desplazar un número determinado de moléculas de agua  $n$  adsorbidas, primeramente sobre la superficie del metal,  $H_2O_{(ads)}$ . [60] Entonces haciendo una suposición que la superficie metálica tiene un proceso corrosivo uniforme, la velocidad de corrosión en este caso, con las concentraciones de inhibidor, deberá ser igual al número de sitios activos que permanecen sin bloquear (descubiertos), después de la adsorción de moléculas ( $McC$ ). Consecuentemente los modelos de adsorción, nos proporcionan información sobre el comportamiento interfacial que existe entre moléculas orgánicas como inhibidoras de la corrosión y la influencia que ejerce el grado de cobertura por parte de las moléculas orgánicas, en los procesos corrosivos.

Es por esto que se necesita conocer el tipo de inhibición, por parte de las moléculas orgánicas provenientes de  $Mc$ , por lo que se hizo un ajuste de los datos experimentales  $EI$ , obtenidos por  $R_p$ . Ya que los modelos de adsorción nos proporcionarían datos termodinámicos para estimar posibles mecanismo de actuación entre las moléculas orgánicas, superficie metálica y medio acuoso.



La adsorción ocurre por dos procesos, físico y químico, en base a la energía libre de Gibbs de adsorción ( $\Delta G_{ads}$ ). Y que existen dos aspectos importantes que deben de ser considerados: el termodinámico que da efecto a la adsorción sobre la energía interfacial en el equilibrio y el cinético que da lugar a la velocidad de adsorción.

En base a otros autores Orubite, 2004 et al y EL-Etre, 2007 et al [61-62], se ha realizado el ajuste de los datos a una isoterma de adsorción de Langmuir. Por ello para este estudio se realizó la extrapolación de los datos experimentales a estos modelos, que nos ayudan a explicar mejor el comportamiento inhibitor de las moléculas orgánicas del extracto acuoso *Mc*.

Para el empleo de este modelo, que solo tiene en cuenta la adsorción de una monocapa y que todos los sitios sobre la superficie son activos se empleó la ecuación 3.6 para calcular el recubrimiento  $\theta$ .

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \quad (3.8)$$

Dónde:  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}^{inh}$  son los valores de densidad de corriente (corriente de corrosión) en ausencia y en presencia de inhibidor.

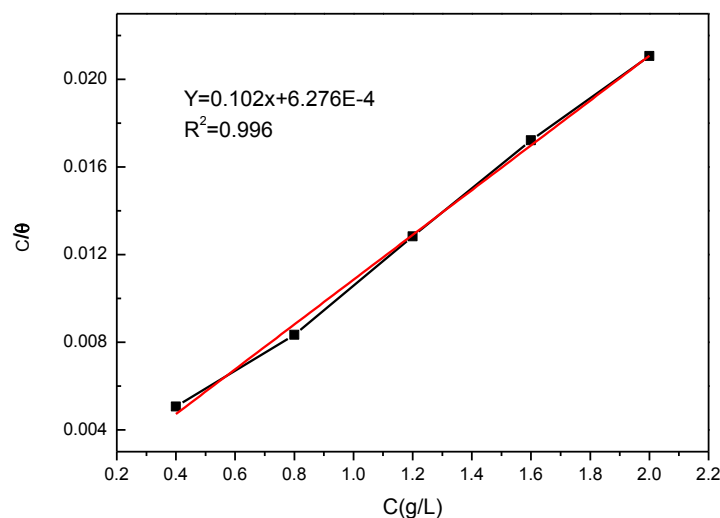


Figura 30. Datos experimentales por la técnica de RP, ajustados al modelo de isotermas de adsorción Langmuir





En la fig. 30. Se observa el ajuste de la isoterma de Langmuir a las diferentes concentraciones de inhibidor. La representación es de tipo lineal, lo que indica que los datos experimentales siguen dicha isoterma. Este comportamiento revela una adsorción física, generando multicapas en la superficie que actúan como aislante. Impidiendo de esta manera que las especies químicas del medio lleguen a la superficie metálica, o que el ion metálico migre al seno de la solución.

Los valores obtenidos por el ajuste lineal de la *Isoterma de Langmuir*, para el acero en presencia del inhibidor a diferentes tiempos de inmersión en HCl se muestran, en la tabla 12. En esta tabla también se incluyen los valores energía libre de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) calculados por la ecuación 3.9, que de acuerdo a la literatura, indica la espontaneidad con la que se adsorben las moléculas orgánicas en la superficie del metal.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5 \cdot K_{ads}) \quad (3.9)$$

Donde, R corresponde a la constante de los gases ideales ( $-8.3144 \text{ J/mol}^{\circ}\text{K}$ ), T es la temperatura en ( $^{\circ}\text{K}$ ) y  $K_{ads}$  obtenida por el inverso de la pendiente del ajuste lineal, siendo el la constante 55.5 la concentración molar de agua en la solución que representa, el número de moléculas de agua desplazadas de la superficie. [59]

Tabla 12. Resultados del ajuste lineal por el modelo de Isoterma de Langmuir para las diferentes concentraciones en estudio en el acero AISI 1045 en HCl 0.5M a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	R <sup>2</sup>	1/K <sub>ads</sub>	K <sub>ads</sub>	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)
1	0.992	9.71	0.0103	-21.28
2	0.996	98.04	0.0102	-21.31
3	0.993	93.46	0.0107	-21.19
4	0.999	85.47	0.0117	-20.97

En este análisis se obtuvieron valores  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en torno a  $-21.28 \text{ KJ/mol}$  para todos los tiempos, que de acuerdo a la bibliografía y el signo negativo comprenden procesos de adsorción espontánea. [63]



Para todos los casos la energía libre fue  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < 40$  KJ/mol, indicando que las moléculas orgánicas se enlazan de manera física (fisisorción) en la superficie del metal. [64] Los resultados obtenidos por este estudio ayudan a complementar el comportamiento del carácter inhibidor y el mecanismo de actuación de las moléculas orgánicas provenientes del extracto *Mc*, cuando son adicionadas a un medio corrosivo para retrasar la velocidad de corrosión de un acero AISI 1045.

Además el mecanismo de adsorción y de inhibición que predomina sea por fisisorción no se encuentra alejado de la realidad del estudio, ya que las EI obtenidas para las diferentes concentraciones fueron bajas. Lo que significa que la unión electrostática por parte de las moléculas orgánicas y los sitios activos del metal, no son lo suficientemente fuertes, para formar consecutivamente multicapas más compactas y homogéneas que retrasen la desorción de la molécula orgánica y pueda verse incrementada la cubierta protectora sobre el metal.

### 3.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la figura 31 (a-b) se observan diferentes magnificaciones de las micrografías provenientes de la superficie del acero AISI 1045, después de ser pulida como se mencionó en el apartado 2.4.

Se muestra en la figura (a), una serie de rayas inclinadas muy comunes debido al pulido mecánico realizado, por otro lado en la figura (b) la magnificación de la imagen se encuentra a 10,000X ya que se desea mostrar la superficie estable y libre de productos o procesos corrosivos en la superficie del metal, antes de iniciar la experimentación.

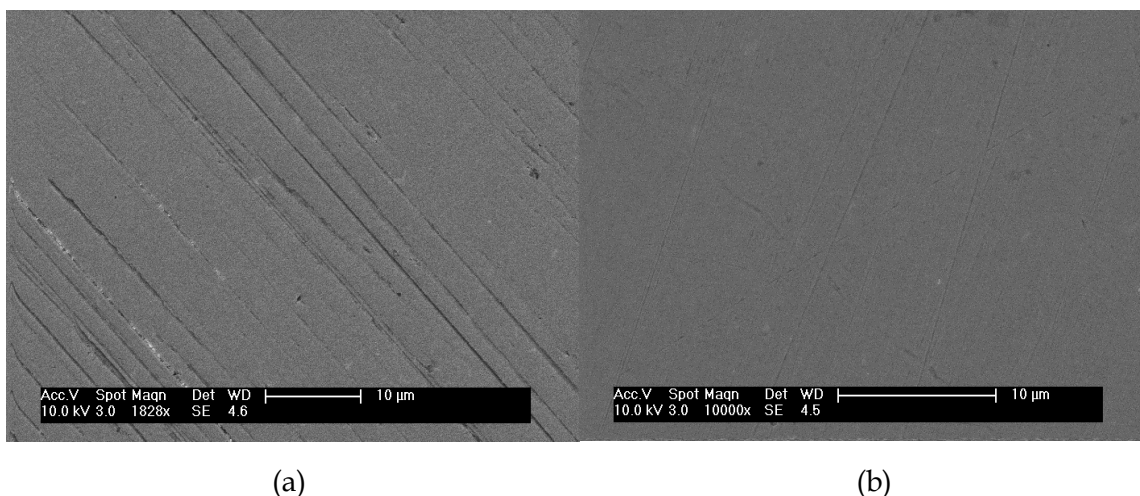


Figura 31. Micrografías acero AISI 1045, antes de iniciar la experimentación, en magnificaciones: (a) 1828X, (b) 10,000X

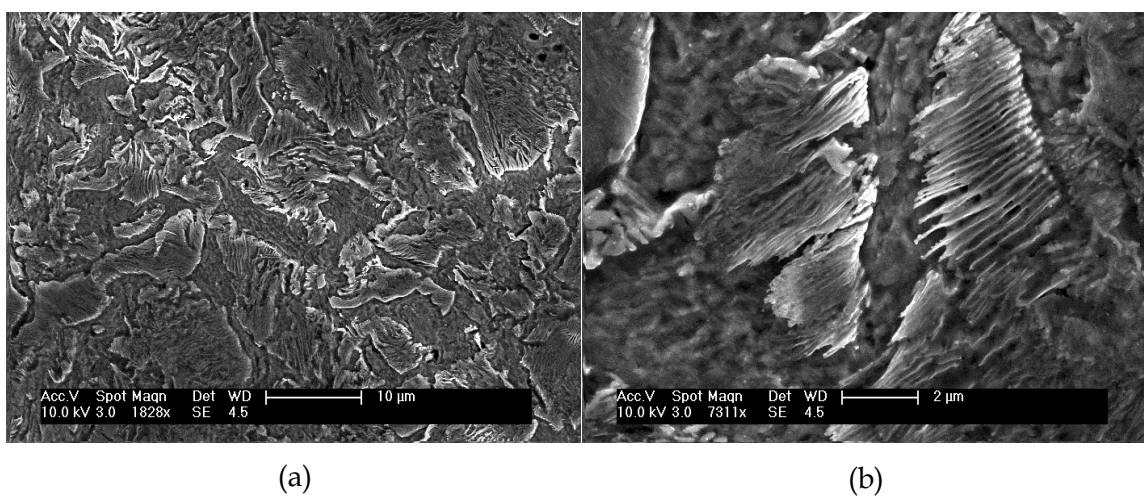
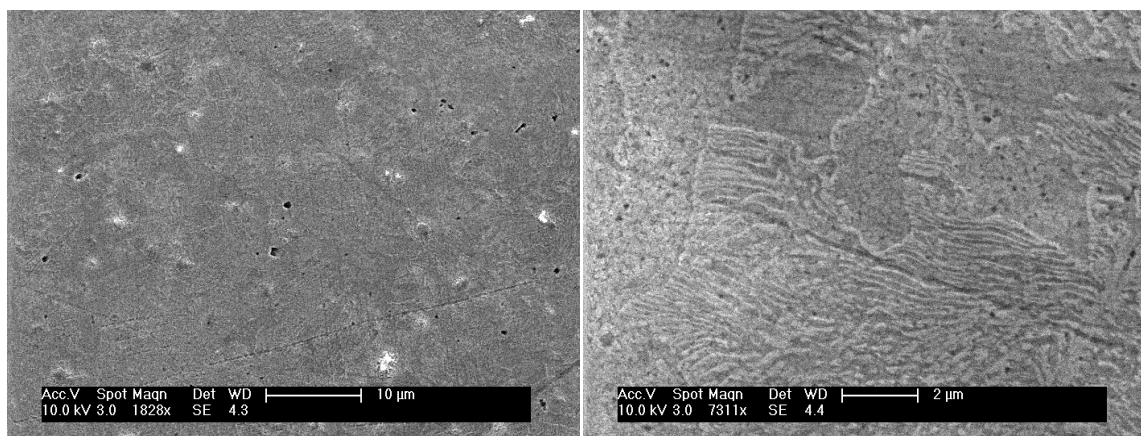


Figura 32. Micrografías del acero al AISI 1045, después de ser inmersas por 1 h en medio corrosivo 0.5 M de HCl a diferentes magnificaciones: (a) 1828X, (b) 7311X.



En la figura 32 se muestran las micrografías del mismo acero después de ser sumergidos en el medio corrosivo sin inhibidor por un tiempo de 1 h. Claramente se muestra una superficie heterogénea, en la cual de acuerdo a la literatura el acero, es una mezcla aleotrópica combinada en forma de cementita, con un contenido de diferentes micro constituyentes, principalmente (56%-FERRITA,-44% PERLITA).[65] En la figura (a) se observa la disolución (oxidación) del material, debido a la diferencia de potencial, generada por ambas fases del acero. Además podemos observar que el proceso corrosivo no es uniforme, ya que en la superficie se puede observar la presencia de hojuelas que bien pueden ser óxidos hidratados. [66]

La formación de estos productos pudo ser iniciada por los defectos de grano de la red cristalina, ya que en la presencia del medio corrosivo se encuentra una alta concentración de iones  $Cl^-$  y  $H^+$  que de manera electrostática interactúan sobre la superficie de la ferrita, ya que es más anódica (activa), que la fase perlítica (noble). La ferrita está compuesta mayoritariamente por carbono-hierro alfa ( $\alpha$ -Fe-C), y debido a ser la fase predominante en la composición del acero en estudio, se puede observar la disolución de la misma, esto lo podemos corroborar en la figura (b) donde se muestra la formación de agujas en dirección al plano cristalográfico a la austenita. [67-68]



(a)

(b)

Figura 31. Micrografías en presencia de inhibidor después de ser inmersas por 1 hora en medio corrosivo HCl 0.5 M, a magnificaciones: (a) 1828 X, (b) 7311 X



En la figura 33. Se muestran las micrografías del acero AISI 1045 después de ser inmerso a 1 hora en medio HCl 0.5 M, en presencia del inhibidor acuoso de *Mc* a 0.4 g/L, donde se observa una disminución al daño superficial con respecto a la figura 32. En la figura 33 (a) se logran observar algunas rayas inclinadas debido a pulido mecánico realizado. Sin embargo la modificación superficial por la adsorción de las moléculas orgánicas es sorprendente, puesto que no se visualiza una degradación localizada en las diferentes fases como se observaba en las figura 32 (a-b).

En la figura 33 (b). Se puede observar que las moléculas del inhibidor crean una cubierta en la superficie, aunque en algunos puntos de la superficie se observan aglomerados de los compuestos inhibidores. Estos recubrimientos promueven una cubierta que aísla el intercambio electrónico de la superficie metálica con el medio corrosivo, inhibiendo de esta manera la reacción de corrosión. No obstante la presencia de estos productos de corrosión localizados en la superficie del metal, nos hace suponer que la cubierta no es lo suficientemente compacta, por lo que la porosidad y los defectos en ella propician la difusión y la interacción electrostática entre de los iones  $Cl^-$  y  $H^+$  en la superficie del metal, provocando procesos corrosivos por picadura. [69-70] Los valores de eficiencia de inhibición del 50-60% pueden justificarse por lo observado en las micrografías, donde la ruptura puntual de la capa adsorbida puede producir puntos concretos de corrosión y una inhibición menor de la esperada si toda la superficie estuviera recubierta homogéneamente por la adsorción de los compuestos orgánicos del inhibidor. La nitidez de las micrografías 33 (a-b) con respecto a la 32 (a-b), puede adjudicarse a la presencia de un material aislante en la superficie del metal, ya que no permite que los electrones emitidos por el microscopio se absorban en la muestra. Por lo que los electrones se distribuyen en la superficie del metal reflejando brillantes por la acumulación de carga en la superficie.



# Capítulo 4



## Conclusiones.

En función a la experimentación y análisis realizado para los extractos provenientes de la planta *Morinda citrifolia* como inhibidor a la corrosión, en acero al carbono AISI 1045 en medio corrosivo HCl 0.5 M, se concluye lo siguiente:

- La extracción obtenida por la fracción más polar es una medida alternativa eco-amigable con el ambiente para inhibir la corrosión del acero AISI 1045 en medio ácido clorhídrico
- De acuerdo a los datos electroquímicos por polarización de Tafel los extractos de *Morinda citrifolia* con los disolventes (Hexano, Acetona, Etanol y Agua), varían su velocidad de corrosión en función a la polaridad.
- Las fracciones de Hexano y acetona presentan una nula o débil interacción electrostática, por los grupos orgánicos obtenidos en estas fracciones, en su mayoría ácidos grasos, que no permiten el intercambio electrónico entre los electrones libres de la molécula y la superficie electronegativa del metal.
- El extracto de agua muestra el mejor comportamiento inhibitorio con respecto al etanol, debido a la obtención de grupos orgánicos de gran polaridad que facilitan el intercambio electrónico entre los electrones libres de la molécula y la superficie electronegativa del metal. De esta manera, se observa una mejor adsorción de la molécula en la superficie del metal.
- De acuerdo a los valores obtenidos de potencial de corrosión por las técnicas electroquímicas empleadas (Tafel y  $R_p$ ), muestran que la mezcla de compuestos obtenidos con el extracto de agua actúan como un inhibidor tipo mixto.
- Espectroscopía de impedancia electroquímica muestra eficiencias de inhibición del 50-60% por la adsorción de la mezcla de compuestos orgánicos en la superficie del metal al incremento de la concentración de inhibidor-  $Mc$  en medio ácido clorhídrico.
- La adsorción de la mezcla de compuestos es espontánea y por interacciones de fisisorción, ya que depende de la concentración de extracto- $Mc$  y del tiempo de contacto con el medio ácido.



- El análisis superficial del metal en ausencia y presencia de inhibidor, muestra una capa superficial con efecto protector, ya que la nitidez de las micrografías en presencia de inhibidor se pueden asociar a un agente aislante, que confirma los resultados obtenidos electroquímicamente.





## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Orozco, Martínez & Galván, 2007. Corrosión: Fenómeno natural, visible y Catastrófico. La ciencia y el hombre, XX, 2.
- [2] Sastri, V. (1998). Corrosion Inhibitors principles and applications. England. John Wiley & Sons.
- [3] Papavinasam. S. Corrosion inhibitors. Canmet Materials technology laboratory. Corrosion inhibitors, pp. 1089-1104. Ottawa, Canada
- [4] Gopal, Sudhish & Priyanka, (2011). Inhibitive effect of Argemone mexicana plant extracto in acid corrosion of mild steel. Industrial & engineering chemistry researche. 50, 11954-11959.
- [5] Venegas, R, Figueredo, FC & Carvallo,G. (2016). Evaluation of Eulychnia acida Phil (Cactaceae) Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Media. Electrochem. Sci. 11, 3651-3663pp.
- [6] Garay et al, (2011). Caracterización microestructural de Cenizas de Morinda citrifolia NONI. Rev. Soc. Quím. Perú, 77 (2)
- [7] Ruiz, Venegas & Chavez, 2010. Identificación preliminar de los metabolitos secundarios de los extractos acuosos y etanólicos del fruto y hojas de Morinda citrifolia "noni" y cuantificación espectrofotométrica de flavonoides totales. UCV-Scientia. 2 (2)
- [8] NACE, International N. (2016). Cost of corrosion study unveiled. En Corrosion costs
- [9] Otero, E. (1997). Corrosión y degradación de los materiales. 2a ed.Madrid. Sintesis.
- [10] Herrasti Gonzáles, P., Guilleme, J., & Casanueva, J. (2003).Experimentación en Química Física.Ed.UAM-Madrid.
- [11] Gonzáles, J. (1989). Naturaleza e importancia de la corrosión metálica. G. (Eds). Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas, pp, 1-21, Madrid Grafipren.
- [12] Otero. (1997). Corrosión y degradación de los materiales.Ed.Sintesis. Madrid
- [13] NACE international. (2016). Pitting corrosion . Nace international jurnal.
- [14] Robert, P. (2006). Corrosion. Understanding the Basics. 2ªed. Hardbound.
- [15] Hüsnü & Hali. (2012).Schinopsis lorentzii Extract As a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution. Industrial & Engineering Chemistry. (51)788-787.



- [16] Oguzie, E. (2007). Corrosion inhibition of aluminium in acid and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract. *Corrosion science*. (49)-1527-1539
- [17] Satapathy, Gunasekaran, & Amines. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*. (51)-2848-2856.
- [18] Olusegun, K., & James, A. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion science*,(52) 661-664.
- [29] Gopal, J., & Shadma, A. (2015). *Musa paradisiaca* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion science*. (90) 107-117.
- [20] Mayakrishanan, Seung-Hyun & Kalaiselvi. (2009). Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acid medium: Electrochemical and spectroscopic investigations. *Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers*. 59, 553-562
- [21] Pandian, Ahmad & Afidah. (2013). *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild Steel in 1M HCl media. *Corrosion science*. 69, 292-301
- [22] Mohd, Abdul & Osman.(2002). Antioxidative activity of extract from Mengkudu (*Morinda citrifolia* L.) root, fruit and leaf. *Food chemistry*. 78, 227-231.
- [23] Wang, Xiaochu & Zhiyun. (2016) Two new anthraquinones with antiviral activities from the barks of *Morinda citrifolia* (Noni). *Phytochemistry Letters*. 15, 13-15.
- [24] Deng, West, & Jensen .(2008). Simultaneous characterisation and quantitation of flavonol glycosides and aglycones in noni leaves using a validated HPLC-UV/MS method. *Food Chemistry*, 111(2), 526-529.
- [25] Sang et al. (2001). Flavonol glycosides and novel iridoid glycoside from the leaves of *Morinda citrifolia*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(9), 4478-4481.
- [26] Zin, Abdul-Hamid & Osman. (2002). Antioxidative activity of extracts from Mengkudu (*Morinda citrifolia* L.) root, fruit and leaf. *Food Chemistry*, 78(2), 227-231.
- [27] International, ASTM. ASTM G-59, (2003). Estándar test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. West Conshohocken
- [28] Bard, A. J. (1944). *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*. D. Harris (Eds2da) *Impedance Electrochemistry*. Pp. 331-385. Texas
- [29] Fontana. M. G. *Corrosion Engineering*. Mc Graw-Hill Book company, 198. Pp.282-411
- [30] Bockris, John O'M. (2002). *Modern electrochemistry*. New York: Kluwer Academic Publishers.



- [31] González, J. (2012). Espectroscopía de impedancia. A. de Lamo (Eds 1<sup>a</sup>). Electroquímica métodos experimentales en electroquímica, pp. 3-72. España.
- [32] Rowsky, R. et al. (2009). Certain Seamless carbon an alloy steel estándar, line, and pressure pipe from china. The subject merchandise. Washington, DC.
- [33] Castro, M. D. L. De. (2005). Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. *Talanta*.xxx.
- [34] Mizielińska, M., Salachna, P., Ordon, M., & Łopusiewicz, Ł. (2017). SC. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine.
- [35] Oguzie, E. E. (2008). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 50(11), 2993–2998.
- [36] Mayakrishnan, Pitchai & Raman. (2011). Inhibitive action of Clematis gouriana extract on the corrosion of mild steel in acidic medium. *Ionics*, 17(9), 843–852.
- [37] Bard et al. (1944). ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R.
- [38] Abboud et al. (2009). Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by bifurcaria bifurcata extract. *Chemical Engineering Communications*, 196(7), 788–800.
- [39] Ostovari et al. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid,-d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51(9), 1935–1949.
- [40] Del, A., Hormigón.(2009). Estudio del efecto de los inhibidores de la corrosión en armaduras del hormigón. *Avances de la ingeniería*.(2).20-29
- [41]Ca, C. (1996). ON ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR INTERFACE, 38(12), 2073–2082.
- [42]Chauhan, L. R., & Gunasekaran, G. (2007). Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science*, 49(3), 1143–1161. 012
- [43] Kowsari et al. (2016). In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science*, 112, 73–85.
- [44] Fuchs-Godec, R., & Zerjav, G. (2015). Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E - ( $\alpha$ -tocopherol) as green inhibitor. *Corrosion Science*, 97, 7–16.



- [45] Odewunmi, Umoren & Gasem. (2015). Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 286-296.
- [46] Torres et al. (2014). Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 79, 108-118.
- [47] Mourya, Banerjee & Singh (2014). Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science*, 85, 352-363.
- [48] Asipita et al. (2014). Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. *Journal of Cleaner Production*, 67, 139-146.
- [49] Abdallah et al. (2016). Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 755-761.
- [50] Bahrami, Hosseini & Pilvar (2010). Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 52(9), 2793-2803.
- [51] Li, Deng & Fu. (2012). Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175.
- [52] Fares, Maayta & Al-Qudah. (2012). Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 60, 112-117.
- [53] Okafor et al. (2008). Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 50(8), 2310-2317.
- [54] Odewunmi, Umoren & Gasem. (2015). Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 286-296.
- [55] Krishnaveni, K., & Ravichandran, J. (2014). Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. *Oral Oncology*, 50(10), 2704-2712.
- [56] Heydari, M., & Javidi, M. (2012). Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO<sub>2</sub>-Saturated solution and synergistic effect of iodide ions. *Corrosion science*, 148-155.
- [57] Deng, S., & Li, X. (2012). Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 55, 407-415.



- [58] Li, X., Deng, S., & Fu, H. (2012). Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163–175.
- [59] Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S., & Pan, F. (2012). Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragrans* leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*, 63, 82–90.
- [60] Fekry, A. M., & Ameer, M. A. (2010). Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14), 7641–7651.
- [61] EL-Etre et al. (2007). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *J. Colloid Interface Sci.*, 578–583.
- [62] Orubite, K. (2004). Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb, *Mater. Lett.*, 1768–1772.
- [63] Abboud et al. (2009). Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by *bifurcaria bifurcata* extract. *Chemical Engineering Communications*, 196(7), 788–800.
- [64] Garai et al. (2012). A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. *Corrosion Science*, 60, 193–204.
- [65] Mourya, Banerjee & Singh. (2014). Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science*, 85, 352–363.
- [66] Saranya et al. (2016). N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 42–52
- [67] de Souza, F & Spinelli, A. (2009). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51(3), 642–649.
- [68] Amin et al. (2007). The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3588–3600.
- [69] Singh, P., Srivastava, V., & Quraishi, M. A. (2016). Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 164–173..
- [70] Yadav et al. (2016). Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mild steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 78–86.





## APÉNDICE I

### Cálculo para obtener las pendientes de Tafel. (polarización-alto campo).

Este fenómeno que se representa con mayor frecuencia para estimar la velocidad de corrosión en los materiales metálicos, identifica los procesos que se presentan en la superficie del electrodo de trabajo. Empleando únicamente potenciales mayores a +120 y -120 mV respecto al potencial de circuito abierto.

Los cambios del potencial del electrodo se relacionan con la densidad de corriente, que fluye en la celda mediante la ecuación de Tafel.

Donde el sobrepotencial ( $\eta$ ) se representa frente al ( $\log i$ ) obteniendo un gráfico como la se indica en la siguiente figura:

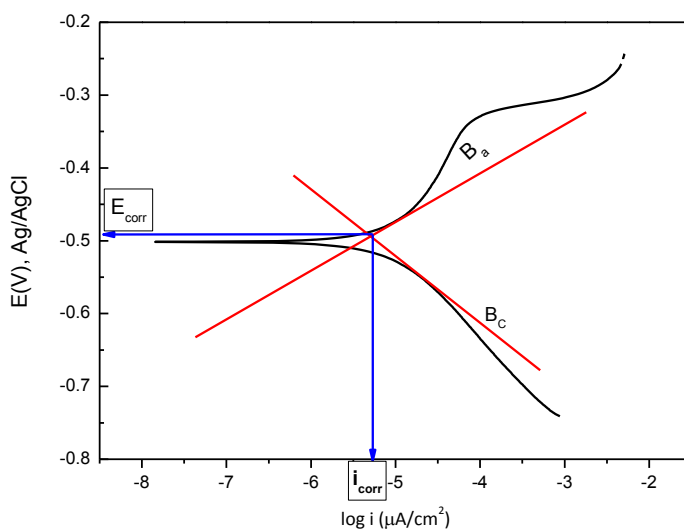


Figura I. Cálculo de la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel (alto campo)

Este gráfico es obtenido mediante un software del propio Potenciostato/Galvanostato, por imposición de potencial aplicado que nos proporciona respuestas en corriente ( $\log i$ ). La pendiente anódica ( $B_a$ ) y catódica ( $B_c$ ), son ajustadas manualmente, como se muestra en la figura 1. Por lo que el cruce de ambas líneas rectas que representa las pendientes arrojan directamente valores del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) en el eje de las ordenadas y por el eje de las abscisas valores de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). Mismo que son empleados para calcular la velocidad de corrosión en (mmpy) y eficiencia de inhibición del sistema en estudio.



## APENDICE II.

Artículo enviado a la Revista de Metalurgia.



MINISTERIO  
DE ECONOMÍA  
Y COMPETITIVIDAD



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

CENTRO NACIONAL DE  
INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS (CENIM)

Estimada Autora:

Le informo que su manuscrito titulado: *"Estudio electroquímico de extractos de Morinda citrifolia como inhibidores de corrosión del acero AISI 1045 en medio clorhídrico"*, ha sido recibido en REVISTA DE METALURGIA, el día 06 de julio de 2017 y se le ha asignado la Referencia: #1738.

**Por favor, recuerde mencionar el número de referencia de su manuscrito en futuras comunicaciones.**

Gracias

Un saludo,

Dr. F. A. López  
Director de Revista de Metalurgia

[revista@cenim.csic.es](mailto:revista@cenim.csic.es)

AVDA.GREGORIO DEL AMO, 8  
28040 MADRID ESPAÑA  
TEL.: 91 553 89 00  
FAX: 91 534 74 25



