

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**INHIBICIÓN ECOLÓGICA DE LA CORROSIÓN DE
MATERIALES METÁLICOS EN AGUA DE MAR SINTÉTICA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

ANA ESQUIVEL ROJAS

DIRECTORA: DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA

CO-DIRECTORA: DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

SINODALES: DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA

DRA. MARÍA DEL CARMEN TORRES SALAZAR

DR. ESTEBAN MARTÍNEZ MEZA

CUERNAVACA, MORELOS

MARZO, 2020



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 25 de octubre de 2019.

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DIRECTORA INTERINA DEL CIICAp
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "INHIBICIÓN ECOLÓGICA DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES METÁLICOS EN AGUA DE MAR SINTÉTICA" que presenta la alumna ANA ESQUIVEL ROJAS, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ	Aprobatorio	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobatorio	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobatorio	
DRA. MARÍA DEL CARMEN TORRES SALAZAR (FCQel-UAEM)	Aprobatorio	
DR. ESTEBAN MARTÍNEZ MEZA	APROBADO	
DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS (FCQel-UAEM)	APROBADO	
DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA	APROBATORIO	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Resumen

Se evaluaron individualmente *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores de la corrosión, empleando cobre, latón y acero 1018 y como medio agresivo agua de mar sintética. Todos los estudios se realizaron a temperatura ambiente, en ausencia y presencia del inhibidor verde. El estudio electroquímico se realizó mediante curvas de polarización (CP), resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). La caracterización química de los inhibidores se realizó utilizando espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (EI-TF) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y con emisión de campo (FE-SEM), se analizó la superficie del metal posterior a los tratamientos.

La EI-TF mostró que *Equisetum arvense* tiene compuestos que contienen en su estructura química grupos funcionales como -OH, C-H, C=O y C-O y de acuerdo con el análisis de CG-EM se identificaron ocho compuestos de mayor abundancia. Mientras que para *Plumbago auriculata* se detectaron vibraciones de enlaces C-H, C-C y C-N y mediante CG-EM se identificaron 18 compuestos mayoritarios.

Los resultados electroquímicos mostraron que *Equisetum arvense* tuvo un mayor efecto de inhibición sobre la corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética utilizando una concentración de 1000 ppm. Los datos de las curvas de polarización sugieren que *Equisetum arvense* tiene mayor efecto inhibidor en la reacción de reducción del oxígeno, alcanzando una eficiencia de inhibición del 86.74%. Por EIE fue posible determinar que el efecto de inhibición se produce durante 30 h, obteniéndose una eficiencia de inhibición a éste tiempo del 97.72%. La RPL mostró un comportamiento similar al obtenido con EIE.

Plumbago auriculata mostró una eficiencia de inhibición del 82.67% y actuando como inhibidor de tipo catódico. Mediante la técnica de EIE se determinó que el efecto de inhibición se produce hasta por 48 h, alcanzando al final de éste tiempo una eficiencia de inhibición de 95.59% con 1000 ppm.

Los resultados del latón con *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* por EIE y RPL mostraron que el efecto de inhibición ocurre al momento de la inmersión, tanto a 250 como en 1000 ppm. Después de diez días de inmersión se observó mediante FE-SEM que ocurrió un ataque localizado, empleando individualmente cada uno de los inhibidores.

La evaluación del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* mostró que este último inhibe mayormente la corrosión del acero. *Plumbago auriculata* actúo como un inhibidor de tipo mixto alcanzando una eficiencia de inhibición de 48.83%. Por EIE, *Plumbago auriculata* logró una eficiencia de inhibición de la corrosión de 94.41% a las 108 h de inmersión a 1000 ppm. La RPL mostró un comportamiento similar al observado por EIE. Por otra parte, se observó mediante FE-SEM que en la superficie del metal ocurrió corrosión general al finalizar los diez días de prueba sin y con inhibidor; con ambos inhibidores.

Abstract

Equisetum arvense and *Plumbago auriculata* were individually evaluated as corrosion inhibitors on copper, brass and carbon steel 1018 immersed in synthetic seawater. All studies were conducted at room temperature in the absence and presence of the green inhibitor. The electrochemical study was performed using polarization curves (PC), linear polarization resistance (LPR) and electrochemical spectroscopy impedance (EIS). The chemical characterization of the inhibitors was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). By scanning electron microscope (SEM) or field emission scanning electron microscope (FE-SEM) the surface of the metal after the treatments was analyzed.

FT-IR showed that *E. arvense* has in its chemical structures functional groups such as -OH, C-H, C-O and C=O, according to GC-MS analysis showed that eight compounds are present in the extract. Whereas, *P. auriculata* vibrations of C-H, C-C and C-N bonds were detected and 18 majority compounds were identified by GC-EM.

The results of the electrochemical tests it was found that *Equisetum arvense* had a greater inhibition effect on the corrosion of copper immersed in synthetic seawater using a concentration of 1000 ppm. Polarization data suggested that the *Equisetum arvense* has a greater inhibitory effect on the oxygen reduction reaction, achieving a corrosion inhibition efficiency of 86.74%. By EIS it was possible to determine that the inhibition effect occurs during 30 hours, achieving an inhibition efficiency of 97.72%. The LPR showed similar behavior than EIS.

Plumbago auriculata showed an inhibition efficiency of 82.67% by CP and it is acting as a cathodic type inhibitor. Using the EIS technique, it was determined that the inhibition effect occurs for up to 48 h reaching an efficiency of 95.59% at 1000 ppm.

The results of brass with *Equisetum arvense* and *Plumbago auriculata* by EIS and LPR showed that the inhibition effect occurs at the time of immersion, both at 250

and at 1000 ppm. At the end of the immersion time was observed by FE-SEM that a localized attack occurred, using each of the inhibitors individually.

The evaluation of carbon steel 1018 immersed in synthetic seawater with *Equisetum arvense* and *Plumbago auriculata* showed that *Plumbago auriculata* had a greater inhibitory effect on the corrosion. *Plumbago auriculata* acts as mixed type inhibitor on carbon steel 1018, achieved an inhibition efficiency of 48.83%. *Plumbago auriculata* achieved a corrosion inhibition efficiency of 94.41% at 108 h immersion at 1000 ppm by EIS technique. LPR showed similar behavior than EIS. On the other hand, it was observed by FE-SEM that general corrosion occurred on the metal surface at the end of the ten days of testing without and with inhibitor; with both inhibitors.

Agradecimientos

A Dios por la vida y por ser mi guía en todo momento.

*A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo del proyecto
“Inhibición ecológica de la corrosión de materiales metálicos en agua
de mar sintética”*

*A mis asesoras de tesis la Dra. Ma. Guadalupe Valladares Cisneros y la
Dra. Cecilia Cuevas Arteaga por confiar en mí y darme la
oportunidad para desarrollar este proyecto de investigación. Así como,
compartir sus conocimientos y orientaciones para mi formación.*

Al Dr. Esteban por su invaluable apoyo y aportaciones realizadas.

*A mi esposo e hija por su comprensión y apoyo para seguir
desarrollarme profesionalmente.*

*A mi hermana y mamá por su gran apoyo brindado ya que fueron
parte fundamental para lograr mis objetivos.*

*A mis amigos y compañeros de quienes aprendí y compartí grandes
momentos.*

Índice

Contenido

Agradecimientos	vii
Lista de Tablas	xi
Lista de Figuras.....	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	19
1.1. Estado del arte	19
1.2. Justificación	23
1.3. Hipótesis.....	24
1.4. Objetivo General	24
1.4.1. Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	26
2.1. Corrosión.....	26
2.2. Tipos de corrosión	27
2.2.1. Corrosión General.....	28
2.2.2. Corrosión localizada.....	29
2.2.3. Inhibidores inorgánicos.....	32
2.2.4. Inhibidores orgánicos.....	33
2.2.5. Inhibidores naturales.....	35
2.3. <i>Equisetum arvense</i>.....	38
2.4. <i>Plumbago auriculata</i>	39
2.5. Técnicas electroquímicas	40
2.5.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	42
2.5.2. Curvas de Polarización.....	48
2.5.3. Resistencia a la polarización lineal.....	51
2.5.4. Espectroscopía de Infrarrojo	53
2.5.5. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	55
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	58
3.1. Obtención de los extractos.....	58
3.2. Preparación del material metálico.....	58
3.3. Solución electrolítica	59
3.4. Técnicas electroquímicas	59

3.4.1.	<i>Curvas de Polarización</i>	60
3.4.2.	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	60
3.4.3.	<i>Resistencia a la Polarización Lineal</i>	61
3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido	61
3.6.	Caracterización del inhibidor	61
3.6.1.	<i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier</i>	61
3.6.2.	<i>Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas</i>	62
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		63
4.1.	Caracterización de <i>Equisetum arvense</i>	63
4.1.1.	<i>Análisis de EI-TF</i>	63
4.1.2.	<i>Análisis de CG-EM</i>	64
4.2.	Caracterización de <i>Plumbago auriculata</i>	66
4.2.1.	<i>Análisis de EI-TF</i>	66
4.2.2.	<i>Análisis CG-EM</i>	67
4.3.	Evaluación del Cobre con <i>E. arvense</i>	72
4.3.1.	<i>Curvas de Polarización</i>	72
4.3.2.	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	74
4.3.3.	<i>Resistencia a la Polarización Lineal</i>	83
4.3.4.	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	85
4.4.	Evaluación del cobre con <i>P. auriculata</i>	88
4.4.1.	<i>Curvas de polarización</i>	88
4.4.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	90
4.4.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	95
4.4.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	97
4.5.	Evaluación del <i>IN E. arvense</i> y <i>P. auriculata</i> con cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética	99
4.5.1.	<i>Curvas de polarización</i>	99
4.5.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	101
4.5.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	110
4.5.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	112
4.6.	Evaluación del latón con el <i>IN E. arvense</i>	114
4.6.1.	<i>Curvas de polarización</i>	114
4.6.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	115
4.6.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	123

4.6.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	123
4.7.	Evaluación del latón con el <i>IN P. auriculata</i>	126
4.7.1.	<i>Curvas de polarización</i>	126
4.7.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica con <i>P. auriculata</i></i>	127
4.7.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	132
4.7.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	133
4.8.	Evaluación del acero 1018 con el <i>IN E. arvense</i>	134
4.8.1.	<i>Curvas de polarización</i>	134
4.8.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	136
4.8.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	142
4.8.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	144
4.9.	Evaluación del acero 1018 con el <i>IN P. auriculata</i>	146
4.9.1.	<i>Curvas de polarización</i>	146
4.9.2.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	148
4.9.3.	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	153
4.9.4.	<i>Caracterización morfológica</i>	155
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		157
5.1.	Conclusiones	157
5.2.	Recomendación	159
REFERENCIAS		160

Lista de Tablas

Tabla 1. Electroodos de referencia y su potencial estándar.....	41
Tabla 2. Elementos usados en los circuitos eléctricos equivalentes.....	46
Tabla 3. Composición química del agua de mar sintética.....	59
Tabla 4. Compuestos químicos naturales identificados por CG-EM en el IN E. arvenses.....	65
Tabla 5. CG-EM del contenido químico extracto metanólico de <i>P. auriculata</i>	68
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.	73
Tabla 7. <i>Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar sintética.</i> .	81
Tabla 8. Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar con 250 ppm del IN E. arvense.....	82
Tabla 9. Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar con 1000 ppm del IN E. arvense.....	82
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con IN <i>P. auriculata</i>	90
Tabla 11. Parámetros electroquímicos de la EIE del cobre en agua de mar sintética con 250 ppm del IN <i>P. auriculata</i>	93
Tabla 12. Parámetros electroquímicos de la EIE del cobre en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN <i>P. auriculata</i>	94
Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del inhibidor natural E. arvense y <i>P. auriculata</i>	101
Tabla 14. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.....	107
Tabla 15. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN E. arvense.....	107
Tabla 16. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN <i>P. auriculata</i>	108

Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.....	115
Tabla 18. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética sin IN durante 24 h.....	121
Tabla 19. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del IN E.arvense durante 24 h.	121
Tabla 20. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN E.arvense durante 24 h.	122
Tabla 21. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.	127
Tabla 22. Parámetros electroquímicos del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del IN P. auriculata.	131
Tabla 23. Parámetros electroquímicos del latón inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN P. auriculata.	131
Tabla 24. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense.	135
Tabla 25. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética.	139
Tabla 26. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del IN E. arvense.	140
Tabla 27. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN E. arvense.	141
Tabla 28. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	148
Tabla 29. Parámetros electroquímicos de la corrosión del acero 1018 en agua de mar sintética con 250 ppm del IN P. auriculata.	151
Tabla 30. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN P. auriculata.	152

Lista de Figuras

Figura 1. Costo Global de la corrosión.	20
Figura 2. Fuerza electromotriz (FEM) de algunos metales.	27
Figura 3. Corrosión general.	28
Figura 4. Formas de corrosión localizada.	29
Figura 5. Clasificación de los inhibidores según su origen.	32
Figura 6. Curvas de polarización de acuerdo al tipo de inhibidor de la corrosión a) anódicos, b) catódicos y c) mixtos.	35
Figura 7. Planta de Equisetum arvense.	39
Figura 8. Planta de Plumbago auriculata.	39
Figura 9. Arreglo experimental para el estudio de corrosión.	42
Figura 10. Diagrama Nyquist.	44
Figura 11. Diagrama de Nyquist con impedancia de Warburg.	45
Figura 12. Diagrama Bode (A) módulo de impedancia y (B) ángulo de fase.	46
Figura 13. Diagramas de Nyquist con diferentes valores de n.	47
Figura 14. Representación del circuito Randles.	48
Figura 15. Curva de polarización general.	49
Figura 16. Datos experimentales obtenidos de la gráfica de Tafel.	51
Figura 17. Esquema de la resistencia a la polarización lineal.	52
Figura 18. Espectro de infrarrojo.	54
Figura 19. Longitudes de onda típicas. Tomada de https://www.chromacademy.com/lms/sco533/Introduction_To_Infrared_Spectrscopy.pdf	54
Figura 20. Diagrama de CG-EM.	55
Figura 21. Señal de electrones detectados.	57
Figura 22. Espectro de EI-TF del IN <i>E. arvense</i>	63
Figura 23. Espectro de infrarrojo del inhibidor <i>P. auriculata</i>	66
Figura 24. Grupo funcional amida.	67
Figura 25. Compuestos mayoritarios presentes en el extracto metanólico de <i>P. auriculata</i> , empleado como inhibidor natural.	71

Figura 26. Curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense a una concentración de 250 y 1000 ppm.	72
Figura 27. Diagrama Nyquist del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c y d) del IN E. arvense.	76
Figura 28. Diagrama Bode módulo y Bode ángulo del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250ppm (b) y 1000 ppm (c y d) del IN E. arvense.....	78
Figura 29. Circuitos equivalentes del cobre en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.....	79
Figura 30. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.	80
Figura 31. Resistencia a la polarización lineal del cobre en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense	84
Figura 32. Densidad de corriente de corrosión del cobre en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.....	85
Figura 33. Imágenes de MEB de la corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética sin IN E. arvense (a, b) y en presencia de 250 ppm del IN (c, d) y 1000 ppm del IN (e, f).....	86
Figura 34. Análisis EDS de los productos de corrosión del cobre sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del IN P. auriculata inmerso en agua de mar sintética.	88
Figura 35. Curvas de polarización de cobre en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	89
Figura 36. Diagramas de Nyquist de la corrosión del cobre en agua de mar sintética, sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN P. auriculata.....	91
Figura 37. Diagramas de Bode ángulo y módulo de la corrosión del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN P. auriculata.	92
Figura 38. Circuitos equivalentes del cobre en agua de mar sintética.....	92
Figura 39. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	95
Figura 39. Resistencia a la polarización del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	96
Figura 41. Densidad de la corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con 250 ppm y 1000 ppm del IN P. auriculata.....	97

Figura 42. Imágenes de SEM de la corrosión del cobre en agua de mar sintética en (a) ausencia, (b) 250 ppm y (c) 1000 ppm del IN P. auriculata.	98
Figura 43. Análisis EDS de los productos de corrosión del cobre sin (a) y con 1000 ppm del IN P. auriculata (b) inmerso en agua de mar sintética.	99
Figura 44. Curvas de polarización del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense y P. auriculata.	100
Figura 45. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.	103
Figura 46. Diagramas Nyquist del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN E. arvense (a, b) y P. auriculata (c, d).	104
Figura 47. Diagramas Bode ángulo y Bode módulo del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN E. arvense (a, b) y P. auriculata (c, d).	105
Figura 48. Circuitos equivalentes del ajuste de datos experimentales obtenidos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.	106
Figura 49. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del IN E. arvense y P. auriculata.	108
Figura 50. Comparación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre con diferente acabado inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN (a) E. arvense y (b) P. auriculata.	109
Figura 51. Resistencia a la polarización del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del IN E. arvense y P. auriculata.	110
Figura 52. Densidad de corriente de corrosión del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del IN E. arvense y P. auriculata.	111
Figura 53. Imágenes del MEB de la corrosión del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del IN E. arvense y P. auriculata.	113

Figura 54. Espectros EDS del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 1000 ppm del <i>IN E. arvense</i> (b) y <i>P. auriculata</i> (c) inmerso en agua de mar sintética.....	113
Figura 55. Curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN E. arvense</i>	115
Figura 56. Diagramas de Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del <i>IN E. arvense</i>	117
Figura 57. Diagramas de Bode del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del <i>IN E. arvense</i>	118
Figura 58. Diagramas Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del <i>IN E. arvense</i> durante 24 h.	119
Figura 59. Circuitos equivalentes del latón pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN E. arvense</i>	120
Figura 60. Resistencia a la transferencia de carga del latón sin y con <i>IN E. arvense</i> inmerso en agua de mar sintética durante 24 h.	122
Figura 61. Resistencia a la polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN E. arvense</i> durante 10 días (a) y 24 h (b).	123
Figura 62. Micrografías del latón sin y con <i>IN E. arvense</i> inmerso en agua de mar sintética.	124
Figura 63. Espectros EDS del latón sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del <i>IN E. arvense</i> inmerso en agua de mar sintética.....	125
Figura 64. Curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN P. auriculata</i>	126
Figura 65. Diagramas Nyquist y Bode del latón inmerso en agua de mar sintética sin <i>IN</i> durante 10 días.....	128
Figura 66. Diagramas de Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a, b) y 1000 ppm (c, d) del <i>IN P. auriculata</i> durante 10 días.	128
Figura 67. Diagramas de Bode del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a, b) y 1000 ppm (c, d) del <i>IN P. auriculata</i> durante 10 días.	129
Figura 68. Diagramas Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a) y 1000 ppm del <i>IN P. auriculata</i> durante 24 h de inmersión.....	130

Figura 69. Resistencia a la polarización lineal del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata durante 10 días (a) y 24 h (b).	132
Figura 70. Imágenes del MEB del latón inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN P. auriculata durante 10 días.....	133
Figura 71. Curvas de polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	135
Figura 72. Diagramas de Nyquist del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN E. arvense.	137
Figura 73. Diagramas de Bode módulo y fase del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN E. arvense.	138
Figura 74. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense.....	138
Figura 75. Resistencia a la transferencia de carga del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con IN E. arvense.	141
Figura 76. Resistencia a la polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense.	143
Figura 77. Densidad de corriente de corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense.	144
Figura 78. Imágenes de MEB del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del IN E. arvense.	145
Figura 79. Análisis EDS del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia (a) y presencia de 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del IN E. arvense.	146
Figura 80. Curvas de polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con IN P. auriculata.....	147
Figura 81. Diagramas de Nyquist del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN P. auriculata durante 10 días.....	149
Figura 82. Diagramas de Bode módulo y fase del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del IN P. auriculata.	150
Figura 83. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética.....	151

Figura 84. Resistencia a la transferencia de carga del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN P. auriculata</i>	153
Figura 85. Resistencia a la polarización lineal del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con <i>IN P. auriculata</i>	154
Figura 86. Densidad de corriente de corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del <i>IN P. auriculata</i>	155
Figura 87. Micrografías del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del <i>IN P. auriculata</i>	156

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Estado del arte

El uso de los materiales constituye una parte importante para el desarrollo de la civilización. Desde los inicios de la humanidad se han utilizado materiales como la piedra, madera y metales; con el paso de los años se desarrollaron materiales cerámicos, poliméricos, compósitos y materiales híbridos que el hombre ha ido transformando para su beneficio, haciendo la vida más sencilla.

Los metales son los materiales más utilizados que el hombre descubrió para fabricar herramienta, utensilios y estructuras más resistentes. Sin embargo, el uso de los metales lleva un proceso de transformación y que al entrar en contacto con el medio para su uso final los metales tienden a regresar a su estado original como se encuentran en la naturaleza, formando óxidos. Los metales reaccionan con su medio ambiente a diferentes grados y velocidades lo que conduce a su degradación, fenómeno conocido como corrosión.

La corrosión de los metales genera pérdidas económicas, en la prevención, reemplazo o mantenimiento de materiales, que constituyen un alto costo que repercute en la civilización moderna (Callister y Rethwisch, 2009). De acuerdo a un estudio publicado por NACE internacional en el año 2016, titulado *“International measures of prevention, applications, and economics of corrosion technologies (IMPACT)”*, se estimó que el costo global de corrosión es de US\$ 2.5 trillones, equivalentes al 3.4% del Producto Interno Bruto (PIB) (Gerhardus *et al.*, 2016). Este estudio tuvo como propósito hacer una estimación del costo global de la corrosión a partir de los estudios ya realizados de India 2011-2012, Estados Unidos 1998, Japón 1997, Kuwait 1987 y Reino Unido 1970, con tres sectores de enfoque

agricultura, industria y servicios. Con el fin de abordar los distintos sectores del mundo, se dividió la economía global en regiones económicas similares de acuerdo al banco mundial. Abarcando 9 regiones económicas como se muestra en la figura 1 del costo de corrosión (CoC).

Economic Regions	Agriculture CoC USD billion	Industry CoC USD billion	Services CoC USD billion	Total CoC USD billion	Total GDP USD billion	CoC % GDP
United States	2.0	303.2	146.0	451.3	16,720	2.7%
India	17.7	20.3	32.3	70.3	1,670	4.2%
European Region	3.5	401	297	701.5	18,331	3.8%
Arab World	13.3	34.2	92.6	140.1	2,789	5.0%
China	56.2	192.5	146.2	394.9	9,330	4.2%
Russia	5.4	37.2	41.9	84.5	2,113	4.0%
Japan	0.6	45.9	5.1	51.6	5,002	1.0%
Four Asian Tigers + Macau	1.5	29.9	27.3	58.6	2,302	2.5%
Rest of the World	52.4	382.5	117.6	552.5	16,057	3.4%
Global	152.7	1446.7	906.0	2505.4	74,314	3.4%

Figura 1. Costo Global de la corrosión.
Tomada de Gerhardus *et al.*, 2016.

Por otro lado, la corrosión puede causar accidentes, muchas veces con pérdidas humanas, contaminación de materia prima o fuga de producto. Al mismo tiempo puede causar daño ambiental contaminando el aire, suelo, aguas subterráneas, entre otros. Así mismo, puede existir un paro parcial o total de los procesos de producción por uno o varios días (Raichev, Veleva, y Valdez; 2009).

Existen diferentes métodos de protección de la corrosión, pero uno de los más utilizados es el uso de inhibidores, ya que son considerados económicos y prácticos para su uso en las instalaciones industriales. Los inhibidores de corrosión son agregados al medio corrosivo, disminuyendo la reacción entre el metal y el medio (Singh, Mohapatra, y Pani 2016) (Al-Otaibi *et al.*, 2014). Los inhibidores reaccionan con la superficie metálica o con el ambiente al que están expuestos, dándole un cierto nivel de protección.

Algunos inhibidores se adsorben, protegiendo la superficie metálica mediante la formación de una película (Sastri 2011).

Se han estudiado una gran cantidad de compuestos orgánicos para investigar su potencial de inhibición de la corrosión. Todos estos estudios revelan que los compuestos orgánicos, especialmente aquellos que contienen átomos como el N, S y O, o electrones π muestran una significativa eficiencia de la inhibición (Qiang *et al.*, 2017; Fouda *et al.*, 2014). Desafortunadamente la mayoría de estos inhibidores son compuestos sintéticos, los cuáles son caros y han resultado ser tóxicos para los seres vivos y el ambiente. Algunos efectos de los inhibidores pueden causar daños a los riñones, al hígado y perturbar los procesos bioquímicos en el ser humano, así como el funcionamiento enzimático en general (Raja y Sethuraman 2008).

En respuesta al tema de compatibilidad ambiental, así como las nuevas regulaciones ambientales se han buscado alternativas de inhibidores ambientalmente amigables, por lo que una opción de estudio y desarrollo de nuevos inhibidores es el uso de extractos de plantas. Las plantas son biodegradables, se encuentran fácilmente disponibles, tienen baja o nula toxicidad y sintetizan compuestos químicos naturales como flavonoides, alcaloides, terpenos y ácidos carboxílicos (Petrović Mihajlović y Antonijević 2015; Li *et al.*, 2012; Chidiebere *et al.*, 2012) (Xhanari *et al.*, 2017). Los extractos se pueden obtener a partir de las hojas, tallos, semillas, flores y frutos (Abdel-Gaber *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012).

Diferentes autores han reportado el uso de extractos de plantas como inhibidores de la corrosión, los cuales han resultado ser eficientes, debido a que sus constituyentes tienen una estructura molecular similar a los inhibidores orgánicos sintéticos. Por ejemplo el extracto metanólico de *Artemisia pallens* se estudió como inhibidor de la corrosión del acero dulce

en una solución acuosa 1 M de HCl, reportando una eficiencia de inhibición de 98% a una concentración de 400 mgL⁻¹ (Garai *et al.*, 2012). *Equisetum arvense* fue evaluada como inhibidor de la corrosión del acero A36 en una solución acuosa 0.5 M de H₂SO₄, reportando una eficiencia de inhibición de 78% a una concentración de 400 ppm (Ramírez-Peralta *et al.*, 2018).

Fouda y colaboradores estudiaron los extractos de *Trigonella stellate* y *Hyoscyamus Muticus* como inhibidores de la corrosión del cobre expuesto en una solución acuosa de 1 M de HNO₃ a diferentes temperaturas, encontrando que la eficiencia de inhibición incrementó con el aumento de la concentración del inhibidor y disminuyó con el aumento de la temperatura. Con el extracto de *Trigonella stellate* se obtuvo una eficiencia de inhibición de 90.4% mediante la técnica de EIS a una temperatura de 25 °C (Fouda, Mohamed, y Khalid 2016). Mientras que, con el extracto de *Hyoscyamus Muticus* se obtuvo una eficiencia de 81.4% a temperatura ambiente (Fouda *et al.*, 2015).

El extracto de hojas de *Eremomastax polysperma* fue estudiado como inhibidor de la corrosión del aluminio en una solución acuosa 0.5 M de HCl, reportando una eficiencia de 81.78% utilizando una concentración de 4 g/L a una temperatura de 30 °C (Abakedi, 2017). El extracto de hojas y semillas de *Gossipium hirsutum L.* GLE y GSE respectivamente se evaluaron como inhibidores de la corrosión de la aleación de aluminio 3SR en una solución acuosa 2 M de NaOH usando la técnica de pérdida de masa durante 2 h de inmersión a una temperatura de 30 °C. los resultados mostraron que GLE fue más efectivo que GSE obteniendo una eficiencia de 97% y 94% a una concentración de 52% (v/v) (Abiola, Otaigbe, y Kio 2009).

1.2. Justificación

El cobre y sus aleaciones tienen diferentes aplicaciones en el sector industrial debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Estos materiales son utilizados en la industria eléctrica, tuberías de agua, en tubos de condensadores e intercambiadores de calor. Mientras que el acero al carbono es utilizado como material de construcción debido a sus propiedades mecánicas y bajo costo, y también se utiliza para tuberías de conducción de petróleo y gas.

Sin embargo, el cobre y sus aleaciones y el acero no son totalmente resistentes a la corrosión en medios con cloruros, por lo que debido a su importancia para conservar y aumentar su vida útil, minimizar las pérdidas económicas generadas por problemas de corrosión, garantizar la seguridad humana y problemas ambientales, se deben generar alternativas de inhibidores amigables con el medio ambiente para reducir o minimizar la corrosión.

Por lo que este proyecto de tesis de doctorado propone el estudio electroquímico de la corrosión del cobre, latón y acero 1018 inmersos en agua de mar sintética utilizando los extractos de *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores verdes.

1.3. Hipótesis

Las especies vegetales presentan metabolitos secundarios capaces de regular las reacciones de óxido- reducción por su propiedad antioxidante, por lo que estos metabolitos pueden disminuir los procesos de corrosión de materiales metálicos al ser expuestos en agua de mar sintética.

1.4. Objetivo General

Determinar la capacidad de inhibición de la corrosión de diferentes materiales metálicos (cobre, latón y acero 1018) expuestos en agua de mar sintética, mediante el uso de *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores verdes de la corrosión, en condiciones estáticas y a temperatura ambiente utilizando técnicas electroquímicas para su evaluación.

1.4.1. Objetivos Específicos.

1. Caracterizar los extractos de *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* mediante análisis químicos.
2. Determinar la eficiencia de inhibición de los extractos de *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores verdes de la corrosión del cobre, latón y acero 1018 a temperatura ambiente empleando la técnica de curvas de polarización.
3. Evaluar la eficiencia de inhibición y comportamiento en el tiempo de los extractos de *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores verdes de la corrosión del cobre, latón y acero 1018 a

temperatura ambiente, empleando espectroscopía de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal durante diez días.

4. Analizar la superficie sin y con productos de corrosión y/o adsorción del inhibidor *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* del cobre, latón y acero 1018.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Corrosión

La corrosión es un proceso natural que ocurre en los materiales metálicos debido a que los metales tienden a regresar a su estado original en la naturaleza. En este proceso, el material metálico reacciona química o electroquímicamente con el medio en el que se encuentre sufriendo un deterioro en las propiedades del metal (Salazar-Jiménez 2015).

Por lo tanto, en el proceso de corrosión se generan reacciones de óxido-reducción (Raichev *et al.*, 2009).

- a) Reacción anódica (oxidación): el metal se oxida formando iones positivos (cationes) y libera electrones. Los cationes reaccionan con el oxígeno o agua para formar productos de corrosión, siendo este proceso irreversible.
- b) Reacción catódica (reducción): las especies oxidantes del medio corrosivo aceptan electrones que se generaron en la reacción de oxidación, llevando a cabo la reacción de reducción.

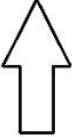
Las principales reacciones de reducción son la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno:



Estas reacciones de óxido-reducción se llevan a cabo en forma simultánea en la interface metal/solución, conocido como proceso de transferencia de carga (Ugaz y Díaz 1988; Sato 2011).

El grado de corrosión depende de varios factores: i) del medio corrosivo, es decir un metal en contacto con el aire se corroe de forma lenta, pero cuando un metal interactúa con soluciones como ácidos, la velocidad de corrosión es muy alta (Ji *et al.*, 2012); ii) del potencial del metal o fuerza electromotriz (FEM) ver figura 2; iii) y de la temperatura y tiempo a la que se encuentre expuesto el material.

Electrode	E°/V
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.34
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.67
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0.90
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.257
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}$	0.401
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.799
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1.2
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1.52


Material Activo

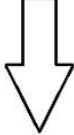

Material Noble

Figura 2. Fuerza electromotriz (FEM) de algunos metales.
Modificada de Wranglen 1985.

2.2. Tipos de corrosión

De acuerdo a Raichev y colaboradores la corrosión de los metales se puede clasificar de acuerdo:

1. al mecanismo mediante el cual ocurren (corrosión química o electroquímica);

2. a las condiciones de operación; y
3. a la destrucción que sufre el metal

En este contexto la clasificación de la corrosión es en función de la destrucción del metal.

1. Corrosión general
2. Corrosión localizada

2.2.1. Corrosión General

La corrosión general o uniforme es la forma más común de corrosión, en la cual el metal sufre un adelgazamiento uniforme sin ningún ataque localizado, formando una película pasiva sobre la superficie (figura 3). Este tipo de corrosión se da principalmente en ambientes secos, húmedos, en soluciones ácidas, en la presencia de contaminantes atmosféricos, en procesos de agua conteniendo sulfuro de hidrógeno (H_2S), hidrocarburos que contienen H_2S , en salmuera (Zaki 2006).



Figura 3. Corrosión general.
Tomada de Tait 2018.

2.2.2. Corrosión localizada

La corrosión localizada se desarrolla en zonas específicas de la superficie metálica y en sitios discretos que hacen difícil detectarlo y por lo tanto representan un mayor riesgo. Este tipo de corrosión depende de la naturaleza y geometría del material, y las condiciones del medio al que está expuesto (Salazar-Jiménez 2015). La corrosión localizada se puede manifestar como:

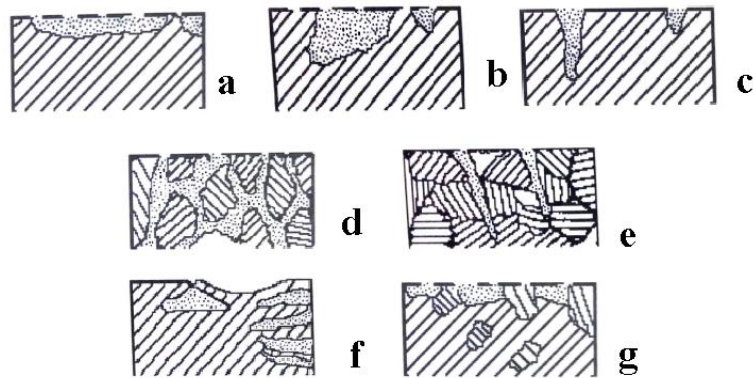


Figura 4. Formas de corrosión localizada.
Modificada de Raichev *et al.*, 2009.

- **Manchas:** se desarrolla superficialmente en áreas relativamente grandes (figura 4a; Raichev *et al.*, 2009).
- **Ulceras:** tienen áreas pequeñas pero se desarrollan a profundidad (figura 4b; Raichev *et al.*, 2009).
- **Picadura:** este tipo de corrosión se inicia debido a la ruptura de la película protectora en pequeños puntos aislados (de 0.1 a 2 mm de diámetro) sobre la superficie produciendo cavidades o agujeros en el metal (figura 4c), el ataque puede ser acelerado por diferencias en el potencial eléctrico entre la picadura y la película (Schweitzer 2003).

Esta es una de las formas más destructivas de la corrosión ya que es difícil de detectar y predecir. La picadura se produce por la presencia de iones agresivos en el electrolito como Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} o NO_3^- (McCafferty 2010). La corrosión por picadura es típica en metales y aleaciones que se pasivan como el hierro, aceros aleados, aluminio, cobre, níquel, titanio y sus respectivas aleaciones (Raichev *et al.*, 2009).

- **Corrosión intergranular:** este tipo de corrosión se da en los límites de grano de un metal (figura 4d), el ataque suele ser rápido y profundo, dando como resultado que el metal pierda fuerza y ductilidad (Schweitzer 2003).
- **Corrosión con agrietamiento:** también conocido como corrosión bajo tensión o stress corrosion cracking, la corrosión del metal se da por exposición a ciertos medios corrosivos y a un esfuerzo mecánico, debido a esto el metal se fractura como se muestra en la figura 4e. Si no existe medio corrosivo o tensión mecánica, la fisuración por corrosión bajo tensión se detiene. Las fisuras se propagan a velocidades que van desde valores de 10^{-11} m/s, hasta valores que superan 10^{-2} m/s (Sastri 2011).
- **Corrosión bajo depósito:** este tipo de ataque se da por depósitos de productos de corrosión, partículas de polvos, incrustaciones y suciedad sobre la superficie del metal (figura 4f), y es causada por el contacto entre metales o metal y no metal. Por ejemplo: en juntas, empaquetaduras, en intersticios entre alambres arrollados, debajo de tornillos o remaches flojos, etc., (Hamdy Makhoulf 2015).
- **Corrosión filiforme:** es una forma de corrosión en grietas (crevice-corrosion), que se genera por debajo de todo tipo de pinturas (lacas acrílicas, epoxipoliámidas, epoxi-aminas y poliuretanos) cuando la

humedad o una solución corrosiva penetra a través de los recubrimientos defectuosos. Esta forma de corrosión se da en forma de filamentos finos que crecen en direcciones aleatorias, los cuales son túneles finos compuestos de productos y a medida que avanza la corrosión filiforme el revestimiento se levanta y el metal se disuelve. La corrosión filiforme no afecta las propiedades mecánicas del metal pero provoca una degradación progresiva del recubrimiento lo que puede conducir a otras formas de corrosión localizada (Hamdy Makhoulouf 2015; Nazarov *et al.*, 2012; Buchheit 2012).

- **Corrosión selectiva:** también conocido como lixiviación selectiva, dealeación (figura 4g). En este tipo de corrosión localizada un elemento de la aleación es removido por corrosión (Schweitzer 2003).

Debido a las pérdidas económicas, efectos que se tienen en las propiedades físicas y mecánicas de los metales, seguridad humana y daño ambiental es necesario minimizar o controlar su degradación para asegurar un tiempo de vida útil mayor.

Existen diferentes formas para minimizar la corrosión, la primera opción es la selección del material de acuerdo a su aplicación, modificando el medio o mediante pinturas o recubrimientos orgánicos.

Para la selección del material se deben tomar en cuenta ciertos criterios al momento de seleccionar el metal o aleación como son: su costo, propiedades mecánicas y físicas, su resistencia a la corrosión, estética dependiendo del lugar de uso, toxicidad y las restricciones legales. Sin embargo, muchas veces es preferible el empleo de inhibidores de la corrosión que constituyen una de las formas más económicas y prácticas para preservar las instalaciones industriales reduciendo el ataque corrosivo (Al-Otaibi *et al.*, 2014).

Inhibidores

Un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que es adicionado en pequeñas concentración (1% en peso) a un medio agresivo minimizando la velocidad de corrosión (Xhanari *et al.*, 2017).

La clasificación de los inhibidores de la corrosión de acuerdo a (Tejeda Benítez *et al.*, 2014) es en función de su origen como se presenta en la Figura 5.

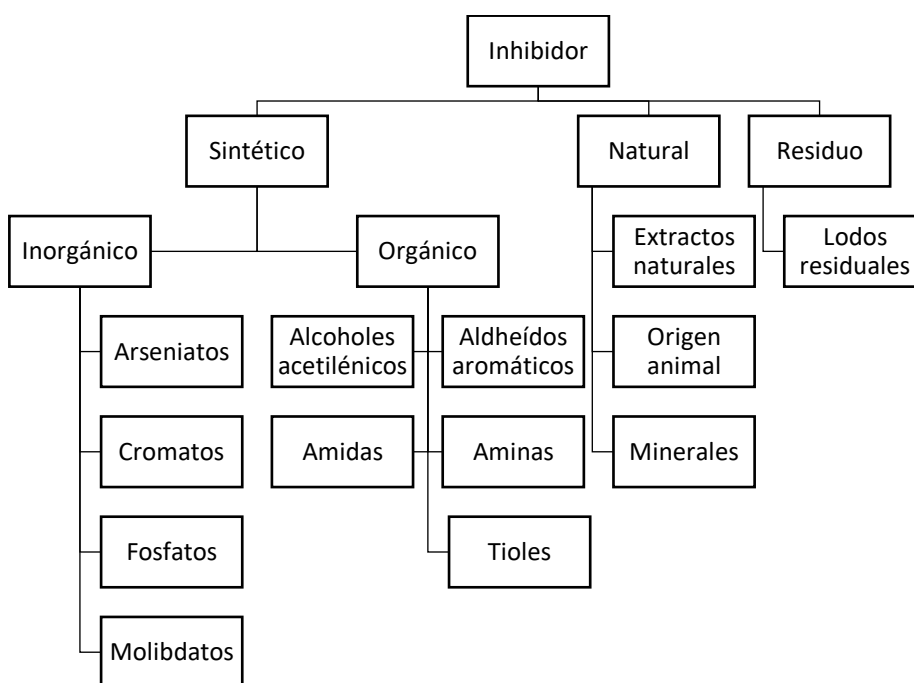


Figura 5. Clasificación de los inhibidores según su origen.
Tomado de Tejeda Benítez *et al.*, 2014.

2.2.3. Inhibidores inorgánicos

Existen dos tipos de inhibidores inorgánicos y dependiendo del proceso de que afectan son considerados anódicos o catódicos. Los inhibidores inorgánicos anódicos o de pasivación bloquean la reacción anódica y favorecen la reacción natural de pasivación, debido a la formación de una

película adsorbida sobre la superficie del metal. Los productos de corrosión formados son adherentes e insolubles (Dariva y Galio 2014). Sin embargo, si no se usa la concentración óptima del inhibidor, este puede favorecer la corrosión en lugar de inhibir (Papavinasam 2011).

Dentro de los inhibidores inorgánicos se pueden mencionar los cromatos (CrO_4^{2-}), nitratos (NO_3^{2-}) y molibdatos (MoO_4^{2-}), este tipo de compuestos son buenos inhibidores pasivantes (Ramírez y Uruchurtu 2011). Con estos inhibidores se promueve la formación de un complejo sobre la superficie del metal, en el que existe la compartición de electrones por algunos de los átomos presentes en el compuesto inorgánico hacia metal, formando un enlace covalente coordinado durante el proceso de adsorción química (Obot, Obi-Egbedi, y Eseola 2011). Sin embargo, los inhibidores anódicos a lo largo del tiempo han resultado ser tóxicos (Haris, Sobri, y Kassim 2019).

Los inhibidores inorgánicos catódicos reducen el proceso de reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno. De acuerdo a Dariva y Galio estos inhibidores forman una barrera de precipitados insolubles sobre la superficie del metal.

2.2.4. Inhibidores orgánicos

Los compuestos orgánicos que han resultado ser inhibidores eficientes de la corrosión tienen en su estructura química átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo; o grupos funcionales tales como ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$) (Vimala, Rose, y Raja 2012; Rani y Basu 2012). La presencia de pares de electrones libres o electrones pi funciones como centros activos de adsorción entre el inhibidor y el metal. Los inhibidores orgánicos pueden actuar como inhibidores catódicos, anódicos o mixtos, mediante el proceso

de adsorción debido a la formación de una película (Dariva y Galio 2014). En la Figura 6 se muestra los tipos de inhibición.

Es posible apreciar que en los casos de inhibición anódica (6a) o catódica (6b) se observa que solo se desplaza la rama correspondiente y en el caso de una inhibición tipo mixta (6c), se modifican ambas ramas. En cuanto al potencial de corrosión (E_{cor}) se ve modificado dependiendo del tipo de inhibición para la inhibición de tipo anódica el $E'_{cor} > E_{cor}$, para el tipo de inhibición catódica $E'_{cor} < E_{cor}$, mientras que para un inhibidor de tipo mixto $E'_{cor} \cong E_{cor}$.

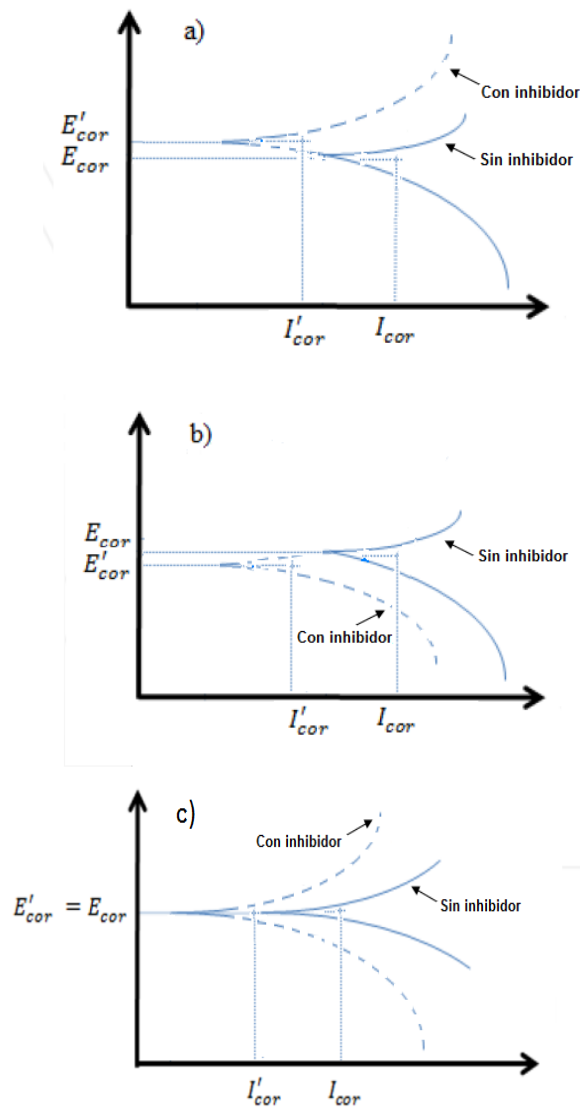


Figura 6. Curvas de polarización de acuerdo al tipo de inhibidor de la corrosión a) anódicos, b) catódicos y c) mixtos.
Modificada de Dariva y Galio 2014.

2.2.5. Inhibidores naturales

Debido a las preocupaciones ambientales para controlar y/o disminuir la velocidad de corrosión de los metales, y de acuerdo a las nuevas regulaciones ambientales, se ha limitado con el paso del tiempo el uso de

inhibidores inorgánicos y orgánicos ya que han resultado ser tóxicos tanto para el ser humano como para el ambiente. Por lo que se han buscado nuevos inhibidores en diversas fuentes (animal o vegetal), que sean amigables con el ambiente, es así como los extractos de plantas han resultado ser una buena opción ya que han mostrado un efecto inhibidor de la corrosión de metales (Anupama *et al.*, 2015).

Las plantas pueden ser empleadas como inhibidores de la corrosión ambientalmente amigables ya que presentan compuestos químicos naturales que son no tóxicos, son consideradas fuentes renovables por lo que se encuentran adecuadamente disponibles y de bajo costo (Vimala *et al.*, 2012; Petrović Mihajlović y Antonijević 2015).

Los extractos de plantas poseen estructuras moleculares complejas con diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas que hace que sean inhibidores eficientes de la corrosión. Algunos otros estudios han mostrado que una característica que comparten estos inhibidores naturales es que presentan actividad antioxidante debido principalmente por la presencia de flavonoides (Ferreira *et al.*, 2015; Amessis-Ouchemoukh *et al.*, 2014). Los polifenoles son metabolitos secundarios, tienen mayor demanda debido a que son conocidos por su capacidad antioxidante, por lo que se considera que contrarrestan la formación de incrustaciones e inhiben la corrosión microbiana y además de que resultan ser menos tóxicos que otros compuestos naturales (Pirvu 2014).

Un inhibidor orgánico puede adsorberse sobre la superficie metálica mediante los electrones formando un enlace de tipo coordinado o bien por fuerzas débiles tipo Vander Waals. Cuando el inhibidor se adsorbe desplaza a las moléculas de agua depositadas en la superficie del metal, el número de moléculas desplazadas depende del tamaño y orientación de la molécula del inhibidor (Papavinasam 2011).

2.2.6. Mecanismo de inhibición

Generalmente, los inhibidores de la corrosión actúan por adsorción de iones o moléculas sobre la superficie del metal.

Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión incrementando o disminuyendo la reacción anódica o catódica, disminuyendo la velocidad de difusión de las especies reactivas hacia la superficie del metal o disminuyendo la resistencia eléctrica del metal (Rani y Basu 2012).

Para que se lleve a cabo la adsorción del inhibidor se deben tomar en cuenta diferentes factores, como la naturaleza y carga del metal, la estructura química del inhibidor y la solución corrosiva. También, es importante mencionar que la eficiencia de los inhibidores de la corrosión toma en cuenta el tamaño de la molécula, si es una molécula aromática y/o tiene enlaces conjugados, la longitud de la cadena de carbono, fuerza de unión con el metal, el tipo y número de grupos funcionales presentes (Marzorati, Verotta, y Trasatti 2019).

Para evitar la disolución del metal los inhibidores forman una barrera sobre la superficie del metal, el cual no permite el acceso del medio corrosivo. Esta capa formada es por la adsorción del inhibidor que se da a través de sus heteroátomos o grupos funcionales. Roberger menciona que la adsorción ocurre por fuerzas de atracción electrostáticas entre los pares de electrones de las especies adsorbidas y las cargas positivas del metal. La adsorción se puede dar por adsorción física (fisisorción) o química (quimisorción) (Roberge 1999; McCafferty 2010).

La eficiencia de un inhibidor también depende de las propiedades químicas, del metal a proteger (estado superficial, pureza, permeabilidad al hidrógeno), así como del medio agresivo (pH, concentración de oxígeno disuelto, iones agresivos) (González Fernandez 1989).

Sin embargo, los inhibidores de la corrosión que se han utilizado, ya sean inorgánicos u orgánicos, son frecuentemente compuestos químicos sintéticos, los cuales resultan ser caros y a lo largo del tiempo se ha demostrado que tienen propiedades tóxicas para los seres vivos y el ambiente. Por lo que en los últimos años se han buscado compuestos orgánicos naturales eficaces como inhibidores de la corrosión, que sean menos tóxicos y ambientalmente amigables (Abdallah 2004). Por lo que los inhibidores verdes podrían ser los más utilizados en un futuro debido a que son menos tóxicos, renovables y fácilmente disponibles. Motivo por el cual se realiza el estudio de los extractos naturales de la corrosión *Equisetum arvense* y *Plumbago auriculata* como inhibidores de materiales metálicos.

2.3. *Equisetum arvense*

Equisetum arvense (*E. arvense*) conocida comúnmente como cola de caballo (figura 7, es una planta perteneciente a la familia Equisetaceae, y que se ha utilizado en la medicina tradicional principalmente por sus propiedades diuréticas y antioxidantes (Jinous Asgarpanah 2012; Pallag *et al.*, 2016; Pallag *et al.*, 2018). De acuerdo con estudios realizados por Oniszczuk *et al.*, se logró identificar mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés), que la cola de caballo contiene compuestos químicos como: Ácido cafeico, Ácido clorogénico, Ácido ferúlico, Kaempferol, Quercetina, Isoquercetina, Apigenina, Luteolina (Oniszczuk *et al.*, 2014; Al-Snafi 2017).



Figura 7. Planta de *Equisetum arvense*.

Tomada de https://es.made-in-china.com/co_eyechem/product_Silica-Acid-7-Horsetail-Extract-Equisetum-Arvense-Extract_risusgrig.html

2.4. *Plumbago auriculata*

Plumbago auriculata (figura 8) es un arbusto que puede llegar a medir hasta 3 m de altura, el cual está cubierto de flores de color azul pálido y agrupado en inflorescencias terminales; por sus bellas flores esta especie vegetal es frecuentemente empleada como planta de ornato. Se ha reportado que la Plumbagina, un compuesto de tipo cumarina se encuentra como parte de su contenido químico y por la cual se le atribuyen a esta especie vegetal propiedades medicinales como anticancerígena, antifúngica, antibacteriana, anti-inflamatoria, y antioxidante (Ferrero *et al.*, 2009).



Figura 8. Planta de *Plumbago auriculata*.

Tomada de <https://www.greenandvibrant.com/blue-plumbago-plant>.

2.5. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son métodos rápidos, ya que polarizan la muestra y aceleran el proceso de corrosión, y son relativamente económicos para obtener las propiedades electroquímicas de un material. Estas técnicas se basan en la capacidad de medir la corrosión de un metal mediante la respuesta del proceso de transferencia de carga a una perturbación electroquímica controlada (Yahya *et al.*, 2014; Munir, Pelletier, y Walsh 2016).

Estas técnicas sirven para evaluar la cinética y mecanismo de corrosión. Las técnicas electroquímicas se clasifican en métodos de corriente directa y de corriente alterna. Mediante estas técnicas se mide el potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión o resistencia a la polarización. La utilización de las técnicas electroquímicas permite la obtención de la densidad de corriente para obtener la velocidad de corrosión del sistema. Algunos métodos obtiene la velocidad de corrosión mediante la conversión de la densidad de corriente mediante la ley de Faraday, otros determinan la densidad de corriente empíricamente mediante las pendientes de Tafel (Sastri 2011).

Para llevar a cabo las técnicas electroquímicas es necesario utilizar una celda electroquímica de tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar) en contacto con un electrolito. Adicionalmente, se requiere el uso de un potencióstato para poder llevar a cabo las mediciones, el cual es un instrumento que mide el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El arreglo experimental se muestra en la figura 9.

Electrodo de trabajo (ET). Es el material bajo estudio, el cual tiene un área conocida, generalmente se encapsulan con un material inerte (resina). Para tener resultados satisfactorios es necesario llevar a cabo un

pretratamiento de la superficie y así obtener una morfología superficial libre de impurezas.

Electrodo de referencia (ER). El electrodo de referencia tiene un potencial fijo, el cual se mantiene constante durante la experimentación. Además debe tener una respuesta rápida y ser resistente a la polarización. Existen diferentes electrodos de referencia como se muestra en la Tabla 1 (Bard y Faulkner 2001; Isecke, Schütze, y Strehblow 2011; Raichev *et al.*, 2009). El potencial electroquímico de estos electrodos de referencia está en función del electrodo estándar de hidrógeno (SHE¹) o electrodo normal de hidrógeno (NHE²).

Tabla 1. Electrodos de referencia y su potencial estándar.

Electrodo de Referencia	Potencial electroquímico (E⁰/V)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ / KCl (Electrodo de calomel)	0.242
Cu/CuSO ₄	0.318
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	0.615
Hg/HgO/OH ⁻	0.926
Ag/AgCl/KCl	0.197
Pb/PbSO ₄ /SO ₄ ²⁻	-0.276

¹ Standard hydrogen electrode

² Normal hydrogen electrode

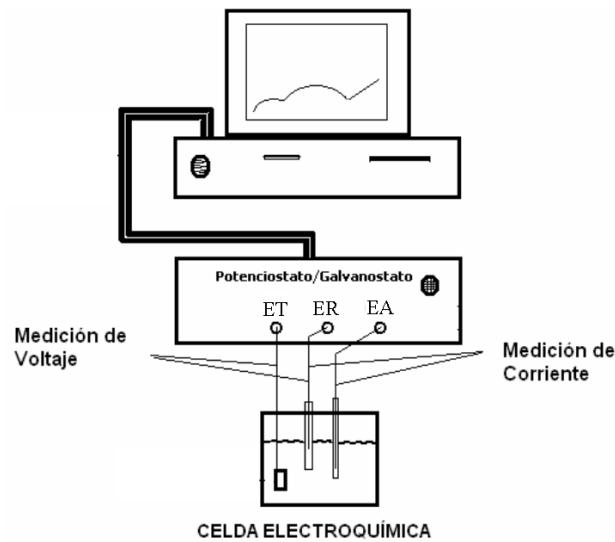


Figura 9. Arreglo experimental para el estudio de corrosión.
Tomado de Ramírez y Uruchurtu 2011.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA). Es el electrodo responsable de cerrar el circuito, generalmente se emplea grafito o platino. En este electrodo se llevan a cabo las reacciones opuestas a las que ocurren en el electrodo de trabajo sin interferir con las reacciones en estudio.

Electrolito. Es una solución conductiva de cargas eléctricas, electrones o iones. Es el agente corrosivo.

2.5.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En el método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se aplica una corriente alterna al electrodo de trabajo con el fin de obtener la cinética de los procesos que se están llevando a cabo en la interface metal/solución. EIE trabaja en el dominio de la frecuencia. El análisis de los

espectros de impedancia obtenidos se analiza por medio de circuitos eléctricos equivalentes (Ramírez y Uruchurtu 2011).

De acuerdo a Ribeiro y Abrantes las ventajas de usar la técnica de EIE son las siguientes:

- Proporciona información sobre la cinética de corrosión.
- Es una técnica precisa y reproducible adecuada para ambientes resistivos.
- Proporciona información acerca del proceso de control electroquímico, indicando si ocurre corrosión por activación, concentración o difusión.
- Caracteriza la morfología de la corrosión.
- Es una técnica no destructiva y no invasiva debido a que las señales aplicadas son de pequeña amplitud, es decir se trabaja muy cerca del potencial de corrosión.
- Permite evaluar la evolución del estado pasivo o activo en el tiempo.

Para llevar a cabo las mediciones de EIE se aplica una señal de amplitud pequeña entre 5 a 20 mV (generalmente 10 mV), con un rango de frecuencias de 0.001 a 100 KHz en un número discreto de frecuencias generalmente 5-10 frecuencias por década (Ribeiro y Abrantes 2016; Berradja 2019). La espectroscopía de impedancia electroquímica es capaz de proporcionar una alta precisión y permite cuantificar tres parámetros que definen el proceso de corrosión: la velocidad de corrosión a partir de la determinación de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), la capacitancia de la doble capa en la interface metal/solución, el transporte de masa, coeficiente de difusión de Warburg (Criado *et al.*, 2013).

Entonces al aplicar una pequeña señal al electrodo, obtenemos la respuesta en corriente a diferentes frecuencias. El equipo al procesar las mediciones de potencial y corriente da como resultado una serie de valores de impedancia, correspondiente a cada frecuencia, como son la impedancia real (Z') e imaginaria (Z''), el módulo de la impedancia total ($|Z|$) y ángulo de fase (θ). A la relación entre impedancia y frecuencia se le denomina espectro o diagramas de impedancia (Medina 2006).

Para el análisis de los datos de impedancia se realiza comúnmente a través de Diagramas de Nyquist y Bode. Los diagramas de Nyquist se grafican con los datos de la componente real (Z') contra la componente imaginaria (Z'') estos gráficos suelen ser semicírculos donde cada punto representa la magnitud y dirección del vector de impedancia con un valor diferente de frecuencia angular (ω), como se muestra en la figura 10.

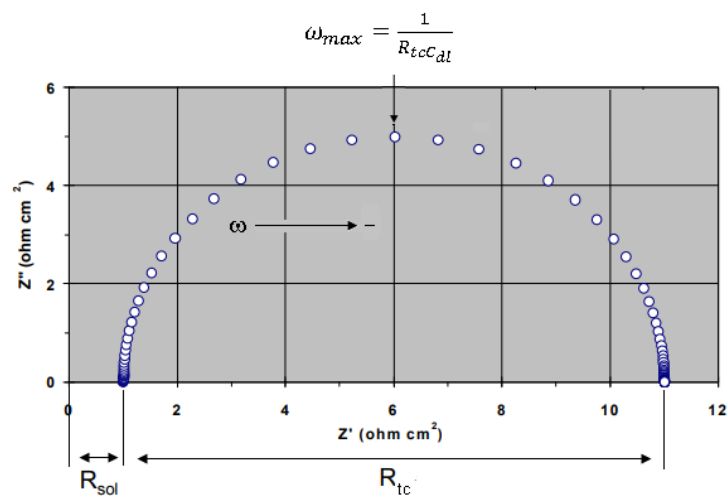


Figura 10. Diagrama Nyquist.

Tomada de <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

A partir de este diagrama se obtiene la resistencia a la solución a frecuencias altas, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), la frecuencia angular máxima (ω_{max}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). La figura 10

muestra una impedancia simple, pero puede existir un sin fin de diagramas según el tipo de proceso que ocurra.

En los sistemas controlados por difusión aparece la impedancia de Warburg, en este caso se describe la transferencia de especies del metal a la solución o a la inversa. En la figura 11, la impedancia de Warburg se traduce en una recta con pendiente igual a 45° y se origina a bajas frecuencias. El semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga y para determinar su valor se hace una extrapolación (Mendoza, Durán, y Genésca).

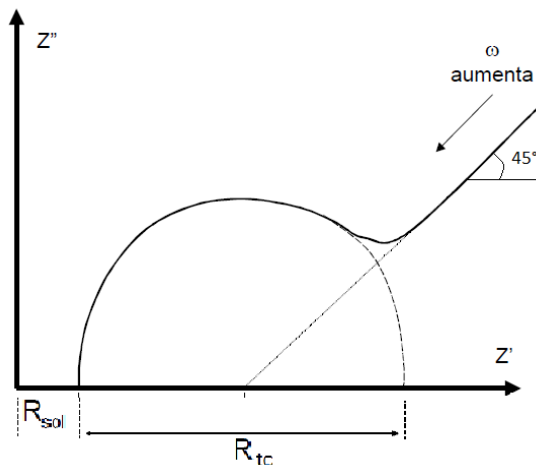


Figura 11. Diagrama de Nyquist con impedancia de Warburg.
Tomada de <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>

Los diagramas de Bode se pueden graficar como el logaritmo de la frecuencia contra el módulo de la impedancia total ($|Z|$) y ángulo de fase como se muestra en la Figura 12a y 12b respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, el análisis de los espectros de impedancia se realiza mediante los circuitos eléctricos equivalentes, los cuales tienen una combinación de resistencias, capacitancias, inductancias o la impedancia de Warburg (Tabla 2).

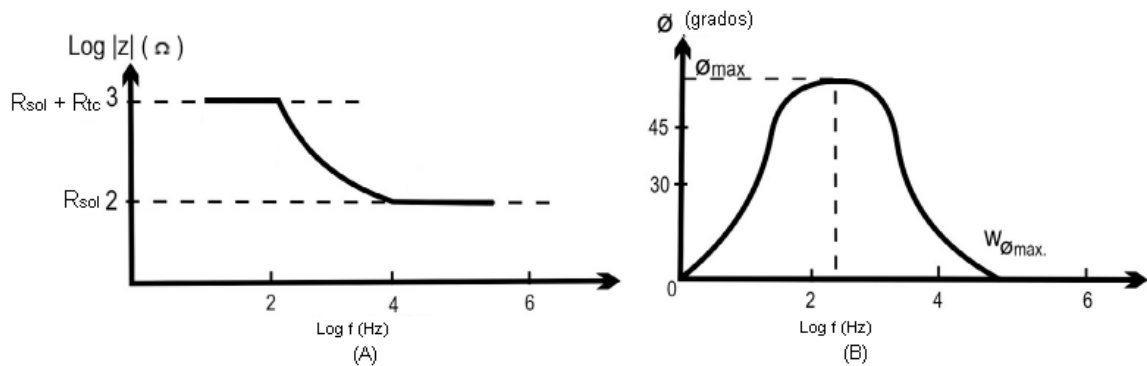






Figura 12. Diagrama Bode (A) módulo de impedancia y (B) ángulo de fase.
Tomada de Ribeiro y Abrantes 2016.

Tabla 2. Elementos usados en los circuitos eléctricos equivalentes

Elemento	Símbolo	Esquema	Impedancia
Resistor	R		R
Capacitor	C		$\frac{1}{j\omega C}$
Inductor	L		$j\omega L$
Elemento de fase constante	Y_o		$\frac{(j\omega)^{-n}}{Y_o}$
Warburg semi-infinito	W	W_o	$\frac{1}{Y_o(j\omega)^{1/2}}$
Warburg finito	O	W_s	$Tang(B(j\omega)^{1/2})/Y_o(j\omega)^{1/2}$

Dónde $j = \sqrt{-1}$; $\omega = 2\pi f$

En sistemas reales los diagramas de Nyquist tienden a ser semicírculos deprimidos con el centro debajo del eje real. Este achatamiento del semicírculo la mayoría de los autores lo atribuyen a una superficie no homogénea. Con el fin de realizar un mejor ajuste de estos diagramas se utiliza un elemento de fase constante (CPE) en lugar de una capacitancia en el circuito eléctrico equivalente. Este CPE puede funcionar como una resistencia cuando $n = 0$, como un capacitor cuando $n = 1$ y si $n = 0.5$ es un

elemento de Warburg (Piratoba, Vera, y Ortiz 2010). En la figura 13 se muestran diferentes semicírculos con valores de n diferentes.

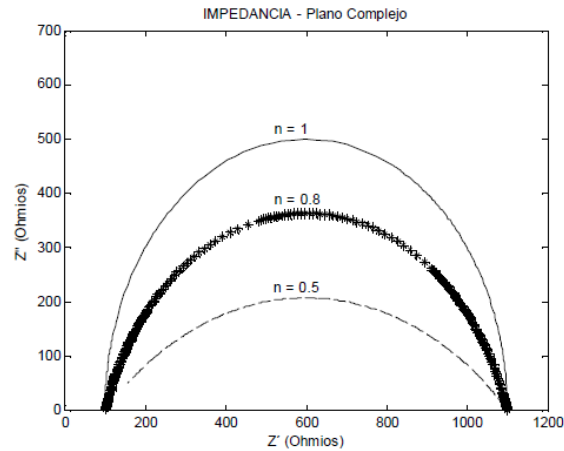


Figura 13. Diagramas de Nyquist con diferentes valores de n .
Tomada de Morales *et al.*, 2010.

La interface metal/solución es caracterizada por una separación de cargas cuyo comportamiento es similar a la de un circuito en paralelo de una capacitancia y un resistor. Por lo que los resultados de EIE usualmente se basan en los circuitos equivalentes. Existen infinidad de circuitos eléctricos equivalentes pero para elegir el correcto se debe cumplir con lo siguiente: tener un significado físico; tener valores adecuados de los elementos del circuito equivalente (solo son aceptables errores pequeños) y ser lo más simple posible (Bonora, Deflorian, y Fedrizzi 1996). En la figura 14 se muestra la representación del circuito Randles.

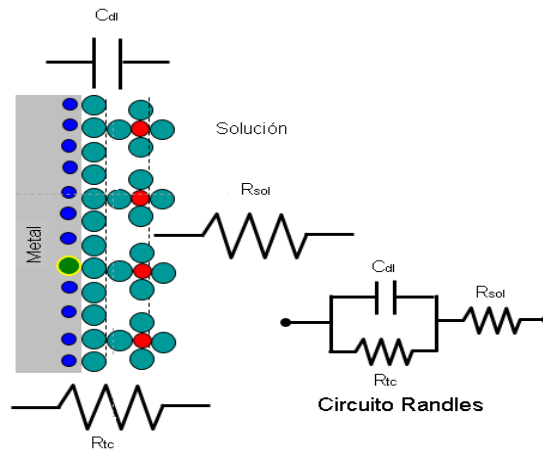


Figura 14. Representación del circuito Randles.

Tomado de <https://www.slideshare.net/GamryInstruments/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy>

2.5.2. Curvas de Polarización

Las curvas de polarización miden la relación entre la corriente y el voltaje por imposición de un gradiente de potencial respecto al potencial de equilibrio. Con esta técnica se determina la cinética de las reacciones que controlan el proceso de corrosión (Ramírez y Uruchurtu 2011). Los resultados de la polarización son graficados en escala logarítmica como se muestra en la figura 15. Los parámetros de corrosión son obtenidos gráficamente. Por extrapolación de la parte lineal de las curvas anódicas y catódicas se obtiene el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), así como las pendientes anódica y catódica. Así mismo, en las curvas de polarización se puede detectar la aparición de picaduras (Sastri 2011).

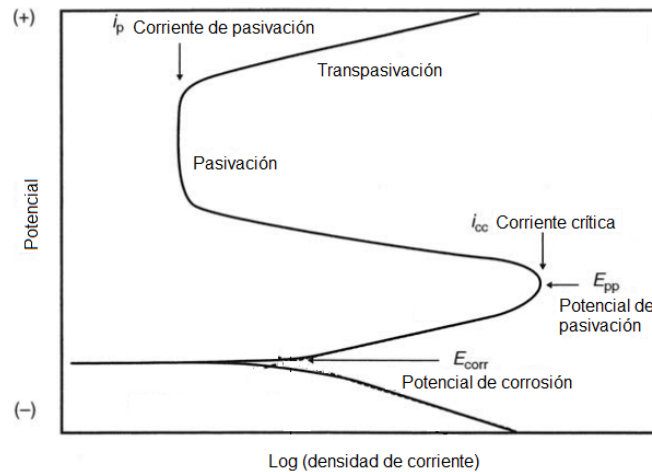


Figura 15. Curva de polarización general.
Modificada de Sastri 2011.

Como se mencionó anteriormente en la polarización se aplica una diferencia de potencial amplia respecto al potencial de equilibrio, es decir desplazar del equilibrio a un metal catódica y anódicamente. La Ecuación 1 que relaciona las reacciones anódicas y catódicas es la ecuación de Butler-Volmer, de acuerdo con la expresión siguiente:

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{-\beta_c n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta_a) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

i es la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (A)

i_o es la corriente de intercambio (A)

β_a es la pendiente de Tafel anódica (mV década⁻¹)

β_c es la pendiente de Tafel catódica (mV década⁻¹)

n es el número de electrones transferidos

R es la constante universal de los gases (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹)

η es el sobrepotencial o potencial de polarización (V)

Las pendientes de Tafel dependen del mecanismo de las reacciones en los electrodos. Sin embargo, no se necesita conocer el mecanismo para la

utilización de la ecuación de Butler-Volmer ya que i_0 , β_a , y β_c son fácilmente medibles (Genescá 2012).

Si el sobrepotencial es mayor al potencial de equilibrio se favorece la oxidación y la reacción inversa se hace despreciable y tomando el logaritmo de la ecuación se puede escribir como en la Ecuación 2 (McCafferty 2010):

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \eta \quad \text{Ec. 2}$$

Donde F es la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹) y α es el coeficiente de transferencia.

Obteniendo así el valor de la pendiente Tafel anódica como se muestra en la Ecuación 3 (Genescá 2012):

$$\beta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad \text{Ec. 3}$$

Si en el caso contrario se favorece la reacción de reducción, la reacción de oxidación se hace despreciable quedando la Ecuación 4 de la siguiente forma:

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \eta \quad \text{Ec. 4}$$

y la pendiente Tafel catódica se obtiene a partir de la Ecuación 5:

$$\beta_c = -\frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)nF} \quad \text{Ec. 5}$$

Para determinar estos valores por extrapolación se hace una gráfica del logaritmo de la corriente (i) contra el potencial de polarización (E) como se muestra en la figura 16.

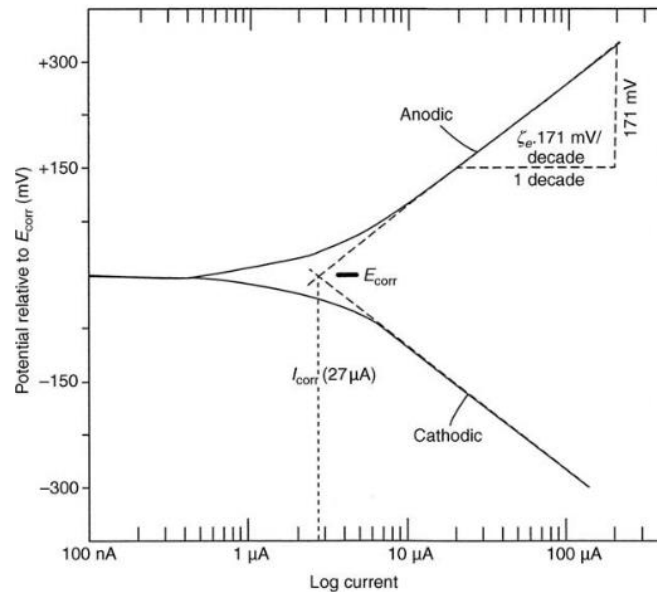


Figura 16. Datos experimentales obtenidos de la gráfica de Tafel. Tomado de Sastri 2011.

Para determinar las pendientes de Tafel se traza una línea tangente a cada una de las curvas. El punto donde se interceptan las rectas se extrapola y se determina la densidad de corriente (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

2.5.3. Resistencia a la polarización lineal

La resistencia a la polarización lineal (RPL) es un método de corriente directa. Es una técnica de estudio de bajo campo donde se aplica una ligera perturbación de potencial entre ± 5 mV y ± 20 mV respecto al E_{corr} , donde la relación de potencial de corrosión y la corriente de perturbación da la resistencia a la polarización proporciona valores para la obtención de la velocidad de corrosión (Sastri 2011). En la figura 17 se muestra el comportamiento lineal de la variación del voltaje cercano al potencial de corrosión.

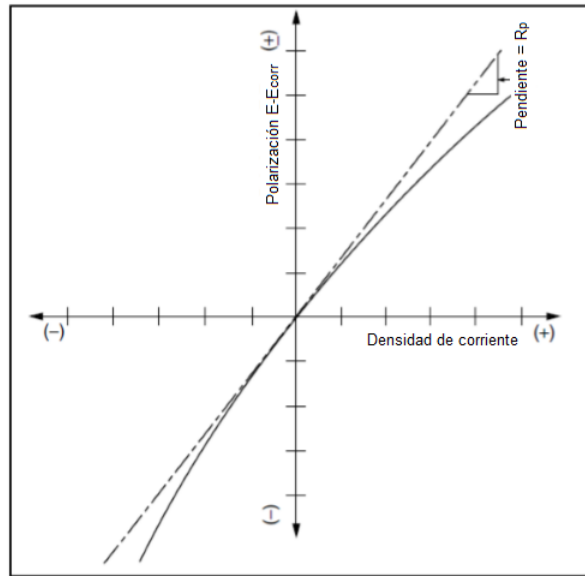


Figura 17. Esquema de la resistencia a la polarización lineal.
Tomada de Corte y Estrella 2010.

Stern y Geary establecieron una relación lineal entre la resistencia a la polarización y la rapidez de corrosión basados en la cinética de los parámetros electroquímicos y la teoría del potencial mixto (Berradja 2019). La pendiente de la curva linealizada es definida como resistencia a la polarización, R_p , el cual es expresado como:

$$R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{E-E_{corr}=0} \quad \text{Ec. 6}$$

Por lo que la densidad de corriente puede ser calculada de acuerdo a la Ecuación 7.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente obtenidas mediante la curva de polarización, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y R_p es la resistencia a la polarización lineal.

Se sugiere que la RPL se utilice solo en sistemas controlados por transferencia de carga. Sin embargo, se ha realizado una aproximación cuando el sistema electroquímico sea controlado por transferencia de masa, control de difusión, de acuerdo a la Ecuación 8:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a}{2.303R_p} \quad \text{Ec. 8}$$

Con el control de difusión la pendiente catódica tiende al infinito, por lo que se dice que hay corriente límite.

2.5.4. Espectroscopía de Infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojo es rápida, económica, fácil y no invasiva. Es un método analítico cuantitativo que detecta las vibraciones moleculares en el rango de infrarrojo medio ($650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Estas vibraciones son específicas para cada molécula y depende del momento dipolar, de las masas de los átomos y de la energía de enlace (Wu *et al.*, 2012; Peak 2013; Petit y Madejova 2013).

La energía de la radiación de IR que sale de una vibración se absorbe en cierta cantidad. Esta absorción se puede medir y da como resultado espectros de IR característicos como se muestra en la figura 18 (Dris *et al.*, 2018).

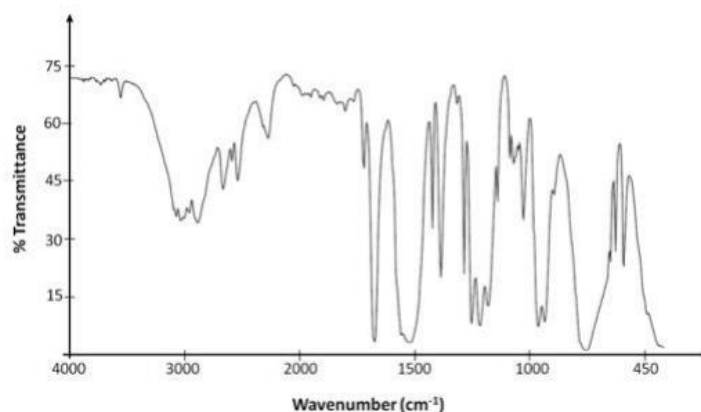


Figura 18. Espectro de infrarrojo.

Tomado de https://www.chromacademy.com/lms/sco533/Introduction_To_Infrared_Spectrscopy.pdf

Los espectros de IR se manifiestan por medio de bandas que corresponden a un movimiento vibracional de uno de los enlaces dentro de la molécula, cada compuesto tiene un comportamiento específico frente a un haz de infrarrojos. Las frecuencias vibracionales de ciertos grupos funcionales corresponden a la absorción de ciertas longitudes de onda de energía IR. Esta absorción de longitudes de onda por una muestra actúa como huella dactilar, para indicar la posible presencia de estos grupos. En la figura 19 se pueden observar algunas frecuencias típicas.

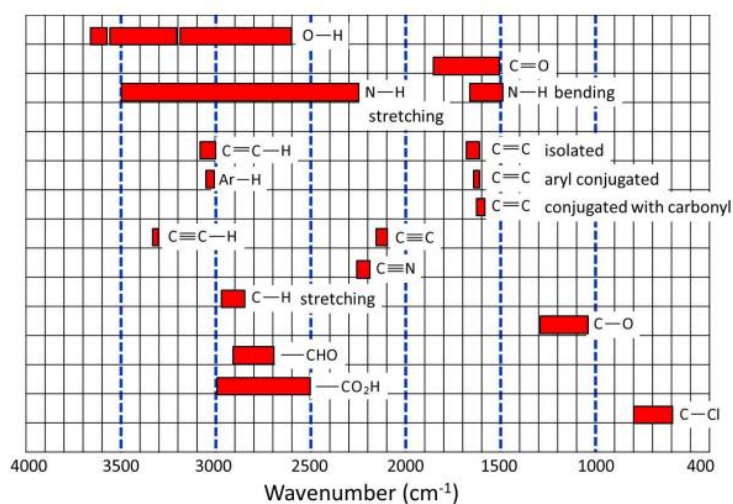


Figura 19. Longitudes de onda típicas. Tomada de

https://www.chromacademy.com/lms/sco533/Introduction_To_Infrared_Spectrscopy.pdf

2.5.5. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM) es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. Una vez separadas las sustancias mediante la cromatografía de masa, éstas son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. La cromatografía de gases tiene la ventaja de ser una técnica rápida, sensible y de alta resolución (Gutiérrez y Droguet 2002).

La técnica de cromatografía de gases se emplea para la separación de mezclas complejas. Esta técnica proporciona el dato de tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos, sin embargo, este dato no es suficiente para la identificación de compuestos. Por ello se hace uso de la técnica de espectroscopía de masas para identificar una sustancia pura. Motivo por el cual se hace uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) (Gutiérrez y Droguet 2002). En la figura 20 se muestra un diagrama de CG-EM.

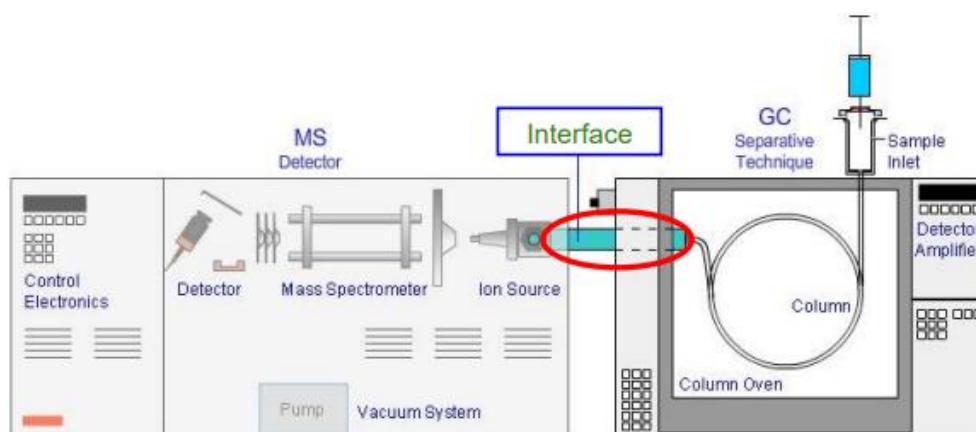


Figura 20. Diagrama de CG-EM.
Tomada de Al-Fekaiki 2015.

Para iniciar el análisis, la muestra es inyectada al cromatógrafo de gases donde se separan las componentes de la mezcla. Esta separación se lleva a cabo en una columna capilar a medida que la muestra recorre la longitud del mismo, de acuerdo a las diferencias en las propiedades químicas de las moléculas. Por lo que la separación de las moléculas depende de la longitud, diámetro y espesor de la película, y de las propiedades de fase. Cada compuesto tiene diferentes tiempos para salir del cromatógrafo de gases (tiempo de retención), lo que permite que el espectrómetro de masas capture, ionice, acelere, desvíe y detecte las moléculas ionizadas por separado. El espectrómetro de masas divide cada molécula en fragmentos ionizados y detecta estos fragmentos en relación masa/ carga (Sahil *et al.*, 2011).

Para llevar a cabo el análisis e identificación de los compuestos presentes en la muestra se realiza por tiempo de retención o comparación del índice con compuestos estándar puros o utilizando el índice de retención de las bases de datos del espectro de masas (Pasikanti, Ho, y Chan 2008).

2.6. Microscopía electrónica de barrido/ Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Estas técnicas permiten analizar la morfología del ataque así como la distribución de los elementos químicos presentes. La diferencia entre el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) es la generación de electrones. El SEM utiliza un filamento para generar el haz de electrones. Mientras que el FE-SEM utiliza un cañón de emisión de campo para la generación de electrones de alta y baja energía. Otra característica del FE-SEM es la utilización de detectores dentro de la lente, que permite trabajar en alta

resolución y bajo potencial (Mikroskop *et al.*, s/f). Sin embargo, el principio de funcionamiento es el mismo para las dos técnicas.

Se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra, lo que provoca la aparición de diferentes señales (figura 21) que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

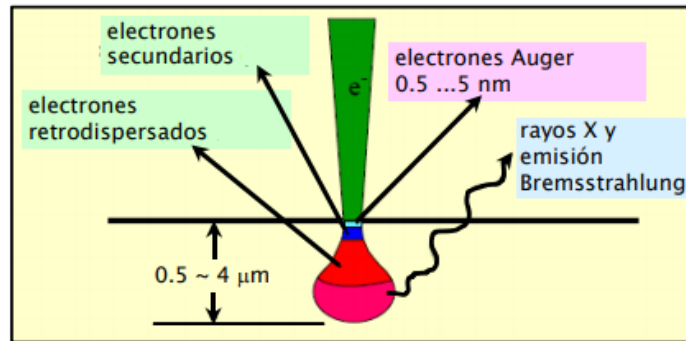


Figura 21. Señal de electrones detectados.
Tomada de <https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>

Los electrones secundarios proporcionan una imagen de la morfología superficial, este tipo de electrones emergen de la superficie de la muestra. La señal de retrodispersados son aquellos que proceden del haz incidente que sale después de haber interactuado con la muestra mostrando una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X muestra espectros e imágenes de la composición de elementos químicos.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Obtención de los extractos

Los tallos de *E. arvense* se adquirieron en el mercado municipal Adolfo López Mateos de Cuernavaca, Morelos. Mientras que, la planta de *P. auriculata* se recolectó en Santa Catarina municipio de Tepoztlán, Morelos.

Los tallos y la planta (tallos, hojas y flores) de *E. arvense* y *P. auriculata* respectivamente fueron cortados y puestos a secar al aire libre a temperatura ambiente. El proceso de extracción se llevó a cabo por maceración con metanol, dejándolos reposar por 48 h. Pasado este tiempo el disolvente se filtró y se eliminó empleando un rota evaporador. Se realizaron 3 ciclos de maceración. El extracto final obtenido fue considerado *el inhibidor natural (IN)*.

Por dilución del inhibidor, preparado a una alta concentración, se prepararon soluciones de 250 y 1000 ppm para el estudio de la actividad inhibitoria de la corrosión.

3.2. Preparación del material metálico

Se utilizaron tres varillas de metal; cobre (99%), latón (65Cu/35Zn) y acero 1018. Se cortaron probetas de los diferentes metales de 0.5 cm de longitud aproximadamente, a las cuales se les realizó una ranura por un extremo para colocar un alambre de cobre para el contacto eléctrico. Posteriormente se encapsuló con resina cristal. Las muestras de cobre se lijaron a grado 600 y pulido espejo. El latón y el acero 1018 se pulieron a espejo. El terminado a espejo se realizó con alúmina de tamaño de partícula

de 1 μm , 0.3 μm y 0.05 μm . El área de superficie expuesta fue de 1.13 cm^2 para el cobre y latón y de 0.28 cm^2 para el acero1018.

3.3. Solución electrolítica

Como electrolito se utilizó agua de mar sintética preparada de acuerdo a la norma ASTM D1141-98. La Tabla 3 muestra la composición química del agua de mar sintética (ASTM International 2003).

Tabla 3. Composición química del agua de mar sintética

Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	24.53
MgCl	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

3.4. Técnicas electroquímicas

Para la realización de los estudios electroquímicos se utilizó una celda con una configuración de tres electrodos; electrodo de referencia de Ag/AgCl, electrodo auxiliar de 80paladio-20platino y electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en un potencióstato Gamry Interface 1000.

3.4.1. Curvas de Polarización

Las curvas de polarización (CP) se realizaron en un rango de potencial respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} . Los parámetros de potencial de corrosión (E_{corr}), corriente de corrosión (i_{corr}), pendiente anódica (β_a) y pendiente catódica (β_c) se calcularon por el método de extrapolación de Tafel (Poorqasemi *et al.*, 2009). Mientras que la eficiencia de inhibición se calculó a partir de la Ecuación 9.

$$\%EI = \frac{(i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}})}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde i_{corr}^0 y i_{corr} es la corriente de corrosión sin y con inhibidor respectivamente.

3.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en un rango de frecuencias de 30 kHz a 0.01 Hz, con una amplitud senoidal de 10 mV. La eficiencia de inhibición se determinó mediante la Ecuación 10.

$$\%EI = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \times 100 \quad \text{Ec. 10}$$

Donde R_{tc} y R_{tc}^0 es la resistencia de transferencia de carga con y sin inhibidor respectivamente.

3.4.3. Resistencia a la Polarización Lineal

La técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) se utilizó para obtener la resistencia a la polarización (R_p) a diferentes intervalos de tiempo. Las mediciones se llevaron a cabo de ± 10 mV respecto al potencial de corrosión. Las técnicas de RPL y EIE se realizaron en secuencia empleando la misma probeta de trabajo durante diez días.

3.5. Microscopía Electrónica de Barrido

A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó el análisis superficial de las probetas utilizadas para las pruebas de RPL y EIE después de diez días de inmersión y posteriormente sin productos de corrosión. Se utilizó un MEB Leo VP (presión variable) 1450 y un FESEM modelo SU5000 Hitachi.

3.6. Caracterización del inhibidor

3.6.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EI-TF) del inhibidor natural (*IN*) se realizó usando un espectrofotómetro de infrarrojo Alpha marca Bruker con sistema de tratamiento de datos software OPUS 7.2. El análisis fue realizado por escaneo de la muestra en un rango de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , se utilizó el extracto puro.

3.6.2. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

La separación e identificación de los componentes químicos mayoritarios presentes en el *IN* se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a espectroscopía de masas (CG-EM) Agilent 6890, serie GC System Plus, equipado con un detector Agilent 5973 Network, Mass Selective Detector. Equipado con una columna capilar de fenil-metil-silicón al 5 % de 30 m de longitud y diámetro de 250 μm y pared de 0.25 μm . La programación de la rampa de temperatura fue: T_{inc} 45 °C, T_{fin} 250 °C y un gradiente de 10 °C/min. El patrón de fragmentación de los compuestos separados se comparó con la base de datos del mismo equipo, Mass Spectral Libraries N-15598, Rev. D 02.00.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de *Equisetum arvense*

4.1.1. Análisis de EI-TF

En la figura 22 se muestra el espectro de infrarrojo del *IN E. arvense*. De acuerdo al espectro obtenido se encontraron las siguientes señales: alrededor de los 3347 cm^{-1} , una señal ancha característica de enlace O-H (estiramiento), otra señal a 2922 y 2855 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) es asignable a enlaces de tipo C-H. En 1727 cm^{-1} se muestran las vibraciones de enlace C=O, características del grupo carbonilo, así como vibraciones en 1050 cm^{-1} correspondiente a la presencia de tensiones C-O. De acuerdo a la literatura la presencia de oxígeno y dobles enlaces en las estructuras químicas de los compuestos utilizados como inhibidores de la corrosión han resultado ser eficientes.

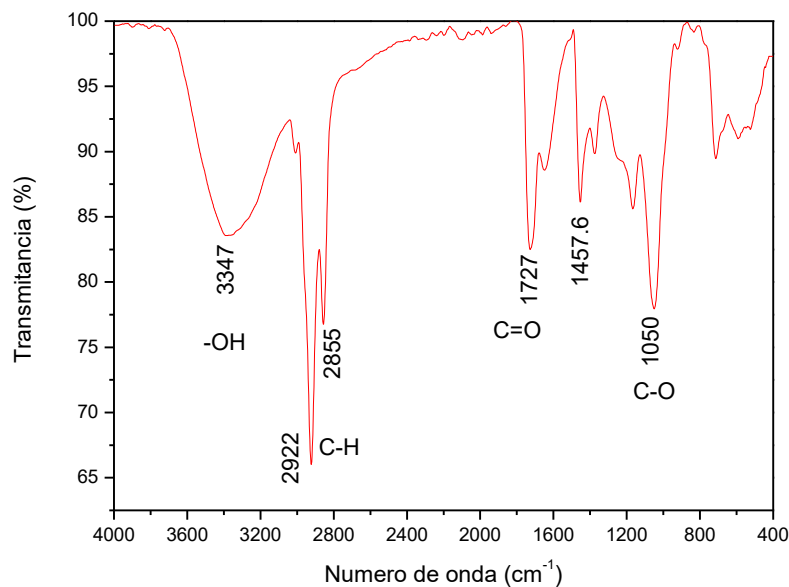


Figura 22. Espectro de EI-TF del *IN E. arvense*.

4.1.2. Análisis de CG-EM

A través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) se separaron e identificaron los compuestos mayoritarios contenidos en el *IN E. arvense*, considerando para ello tres criterios.

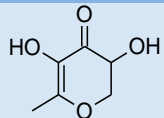
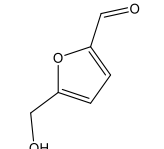
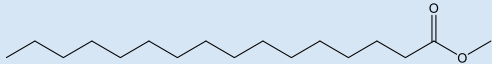
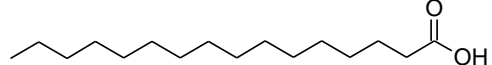
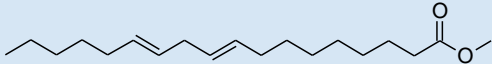
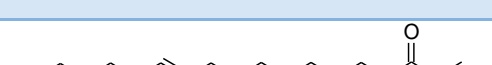
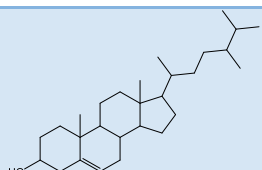
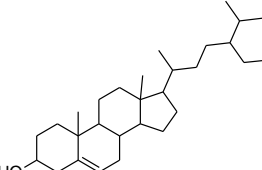
El primer criterio está directamente relacionado a la cromatografía de gases, se destacan los compuestos del *IN E. arvense*, que una vez separados, presentaron señales con mayor porcentaje de área bajo la curva con respecto al porcentaje total de todos los picos.

Como segundo criterio, se relaciona con la similitud del patrón de fragmentación que se obtiene a través de la espectrometría de masas, los componentes del *IN E. arvense* que presentaron un porcentaje de fragmentación similar o superior al 90 % con respecto al compuesto patrón comprendido en la base de datos del equipo, fueron considerados como identificados.

En el tercer criterio, los compuestos mayoritarios (similitud de fragmentación mayor al 90 % con respecto del estándar o patrón), fueron contrastados con los reportes previos de la literatura, con la finalidad de determinar si estos compuestos han sido previamente reportados como productos naturales. A través de este análisis comparativo fue posible identificar en el *IN E. arvense* ocho de los componentes separados e identificados. Su identidad, su abundancia y su estructura química de estos compuestos se muestran en la Tabla 4. Los resultados de la composición química del *IN E. arvense*, muestran que los compuestos presentes en alto porcentaje son: una cetona aromática (1) en un 13 %, ácidos grasos y sus respectivos ésteres (3-6) alrededor de un 36 %; un aldehído (2) en un 4 % y terpenos (7 y 8) en un 15 %.

Los ácidos grasos se han encontrado presentes en inhibidores naturales estudiados como reductores de la velocidad de la corrosión de metales en medio ácido. Eddy *et al.*, reportaron que el exudado de goma *Daniella oliverri* inhibió en un 72 % la corrosión que se produce en el acero dulce en 1.0 M de ácido clorhídrico cuando se emplearon 500 mg/L de la goma, mencionando que ésta contiene un 11.73 % de ácido hexadecanoico (Eddy *et al.*, 2012).

Tabla 4. Compuestos químicos naturales identificados por CG-EM en el *IN E. arvenses*

Compuesto	t _r (min)	% abundancia	[M] ⁺	Estructura Química
2,3-dihidro-2,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona (1)	9.56	13.99	144	
5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído (2)	10.74	4.79	126	
Éster metílico del ácido hexadecanoico (3)	18.94	2.07	270	
Ácido hexadecanoico (4)	19.38	14.85	256	
Éster metílico del ácido 9, 12-octadecadienoico (5)	20.59	1.11	294	
Éster metílico del ácido 9, 12, 15-octadecatrienoico (6)	21.10	18.63	292	
Campesterol (7)	32.25	6.29	400	
Sitosterol (8)	37.03	9.68	414	

tr = tiempo de retención en CG; [M⁺] masa del ion molecular en EM

La 2,3-dihidro-2,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4ona (**1**), también conocida como dihidro-hidroxi maltol es un azúcar inusual que fue reportada por Yoshiki y Okubo en 1995 tras haber sido aislado de los hipocotílos de *Dolichos lablab* (Yoshiki y Okubo 2009). Este compuesto no muestra antecedentes de haber sido estudiado como inhibidor de la corrosión.

Referente a los demás compuestos presentes en *E. arvense* no se encuentran reportados como inhibidores de la corrosión. Con todo lo anterior es posible distinguir que la actividad inhibitoria que se reporta en este trabajo para *E. arvense* en contra de la corrosión que se produce para el cobre en agua de mar sintética se deriva del conjunto de compuestos presentes en el extracto metanólico de esta especie vegetal.

4.2. Caracterización de *Plumbago auriculata*

4.2.1. Análisis de EI-TF

El espectro de infrarrojo del inhibidor *P. auriculata* se muestra en la figura 23, en el cual se muestran bandas vibracionales de los enlaces presentes de los productos mayoritarios del inhibidor.

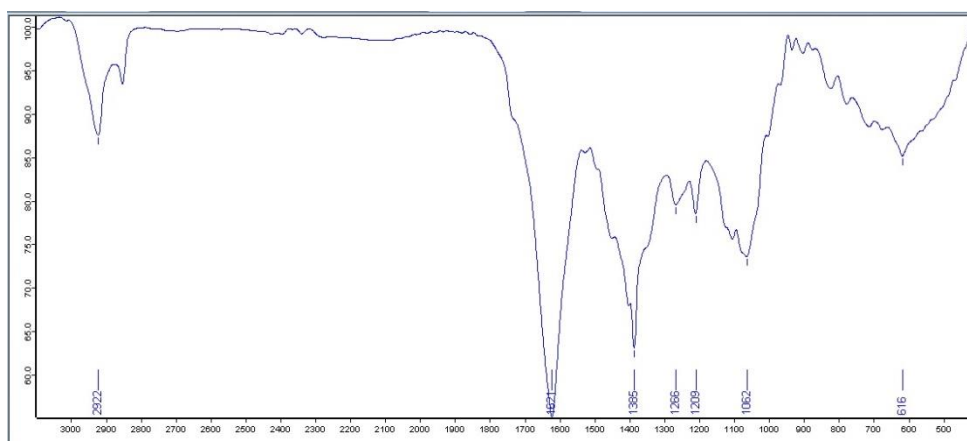


Figura 23. Espectro de infrarrojo del inhibidor *P. auriculata*.

La banda de vibración a 2922 cm^{-1} es característica del estiramiento de enlaces C-H que se presenta en cadenas alifáticas de alcanos. Se evidencia la presencia del grupo funcional tipo amida por la señal de vibración que se observa a 1621 cm^{-1} , banda vibracional de tensión de enlace característica de enlace C-N de carbonilo unido a nitrógeno (Litescu *et al.*, 2012).

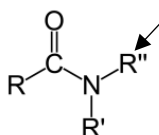


Figura 24. Grupo funcional amida.

Las bandas vibracionales a 1385 cm^{-1} y en 1266 cm^{-1} , son atribuibles a enlaces C-H de carbonos vinílicos; la vibración en 1062 cm^{-1} evidencia enlaces C-C y que es típica en compuestos orgánicos.

4.2.2. Análisis CG-EM

El análisis del contenido químico realizado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) del extracto metanólico de *P. auriculata*, empleado como inhibidor natural de la corrosión en éste trabajo de investigación, se muestran en la Tabla 5. La CG-EM permitió separar e identificar a los compuestos mayoritarios contenidos en el extracto metanólico de *P. auriculata* considerando tres criterios.

El primer criterio se relacionó con la cromatografía de gases, por lo que fueron considerados como compuestos mayoritarios, sólo aquellos que generaron señales con mayor porcentaje de área bajo la curva con respecto

al porcentaje del área total de todos los picos, por lo que fueron seleccionados aquellos compuestos del extracto metanólico de *P. auriculata* que una vez separados produjeron las mayores señales (Tabla 5).

Como segundo criterio, se relacionó la similitud del patrón de fragmentación que se obtuvo de la espectrometría de masas, los componentes del extracto metanólico de *P. auriculata* que mostraron una similitud similar o superior al 90 % con respecto al patrón de fragmentación de los compuestos estándares comprendidos en la base de datos del equipo.

Tabla 5. CG-EM del contenido químico extracto metanólico de *P. auriculata*.

Compuesto	t_r (min)	[M] ⁺	Fragmentación
Felandreno (1)	9.12	136	121, 93, 91, 77, 65, 41, 27
6,6-dimetil-2-metileno-biciclo[3.1.1] (2)	9.20	136	121, 107, 93, 79, 67, 53, 41, 27
β -Mircene (3)	9.65	136	121, 93, 69, 41, 27
1-metil-4-(1-metiletil)-benceno (4)	10.64	134	119, 103, 91, 77, 65, 51, 27
1-metil-5-(1-metiletenil-ciclohexeno (5)	10.76	136	121, 107, 93, 68, 41, 27
1-metil-4-(1-metiletil)-1,4-ciclohexadieno (6)	11.66	136	121, 93, 77, 65, 43, 27
2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4ona (7)	14.31	144	126, 115, 101, 72, 55, 43
Teobromina (8)	32.23	180	151, 137, 109, 94, 82, 67, 55, 42, 28
Éster metílico del ácido hexadecanoico (9)	33.03	270	239, 227, 213, 119, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 87, 74, 55, 43
Ácido hexadecanoico (10)	33.78	256	239, 213, 199, 171, 157, 129, 115, 97, 83, 73, 60, 43, 29
Éster metílico del ácido 9,12-octadecadienoico (11)	36.235	294	263, 178, 150, 136, 123, 109, 95, 81, 67, 55, 41, 29
Fitol (12)	36.58	281	196, 179, 137, 123, 111, 95, 71, 57, 43
Éster metílico del ácido 7,10,13 hexadecatrienoico (13)	37.10	278	149, 165, 121, 108, 93, 79, 67, 55, 41, 29

Continuación tabla 5...

Sitosterol (14)	56.51	414	396, 381, 329, 303, 273, 255, 231, 199, 161, 145, 133, 119, 107, 95, 81, 69, 55, 43, 29
β -Amirina (15)	57.23	426	393, 257, 243, 218, 203, 189, 175, 161, 147, 135, 109, 95, 81, 69, 55, 43, 28
Lup-20(29)-en-3-one (16)	57.77	424	409, 355, 342, 313, 257, 245, 323, 218, 205, 189, 175, 161, 149, 135, 109
Lupeol (17)	58.34	426	411, 393, 370, 315, 257, 218, 207, 189, 175, 161, 147, 135, 121, 109, 95, 81, 55, 43
Acetato, (3 β)-Lup-20(29)-en-3-ol (18)	61.15	468	453, 408, 393, 357, 298, 249, 229, 218, 189, 175, 161, 147, 135, 109, 95, 81, 69, 55, 43

tr = tiempo de retención, [M+] masa del ion molecular

El tercer criterio de identificación considerado fue el análisis comparativo realizado con los compuestos químicos reportados en la literatura, para distinguir de entre los compuestos identificados por fragmentación de masas, aquellos que se encontrarán previamente reportados como productos naturales.

A través de lo anterior fue posible identificar en el extracto metanólico de *P. auriculata* 18 componentes mayoritarios. El patrón de fragmentación que permitió identificarlos (Tabla 5) y en la figura 25 se muestra la estructura química de éstos compuestos.

Los resultados de la composición química del extracto metanólico de *P. auriculata*, mostró la presencia de un 25 % de terpenos (1-6); un 9 % de una cetona aromática (7), un 2 % del alcaloide teobromina (8). Entre ácidos grasos (10, 13) y los respectivos ésteres metílicos (9, 11, 14) tuvo una composición del 15%. Mostró un 0.5 % de fitol, cerca de un 35 % de triterpenos (15-19).

Los ácidos grasos se han encontrado presentes en otros inhibidores naturales estudiados como reductores de la velocidad de la corrosión, por ejemplo, Eddy *et al.*, 2012; reportaron que el exudado de goma *Daniella oliverri* inhibió la corrosión de acero dulce en 1.0 M de ácido clorhídrico en un 72 %, mencionando además que este exudado de goma contiene un 11.73 % de ácido hexadecanoico. En el estudio de la goma de *Gloriosa superba* como inhibidor de la corrosión del aluminio en ácido clorhídrico, se reportó entre sus componentes químicos al ácido 9-octadecanoico (Eddy *et al.* 2014).

La 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4ona (7), también conocida como dihidro-hidroxy maltol, es un azúcar inusual que fue reportada por Yoshiki *et al.*, 1995 tras haber sido aislada de hipocotilos de *Dolichos lablab*. No muestra antecedentes de haber sido estudiada como inhibidora de la corrosión (Yoshiki y Okubo 2009).

El alcaloide teobromina (8) ha sido reportado como un compuesto de *Cola acuminata*, esta especie mostró actividad inhibitoria de la corrosión para el acero dulce en HCl (Loto y Popoola 2011). También esta reportado que se encuentra en *Camelia sinensis*, la cual mostró actividad inhibitoria de la corrosión para el acero dulce en H₂SO₄ 0.5 M (Loto 2011).

Recientemente Elmsellem y colaboradores estudiaron a la teobromina como inhibidor verde de la corrosión del acero dulce en 1 M HCl, reportando una eficiencia del 90 % empleando una concentración de 1 gL⁻¹ (Elmsellem *et al.* 2016).

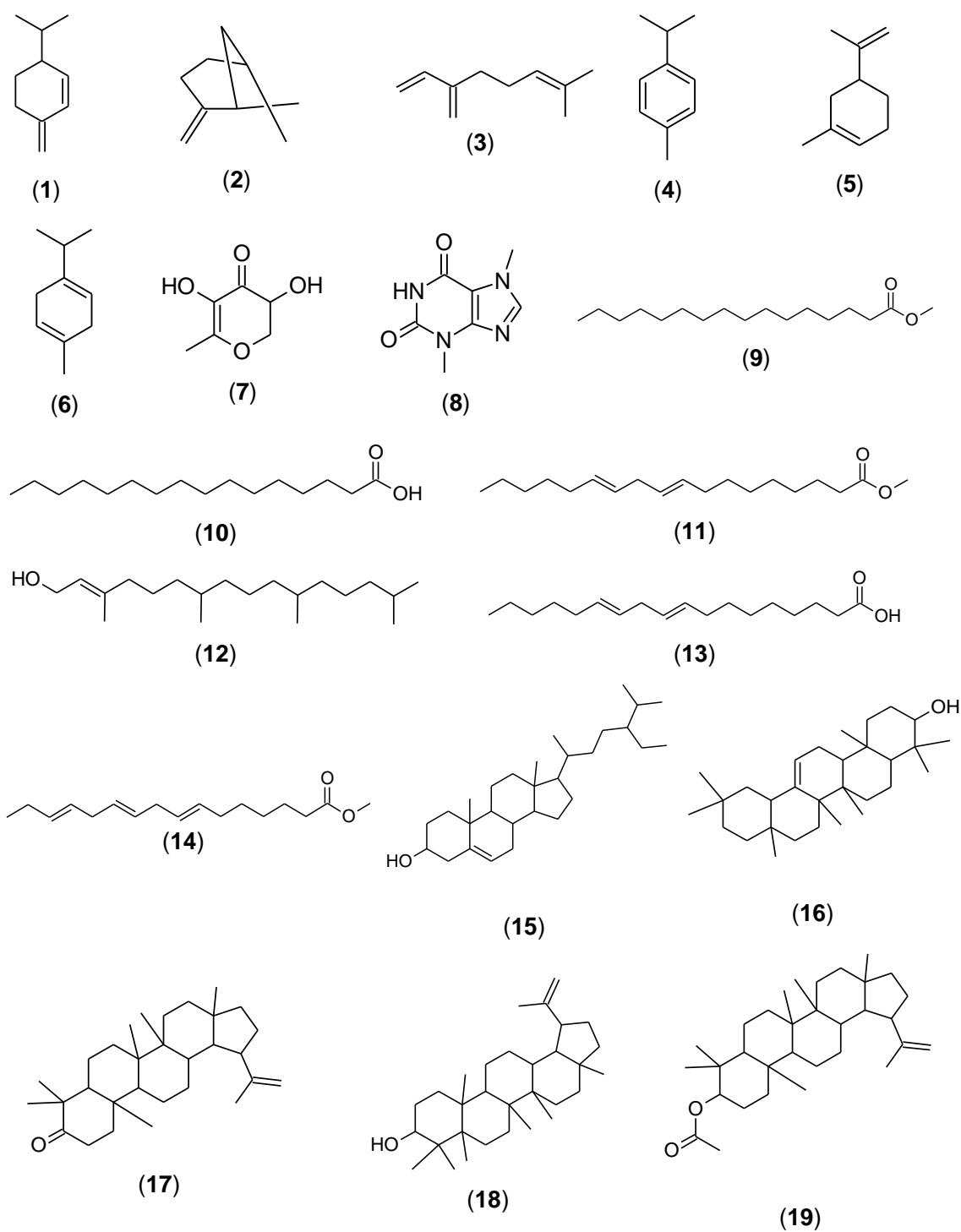


Figura 25. Compuestos mayoritarios presentes en el extracto metanólico de *P. auriculata*, empleado como inhibidor natural.

Con todo lo anterior es posible distinguir que la actividad inhibitoria de la corrosión que se reporta en este trabajo para *P. auriculata*, se deriva del conjunto de compuestos presentes en el extracto metanólico.

4.3. Evaluación del Cobre con *E. arvense*

4.3.1. Curvas de Polarización

Las CP para el cobre en agua de mar sintética en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones del *IN* se muestran en la figura 26. Los parámetros de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y pendiente anódica (β_a) se muestran en la Tabla 6. Las CP se realizaron en un rango de potencial de -600 a 800 mV.

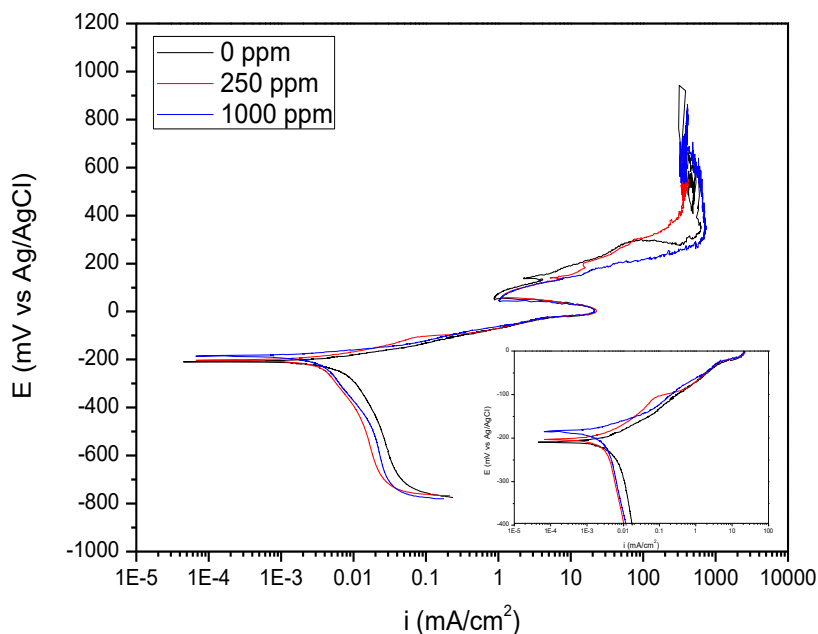


Figura 26. Curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* a una concentración de 250 y 1000 ppm.

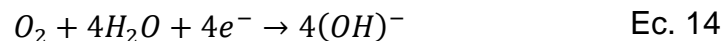
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

<i>IN</i> ppm	i_{corr} mA/cm²	E_{corr} mV	β_a mV/dec	%EI
0	0.007826	-208.73	67.96	---
250	0.003733	-201.94	59.51	52.30
1000	0.003617	-184.36	36.05	53.78

La CP del cobre sin inhibidor mostró un comportamiento típico en solución salina, reportado en la literatura, donde se pueden distinguir tres zonas en la curva anódica: una región Tafel cercano al E_{corr} debido a la disolución del cobre, Ecuación 11; una región donde disminuye la i_{corr} de 21 a 1 mA/cm² debido a la formación de una película de CuCl, Ecuación 12, la cual debido a su pobre adhesión se transforma a un potencial aproximado de 50 mV, hasta llegar una región donde aumenta la corriente hasta un valor límite a un potencial de 300 mV debido a la formación de especies Cu (II), Ecuación 13, el cual es responsable de la disolución del cobre (Kear, Barker, y Walsh 2004; Hu *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012).



La reacción que se lleva a cabo en la curva catódica para el cobre en medio salino es la reducción de oxígeno (Sherif y Park 2005; Brock y Zaroog 2017)(Brock y Zaroog 2017).



La curva catódica muestra un comportamiento difusivo con una línea casi vertical característica de la corriente límite, indicando el proceso de transporte de masa del oxígeno disuelto (Moretti y Guidi 2002; Tian *et al.*, 2015).

Con la adición del *IN E. arvense* a una concentración de 250 y 1000 ppm, las CP tienen la misma forma que el blanco, lo que indica que el *IN E. arvense* solo retarda las reacciones de óxido-reducción sin modificar el mecanismo de corrosión (Zhang *et al.*, 2018); sin embargo, se puede apreciar que el mayor efecto del *IN* es en la rama catódica por lo que el inhibidor tiene una mayor influencia en la reacción de reducción de oxígeno. Aunque la rama catódica sigue presentando una corriente límite debido al proceso de difusión.

Así mismo, se observa que E_{corr} es ligeramente modificado hacia valores más positivos en presencia del *IN E. arvense*, oscilando de entre -208.73 y -184.36 mV.

Por otro lado, β_a no tiene un cambio significativo respecto a la solución sin inhibidor. Lo que sugiere que el inhibidor adsorbido sobre la superficie del cobre actúa bloqueando los sitios activos del metal sin afectar el mecanismo de corrosión (Al-Mhyawi 2014). La i_{corr} disminuye de 0.007826 a 0.003617 mA/cm². Obteniendo una eficiencia de inhibición de 52.30 y 53.78% para 250 y 1000 ppm respectivamente.

4.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los resultados de EIE del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* durante diez días se muestran en las figuras 27 y 28. En los diagramas de Nyquist (figura 27a) se observa un semicírculo deprimido en la

región de alta frecuencia continuando con una línea recta hacia valores de baja frecuencia, en los tiempos iniciales hasta 48 h a 0 ppm. El semicírculo a alta frecuencia es atribuido a la resistencia de transferencia de carga. Mientras que el área de baja frecuencia es atribuida a la impedancia de Warburg, relacionado a la difusión de especies de reactivos y productos desde la superficie del electrodo al seno de la solución o del seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Así mismo se puede observar que el diámetro del semicírculo aumenta respecto al tiempo inicial, sin embargo, el diámetro es aparentemente igual durante los diez días de inmersión del cobre en el agua de mar sintética, este comportamiento se puede atribuir a que los productos de corrosión formados no son protectores. En los diagramas de Nyquist con 250 ppm de *IN E. arvense* mostrados en la figura 27b, se observó un comportamiento similar que el blanco pero los diámetros de los semicírculos son menores a los obtenidos con el cobre sin *IN*. Esta disminución se puede atribuir que el *IN E. arvense* facilita el proceso de corrosión del cobre en el agua de mar sintética.

Con la adición de 1000 ppm del *IN E. arvense* (figura 27c y d) se observó que el diámetro del semicírculo disminuye durante las primeras 6 h, después aumenta hasta las 21 h y posterior a este tiempo el semicírculo disminuye hasta el final de las 240 h. Este comportamiento sugiere que durante las primeras horas el *IN* facilita la transferencia de electrones entre el cobre y la solución para dar lugar a la formación de una película sobre la superficie del cobre, la cual actúa como barrera retardando el proceso de corrosión, reflejando un aumento en la resistencia.

Sin embargo, la disminución del diámetro de los semicírculos causó que el proceso de corrosión se torne más agresivo ya que la resistencia disminuye, dejando de manifiesto el establecimiento del fenómeno de transferencia de masa como proceso controlante.

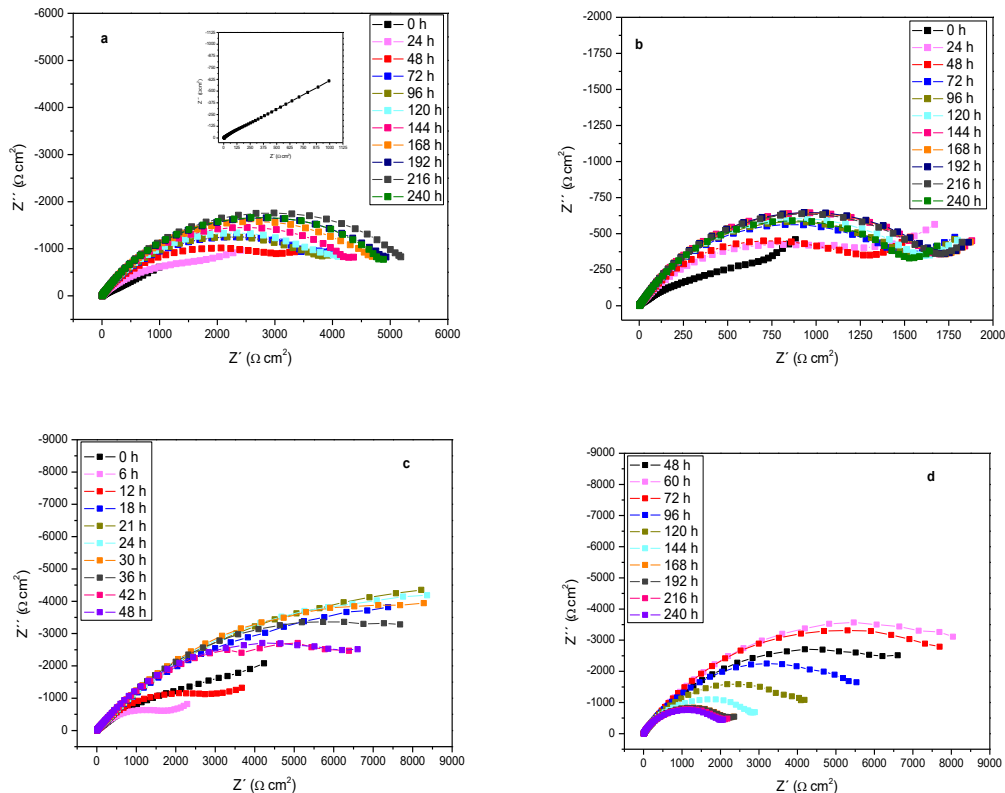


Figura 27. Diagrama Nyquist del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c y d) del *IN E. arvense*.

En la figura 28 se muestran los diagramas de bode (ángulo y módulo) del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* durante diez días. De acuerdo a la figura 28a, en los diagramas de bode módulo se aprecia a medida que se incrementa el tiempo de inmersión, solamente se observa una pendiente a diferencia del tiempo cero, en la cual existen dos pendientes una relacionada a la transferencia de carga en el rango de alta frecuencia y la segunda a bajas frecuencias se atribuye a la impedancia de Warburg. En los diagramas de fase únicamente se observan anchos, este comportamiento es característico para un proceso de corrosión del cobre controlado por transferencia de carga (Hong *et al.*, 2012; Tian, Li, y Hou 2011). En los diagramas de Bode con 250 ppm del *IN E. arvense* a la

solución corrosiva (figura 28b), se puede observar que la impedancia se mantiene casi constante durante los diez días de inmersión que comparado con el blanco se observa que los valores obtenidos son menores, con esto se puede atribuir que hay una mayor rapidez de corrosión. Lo mismo se puede observar en los diagramas de fase donde el ángulo observado es ligeramente menor al blanco.

Con la adición de 1000 ppm del *IN E. arvense*, se puede apreciar claramente que la impedancia total aumenta ligeramente a las 21 h de inmersión, la cual se mantiene casi constante hasta los 84 h. Además, se puede apreciar que hay dos pendientes, la primera pendiente está relacionada al proceso de transferencia de carga y la pendiente observada a frecuencias bajas está relacionada al proceso de transferencia de masa.

Para confirmar la formación de la película inhibidora debido a la presencia del *IN E. arvense* se debe apreciar un cambio en el ángulo de fase y un aumento del mismo en el rango de alta frecuencia (López, Simison, y de Sánchez 2003). Sin embargo, si se comparan los diagramas de fase sin y con *IN* se puede apreciar que no hay un cambio significativo en el ángulo de fase por lo que no hay certeza de la formación de la película por el *IN E. arvense*.

La impedancia difusiva a baja frecuencia se atribuye a la difusión de especies corrosivas como el oxígeno disuelto o iones cloruro (Qiang *et al.*, 2017). También es posible observar que, a mayor tiempo de inmersión el ángulo de fase a alta frecuencia se desplaza ligeramente hacia frecuencias bajas lo que se puede atribuir al adelgazamiento o desprendimiento de la capa formada sobre la superficie del metal (Porcayo-Calderon *et al.*, 2015).

Los parámetros electroquímicos se determinaron a partir de los circuitos eléctricos equivalentes mostrados en la figura 29, los cuales han sido satisfactorios para el análisis de los datos de EIE. En estos circuitos R_s

es la resistencia a la solución, R_f es la resistencia del inhibidor adsorbido, R_{ct} representa la resistencia de la transferencia de carga, C_f es la capacitancia del inhibidor adsorbido y W es la impedancia de Warburg.

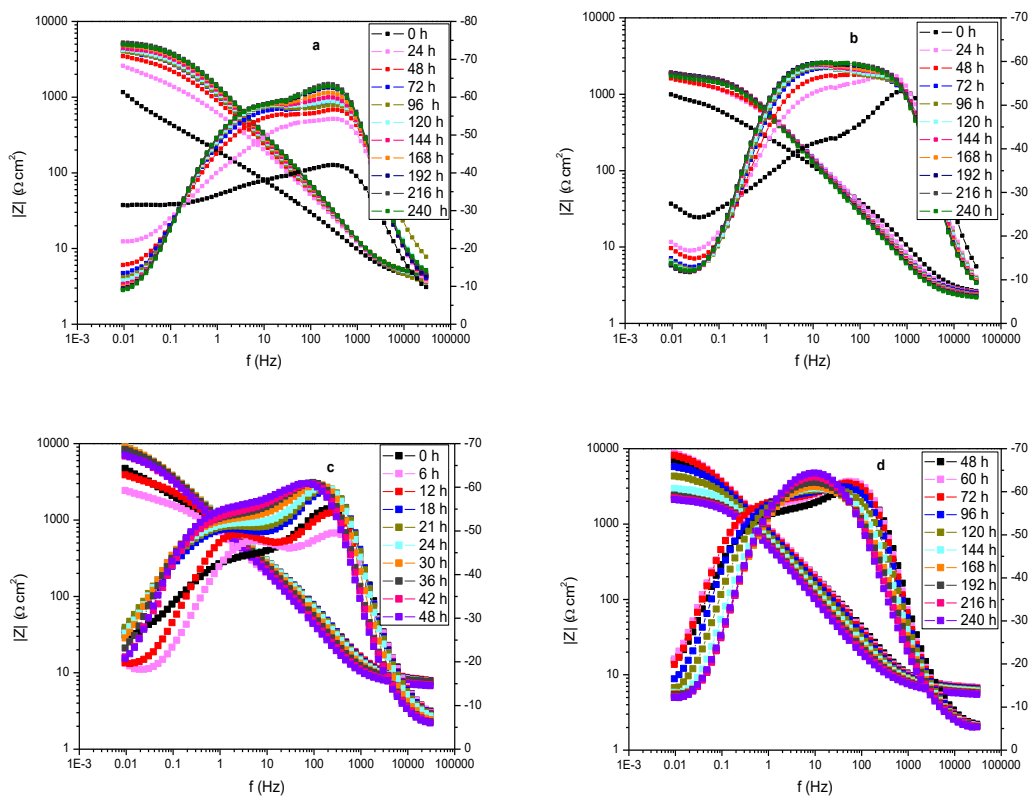


Figura 28. Diagrama Bode módulo y Bode ángulo del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250ppm (b) y 1000 ppm (c y d) del *IN E. arvense*.

Considerando la superficie del electrodo de cobre no homogénea se utilizó el elemento de fase constante (CPE) para representar la capacitancia de la doble capa. Los elementos $R_{ct}CPE$ representan la interface metal/solución, mientras que R_f-C_f representa la película formada y W es debido a la difusión de especies. Los valores obtenidos a partir de los circuitos equivalentes se muestran en las Tablas 7, 8 y 9. La figura 29a se utilizó para el ajuste de datos experimentales del blanco, 250 ppm del *IN E. arvense* y para 1000 ppm del *IN* en los tiempos de 120 h hasta el final de la

prueba. Mientras que, el circuito equivalente mostrado en la figura 29b se utilizó con la adición de 1000 ppm del *IN E. arvense* en los tiempos de cero a 96 h.

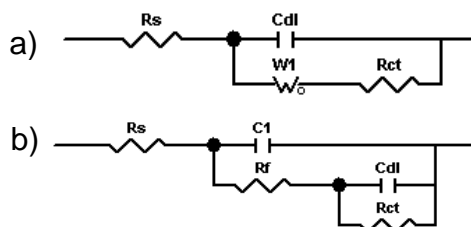


Figura 29. Circuitos equivalentes del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

Los valores de R_s del blanco oscilan entre 2.81 y 3.72 Ωcm^2 . Para 250 ppm los valores se encuentran alrededor de 2 Ωcm^2 y para 1000 ppm hay una variación entre 8.46 y 5.61 Ωcm^2 . En el caso de 1000 ppm esta variación puede deberse a que durante las primeras horas hay mayor oposición para que los iones y electrones interactúen en la interface metal/solución debido probablemente a que los compuestos del inhibidor interfieren con la transferencia de carga en la solución; a menor R_s se favorece la interacción entre las especies y por lo tanto hay una mayor rapidez de corrosión (Gopi *et al.*, 2009).

Para 1000 ppm se tiene la presencia de R_f , que se atribuye a la formación de productos de corrosión y/o adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del cobre. Sin embargo, los valores obtenidos por el ajuste de los circuitos eléctricos equivalentes son de dos órdenes de magnitud más pequeña respecto a la R_{ct} . De acuerdo a Porcayo-Calderon y colaboradores, esto se puede atribuir a que la película formada no es una película sólida. No obstante, esta película formada tiene capacidad de inhibir el proceso de corrosión (Porcayo-Calderon *et al.*, 2015).

La R_{ct} para el blanco tiende a incrementar conforme aumenta el tiempo de inmersión del cobre en el agua de mar sintética de 325 a 5116

Ωcm^2 . Este incremento se puede asociar a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del cobre. Con la adición de 250 ppm del *IN E. arvense* se puede notar que la R_{ct} tiene valores menores a los obtenidos por el blanco por lo que la adición del *IN* contribuye a acelerar el proceso de corrosión del cobre en agua de mar sintética. A 1000 ppm se puede observar un incremento de la resistencia hasta las 21 h, este incremento se puede atribuir a la formación de un película sobre la superficie del electrodo (Xavier y Nallaiyan 2012). Sin embargo, la R_{ct} tiende a disminuir conforme aumenta el tiempo de inmersión por lo que el proceso de corrosión se torna más agresivo; este comportamiento es probablemente a que algunas especies del *IN E. arvense* estén demandando electrones. El comportamiento de la R_{ct} para los tres casos se puede apreciar gráficamente en la figura 30.

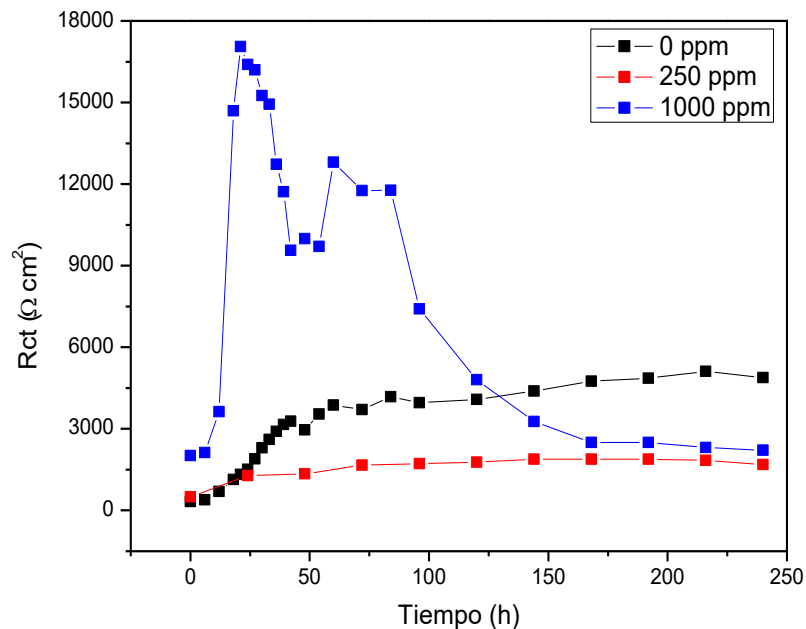


Figura 30. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

Respecto a la C_{dl} se puede observar que al adicionar el *IN E. arvense* a 1000 ppm los valores son relativamente similares disminuyendo ligeramente respecto al blanco, por lo que no se puede considerar como adsorción de las moléculas del *IN* sobre la superficie del metal (Fernandes *et al.*, 2019). Los valores de la C_{dl} aumentan con el tiempo de inmersión mientras que R_{ct} disminuye, este comportamiento indica una mayor dificultad para la formación de la película y por lo tanto presenta más defectos, lo que lleva a una mayor rapidez de corrosión (Brunoro *et al.*, 2003; Ramírez y Uruchurtu 2011). Así mismo el aumento de la C_{dl} y disminución de la R_{ct} probablemente se debe a que hay mayor presencia de especies del *IN E. arvense* en la interface metal/solución y que éstas especies estén contribuyendo.

Los valores de n en ausencia y presencia del *IN E. arvense* están en el rango de 0.6 a 0.8, datos ligeramente capacitivos (Sherif y Park 2006; Tian *et al.*, 2015).

A partir de los datos de R_{ct} se determinó la eficiencia de inhibición utilizando la Ecuación 9, obteniendo una eficiencia máxima de 92.26 % a las 21 h.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar sintética.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	W $\text{S}^* \text{s}^{1/2}$
0	2.97	9.48	325	3.40E-03
24	3.18	7.98	1506	2.42E-03
48	3.29	7.94	2960	3.53E-03
72	3.39	8.06	3707	4.04E-03
96	2.81	7.11	3961	6.38E-03
120	3.47	8.30	4082	5.78E-03
144	3.68	8.55	4390	6.42E-03
168	3.72	8.25	4753	6.16E-03
192	3.72	8.41	4858	5.35E-03

Continuación tabla 7...

216	3.66	8.15	5116	5.09E-03
240	3.66	8.17	4884	6.23E-03

Tabla 8. Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar con 250 ppm del *IN E. arvense*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F/cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	W $\text{S}^*\text{s}^{1/2}$
0	1.52	5.33	497.5	4.83E-03
24	1.94	11.85	1279	5.50E-03
48	2.09	17.08	1345	8.30E-03
72	2.09	16.78	1669	1.11E-02
96	1.99	16.63	1724	1.35E-02
120	1.95	17.35	1774	1.46E-02
144	1.97	18.31	1879	1.59E-02
168	1.95	19.99	1888	1.71E-02
192	1.93	20.93	1879	1.66E-02
216	1.91	21.52	1837	1.56E-02
240	1.88	22.85	1681	1.62E-02

Tabla 9. Parámetros electroquímicos del cobre inmerso en agua de mar con 1000 ppm del *IN E. arvense*

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F/cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F/cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	W $\text{S}^*\text{s}^{1/2}$	%EI
0	6.02	-----	-----	7.55	2019	9.94E-04	83.90
6	6.15	-----	-----	7.71	2120	4.84E-03	81.70
12	6.30	-----	-----	7.71	3629	3.18E-03	80.73
18	8.46	14.19	80	3.90	14690	-----	92.25
21	8.32	14.92	80	3.91	17060	-----	92.26
24	8.34	16.06	80	4.20	16400	-----	90.82
27	7.84	17.41	81	4.49	16200	-----	88.30
30	7.82	19.09	81	4.92	15250	-----	84.90
33	7.82	20.92	83	5.38	14940	-----	82.50
36	7.86	23.02	88	6.31	12730	-----	77.15

Continuación tabla 9...

39	7.83	24.80	85	7.18	11720	----	73.04
42	7.53	25.53	61	6.86	9558	----	65.71
48	6.92	27.38	50	7.75	9993	----	70.38
54	6.92	29.21	50	8.60	9711	----	63.55
60	6.13	28.47	45	7.98	12800	----	69.78
72	6.74	31.14	43	9.75	11760	----	68.48
84	7.04	30.96	40	9.40	11770	----	64.44
96	6.98	34.17	39	12.23	7410	----	46.55
120	5.95	----	----	32.04	4803	8.59E-02	15.01
144	5.92	----	----	38.39	3271	1.21E-01	----
168	5.80	----	----	44.93	2503	1.48E-01	----
192	5.75	----	----	49.63	2498	9.65E-02	----
216	5.68	----	----	57.75	2312	1.37E-01	----
240	5.61	----	----	66.19	2210	1.41E-01	----

4.3.3. Resistencia a la Polarización Lineal

Los valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos mediante la técnica de RPL del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* durante diez días se muestran en la gráfica 31. Se puede observar que en el blanco hay un aumento oscilatorio de la R_p de 700 a 5200 Ωcm^2 . En el caso de 250 ppm hay un aumento no significativo de la R_p de 800 a 1800 Ωcm^2 , mostrando valores menores al cobre sin *IN*, lo que se atribuye a que el *IN. E. arvense* acelera la rapidez de corrosión. A 1000 ppm se puede apreciar que durante las primeras 9 h hay una disminución en los valores de R_p y después un aumento máximo hasta las 27 h, teniendo un valor de 8814 Ωcm^2 , posterior a este tiempo una disminución en el valor de R_p mostrando oscilaciones hasta terminar en 2044 Ωcm^2 un valor menor al presentado en el cobre sin *IN* al mismo tiempo.

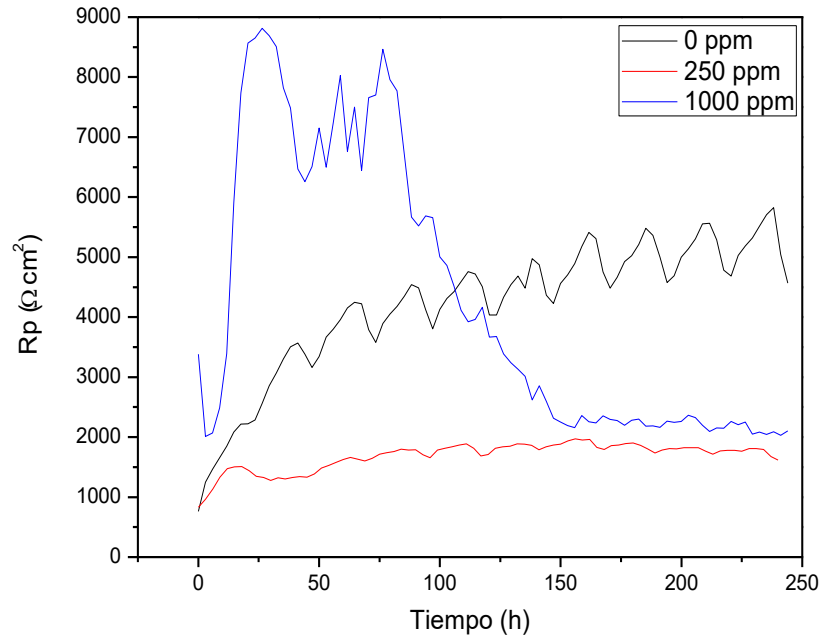


Figura 31. Resistencia a la polarización lineal del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvensis*

A partir de los valores de R_p y los parámetros de las curvas de polarización se determinó la densidad de corriente de corrosión (Ecuación 8) del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN*, los resultados se muestran en la figura 32.

En ausencia del inhibidor la i_{corr} disminuye gradualmente de 38.81 a 6.46 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica la formación de productos de corrosión sobre la superficie del cobre. Esta disminución se ve reflejada en una menor rapidez de corrosión (Rihan, Shawabkeh, y Al-Bakr 2014). En presencia de 250 ppm del *IN* la i_{corr} también muestra una disminución en los valores. Sin embargo, los valores que presenta son mayores a los que se obtienen con el cobre sin *IN*, por lo tanto la rapidez de corrosión es mayor respecto al blanco.

A 1000 ppm la i_{corr} inicial es de $10.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sin embargo, durante las primeras 9 h se tiene un incremento de i_{corr} , posteriormente disminuye hasta las 96 h y a partir de este tiempo se tiene un aumento de los valores de la densidad de corriente siendo de $17.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a las 240 h. En ambos casos, el cobre con *IN* en agua de mar sintética presenta valores mayores de i_{corr} al final de 240 h que sin *IN*.

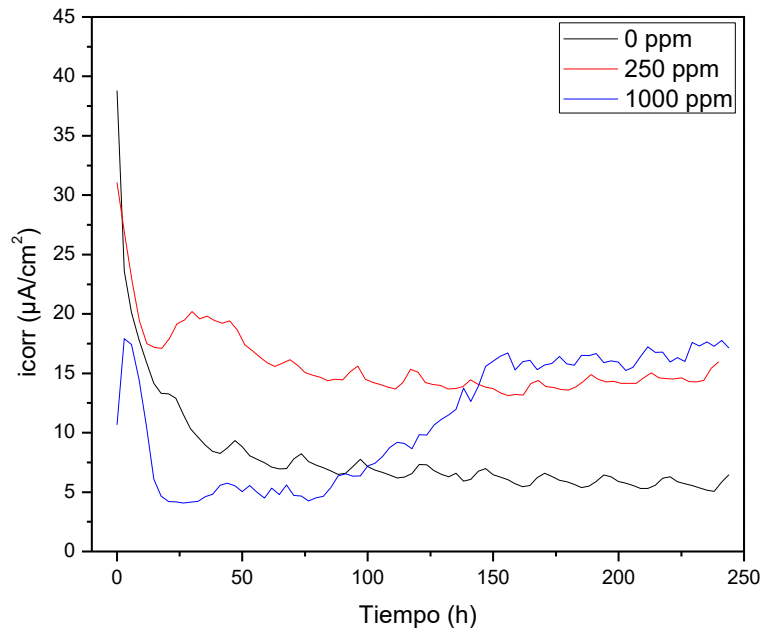


Figura 32. Densidad de corriente de corrosión del cobre en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

4.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología de la superficie del cobre inmersa en agua de mar sintética durante diez días sin y con *IN E. arvense* observada a través del MEB se muestra en la figura 33. Es posible apreciar que el cobre inmerso en la solución corrosiva sin *IN* (figura 33a), presenta productos de corrosión sobre la superficie del cobre y en la figura 33b se observa una micrografía

panorámica sin productos de corrosión mostrando que el metal sufrió corrosión general (figura 33b), observando también las huellas en el uso de papel lija.

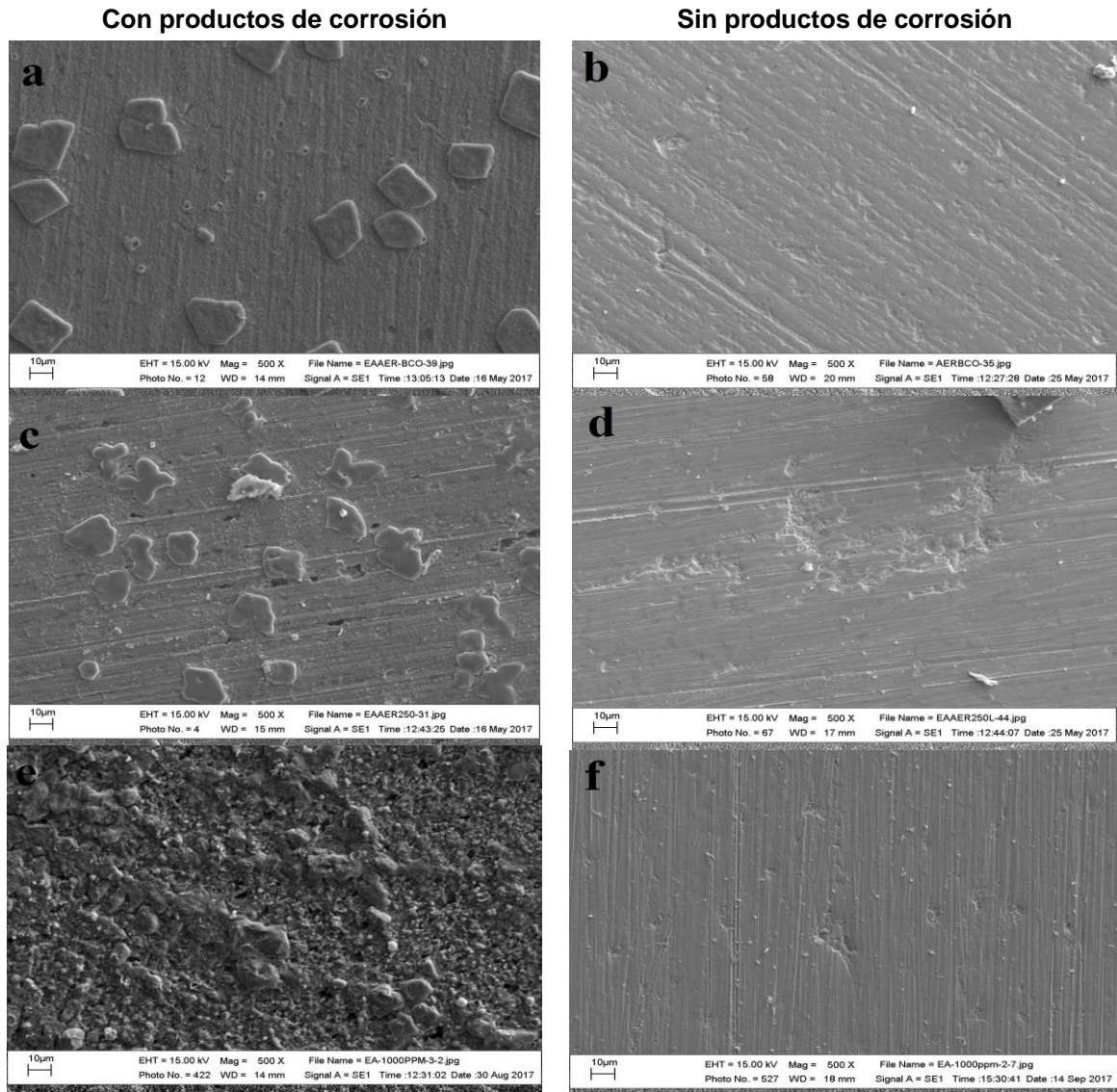


Figura 33. Imágenes de MEB de la corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética sin *IN E. arvense* (a, b) y en presencia de 250 ppm del *IN* (c, d) y 1000 ppm del *IN* (e, f)

La figura 33c muestra la imagen del cobre expuesto en la solución corrosiva con 250 ppm del *IN*, cuya superficie se observa más dañada y

también con productos de corrosión, así como una superficie más dañada en la muestra sin productos de corrosión (figura 33d) que la presentada en el blanco.

Con la adición de 1000 ppm del *IN E. arvense* a la solución corrosiva (figura 33e) se puede observar la formación de una película sobre la superficie del cobre, pero a pesar de ello la imagen sin productos de corrosión muestra una superficie dañada, por lo que la película formada no es totalmente protectora ya que permitió el paso de los iones agresivos a la superficie del metal.

El análisis elemental de la composición química de los productos de corrosión encontrados sobre la superficie del cobre después de haber sido expuesto por 10 días en agua de mar sintética sin y con *IN* se observó que el cobre sin *IN* tiene la presencia de cobre (Cu), cloro (Cl) y oxígeno (O) con 48.67 %, 20.22 % y 19.01 % respectivamente. A 250 ppm, además de los elementos presentes sin *IN*, existe la presencia de carbono (C) con 11.39 %, lo cual indica la presencia de especies del *IN*.

Mientras que, a 1000 ppm, al parecer las moléculas del *IN E. arvense* fueron adsorbidas parcialmente sobre la superficie del cobre, encontrando la siguiente composición: 31.6 % de C, 24.13 % de Cu, 10.55 % de Cl y 27.75 % O. La presencia de carbono sugiere la adsorción de los compuestos presentes en el *IN E. arvense*.

El oxígeno puede deberse a la presencia de óxido de cobre, debido al oxígeno presente en la solución y/o hidrólisis del CuCl (Sherif y Park 2006). En concentraciones menores a 7 % se encontró la presencia Na, Mg, Ca y K. Los espectros correspondientes al análisis elemental se muestran en la figura 34.

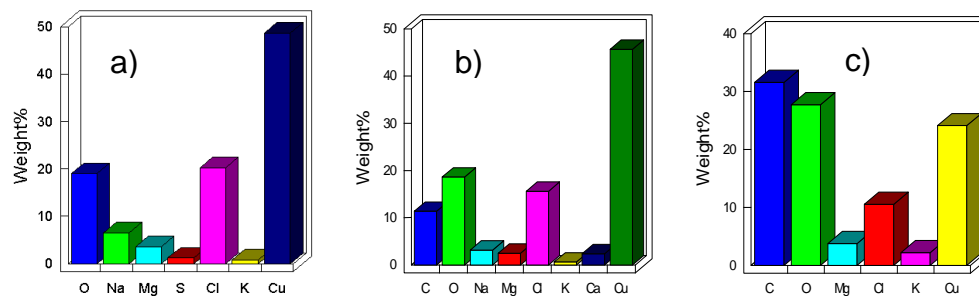


Figura 34. Análisis EDS de los productos de corrosión del cobre sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del *IN P. auriculata* inmerso en agua de mar sintética.

4.4. Evaluación del cobre con *P. auriculata*

4.4.1. Curvas de polarización

Las CP obtenidas de la inmersión del cobre en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN P. auriculata* se muestran en la figura 35. Los valores de E_{corr} , i_{corr} , β_a y la eficiencia de inhibición (% EI) obtenidos de la figura se muestran en la Tabla 10.

Los resultados de la curva sin *IN* se mostraron en el apartado 4.3.1. Con la adición del *IN P. auriculata* se puede notar que en la rama anódica no hay cambio significativo. Mientras que en la rama catódica hay un desplazamiento con la adición del *IN*, este efecto es mayor con la adición de 1000 ppm al medio corrosivo, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión. Los valores de E_{corr} ligeramente se desplazan en dirección negativa.

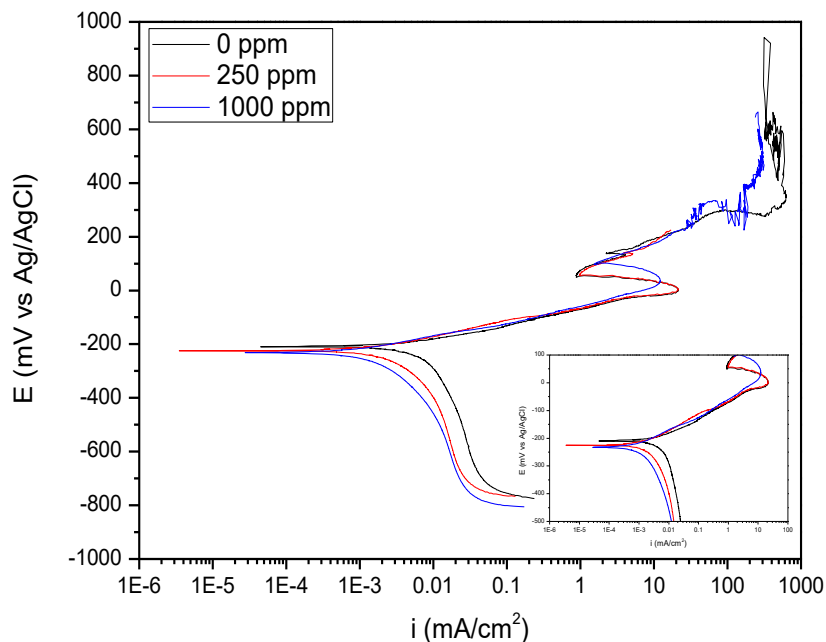


Figura 35. Curvas de polarización de cobre en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

El valor de i_{corr} disminuye con la adición del *IN*, pasando de 7.8×10^{-3} mA/cm² sin *IN* a 2.46×10^{-3} mA/cm² empleando 1000 ppm del *IN*. Esto permite explicar la posible adsorción de moléculas de *P. auriculata* sobre la superficie del cobre y reduciendo el ataque de los iones cloruro.

Cuando se emplea el *IN* la β_a se desplaza ligeramente de 67.96 mV/dec a 59.67 mV/dec, y la E_{corr} toma valores más negativos, pasando de -208.73 mV sin *IN* a -232.16 mV con 1000 ppm, atribuyéndose a que el *IN* inhibe en mayor medida la reacción catódica (Ismail 2007). La eficiencia de inhibición alcanzada por 1000 ppm de *P. auriculata* a través de CP fue de 68.45%.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

<i>IN E.</i> arvense ppm	i_{corr} mA/cm²	E_{corr} mV	β_a mV/dec	%EI
0	0.007826	-208.73	67.96	-----
250	0.003637	-223.90	75.74	53.53
1000	0.002469	-232.16	59.67	68.45

4.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados de EIE se muestran en las figuras 36 y 37, en las cuales se indican los gráficos de Nyquist y Bode respectivamente. Los resultados del cobre inmerso en agua de mar sintética se presentaron en el apartado 4.3.2. El empleo de 250 ppm de *IN P. auriculata* incrementó la rapidez de corrosión del cobre, es decir el *IN* facilitó el proceso de transferencia de electrones.

El empleo de 1000 ppm de *IN* provocó una reducción en la rapidez de corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética, alcanzándose un máximo de protección hasta las 45 horas (mayor resistencia a la transferencia de carga). Posterior a este tiempo la rapidez de corrosión se activa provocando una reducción en la R_{tc} , hasta alcanzar valores aproximados a 2000 Ω cm² a las 240 h, tiempo final de la exposición. La adición de la concentración de 1000 ppm de *IN P. auriculata* en los tiempos iniciales de inmersión retarda la rapidez de corrosión hasta alcanzar un tiempo máximo y posteriormente el *IN* se comporta como en el sistema de baja concentración.

En los gráficos de Bode módulo con inhibidor se observa la presencia de dos pendientes, es decir dos constantes de tiempo. En la región de alta frecuencia el ángulo da una idea del efecto de adsorción del inhibidor sobre la superficie del cobre; y la otra constante de tiempo a bajas frecuencias está

asociada a la difusión de especies (Khiati *et al.*, 2011; Feng, Yang, y Wang 2011).

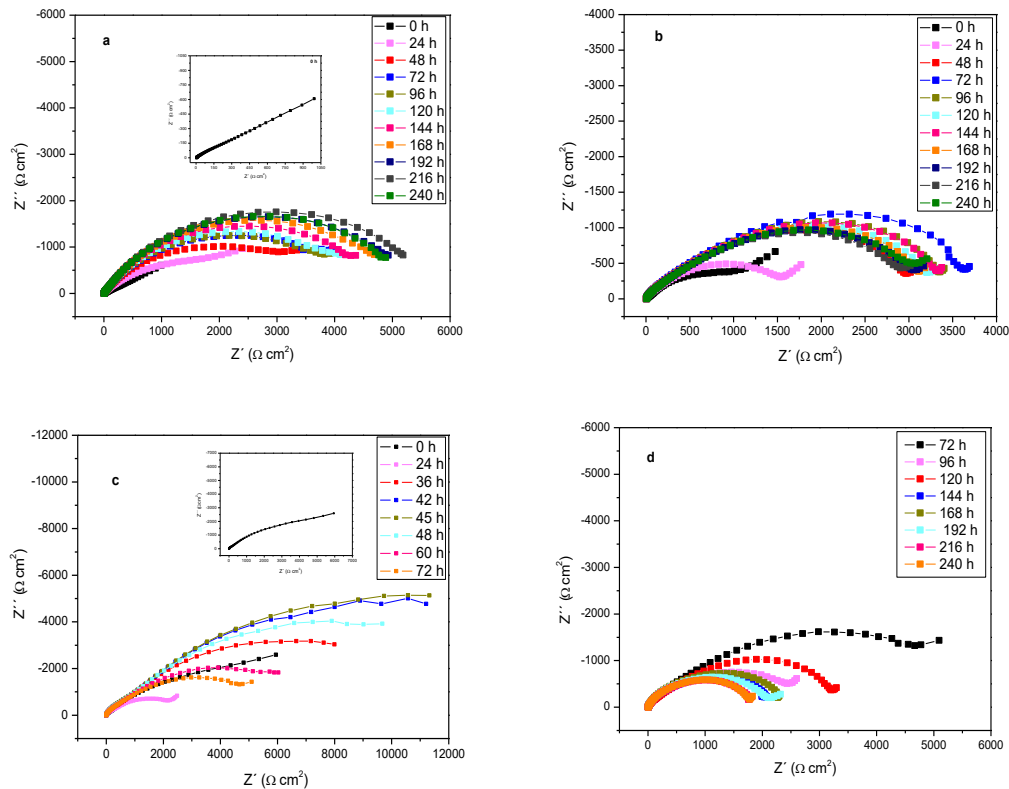


Figura 36. Diagramas de Nyquist de la corrosión del cobre en agua de mar sintética, sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata*.

Por lo que, la adsorción del inhibidor se ve reflejado con un aumento en la impedancia total y un aumento en el ángulo de fase (Mobin y Rizvi 2017). Este comportamiento se puede observar cuando se adicionan 1000 ppm del *IN P. auriculata* al medio corrosivo hasta las 45 h de inmersión del cobre en agua de mar sintética. Posteriormente, la impedancia disminuye sus valores así como el ángulo de fase hasta las 240 h, esto se atribuye a un aumento en la rapidez de corrosión del cobre.

La determinación de los parámetros electroquímicos en la EIE se realizó mediante la simulación de los circuitos equivalentes propuestos de la

figura 38, siendo el circuito 38a para la concentración de 250 ppm de 0 a 48 h y para 1000 ppm de 192 h hasta 240 h. Los resultados de ajuste del blanco (sin inhibidor) fueron mostrados en la sección 4.3.2. Los parámetros electroquímicos obtenidos R_s , C_f , R_f , C_{dl} , R_{tc} , y W , así como la eficiencia de inhibición se muestran en la Tabla 11 y 12.

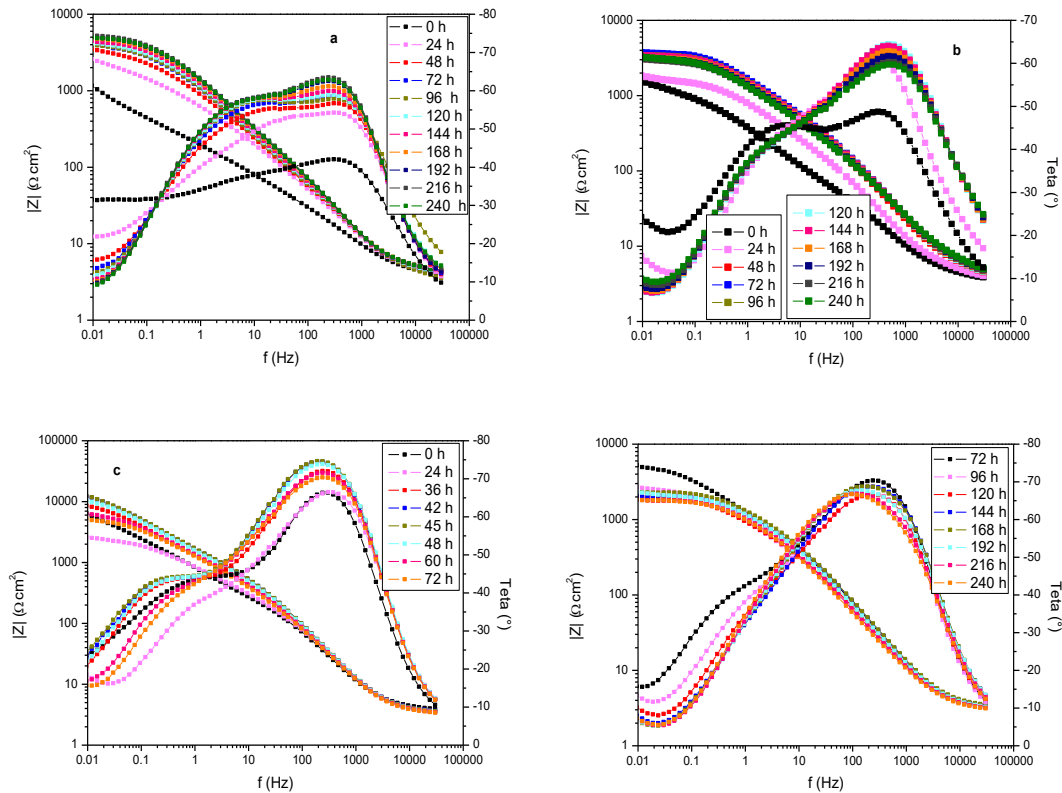


Figura 37. Diagramas de Bode ángulo y módulo de la corrosión del cobre en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata*.

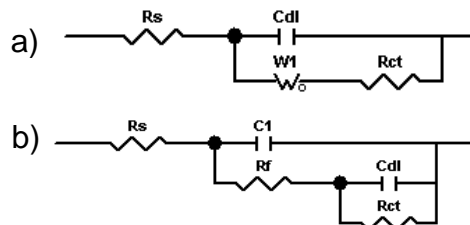


Figura 38. Circuitos equivalentes del cobre en agua de mar sintética.

En la Tabla 11 se puede observar que solo hay efecto de inhibición al momento de la inmersión del electrodo de cobre en el agua de mar sintética y posteriormente se registraron valores de R_{ct} menores a los obtenidos por el blanco, indicando que el *IN P. auriculata* favorece la corrosión del metal a la concentración de 250 ppm.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos de la EIE del cobre en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F/cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F/cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	2.82	-----	-----	684.92	1322	75.42
24	3.17	-----	-----	115.28	1451	-----
48	2.85	-----	-----	70.69	2898	-----
72	5.03	5.15	40	99.27	4221	-----
96	4.84	5.22	42	104.57	3887	-----
120	4.85	5.26	45	109.18	3729	-----
144	5.01	5.17	46	107.97	3851	-----
168	5.01	5.22	46	113.53	3591	-----
192	5.02	5.00	40	122.81	3542	-----
216	5.09	4.86	38	130.21	3551	-----
240	5.29	4.65	35	136.28	3835	-----

De la Tabla 12 se puede observar que la R_{ct} tiene un aumento máximo a las 45 h y posteriormente disminuye. De acuerdo con Tian *et al.*, 2011, el aumento en la R_{ct} se atribuye a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del electrodo de cobre. Los valores de C_{dl} aumentan respecto al blanco, lo que se atribuye al aumento del espesor de la capacitancia de la doble capa debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal. La adsorción del *IN* sobre la superficie del metal es probablemente por el reemplazamiento de las moléculas de agua (Tian *et al.*, 2015). Sin embargo, a partir de las 45 h los valores de C_{dl} disminuyen por lo que el *IN P. auriculata* no protege al metal.

Tabla 12. Parámetros electroquímicos de la EIE del cobre en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	W $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	3.92	-----	-----	19.12	101	6288	-----
24	3.08	-----	-----	36.66	544	2113	-----
36	3.95	15.34	373	570.23	11685	-----	75.10
39	3.96	14.97	432	593.66	14539	-----	78.27
42	4.07	14.64	518	574.94	18440	-----	82.23
45	4.00	14.63	522	596.45	19357	-----	83.73
48	3.88	14.84	466	530.95	14854	-----	80.07
60	3.92	17.18	728	341.29	5997	-----	35.50
72	3.84	16.07	275	302.59	5699	-----	34.95
96	3.87	18.31	216	235.80	2535	-----	-----
120	3.90	17.44	222	164.43	1813	-----	-----
144	3.92	14.82	296	104.95	1841	-----	-----
168	4.04	14.58	318	87.10	2033	-----	-----
192	3.03	-----	-----	31.90	529	1754	-----
216	2.92	-----	-----	43.95	712	1162	-----
240	2.88	-----	-----	52.03	776	1100	-----

El parámetro de desviación n que es referido a la dispersión de frecuencias debido a la rugosidad de la superficie del metal, indica que valores de n muy cercanos a 0.5 denotan la difusión de especies ya sea del oxígeno disuelto, iones corrosivos y/o productos de corrosión solubles (Shihab, Nazari y Fay; 2016). Mientras que valores cercanos a 1 ($0.8 < n < 1$) se tiene un comportamiento capacitivo (Wang *et al.*, 2018). De acuerdo a los valores de n determinados para 1000 ppm de *IN* mostraron un comportamiento capacitivo. La eficiencia de inhibición máxima determinada fue del 83.73 % a las 45 h de inmersión.

En la figura 39 se puede apreciar más claramente el comportamiento de la R_{ct} sin y con la presencia del *IN P. auriculata*.

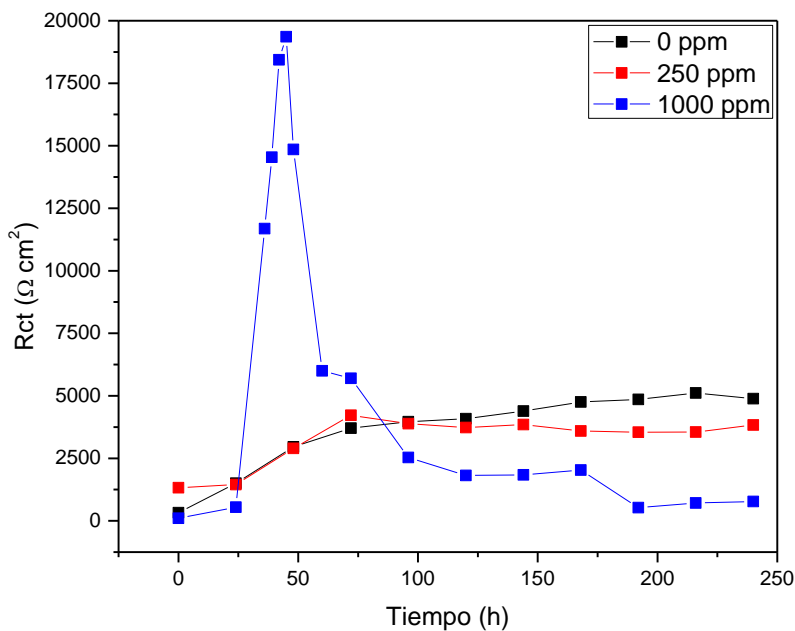


Figura 39. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

4.4.3. Resistencia a la polarización lineal

En las figuras 40 y 41 se muestran los resultados de resistencia a la polarización lineal y la estimación de la densidad de corriente de corrosión (Ecuación 8) del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con 250 y 1000 ppm de *P. auriculata* como *IN*. En la figura 40 se puede observar que, a la concentración de 250 ppm, los valores obtenidos de R_p son menores a los valores del blanco, lo que obliga a pensar que a esta concentración el *IN* no protege la superficie del cobre sino al contrario acelera el proceso de corrosión del material. Mientras que a 1000 ppm del *IN* los valores de la R_p muestran un aumento teniendo un valor máximo a las 45 h de inmersión y posteriormente disminuye, esto es atribuible a un proceso de adsorción de los compuestos presentes en el *IN* sobre la superficie del metal,

protegiéndolo del ataque de los iones agresivos. Sin embargo, al disminuir la R_p se refleja un comportamiento similar como en la baja concentración.

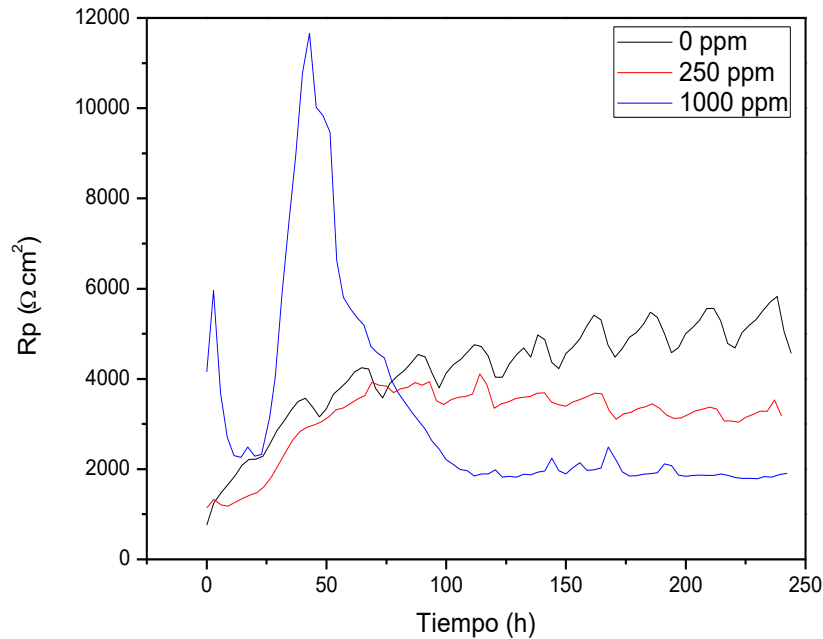


Figura 40. Resistencia a la polarización del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

Del cálculo de la i_{corr} (figura 41) se puede observar que con la adición de 250 ppm del *IN P. auriculata* a la solución corrosiva se presenta una mayor i_{corr} respecto al blanco, por lo que la rapidez de corrosión es mayor. Con la adición de 1000 ppm del *IN*, la i_{corr} presenta valores más pequeños que los otros dos casos hasta las 80 h, debido a la adsorción del *IN*; sin embargo, después de este tiempo y hasta el final de la prueba, la i_{corr} aumenta a valores mayores del blanco y 250 ppm del *IN*, pudiendo atribuirlo a la desorción del inhibidor con aumento de la rapidez de corrosión. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en EIE.

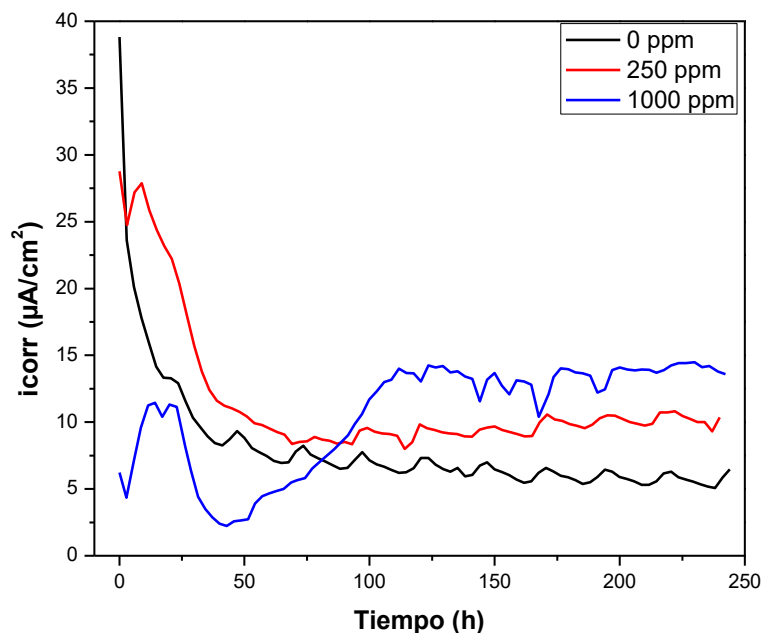


Figura 41. Densidad de la corrosión del cobre inmerso en agua de mar sintética sin y con 250 ppm y 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

4.4.4. Caracterización morfológica

El análisis de la morfología de la superficie del cobre inmersa en agua de mar sintética durante diez días sin el uso de *IN* y bajo el empleo de 250 y 1000 ppm de *P. auriculata* se muestran en la figura 42.

Después de haber expuesto el cobre solamente en el agua de mar sintética, se puede observar que se presentan productos de corrosión sobre la superficie del metal y con rasgo de áreas específicas con mayor corrosión en la superficie libre de productos de corrosión. En la figura 42b se muestra el cobre que fue tratado con 250 ppm del *IN* en agua de mar sintética, en la cual es posible observar que la superficie del metal se encuentra más dañada, y después de retirar los productos de corrosión formados se aprecia al igual que en blanco áreas con mayor corrosión.

El empleo de 1000 ppm del *IN* en la solución corrosiva (figura 42c) permite observar que se formó una película como producto del proceso de adsorción del *IN P. auriculata*, la cual sufrió fracturas. Después de que esta capa fue retirada de la superficie del metal se observaron algunas áreas dañadas sobre la superficie metálica como la que presentó la superficie del blanco. El análisis de la composición química (figura 43b) de la capa obtenida bajo el empleo de 1000 ppm del *IN* mostró la presencia de carbono (41.74 %), cloro (34.34 %), oxígeno (13.46), sodio (7.17 %), cobre (2.45 %); y magnesio, azufre, y potasio, los cuales fueron determinados en bajas concentraciones (<0.4%).

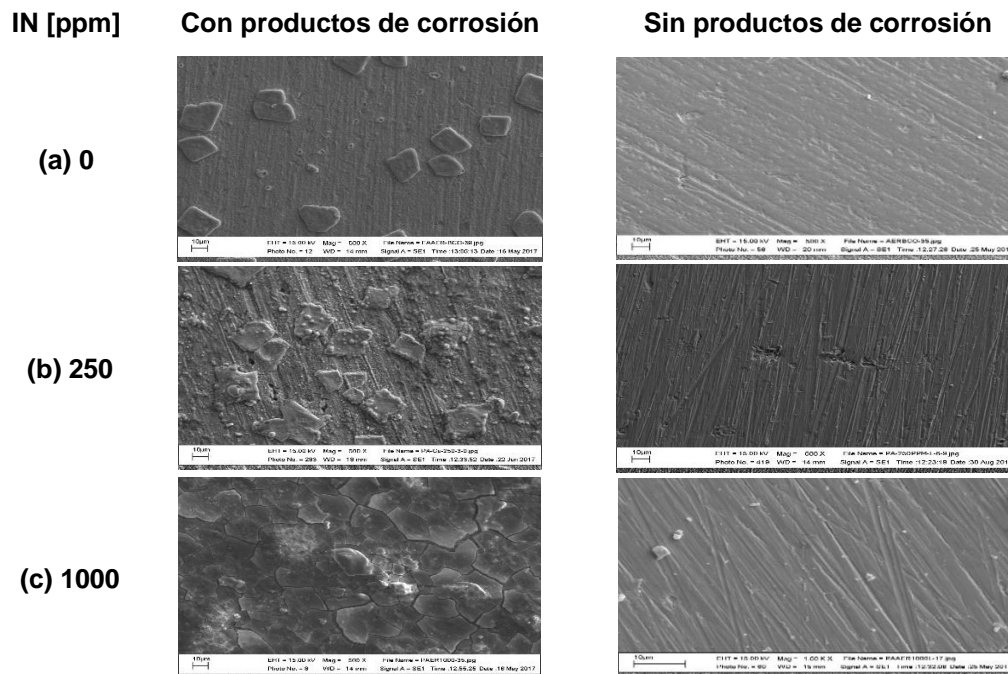


Figura 42. Imágenes de SEM de la corrosión del cobre en agua de mar sintética en (a) ausencia, (b) 250 ppm y (c) 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

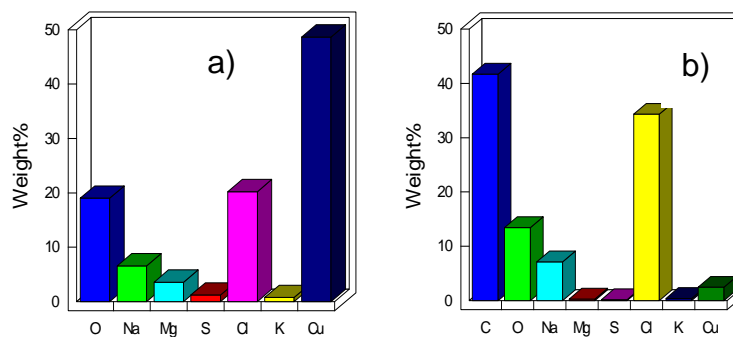


Figura 43. Análisis EDS de los productos de corrosión del cobre sin (a) y con 1000 ppm del *IN P. auriculata* (b) inmerso en agua de mar sintética.

4.5. Evaluación del *IN E. arvense* y *P. auriculata* con cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética

Se realizó la evaluación del efecto del cobre pulido a espejo con los dos inhibidores bajo estudio, *E. arvense* y *P. auriculata*, a la concentración de 1000 ppm, la cual de acuerdo a los estudios anteriores fue la concentración que mejor inhibió el proceso de corrosión del cobre.

4.5.1. Curvas de polarización

En la figura 44 se muestran las curvas de polarización del cobre después de alcanzar el estado estable con aireado natural del agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* y *P. auriculata* a una concentración de 1000 ppm a temperatura ambiente. El barrido de potencial fue de -600 a 400 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Se puede observar claramente que la adición del *IN* disminuye la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Se observó un comportamiento igual a las CP con cobre lijado a grado 600.

En la rama anódica se aprecia la región Tafel cercano al potencial de corrosión debido a la disolución del cobre y una región donde disminuye la i_{corr} debido a la formación de una película CuCl de acuerdo a la Ecuación 12 (Sherif 2006). La rama catódica muestra también una corriente límite como la mostrada con el cobre lijado a grado 600 (Chen *et al.*, 2012). Con la adición de los inhibidores se puede observar más claramente que hay una modificación tanto de la curva anódica como de la catódica y un ligero cambio de E_{corr} hacia valores positivos. Sin embargo, las CP tienen la misma forma, por lo que la adición de los *IN* no afecta el mecanismo de corrosión (Zhang *et al.*, 2018). Sin embargo, a partir de las gráficas con *IN* se aprecia que si hay una disminución de la densidad de corriente por lo tanto se puede decir que el inhibidor de alguna manera está modificando la rapidez de corrosión.

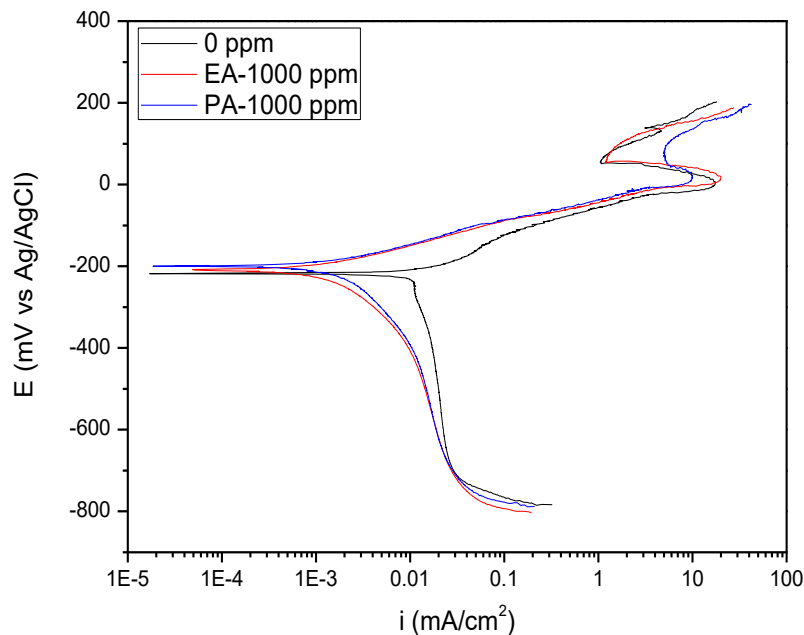


Figura 44. Curvas de polarización del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

En la Tabla 13 se muestran los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* y *P. auriculata* a una concentración de 1000 ppm. Los datos fueron obtenidos por extrapolación de Tafel. El valor de i_{corr} disminuye con la adición de los dos *IN*, esta disminución es debida probablemente a que las moléculas del inhibidor limitan la difusión de oxígeno o retardan la interacción de los iones cloruro sobre la superficie del metal.

El valor de E_{corr} cambia ligeramente hacia valores positivos debido a una mayor concentración de oxígeno en la solución, así como también se puede observar que la pendiente anódica cambia ligeramente, indicando que el *IN* tiene un ligero efecto sobre la reacción anódica. La eficiencia obtenida fue de 86.74 y 82.67% para *E. arvense* y *P. auriculata* respectivamente.

Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del cobre en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del inhibidor natural *E. arvense* y *P. auriculata*

Inhibidor (ppm)	i_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV	b_a mV/dec	%E
0	0.01139	-218.63	79.45	-----
EA-1000	0.001510	-208.57	65.00	86.74
PA-1000	0.001972	-198.73	69.48	82.67

4.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados de impedancia electroquímica del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con inhibidor de *E. arvense* y *P. auriculata* a una concentración de 1000 ppm durante diez días se muestran en las figuras 45 y 46 respectivamente. A diferencia del cobre lijado a grado 600, en el blanco (figura 45a) se puede observar que el semicírculo, en el

tiempo cero, está más definido y la línea recta característica de la impedancia de Warburg es más corta.

Sin embargo, el comportamiento es el mismo donde los semicírculos aumentan conforme aumenta el tiempo de inmersión del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética, de 2000 a 8000 $\Omega \text{ cm}^2$ aproximadamente, indicando la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal. En diagrama de Bode (figura 45b) se aprecia una sola pendiente y un ángulo de fase más achatado, indicando que la corrosión del cobre está controlada por el proceso de transferencia de carga.

En cuanto a los gráficos con inhibidor, es posible apreciar que el diámetro de los semicírculos es mayor que los obtenidos en el cobre lijado a grado 600, también no se observó la disminución de los semicírculos durante las primeras horas de inmersión. Este comportamiento fue probablemente a que se tuvo una superficie más lisa y homogénea. De acuerdo a los diagramas de Nyquist se tiene un máximo en el diámetro de los semicírculos, siendo de 30 h para el *IN E. arvense* (figura 46a) y para el *IN P. auriculata* a las 48 h de inmersión (figura 46c).

El incremento del diámetro de los semicírculos se puede atribuir a que las moléculas del *IN E. arvense* y *P. auriculata* cubren la superficie del metal; además de indicar que la corrosión es principalmente un proceso de transferencia de carga (Wang *et al.*, 2018; Muthukrishnan *et al.*, 2015). Sin embargo, posterior a estos tiempos, en ambos casos, el semicírculo disminuye, logrando un diámetro menor a las 240 h respecto al semicírculo obtenido a ese mismo tiempo sin inhibidor. Esta disminución se atribuye al aumento de la rapidez de corrosión debido a que la adsorción de las moléculas de *E. arvense* y *P. auriculata* no protegen al metal.

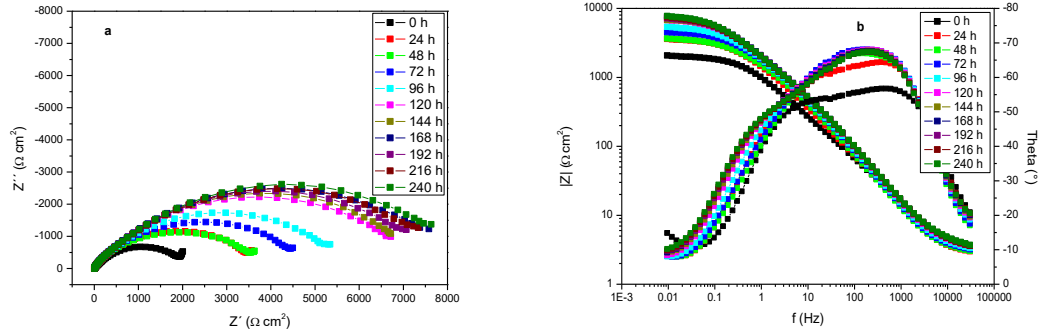


Figura 45. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.

De acuerdo con los diagramas de Bode módulo del cobre en agua de con *IN E. arvense* (figura 47a y 47b) y *P. auriculata* (figura 47c y 47d) a una concentración de 1000 ppm durante diez días, se puede observar de forma más clara que existen dos constantes de tiempo. Una está relacionada a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa en el rango de alta frecuencia y la otra constante de tiempo en el área de baja frecuencia está asociada a la difusión de especies como oxígeno disuelto o especies solubles de cobre (Hong *et al.*, 2012; Gong *et al.*, 2015).

En los gráficos de bode módulo se observa que los valores de impedancia aumentan conforme aumenta el tiempo de inmersión del cobre inmerso en agua de mar sintética con el *IN E. arvense* y *P. auriculata* hasta las 30 y 48 h respectivamente, y a partir de este tiempo la impedancia, en ambos casos, disminuye. Esta disminución se atribuye a una disminución de la resistencia debida probablemente a la penetración del oxígeno y/o iones cloruro a la superficie del metal.

Para confirmar la formación de una película debido a la adsorción de las moléculas del *IN E. arvense* y *P. auriculata* sobre la superficie del cobre se debe reflejar en el aumento de la impedancia así como un aumento en el ángulo de fase máximo, lo cual indicaría la inhibición del proceso de

corrosión (Porcayo-Calderon *et al.*, 2014). Para el *IN E. arvense* hay un aumento de la impedancia de aproximadamente dos órdenes de magnitud respecto al blanco; sin embargo, no se presenta algún cambio en el ángulo de fase.

Con el *IN P. auriculata* también se observa un aumento de la impedancia de un orden de magnitud, pero el cambio del ángulo de fase no es significativo para los fines de inhibición de la corrosión. Se alcanza una impedancia máxima a las 30 y 48 h de inmersión para *E. arvense* y *P. auriculata* respectivamente y posterior a este tiempo la impedancia disminuye. Este efecto probablemente es a que las moléculas de los inhibidores logran por un tiempo retardar las reacciones de óxido-reducción y conforme transcurre el tiempo de inmersión la cinética se va modificando.

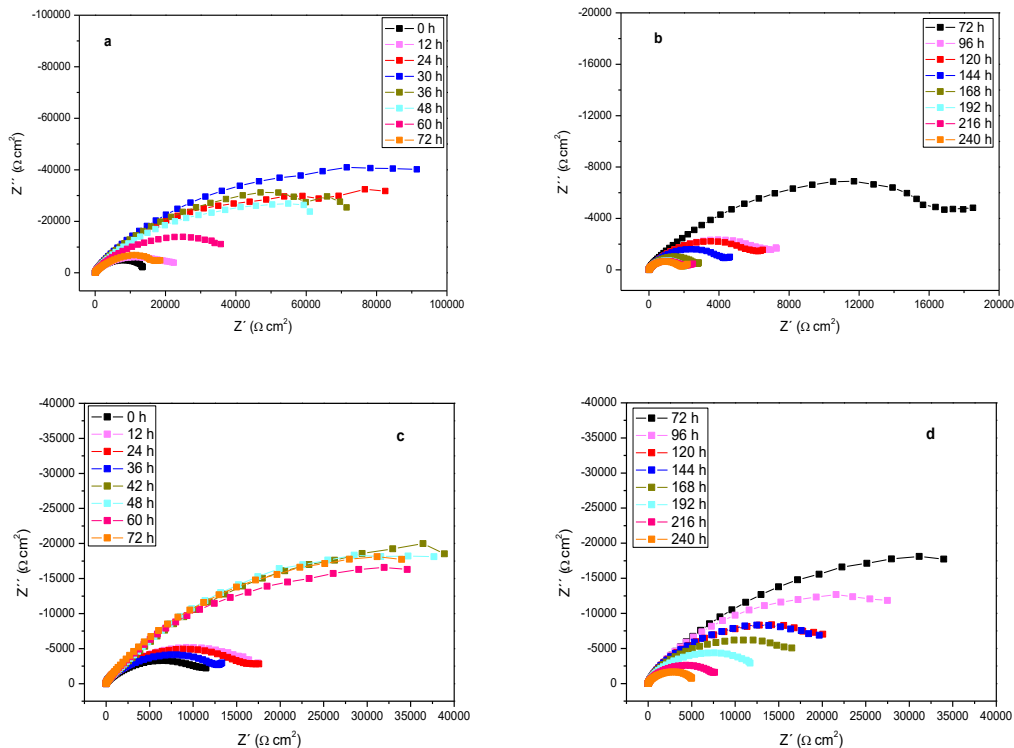


Figura 46. Diagramas Nyquist del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense* (a, b) y *P. auriculata* (c, d).

Los parámetros electroquímicos fueron determinados a partir de los circuitos eléctricos equivalentes (figura 48), teniendo una combinación en paralelo de la capacitancia y un resistor (R_f , R_{ct}), en serie con la resistencia a la solución (R_s). Los valores fueron obtenidos ajustando los diagramas Nyquist y Bode de cada sistema. El circuito 48a fue utilizado para el ajuste de datos del blanco y *E. arvense* a partir de las 144 h de inmersión; y el circuito 48b para *P. auriculata*, y *E. arvense* desde el inicio de la prueba hasta las 120 h.

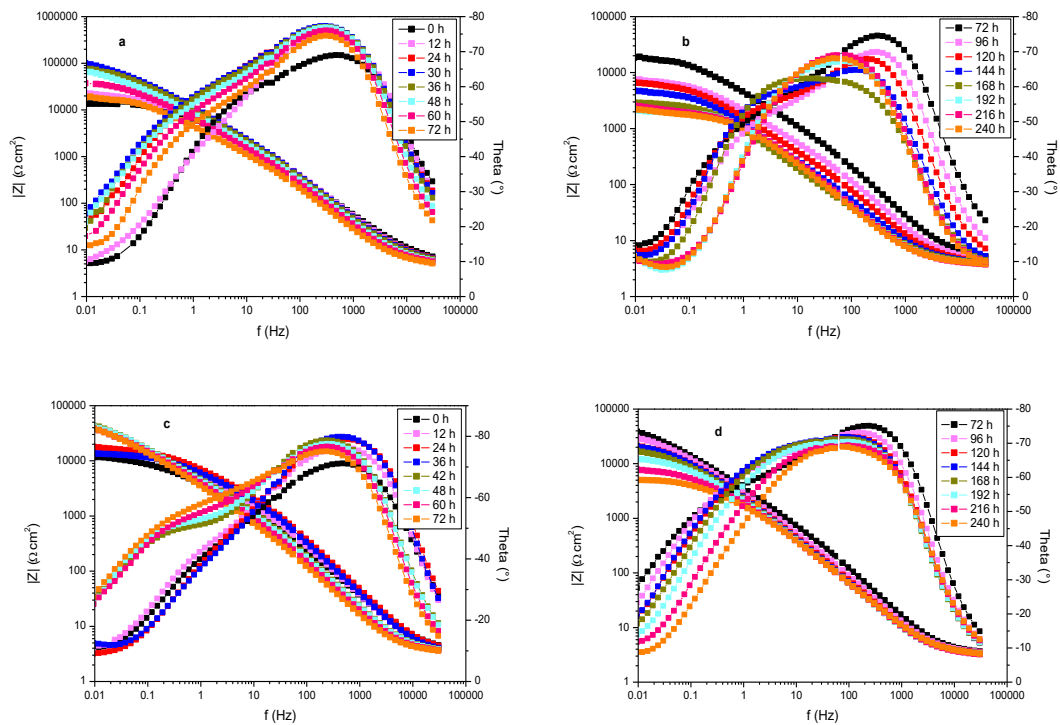


Figura 47. Diagramas Bode ángulo y Bode módulo del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense* (a, b) y *P. auriculata* (c, d).

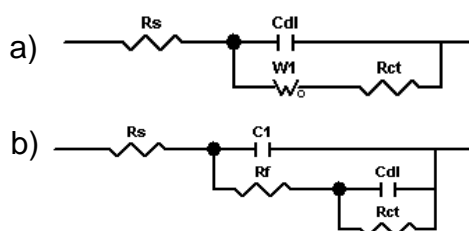


Figura 48. Circuitos equivalentes del ajuste de datos experimentales obtenidos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.

En las Tablas 14-16 se muestran los resultados obtenidos de los ajustes de EIE del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

Para el cobre en agua de mar sintética sin *IN* se observa que la R_{tc} aumenta conforme incrementa el tiempo de inmersión de 2173 a 7868 Ωcm^2 . Este incremento puede indicar la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal. Esto también se ve reflejado en la disminución de la capacitancia de la doble capa.

La R_f se atribuye a la formación de una película sobre la superficie del metal debido a la adsorción del inhibidor. Sin embargo, al observar los valores de R_f estos no son significativos por lo que no evidencia la formación de una película sobre la superficie del cobre. Por otro lado, la R_{ct} aumenta hasta las 30 y 42 h aproximadamente para *E. arvense* y *P. auriculata* respectivamente y posteriormente disminuye su valor.

Con el *IN E. arvense* se obtuvieron, al final de los diez días, valores menores que en ausencia de inhibidor. Mientras que *P. auriculata* alcanzó valores cercanos al blanco. El aumento de la R_{ct} se puede atribuir a que el *IN* consigue de alguna manera reducir la rapidez de corrosión (Anupama *et al.*, 2015). En la gráfica 49 se puede observar el comportamiento de la R_{ct} del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con la presencia de 1000 ppm de los *INs E. arvense* y *P. auriculata*.

Tabla 14. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética.

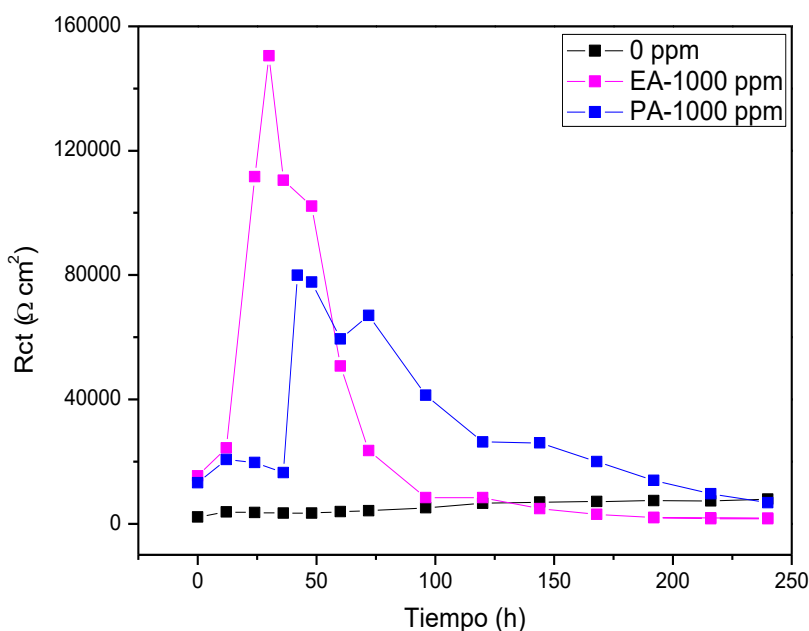
Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$
0	2.05	138.88	2173
12	2.06	97.24	3762
24	2.23	95.84	3565
30	2.32	86.08	3424
36	2.42	79.22	3402
42	2.46	80.09	3547
48	2.40	77.84	3432
60	2.49	67.62	3876
72	2.53	68.63	4202
96	2.56	78.02	5162
120	2.66	81.96	6582
144	2.64	87.39	6979
168	2.69	84.76	7153
192	2.63	89.20	7385
216	2.68	85.08	7373
240	2.70	95.98	7868

Tabla 15. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	n	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	5.63	1.74	30	21.73	0.7	15379	85.87
12	6.31	2.49	60	28.24	0.6	24410	84.59
24	6.60	2.89	150	45.19	0.6	111600	96.81
30	6.45	2.94	200	56.16	0.6	150500	97.72
36	6.32	3.14	200	50.85	0.6	110500	96.92
48	5.97	3.71	200	81.19	0.6	102200	96.64
60	5.79	4.26	180	67.31	0.6	50750	93.24
72	5.46	5.35	150	73.61	0.6	23490	83.50
96	4.85	9.33	120	116.22	0.6	8348	49.66
120	4.85	9.33	120	116.22	0.6	8348	38.16
144	3.57	-----	-----	167.84	0.7	4818	-----
168	3.76	-----	-----	201.78	0.7	3039	-----
192	3.69	-----	-----	102.75	0.8	1961	-----
216	3.65	-----	-----	94.33	0.8	1881	-----
240	3.78	-----	-----	106.65	0.8	1771	-----

Tabla 16. Parámetros electroquímicos del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	n	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	4.35	3.57	50	60.42	0.6	13180	83.51
12	3.97	3.66	50	52.12	0.5	20670	81.80
24	4.07	3.04	100	25.48	0.5	19730	81.93
36	3.80	3.64	80	30.85	0.5	16390	79.24
42	4.06	7.31	800	231.33	0.6	79950	95.56
48	3.98	7.47	500	227.66	0.6	77750	95.59
60	3.92	8.99	500	182.51	0.6	59410	93.48
72	3.86	10.1	200	222.63	0.6	67020	93.73
96	3.85	13.7	150	160.91	0.6	41330	87.51
120	3.76	15.8	100	142.70	0.7	26280	74.95
144	3.63	15.8	50	147.33	0.7	26030	73.19
168	3.63	16.3	50	140.75	0.7	20010	64.25
192	3.56	15.7	40	129.79	0.7	13950	47.06
216	3.49	15.3	40	125.21	0.7	9616	23.33
240	3.51	13.3	20	108.47	0.7	6736	-----


Figura 49. Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre inmerso en agua de mar sintética pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

La disminución de la C_{dl} respecto al blanco se puede atribuir a una disminución del espesor de la capacitancia debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor sobre la superficie del metal. Los valores de n se refieren a la dispersión de frecuencias debido a la rugosidad de la superficie del metal presentando valores de cero que representa una resistencia, 1 una capacitancia y 0.5 el elemento de Warburg (López *et al.*, 2003).

En este trabajo observamos valores de n cercanos a 0.5 que denotan transferencia de masa o difusión de especies (Shihab *et al.*, 2016) y valores de n de 0.8 que denota un capacitor.

En las siguientes graficas (figura 50) se puede observar una comparación de los valores de la R_{tc} con cobre lijado a grado 600 y cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética con los INs *E. arvense* y *P. auriculata* a una concentración de 1000 ppm. De la figura 50 se puede observar que, en ambos casos, el cobre pulido a espejo tuvo un aumento de la R_{tc} . Sin embargo, el comportamiento sigue el mismo patrón independientemente del acabado final.

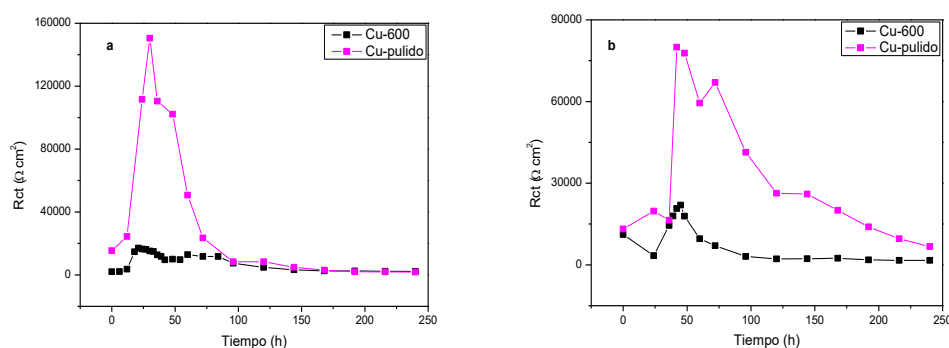


Figura 50. Comparación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del cobre con diferente acabado inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del IN (a) *E. arvense* y (b) *P. auriculata*.

4.5.3. Resistencia a la polarización lineal

En el gráfico 51 se muestran los resultados de la RPL donde se puede observar en el caso del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin *IN* un comportamiento similar al obtenido en la impedancia electroquímica, en el cual el valor de la R_p se mantiene casi constante. Al igual que con la R_{tc} en presencia del *IN E. arvense* y *P. auriculata* hay un aumento de la R_p hasta las 30 y 48 h aproximadamente y posteriormente hay una disminución en los valores.

El aumento de la R_p está relacionado a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del cobre; y su disminución se atribuye a un aumento de la rapidez de corrosión sugiriendo que hay penetración del electrolito en la interface metal/película. Los valores de R_p al final de los diez días tienen valores menores a los presentados en el cobre sin inhibidor.

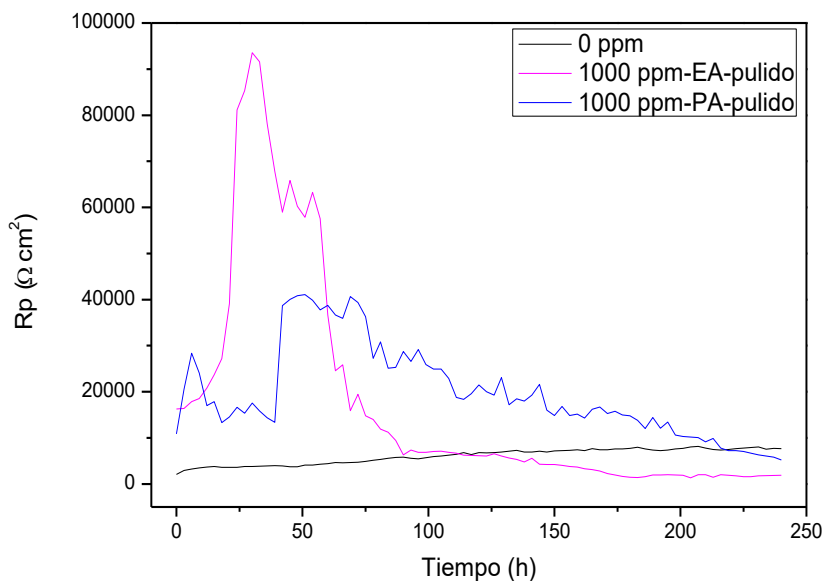


Figura 51. Resistencia a la polarización del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

A partir de los valores de R_p y los parámetros de las curvas de polarización se determinó la densidad de corriente de corrosión de acuerdo a la ecuación 8 del *IN E. arvense* y *P. auriculata*, el cual se muestra en la figura 52.

En ausencia del inhibidor i_{corr} disminuye gradualmente de 17 a 4.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica la formación de productos de corrosión sobre la superficie del cobre. En presencia del *IN E. arvense* y *P. auriculata*, la i_{corr} inicial es de 1.5 y 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. En ambos casos se presenta una disminución de la densidad de corriente solo en las primeras 50 h y posteriormente la corriente aumenta quedando con valores de 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el caso de *E. arvense* teniendo un valor superior al cobre sin inhibidor y de 4.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el *P. auriculata* mostrando una i_{corr} similar al cobre sin inhibidor. A pesar de que el *IN E. arvense* fue el que presentó mayores valores de R_p , fue el que tuvo mayor rapidez de corrosión al final de los diez días comparado con el *IN P. auriculata*.

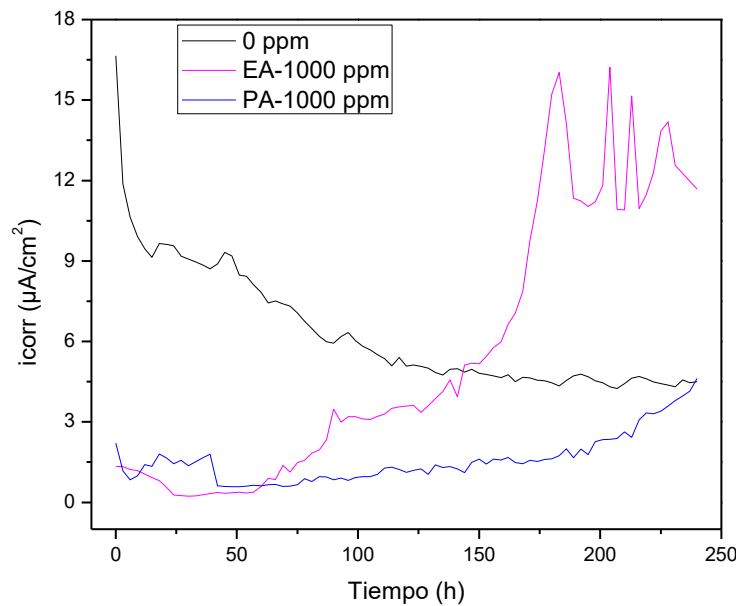


Figura 52. Densidad de corriente de corrosión del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

4.5.4. Caracterización morfológica

La superficie de la muestra de cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata* al final de los diez días de experimentación electroquímica se muestra en la figura 51. Donde se puede observar que el cobre sin inhibidor tiene la presencia productos de corrosión sobre la superficie, que de acuerdo al análisis elemental se encontró 60.77 % de cobre, 16.27 % de cloro, 18.06 % de oxígeno y 4.89 % de magnesio (figura 54a).

Mientras que, con la presencia de *E. arvense* y *P. auriculata* como inhibidor se puede observar una superficie más cubierta debido a la posible adsorción del inhibidor en combinación con los productos de corrosión, hecho que se corrobora por la presencia de carbono en el análisis elemental con un 17.75 % y 9.23 % respectivamente, el cual debe provenir de los compuestos contenidos en el *IN*. Sin embargo, la presencia de carbono se da en sitios aislados. Además de estos elementos en el cobre con *IN E. arvense* se detectó 48.85 % de Cu, 8.83 % de Cl, 20.14 % de O y Mg, K y Ca en una concentración menor al 2 % (figura 54b). Mientras que, con el *IN P. auriculata* se encontró 66.09 % de Cu, 4.28 % de Cl y 20.4 % de O (figura 54c). Sin embargo, la superficie del cobre sin productos de corrosión en los tres casos se observa una superficie dañada después de 10 días de evaluación en el agua de mar sintética.

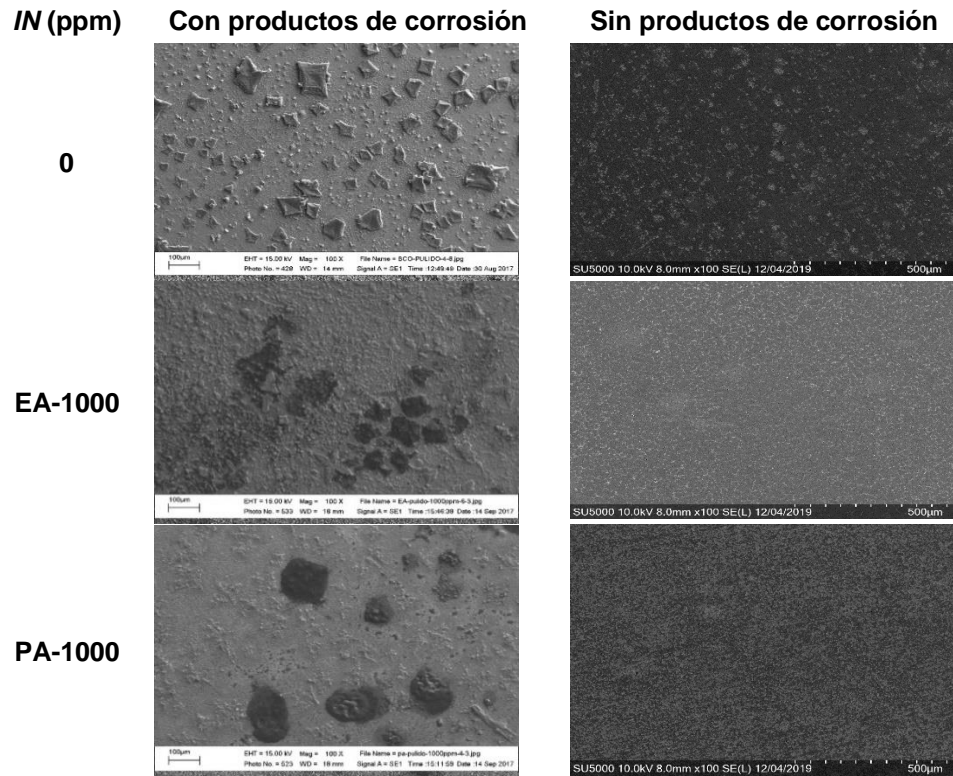


Figura 53. Imágenes del MEB de la corrosión del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 1000 ppm del *IN E. arvense* y *P. auriculata*.

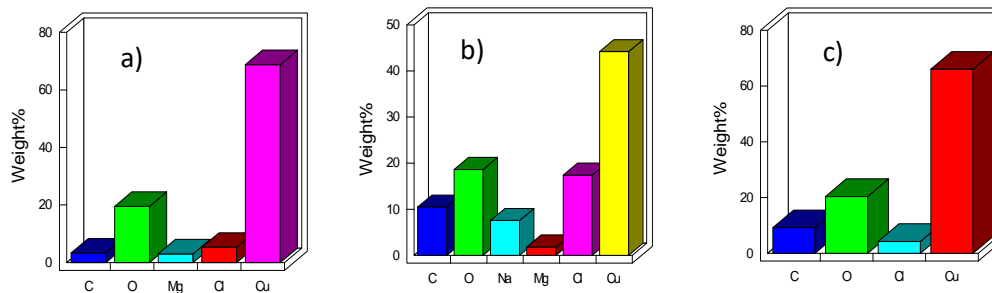


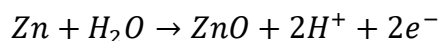
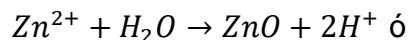
Figura 54. Espectros EDS del cobre pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 1000 ppm del *IN E. arvense* (b) y *P. auriculata* (c) inmerso en agua de mar sintética.

Los estudios del latón y acero 1018 sin y con los *INs E. arvense* y *P. auriculata* se realizaron con el acabado de pulido a espejo para tener una superficie más homogénea.

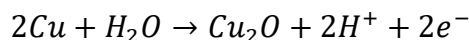
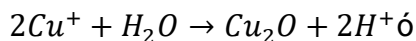
4.6. Evaluación del latón con el *IN E. arvense*

4.6.1. Curvas de polarización

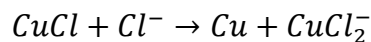
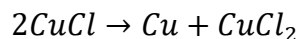
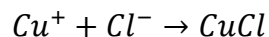
En la figura 55 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el latón inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*. La reacción de disolución del latón puede considerarse de acuerdo a las siguientes reacciones (Keles y Akca 2015) (Ravichandran y Rajendran 2005):



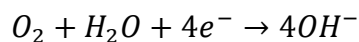
Al mismo tiempo el cobre forma Cu_2O :



En potenciales más anódicos la disolución del latón se da por la formación de $CuCl$ y $CuCl_2^-$ bajo las siguientes reacciones:



La curva catódica representa la reacción de reducción del oxígeno:



La adición del *IN E. arvense* a la solución corrosiva no proporciona ningún efecto de protección al latón, al contrario, se observa un incremento de la densidad de corriente (tabla 17).

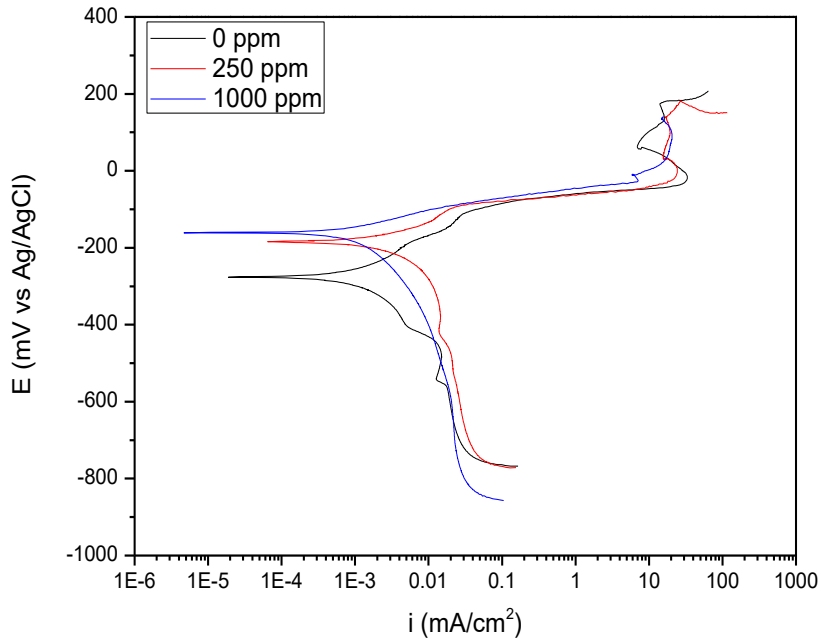


Figura 55. Curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvensis*.

Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvensis*.

Inhibidor (ppm)	i_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV	b_a mV/dec	b_c mV/dec
0	0.0009535	-276.03	94.73	-162.08
250	0.009295	-184.18	159.95	-----
1000	0.002392	-161.08	69.49	-----

4.6.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados de la técnica EIE del latón inmerso en agua de mar sintética durante diez días se muestran en las figuras 56a y 57a. En los diagramas Nyquist se puede observar que a medida que aumenta el tiempo

de inmersión aumenta el diámetro del semicírculo durante 240 h. En los diagramas de Bode módulo se puede observar que la impedancia aumenta dos órdenes de magnitud hasta las 96 h y se mantiene casi constante hasta el final de la prueba.

De acuerdo a Ramde *et al.*, 2014; este incremento está asociado con la formación de una capa de óxidos sobre la superficie del latón. Esto también se ve reflejado en los diagramas de Bode fase donde se puede apreciar la presencia de una segunda constante de tiempo, a partir de las 72 h, en el área de alta frecuencia.

Con la adición de 250 ppm del *IN E. arvense* (figura 56b) es posible observar que no hay un aumento significativo en los diámetros de los semicírculos, manteniéndose casi constante durante los diez días de experimentación. A esta concentración el *IN* no permite que la resistencia aumente como en el blanco.

Mientras que, al adicionar 1000 ppm del *IN* a la solución corrosiva se puede observar un efecto protector del metal durante las primeras 6 h (figura 56c) de inmersión y posterior a este tiempo los diámetros de los semicírculos disminuyen (figura 56d), presentando valores cercanos a los obtenidos con el latón sin inhibidor a las 24 h.

Este aumento se puede atribuir a que las moléculas del inhibidor *IN E. arvense* retardan por un tiempo el proceso de corrosión. Sin embargo, al disminuir los diámetros de los semicírculos, se puede atribuir a una aceleración de la corrosión debido a que los iones agresivos llegan más rápidamente a la superficie del metal.

En contraste, con la adición de 250 ppm del *IN* se aprecia una constante de tiempo donde la impedancia y el ángulo de fase se mantienen constantes durante las 240 de prueba. En el caso de la adición de 1000 ppm

del *IN* la impedancia aumenta casi un orden de magnitud durante las primeras 6 h así como el ángulo de fase incrementa ligeramente, sin embargo, no se observa ningún cambio que evidencie la formación de una película protectora (González, Pineda, y Vera 2009), es decir, durante este tiempo las moléculas del inhibidor de alguna manera protegen al metal.

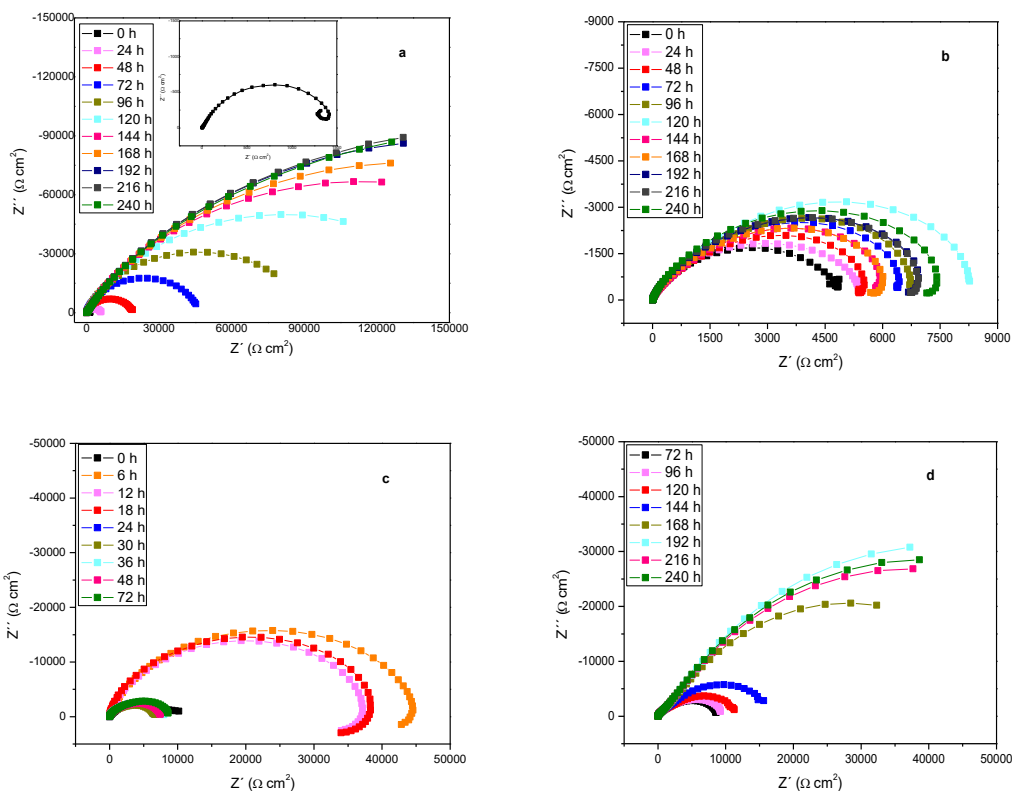


Figura 56. Diagramas de Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN E. arvense*.

Al mismo tiempo se observa que existe un proceso inductivo que indica un cambio brusco en la corriente debido probablemente a la adsorción y desorción de especies sobre la superficie del electrodo, este fenómeno altera la rapidez de corrosión producto de la corrosión por picadura (Uruchurtu y Hernandez 2016).

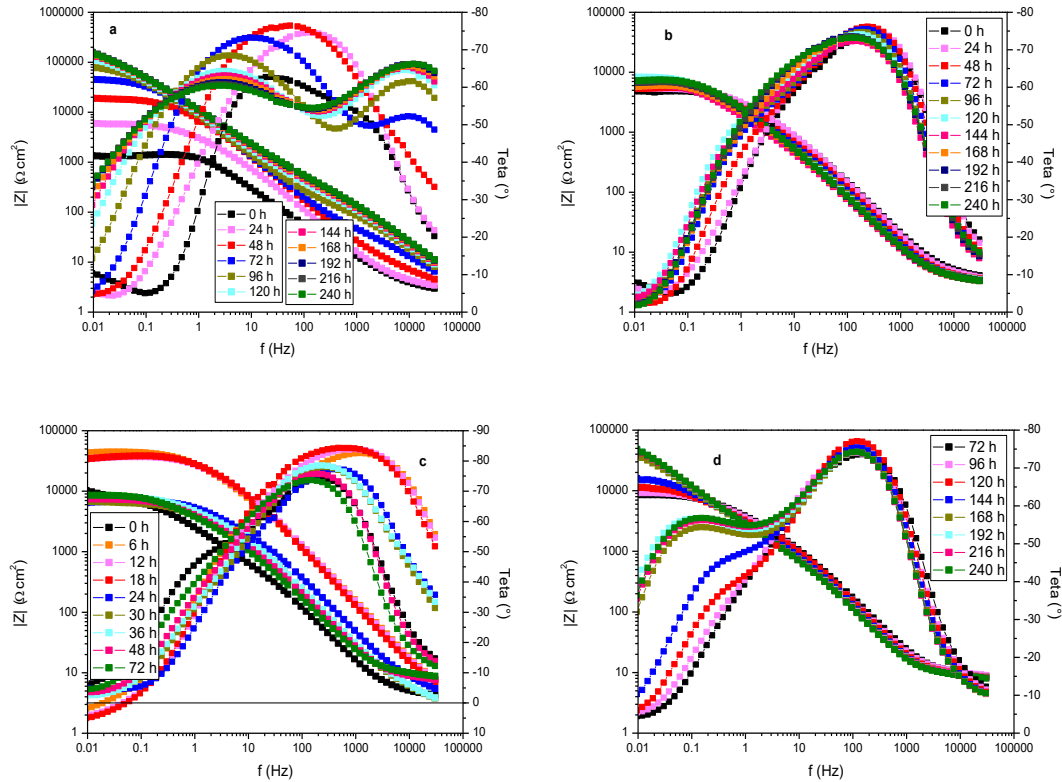


Figura 57. Diagramas de Bode del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *INE. arvensis*.

Los espectros de EIE del blanco durante 24 h (figura 58a) muestran un semicírculo deprimido en la región de alta frecuencia seguida de una línea recta a baja frecuencia, esta línea es atribuida a la impedancia de Warburg, la cual está relacionada a la difusión de especies (Fan *et al.*, 2011). En el caso de los latones (aleación Cu-Zn) son propensos a sufrir dezincificación o dealeación cuando se tiene la presencia de más del 15 % de Zn en la aleación, es decir al ser el zinc un elemento más activo que el cobre, éste es removido de la aleación (Bond y Lieu 2014; Brock y Zaroog 2017).

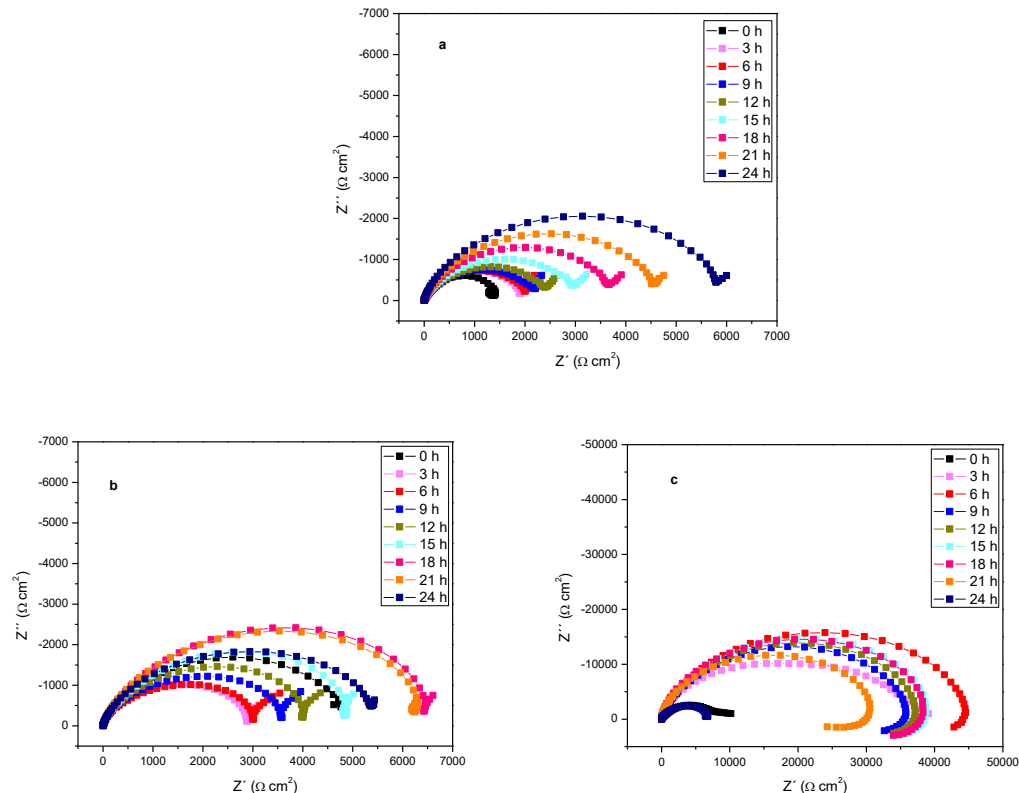


Figura 58. Diagramas Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del *IN E. arvense* durante 24 h.

Los datos obtenidos del blanco (Tabla 18) se ajustaron con el circuito 59a. De la tabla se puede observar que la R_{ct} aumenta ligeramente y la C_{dl} disminuye al aumentar el tiempo de inmersión, lo que indica la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal (Xavier y Nallaiyan 2012).

Las gráficas obtenidas con la adición de 250 ppm del *IN* (figura 58b) mostraron que el diámetro del semicírculo disminuye respecto a la hora cero y solo se observa un ligero aumento del diámetro a las 18 y 21 h. Al final del semicírculo se puede observar que tienen un bucle inductivo que no corta el eje real iniciando un segundo semicírculo a bajas frecuencias, este comportamiento indica que hay dos reacciones acopladas con diferente

cinética las cuales se manifiestan a diferentes frecuencias; probablemente el semicírculo que se encuentra en la región de alta e intermedia frecuencia se deba a la reacción del zinc y el inicio del segundo semicírculo manifestado a bajas frecuencias se deba a la reacción del cobre.

En la figura 58c se muestran los diagramas Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense* durante 24 horas. En la gráfica 58c se puede observar que el diámetro del semicírculo aumenta las primeras 6 h y posterior a este tiempo disminuye. Sin embargo, se puede apreciar que los diámetros son mucho mayores respecto al tiempo cero. Así mismo se observa que a bajas frecuencias el semicírculo presenta un bucle inductivo que corta el eje real. Esto indica un cambio brusco en la corriente debido a la manifestación de corrosión por picadura.

Los parámetros electroquímicos se determinaron a partir del ajuste de los circuitos equivalentes de la figura 59. El ajuste solo se realizó hasta las 24 h debido a que después de este tiempo ya no hay efecto de inhibición. Estos circuitos han sido satisfactorios para el análisis de datos experimentales de la EIE. Los datos obtenidos se muestran en las Tablas 18-20.

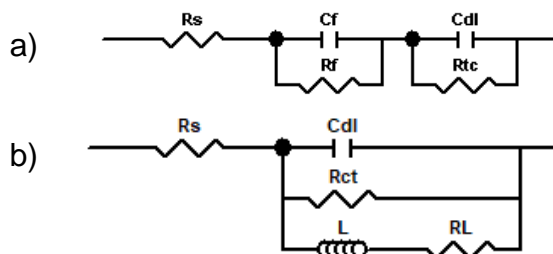


Figura 59. Circuitos equivalentes del latón pulido a espejo inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

La tabla 18 muestra los resultados del ajuste del circuito 59a del latón inmerso en agua de mar sintética, se observa que a las 24 h de inmersión la R_f es mayor que la R_{ct} , lo que podría indicar que se están formando

productos de corrosión sobre la superficie. Los datos correspondientes al latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN E. arvense* (figura 58b), muestran que los valores obtenidos, mediante el circuito 59a, la R_{ct} no cambia significativamente respecto al blanco, por el contrario al incrementar el tiempo de inmersión la rapidez de corrosión del latón es mayor (Abdel-Gaber *et al.*, 2010).

Con la adición de 1000 ppm los datos obtenidos (Tabla 20) a partir del ajuste de los circuitos equivalentes 59a (0, 3 y 24 h) y 59b (6-21 h) mostraron que la R_{ct} aumenta, sin embargo, cómo se mosto en los diagramas de Nyquist se tiene la presencia de inductancias, cuyo fenómeno no favorece el proceso de inhibición. El comportamiento de la R_{ct} para el latón sin y con IN se muestra en la figura 60.

Tabla 18. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética sin *IN* durante 24 h.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$*C_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$
0	2.13	89.87	1053	101.5	324.3
3	2.28	268.18	587	100.9	1446
6	2.42	429.62	788	81.6	1304
9	2.32	125.68	446	184.4	1964
12	2.43	97.42	507	194.3	2182
15	2.58	80.93	638	163.9	2627
18	2.70	67.90	826	125.2	3148
21	2.80	53.10	1083	101.0	3806
24	3.19	96.52	3758	29.9	2027

$$* C_{dl} = (R_{ct}^{1-n} \cdot CPE_{dl})^{1/n}$$

Tabla 19. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN E. arvense* durante 24 h.

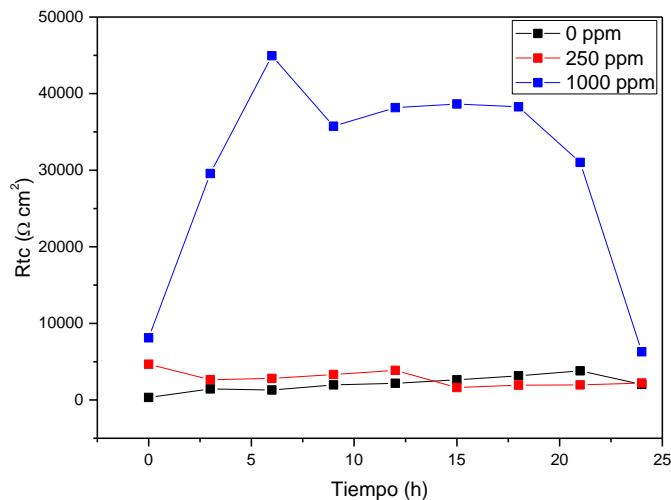
Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$*C_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	3.61	38.00	226	34.3	4676	71.90
3	3.87	9.52	364	9.9	2646	32.45
6	4.13	10.30	354	14.9	2811	33.89

Continuación tabla 19...

9	4.39	10.88	400	15.2	3319	35.20
12	4.37	16.08	302	16.1	3858	35.35
15	4.05	36.70	3243	10.9	1628	32.97
18	3.77	39.97	4502	13.0	1935	38.27
21	3.63	48.49	4277	15.2	1973	21.78
24	3.47	110.20	3135	20.4	2213	-----

Tabla 20. Parámetros electroquímicos determinados a partir de los espectros de impedancia del latón inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense* durante 24 h.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$*C_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	R_L $\Omega \text{ cm}^2$	L H cm^2	%EI
0	3.94	32.87	358	83.7	8109	-----	-----	83.73
3	3.54	5.19	5985	14.1	29559	-----	-----	94.28
6	3.49	-----	-----	3.0	44950	4.05E+05	5.07E+07	95.35
9	3.46	-----	-----	2.1	35740	3.97E+05	8.97E+07	93.26
12	3.71	-----	-----	2.6	38169	7.70E+05	9.98E+04	92.95
15	3.90	-----	-----	2.0	38650	7.70E+05	2.01E+05	91.55
18	3.47	-----	-----	2.1	38280	6.45E+05	1.54E+05	89.62
21	3.57	-----	-----	2.2	31013	9.57E+06	1.84E+06	84.24
24	4.17	11.42	613	14.2	6291	-----	-----	16.21

 R_L: resistencia de la inductancia y L: inductancia

Figura 60. Resistencia a la transferencia de carga del latón sin y con *IN E. arvense* inmerso en agua de mar sintética durante 24 h.

4.6.3. Resistencia a la polarización lineal

En la figura 61 se muestra la RPL del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* durante 10 días. En la figura 61a se observa que en el caso del blanco (0 ppm) la R_p aumenta significativamente conforme aumenta el tiempo de inmersión, lo que indica la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal. En la figura 61b se observa que solo a la concentración de 1000 ppm hay un aumento significativo de la R_p hasta las 21 h posterior a este tiempo la R_p se ve disminuida, teniendo valores mucho menores a los que presenta el blanco.

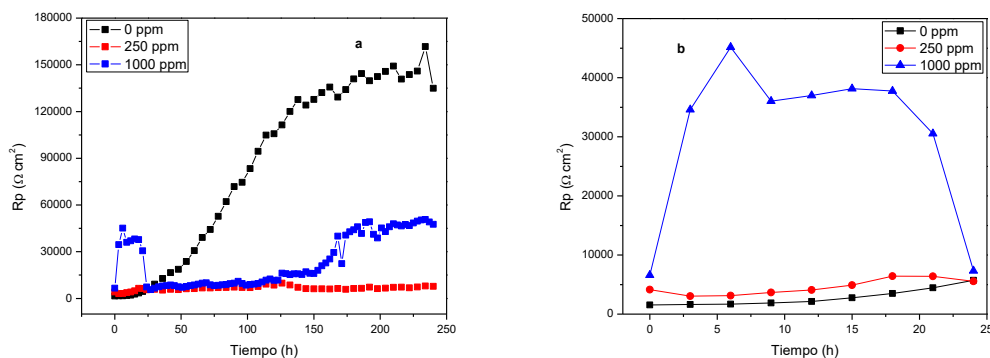


Figura 61. Resistencia a la polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense* durante 10 días (a) y 24 h (b).

4.6.4. Caracterización morfológica

Las micrografías del latón inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*, al final de diez días de inmersión se muestran en la figura 62. Estos análisis se realizaron en un equipo FESEM. En la figura 62a se puede observar que el latón sin *IN* tiene productos de corrosión sobre la superficie del metal, además de observarse una superficie esponjosa debido a la eliminación preferencial del zinc. De acuerdo al análisis químico se encontró la siguiente composición: 32.81 % de Cu, 18.23

% de Zn, 22.31 % de Na, 12.75 % de Cl, 9.59 % de O₂, y menos del 3 % de Mg, S, Ca y K. A pesar de la capa formada la superficie del latón libre de productos de corrosión mostró grietas y picaduras.

Mientras que, con el *IN E. arvense*, la superficie con 250 ppm (imagen derecha) se observa más dañada y con 1000 ppm la superficie está cubierta parcialmente. De acuerdo al análisis elemental de la película de productos de corrosión sobre la superficie del latón tratado con 250 ppm de *IN*, se encontró una composición de 38.36 % de Cu, 23 % de Zn, 6.99 % de C, 18.05 % de Na, 5.5 % de Cl, 3.95 % de O₂ y menos del 3 % de Mg, S, Ca y K. Con 1000 ppm se detectó la presencia de 28.49 % de Cu, 16.85 % de Zn, 7.49 % de C, 21.32 % de Na, 13.40 % de Cl, 8.38 % de O₂ y menos del 3 % de Mg, S, Ca y K.

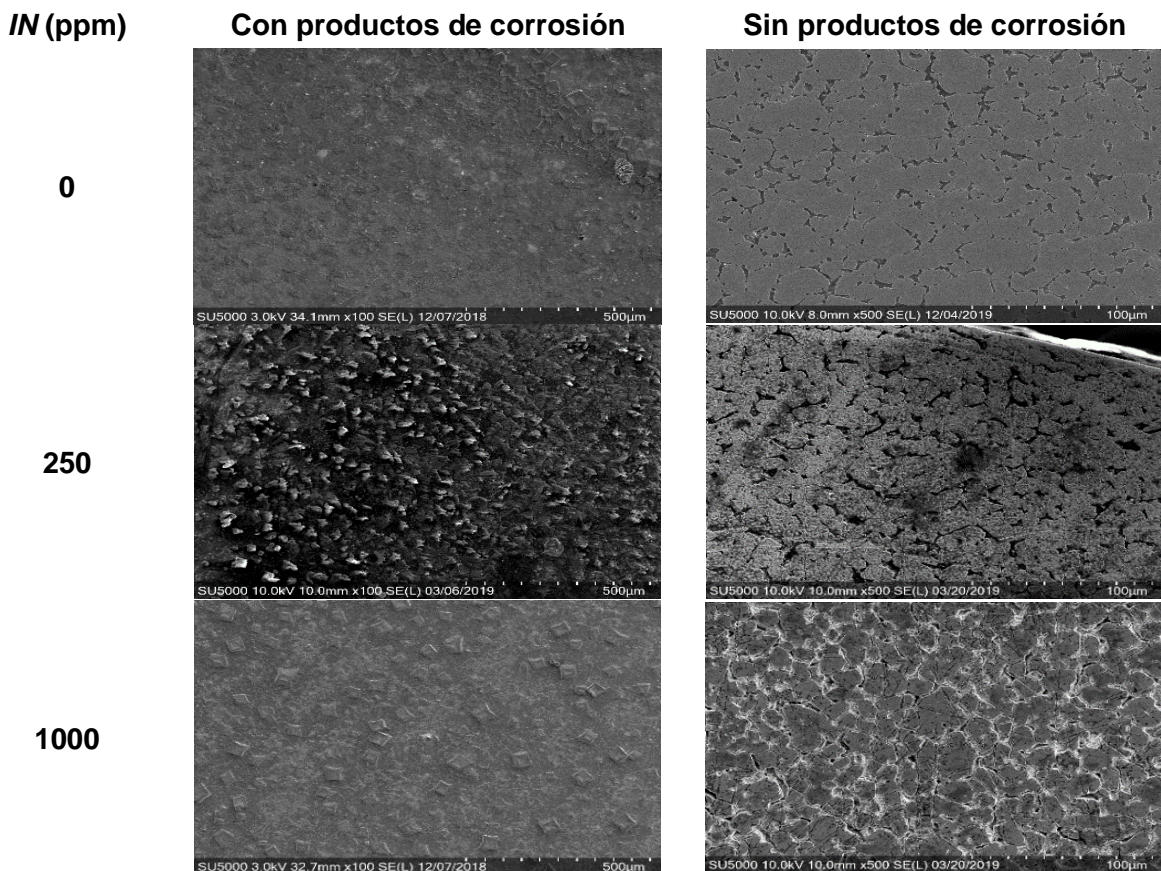


Figura 62. Micrografías del latón sin y con *IN E. arvense* inmerso en agua de mar sintética.

Las imágenes sin productos de corrosión de las muestras con *IN* ambas se muestran igualmente dañadas. La imagen libre de productos de corrosión tratada con 1000 ppm muestra un ataque local concentrado en los límites de grano. Esto concuerda con los resultados de los diagramas de Nyquist y RPL donde se observó que los valores obtenidos son inferiores a los que presenta el latón sin inhibidor. Los espectros de la composición química se muestran en la figura 63.

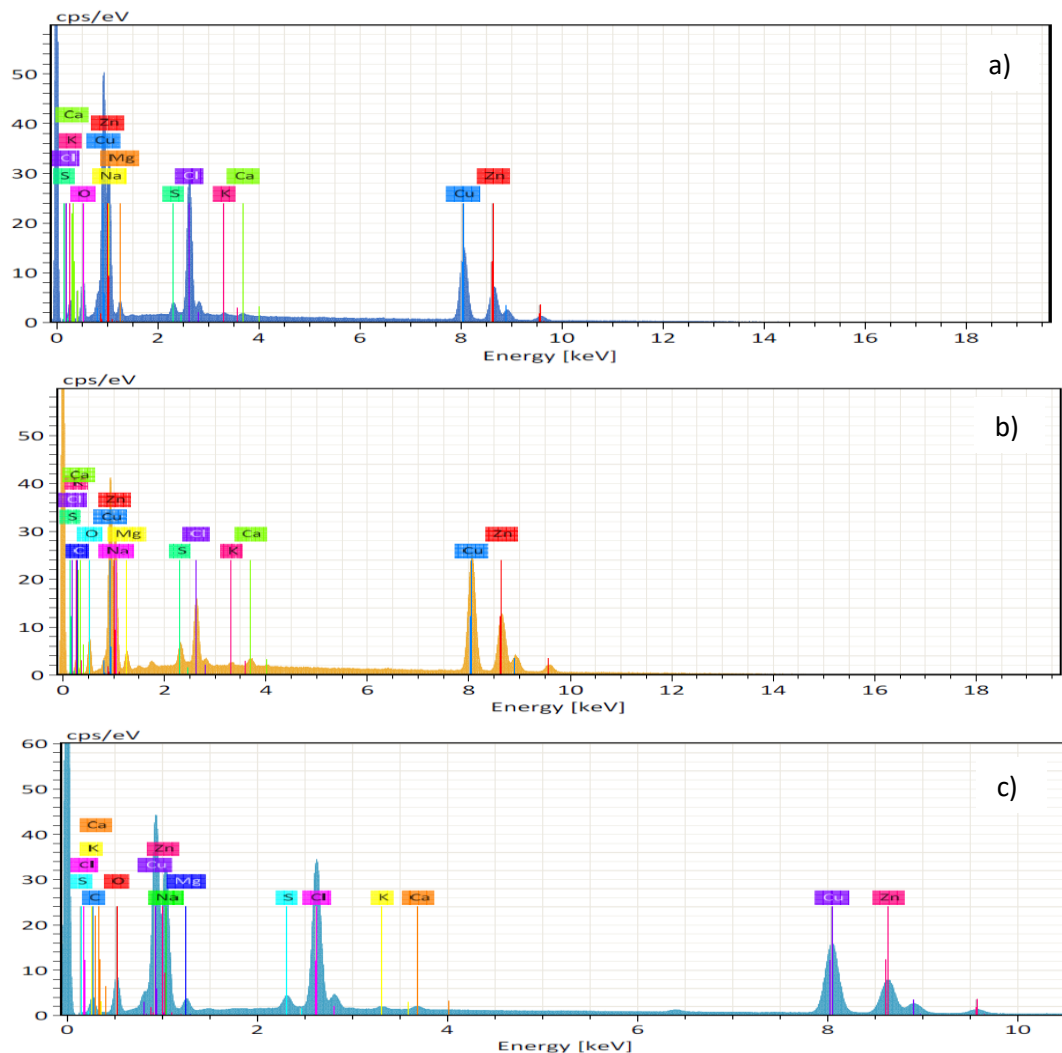


Figura 63. Espectros EDS del latón sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del *IN E. arvense* inmerso en agua de mar sintética.

4.7. Evaluación del latón con el *IN P. auriculata*

4.7.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN P. auriculata* se muestra en la figura 64. La disolución del latón inmerso en agua de mar sintética se lleva a cabo de acuerdo al apartado 4.6.1. Al igual que el *IN E. arvense* en este caso también se observa que la adición del inhibidor provoca aceleración de la corrosión debido a la adición del *IN*.

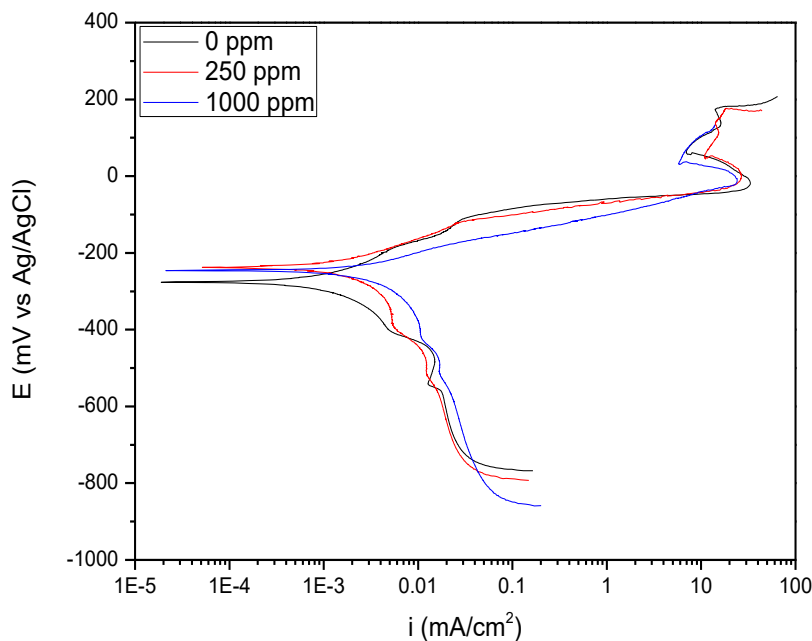


Figura 64. Curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

Tabla 21. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

Inhibidor (ppm)	i_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV	b_a mV/dec	b_c mV/dec
0	0.0009535	-276.03	94.73	-162.08
250	0.001915	-236.79	94.73	-----
1000	0.004748	-245.32	82.11	-----

4.7.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica con *P. auriculata*

De acuerdo a los datos registrados por impedancia electroquímica se muestran los diagramas de Nyquist y Bode (módulo y fase) en las figuras 65 y 66. La figura 65 corresponde al latón inmerso en agua de mar sintética descrita anteriormente en el apartado 4.6.1. Para el latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm y 1000 ppm de inhibidor *P. auriculata* se muestra en las figuras 66 (b, c) y 66 (c, d) respectivamente. En el caso de 250 ppm se observa un comportamiento capacitivo de dos semicírculos hasta las 24 h.

Este incremento de los semicírculos puede indicar la adsorción del *IN P. auriculata* formando una película sobre la superficie del metal. Los diámetros de los semicírculos se mantienen casi constantes hasta las 18 h. Para 1000 ppm solo se observa la presencia de un semicírculo que solo aumenta durante las primeras 6 h. En ambos casos, después de las 18 h y 6 respectivamente los diámetros de los semicírculos disminuyen teniendo fluctuaciones. El incremento de los semicírculos es atribuido a un aumento de la resistencia mientras que su disminución se puede atribuir a un mayor deterioro de la interface metal/solución y por lo tanto hay un aumento significativo de la rapidez de corrosión.

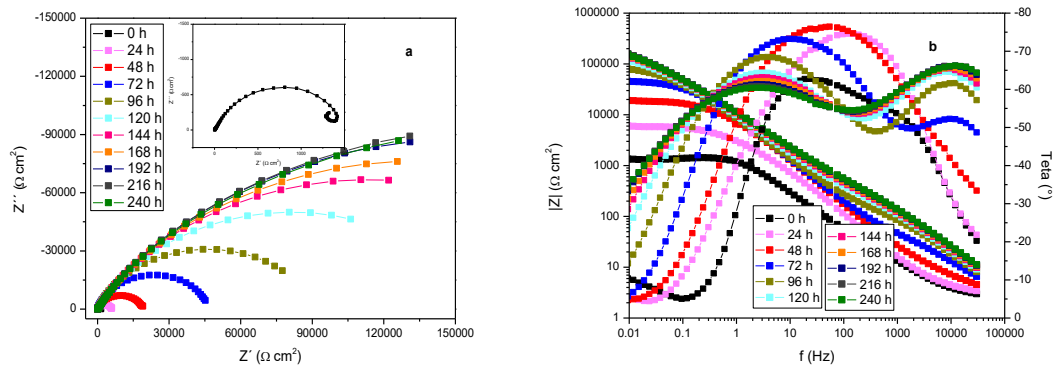


Figura 65. Diagramas Nyquist y Bode del latón inmerso en agua de mar sintética sin *IN* durante 10 días.

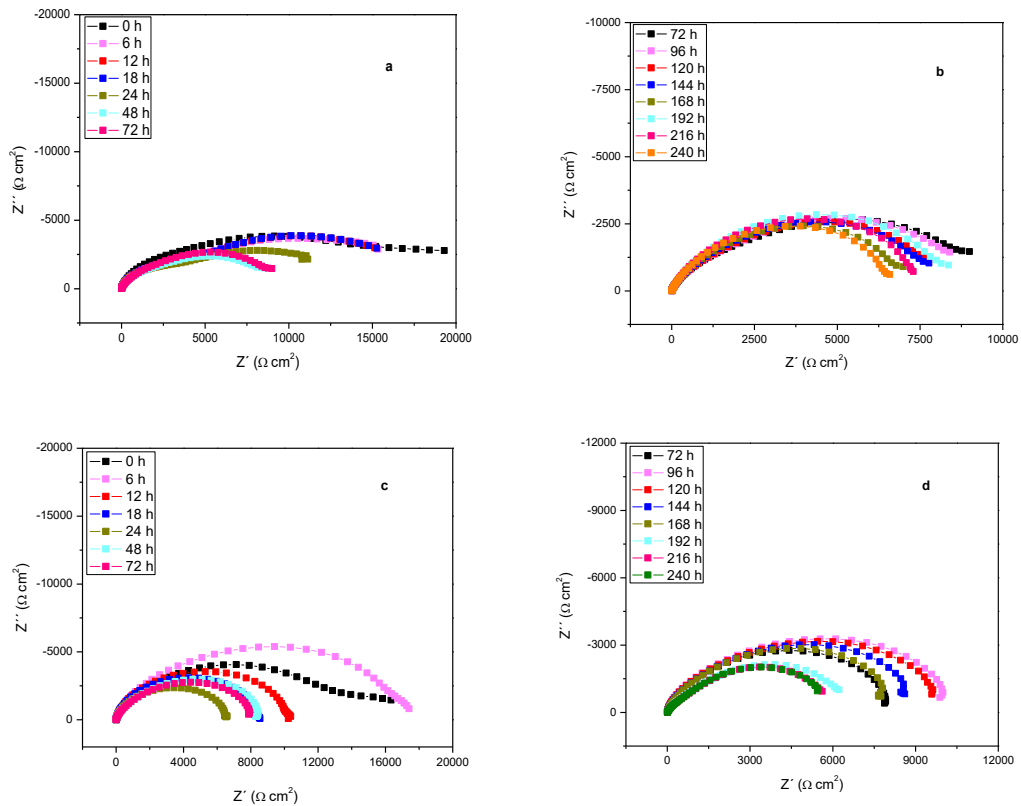


Figura 66. Diagramas de Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a, b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata* durante 10 días.

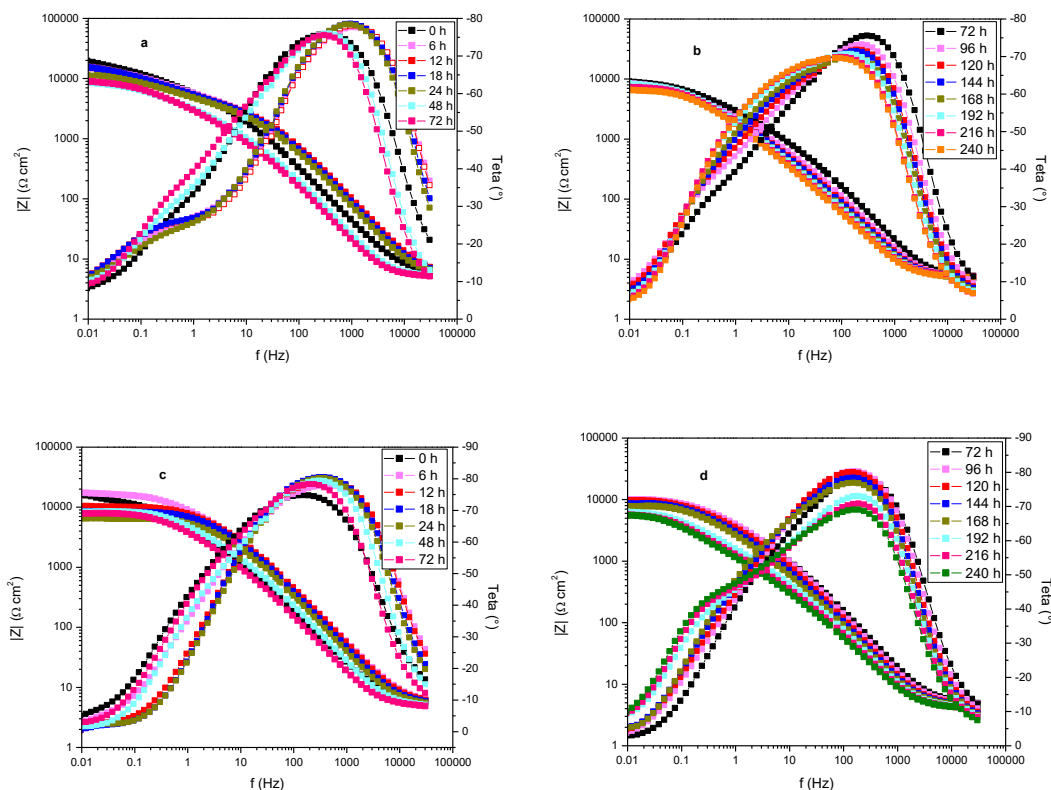


Figura 67. Diagramas de Bode del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a, b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata* durante 10 días.

En los diagramas de Bode módulo con la adición de 250 ppm (figura 67b) se observa que la impedancia disminuye ligeramente manteniéndose casi constante durante las 240 h de prueba en cuanto al bode fase se puede observar que el ángulo no cambia respecto al blanco, lo que puede indicar que el inhibidor no está protegiendo al metal (Porcayo-Calderon *et al.*, 2014). Además, es claro observar que a bajas frecuencias (6-24 h) hay un pequeño pico, esto se puede asociar con la formación del segundo semicírculo en los diagramas de Nyquist a estos mismos tiempos, así como con una segunda pendiente en los diagramas de Bode módulo.

Para 1000 ppm (figura 67c) podemos observar que también hay un aumento ligero durante las primeras 6 h y posterior a este tiempo una

diminución del módulo de impedancia (figura 67d); en cuanto a los diagramas de Bode fase se observa que conforme aumenta el tiempo de inmersión del latón (hasta las 24 h) existe la formación de una nueva fase en el área de baja frecuencia. En ambos casos, con la adición de 250 ppm y 1000 ppm se observa que el ángulo tiene un ligero aumento en las primeras horas y después un decremento.

Los parámetros electroquímicos se determinaron por 24 h de acuerdo a los diagramas Nyquist y el circuito equivalente mostrado en la figura 68. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 22 y 23.

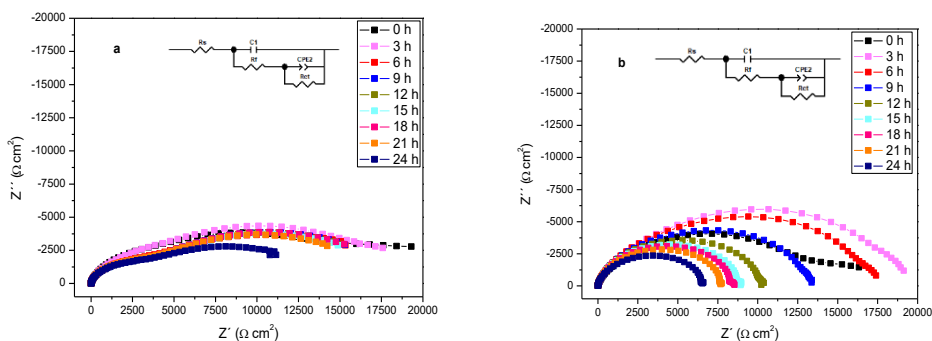


Figura 68. Diagramas Nyquist del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm (a) y 1000 ppm del *IN P. auriculata* durante 24 h de inmersión.

En la Tabla 22 se muestran los resultados obtenidos del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN*. Los valores de R_f son insignificantes respecto a los valores obtenidos por la R_{ct} por lo que, a pesar de observar eficiencias altas esto no significa que se tenga la formación de una película sobre la superficie del metal.

Tabla 22. Parámetros electroquímicos del latón inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	$^*C_{dl}$ $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	6.45	3.44	100	54.5	20670	93.34
3	6.14	1.67	100	38.6	21710	90.64
6	6.18	1.49	300	157.8	23250	91.00
9	6.29	1.48	500	171.6	22290	89.19
12	6.28	1.51	400	308.9	25880	89.61
15	6.19	1.59	300	339.0	26050	87.47
18	6.15	1.68	100	396.5	28260	85.94
21	6.07	1.80	100	318.2	25780	81.04
24	5.92	1.93	80	159.3	17780	67.46

$$* C_{dl} = (R_{ct}^{1-n} \cdot CPE_{dl})^{1/n}$$

Se puede apreciar que los valores de C_{dl} obtenidos con 250 ppm aumentan, este aumento se atribuye a una mayor presencia de especies en la interface; sin embargo, también se observa que los valores de R_{ct} varían probablemente a que están especies están contribuyendo.

En cuanto a los valores de n se observó que están entre 0.3 y 0.5, lo que señala un proceso resistivo, lo cual se puede observar en los diagramas de fase al obtener una nueva fase a bajas frecuencias.

Tabla 23. Parámetros electroquímicos del latón inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	6.28	5.61	50	32.2	15280	90.99
3	6.04	2.81	100	14.4	20210	89.94
6	5.99	2.53	150	9.9	18150	88.47
9	5.88	2.46	100	6.6	13850	82.60
12	5.79	2.58	80	4.4	10560	74.53
15	5.71	2.87	80	3.7	9082	64.05
18	5.65	3.12	70	3.6	8614	53.87
21	5.54	3.35	70	3.8	7922	38.29
24	5.38	3.71	70	4.5	6749	14.28

Con la adición de 1000 ppm a la solución corrosiva (Tabla 23), se puede observar que, los valores de R_f son insignificantes respecto a los valores de la R_{ct} por lo cual no es evidencia de la formación de una película sobre la superficie del metal. Por otro lado, la R_{ct} aumenta respecto al blanco, sin embargo, a las 24 h de inmersión se alcanzan valores similares al blanco. Este comportamiento puede indicar que de alguna manera el *IN P. auriculata* retarda por cierto tiempo la rapidez de corrosión y posterior a este tiempo contribuye para que R_{ct} disminuya.

4.7.3. Resistencia a la polarización lineal

De acuerdo a los resultados de RPL del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata* mostrados en la figura 69, se puede observar que el *IN P. auriculata* a la concentración de 250 ppm y 1000 ppm aumenta en las primeras tres horas y posterior a este tiempo la R_p disminuye. Por lo que, este comportamiento indica que el *IN P. auriculata* no protege al metal.

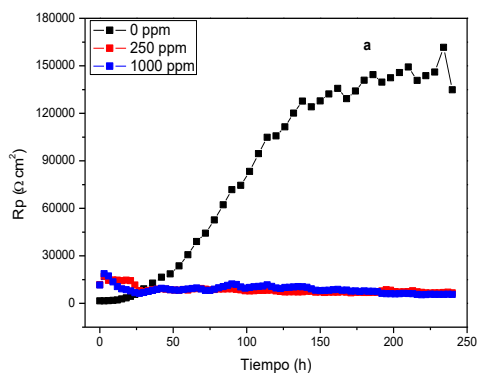


Figura 69. Resistencia a la polarización lineal del latón inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata* durante 10 días (a) y 24 h (b).

4.7.4. Caracterización morfológica

Los análisis de FESEM se llevaron a cabo para verificar si las moléculas del *IN P. auriculata* protegieron al latón inmerso en agua de mar sintética. Las micrografías se muestran en la figura 70, en las cuales se puede observar que en ausencia y presencia del *IN P.auriculata*, al final de los diez días de exposición muestran una superficie expuesta con sales formadas indicando una corrosión significativa. Lo mismo se observó sin productos de corrosión. Estos resultados concuerdan con el análisis electroquímico.

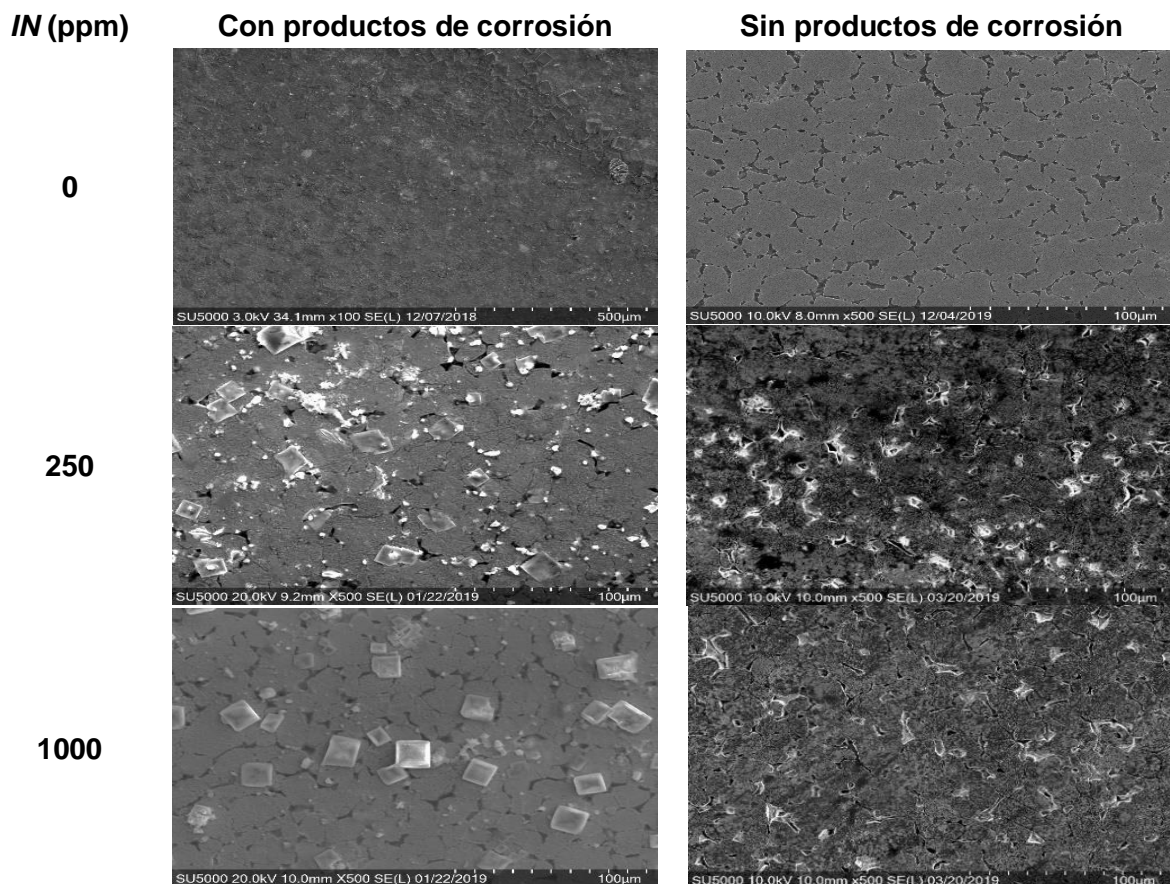


Figura 70. Imágenes del MEB del latón inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN P. auriculata* durante 10 días.

De acuerdo al análisis elemental, para 250 ppm se obtuvo 40.06% de Cu, 6.23% de C, 8% de O₂, 24.97% de Zn, 6.16% de Cl, 12.32% de Na y en menor concentración Mg, K y S. Para 1000 ppm se detectó la presencia de 27.67 % de Cu, 8.45 % de C, 9.45 % de O₂, 18.02 % de Zn, 12.35 % de Cl y Mg menos de 3 % y S, K y Ca en una concentración menor al 1%.

4.8. Evaluación del acero 1018 con el *IN E. arvense*

4.8.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización registradas para el acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense* se muestran en la figura 71. Se puede observar en la gráfica que la rama catódica muestra una corriente límite indicando que el proceso de corrosión está controlado por la reducción de oxígeno (Abdel-Gaber *et al.*, 2011). Sin embargo, al adicionar el *IN* la rama catódica no cambio significativamente, por lo que la pendiente catódica de Tafel es independiente de la concentración de oxígeno disuelto (Hiromoto *et al.*, 2000).

Por otro lado, la rama anódica parece que tiene un ligero cambio respecto al del blanco. Con la adición de 1000 ppm se observa que a un potencial de aproximadamente -294 mV se tiene una corriente límite. Así mismo, en ambos casos, hay un desplazamiento de la E_{corr} hacia valores más positivos con incremento de la concentración.

Los parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización son mostrados en la **Tabla 22**, en la cual se observa que el desplazamiento de la E_{corr} fue de 231 mV. De acuerdo a algunos autores reportan que si el desplazamiento de E_{corr} es de 85 mV se considera como un inhibidor de tipo anódico o catódico, por el contrario es un inhibidor de tipo

mixto (Shylesha, Venkatesha, y Praveen 2011) (Deyab, Essehli, y El Bali 2015) (Ramde, Rossi, y Zanella 2014; Khanra *et al.*, 2018).

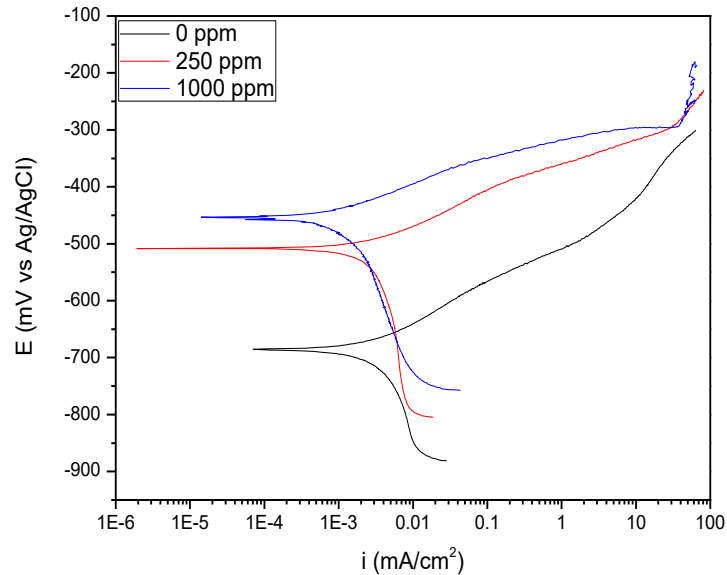


Figura 71. Curvas de polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

La i_{corr} disminuye únicamente a la concentración de 1000 ppm del *IN E. arvense* (Tabla 24), indicando que el *IN* retarda la rapidez de corrosión del acero en el agua de mar sintética. De acuerdo a los valores de β_a , que no cambian significativamente, indican que el proceso de inhibición se lleva a cabo por bloqueo de los sitios activos de la superficie (*Rodríguez-Torres et al.*, 2018).

Tabla 24. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*.

[ppm]	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/dec	%EI
0	-686.08	0.003576	79.06	-----
250	-508.71	0.004044	75.39	-----
1000	-454.92	0.001298	65.86	63.70

4.8.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los resultados mostrados en la figura 72 y 73 corresponden a los diagramas Nyquist y Bode del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética durante 10 días. Se pueden observar semicírculos capacitivos con el centro debajo del eje x. Esta depresión es característica de los electrodos sólidos que presentan rugosidad y heterogeneidad de la superficie (Awad 2006). En la figura 61a se muestran los diagramas Nyquist del blanco (sin *IN*), en el cual es posible observar un solo semicírculo con un ligero aumento a las 24 h y posterior a este tiempo una disminución con fluctuaciones, esto indica que la disolución del acero 1018 se lleva a cabo por un único proceso de transferencia de carga (Ituen *et al.*, 2017).

Esto es consistente con los diagramas de Bode módulo y fase (figura 73a), donde se confirma que el proceso que controla la reacción de corrosión es la transferencia de carga, al existir una recta en el área de baja frecuencia y existir una sola constante de tiempo.

La adición de 250 ppm del *IN E. arvense* a la solución corrosiva se muestra en la figura 72b, donde se puede observar que los diámetros de los semicírculos son prácticamente constantes a lo largo de los diez días de prueba. Lo mismo se observa en los diagramas de Bode, en las cuales no se observó un cambio significativo que pueda evidenciar la adsorción del inhibidor sobre la superficie.

La adición de 1000 ppm del *IN E. arvense* a la solución corrosiva se muestra en los gráficos de Nyquist y Bode. En la figura 72 (c y d) se observa que la presencia del *IN* aumenta el diámetro del semicírculo en las primeras 3 h y posterior a este tiempo disminuye hasta las 240 h, esta disminución no es de forma gradual ya que se observan fluctuaciones durante todo el tiempo de inmersión. En los diagramas de impedancia a pesar de observar un ligero incremento en la resistencia no se observa un cambio en los ángulos de fase

figura 73 (c y d) por lo que el proceso de corrosión no es modificado con la adición del inhibidor y el proceso de transferencia de carga es el que domina el proceso.

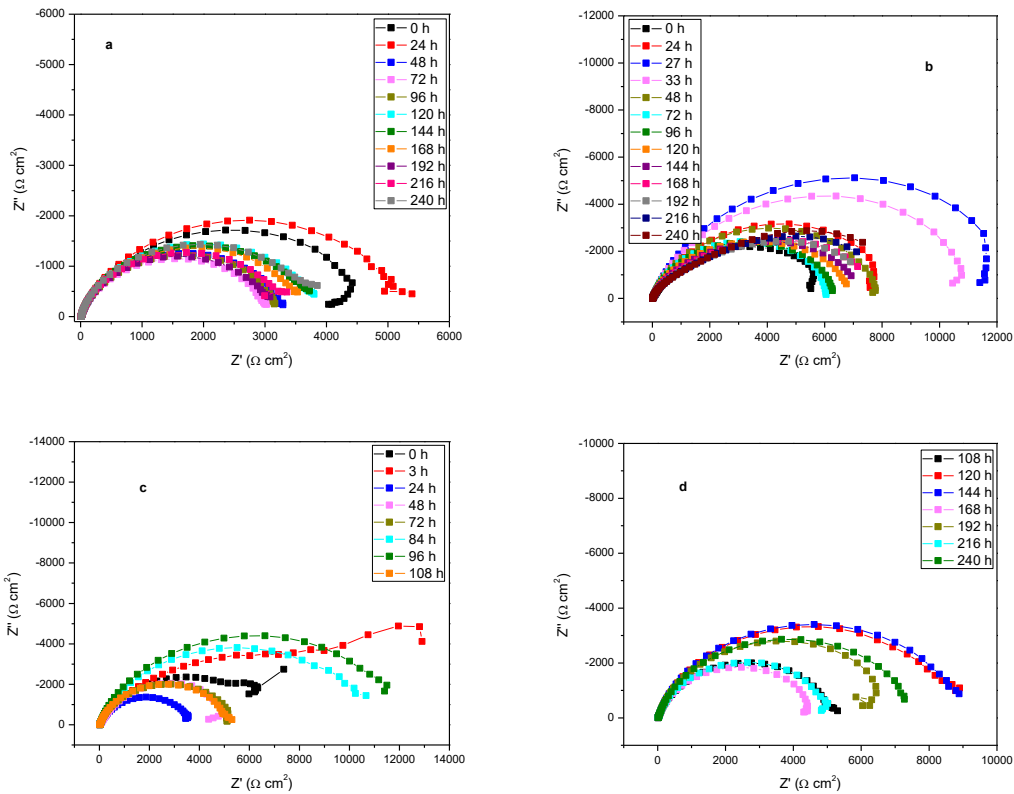


Figura 72. Diagramas de Nyquist del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN E. arvense*.

Los datos electroquímicos se determinaron mediante el uso de circuitos eléctricos equivalentes (figura 74). Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales de EIE del acero 1018 sin y con *IN E. arvense* en agua de mar sintética se muestran en las Tablas 25, 246 y 27.

En el caso del blanco se utilizó el circuito de Randles (figura 74a). De acuerdo a la Tabla 25 se observa que el acero 1018 inmerso en agua de mar sintética disminuye su R_{ct} por lo que indica que a mayor tiempo de inmersión mayor rapidez de corrosión.

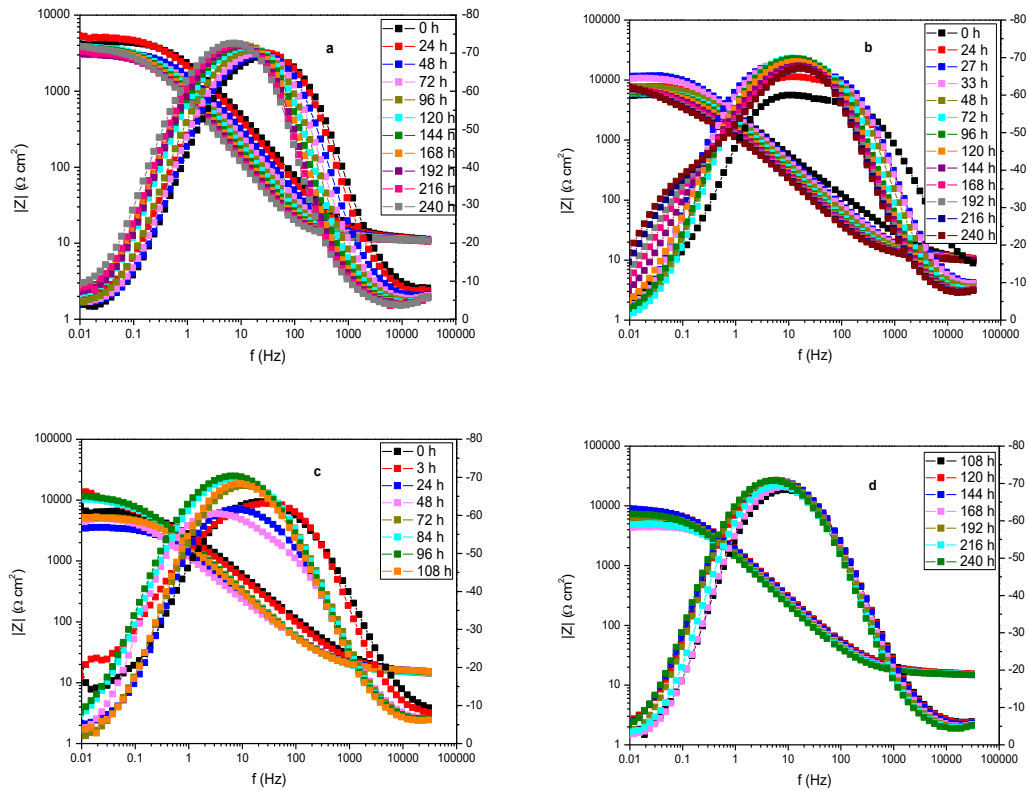


Figura 73. Diagramas de Bode módulo y fase del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN E. arvense*.

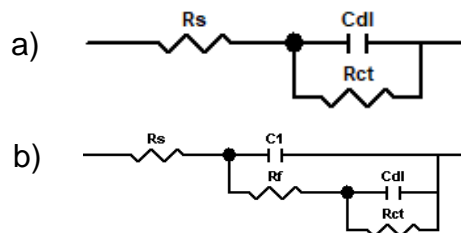


Figura 74. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*.

Tabla 25. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	* C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$
0	11.36	68.79	4490
24	11.15	73.43	5165
48	11.12	67.96	3277
72	11.08	81.92	3012
96	11.07	103.69	3175
120	11.09	125.16	3765
144	11.00	150.22	3680
168	11.01	171.69	3501
192	11.09	186.84	3060
216	11.02	199.87	3245
240	11.12	224.83	3708

$$* C_{dl} = (R_{ct}^{1-n} \cdot CPE_{dl})^{1/n}$$

Con la adición de 250 ppm del *IN*, los resultados mostraron que la R_{ct} tuvo un valor máximo de resistencia a las 27 h y posterior a este tiempo disminuyó, indicando un aumento de la rapidez de corrosión; el valor de C_{dl} aumento respecto al blanco, indicando que hay una acumulación de especies sobre la interface metal/solución. Sin embargo, estas especies no protegieron al metal. A las 27 h de inmersión se logró una eficiencia de inhibición de 73.83 %. El circuito utilizado del tiempo inicial a las 168 h fue el circuito Randles y a partir de las 192 h el circuito de la figura 63c.

Al adicionar 1000 ppm del *IN* a la solución corrosiva el comportamiento fue similar que con la adición de 250 ppm. En la Tabla 27 se puede observar que la R_{ct} aumenta las primeras 3 h y posteriormente disminuye su valor teniendo fluctuaciones.

Algunos autores mencionan que el aumento de la resistencia se atribuye a la adsorción del inhibidor, formando una capa sobre la superficie del acero (Feng *et al.*, 2011). Sin embargo, al comparar los diagramas de Bode no se aprecia ningún cambio significativo que se pueda asociar a la

presencia del fenómeno de adsorción (González *et al.*, 2009). Los valores de C_{dl} aumentan conforme incrementa el tiempo de inmersión del acero 1018 en el agua de mar sintética, lo cual podría relacionarse con la presencia de más especies sobre la superficie del metal, el cual está relacionado con el aumento de la R_{ct} aunque no significativo como para proteger al acero. Sin embargo, al disminuir la R_{ct} aumenta el ataque corrosivo. Se utilizó el circuito Randles para el ajuste de datos correspondientes.

En la figura 75 se muestra el comportamiento de la R_{ct} del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN. E. arvense*.

Tabla 26. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN E. arvense*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	9.36	-----	-----	2.64	6534	31.28
24	10.69	-----	-----	84.49	8635	40.19
27	10.61	-----	-----	75.02	13293	61.20
33	10.48	-----	-----	79.92	11756	73.83
48	10.54	-----	-----	83.42	8134	59.71
72	10.42	-----	-----	89.19	6352	52.58
96	10.43	-----	-----	105.62	6495	51.12
120	10.27	-----	-----	129.13	6854	45.07
144	10.23	-----	-----	162.06	6984	47.31
168	10.04	-----	-----	196.06	7139	50.96
192	10.32	34.25	100	272.33	7765	60.59
216	10.30	37.15	90	425.33	9264	64.97
240	10.26	39.13	90	547.64	10331	64.11

Tabla 27. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN E. arvense*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	13.82	63.67	7109	36.84
3	13.52	117.07	12552	59.79
24	14.44	112.28	5981	13.64
48	14.53	217.81	5892	44.38
72	14.99	91.90	5450	44.73
84	15.05	116.82	10770	71.75
96	15.86	118.28	12179	73.93
108	16.14	99.23	5356	42.21
120	16.14	117.75	9069	58.48
144	15.53	116.46	9173	59.88
168	15.68	110.60	4719	25.81
192	15.59	125.39	7030	56.47
216	15.66	119.80	5235	38.01
240	15.39	151.57	7661	51.60

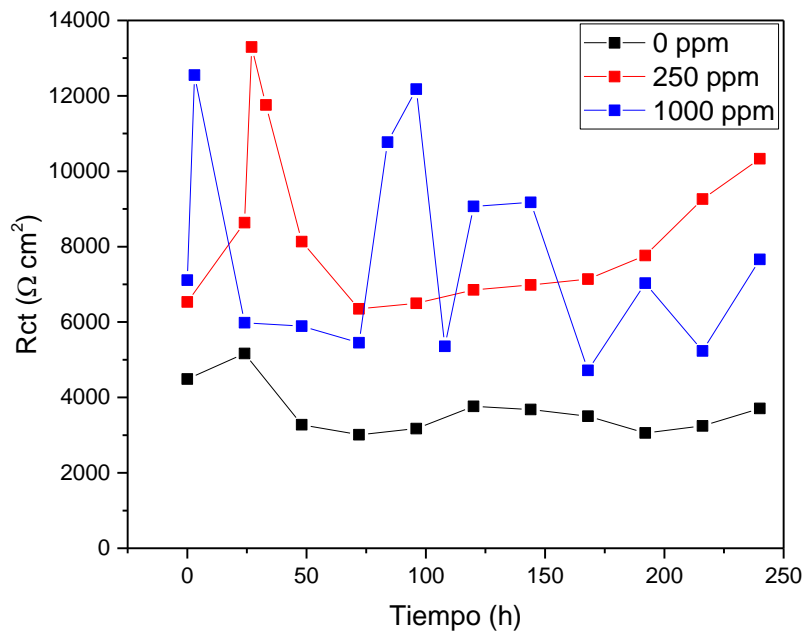


Figura 75. Resistencia a la transferencia de carga del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN E. arvense*.

4.8.3. Resistencia a la polarización lineal

La figura 76 muestra los resultados de la técnica de RPL de la corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 250 ppm y 1000 ppm del *IN E. arvense*. Se puede observar que el blanco mantiene la R_p durante 30 h y después disminuye sus valores manteniéndose casi constante durante el resto del tiempo, este comportamiento se atribuye a la disolución del acero 1018 en el agua de mar sintética.

El empleo de 250 ppm del *IN* acelera la rapidez de corrosión del acero durante las primeras 21 h y posterior a este tiempo se tiene un aumento máximo a las 27 h. Sin embargo, rápidamente disminuye sus valores de R_p de forma gradual hasta alcanzar un estado casi constante de $6000 \Omega \text{ cm}^2$. El comportamiento de las primeras horas concuerda con el resultado obtenido por la CP, el cual no presentó eficiencia de inhibición del acero debido a que el *IN E. arvense* favorece la corrosión. Con la adición de 1000 ppm del *IN* la R_p es mayor que la concentración de 250 ppm en las primeras horas, alcanzando después valor máximo de R_p a las 87 h de inmersión y posteriormente disminuye, presentando fluctuaciones en el tiempo, lo que podría indicar que el *IN* de alguna manera retarda la rapidez de corrosión.

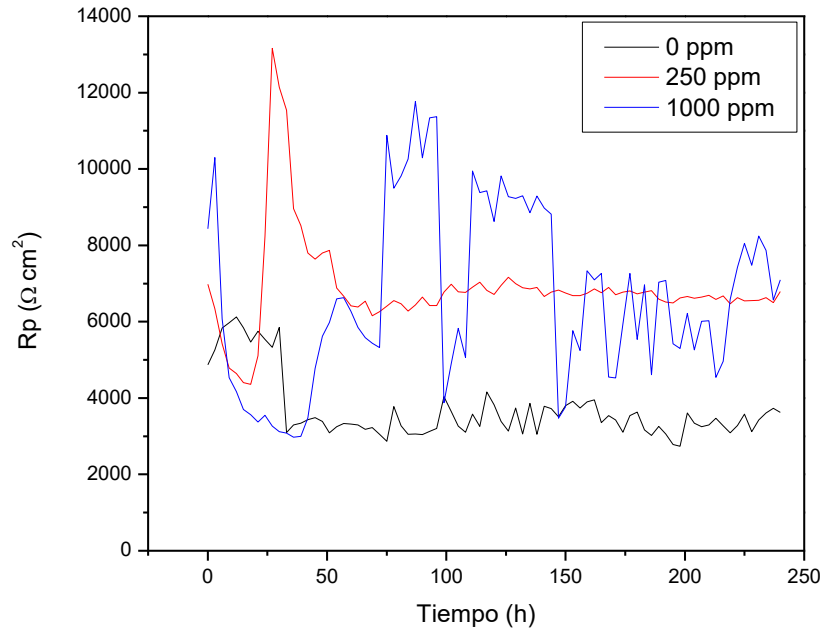


Figura 76. Resistencia a la polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*.

El cálculo de la i_{corr} del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética mediante la ecuación Stern-Geary se muestra en la figura 77. En la cual se puede observar que con la adición de las dos concentraciones del *IN E. arvense*, estos presentan un mismo comportamiento y densidades de corriente similares siendo la de 1000 ppm la menor. Por lo que en ambos casos disminuye la rapidez de corrosión del acero.

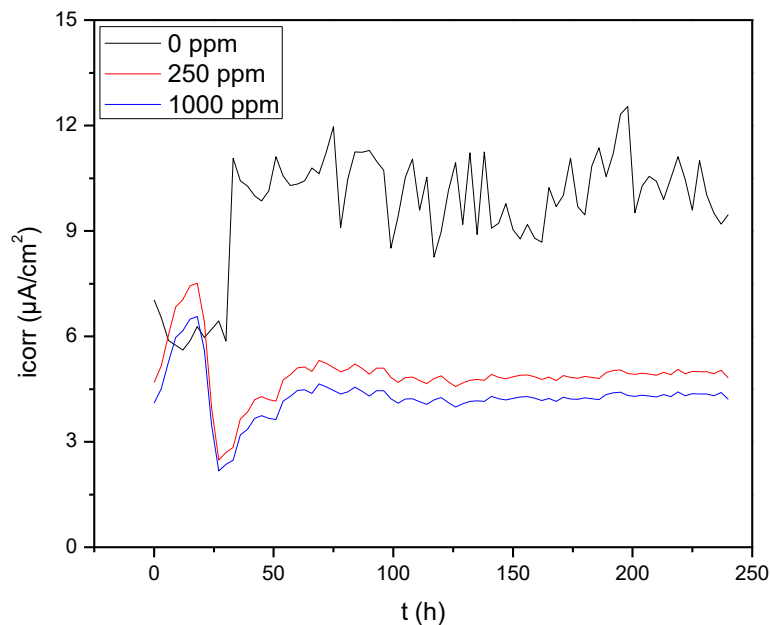


Figura 77. Densidad de corriente de corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*.

4.8.4. Caracterización morfológica

Con el fin de investigar el efecto de inhibición del *IN E. arvense* sobre el acero 1018 inmerso en agua de mar sintética durante 10 días se muestran en las imágenes de MEB de la figura 78.

La imagen del blanco (0 ppm) así como la de 250 ppm muestran una superficie dañada y rugosa como resultado del ataque de los iones agresivos. El análisis de EDS muestra que la superficie tiene como componentes principales el oxígeno con 12.05 % y 15.61 % respectivamente; y hierro con 83.55% y 75.33% respectivamente (figura 79a y 79b).

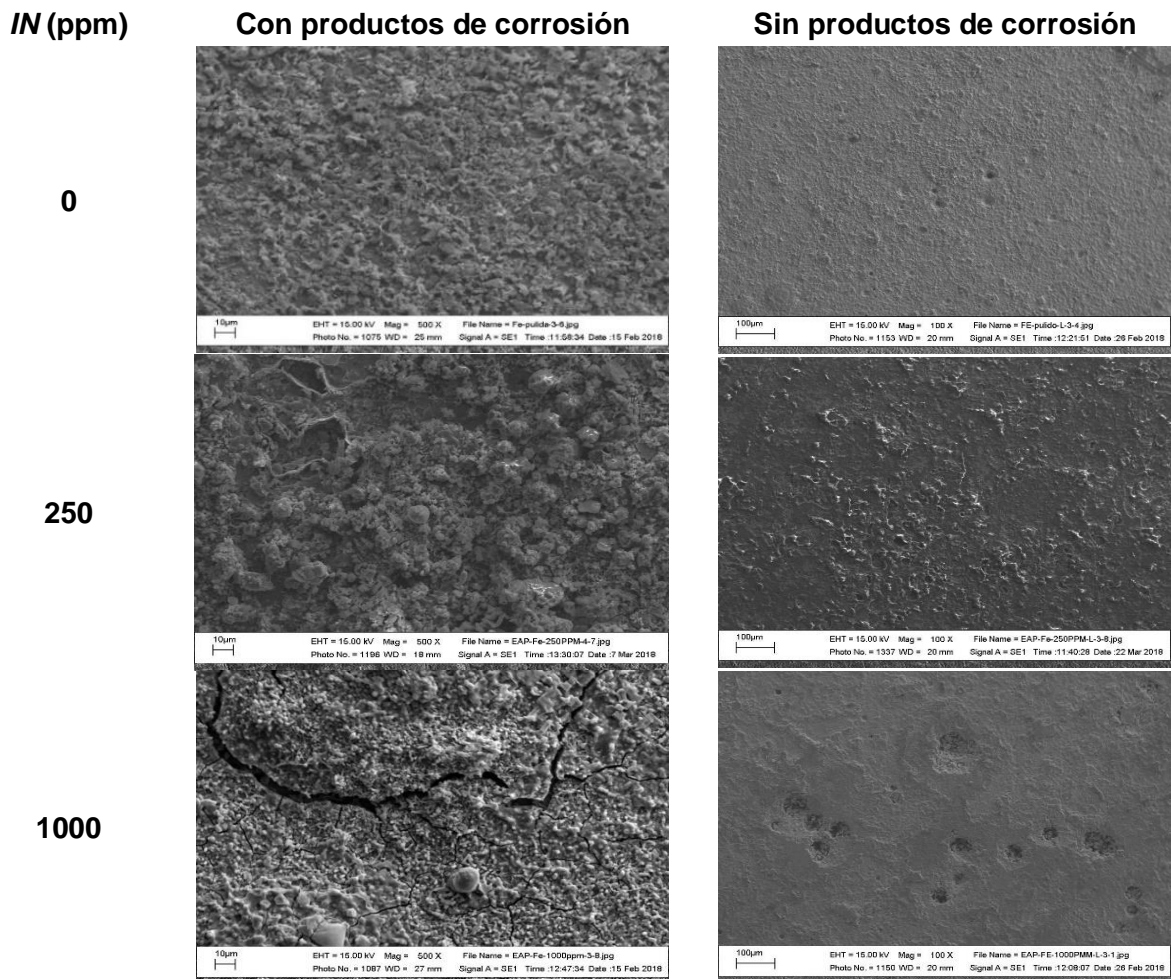


Figura 78. Imágenes de MEB del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN E. arvense*.

La imagen sin productos de corrosión para el blanco muestra corrosión generalizada, después de los 10 días de inmersión. La imagen con 1000 ppm muestra una superficie cubierta por una película, la cual se encuentra fracturada. De acuerdo al análisis químico se encontró la presencia de 14.63% de C, 28.30% de O₂, 4.71% de Na, 15.03% de Cl y 35.24% de Fe principalmente (figura 79c).

La presencia de carbono confirma la presencia de las moléculas del *IN E. arvense* sobre el acero. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de EIE se observó que el inhibidor retarda por cierto tiempo la rapidez de corrosión y

posteriormente contribuye para acelerar la corrosión. Después de 108 h de inmersión la resistencia de transferencia de carga disminuyó esto posiblemente debido a la adsorción de los iones cloruro sobre la superficie lo cual generó mayor corrosión (imagen derecha).

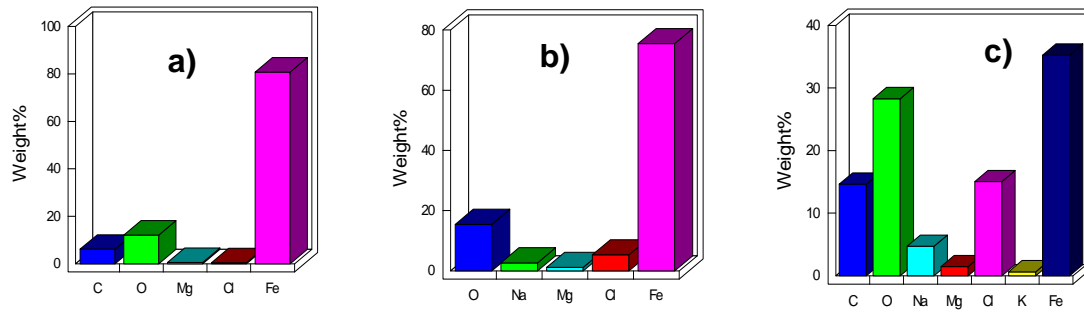


Figura 79. Análisis EDS del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia (a) y presencia de 250 ppm (b) y 1000 ppm (c) del *IN E. arvense*.

4.9. Evaluación del acero 1018 con el *IN P. auriculata*

4.9.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización fueron registradas para el estudio del efecto de la inhibición de la corrosión del *IN P. auriculata* sobre el comportamiento electroquímico del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética. Los resultados son mostrados en la figura 80, mientras que, los parámetros electroquímicos derivados de las curvas de polarización son mostrados en la Tabla 28.

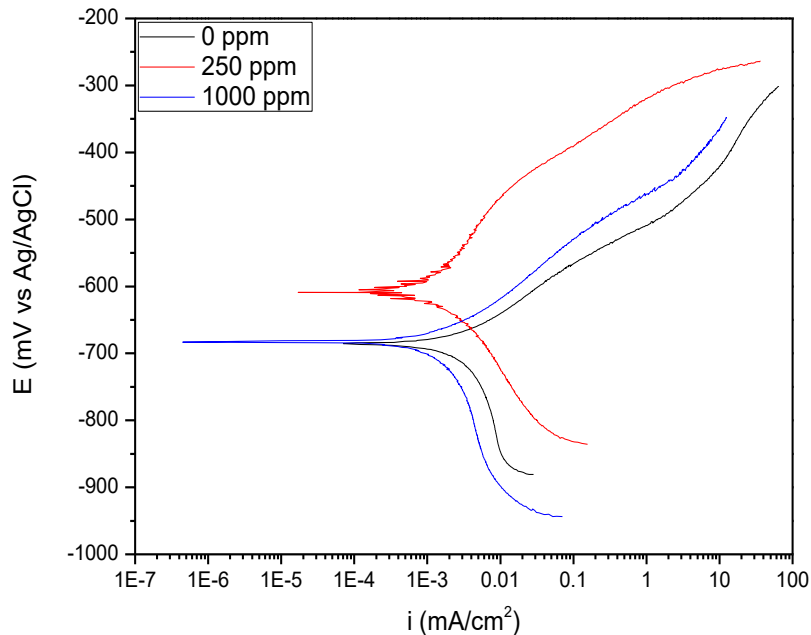


Figura 80. Curvas de polarización del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculta*.

Se puede observar en la gráfica sin *IN* y con la adición de 1000 ppm la rama catódica muestra una corriente límite indicando que el proceso de corrosión está controlado por la reducción de oxígeno (Abdel-Gaber *et al.*, 2011). Mientras que, con la adición de 250 ppm del *IN* se puede observar que hay una modificación tanto de la rama anódica como de la catódica. Así como un desplazamiento de la E_{corr} hacia potenciales más positivos.

De acuerdo a los parámetros obtenidos mostrados en la Tabla 28 se puede observar que la i_{corr} disminuye en aproximadamente 50% con la adición del *IN*, siendo mayor con la adición de 250 ppm, donde se obtuvo una eficiencia de 58.80%. Además, hubo una modificación de la pendiente anódica, indicando la presencia del proceso de transporte de masa.

Tabla 28. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

[ppm]	E_{corr} mV	i_{corr} mA/cm ²	β_a mV/dec	β_c mV/dec	%EI
0	-686.08	0.003576	79.06	-----	-----
250	-606.88	0.001473	157.88	161.43	58.80
1000	-686.32	0.001830	86.58	-----	48.83

4.9.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist y Bode fueron usados para estudiar el efecto de inhibición del extracto *P. auriculata* sobre el acero 1018 inmerso en agua de mar sintética como inhibidor verde. Los resultados que se muestran en la figura 81 corresponden a los diagramas Nyquist, en donde se puede observar semicírculos capacitivos con el centro debajo del eje x. Los resultados del blanco fueron mostrados en el apartado 4.8.2.

Con la adición de 250 ppm del *IN* (figura 81b) se puede observar que no hay gran efecto de inhibición a esta concentración. Sin embargo, el *IN* modifica los diagramas de Bode módulo y de fase (Figura 82b), ya no se observa la parte recta en el área de baja frecuencia, lo cual también se ve reflejado en el diagrama de fase con el crecimiento de una constante de tiempo adicional observada en la baja frecuencia. Esta constante de tiempo está relacionada a la difusión de especies.

Al incrementar la concentración del *IN P. auriculata* a una concentración de 1000 ppm (figuras 68c) se aprecia un aumento significativo en el diámetro de los semicírculos hasta las 108 h de inmersión, posterior a este tiempo el diámetro del semicírculo tiende a disminuir (figura 81d). El aumento en el diámetro de los semicírculos se atribuye a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero lo que conduce a la formación de una capa que evita, durante este tiempo, la interacción entre el metal y la

solución, retardando el proceso de corrosión. Sin embargo, la disminución se atribuye a un aumento de la rapidez de corrosión haciéndose más agresivo.

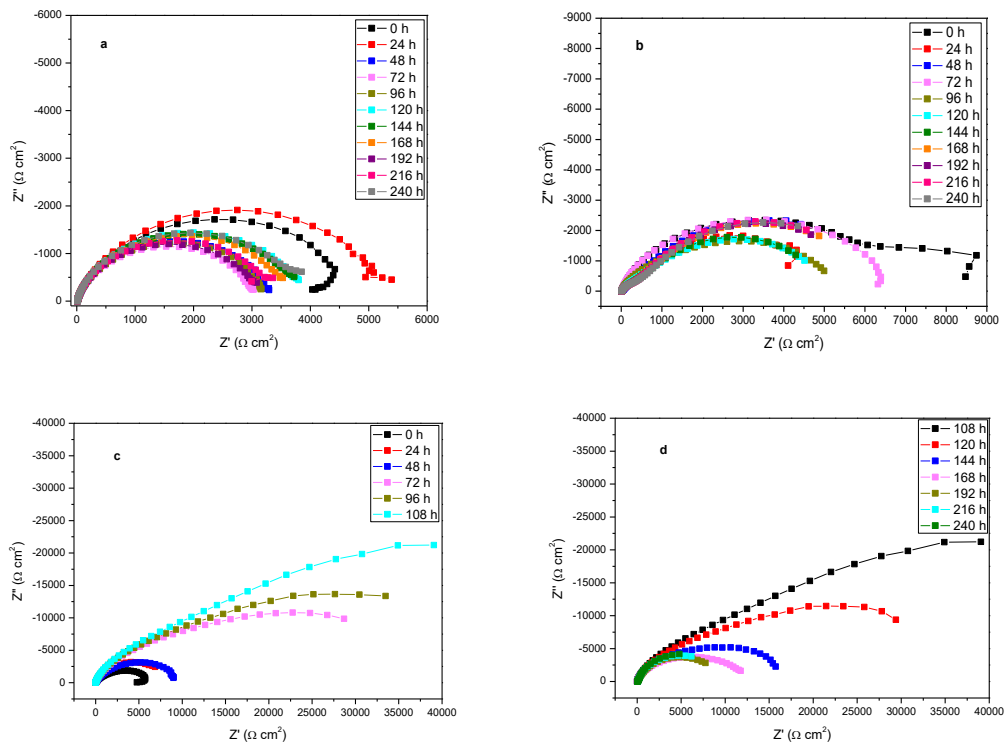


Figura 81. Diagramas de Nyquist del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a), con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata* durante 10 días.

Este mismo comportamiento se observa en los diagramas Bode módulo y fase. En la figura 82c se observa que la impedancia aumenta casi un orden de magnitud a las 108 h respecto al blanco con un ligero aumento del ángulo de fase, este comportamiento está relacionado al incremento de la resistencia y por lo tanto se puede decir que el las moléculas del *IN P. auriculata* se adsorben sobre la superficie del metal (Shihab *et al.*, 2016). Sin embargo, después de este tiempo se tiene el efecto contrario, la impedancia disminuye, lo que se atribuye al desprendimiento o adelgazamiento de la película. Así mismo se puede observar en los diagramas de fase (figura 82d)

que hay un desplazamiento hacia frecuencias bajas, indicando un efecto no protector (Porcayo-Calderon *et al.*, 2014).

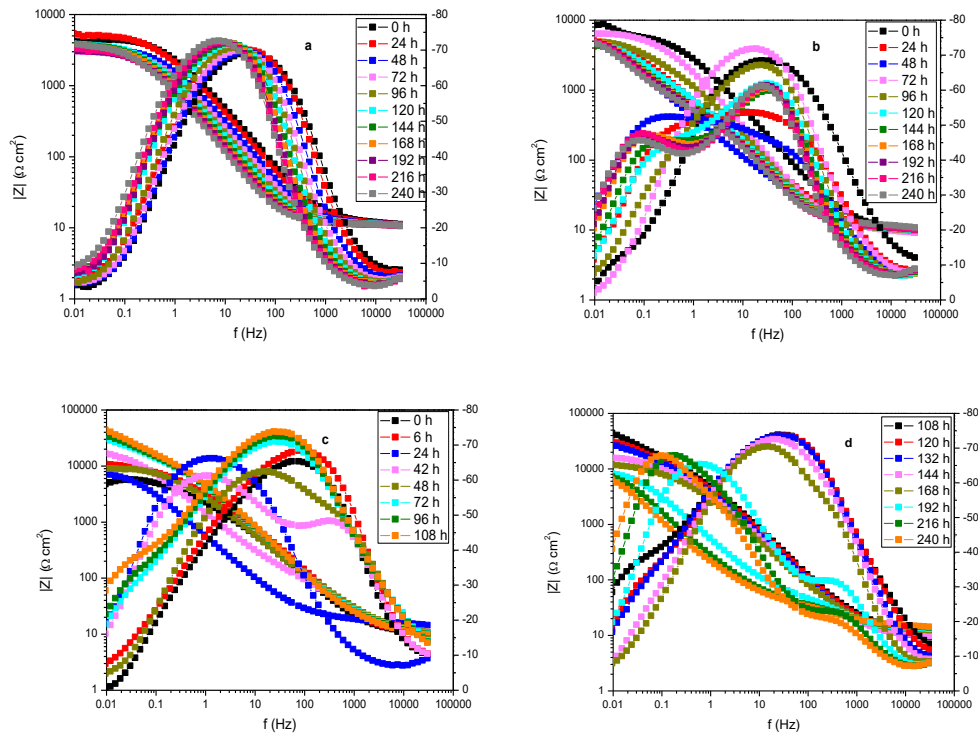


Figura 82. Diagramas de Bode módulo y fase del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin (a) y con 250 ppm (b) y 1000 ppm (c, d) del *IN P. auriculata*.

Los datos electroquímicos se determinaron mediante el uso de circuitos equivalentes (figura 83). Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales de EIE del acero 1018 con 250 ppm y 1000 ppm del *IN P. auriculata* en agua de mar sintética se muestran en las Tablas 27 y 28. El blanco fue descrito en el apartado 4.8.2. Para 250 ppm se utilizó el circuito de la figura 83b a excepción de la hora 72 (figura 83a); en el caso de 1000 ppm del *IN* se utilizó el circuito mostrado en la figura 83b. Estos circuitos fueron satisfactorios para el ajuste de los datos experimentales.

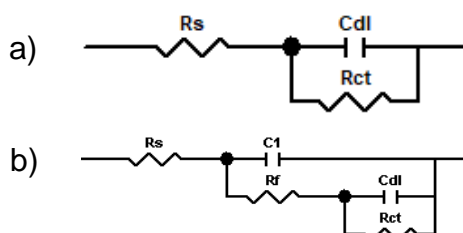


Figura 83. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética.

De acuerdo a la Tabla 29 se puede observar que hay fluctuaciones en los valores de R_f y R_{ct} , esto se puede deber a que la adsorción de las moléculas del *IN*, no es estable, provocando la desorción y adsorción del *IN*. Este comportamiento produce una mayor rapidez de corrosión. Sin embargo, se logra obtener una eficiencia de 61.48% a las 48 h de inmersión.

Tabla 29. Parámetros electroquímicos de la corrosión del acero 1018 en agua de mar sintética con 250 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	8.77	3.93	5.33	10.92	7503	40.16
24	9.02	26.59	1889	67.17	3871	-----
48	9.12	18.07	582.6	31.70	8507	61.48
72	9.76		-----	20.20	6451	53.31
96	10.3	27.48	2143	32.51	3202	0.84
120	10.46	37.54	902.7	39.33	4456	15.51
144	10.71	42.72	663.8	148.64	4708	21.84
168	11.07	42.22	660.3	177.98	6064	42.27
192	10.99	43.09	670.8	204.10	6057	49.48
216	10.96	46.30	616.1	241.36	6253	48.10
240	11.79	46.96	635.7	121.85	6565	43.52

En la Tabla 30 se presentan los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos para el acero 1018 con 1000 ppm del inhibidor a la

solución corrosiva. Se puede observar que la R_{ct} y la R_f aumentaron significativamente hasta las 108 h y posteriormente disminuye su valor. El aumento de la resistencia se atribuye a la adsorción del inhibidor, formando una capa sobre la superficie del acero (Feng *et al.*, 2011). Este aumento está asociado con la respectiva disminución de los valores de C_f , lo que se traduce en una menor velocidad de corrosión. Se puede observar que C_{dl} tiene fluctuaciones en sus valores esto puede ser debido a que hay mayor dificultad para la formación de la película y que tiene defectos (Brunoro *et al.*, 2003). Los valores de n son cercanos a 1, lo que representa un sistema capacitivo (Sherif 2006). La eficiencia máxima obtenida fue de 94.41 % a las 108 h. El comportamiento de la R_{ct} sin y con *IN* se presenta en la figura 84.

Los resultados de EIE con *IN* al momento de la inmersión concuerdan con los resultados obtenidos en las CP ya que como se observó es a la concentración de 250 ppm la que presentó una disminución de la i_{corr} .

Tabla 30. Parámetros electroquímicos del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética con 1000 ppm del *IN P. auriculata*.

Tiempo h	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} $\mu\text{F cm}^2$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	%EI
0	10.26	8.93	2743	29.53	3154	-----
24	13.62	7.21	6.571	91.68	9019	42.73
48	9.88	3.71	501.7	3.14	9323	67.01
72	10.9	7.25	15811	40.65	21634	84.85
96	10.75	6.53	15773	30.90	30001	89.96
108	10.48	5.85	16719	7.07	54444	94.41
120	9.9	6.21	13427	9.23	25594	87.59
144	9.9	8.97	10673	178.08	6414	41.30
168	12.43	12.33	9576	602.63	2633	-----
192	12.98	8.42	67.45	67.20	10313	66.05
216	13.95	13.68	39.58	193.74	12683	75.87
240	14.47	24.05	38.43	295.79	18431	82.39

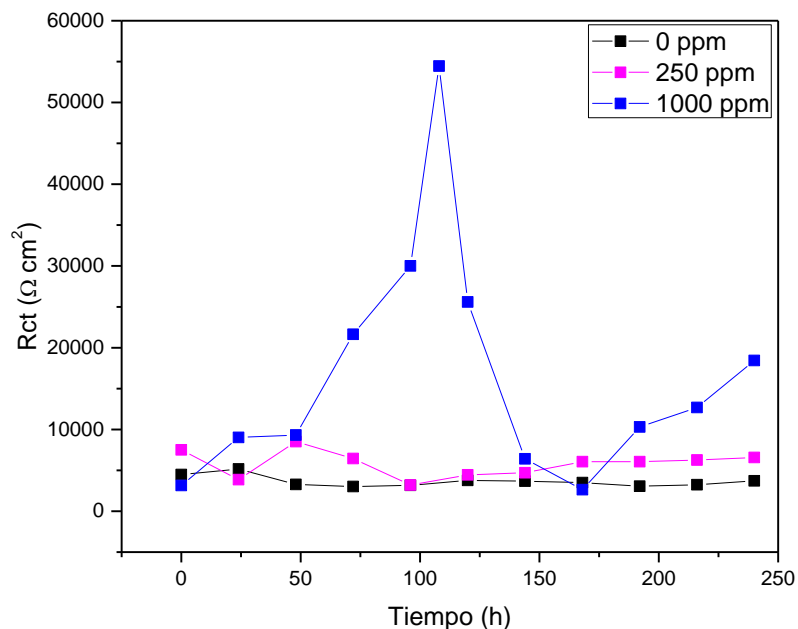


Figura 84. Resistencia a la transferencia de carga del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

4.9.3. Resistencia a la polarización lineal

La figura 85 muestra la R_p de la corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia de 250 ppm y 1000 ppm del *IN P. auriculata*. Se puede observar que el empleo de 1000 ppm de *P. auriculata*, aumenta significativamente la R_p teniendo un valor máximo a las 108 h de inmersión y posteriormente la R_p disminuye. El aumento de R_p se puede atribuir a que ocurrieron mecanismos de adsorción de las moléculas del *IN* sobre la superficie del metal y la disminución de la R_p se asocia a la desorción de la capa formada por el inhibidor en la superficie del metal, probablemente a que la capa formada no es compacta debido a las fluctuaciones que se observaron durante la formación de la capa.

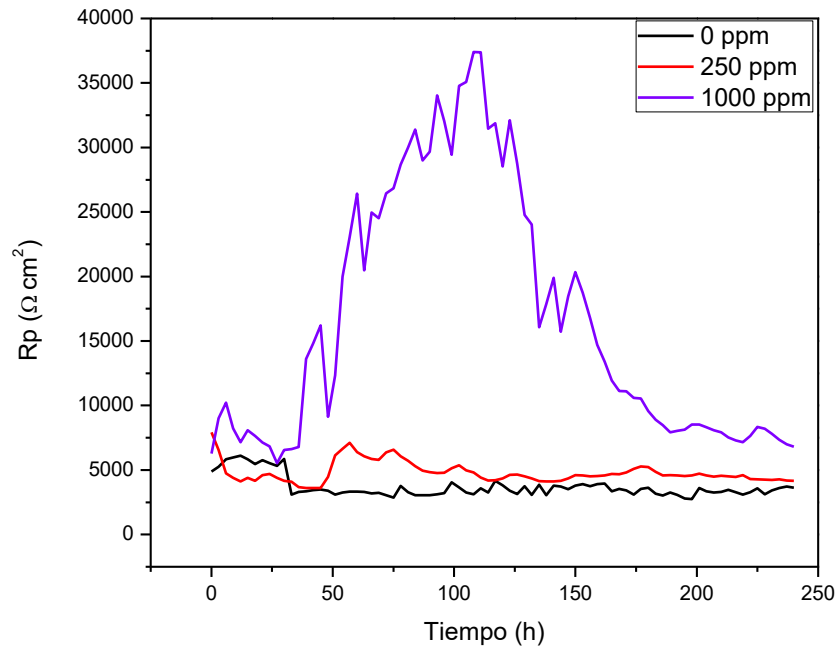


Figura 85. Resistencia a la polarización lineal del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética sin y con *IN P. auriculata*.

El cálculo de la densidad de corriente de corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética se presenta en la figura 86. Se puede observar que la que tiene mayor i_{corr} es a la concentración de 250 ppm del *IN*. Mientras que, a 1000 ppm es la que presentó menor rapidez de corrosión. Este resultado concuerda con lo obtenido por EIE.

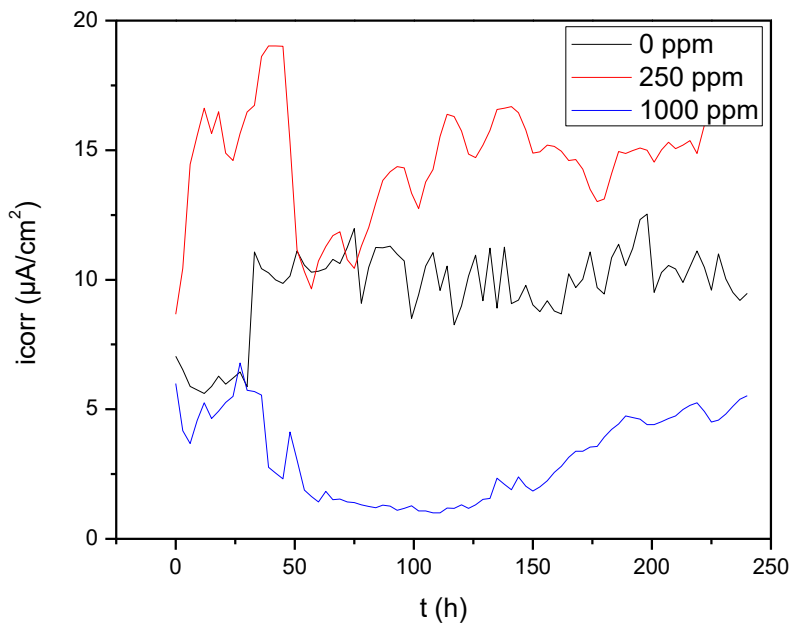


Figura 86. Densidad de corriente de corrosión del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN P. auriculata*.

4.9.4. Caracterización morfológica

Con las imágenes obtenidas por el MEB de la corrosión del acero 1018 en agua de mar sintética sin y con la presencia de 250 ppm y 1000 ppm del *IN P. auriculata* después de 10 días de inmersión se muestran en la figura 87.

En las figuras de la derecha de 0 y 250 ppm se puede apreciar una superficie fuertemente dañada. Mientras que, con la presencia de 1000 ppm del *IN* en la solución corrosiva se puede observar que hubo la formación de una capa debido a la adsorción del *IN P. auriculata* sobre el metal.

Sin embargo, como se observó en las pruebas electroquímicas a partir de las 108 h hubo mayor rapidez de corrosión que se puede observar con el

desprendimiento de la capa generando una superficie más dañada (figura de la derecha) al igual que en el blanco.

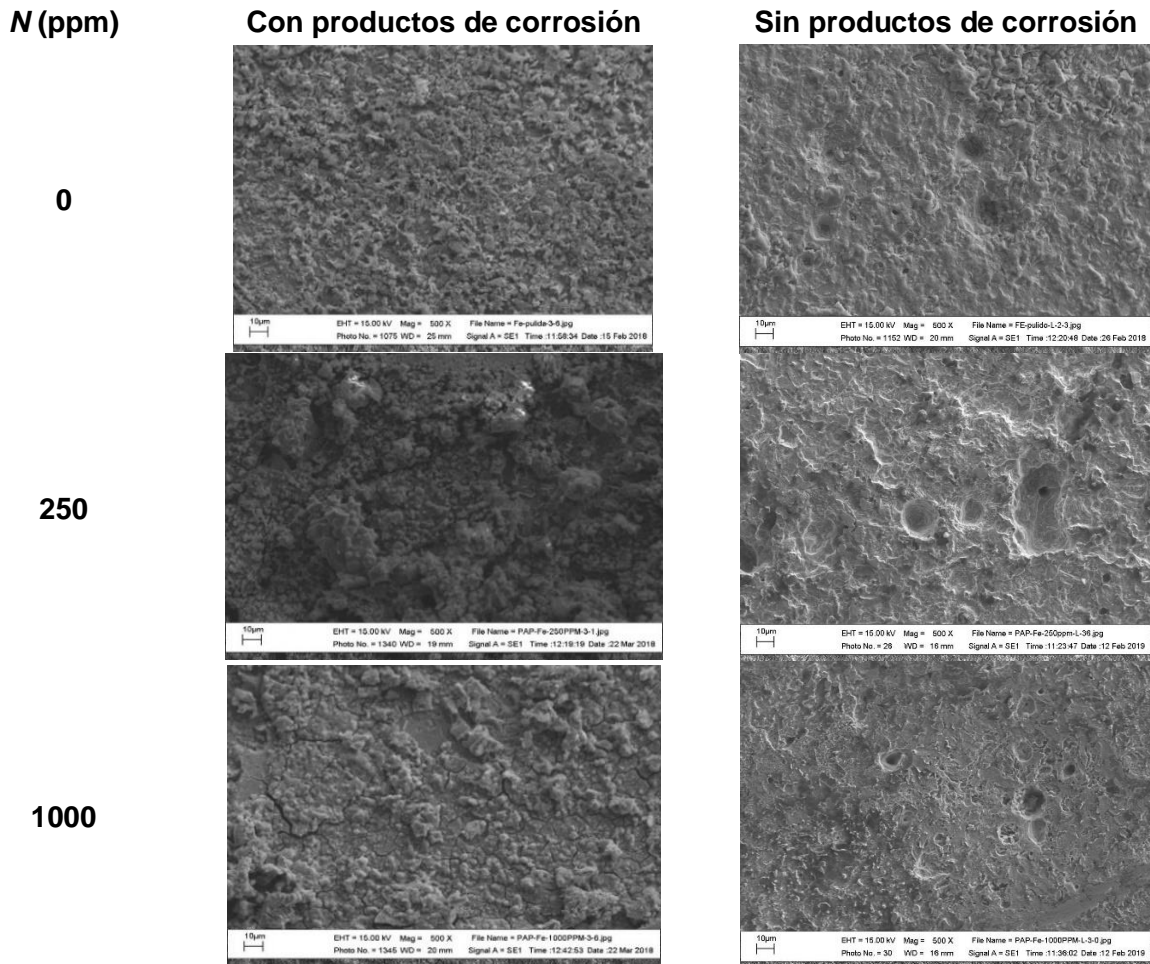


Figura 87. Micrografías del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética en ausencia y presencia del *IN P. auriculata*.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La técnica de EI-TF permitió detectar en el *IN E. arvense* vibraciones de enlace de O-H, C-O, C-H y de doble enlace C=O; que evidenciaron grupos funcionales como alcoholes (-OH), carbonilos (C=O) de aldehídos, cetonas y ácido carboxílicos (C-O) y metilos, metilenos (C-H). Por su parte la CG-EM permitió identificar para el *IN E. arvense* ocho compuestos mayoritarios: una cetona, ácidos grasos y sus respectivos ésteres, así como un aldehído y dos terpenos. Para el *IN P. auriculata* la técnica de EI-TF permitió detectar vibraciones de enlaces sencillos entre O-H, C-O, C-H, N-C, y N-H; así como vibraciones para enlaces dobles entre C=O; que evidenciaron grupos funcionales de alcohol, cetona, carbonilo de aldehído y ácido carboxílicos; y metilos, metilenos (C-H); pero además para grupos amina (N-H).

Por lo que estos compuestos en ambos *INs* podrían ser los responsables de los efectos de inhibición que ejercen para reducir la rapidez de corrosión de los materiales metálicos expuestos en agua de mar sintética.

De acuerdo a las CP de cobre, los *INs E. arvense* y *P. auriculata* actuaron con mayor efecto de inhibición en la rama catódica. Los mayores efectos de inhibición se presentaron al utilizar cada *IN* en forma individual a 1000 ppm. Logrando eficiencias de inhibición de 86.74% para *E. arvense* y 82.67% para *P. auriculata*.

La evaluación del acero 1018 inmerso en agua de mar sintética mediante CP mostró que el mayor efecto inhibitorio se obtuvo con el *IN E. arvense*, a 1000 ppm, el cual generó una eficiencia de inhibición del 63.70% y se clasificó como inhibidor de tipo anódico.

Los resultados de EIE y RPL del cobre mostraron un ligero efecto de protección a la corrosión cuando los *INs* fueron empleados a 1000 ppm; *E. arvense* actuó activamente hasta por 30 h con una eficiencia de inhibición de la corrosión del

97.72% y *P. auriculata* mostró un tiempo de residencia de 48 h con una eficiencia de inhibición de la corrosión del 95.59%. Mediante estas técnicas se observó nula inhibición de la corrosión para el Cobre en agua de mar por ambos *INs*.

El estudio de inhibición de la corrosión del latón mediante las técnicas de EIE y RPL mostraron que, los *IN* de *E. arvense* y *P. auriculata* empleados individualmente a 1000 ppm ejercieron un efecto de protección a la inmersión. Sin embargo, fueron los que mostraron mayor corrosión ya que se presentó corrosión por picado.

Para el acero 1018 en agua de mar tratado con el *IN E. arvense* presento a través de EIE eficiencias de inhibición del 73.83% a las 33 h con 250 ppm y del 73.93% a las 96 h a la concentración de 1000 ppm. Por la técnica de RPL se observó que la R_p a 250 ppm se mantiene constante a partir de las 50 h y a 1000 ppm se tienen fluctuaciones en el tiempo.

Con el *IN P. auriculata* empleado con acero 1018 en agua de mar sintética, se observó por RPL y EIE que con 1000 ppm del *IN* la rapidez de corrosión disminuye hasta las 108 h con una eficiencia de inhibición de 94.41%.

Los resultados de EIE mostraron que el proceso dominante en la inhibición de la corrosión del cobre, latón y acero 1018 ocurre por transferencia de carga.

El efecto de inhibición de la corrosión en agua de mar sintética de los materiales metálicos se atribuye a un proceso de adsorción de los metabolitos secundarios mayoritarios presentes en los *IN's E. arvense* y *P. auriculata* sobre la superficie del cobre, latón y acero 1018, logrando disminuir por tiempo determinado la corrosión de los materiales metálicos. Sin embargo este efecto de adsorción solo se logró observar en el sistema de acero 1018 con el *IN P. auriculata*.

5.2. Recomendación

- Realizar el análisis químico y elemental de los residuos de corrosión formados para distinguir la composición de los mismos, para establecer el posible mecanismo de inhibición.
- Estudiar la corrosión localizada que ocurre por el empleo de los *INs* mediante la técnica de ruido electroquímico.
- Aislar los compuestos mayoritarios presentes en los *INs* y evaluarlos en forma individual para conocer su capacidad y desempeño para proteger a los materiales metálicos estudiados en agua de mar.
- Realizar la evaluación de inhibición de la corrosión de los diferentes metales con concentraciones intermedias para los *IN's E. arvense* y *P. auriculata*.
- Evaluar adiciones sucesivas de los *INs* a la celda electroquímica, una vez que la resistencia disminuya.
- Evaluar el efecto de inhibitorio de la corrosión de los *INs* empleando otros medios agresivos y otros materiales

REFERENCIAS

- Abakedi, Okon. 2017. "Adsorption and Inhibition Effect of Eremomastax polysperma Leaf Extract on Aluminium Corrosion in Acidic Medium". *Asian Journal of Physical and Chemical Sciences* 2(1):1–9.
- Abdallah, M. 2004. "Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions". *Portugaliae Electrochimica Acta* 22(2):161–75. Recuperado (http://www.peacta.org/articles_upload/PEA_27_5_2009_579_589.pdf).
- Abdel-Gaber, A. M. et al. 2010. "Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer coated steel". *Progress in Organic Coatings* 69(4):402–9. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.08.003>).
- Abdel-Gaber, A. M., B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, y D. E. Abd-El-Khalek. 2011. "A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution". *Desalination* 278(1–3):337–42. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.048>).
- Abiola, Olusegun K., J. O. E. Otaigbe, y O. J. Kio. 2009. "Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution". *Corrosion Science* 51(8):1879–81. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.016>).
- Al-Fekaiki, DF. 2014. "Application of Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC MS) in Food Science and Biotechnology".
- Al-Mhyawi, Saedah R. 2014. "Inhibition of Steel Corrosion in Natural Seawater Using Natural Inhibitor (Algae)". *Asian Journal of Chemistry* 26(22):7804–10.
- Al-Otaibi, M. S. et al. 2014. "Corrosion inhibitory action of some plant extracts

- on the corrosion of mild steel in acidic media". *Arabian Journal of Chemistry* 7(3):340–46. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535212000275>).
- Al-Snafi, A. E. 2017. "The pharmacology of Equisetum arvense- A review". *IOSR Journal of Pharmacy* 7(2):31–42.
- Amessis-Ouchemoukh, Nadia, Ibrahim M. Abu-Reidah, Rosa Quirantes-Piné, Khodir Madani, y Antonio Segura-Carretero. 2014. "Phytochemical profiling, in vitro evaluation of total phenolic contents and antioxidant properties of Marrubium vulgare (horehound) leaves of plants growing in Algeria". *Industrial Crops and Products* 61:120–29. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014004075>).
- Anupama, K. K., K. Ramya, K. M. Shainy, y Abraham Joseph. 2015. "Adsorption and electrochemical studies of Pimenta dioica leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid". *Materials Chemistry and Physics* 167:28–41. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.013>).
- ASTM International. 2003. *ASTM D 1141-98 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*.
- Awad, Mohamed Ismail. 2006. "Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1 M HCl". *Journal of Applied Electrochemistry* 36:1163–68.
- Bard, A. J. y L. R. Faulkner. 2001. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. editado por D. Harris, E. Swain, C. Robery, y E. Aiello. New York: Jhon Wiley & Sons. Inc. Recuperado (<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-16641-9>).

- Berradja, Abdenacer. 2019. "Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates". en *Corrosion Inhibitors*. IntechOpen. Recuperado (<https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors/electrochemical-techniques-for-corrosion-and-tribocorrosion-monitoring-methods-for-the-assessment-of>).
- Bond, John W. y Elaine Lieu. 2014. "Electrochemical behaviour of brass in chloride solution concentrations found in eccrine fingerprint sweat". *Applied Surface Science* 313:455–61. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.005>).
- Bonora, P. L., F. Deflorian, y L. Fedrizzi. 1996. "Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion". *Electrochimica Acta* 41(7–8):1073–82. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468695004408>).
- Brock, J. y O. S. Zaroog. 2017. "Copper Alloys: Corrosion". en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. Recuperado el 18 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818028927>).
- Brunoro, G., A. Frignani, A. Colledan, y C. Chiavari. 2003. "Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion". *Corrosion Science* 45(10):2219–31.
- Buchheit, R. G. 2012. "Corrosion Resistant Coatings and Paints". Pp. 539–68 en *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, editado por Myer Kutz. Elsevier. Recuperado el 26 de septiembre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781437734553000183>).

- Chen, Wen et al. 2012. "Protection of copper corrosion in 0.5M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer". *Corrosion Science* 61:53–62. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.023>).
- Chidiebere, Maduabuchi A., Cynthia E. Ogukwe, Kanayo L. Oguzie, Chukwuemeka N. Eneh, y Emeka E. Oguzie. 2012. "Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punica granatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(2):668–77. Recuperado (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie201941f>).
- Corte, M. E. D. y P. J. Estrella. 2010. "Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al Resumen para Determinar la Velocidad de". *Revista Tecnológica ESPOL* xx(1).
- Criado, María, Santiago Fajardo, Benjamín Valdez, y José María Bastidas. 2013. "Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad". Pp. 11–32 en *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*, editado por V. S. B. y S. W. M. OmniaScience. Recuperado (<https://www.omniascience.com/books/index.php/monographs/catalog/book/70>).
- Dariva, C. G. y A. F. Galio. 2014. "Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications". P. 708 en *Developments in Corrosion Protection*, editado por M. Aliofkhazraei. In Tech. Recuperado (<http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>).
- Deyab, M. A., R. Essehli, y B. El Bali. 2015. "Inhibition of copper corrosion in cooling seawater under flowing conditions by novel pyrophosphate". *RSC*

- Advances* 5(79):64326–34. Recuperado (<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA08119J>).
- Dris, Rachid et al. 2018. “Microplastic Contamination in Freshwater Systems: Methodological Challenges, Occurrence and Sources”. Pp. 51–93 en *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137475000035>).
- Eddy, N. O., U. J. Ibok, P. O. Ameh, N. O. Alobi, y M. M. Sambo. 2014. “Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition of the corrosion of aluminum in HCl by *Gloriosa superba* (GS) gum”. *Chemical Engineering Communications* 201(10):1360–83. Recuperado (<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986445.2013.809000>).
- Eddy, N. O., A. O. Odiongenyi, P. O. Ameh, y E. E. Ebenso. 2012. “Corrosion inhibition potential of *Daniella oliverri* gum exudate for mild steel in acidic medium”. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7:7425–39. Recuperado (<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986445.2013.809000>).
- Elmsellem, H. et al. 2016. “The theobromine (chocolate) as green inhibitor of mild steel corrosion in hydrochloric acid: Electrochemical and theoretical quantum studies”. *Der Pharma Chemica* 8(1):248–56.
- Fan, H. et al. 2011. “Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films”. *Corrosion Science* 53:4273–81. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.039>).
- Feng, Lijuan, Huaiyu Yang, y Fuhui Wang. 2011. “Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution”. *Electrochimica Acta* 58:427–36.

- Ferreira, Rafael de Queiroz, Sandro José Greco, Maicon Delarmelina, y Karen Cacilda Weber. 2015. "Electrochemical quantification of the structure/antioxidant activity relationship of flavonoids". *Electrochimica Acta* 163:161–66. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615004855>).
- Ferrero, V., C. de Vega, G. I. Stafford, J. Van Staden, y S. D. Johnson. 2009. "Heterostyly and pollinators in *Plumbago auriculata* (Plumbaginaceae)". *South African Journal of Botany* 75(4):778–84. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sajb.2009.06.014>).
- Fouda, A. S., Y. M. Abdallah, G. Y. Elawady, y R. M. Ahmed. 2015. "Electrochemical study on the effectivity of *Hyoscyamus Muticus* Extract as a green inhibitor for corrosion of copper in 1 M HNO₃". *Journal of Materials and Environmental Science* 5(6):1519–31.
- Fouda, A. S., G. Y. Elewady, K. Shalabi, y S. Habbouba. 2014. "Gibberellic acid as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions". 5(3):767–78.
- Fouda, A. S., A. E. Mohamed, y M. A. Khalid. 2016. "Trigonella stellate extract as corrosion inhibitor for copper in 1M nitric acid solution". *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 8(2):86–98.
- Garai, S., S. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, y A. Elango. 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. Recuperado el 15 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12001540?via%3Dihub>).
- Genescá, J. 2012. "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la

- determinación de la velocidad de corrosión: Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección”. 11.
- Gong, Y., Z. Wang, F. Gao, S. Zhang, y H. Li. 2015. “Synthesis of New Benzotriazole Derivatives Containing Carbon Chains as the Corrosion Inhibitors for Copper in Sodium Chloride Solution”. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54(49):12242–53.
- González, Y., Y. Pineda, y E. Vera. 2009. “Mediciones EIS para monitoreo de la corrosión bajo condiciones de flujo multifásico”. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* S1(1):298–304. Recuperado (www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html).
- González Fernandez, J. A. 1989. *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. editado por C. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España.
- Gopi, D., K. M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D. M. Angeline Sakila, y L. Kavitha. 2009. “A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water”. *Corrosion Science* 51:2259–65. Recuperado el 8 de noviembre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09002698?via%3Dihub>).
- Gutiérrez, M. Carmen y Marta Droguet. 2002. “La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor”. *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial* (122):35–41.
- Hak, Cik Rohaida Che et al. s/f. “Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) facility in BTI”.
- Hamdy Makhoulouf, Abdel Salam. 2015. “Intelligent Stannate-Based Coatings

- of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys”. Pp. 537–55 en *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, editado por A. Tiwari, J. Rawlins, y L. H. Hihara. Elsevier. Recuperado el 26 de septiembre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124114678000155>).
- Haris, Nur Izzah Nabilah, Shafreeza Sobri, y Norazila Kassim. 2019. “Oil palm empty fruit bunch extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution: Central composite design optimization”. *Materials and Corrosion* 70(6):1111–19.
- Hiramoto, S., A. P. Tsai, M. Sumita, y T. Hanawa. 2000. “Effects of surface finishing and dissolved oxygen on the polarization behavior of Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 amorphous alloy in phosphate buffered solution”. *Corrosion Science* 42(12):2167–85. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X00000433>).
- Hong, Song, Wen Chen, Hong Qun Luo, y Nian Bing Li. 2012. “Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3wt.% NaCl solution”. *Corrosion Science* 57:270–78. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.009>).
- Isecke, Bernd, Michael Schütze, y Hans-Henning Strehblow. 2011. “Corrosion”. Pp. 42–46 en *Springer Handbook of Metrology and Testing*, editado por H. Czichos, T. Saito, y L. Smith. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Recuperado (<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-16641-9>).
- Ismail, Khaled M. 2007. “Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions”. *Electrochimica Acta* 52(28):7811–19.

- Ituen, Ekemini, Onyewuchi Akaranta, Abosede James, y Shuangqin Sun. 2017. "Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: Griffonia simplicifolia extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid". *Sustainable Materials and Technologies* 11:12–18. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.12.001>).
- Ji, Gopal et al. 2012. "Parthenium hysterophorus plant extract as an efficient green corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment". *International Journal of Electrochemical Science* 7(10):9933–45.
- Jinous Asgarpanah. 2012. "Phytochemistry and pharmacological properties of Equisetum arvense L." *Journal of Medicinal Plants Research* 6(21):3689–93. Recuperado ([http://www.academicjournals.org/jmpr/abstracts/abstracts/abstracts2012/9June/Asgarpanah and Roohi.htm](http://www.academicjournals.org/jmpr/abstracts/abstracts/abstracts2012/9June/Asgarpanah%20and%20Roohi.htm)).
- Kear, G., B. D. Barker, y F. C. Walsh. 2004. "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media--a critical review". *Corrosion Science* 46(1).
- Keles, Hülya y Süleyman Akca. 2015. "The effect of Variamine Blue B on brass corrosion in NaCl solution". *Arabian Journal of Chemistry* 1–13.
- Khanra, Anwasha, Monika Srivastava, Monika Prakash Rai, y Rajiv Prakash. 2018. "Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal-Inhibitor Association". *ACS Omega* 3(10):12369–82.
- Khiati, Z. et al. 2011. "Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole". *Corrosion Science* 53:3092–99. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X11002642>).

- Koch, G. et al. 2016. *International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study*. editado por G. Jacobson. Houston: NACE International. Recuperado (<http://impact.nace.org/>).
- Li, Lingjie et al. 2012. “Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel”. *Corrosion Science* 63:82–90. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.026>).
- Litescu, Simona-Carmen, Eugenia D. Teodor, Georgiana-Ileana Truica, Andreia Tache, y Gabriel-Lucian Radu. 2012. “Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Useful Analytical Tool for Non-Destructive Analysis”. Pp. 353–68 en *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech. Recuperado (<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/fourier-trasform-infrared-spectroscopy-useful-analytical-tool-for-non-destructive-analysis>).
- López, Damián A., S. N. Simison, y S. R. de Sánchez. 2003. “The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole”. *Electrochimica Acta* 48(7):845–54. Recuperado el 12 de marzo de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602007764#BIB10>).
- Loto, C. A. 2011. “Inhibition effect of tea (*Camellia Sinensis*) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid”. *J. Mater. Environ. Sci.* 2(4):335–44.
- Loto, C. A. y A. P. I. Popoola. 2011. “Effect of Tobacco and Kola tree extracts on the corrosion inhibition of mild steel in acid chloride”. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6:3264–76.
- Machado, F. C. et al. 2019. “*Ircinia strobilina* crude extract as corrosion

- inhibitor for mild steel in acid medium". *Electrochimica Acta* 312:137–48. Recuperado (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.148>).
- Marzorati, S., L. Verotta, y S. P. Trasatti. 2019. "Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes". *Molecules (Basel, Switzerland)* 24(48):1–24.
- McCafferty, E. 2010. *Introduction to corrosion science*. editado por Spriger. New York.
- Medina, Custodio Oscar. 2006. "Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono". Recuperado (<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1007/MEDINACUSTODIO.pdf?sequence=1>).
- Mendoza, F. J., R. R. Durán, y L. J. Genésca. *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. Recuperado (<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>).
- Mobin, Mohammad y Marziya Rizvi. 2017. "Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution". *Carbohydrate Polymers* 160:172–83. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.056>).
- Moretti, G. y F. Guidi. 2002. "Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0 . 5 M aerated sulfuric acid". *Corrosion Science* 44:1995–2011.
- Munir, Selin, Matthew H. Pelletier, y William R. Walsh. 2016. "Potentiodynamic corrosion testing". *Journal of Visualized Experiments* 2016(115):1–6.
- Muthukrishnan, P., P. Prakash, B. Jeyaprabha, y K. Shankar. 2015. "Stigmasterol extracted from Ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCl solution". *Arabian Journal of*

- Chemistry*. Recuperado el 4 de noviembre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215002919>).
- Nazarov, A. et al. 2012. "Filiform corrosion of electrocoated aluminium alloy: Role of surface pretreatment". *Corrosion Science* 65:187–98.
- Obot, I. B., N. O. Obi-Egbedi, y A. O. Eseola. 2011. "Anticorrosion potential of 2-mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: experimental and theoretical study". *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(4):2098–2110. Recuperado (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie102034c>).
- Oniszczyk, A. et al. 2014. "Extraction methods for the determination of phenolic compounds from Equisetum arvense L. herb". *Industrial Crops and Products* 61:377–81.
- Pallag, A. et al. 2016. "Analysis of Phenolic Compounds Composition by HPLC and Assessment of Antioxidant Capacity in Equisetum arvense L. Extracts". *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition* 67(8):1623–27.
- Pallag, Annamaria et al. 2018. "Equisetum arvense L. Extract Induces Antibacterial Activity and Modulates Oxidative Stress, Inflammation, and Apoptosis in Endothelial Vascular Cells Exposed to Hyperosmotic Stress". *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2018:1–14. Recuperado (<https://www.hindawi.com/journals/omcl/2018/3060525/>).
- Papavinasam, S. 2011. "Corrosion inhibitors". P. 1021 en *Uhlig's Corrosion Handbook*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Pasikanti, Kishore K., P. C. Ho, y E. C. Y. Chan. 2008. "Gas chromatography/mass spectrometry in metabolic profiling of biological fluids". *Journal of Chromatography B* 871(2):202–11. Recuperado el 3 de octubre de 2019

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023208002857?via%3Dihub>).

Peak, D. 2013. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis". en *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095489051708>).

Petit, S. y J. Madejova. 2013. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy". *Developments in Clay Science* 5:213–31. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008098259500093>).

Petrović Mihajlović, Marija B. y Milan M. Antonijević. 2015. "Copper corrosion inhibitors. Period 2008-2014. A review". *International Journal of Electrochemical Science* 10(2):1027–53.

Piratoba, Morales Ulises, López Enrique Vera, y Otálora Cesar Ortiz. 2010. "Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica". *DYNA (Colombia)* 77(162):13–19.

Pirvu, Lucia Camelia. 2014. "Polyphenols and Herbal-Based Extracts at the Basis of New Antioxidant, Material Protecting Products". Pp. 181–97 en *Developments in Corrosion Protection*. InTech. Recuperado (<http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/polyphenols-and-herbal-based-extracts-at-the-basis-of-new-antioxidant-material-protecting-products>).

Poorqasemi, E., O. Abootalebi, M. Peikari, y F. Haqdar. 2009. "Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions". *Corrosion Science* 51(5):1043–54. Recuperado

(<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.001>).

- Porcayo-Calderon, J. et al. 2014. "Effect of the diesel, inhibitor, and CO₂ additions on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution". *Journal of Chemistry* 2014(1):1–10.
- Porcayo-Calderon, J., L. M. Martínez de la Escalera, J. Canto, y M. Casales-Diaz. 2015. "Imidazoline derivatives based on coffee oil as CO₂ corrosion inhibitor". *Int. J. Electrochem. Sci.* 10:3160–76.
- Qiang, Yujie, Shengtao Zhang, Song Yan, Xuefeng Zou, y Shijin Chen. 2017. "Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution". *Corrosion Science* 126:295–304. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.012>).
- Raichev, Raicho, Lucien Veleva, y Benjamín Valdez. 2009. *Corrosión de metales y degradación de materiales: Principios y prácticas de laboratorio*. Primera. CINVESTAV– MÉRIDA / UABC– MEXICALI.
- Raja, Pandian Bothi y Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. 2008. "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review". *Materials Letters* 62(1):113–16.
- Ramde, Tambi, Stefano Rossi, y Caterina Zanella. 2014. "Inhibition of the Cu₆₅/Zn₃₅ brass corrosion by natural extract of *Camellia sinensis*". *Applied Surface Science* 307:209–16. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.016>).
- Ramírez-Peralta, Gladiola I., Ulises León-Silva, Maria E. Nicho Díaz, y María G. Valladares-Cisneros. 2018. "Effect of *Equisetum arvense* extract as corrosion inhibitor of A36 steel in sulfuric acid solution". *Materials and Corrosion* 69(11):1631–37.
- Ramírez, Reyes José Luis y Chavarín Jorge Uruchurtu. 2011. *Métodos*

Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica. Editorial academia española.

- Rani, B. E. Amith. y Bharathi Bai J. Basu. 2012. "Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview". *International Journal of Corrosion* 2012.
- Ravichandran, R. y N. Rajendran. 2005. "Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65-35 brass in sodium chloride". *Applied Surface Science* 239(2):182–92.
- Ribeiro, D. V. y J. C. C. Abrantes. 2016. "Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach". *Construction and Building Materials* 111:98–104. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047>).
- Rihan, Rihan, Reyad Shawabkeh, y Nawaf Al-Bakr. 2014. "The effect of two amine-based corrosion inhibitors in improving the corrosion resistance of carbon steel in sea water". *Journal of Materials Engineering and Performance* 23(3):693–99.
- Roberge, Pierre R. 1999. *Handbook of corrosion engineering*. New York. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026057600834455>).
- Rodríguez-Torres, A., O. Olivares-Xometl, M. G. Valladares-Cisneros, y J. G. González-Rodríguez. 2018. "Effect of Green Corrosion Inhibition by *Prunus persica* on AISI 1018 Carbon Steel in 0.5M H₂SO₄". *International Journal of Electrochemical Science* 13:3023–49. Recuperado (<http://www.electrochemsci.org/abstracts/vol13/130303023.pdf>).
- Sahil, Kataria, Beniwal Prashant, Middha Akanksha, Sandhu Premjeet, y Rathore Devashish. 2011. "Gas Chromatography-Mass Spectrometry:

- Applications”. *International Journal of Pharmaceutical & Biological Archives* 2(6):1544–60.
- Salazar-Jiménez, José Alberto. 2015. “Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica)”. *Revista Tecnología en Marcha* 28(3):127–36. Recuperado (http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/2417).
- Sastri, V. S. 2011. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. Recuperado (https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0007125000082039/type/journal_article).
- Sato, Norio. 2011. “Basics of Corrosion Chemistry”. Pp. 1–32 en *Green Corrosion Chemistry and Engineering*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Recuperado (<http://doi.wiley.com/10.1002/9783527641789.ch1>).
- Schweitzer, P. A. 2003. *Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties - Philip A*. New York.
- Sherif, E. M. y Su-Moon Park. 2005. “Inhibition of Copper Corrosion in 3.0% NaCl Solution by N-Phenyl-1,4-phenylenediamine”. *Journal of The Electrochemical Society* 152(10):B428–33. Recuperado (<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2018254>).
- Sherif, E. M. y Su-Moon Park. 2006. “2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions”. *Corrosion Science* 48:4065–79. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X06000990>).
- Sherif, El-sayed M. 2006. “Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole

- on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3 % NaCl solutions”. *Applied Surface Science* 252:8615–23.
- Shihab, Mehdi Salih, Mehdi Honarvar Nazari, y Laura Fay. 2016. “Study of inhibition effect of pyridinium salt derivative on corrosion of C1010 carbon steel in saline solution”. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 52(4):714–20. Recuperado (<http://link.springer.com/10.1134/S2070205116040213>).
- Shylesha, B. S., T. V Venkatesha, y B. M. Praveen. 2011. “Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel by New Inhibitor in Different Corrosive Medium”. *Research Journal of Chemical Sciences* 1(7):46–50.
- Singh, A. K., S. Mohapatra, y B. Pani. 2016. “Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33:288–97. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.014>).
- Tait, William S. 2018. “Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment”. *Handbook of Environmental Degradation of Materials* 583–600. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323524728000289>).
- Tejeda Benítez, Lesly Patricia, Pedro Javier Meza Castellar, Edgar David Altamiranda Percy, y María José Berrocal Bravo. 2014. “Plant extracts used as corrosion inhibitors”. *Informador Técnico* 78(2):155.
- Tian, H., W. Li, y B. Hou. 2011. “Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater”. *Corrosion Science* 53(10):3435–45.
- Tian, Huiwen, Y. Frank Cheng, Weihua Li, y Baorong Hou. 2015. “Triazolyl-

- acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions”. *Corrosion Science* 100:341–52. Recuperado (<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.022>).
- Ugaz, Alberto y Isabel Díaz. 1988. “Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión”. *Revista de química* II(1):23–31.
- Uruchurtu, Jorge y Miguel Hernandez. 2016. “Eco-Friendly Recycled Pharmaceutical Inhibitor / Waste Particle Containing Hybrid Coatings for Corrosion Protection Eco-Friendly Recycled Pharmaceutical Inhibitor / Waste Particle Containing Hybrid Coatings for Corrosion Protection”. Pp. 245–256 en *Biobased and Environmental Benign Coatings possibilities*.
- Vimala, Rosaline, A.Leema Rose, y S. Raja. 2012. “A study on the phytochemical analysis and corrosion inhibition on mild steel by Annona Muricata .L leaves extract in 1 N hydrochloric acid”. *Der Chemica Sinica* 3(3):582–88. Recuperado (<http://www.imedpub.com/abstract/a-study-on-the-phytochemical-analysis-and-corrosion-inhibition-on-mild-steelrnby-annona-muricata-l-leaves-extract-in-1-n-hydrochloric-acid-11862.html>).
- Wang, Z. et al. 2018. “Self-assembly of new dendrimers basing on strong π - π intermolecular interaction for application to protect copper”. *Chemical Engineering Journal* 342(2018):238–50. Recuperado (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.080>).
- Wranglen, G. 1985. *An introduction to corrosion and protection of metals*. london, New York: Chapman and Hall.
- Wu, Di et al. 2012. “Application of near infrared spectroscopy for the rapid determination of antioxidant activity of bamboo leaf extract”. *Food Chemistry* 135(4):2147–56. Recuperado el 3 de octubre de 2019 (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612010965?via%3Dihub>).

- Xavier, Joseph Raj y Rajendran Nallaiyan. 2012. "Corrosion inhibitive properties and electrochemical adsorption behaviour of some piperidine derivatives on brass in natural sea water". *Journal of Solid State Electrochemistry* 16(1):391–402.
- Xhanari, Klodian et al. 2017. "Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review". *RSC Advances* 7(44):27299–330. Recuperado (<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA03944A>).
- Yahya, Solhan, Norinsan Kamil Othman, Abd Razak Daud, y Azman Jalar. 2014. "Effect of scan rate on corrosion inhibition of carbon steel in the presence of rice straw extract - Potentiodynamic studies". *Sains Malaysiana* 43(7):1083–87.
- Yoshiki, Yumiko y Kazuyoshi Okubo. 2009. "Active Oxygen Scavenging Activity of DDMP (2,3-Dihydro-2,5-dihydroxy-6-methyl-4 H -pyran-4-one) Saponin in Soybean Seed ". *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 59(8):1556–57.
- Zaki, Ahmad. 2006. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier. Recuperado (<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750659246X50004>).
- Zhang, Kegui et al. 2018. "Amino acids modified konjac glucomannan as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution". *Carbohydrate Polymers* 181(2018):191–99. Recuperado (<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.069>).

ANEXOS