



### UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

## MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES

## EVALUACIÓN DE ACEITES ESENCIALES COMO INHIBIDORES NATURALES DE LA CORROSION DEL ACERO API X-70 EN CONTACTO CON BIOETANOL

### QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

## MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES

PRESENTA ÉL

I. T. A. IAN DIDIERE VÁZQUEZ AGUIRRE

ASESOR: DR. ÁLVARO TORRES ISLAS.

CO- ASESOR: DRA. MARIA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

**CUERNAVACA, MORELOS** 

Enero 2021



### AGRADECIMIENTOS CONACYT

El presente proyecto de investigación de tesis del programa de posgrado de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnología Sustentables, fue realizado en el Laboratorio de Corrosión del Taller Multidisciplinario Básico (TAMULBA) y en el Laboratorio de Investigación en Productos Fitoquímicos Bioactivos, ambos pertenecientes a la Facultad de Ciencia Químicas e Ingeniería (FCQeI), ambos pertenecientes a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), ubicada en Cuernavaca, Morelos, bajo la asesoría y dirección del Dr. Álvaro Torres Islas y co-asesoría de la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros; con el apoyo del Programa de Becas Nacionales de Posgrado, otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). **COMITÉ REVISOR** 

DR. ÁLVARO TORRES ISLAS

DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

DR. MARIO JESÚS COLÍN DE LA CRUZ

**DR. ADRIAN DEL POZO MARES** 

DR. SERGIO ALONSO SERNA BAQUERA

### **HOJA DE VOTOS APROBATORIOS**



### AGRADECIMIENTOS

- A la facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Morelos en especial:
  - Al Dr. Álvaro Torres Islas y la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros por su apoyo incondicional, por ser mi guía durante toda mi trayectoria del estudio de mi maestría, por su confianza, orientación, asesoría, tiempo y consejo.
- Al comité sinodal y revisor de tesis por su atención, tiempo y observaciones del trabajo de investigación realizado.
- A mis padres, abuelos, hermanos, familia y amigos por todo su amor, apoyo total y motivacional.
- A las nuevas amistades que surgieron en este camino para llegar a este nivel, gracias por su apoyo, consejos, orientación, risas y todas las buenas convivencias increíbles.
- A mis compañeros y amigos que hice a lo largo de mí maestría.
- A los profesores y personal administrativo del Posgrado.
- Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por la materia impartida que me ayudo a enriquecerme con conocimientos acerca electroquímica.
- Al Dr. Sergio Alonso Serna por la materia impartida que me ayudo a entender más acerca de los tratamientos térmicos y por prestarme sus instalaciones para realizar dichos tratamientos térmicos.
- A German Chávez Díaz, Adrián del Pozo Mares, Pilar Rodríguez Rojas, Reyna Falcón, Alfredo Rivera García y Andrés Carmona, por todo su apoyo incondicional en todo momento, asesoría, tiempo y buenas vivencias que llegamos a pasar.
- Y, por último, pero no menos importante a CONACyT por el apoyo brindado en la realización de mis estudios de Maestría.

# ÍNDICE

RESUMEN	33
ABSTRACT	34
INTRODUCCIÓN	35
Capítulo 1	36
1.1 ANTECEDENTES	36
1.2 Marco Teórico	40
1.2.1 Corrosión	40
1.2.1.1 Protección contra la corrosión	42
1.2.1.2 Clasificación de los Inhibidores de la Corrosión	42
1.2.1.2.1 Inhibidores Naturales	43
1.2.2. Mediciones Electroquímicas	45
1.2.2 Técnicas electroquímicas para medir de la velocidad de corrosión	47
1.2.3 Combustibles	48
1.2.3.1 Industria del Petróleo	48
1.2.3.1.1 Experiencia Internacional con Biocombustibles	48
1.2.3.2.1 Aceros microaleados y su importancia en la Industria del Petróleo	49
1.2.3.2.1 Corrosión de Aceros Microaleados	50
1.2.3.2.1.2 Tipos de Corrosión	51
1.2.3.2.2 API (American Petroleum Institute)	53
1.2.3.2.3 Tubería API X-70	53
1.2.3.2.4 Tuberías de Acero API X-70 en la Industria del petróleo	54
1.2.3.2.5 Aceros API X-70	54
1.2.3.2.6 Composición Química del Acero API X-70	54

	1.2.3.2.8 Propiedades Mecánicas	55
	1.2.3.2.9 Tratamientos Térmicos de los Aceros	56
	1.2.3.2.10 Metalografía	57
	1.2.3.2.11 Ejemplo de Tratamiento (Endurecimiento del Acero)	58
	1.2.3.3 Biocombustibles	58
	1.2.3.3.1 Bioetanol	59
	1.2.3.3.2 Biodiesel	59
	1.2.3.3.3 Gasohol	60
	1.2.3.3.4 Industria del Etanol en México	60
	1.2.3.3.4.1 Etapas en la de Producción de Etanol en el Mundo y el concepto de Biorrefinería	62
	1.2.4 Inhibidores de la Corrosión	63
	1.2.4.1 Inhibidores Orgánicos	64
	1.2.4.2 Inhibidores Naturales	64
	1.2.4.3 Estudios y Evaluaciones de los Inhibidores Verdes	65
	1.2.4.4 Mecanismo Inhibitorio de los Extractos de Plantas	66
	1.2.4.5 Aceites Esenciales	66
	1.2.3.5.1 Obtención de los Aceites Esenciales	67
	1.2.3.4.1 Aceites Esenciales Alternativas de Estudio como Inhibidores de la Corrosión	67
	1.2.4.5.1.1 Mentha spicata	68
	1.2.4.5.1.2 Origanum vulgare	68
	1.2.4.5.1.3 Thymus vulgaris	69
С	apítulo 2	69
	2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	69
	2.2 HIPÓTESIS	71
	2.3 JUSTIFICACIÓN	71

2.4 OBJETIVO
General72
Específicos
Capítulo 373
3.1 ESTRATEGÍA EXPERIMENTAL
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS
3.3.1 Preparación de probetas
3.3.1.1 Tratamientos Térmicos Aplicados a las Probetas
3.3.1.2 Encapsulamiento de las Probetas77
3.3.1.3 Desbastamiento de las Probetas
3.3.1.4 Barrenado y Continuidad de las Probetas
3.3.1.5 Ataque Químico a las Probetas para Revelar sus Fases Presentes
3.3.2 Caracterización de las Fases presentes en la Microestructura del Acero API X-70 84
3.3.3 Inhibidores Naturales de la Corrosión
3.3.3.1 Preparación de los aceites esenciales
3.3.3.2 Prepación de las Celdas Electroquímicas
3.3.3.3 Bioetanol y Gasoholes Puros
3.3.3.4 Bioetanol con Inhibidores
3.3.3.5 Gasohol E-5 con Inhibidores
3.3.3.6 Gasohol E-10 con Inhibidores
3.3.5 Técnicas electroquímicas experimentales (CPP y EIE)
Capítulo 4 89
4.1 Análisis de Resultados y Discusión

4.1.2 Resultados de las curvas de Polarización de las 3 Condiciones del Acero API X-70 en
Contacto con Bioetanol de Caña
4.1.2.1 Resultados de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de las 3 Condiciones del
Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña
4.1.3 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones
<ul> <li>4.1.3.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero</li> <li>API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata</i></li> <li><i>y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones</li></ul>
<ul> <li>4.1.4 Resultados comparativos de la Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.</li> <li>107</li> </ul>
<ul> <li>4.1.4.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero</li> <li>API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y</i></li> <li><i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones.</li> </ul>
4.1.5 Resultados comparativos del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones
<ul> <li>4.1.5.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero</li> <li>API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y</i></li> <li><i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones.</li> </ul>
<ul><li>4.1.6 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización en las 3 Condiciones del Acero API</li><li>X-70 en Contacto con Gasohol E-5</li></ul>
<ul><li>4.1.6.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en las 3</li><li>Condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5</li></ul>
4.1.7 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo

4.1.7.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero
API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O.
vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo140
4.1.8 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición
Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
4.1.8.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero
API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O.
vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
4.1.9 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición
Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones
4.1.9.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero
API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O.
vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 162
4.1.10 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización de las 3 condiciones del Acero API
X-70 en Contacto con Gasohol E-10 167
4.1.10.1 Resultados de la Espectroscopía de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de las
3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 170
4.1.11 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-
70 de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones
4.1.11.1 Resultados comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero
API X-70 de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones
4.1.12 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-
70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare
en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

4.1.12.1 Resultados comparativos de la Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 de
Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones
4.1.13 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-
70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare
en Diferentes Concentraciones
4.1.13.1 Resultados comparativos de la Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 de
Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones
4.1.14 Caracterización Fitoquímica de los Extractos
4.1.15 Isotermas de Adsorción
4.1.16 Isoterma de Temkin para el Acero de Llegada
4.1.17 Isoterma de Temkin para el Acero Templado
Capítulo 5
5.1 Conclusiones
Referencias

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Palabras claves empleadas en la base de datos del "Scopus".	37
Tabla 2         Trabajos de investigación que emplean inhibidores verdes de la corrosión en aceros	
microaleados (enero 2008-abril 2018)	38
<b>Tabla 3</b> Palabras claves empleadas en la base de datos del "Google Scholar".	39
Tabla 4 Composición química del acero de tubería API X-70 (% en peso), tabla recuperada de (Islas,	
2005)	55
<b>Tabla 5</b> Métodos de extracción de Aceites Esenciales.	67
Tabla 6 Diseño de la Matriz Experimental.	74
Tabla 7 Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica de las 3 condiciones del Acero	
API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo	91

Tabla 8 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con
Bioetanol de Caña en el Tiempo
Tabla 9 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata
y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Tabla 10 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones en el Tiempo 105
Tabla 11 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata
y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Tabla 12 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones en el Tiempo 115
Tabla 13         Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata
y O. <i>vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Tabla 14 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 15 Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica de las 3 condiciones del Acero
API X-70 en Contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo 129
Tabla 16 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con
Gasohol E-5 en el Tiempo
Tabla 17 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O.
vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Tabla 18 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo

Tabla 19 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O.
vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo149
Tabla 20 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 21         Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 22 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 23 Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica de las 3 condiciones del Acero
API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo
Tabla 24 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con
Gasohol E-10 en el Tiempo
Tabla 25         Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones en el Tiempo177
Tabla 26 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 27 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 Templado en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Tabla 28 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la
condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes
Concentraciones en el Tiempo
Tabla 29 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del
Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en
Diferentes Concentraciones en el Tiempo

Tabla 30 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la	
condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferente	es
Concentraciones. en el Tiempo	204
Tabla 31 Composición del aceite esencial de M. spicata de acuerdo con el cromatograma de gas con	
detector de masa. Tabla recuperada de (Shahbazi, 2015)2	209
Tabla 32 Parámetros de adsorción y energía libre de adsorción de Gibbs para la Isoterma de Temkin o	del
acero de Llegada en contacto con Bioetanol y en presencia del Inhibidor M. spicata	210
Tabla 33 Composición del aceite esencial de O. vulgare de acuerdo con el cromatograma de gas con	
detector de masa. Tabla recuperada de (Ataucusi, et al., 2001)2	212
Tabla 34 Parámetros de adsorción y energía libre de adsorción de Gibbs para la Isoterma de Temkin o	del
Acero Templado en contacto con Bioetanol y en presencia del Inhibidor O. vulgare	214

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Impedancia electroquímica del empleo de diferentes concentraciones de un inhibidor verde	en
la corrosión del acero 1018 en un medio ácido	. 44
Figura 2 Curvas de polarización potenciodinámica del empleo de diferentes concentraciones de un	
inhibidor natural en la corrosión del acero 1018 en un medio ácido	. 44
Figura 3 Micrografías de la superficie de acero 1018 en un medio ácido, después de un tratamiento d	le
inhibición de 72 h, a temperatura ambiente, sin inhibidor natural (a) y con inhibidor natural (b).	
Micrografías recuperadas de (Valladares Cisneros, et al., 2015	. 45
Figura 4 Experiencia Internacional de Biocombustibles recuperado de (SAGARPA, 2013)	. 49
Figura 5 Ejes fundamentales de la industria de los biocombustibles tomado de (SAGARPA, 2013)	. 61
Figura 6 Diagrama de flujo del objetivo de los Ejes Fundamentales de la Industria de los	
Biocombustibles recuperado de (SAGARPA, 2013)	. 62
Figura 7 Diagrama de Flujo de la Estrategia Experimental Empleada	. 73
Figura 8 Muestra de Tubería de Acero API X-70.	. 75
Figura 9 Probetas obtenidas de la muestra del Acero API X-70, después de los cortes	. 75
Figura 10 Aplicación de los TT para obtener un Temple, empleando una mufla.	. 76
Figura 11 Enfriamiento de las probetas empleando aceite de motor	. 77
Figura 12 Aplicación de los TT para obtener un Revenido, empleando una mufla	. 77
Figura 13 Peso de la Resina en la Balanza.	. 78
Figura 14 Mezcla de la resina con el catalizador	. 78
Figura 15 Muestras de tubería de PVC	. 78
Figura 16 Proceso final de encapsulamiento de probetas.	. 79
Figura 17 Secado del encapsulamiento de las probetas	. 79
Figura 18 Extracción de las probetas encapsuladas de las tuberías de PVC	. 79
Figura 19 Empleo de la lija 120 utilizando pulidora mecánica de los laboratorios de TAMULBA	. 80
Figura 20 Proceso final del pulido de las probetas empleando las lijas (sin aplicar Alúmina)	. 80
Figura 21 Alúmina y pulidora de TAMULBA	. 81
Figura 22 Resultado final del proceso de pulido a espejo, empleando Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. 81
Figura 23 Uso de Esmeriladora en TAMULBA para darles un acabado en punta a los tornillos	. 82
Figura 24 Tornillos después de darles un acabado en punta en la esmeriladora.	. 82
Figura 25 Resultado final del atornillado en las probetas	. 82

Figura 26 Prueba de Continuidad Eléctrica para cada una de las probetas	83
Figura 27 Solución Química para atacar las probetas, Nital (HNO3) al 5%	83
Figura 28 Probeta atacada con Nital	83
Figura 29 SEM Hitachi SU5000	84
Figura 30 Acero API X-70 en la Condición de Llegada	85
Figura 31 Acero API X-70 en la Condición de Temple.	85
Figura 32 Acero API X-70 en la Condición de Revenido.	85
Figura 33 Peso del Inhibidor en la Balanza Analítica.	87
Figura 34 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en	
Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo	91
Figura 35 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Bioetanol de	
Caña en el Tiempo	92
Figura 36 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Bioetanol de Ca	ña
en el Tiempo	92
Figura 37 Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de	
Caña en el Tiempo	95
Figura 38 Diagramas de Bode de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de	
Caña en el Tiempo	95
Figura 39 Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de	e
Caña en el Tiempo	96
Figura 40 Diagramas Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol	de
Caña en el Tiempo	97
Figura 41 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada e	'n
Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.	99
Figura 42 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la Condición de Llegada e	en
Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo	99
Figura 43 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetano	ol
de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 1	01
Figura 44 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetano	1
de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en diferentes Concentraciones el Tiempo 1	01

Figura 45 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Figura 46 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......104 Figura 47 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ..... 104 Figura 48 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Figura 49 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Figura 50 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 106 Figura 51 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Figura 52 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. 109 Figura 53 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones. en el Tiempo. 

 **Figura 60** Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Figura 61 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 116 Figura 62 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......117 Figura 63 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. 119 Figura 64 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.119 Figura 65 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en el Tiempo. ..... 121 Figura 66 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en el Tiempo. ..... 121 Figura 67 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol Figura 68 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidor O. Vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......124 Figura 69 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......124 Figura 70 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol Figura 71 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Figura 72 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Figura 73 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo...... 127 Figura 74 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero X-70 en Contacto 

Figura 75 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-5 en
el Tiempo
Figura 76 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Gasohol E-5 en el
Tiempo
Figura 77 Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5
en el Tiempo
Figura 78 Diagramas de Bode de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5
en el Tiempo
Figura 79 Impedancias Totales del Acero API X-70 en las 3 en Contacto con Gasohol E-5 Condiciones
en el Tiempo
<b>Figura 80</b> Diagramas Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-
S
Figura Si Curvas de Polarización Polenciadinamica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en
Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor <i>M. spicata</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 82 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en
Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 137
Figura 83 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidores <i>M. spicata</i> y <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 139
Figura 84 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-
5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 139
Figura 85 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo142
Figura 86 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidor <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo142
Figura 87 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo143
Figura 88 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidor <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo143
Figura 89 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con
Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 144

Figura 90 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 91 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 92 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Figura 93 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en Tiempo......148 Figura 94 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-Figura 95 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-Figura 96 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol Figura 97 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol Figura 98 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......154 Figura 99 Diagramas de Bode Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo......154 Figura 100 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 E Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo...... 156 Figura 101 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en Tiempo...... 157 Figura 102 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Figura 103 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto Figura 104 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto 

Figura 105 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol
E-5 e Inhibidores <i>M. spicata</i> y <i>O. vulgare</i> en el Tiempo161
Figura 106 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-
5 e Inhibidores <i>M. spicata</i> y <i>O. vulgare</i> en el Tiempo
Figura 107 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor
<i>M. spicata</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 108 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor
<i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 109 Diagramas de Bode del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor
M. Spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo164
Figura 110 Diagramas de Bode del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor
O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 111 Impedancias Totales Del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con
Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones 165
Figura 112 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e
Inhibidor <i>M. spicata</i> en Diferentes Concentraciones
Figura 113 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e
Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones
Figura 114 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en
Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo
Figura 115 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-10
en el Tiempo
Figura 116 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-10 en
el Tiempo
<b>Figura 117</b> Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10
en el Tiempo

Figura 120 Diagramas de Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero X-70 en Contacto con Gasohol E-Figura 121 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 176 Figura 122 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 176 Figura 123 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol Figura 124 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en diferentes concentraciones en el Tiempo. ...... 178 Figura 125 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 126 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 127 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 128 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 129 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. .... 183 Figura 130 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 131 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Figura 132 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ..... 186 Figura 133 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la Condición Templado en Figura 134 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol  Figura 135 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo...... 189 Figura 136 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Figura 137 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Figura 138 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Figura 139 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 194 Figura 140 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. .... 195 Figura 141 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Figura 142 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ...... 196 Figura 143 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo. ..... 198 Figura 144 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo...... 198 Figura 145 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol Figura 146 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Revenido Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. Spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo...... 200 Figura 147 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol Figura 148 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol Figura 149 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol 

Figura 150 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol
E-10 e Inhibidor <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 151 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con
Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo 205
Figura 152 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con
Gasohol E-10 e Inhibidor M. spicata en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 153 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con
Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo
Figura 154 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor M.
spicata a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70
Templado a las cero horas de Inmersión
Figura 155 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor M.
spicata a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70
Templado a las veinticuatro horas de Inmersión
Figura 156 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor O.
vulgare a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70
Templado a las cero horas de Inmersión
Figura 157 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor O.
vulgare a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70
Templado a las veinticuatro horas de Inmersión

#### **GLOSARIO**

**ACERO:** Es el metal estructural más utilizado en forma de hierro, que contiene menos carbón que el acero sucio, hierro de primera fusión, o hierro de fundición, pero considerablemente más que el hierro forjada. Ordinariamente el acero contiene carbón entre 0.5 % y 1.5%, es entonces cuando usualmente se aplica el término "acero". No obstante, el termino se ha extendido ahora para incluir al "acero suave o dulce" que puede contener de 1% a 5% de carbón y el tan bien a los aceros llamados "aleaciones" o "especiales" que contienen otros metales, tales como níquel, cromo, etc.

ÁNGULO DE FASE: Físicamente representa el desfasamiento entre las señales (ac) de corriente y voltaje, para su medición en la respuesta de impedancia se hace uso de los diagramas de Argand en coordenadas polares con el ángulo que forma la magnitud de la impedancia /Z/ con las componentes real (Z') e imaginaria (Z"). Su valor se determina con la expresión  $\theta = aTan (Z"/Z')$ 

**ANIÓN:** Ion cargado negativamente; la unión migra hacia el ánodo de una celda galvánica a través del electrolito bajo la influencia de un gradiente de potencial.

ÁNODO: Electrodo en cuya interfase ocurre una reacción de oxidación.

CATIÓN: Ion cargado positivamente que migra a través del electrolito hacia el cátodo bajo la influencia de un gradiente de potencial.

CÁTODO: Electrodo en cuya interfase ocurre la reacción de reducción.

**CAPA DE DIFUSIÓN:** Capa delga de solución adyacente a un electrodo a través de la cual el transporte de especies desde o hacia un electrodo ocurre por difusión más que por convección.

**CARGA ELECTRICA:** Propiedad fundamental de ciertas partículas elementales de la materia. la carga no tiene definición; más bien se toma como una cantidad fundamental y experimental.

**CELDA ELECTROLÍTICAS**: Celda en la que la energía eléctrica aplicada se usa para llevar a cabo reacciones en los electrodos y de este modo convertir dicha energía en energía química.

**CELDA ELECTROQUÍMICA**: Arreglo de electrodos que consiste en un sistema electroquímico que consiste en un ánodo y un cátodo unidos por un contacto metálico e inmerso en un electrolito. El ánodo o cátodo pueden ser metales diferentes o áreas distintas sobre la misma superficie del metal. Estas celdas pueden ser electrolíticas o galvánicas.

**CONTROL DE LA CORROSIÓN:** Es el control de la velocidad de corrosión y forma del ataque causado a un metal en un sistema metal/medio ambiente a un nivel aceptable y a un costo económico.

**CORRIENTE ELÉCTRICA:** Desplazamiento de cargas eléctricas de un punto a otro e n un conductor eléctrico. Se llama intensidad (I) de la corriente eléctrica a la carga que atraviesa una sección recta del mismo en la unidad de tiempo. La unidad de intensidad de corriente es el ampere (A), que corresponde a un flujo de cargas de un Coulomb por segundo, 1 A = 1 C/s.

**CORROSIÓN:** Es la reacción química o electroquímica entre un material, generalmente un metal, y su medio ambiente que produce un deterioro del metal y sus propiedades causada por una reacción de óxido-reducción.

**CORROSIÓN CATÓDICA:** Corrosión de un metal cuando este es el cátodo, generalmente esto sucede a los metales debido al cambio del pH en el cátodo o como resultado de la formación de hidruros.

**CORROSIÓN POR PICADURA:** Ataque localizado en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a estas deficientes en sus propias mecánicas e inutilizándolas por completo.

**CORROSIÓN UNIFORME:** Forma de deterioro distribuido más o menos uniformemente sobre una superficie. El metal se disuelve lentamente y llega a transformarse totalmente en otra especie. También se le conoce como corrosión general.

CORROSIVIDAD: Tendencia de un medio ambiente a causar corrosión en un sistema metálico dado.

**CURVAS DE POLARIZACIÓN:** Básicamente consiste en el control del potencial o la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el rango seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, a este método se le llama curva de polarización y es la representación gráfica del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente

**DENSIDAD DE CORRIENTE:** Corriente por unidad de área (geométrica) superficial de un electrodo (unidades: Am<sup>-2</sup>, mAm<sup>-2</sup>, mA/dm<sup>2</sup> o mA/cm<sup>2</sup>, etc.)

**DIAGRAMA DE NIQUIST:** Representación gráfica de las componentes real (Z') e imaginaria (Z<sup>"</sup>) de la impedancia de un proceso electroquímico, usualmente son curvas semicirculares o funciones de varios semicírculos, también es conocido como diagrama de impedancia en plano complejo.

**DIAGRAMA DE BODE:** Representa la variación del módulo de la impedancia /Z/ contra la frecuencia graficada en coordenadas log-log. También se utiliza para representar la variación del ángulo de fase (generado entre las ondas sinusoidales de corriente y voltaje) contra la frecuencia. Es común representar ambas variables en una misma gráfica.

**DIELÉCTRICO:** Un aislante de electricidad. El nombre se utiliza generalmente donde son posibles los campos eléctricos, como ocurre con el material aislador entre las placas de un capacitor.

**DIFUSIÓN:** Fenómeno que se presenta en sistemas electroquímicos controlados por la transferencia de masa a través de un medio electrolítico al nivel de las interfases que se forman por la interacción del metal-electrolito-capa de productos de corrosión y o capas de pinturas o recubrimientos.

**ECUACIÓN DE TAFEL:** Relación lineal entre el sobre potencial y el logaritmo de la densidad de corriente para la reacción de electrodo en la cual la transferencia de carga es la etapa determinante.

ELECTRODO: Conductor electrónico en contacto con un conductor iónico.

**ELECTRODO AUXILIAR:** El electrodo que en una celda electroquímica es usado para transferir corriente hacia o desde un electrodo de trabajo. Se le conoce también como contraelectrodo. Generalmente está hecho de material no corrosivo.

**ELECTRODO DE CALOMEL:** Electrodo de referencia que consiste de platino, mercurio y Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en contacto con una solución de KCl.

**ELECTRODO DE REFERENCIA:** Electrodo que tiene un potencial estable y reproducible, el cual puede ser usado en la medida de otros potenciales de electrodo.

**ELECTRODO DE TRABAJO:** Electrodo de prueba en una celda electroquímica, donde tiene lugar la reacción de interés.

ELECTRÓLITO: Sustancia o mezcla química, que contiene iones que migran en un campo eléctrico.

**ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA:** Método electroquímico utilizado para estudiar la corrosión, es un método de corriente alterna que, aplicado en una señal de baja intensidad de voltaje a un electrodo en corrosión, produciendo una respuesta en corriente a diferentes frecuencias, dando como resultado los valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia a lo cual se le denomina espectro de impedancia.

**HERUMBRE:** Productos de corrosión del hierro o aleaciones ferrosas dando como resultado óxido férrico hidratado; término aplicado propiamente solo a aleaciones ferrosas.

**IMPEDANCIA:** Es un término que describe la resistencia eléctrica (R) en circuitos de corriente alterna, y se expresa como la relación entre la diferencia de potencial (E) y la corriente (I). Se representa como Z y tiene valores en Ohms. La diferencia entre resistencia e impedancia es que esta última depende de la frecuencia.

**IMPEDANCIA DE CORROSIÓN:** Considerando que la respuesta de impedancia de un proceso en corrosión puede ser expresada por la combinación de resistencias y capacitores por medio de un circuito equivalente.

**IMPEDANCIA DE DIFUSIÓN:** Cuando la respuesta electroquímica involucre procesos de transferencia de especies hacia la superficie del electrodo, este fenómeno es identificado como de impedancia de difusión.

**IMPEDANCIA IMAGINARIA:** Componente compleja o imaginaria de la impedancia total y se representa como Z<sup>"</sup> o Z imaginaria.

IMPEDANCIA REAL: Componente real de la impedancia total y se representa como Z'.

**IMPEDANCIA TIPO WARBURG:** Cuando la respuesta de impedancia en el proceso de corrosión la Resistencia de transferencia de carga (Rct), se aproxima a cero, se dice que el proceso está controlado por el fenómeno de difusión y si es el caso en que la impedancia real (Z') y la impedancia imaginaria ( $Z^{-}$ ), se denomina como impedancia de difusión tipo Warburgh (Zw) y que se caracteriza por un ángulo de fase igual a 45° independientemente del valor de la frecuencia.

**INHIBIDOR:** Sustancia o combinación de substancias químicas que, cuando están presentes en una concentración apropiada en el medio ambiente, prevén o reducen la corrosión sin reaccionar significativamente con los componentes del medio ambiente.

**INHIBIDOR ANÓDICO:** Sustancia o mezcla de substancias químicas que previenen o reducen la velocidad de la reacción anódica o de oxidación.

**INHIBIDOR CATÓDICO:** Sustancia o mezcla de substancias químicas que previenen o reducen la velocidad de la reacción catódica o de reducción.

**INMUNIDAD:** Estado de resistencia a la corrosión o disolución anódica de un metal causado por la estabilidad termodinámica del metal.

ION: Un átomo o grupo de átomos eléctricamente cargados

**LEY DE OHM:** En un alambre de metal, la corriente es proporcional a la diferencia de potencial (V) aplicado en sus extremos: I = V/R. MICROSCOPIA: Haz de electrones u otra forma de partículas o radiación de dimensión menor o igual a un micrón, que es utilizado para excitar la superficie de un material y obtener información de él.

### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

(SEM): Dispositivo óptico electrónico que da imágenes topográficas con detalle con un máximo de contraste y profundidad del campo mediante la detención, amplificación, y exposición de electrones secundarios. La técnica de microscopia electrónica de barrido consiste en barrer la superficie con un rayo de electrones dirigido y detecta la intensidad de los electrones secundarios. Es una técnica no destructiva.

**MÓDULO DE IMPEDANCIA:** Es la impedancia total de un proceso electroquímico y se representa como un vector de magnitud /Z/, el cual está integrado por sus componentes real e imaginaria en la expresión  $/Z/^2 = Z'^2 + Z'^2$ .

**OXIDACIÓN:** Proceso en el que una especie química pierde carga negativa o gana carga positiva. Este proceso se puede llevar a cabo ya sea química o eléctricamente; químico, la pérdida o ganancia de carga se hace a través de un agente oxidante como el oxígeno. Eléctricamente, la transferencia de carga se lleva a cabo a través de un conductor eléctrico en el ánodo de una celda electroquímica.

**PASIVO:** Estado de la superficie de un metal caracterizado por su baja rapidez de corrosión en una región de potencial que es fuertemente el potencial de un metal a un valor más noble (positivo).

**PASIVIDAD:** Se dice que, cuando un metal o aleación es termodinámicamente inestable en una solución electrolítica dada, es pasivo cuando permanece sin cambio visible durante un periodo prolongado; se podrá notar lo siguiente: Durante la pasivación la apariencia puede cambiar si la película pasivadora es la suficientemente gruesa. El potencial de electrodo de un metal pasivo siempre es apreciablemente más noble que su potencial en el estado activo.

La pasividad es un fenómeno anódico, y el control de la corrosión mediante el decremento en la reactividad catódica (ejemplo, zinc amalgamado en ácido sulfúrico) o por protección catódica no son pasividad.

Otra definición es, que un metal en una solución dada se vuelve pasivo cuando hay un decremento significativo en la rapidez de corrosión elevando el potencial del metal, por una fuerza electromotriz externa o mediante la adición de un oxidante a la solución, por encima de ciertos valores críticos.

PASIVACIÓN: Reducción de la rapidez de reacción anódica de un electrodo involucrado en corrosión.

PELÍCULA: Recubrimiento delgado de material, no necesariamente grueso para ser visible.

**PENDIENTE DE TAFEL:** Pendiente de la fracción recta de la curva de polarización, que generalmente se presenta más o menos a 50 mV del potencial de circuito abierto, cuando se presenta en una gráfica logarítmica en términos de volts por ciclo logarítmico de densidad de corriente, comúnmente referido como volts por década.

**PH:** Potencial de hidrógeno, medida de acidez o alcalinidad. Medida de la actividad del ion hidrógeno definida por:  $pH = \log 1/a_H + = -\log a_H +$ 

donde a H + es la actividad del ion hidrógeno, que es igual a la concentración molar de los iones hidrógeno multiplicados por el coeficiente de la actividad del ion principal.

**POLARIZACIÓN:** Cuando un metal se encuentra sumergido en un electrolito en el que existen varias reacciones que se llevan a cabo al mismo tiempo y, que en el equilibrio no hay paso de corriente, el potencial de la interfase metal-electrolito se llama potencial de circuito abierto, mixto o de corrosión (Ecorr). Si se hace circular una corriente por dicho electrodo, el potencial variará y el nuevo valor del potencial  $\varepsilon$  dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se denomina polarización ( $\eta'$ ):  $\eta' = \varepsilon - \text{Ecorr}$ .

**POLARIZACIÓN ANÓDICA:** Cambio del potencial de electrodo en la dirección noble (positiva) debida al flujo de corriente.

POLARIZACIÓN CATÓDICA: Cambio del potencial de electrodo en la dirección activa (negativa).

**POLARIZACIÓN LINEAL:** Relación lineal entre la polarización y la densidad de corriente que se encuentra a potenciales muy cercanos al potencial de corrosión.

**POLARIZACIÓN ÓHMICA:** Caída de potencial ocasionada por la resistencia óhmica que presenta una disolución electrolítica al pasar una corriente.

**POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA:** Polarización de un electrodo en el que el potencial es mantenido a valores constantes predeterminados por medio de un potenciostato.

**POTENCIÓMETRO:** Aparato de medida formado por resistencias calibradas y destinado a la comparación de una diferencia de potencial con la fuerza electromotriz de una pila o con otra diferencia de potencial, por un método de compensación.

**PRODUCTO DE CORROSIÓN:** Producto de reacción de un metal como resultado de una reacción de corrosión; aunque el término se aplica normalmente a compuestos sólidos, es aplicable igualmente a iones y gases que resultan de una reacción de corrosión.

**REDUCCIÓN:** Ganancia de electrones por una especie química durante una reacción química o electroquímica. Es el proceso en el que una especie química gana carga negativa o pierde carga positiva.

#### RESUMEN

El creciente interés por el bioetanol como una de las fuentes alternas de energía es debido a que representa una fuente renovable y amigable con el ambiente. El bioetanol se utilizada como oxigenante en mezclas etanol-gasolina también conocidas como Gasohol lo cual, además de incrementar el octanaje del combustible, representa una opción ante la demanda en el consumo energético de la industria automotriz, que se ha visto acentuada en los últimos años. De acuerdo con lo reportado por el American Petroleum Institute (API), la forma más segura para hacer el transporte de estas mezclas es vía la infraestructura ya instalada de oleoductos (Nutec, 2017; Octal, 2017). Así, el objetivo de la presente investigación fue el estudio de la inhibición verde de la corrosión del Acero API X-70 (típicamente usado en líneas de transporte de hidrocarburos), en contacto con mezclas bioetanol-gasolina (Gasohol) E-5, E-10 y E-100. Realizando a su vez dos tratamientos térmicos del acero, un Temple y un Revenido. Los ensayos se efectuaron mediante las técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Se evaluaron en diferentes concentraciones (100, 150 y 300 ppm) aceites esenciales como inhibidores de la corrosión los cuales fueron *M. spicata* y *O. vulgare*, para el acero en las tres condiciones y los tres medios, durante veinticuatro horas de inmersión. Ambos inhibidores mostraron eficiencias de inhibición del 99%, para el acero de Llegada empelando el inhibidor de *M. spicata* con una concentración de 100 ppm y para el acero Templado empelando el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 150 ppm. Se mantuvo una actividad inhibitoria durante las veinticuatro horas de inmersión.

El isoterma de Temkin fue el que mejor se ajustó a los datos obtenidos de las mejores eficiencias obtenidas con valores de -19.6040 kJ/mol para el acero de Llegada y -20.1235 kj/mol para el acero Templado, por lo que fueron procesos espontáneos y el mecanismo de adsorción fue por fisisorción.

Finalmente se observó que con el aumento de bioetanol en las mezclas con gasolina se aumenta la velocidad de corrosión, y se determinó que el acero de Llegada fue el que tuvo el comportamiento más noble con los medios evaluados, en comparación con el acero Templado y Revenido, por lo cual es un excelente candidato para su uso como parte de la fabricación de tuberías para el manejo, transporte y almacenamiento de bioetanol.

### ABSTRACT

The growing interest in bioethanol as one of the alternative sources of energy is since it represents a renewable and environmentally friendly source. Bioethanol is used as an oxygenate in ethanol-gasoline mixtures also known as Gasohol which, in addition to increasing the octane number of the fuel, represents an option given the demand for energy consumption in the automotive industry, which has been accentuated in recent years . According to what has been reported by the American Petroleum Institute (API), the safest way to transport these mixtures is via the already installed infrastructure of pipelines. Thus, the objective of this research was the study of the green inhibition of the corrosion of API X-70 Steel (typically used in hydrocarbon transport lines), in contact with bioethanol-gasoline (Gasohol) mixtures E-5, E -10 and E-100. Carrying out two heat treatments of the steel, a Quenched steel, and a Tempered steel. The tests were carried out using the electrochemical techniques of Potentiodynamic Polarization Curves (CPP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

100, 150 and 300 ppm essential oils were evaluated as corrosion inhibitors, which were *M. spicata* and O. vulgare, for steel in the three conditions and the three media, during 24 hours of immersion. Both Inhibitors showed inhibition efficiencies of 99%, for Arrival Steel using the *M. spicata* inhibitor with a concentration of 100 ppm and for Tempered steel using the inhibitor *O. vulgare* with a concentration of 150 ppm. An inhibitory activity was maintained during the 24 hours of immersion.

The Temkin isotherm was the one that best adjusted to the data obtained from the best efficiencies obtained with values of -19.6040 kJ / mol for Arrival steel and -20.1235 kj / mol for Hardened steel, so they were spontaneous processes of therefore, the adsorption mechanism was by physisorption.

Finally, it was observed that with the increase of bioethanol in the mixtures with gasoline, the corrosion rate increases, and it was determined that the Arrival steel was the one that had the most noble behavior with the evaluated media, compared to Quenched and Tempered steel. Therefore, it is an excellent candidate for use as part of the manufacture of pipes for the handling, transport, and storage of bioethanol.

### INTRODUCCIÓN

Hoy en día el uso de materiales metálicos (MM) facilita las condiciones de vida del hombre, creándose una dependencia importante que sería prácticamente imposible hablar de desarrollo, avance y modernización sin mencionar el uso de los MM, desafortunadamente los MM tienden a regresar a su estado de mínima energía que es su estado oxidado dependiendo del medio con el cual estén en contacto, lo cual se conoce como corrosión, que es básicamente un proceso de ionización mediante reacciones de óxido-reducción. La corrosión característica que sufren los metales y aleaciones, causa grandes pérdidas económicas, materiales y hasta humanas, incluyendo frecuentemente problemas de contaminación en suelo aire y agua. Los costos debidos a este fenómeno son enormes y se estima que corresponde entre el 2 y el 4% del producto interno bruto de un país industrializado, y se calcula que al menos el 40% de las perdidas pueden evitarse utilizando las tecnologías disponibles; esta es la razón principal que motiva a los investigadores a usar y desarrollar técnicas para la prevención y control de la corrosión. En la búsqueda para mitigar la corrosión se han hecho grandes avances a través del uso de sustancias denominadas inhibidores de la corrosión. Estos al ser agregados al medio corrosivo retardan la velocidad de corrosión, sin embargo, la mayoría de los inhibidores de origen sintético son tóxicos y contaminan al ambiente, además de ser costosos. Por otra parte, el uso de inhibidores naturales o inhibidores ecológicos de la corrosión son una excelente alternativa para reemplazar a los inhibidores sintéticos. Los inhibidores naturales son sustancias que se obtienen de especies vegetales, por lo que son consideradas amigables con el ambiente. Observando estas dos vertientes y con la finalidad de poder contribuir al conocimiento se realizó una investigación exhaustiva en la literatura especializada internacional, observándose tristemente que los casos de estudio relacionados con la aplicación de extractos naturales en medios agresivos como el bioetanol empleando inhibidores verdes de la corrosión, es escaza de 10 años a la fecha. En la actualidad tanto el gasohol como el etanol se transportan por medio de tuberías fabricadas de acero microaleado y son biocombustibles renovables cuyo uso apunta a sustituir en el futuro a la gasolina. Lo anterior motivo el interés por ampliar la investigación sobre tecnologías verdes y particularmente con inhibidores naturales de la corrosión que coadyuven a disminuir el impacto en el ambiente. El presente tema de investigación se enfoca en el estudio de las especies vegetales Menta (M. Spicata) y Orégano (O. vulgare), con potencial para inhibir de forma sustentable la corrosión causada por el gasohol y el etanol en contacto con el acero microaleado API X-70. Las técnicas empeladas para la medición del efecto inhibidor de la corrosión son la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP).

### Capítulo 1

### **1.1 ANTECEDENTES**

Para sintetizar el conocimiento científico de las investigaciones publicadas en fuentes confiables acerca de que estudios se han realizado en relación al tema, se realizó una búsqueda bibliográfica documental existente en bases de datos científicas de todos aquellos trabajos realizados al respecto en una década(enero 2008 – Abril 2018), enfocando la revisión y análisis a aquellos trabajos que involucran el uso de inhibidores verdes de la corrosión para el Acero API X-70 usando como medio alguno de los energéticos de nueva generación como: biocombustible, etanol o gasohol. La búsqueda documental bibliográfica se limitó a una década (últimos 10 años, desde enero 2008 hasta abril del 2018). Orientándose a la selección de los trabajos escritos en inglés o español, y que su registro incluye resumen o abstract. Para la localización y selección de los artículos se emplearon las herramientas de búsqueda denominadas: Scopus (https://www.scopus.com/) y Google Scholar (Google Académico; https://scholar.google.com.mx/). En ambos buscadores se empleó la estrategia de usar key words (palabras claves) mediante lenguaje libre y controlado. Los descriptores de búsqueda establecidos fueron lenguaje de búsqueda: Corrosion inhibition (Inhibición de la corrosión), green corrosion inhibitor (inhibidor verde de la corrosión); ethanol (etanol); biofuel (biocombustible), gasohol (gasohol); API steel (acero API). Las expresiones empleadas en la búsqueda libre fueron: Green corrosion inhibition of API Steel (inhibición verde de la corrosión de acero API). El contenido de las búsquedas fue general y se arrojaron los textos disponibles completos en la base de datos, como artículos de revistas (Tabla 1). La plataforma arrojó un total de 196,834 resultados, cuando se emplearon individualmente las palabras clave: ethanol, biofuel y gasohol. La mayoría de todas estas publicaciones están orientadas a producción, bioprocesos, biosistemas, reportes científicos, contaminación y evaluación de emisiones. Y cuando se emplearon las siguientes combinaciones de criterios: Corrosion inhibition y API steel; observando que estas publicaciones comprenden en el primer caso al estudio de cualquier tipo de inhibidor y para el segundo criterio de búsqueda estudios sobre aleaciones base fierro tipo API. Sin embargo, cuando se empleó la frase green corrosion inhibitor, que esta relaciona al tema de interés, observamos una reducción en el número de publicaciones con respecto a solamente corrosión inhibitor (9,533), pasando solamente 928. Cuando se agregó a la frase la palabra API steel, quedando como green corrosion inhibitor API Steel, nuevamente se redujo drásticamente el número de publicación relacionadas al tema de interés a sólo 10. Al agregar a la frase anterior cualquiera de los energéticos de nueva generación, no hubo resultados.
Con todo lo anterior observamos que se han realizado estudios de inhibidores verdes de la corrosión en aleaciones base fierro tipo API, que es parte del tema de interés de estudio, sin embargo, no se reflejan estudios entre el 2008 al 2018 realizados usando como medio agresivo cualquiera de los bioenergéticos de nueva generación, etanol o gasohol. Lo que se reflejó como un área de oportunidad y consideramos que el tema que proponemos es pertinente para el tiempo que atravesamos.

Palabras clave	Artículos científicos (enero 2008 a abril 2018)	Observaciones
Biofuel	49,089	Bioprocesos, Biosistemas, Producción, Reportes Científicos.
Ethanol	136,154	Bioprocesos, Biosistemas, Producción, Reportes Científicos.
Gasohol	180	Contaminación, Evaluación de Emisiones, Producción.
API Steel	1,878	Corrosión Bajo Tensión, Propiedades Mecánicas, Procesos Termomecánicas, Análisis de Microestructura.
Corrosion Inhibition	9,533	Efectos y Evaluación de Inhibidores de Corrosión.
Green Corrosion Inhibitor	928	Desarrollo y Evaluación de Inhibidores Verdes.
Green Corrosion Inhibition of API Steel	10	Uso y evaluación de Inhibidores Verdes en Aceros X-42, X-52, y X-65.

Tabla 1 Palabras claves empleadas en la base de datos del "Scopus".

Publicación	Autores	EV	Acero	Medio	[Inh]	TEE	% EI
IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Si., 2018	Kabba, E. E. Soedarsono, J. W.	Secang heartwood	API 5L Gr. B	NaCl 3.5%	2.5 ml	СРР	44.71
IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Si., 2018	Soedarsono, J. W.	Curcuma xantorriza	API 5L X42	HCL 1M.	1000 ppm	CPP EIE	97 90
Inti. J. Electricen. Si., 2018	Reyes-Dorantes Porcayo-Calderón, J.	Salvado de arroz	API X- 70	NaCl 3.5%	100 ppm	СРР,	
J Mol Lique., 2017	Partían, P. Majasear, A.	Extracto de Neme	API5L X	Hipersa lina	150 ppm	CPP, EIE	81 72
J. Chen., 2017	Reyes-Dorantes, E. Porcayo-Calderón, J.	Aceite de salvado de arroz	API X- 70	NaCl al 3.5%.	100 ppm	CPP EIE	
Anal. Bienal. Electricen., 2016	Fattah-alhosseini A. Behnaz Hamrah, B.	Extracto hidroalcohólico de tomillo	API5L	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	12g/L	CPP EIE	75.03 89.24
Anal. Bienal. Electricen. 2016.	Bajel aní, A.	Extracto de regaliz	API 5L Jr.	CO <sub>2</sub> en ambien te	3.0 g/L	EIE	78
ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2016	Gap sari, F.	Cera alba	API 5L X65	HCl 0.5 M	500 ppm	РР	94.50
Transactions of the Indian Institute of Metals. (2015).	Safari, H.	Nueva base de Chif	API 5L	HCl 1 M.		CPP	
Avance Materials Research, 2012	Rustan di, A.	Mezcla de Piper betel y té verde EIE, RCE	API X- 52	Mal aireado al 3.5%	3000 ppm	СРР	95

Tabla 2 Trabajos de investigación que emplean inhibidores verdes de la corrosión en aceros microaleados (enero 2008-abril2018).

\*de correspondencia; EV = Especie vegetal; TEE = Técnicas electroquímicas empleadas; [Minh] = concentración del inhibidor; % EI = porcentaje de eficiencia de inhibición. EIE = Espectroscopia de Impedancia Electroquímica; CPP = Curvas de polarización potenciodinámica; PP = Pérdida de peso (masa); RE = Ruido electroquímico; PL = Polarización lineal; FT-IR = Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, RCE = Electrodo de Cilindro Giratorio RPE=Resistencia a la Polarización Lineal.

Adicional a lo anterior, y de acuerdo con la metodología se realizó ahora con el lenguaje en español la búsqueda de información bibliográfica y documental empleando el recurso electrónico *Google Scholar* (Tabla 3), considerando el mismo periodo de tiempo (enero del 2008 a abril 2018). La plataforma arrojó un total de 107,470 resultados, cuando se emplearon individualmente las palabras clave: *etanol*, *biocombustibles* y *gasohol*, sin embargo, la mayoría de estas publicaciones están orientadas a la ingeniería de la producción de los biocombustibles, contaminación y/o evaluación de las emisiones que generan y/o producen los biocombustibles, sus aplicaciones, y usos comunes. Para el caso del criterio

del acero API, el número de resultados fue de 6,910, de los cuales se pudo observar que la mayoría de los trabajos están orientados a los temas de corrosión, microestructura y caracterización de este material microaleado. Cuando se empleó la frase inhibidora de la Corrosión, los resultados arrojados por la plataforma Google Scholar fueron de 9,990 (del 2008 al 2018), estos trabajos se orientan al estudio de cualquier tipo de inhibidor sin importar su naturaleza química, orgánica o sintética, y el medio agresivo en el cual se realizan estos trabajos es diverso. Cuando a la frase anterior se agregó a la palabra Verde, quedando como inhibidor verde de la corrosión, los resultados se redujeron drásticamente, reduciéndose en un tercio a la anterior. Cuando se agrega ahora además la palabra acero API, quedando la frase ahora como inhibidor verde de la corrosión acero API, se obtuvo como resultado un total de sólo doscientos cincuenta y uno. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos se orientan al estudio de inhibición verde de la corrosión de la aleación base fierro API X52. Cuando se agregó a la frase anterior la palabra que describe a cualquiera de los energéticos, los resultados fueron nulos. Es posible concluir con los resultados de la búsqueda bibliográfica documental realizada en inglés o en español a manera cerrada o abierta, que el estudio de inhibición verde de la corrosión del Acero API X-70 en algún combustible de nueva generación no ha sido reportado hasta el momento, lo que no implica que actualmente algún grupo de investigación lo esté realizando alrededor del mundo. Con todo lo anterior, observamos esta vez que hay una menor información del tema en general y así como el de interés de este estudio, esto se debe a la limitación de la búsqueda en español, que arroja un menor número de resultados comparándolos con los resultados de Scopus, que no tiene limitación en los resultados ya que abarca estos en inglés y de otros sitios que Google Scholar no tiene acceso.

Palabras clave	Artículos científicos (enero 2008 a abril 2018)	Observaciones
Biocombustible	7,690	Producción, Reportes Científicos, Usos y Aplicaciones.
Etanol	76,800	Producción, Obtención, Evaluación y Reportes Científicos,
Gasohol	6,080	Contaminación, Evaluación de Emisiones, Producción.
Acero API	6,910	Corrosión, Microestructura y Caracterización.
Inhibición de la Corrosión	9,990	Efectos, Uso y Evaluación de Inhibidores de Corrosión.
Inhibidor Verde de la Corrosión	3,000	Desarrollo, Uso y Evaluación de Inhibidores Verdes.
Inhibidor Verde de la Corrosión Acero API	251	Uso y evaluación de Inhibidores Verdes de la corrosión, en Aceros API.

Tabla 3 Palabras claves empleadas en la base de datos del "Google Scholar".

#### 1.2 Marco Teórico

#### 1.2.1 Corrosión

Por definición, la corrosión es la destrucción de un metal o metales, a través de la interacción con un ambiente (suelo o agua) por un proceso electroquímico, es decir, una reacción que envuelve un flujo de corriente eléctrica e intercambio de iones. En tuberías enterradas, o sumergidas en elementos acuosos, el proceso de corrosión es similar a la acción que tiene lugar en una pila de linterna, formada por un electrodo de carbón que ocupa el centro de la pila y un electrodo de zinc que hace de recipiente, separados ambos electrodos por un electrólito compuesto en esencia por una solución de CINH4. (Rendón, 2006).

La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, lo que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica. En una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos:

Ánodo porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la siguiente reacción.

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$

Cátodo: porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones.

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$$

Electrolito: sustancia en la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.

Diferencial de potencial: es la desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Conductor metálico: cable extremo que, conectada eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción. La frontera entre el metal y el electrolito recibe el nombre de interfase y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En la interfase, también llamada doble capa electroquímica se considera que existe una distribución de cargas en cada una de las fases del metal y del electrolito que limita, pero es eléctricamente neutra.

El deterioro por causas físicas no se llama corrosión, pero se describe como erosión, excoriación o desgaste. En algunos casos, el ataque químico es acompañado por el deterioro físico que se describen como corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción.

La corrosión se involucra en aspectos tanto económicos, humanos como sociales y de ahí su importancia. Desde los aspectos económicos se tiene:

- Reposición del equipo corroído.
- Coeficiente de seguridad y sobre diseño para soportar la corrosión.
- Mantenimiento preventivo como la aplicación de recubrimientos.
- Paros de producción debido a fallas por corrosión.
- Contaminación de productos.
- Pérdida de eficiencia ya que los coeficientes de seguridad, sobre diseño de equipo y productos de corrosión, por ejemplo, decrecen la velocidad de transmisión de calor en cambiadores de calor.
- Perdida de productos valiosos.
- Daño de quipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión.

Dentro de los aspectos humano y sociales se tienen:

- La seguridad, ya que fallas violentas pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos.
- Condiciones insalubres, por ejemplo, contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bien un producto de la corrosión misma.
- Agotamiento de los recursos naturales, tanto en metales como en combustibles usados para su manufactura.
- Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

Tanto los aspectos sociales, humanos y económicos están interrelacionados entre sí, lo cual exhibe muchas razones por la cual es importante controlar la corrosión (Franco, et al., 2019).

## 1.2.1.1 Protección contra la corrosión

Todo material metálico sin la debida protección y en un medio que propicie el intercambio de electrones es susceptible a corroerse. Existen cuatro métodos comúnmente utilizados para controlar la corrosión en tuberías, estos son recubrimientos protectores y revestimientos, protección catódica, selección de materiales e inhibidores de corrosión (Rendón, 2006).

#### 1.2.1.2 Clasificación de los Inhibidores de la Corrosión

El empleo de inhibidores puede hacerse prácticamente en cualquier proceso de corrosión, existiendo un amplio número de sustancias que pueden actuar como tal. Sin embargo, a efectos prácticos, deben presentar cierta rentabilidad y esto es algo que sólo un número limitado de ellos ha conseguido. Pese a ello, es una cantidad a tener en cuenta y conviene establecer una clasificación, que puede hacerse atendiendo a diversos factores. La clasificación más clara y extendida es la que tiene en cuenta el mecanismo de acción de los inhibidores, que según esta ordenación pueden ser de varios tipos:

a) Inhibidores de interfase. El inhibidor forma una capa monomolecular por adsorción sobre la superficie del metal.

b) Inhibidores de membrana. El recubrimiento de la superficie se desarrolla en espesor formando una capa polimolecular. Estos inhibidores producen capas de conversión superficial.

c) Inhibidores de capa difusa. Se deposita una capa protectora sobre el metal, a partir de una reacción desarrollada a cierta distancia del electrodo, en la capa líquida de difusión.

d) Inhibidores pasivantes. Son de tipo anódico y actúan formando una capa protectora de óxido sobre la superficie del metal o completando la ya existente de forma natural. Son de los más eficaces, pero no queda asegurada la estabilidad de la pasivación, pudiéndose ocasionar picaduras.

e) Inhibidores neutralizadores. Modifican el medio reduciendo su agresividad. Se utilizan en medios ácidos débiles, donde la reacción catódica principal es la reducción de protones.

f) Inhibidores captadores de oxígeno. Se utilizan usualmente como complementos de una desaireación térmica o mecánica y en instalaciones de vapor. Su mecanismo de acción se reduce a una simple reacción química con el oxígeno, pasando éste a formar parte de un producto no corrosivo, o convirtiéndose en agua. h) Inhibidores Naturales: La mayoría de estos inhibidores se adsorben en la superficie del metal. Estos inhibidores de corrosión verdes contienen, por ejemplo, taninos, saponinas, proteínas, flavonoides entre otros.

## 1.2.1.2.1 Inhibidores Naturales

Desde hace dos décadas, los aspectos antes mencionados han motivado para diversas investigaciones y estudios de fuentes naturales como inhibidores de la corrosión. Se han estudiado diversas plantas en distintas formas de aplicación, como polvos, aceites esenciales, infusiones acuosas y extractos orgánicos, así como la actividad inhibitoria de la corrosión de frutas, semillas, condimentos, hojas y raíces. Para ello se usan diferentes concentraciones, que oscilan entre 50 mg/L y 3000 mg/L. Los estudios de inhibición de la corrosión a nivel laboratorio se realizan en corto tiempo, a través de la simulación de un medio, en materiales metálicos diversos entre los cuales sobresalen el aluminio, el acero dulce, entre otros. Este último es una aleación base fierro que contiene carbono, la cual es ampliamente utilizada como material de construcción en diversas industrias, entre las que destaca la de fabricación de tuberías para la producción de petróleo y gas. Los medios agresivos constituyen el ambiente necesario para que el proceso de corrosión tenga lugar, y también se conocen como electrólitos. Se han estudiado principalmente el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el hidróxido de sodio, el agua de mar, entre otros (Valladares Cisneros, et al., 2015).

Para el registro de datos se involucran diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión; las técnicas electroquímicas ya antes mencionadas, representan valiosas herramientas que permiten determinar cómo ocurre la corrosión de un material o cómo se reduce la velocidad de corrosión por el efecto de inhibición, las curvas de polarización potenciodinámica y la impedancia electroquímica son un ejemplo. Para llevar a cabo los estudios cinéticos de inhibición se debe exponer una muestra metálica en el medio a estudiar, la cual será sometida a condiciones simuladas de un ambiente real. A manera de ejemplo y para poder comprender las técnicas electroquímicas empleadas, a continuación, se presentan las siguientes figuras que representan la *EIE* y la *CPP*, respectivamente, con un acero 1018, en un medio ácido empleando un inhibidor natural de la corrosión, así como las micrografías del acero.



Figura 1 Impedancia electroquímica del empleo de diferentes concentraciones de un inhibidor verde en la corrosión del acero 1018 en un medio ácido.

Fuente: Figura recuperada de (Valladares Cisneros, et al., 2015).

La *EIE* corresponde a la técnica en la cual se aplica una señal de corriente alterna en el sistema y se analiza su respuesta frente a esta perturbación. Un comportamiento inicial (0 ppm) presenta un semicírculo de diámetro pequeño, que indica menor resistencia en la transferencia de carga; en comparación, cuando se adiciona el inhibidor natural se observa que el diámetro del semicírculo aumenta (800 ppm, último gráfico). Es frecuente que la resistencia aumente conforme lo hace la concentración del inhibidor.



Figura 2 Curvas de polarización potenciodinámica del empleo de diferentes concentraciones de un inhibidor natural en la corrosión del acero 1018 en un medio ácido.

Fuente: Figura recuperada de (Valladares Cisneros, et al., 2015).

Las *CPP* son una herramienta útil para estudiar la cinética y el mecanismo de corrosión, ya que permiten determinar la susceptibilidad del metal ensayado, el comportamiento de la corriente eléctrica y el potencial. Típicamente, se observa que al adicionar el inhibidor natural en el medio el valor de corriente

eléctrica disminuye (800 ppm), en comparación con el caso en que el medio agresivo no contiene inhibidor (0 ppm).



Figura 3 Micrografías de la superficie de acero 1018 en un medio ácido, después de un tratamiento de inhibición de 72 h, a temperatura ambiente, sin inhibidor natural (a) y con inhibidor natural (b). Micrografías recuperadas de (Valladares Cisneros, et al., 2015

Se puede observar cómo la superficie del metal se modifica con la influencia de un inhibidor natural (figura 3b) y sin ella (figura 3a). Aunado a esto es necesario someter el material a un análisis morfológico empleando un microscopio electrónico de barrido, con el que se obtendrán imágenes de las muestras. Los acercamientos microscópicos del material permiten determinar la integridad de la superficie; la existencia de hendiduras distingue el daño ocasionado por la corrosión de manera homogénea o localizada. Los cúmulos que pueden formarse sobre la superficie metálica pueden deberse a la deposición del inhibidor natural o a la formación de productos de corrosión.

## 1.2.2. Mediciones Electroquímicas

Existe una variada gama de métodos electroquímicos disponibles para estudiar la corrosión. La Polarización potenciodinámica sobre un rango de potencial de  $\pm$  200-250 mV desde el potencial de circuito abierto (OCP) genera una curva de polarización de donde se puede analizar la velocidad de corrosión. La curva de polarización normalmente representada en una gráfica semi-logarítmica, proporciona la velocidad de corrosión que se obtiene mediante la extrapolación de las regiones lineales catódica y/o anódica (Ec.1) hasta el potencial de corrosión o mediante el ajuste a la siguiente ecuación:

$$i_{neta=}i_{coor}\left[\exp\left(\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta a}\right) - \exp\left(\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta c}\right)\right]$$
 Ecuación 1.

donde ineta es la medición de la densidad de corriente en función del potencial aplicado E, Ecorr es el potencial de corrosión, icorr es la densidad de corriente de corrosión, y Ba y Bc son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. La ecuación representa una visión idealizada de los datos electroquímicos para el caso de un electrodo mixto en el que sólo hay una reacción anódica y una reacción catódica ocurriendo sobre la superficie en corrosión. Ambas reacciones deben ser controladas por polarización por activación y el Ecorr debe estar lejos de los potenciales reversibles. La mayoría de software de análisis de la corrosión tiene la capacidad de ajustar los datos a esta ecuación. Esta ecuación se le denomina la ecuación de Wagner-Traud. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada al metal en corrosión y se determina la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide la respuesta de corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "Espectro de impedancias". En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), Inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancias medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalente". Una de las principales dificultades con la técnica EIE, es la selección adecuada de un circuito equivalente. Un circuito equivalente siempre debe basarse en un modelo físico del sistema en corrosión, adiciones de elementos de circuito simplemente para mejorar el ajuste es inaceptable. (Galvez Gonzalez & Reyna Ramos, 2017).

#### 1.2.2 Técnicas electroquímicas para medir de la velocidad de corrosión

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potenciodinámica y la espectroscopia de impedancia electroquímica, ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica. El uso de estas técnicas es bastante útil, sobre todo con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos (Meas, 2012).

**Recubrimientos y revestimientos**: estas son las principales herramientas contra la corrosión, a menudo son aplicados en conjunción con sistemas de protección catódica para optimar el costo de la protección de tuberías (Rendón, 2006).

**Protección catódica:** Es una tecnología que utiliza corriente eléctrica directa para contrarrestar la normal corrosión externa del metal del que está constituido la tubería. La protección catódica es utilizada en los casos donde toda la tubería o parte de ella se encuentra enterrada o sumergida bajo el agua. En tuberías nuevas, la protección catódica ayuda a prevenir la corrosión desde el principio; en tuberías con un período de operación considerable puede ayudar a detener el proceso de corrosión existente y evitar un deterioro mayor (Rendón, 2006).

**Selección de materiales:** Se refiere a la selección y empleo de materiales resistentes a la corrosión, tales como: acero inoxidable, plásticos y aleaciones especiales que alarguen la de vida útil de una estructura, por ejemplo, de la tubería. Sin embargo, en la selección de materiales resistentes a la corrosión el criterio fundamental no es, en esencia, la protección de una estructura, sino la protección o conservación del medio donde esta existe (Rendón, 2006).

Inhibidores de corrosión: Son substancias que, aplicadas a un medio particular, reducen el ataque del ambiente sobre el material. Bien sea metal o acero de refuerzo en concreto. Los inhibidores de corrosión extienden la vida de las tuberías, previniendo fallas y evitando escapes involuntarios. Evaluar, por ejemplo, el ambiente en el cual está una tubería o en el sitio donde se ha de colocar, es muy importante para el control de la corrosión, no importa cual método o combinación de estos se emplee. Modificar el ambiente en las inmediaciones de la tubería, como por ejemplo reducir la humedad o mejorar el drenaje, puede ser una manera simple y efectiva de reducir la potencialidad de la corrosión. Un inhibidor de corrosión no sólo debería mitigar la corrosión, sino también ser amigable con el ambiente. Por lo

general, el inhibidor de corrosión es evaluado en términos de Eficiencia de Inhibición (EI) y se define en la siguiente ecuación como:

$$EI(\%) = \frac{CRo - CRi}{CRo} x100$$

Ecuación 2.

Donde CR es la velocidad de corrosión y los subíndices "i" y "o" se refieren a la presencia y ausencia del inhibidor, respectivamente (Galvez Gonzalez & Reyna Ramos, 2017).

## 1.2.3 Combustibles

Un combustible es cualquier material capaz de liberar energía cuando se oxida de forma violenta con desprendimiento de calor. Supone la liberación de una energía de su forma potencial a una forma utilizable sea directamente o energía mecánica dejando como residuo calor, dióxido de carbono y algún otro compuesto químico. Sin embargo, la escasez de los combustibles fósiles, la preocupación por su agotamiento, la protección ambiental (CO<sub>2</sub> principalmente) y la dependencia energética de países con escasos recursos energéticos convencionales impulsan el desarrollo de las energías renovables (Salvador, 2010).

#### 1.2.3.1 Industria del Petróleo

La industria del petróleo crudo y el gas natural está formada por establecimientos dedicados a la explotación de propiedades de campos de petróleo y gas. Dichas actividades incluyen la exploración de petróleo crudo y gas natural, perforación, terminación y equipamiento de pozos, operación de separadores, trituradores de emulsiones, equipos de destilación y todas las demás actividades necesarias para hacer comercializable el petróleo y el gas hasta el punto de envío desde la instalación de producción. Esta industria también incluye la minería y extracción de petróleo de esquisto y arenas bituminosos, y la producción de gas e hidrocarburos líquidos a través de gasificación, licuefacción y pirólisis de carbón en el sitio de la mina (EUTECTIC MÉXICO, 2020).

## **1.2.3.1.1** Experiencia Internacional con Biocombustibles

En la Figura 3 se presenta la experiencia internacional de los mayores productores de Biocombustibles, como son Brasil, Estados Unidos y la Unión Europea, cabe mencionar que, en Europa a partir del año 2020, se suprimirán los subsidios para la producción de Biocombustibles a partir de cultivos

alimenticios (SAGARPA, 2013). En la India se optó por abordar el desarrollo del sector basados en dos premisas principales: la no utilización de biomasa comestible para la producción de biodiésel y la no utilización de cultivos alimentarios para la producción de biomasa. Con estas condiciones, la producción de biocombustibles en India se llevará a cabo a partir de caña de azúcar (etanol) y de la popular planta jatropha curcas, planteando un interesante desafío al pretender la "creación de riqueza" a partir de recursos que hasta ahora no han sido explotados (BCN, 2008).





#### 1.2.3.2.1 Aceros microaleados y su importancia en la Industria del Petróleo

El uso de tuberías en el mundo tiene una larga historia, pero un hecho trascendental ocurrió en el siglo XVIII cuando se comenzaron a fabricar tubos de hierro fundido para ser usados en la construcción de líneas de agua, drenajes y ductos de gas. Posterior a esto, en el siglo XIX se inició con la fabricación de tuberías de acero, con esto se incrementó la resistencia de las tuberías en todas las medidas. En 1879 se descubre petróleo en Pennsylvania, siendo el primer ducto construido de gran longitud en este estado, con un tamaño nominal de 6 pulgadas de diámetro, 109 millas de longitud de tubería de acero. Nueve años más tarde es construido un ducto de 8 pulgadas de diámetro y 87 millas de longitud para transportar gas natural de Kane hacia Pennsylvania y Búfalo. Los desarrollos de las tuberías de alta resistencia hicieron posible transportar diferentes fluidos como lo son el gas natural, el petróleo crudo y sus derivados estos últimos conocidos como poliductos a grandes distancias. Inicialmente todas las tuberías tenían que ser roscadas la hermeticidad de estas, cuando se trataba de tuberías muy largas, fugaban por

la alta presión. El desarrollo de la soldadura por arco eléctrico para unir las tuberías llevado a cabo durante la década de 1920s que hizo posible construir tuberías de grandes diámetros y que soportaran grandes presiones. (Domínguez, et al., 2017)

Hoy en día un elevado porcentaje de las tuberías de alta presión son los aceros microaleados, también llamados aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) son una familia de aceros de bajo contenido en carbono, que utilizan unas adiciones muy pequeñas de algunos aleantes específicos para conseguir unas propiedades mecánicas superiores a las de los aceros al carbono convencionales, presentando límites elásticos superiores a 300MPa en estado bruto de laminación en caliente o normalizado. Además, en virtud de su bajo contenido en carbono y carbono equivalente tienen mejor tenacidad a baja temperatura y soldabilidad que los aceros al carbono. La familia de aceros microaleados de mayor interés práctico es la de los aceros de microestructura ferrito-perlítica, obtenidos por conformado en caliente. Estos aceros utilizan pequeñas adiciones de niobio, vanadio y/o titanio (hasta un 0.06% de niobio y un 0.15% de vanadio y titanio) con el propósito de aumentar la resistencia mecánica de la ferrita, sin necesidad de incrementar los contenidos en carbono y manganeso y, de este modo, no disminuir ni la soldabilidad ni la tenacidad del acero. Las propiedades mecánicas de los aceros microaleados no son consecuencia exclusiva de la adición de microaleantes, sino que son igualmente dependientes del acondicionamiento de la austenita, que a su vez depende del diseño de la composición química del producto y del control del proceso de conformado en caliente, en virtud de su efecto sobre el afino del tamaño de grano final del acero. De este modo es posible incrementar notablemente el límite elástico de los aceros sin aumentar al mismo tiempo su contenido en carbono, alcanzándose valores superiores a 500 MPa, en virtud del efecto combinado de un tamaño de grano ferrítico muy pequeño y el endurecimiento estructural introducido por la precipitación de compuestos submicroscópicos de niobio, vanadio y/o titanio. (BELZUNCE, 2001; Domínguez, et al., 2017).

### 1.2.3.2.1 Corrosión de Aceros Microaleados

Las tuberías para transporte de gas y petróleo tienen un nivel muy alto de seguridad. Esto se debe a una combinación de buen diseño, los materiales y las prácticas de operación. Sin embargo, como cualquier estructura de ingeniería, las tuberías no están exentas de defectos. Las causas más comunes de daños en conductos del sector petroquímico son los factores externos (daño mecánico con alta concentración de tensión), y la corrosión (Aja, 2014). La Corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros, como aleaciones de estos),

mediante reacciones químicas y electroquímicas. Para el caso del relacionado con otros tipos de materiales, como los polímeros y cerámicos, se utiliza el término degradación. Estos materiales metálicos son obtenidos a través del procesamiento de minerales y menas, que constituyen su estado natural, induciéndolos a un estado de mayor energía. El fenómeno de la corrosión ocurre debido a que, con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético de menor potencial, lo que les permite estabilizarse termodinámicamente. (Jiménez, 2015).

#### 1.2.3.2.1.2 Tipos de Corrosión

Existen muchos tipos de procesos de corrosión diferentes que se caracterizan dependiendo tanto de la naturaleza del material y de las condiciones del medioambiente, donde se desarrollen. Una forma común de clasificar los tipos de corrosión es mediante las siguientes cuatro categorías: corrosión generalizada, corrosión localizada, corrosión combinada con un fenómeno físico, y otros tipos (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión generalizada** (uniforme): La corrosión generalizada, también nombrada corrosión uniforme, ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea, deteriorándolo completamente. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar, por lo que un accidente producido por este es de rara ocurrencia. Se puede observar comúnmente en materiales, sobre todo en la industria de la construcción, a base de hierro no aleado con metales inoxidables, como el níquel y el cromo.

La velocidad de corrosión para estos casos es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas en el material, ya que estas inducen a una variación en la energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión. (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión localizada:** La corrosión localizada, al contrario de la corrosión uniforme, representa un mayor riesgo potencial, debido a su difícil detectabilidad ya que se manifiesta en zonas específicas en el material, determinadas tanto por la naturaleza del material, la geometría de este, y las condiciones del medio al que se somete. Los procesos de corrosión localizada de mayor ocurrencia son la galvánica, por fisura, por picaduras, por cavitación y microbiológica (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

Corrosión galvánica: La corrosión galvánica ocurre cuando existe una unión, física o eléctrica, entre metales de diferente naturaleza, lo cuales, en la presencia de un electrolito, forman una celda

electroquímica, donde el material de menor potencial electroquímico es el que se corroe (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión por fisuras**: Este tipo de corrosión es similar a la corrosión galvánica, que se produce en zonas estrechas donde la concentración de oxígeno es mucho menor que en el resto del sistema, y cuyo efecto induce a que estas zonas de menor concentración de oxígeno actúen como un ánodo, propiciando el proceso de corrosión, en las fisuras. (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión por picaduras (pitting):** La corrosión por picadura, conocida también como pitting se presenta en materiales pasivados, debido a las características geométricas del sistema, existe una acumulación de agentes oxidantes y un incremento del pH del medio, lo que propicia el deterioro de la capa pasivada, permitiendo que la corrosión se desarrolle en estas zonas puntuales. (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión por cavitación:** La corrosión por cavitación ocurre en sistemas de transporte de líquidos, hechos de materiales pasivados, donde por cambios de presión en el sistema, se producen flujos turbulentos que forman burbujas de aire, las cuales implosionan contra el material del sistema, deteriorando la capa de pasivación, facilitando el desarrollo del proceso de corrosión, de forma similar a la corrosión por picaduras, cuya diferencia se observa, en que el efecto de la cavitación es de mayor tamaño. (Aja, 2014; Jiménez, 2015).

**Corrosión microbiológica:** La corrosión microbiológica, en realidad no es un tipo de corrosión en sí, sino que más bien es un fenómeno que facilita el desarrollo de otros procesos de corrosión. Las bacterias son los microorganismos más influyentes en este caso, por lo que también es conocida como corrosión bacteriana y se produce en sistemas de transporte de líquido, facilitando la corrosión por picaduras. (Jiménez, 2015).

La naturaleza del líquido que se transporta en estos sistemas propicia la acumulación y reproducción de bacterias, las cuales se aglomeran, y propician las condiciones, como variación en la concentración de sales y oxígeno, para que se desarrollen otro proceso de corrosión como el pitting. (Jiménez, 2015).

**Corrosión combinada con un fenómeno físico**: Este tipo de corrosión también se puede incluir dentro de la clasificación de corrosión localizada, pero la diferencia con estos es que se encuentran condicionados por la presencia de un fenómeno físico, que funciona como iniciador del proceso de corrosión (Aja, 2014; Jiménez, 2015):

- Corrosión erosión: Este tipo de corrosión se observa en sistema de transportes de fluidos hechos con materiales pasivados, donde existen partículas de mayor dureza que la capa de pasivación. Estas partículas al estar en movimiento erosionan la capa pasivada, permitiendo que el proceso de corrosión se desarrolle.
- Corrosión tensión: Ocurre cuando en un material, sometido a esfuerzo de tensión, ya sea de forma interna o externa, se forman pequeñas fisuras, que dan inicio al proceso de corrosión. El material que permanece en ambos fenómenos se deteriora con mayor rapidez, que, si estuviese bajo el efecto individual de cada uno, ya que la corrosión debilita el material, lo cual permite que la tensión tenga mayor impacto, fracturando en mayor medida el material, lo cual a su vez incita a que la corrosión se propague en un área mayor, y así, sucesivamente.
- Corrosión fatiga: Este proceso se desarrolla en materiales, sujetos a esfuerzos externos, similar al de tensión, con la diferencia de que estos esfuerzos son cíclicos o fluctuantes. De igual forma que con el proceso de tensión, el material se deteriora en mayor medida mediante la combinación de los dos fenómenos, comparado a cada uno por separado.

## 1.2.3.2.2 API (American Petroleum Institute)

API es un líder en el desarrollo de equipos petroleros y petroquímicos y estándares operativos que cubren temas de protección ambiental. Estos abarcan prácticas sólidas de ingeniería y operación comprobadas y equipos y materiales seguros e intercambiables. Muchos han sido incorporados en las regulaciones estatales y federales y adoptados por ISO para su aceptación en todo el mundo. (TECHSTREET, 2017).

#### 1.2.3.2.3 Tubería API X-70

Su aplicación proporciona estándares para tubo conveniente para el uso en transporte de gas, petróleo y otros hidrocarburos en las industrias de petróleo y gas natural. (PYTCO, 2017). El grado X70 está dado por dos propiedades mecánicas de la tubería que son, su fuerza de rendimiento, que es de 483Mpa, y su resistencia a la tensión, que es de 565MPa. (Drei, 2017). Sin embargo, a un lapso se degradan debido al ambiente al cual están expuestos; influyendo en la velocidad y tipo de corrosión sobre las superficies del metal base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y zona de fusión (ZF). Los aceros API X70 son considerados como HSLA, por sus siglas en inglés, aleación baja de alta resistencia, los cuales contienen elementos como niobio, vanadio y titanio; estos elementos son conocidos como microaleantes por las

pequeñas cantidades requeridas cuya finalidad es mejorar las propiedades mecánicas del material. (Montes, et al., 2016).

## 1.2.3.2.4 Tuberías de Acero API X-70 en la Industria del petróleo

Actualmente en la industria del petróleo el empleo de materiales que sean capaces de satisfacer las necesidades en este sector es cada vez más rigurosos, debido a las condiciones de operación a los cuales se encuentran expuestos; demandan el uso de metales que sean capaces de cumplir con la calidad suficiente para el desempeño correcto. Los aceros API contienen elementos como niobio, vanadio y titanio; estos elementos son conocidos como microaleantes por las pequeñas cantidades requeridas cuya finalidad es mejorar las propiedades mecánicas del material (Montes y col., 2016).

## 1.2.3.2.5 Aceros API X-70

Los aceros API X-70 son aplicados en fabricación y construcción de tuberías para el transporte de hidrocarburos, sin embargo, a un lapso se degradan debido al ambiente al cual están expuestos; influyendo en la velocidad y tipo de corrosión sobre las superficies del metal base, zona afectada por el calor y zona de fusión (Montes y col., 2016). Por lo que, actualmente estudiar el fenómeno de protección de los materiales metálicos, a través de inhibir la corrosión, representa gran interés para la ingeniería y el cuidado del ambiente y así como para reducir los costos que acarrea como consecuencia (Dariva y col., 2014).

En un periodo de 10 años se encuentra una contribución robusta en artículos científicos, publicados en inglés o español, relacionados a inhibidores de la corrosión (Tabla 1 de los antecedentes). Sin embargo, cuando la investigación se orienta o involucra inhibidores verdes de la corrosión, la producción científica se reduce significativamente (Tabla 2 de los antecedentes). Por lo que el presente trabajo tiene como objetivo incrementar los esfuerzos para la generación de conocimiento relacionado a estudios de inhibidores verdes de la corrosión que se produce en acero API X-70 en medios agresivos como etanol y/o gasohol, por ser combustibles de nueva generación.

## 1.2.3.2.6 Composición Química del Acero API X-70

El acero utilizado para la fabricación de las probetas fue acero de tubería nuevo, grado API X-70 con alto contenido de niobio, cromo y titanio. Estos elementos tienen una fuerte tendencia a formar carburo~, nitruros, o carbonitruros finos, que precipitan en la matriz de los aceros durante el proceso termo mecánico contribuyendo de esta forma al mejoramiento de las propiedades mecánicas, ya que la

recristalización es inhibida, obteniendo un producto de grano fino, confiriéndole al acero una mejor resistencia y tenacidad. (Islas, 2005).

Tabla 4 Composición química del acero de tubería API X-70 (% en peso), tabla recuperada de (Islas, 2005).

С	Mn	Si	Р	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
0.037	1.48	0.10	0.0098	0.0036	0.12	0.097	0.28	0.15	0.15	0.036	0.011	Bal

## 1.2.3.2.7 Tratamientos Térmicos

Se conoce como tratamiento térmico al conjunto de operaciones de calentamiento y enfriamiento, bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo de permanencia, velocidad, presión, de los metales o las aleaciones en estado sólido, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente la dureza, la resistencia y la elasticidad. Los materiales a los que se aplica el tratamiento térmico son, básicamente, el acero y la fundición, formados por hierro y carbono. También se aplican tratamientos térmicos diversos a los cerámicos. (Askeland, et al., 2011).

## 1.2.3.2.8 Propiedades Mecánicas

Las características mecánicas de un material dependen tanto de su composición química como de la estructura cristalina que tenga. Los tratamientos térmicos modifican esa estructura cristalina sin la composición química, mediante un proceso de calentamientos y enfriamientos sucesivos hasta conseguir la estructura cristalina deseada. Entre estas características están:

- Resistencia al desgaste: Es la resistencia que ofrece un material a dejarse erosionar cuando está en contacto de fricción con otro material.
- Tenacidad: Es la capacidad que tiene un material de absorber energía sin producir fisuras (resistencia al impacto).
- Maquinabilidad: Es la facilidad que posee un material de permitir el proceso de mecanizado por arranque de viruta.
- Dureza: Es la resistencia que ofrece un material para dejarse penetrar. Se mide en unidades BRINELL (HB), unidades ROCKWEL C (HRC), VICKERS (HV), etc.
- Dureza Vickers mediante la prueba del mismo nombre. También puede ser definido como la capacidad de un material de no ser rayado (Askeland, et al., 2011).

## 1.2.3.2.9 Tratamientos Térmicos de los Aceros

El tratamiento térmico en el material es uno de los pasos fundamentales para que pueda alcanzar las propiedades mecánicas para las cuales está creado. Este tipo de procesos consisten en el calentamiento y enfriamiento de un metal en su estado sólido para cambiar sus propiedades físicas. Con el tratamiento térmico adecuado se pueden reducir los esfuerzos internos, el tamaño del grano, incrementar la tenacidad o producir una superfície dura con un interior dúctil. La clave de los tratamientos térmicos consiste en las reacciones que se producen en el material, tanto en los aceros como en las aleaciones no férreas, y ocurren durante el proceso de calentamiento y enfriamiento de las piezas, con unas pautas o tiempos establecidos. Para conocer a que temperatura debe elevarse el metal para que se reciba un tratamiento térmico es recomendable contar con los diagramas de cambio de fases como el del hierrocarbono. En este tipo de diagramas se especifican las temperaturas en las que suceden los cambios de fase (cambios de estructura cristalina), dependiendo de los materiales diluidos. Los tratamientos térmicos han adquirido gran importancia en la industria en general, ya que con las constantes innovaciones se van requiriendo metales con mayores resistencias tanto al desgaste como a la tensión. Los principales tratamientos térmicos son:

- Temple: Su finalidad es aumentar la dureza y la resistencia del acero. Para ello, se calienta el acero a una temperatura ligeramente más elevada que la crítica superior Ac (entre 850-950 °C) y se enfría luego más o menos rápidamente (según características de la pieza) en un medio como agua, aceite, etcétera.
- Revenido: Sólo se aplica a aceros previamente templados, para disminuir ligeramente los efectos del temple, conservando parte de la dureza y aumentar la tenacidad. El revenido consigue disminuir la dureza y resistencia de los aceros templados, se eliminan las tensiones creadas en el temple y se mejora la tenacidad, dejando al acero con la dureza o resistencia deseada. Se distingue básicamente del temple en cuanto a temperatura máxima y velocidad de enfriamiento.
- Recocido: Consiste básicamente en un calentamiento hasta la temperatura de austenización (800-925 °C) seguido de un enfriamiento lento. Con este tratamiento se logra aumentar la elasticidad, mientras que disminuye la dureza. También facilita el mecanizado de las piezas al homogeneizar la estructura, afinar el grano y ablandar el material, eliminando la acritud que produce el trabajo en frío y las tensiones internas.

 Normalizado: Tiene por objetivo dejar un material en estado normal, es decir, ausencia de tensiones internas y con una distribución uniforme del carbono. Se suele emplear como tratamiento previo al temple y al revenido (Askeland, et al., 2011).

## 1.2.3.2.10 Metalografía

La metalografía consiste en el estudio de la constitución y la estructura de los metales y las aleaciones. La forma más sencilla de hacer dicho estudio es examinando las superficies metálicas a simple vista, pudiendo determinar de esta forma las características macroscópicas. Este examen se denomina macrográfico del cual se pueden obtener datos sobre los tratamientos mecánicos sufridos por el material (es decir se puede determinar si el material fue trefilado, laminado, forjado, etc.) o comprobar la distribución de defectos (como grietas superficiales, rechupes, partes soldadas, etc). Para el examen macroscópico, dependiendo del estudio a realizar, se utilizan criterios para el tipo de corte a realizar (transversal o longitudinal) para extraer la muestra (por ejemplo, un corte transversal para determinar la naturaleza del material, homogeneidad, segregaciones, procesos de fabricación de caños, etc., y un corte longitudinal: para controlar los procesos de fabricación de piezas, tipo y calidad de la soldadura, etc.). Con la ayuda del microscopio podemos realizar un ensayo micrográfico con el cual es posible determinar el tamaño de grano, y el tamaño, forma y distribución de las distintas fases e inclusiones que tienen gran efecto sobre las propiedades mecánicas del material. La microestructura revelará el tratamiento mecánico y térmico del metal y podrá predecirse cómo se comportará mecánicamente. El examen micrográfico, es una técnica más avanzada que el macrográfico y necesita de una preparación más especial y cuidadosa de la muestra. Se basa en la amplificación de la superficie mediante instrumentos ópticos (microscopio) para observar las características estructurales microscópicas (microestructura). Este tipo de examen permite realizar el estudio o controlar el proceso térmico al que ha sido sometido un metal, debido a que los mismos nos ponen en evidencia la estructura o los cambios estructurales que sufren en dicho proceso. Como consecuencia de ello también es posible deducir las variaciones que experimentan sus propiedades mecánicas (dependiendo de los constituyentes metalográficos presentes en la estructura). El examen de la microestructura es muy útil para determinar si un metal o aleación satisface las especificaciones con relación a trabajos mecánicos, tratamientos térmicos y composición general. La microestructura es un instrumento para analizar las fallas metálicas y para controlar procesos industriales. Si bien para un estudio de la estructura microscópica se necesita una preparación aún más cuidadosa de la superficie, el procedimiento de preparación de la superficie es básicamente el mismo para ambos ensayos metalográficos (microscópico y macroscópico). Los cuatro pasos básicos que se requieren para preparar la superficie para su observación son:

1) Corte transversal.

- 2) Montaje.
- 3) Desbaste y pulido.
- 4) Ataque.

Los pasos para seguir en el procedimiento de preparación es el mismo para todos los materiales difiriendo solo las herramientas de corte y el grado de finura de los papeles de esmeril, según la dureza del material. El reactivo de ataque a utilizar depende del tipo de aleación. (Fiuba, 2018).

## 1.2.3.2.11 Ejemplo de Tratamiento (Endurecimiento del Acero)

El proceso de endurecimiento del acero consiste en el calentamiento del metal de manera uniforme a la temperatura correcta (ver figura de temperaturas para endurecido de metales) y luego enfriarlo con agua, aceite, aire o en una cámara refrigerada. El endurecimiento produce una estructura granular fina que aumenta la resistencia a la tracción (tensión) y disminuye la ductilidad. El acero al carbono para herramientas se puede endurecer al calentarse hasta su temperatura crítica, la cual se adquiere aproximadamente entre los 790 y 830 °C, lo cual se identifica cuando el metal adquiere el color rojo cereza brillante. Cuando se calienta el acero, la perlita se combina con la ferrita, lo que produce una estructura de grano fino llamada austenita. Cuando se enfría la austenita de manera brusca con agua, aceite o aire, se transforma en martensita, material que es muy duro y frágil (Askeland, et al., 2011).

## 1.2.3.3 Biocombustibles

Los biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano a partir de materias producidas recientemente por seres vivos, a las cuales se les denomina "biomasa". Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, y su finalidad última es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo con el insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos (Maciel, 2009).

## 1.2.3.3.1 Bioetanol

El bioetanol, o etanol de biomasa, puede ser obtenido de maíz, de caña de azúcar, remolacha, entre otros; por medio de procesos de fermentación enzimáticos de sus azúcares. Dado que la composición de la celulosa es muy rica en azúcar, resultaría muy útil producir alcoholes a partir de la fermentación de celulosa, principal componente estructural de los materiales vegetales. Según el Consejo Nacional de Defensa de los Recursos Renovables de Estados Unidos, más de mil millones de toneladas de materiales con celulosa (aserrín, césped, hojas de árboles, viruta de madera, etc.) se generan anualmente y de su destilación fermentativa podrían ser obtenidos cerca del 30% de los combustibles necesarios para los automóviles en el 2050. El problema radica en los elevados costos que representa romper la rígida celulosa para posteriormente fermentarla y destilarla. Se espera que, en un futuro muy cercano, microorganismos genéticamente diseñados para degradar y producir el etanol, a partir de celulosa, permitan bajar los costos de producción del etanol desde esta fuente natural. (García & García Triñanes, 2009). En la actualidad se emplea con éxito el uso del etanol de maíz y de caña de azúcar en mezclas con gasolina para combustible automotriz, con una producción mundial, de más de 95.000 millones de litros, al año en todo el mundo (Castro, 2015).

#### 1.2.3.3.2 Biodiesel

El biodiesel se fabrica a partir de aceites vegetales. El sistema más habitual es la transformación de estos aceites vegetales a través de un proceso de combinación con alcohol metílico e hidróxido sódico, produciéndose un compuesto que se puede utilizar directamente en un motor diésel sin modificar, obteniéndose glicerina como subproducto. La glicerina puede utilizarse en otras industrias como la farmacéutica, de detergentes, entre otras. Esta transformación de los aceites vegetales, si bien nació de forma muy casera y rudimentaria empleando aceites, ha dado origen a una variedad de empresas que se encargan de reciclar los aceites usados para su transformación en biodiesel. Luego lo venden como aditivo a las empresas petroleras que lo mezclan con los combustibles tradicionales y obtienen una variedad de Diésel adecuado para el uso en los automóviles. La utilización directa de un aceite vegetal en un motor diésel es posible, aunque hay que introducir modificaciones en el motor. Uno de los inconvenientes es que estos aceites se congelan a temperaturas moderadamente bajas. Aun así, hay algunas personas que los utilizan de este modo (García & García Triñanes, 2009).

Además, emplear personal entrenado en el control de la corrosión es crucial para el éxito de cualquier programa de mitigación de corrosión. (Rendón, 2006).

## 1.2.3.3.3 Gasohol

El gasohol es la mezcla de gasolina y etanol en distintas proporciones, contamina menos al compararse con la combustión de la gasolina, en la cual se expulsa azufre, junto con otros contaminantes, causantes de la lluvia ácida y diferentes problemas ambientales. Existen varias empresas que producen gasohol, con el bagazo de la caña de azúcar, maíz, entre otros residuos agrícolas, de esta forma no se desperdicia nada de estos productos. Actualmente ya varios modelos de autos cuentan con los motores conocidos como "motores flexibles" que son capaces de utilizar ambos combustibles. El gasohol como alternativa es bueno porque tiene mayores ventajas que ayudan a reducir la contaminación en el ambiente. Hay que tener en cuenta que no se puede sustituir la gasolina con el gasohol de una manera drástica, pues la gasolina es el principal combustible para la sociedad mexicana. Sin embargo, existen otras alternativas las cuales ya mezclan gasolina con gasohol, y que ayudan a reducir la contaminación. La proporción entre ambos combustibles se suele indicar con el porcentaje de etanol precedido por una "E" mayúscula. Es importante mencionar que en México ya existen algunos automóviles "flexibles", esto quiere decir que ya pueden utilizar combustibles combinados, como lo es el caso de las mezclas. (Mauricio & García Sánchez, 2012).

#### 1.2.3.3.4 Industria del Etanol en México

México posee vastos recursos naturales para la producción de bioenergéticos resultados de su gran diversidad agrícola y de sus condiciones climáticas y geográficas idóneas para este propósito. La producción de caña de azúcar supera los 55 millones de toneladas, mientras que la producción de Maíz fue de tan solo, 13.4 millones de Toneladas. Los estados de Veracruz y Jalisco aportan 50.6% de la producción nacional de caña de azúcar. Actualmente en México operan 51 ingenios distribuidos en 15 estados del país, Campeche, Chiapas, Colima, Jalisco, Michoacán, Morelos, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Quintana Roo, San Luis Potosí, Sinaloa, Tabasco, Tamaulipas y Veracruz. El estado de Veracruz destaca con 18 ingenios, seguido por Jalisco con seis, y San Luis Potosí con cuatro. Los principales estados productores de nuestro país son Veracruz (37.5%) y Jalisco (13.1%), que en conjunto aportaron 28.3 millones de toneladas; esto es, 50.6% del total nacional (SIAP, 2018).Desde el año 2018 existe un Plan Nacional de Desarrollo, denominado: "Meta Nacional IV: México Próspero" (SAGARPA, 2013), de los cuales algunos de sus objetivos son:

Objetivo 4.4: Impulsar y orientar un crecimiento verde incluyente y facilitador que preserve nuestro patrimonio natural al mismo tiempo que genere riqueza, competitividad y empleo.

Objetivo 4.6: Abastecer de energía al país con precios competitivos, calidad y eficiencia a lo largo de la cadena productiva.

Objetivo 4.8: Desarrollar los sectores estratégicos del país.

Objetivo 4.10: Construir un sector agropecuario y pesquero productivo que garantice la seguridad alimentaria del país.

## Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos

Desde el año 2008 y actualmente el gobierno de México maneja una Estrategia Intersecretarial de Bioenergéticos, para la cual implemento la creación de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, la cual plantea el desarrollo de la industria de los biocombustibles se sus en 3 ejes fundamentales:



Figura 5 Ejes fundamentales de la industria de los biocombustibles tomado de (SAGARPA, 2013).

El objetivo de los 3 ejes se describe en el siguiente diagrama de flujo:



Figura 6 Diagrama de flujo del objetivo de los Ejes Fundamentales de la Industria de los Biocombustibles recuperado de (SAGARPA, 2013).

La estrategia gubernamental plantea al bioetanol a partir de la caña de azúcar, el sorgo dulce y la remolacha; y el biodiesel, a partir de jatropha, palma de aceite e higuerilla. Lo anterior se debe, en primer lugar, a que somos deficitarios en la producción de maíz y, a que la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, en su artículo 11, fracción VIII, lo prohíbe cuando eso sucede y segundo, porque los análisis realizados sobre la materia, hasta la fecha, revelan una viabilidad menor para el maíz, en comparación con la caña de azúcar y la remolacha. México, potencialmente, puede desarrollar múltiples cultivos energéticos, no alimenticios, a partir de los cuales sería posible producir biocombustibles líquidos, sólo que algunos tendrían mayores ventajas que otros, dependiendo de los resultados de las evaluaciones de carácter tecnológico, ambiental, económico y social. Desarrollar estos nuevos cultivos energéticos e inventar/adaptar tecnologías comercialmente rentables para transformar esa biomasa, es un aspecto en el que se tendrá que avanzar en México (Pérez, 2009; LPDB, Artículo 11, Fracción VIII, 2008; SAGARPA, 2013).

#### 1.2.3.3.4.1 Etapas en la de Producción de Etanol en el Mundo y el concepto de Biorrefinería

A escala comercial, Brasil y Estados Unidos de Norteamérica (EUA) han implementado de manera masiva y exitosa el etanol de primera generación (1G), como combustible alternativo, y han mostrado que puede ser competitivo con la gasolina en precio y generación de energía. En EUA, el 96 % del mercado de gasolina es E10 (10 % v/v de etanol con 90 % v/v de gasolina). El etanol producido con almidón de maíz comprende cerca de tres cuartas partes de la producción de biocombustibles de EUA, pero es controversial el hecho de ser generado con una materia prima que se utiliza para alimentación humana y de ganado. Brasil, obtiene la mayor parte del etanol a partir de caña de azúcar; el 80% de los

vehículos livianos de Brasil son VFF (Vehículos Flex Fuel), es decir que admiten hasta un 100% de etanol como combustible, y la producción de etanol satisface toda la demanda nacional, por lo que se ha reducido la importación de petróleo hasta 550 millones de barriles anualmente. Actualmente, se investiga en todo el mundo la producción de etanol a partir de materias primas lignocelulósicas (2<sup>a</sup> generación, 2G), organismos con rápida generación, de biomasa (3<sup>a</sup> generación, 3G) o con microorganismos genéticamente modificados (4<sup>a</sup> generación, 4G). La búsqueda se enfoca en mejorar los rendimientos de producción de tal forma que puedan competir con el precio de los combustibles fósiles derivados del petróleo. En la producción de los biocombustibles, la mayor parte de los costos están asociados a las materias primas. Por lo tanto, las propuestas para el sector industrial a través de los sistemas de innovación tecnológica en biocombustibles están enfocados en reducir los costos de producción, así como la búsqueda de nuevas materias primas que cumplan con los requerimientos económicos y ambientales, y que no afecten la seguridad alimentaria humana (Pérez Bello & Alonso Gómez, 2017).

El concepto de las biorrefinerías es otra forma de poder hacer la producción de etanol más competitiva en precios y sustentable. En una biorrefinería se deben producir diferentes tipos de biocombustibles como biodiesel, biogás, bioetanol a partir del procesamiento de material biológico que no es o es poco utilizado con propósitos alimentarios. En una biorrefinería se trabajan diferentes disciplinas, como ingenieros químicos, bioquímicos, ambientales, mecánicos, eléctricos, industriales, biólogos, químicos analíticos, etc., lo que hace difícil su implementación industrial (Pérez Bello & Alonso Gómez, 2017).

#### 1.2.4 Inhibidores de la Corrosión

Dentro de los diversos métodos que existen en el control de la corrosión, uno de los más utilizados es el uso de inhibidores, siendo esté una sustancia o mezcla de sustancias que al agregarse al medio en concentraciones pequeñas disminuyen o minimizan la velocidad de corrosión. Existen bastantes tipos de inhibidores disponibles hoy en día, sin embargo, en muchos de estos casos el mecanismo de acción no se logra entender en su totalidad. Es por ello por lo que se tienen diversas formas de clasificar a los inhibidores, ya sea por su estructura química, por sus propiedades físicas o químicas y por su comportamiento electroquímico (Díaz, et al., 2019).

Se estima que el uso de inhibidores se remonta a principios del siglo XIX, siendo hasta la década de los 50's donde se realizaron avances relevantes en el desarrollo de inhibidores de la corrosión, siendo en esta etapa de la historia donde surge una herramienta de amplia utilidad en la evaluación de los procesos

de corrosión, así como su inhibición, la electroquímica y sus técnicas de medición. Sin embargo, en la actualidad, la moderación y el retiro del mercado de diversos inhibidores se ha implementado, siendo la toxicidad la principal razón de dichas medidas de control. Inhibidores compuestos por cromatos, fosfatos y arsénico fueron causantes de serios problemas a la salud y medioambientales (Dariva & Galio, 2014).

Partiendo de estos antecedentes, se desarrolló un incremento en la búsqueda de otro tipo de inhibidores que cumplan con las especificaciones y necesidades industriales y además con el importe tarea del cuidado del medio ambiente. Como se menciona en párrafos anteriores existen diversas formas de clasificación para los inhibidores de la corrosión, con fines de cumplir con el objetivo de este trabajo se tomó la clasificación realizada por Dariva y Galio en 2014, ellos clasifican a los inhibidores de la corrosión. Inicialmente tomando en cuenta que se puede tener inhibidores.

## 1.2.4.1 Inhibidores Orgánicos

Estos inhibidores llevan a cabo mecanismos de inhibición anódica, catódica, la combinación de los anteriores, así como un proceso de adsorción sobre la superficie del metal, formando una película, este proceso se les atribuye a moléculas con afinidad por la superficie metálica. Algunos son estos son: aminas, amidas, aldehídos, tiourea, mercaptanos, benzoatos, silicatos, fosfatos orgánicos, etc. (Dariva & Galio, 2014; Díaz, et al., 2019).

Dentro de este tipo de inhibidores existe una subclasificación, sintéticos y naturales, siendo los primeros tan dañinos para la salud y el medio ambiente como los inhibidores inorgánicos con carbonatos y arsénico. Por otra parte, están los inhibidores orgánicos que provienen de materia vegetal, denominados inhibidores verdes o naturales de la corrosión, los cuales muestran buenas eficiencias de inhibición, índices pequeños en cuanto a daños a la salud y al medio ambiente, así como bajos costos (Díaz, et al., 2019).

## 1.2.4.2 Inhibidores Naturales

Llamados así por ser compuestos orgánicos que se obtienen de la naturaleza (especies vegetales, animales o microbianas). Estos compuestos cuentan con características químicas que les confieren la capacidad para regular reacciones óxido-reducción, por lo que actualmente se canalizan esfuerzos para ser estudiados y en el futuro lleguen a ser empleados como hoy lo son los inhibidores orgánicos sintéticos e inorgánicos. Particularmente los compuestos de las especies vegetales se clasifican en dos

grupos: metabolitos primarios y metabolitos secundarios. Los metabolitos primarios son aquellos que forman parte esencial en la planta como aminoácidos, nucleótidos, azucares y lípidos, por lo que desempeñan funciones de estructura y transporte de nutrientes, funciones que son básicas en la sobrevivencia de la planta ya que están directamente relacionadas a los procesos fotosintéticos, respiratorios, asimilación de nutrientes, transporte de solutos o síntesis de proteínas carbohidratos o lípidos. El uso y aprovechamiento de los productos naturales es amplio, desde la medicina tradicional, en la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica como resinas, gomas, saborizantes, colorantes, aromatizantes. Lo que ha atraído fuertemente la atención para continuar canalizando esfuerzos al estudio de las especies vegetales. Es por ello por lo que desde hace algunas décadas se han realizado diversas investigaciones y estudios de fuentes naturales como inhibidores de la corrosión (Díaz, et al., 2019).

#### **1.2.4.3 Estudios y Evaluaciones de los Inhibidores Verdes**

Una sustancia es altamente tóxica cuando, en pequeña concentración, ocasiona la muerte del 50% de la población de una determinada especie. El cuidado del ambiente y la toxicidad no comprobada de los inhibidores naturales cuestiona su exitoso uso y aplicación. En México, desde 2006, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en conjunto con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), realiza esfuerzos para establecer normas que regulen y estimen la toxicidad de sustancias liberadas en el ambiente; sin embargo, hasta el momento sus estudios se limitan a la esfera del suelo, debido a los derrames de petróleo que se han registrado en los últimos años. Una revisión detallada de algunos reportes existentes del estudio de inhibidores naturales de la corrosión ha permitido observar que en ninguno de estos trabajos se incluyen estudios tóxicos o ecotóxicos que comprueben la inocuidad de los extractos en la concentración activa como inhibitoria de la corrosión. Solo mencionan que, por ser estos inhibidores de origen natural, pueden considerarse amigables con el ambiente. (Valladares Cisneros, et al., 2015). Si bien las especies vegetales utilizadas en este trabajo de investigación son plantas empleadas comúnmente como especias en la preparación de alimentos o de uso medicinal desde hace siglos, no es así para todas las plantas que han sido estudiadas como inhibidoras de la corrosión. Especies como el orégano (Origanum vulgare L.), la menta (Mentha spicata L.), y el ajenjo (Artemisia absinthium L.) son usualmente empleadas para dolencias de tipo hepático-intestinal, en forma de infusiones, mientras que el Tomillo (Thymus vulgaris), trata enfermedades de vías respiratorias como asma, laringitis y bronquitis (EYSSARTIER, et al., 2009).

#### 1.2.4.4 Mecanismo Inhibitorio de los Extractos de Plantas

El mecanismo de inhibición de los extractos de las plantas puede ser bien entendido, conociendo el modo de interacción de las moléculas de inhibidor con el electrodo. Los inhibidores funcionan por adsorción y/o enlaces de hidrógeno con el metal. Esto a s u vez depende de la composición química, estructura del inhibidor, la naturaleza de la superficie de metal, las propiedades del medio. Parámetros estructurales y electrónicos, tales como el tipo del grupo funcional, estérico (efecto de orientación), y los efectos electrónicos, son generalmente responsables de la eficiencia de inhibición de cualquier inhibidor, es decir, del mecanismo de adsorción.

Puesto que el compuesto tiene que bloquear los sitios de corrosión activos presentes en la superficie de metal, la adsorción se produce mediante la unión de los electrones libres del inhibidor con el metal. Los extractos de plantas comprenden taninos, polisacáridos, alcaloides, polifenoles, ácidos gálicos, aceite volátil, y vitaminas como la tiamina, la riboflavina, ácido nicotínico, y así sucesivamente, los cuales contienen heteroátomos tales como O- y N-, que refuerza su propiedad de adsorción sobre la superficie de metal y por lo tanto el comportamiento anticorrosivo. Como regla general se cumple que los compuestos que contienen N ejercen sus mejores eficiencias en HCl. (Noor, 2007), y los compuestos que contienen S- son mejor en  $H_2SO_4$ ; por lo tanto, se puede sugerir que la alta eficiencia de inhibición (IE, %) de los inhibidores verdes es debido a su constituyente orgánico activo que contiene O-, N-, y S-. La influencia inhibidora de estas moléculas se atribuye a su adsorción a través de los grupos -NH, C=O, OH, COOH, y así sucesivamente y también puede ser debido a la presencia de más  $\pi$ electrones en los anillos (Noor, 2007). La alta eficiencia también puede ser debido a que los constituyentes activos actúan juntos (sinérgicamente) para su mejor rendimiento de protección contra la corrosión del metal en medio ácido. Estas moléculas orgánicas consiguen ser fisisorbidas/quimisorbidas sobre la superficie metálica formando una película protectora. Las moléculas orgánicas activas consistentes de grupos que contienen O- y N- se orientan sobre la superficie de metal de manera que se cubra horizontalmente ya sea a través de unión débil (fisisorbidas) o unión fuerte (quimisorbidas). En el proceso, las moléculas de agua deben ser desplazadas de la superficie del metal.

### 1.2.4.5 Aceites Esenciales

Los Aceites Esenciales son compuestos naturales, líquidos volátiles, de composición compleja con agradable aroma, que provienen de plantas a las que aportan olores particulares, generalmente gratos, y que son extraídos mediante múltiples técnicas de las cuales la más común es la destilación. También se definen como mezclas de componentes volátiles, productos del metabolismo secundario de las plantas, compuestos en su mayor parte por hidrocarburos de la serie polimetilénica del grupo de los terpenos que corresponden a la fórmula ( $C_6H_8$ )<sub>n</sub>, junto con otros compuestos casi siempre oxigenados que transmiten a los Aceites Esenciales el aroma que los caracteriza. Los Aceites Esenciales generalmente son mezclas complejas de hasta más de 100 compuestos (Coricaza, et al., 2019).

## 1.2.3.5.1 Obtención de los Aceites Esenciales

Según la variedad del material vegetal, parte de la planta a emplear y estabilidad del aceite esencial que se pretenda obtener, se emplean diversos procedimientos físicos y químicos de extracción (Tabla 5), donde su correcta aplicación será lo que determine la calidad del producto final. Sin embargo, en materia de rendimiento es importante establecer que ninguna cantidad de mejoras en los aspectos tecnológicos compensará la mala calidad del material vegetal (Coricaza, et al., 2019).

MÉTODO	PROCEDIMIENTO	PRODUCTOS OBTENIDOS				
Mátodog Divestos	Extrusión	Aceites esenciales cítricos				
Miciouos Directos	Exudación	Gomas, resinas. bálsamos				
	Directa	Aceites esenciales y aguas aromáticas				
Destilación	Arrastre con vapor de agua					
	Destilación - maceración					
	Selventes velétiles	Infusiones y resinoides alcohólicos				
Extraction con Solventee	Solvenies volatiles	Concretos y absolutos				
Extraction con Solventes	Solventes fries (grass v assitas)	Absolutos de pomada				
	Solventes fijos (grasa y acentes)	Absolutos de enflorados				

Tabla 5 Métodos de extracción de Aceites Esenciales.

Tabla recuperada de: Introducción a la Industria de los Aceites Esenciales extraídos de Plantas Medicinales y Aromáticas (Coricaza, et al., 2019).

## 1.2.3.4.1 Aceites Esenciales Alternativas de Estudio como Inhibidores de la Corrosión

Los peligros de la mayoría de los inhibidores orgánicos sintéticos se conocen comúnmente y las nuevas legislaciones ambientales, como la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos y la Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas de la Unión Europea, generan la necesidad de desarrollar inhibidores de corrosión ambientalmente amigables, que no contengan metales pesados como el cromo y plomo o compuestos orgánicos. Debido a esta razón se ha sugerido el uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. La mayoría de los inhibidores naturales no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes en la naturaleza. Hasta el momento, ya se han utilizado extractos a partir de semillas, frutas, hojas, flores, etc. y se ha encontrado que reducen notablemente la velocidad de corrosión. En los extractos de plantas, están presentes un gran número de compuestos químicos, especialmente heterocíclicos, que inhiben la corrosión de manera eficiente. El

efecto inhibidor se atribuye a la adsorción de estas sustancias orgánicas sobre la superficie del metal, que bloquea los sitios activos o forman una capa protectora (Coricaza, et al., 2019).

Los datos existentes demuestran que la mayoría de los inhibidores orgánicos actúan por adsorción en la interfase metal/solución; mediante el desplazamiento de las moléculas de agua formando una película compacta que funciona como barrera. Se ha sugerido que las moléculas adsorbidas físicamente se unen al metal en cátodos locales y la disolución del metal se retarda cuando se impide la reacción catódica, mientras que las moléculas adsorbidas químicamente protegen las áreas anódicas (Coricaza, et al., 2019).

Se han estudiado diversas plantas en distintas formas de aplicación una de éstas como inhibidores de la corrosión de materiales metálicos en diferentes ambientes agresivos. Las diferentes concentraciones en las cuales estos extractos se han estudiado oscilan entre 50 y 3000 mg/L (Díaz, et al., 2019).

## 1.2.4.5.1.1 Mentha spicata

La hierbabuena es una planta que se cultiva sobre gran diversidad de suelos, sin embargo, prefiere las tierras ligeras ricas en materia orgánica y con cierta humedad, con un buen recubrimiento que mantengan de acuerdo con un pH de 6 a 7. En suelos arcillosos, poco profundos y compactos disminuyen su rendimiento. Se cultiva en lugares soleados, pero con una ligera sombra, climas húmedos y templados para su desarrollo normal. Se propaga por semillas, esqueje y estolón. Sus cuidados deben estar centrados en la adopción de medidas frente a las altas temperaturas, puesto que su sistema radicular es superficial, no resistente a la sequía. La hierbabuena ha sido empleada milenariamente por sus propiedades curativas, entre los usos medicinales y farmacéuticos se encuentra su capacidad analgesia y espasmolítico, carminativa y antiséptica. Siendo comúnmente empleada en tratamientos contra enfermedades como la bronquitis, sinusitis, neuralgia, resfrío, reumas y entre otros trastornos del sistema digestivo, principalmente tratados mediante la infusión de sus hojas; su aceite esencial ha sido usado domésticamente como repelente de mosquitos. Las hojas hacen parte de un sin número de recetas como condimento, aromatizante de comidas y bebidas como en cocteles. (Navarrete, et al., 2014).

#### 1.2.4.5.1.2 Origanum vulgare

El orégano es una planta aromática cultivada en varias regiones del mundo, cuyo valor comercial se debe a sus características como especia, condimento y propiedades medicinales. De mayor importancia industrial y farmacéutica es su aceite esencial, el cual se emplea como fragancia en jabones, perfumes, cosméticos, saborizantes, entre otros; además, posee propiedades antibacterianas, antifúngicas, antiparasitarias, antimicrobianas y antioxidantes. En el mundo existen diferentes variedades de orégano

que han sido explotadas comercialmente. La producción global del orégano es estimada en alrededor de 15,000 toneladas, siendo Turquía el principal productor seguido de México. Estas plantas han despertado un creciente interés en su estudio debido a su composición fitoquímica y propiedades nutracéuticas (componentes que tienen efectos benéficos en la salud). (Pérez, 2012).

## 1.2.4.5.1.3 Thymus vulgaris

El tomillo es una hierba aromática, medicinal y culinaria, perteneciente a la familia Lamiaceae, originaria de Europa y cultivada en el sur y sureste de Brasil. La familia Lamiaceae comprende 150 géneros, con cerca de 2800 especies distribuidas por todo el mundo, siendo el mayor centro de dispersión la región Mediterránea. El potencial de estas plantas aromáticas es que concentran ciertas sustancias químicas en sus diferentes tejidos y órganos, producto del metabolismo secundario, que pueden ser aprovechadas por el hombre. Algunos países del mundo son importadores de hierbas culinarias en fresco, Colombia exporta 74% de su producción a Estados Unidos,12% a Canadá, 8% a Inglaterra, 2% a Alemania, 2%a Holanda y lo restante a Bélgica y otros países. Las hojas de tomillo son ampliamente utilizadas en la cocina como condimento. Esta planta también es utilizada en la industria de perfumes como aromatizante natural de licores. La actividad biológica del aceite del tomillo está relacionada con sus principales componentes, denominados timol y carvacrol. El timol tiene efecto astringente, expectorante, digestivo, antiespasmódico, antitusígeno, antibacteriano, antifúngico y antihelmíntico, en cuanto al carvacrol ha sido estudiado por sus efectos bactericidas (Rocha, et al., 2012; Corrales, et al., 2012).

# Capítulo 2

#### 2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Los inhibidores de la corrosión son ampliamente utilizados para controlar y/o mitigar este fenómeno. La corrosión de un material metálico (*MM*) se origina inherentemente ya que la presencia de oxígeno en cualquier ambiente (aire, agua o suelo) provoca la inevitable oxidación del material, dando inicio en su superficie. Los materiales metálicos como las aleaciones son ampliamente usadas para construir estructuras base que sean rígidas y resistentes en las industrias (petróleo, química, etc.), edificios, barcos, autos, etc.

Es imposible evitar la corrosión, pero es posible reducir la velocidad de reacción para mitigar y reducir los daños que provoca en tuberías, tanques de mezclado, tubos en espiral, y otras superficies de los *MM*,

la formación de ácidos necesita ser inhibida por el uso de una solución efectiva de inhibidores de corrosión. Entre los diferentes métodos de prevención y control, el uso de inhibidores de corrosión es ampliamente generalizado, por ser uno de los más rentables y prácticos (Valladares, y col., 2016).

Los inhibidores de corrosión son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio. Sin embargo, los inhibidores de corrosión son eficaces sólo para un *MM* en particular en un entorno determinado.

Surge entonces la necesidad de generar nuevos energéticos que sustituyan al petróleo, como las combinaciones que se producen por la adición de etanol a la gasolina y/o el etanol puro, y debido a su adecuado poder carburante, su éxito ha provocado la necesidad de transportarlo de manera más eficiente mediante el uso de aceros microaleados de alta resistencia. (Sridhar, 2007; Singh; 2009; Cao y col., 2013). Siendo éstos energéticos, medios agresivos que también provocan corrosión en las infraestructuras metálicas de las industrias que los producen (Orozco y cols., 2007). Los inhibidores de la corrosión (*IC*) son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio; estableciendo adicionalmente que los *IC* son eficaces para un *MM* en un medio agresivo o entorno particular determinado. La mayoría de los compuestos usados como *IC* han resultado ser muy resistentes a la degradación, por lo que dañan considerablemente el ambiente. También han resultado ser tóxicos, principalmente para el ser humano; y en la mayoría de ellos son de alto costo (Tejeda y cols., 2014).

Los peligros que acarrea el uso de *IC* de tipo orgánico sintético han sido considerados en las nuevas legislaciones ambientales, como la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos y la Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas de la Unión Europea (Tejeda y col., 2014). Estas nuevas restricciones, conducen y motivan a la investigación y el desarrollo de *IC* ambientalmente amigables, que no contengan metales pesados como el cromo y plomo o compuestos orgánicos. Realizando búsqueda y exploración de diversas moléculas para encontrar eficientes *IC*, que principalmente no sean tóxicos, sean ambientalmente amigables y preferentemente de bajo costo. Esto ha orientado a que se encuentren reportados estudios de inhibición de la corrosión de fármacos que han caducado (Dohare y col., 2001; Kumar y col., 2017;)), residuos celulósicos (Akbarzadeh y col., 2011). Pero también han sido explorados los extractos de especies vegetales comestibles (Ibrahim y col., 2011; Al-Senani, 2015;)) y medicinales (Patel y col., 2013); por ser todos estos considerados como materiales naturales y biodegradables, se han decidido llamar a éstos:

inhibidores verdes de la corrosión, ya que su origen natural permite asociarlos como ecológicos y amigables con el ambiente.

# 2.2 HIPÓTESIS

H0: El empleo de inhibidores naturales de la corrosión protegerá al acero API X-70 en contacto con biocombustibles, de tal manera que la concentración del inhibidor, así como la microestructura del acero son determinantes en la velocidad y el mecanismo de corrosión presente, y la eficiencia del inhibidor aumenta con la concentración hasta un punto máximo después del cual disminuirá.

H1: El empleo de inhibidores naturales de la corrosión no protegerá al acero API X-70 en contacto con biocombustibles, de tal manera que la concentración del inhibidor, así como la microestructura del acero tampoco son determinantes en la velocidad y el mecanismo de corrosión presente, y la eficiencia del inhibidor no varía con la concentración hasta un punto máximo después del cual disminuirá.

## 2.3 JUSTIFICACIÓN

El uso del etanol carburante en adición a la gasolina como agente oxigenante se ha incrementado en las últimas décadas; lo que ha generado la necesidad de transportarlo de manera más eficiente mediante el uso de aceros microaleados de alta resistencia. (Cao, et al., 2013) (Singh, 2009) (Sridhar, 2007). Algunos de los motivos para este incremento han sido el protocolo de Kioto y el reemplazo en los Estados Unidos del aumentador de octanaje por etanol. (Canterle, et al., 2016). A nivel mundial, aproximadamente 90% de la energía consumida proviene de fuentes no renovables, por lo que estos recursos fósiles se están agotando aceleradamente y su tasa de disminución es cada vez mayor. En la actualidad el etanol es transportado principalmente por medio de camiones, cisterna y ferrocarriles, y se encuentran en aumento los proyectos para su transporte por medio de tuberías de aceros microaleados de alta resistencia, lo que reduce costos y baja las emisiones de CO<sub>2</sub>. La mayor producción de etanol a nivel mundial se encuentra en los Estados Unidos de Norteamérica (USA) y Brasil, donde la principal fuente de obtención son el maíz y la caña de azúcar, respectivamente. Algunos investigadores afirman que la principal causa de corrosión es la interacción entre la microestructura del acero y los iones Cl<sup>-</sup> y O<sub>2</sub> disuelto, presentes en el etanol. (Beavers & Sridhar, 2009) (Breitenbach, et al., 2015). Además, la industria no va a cambiar la infraestructura con la que ya cuenta debido al alto costo que esto implicaría. Es por eso la importancia de conocer los mecanismos de corrosión presentes en este tipo de aceros en contacto con los medios antes descritos, así como la manera de mitigarlos mediante el uso de inhibidores. Ya que, sin el apropiado mantenimiento, cualquier sistema de tuberías eventualmente puede deteriorarse. La corrosión puede debilitar la integridad estructural de la tubería y convertirla en un vehículo inseguro de transporte de fluidos. Sin embargo, existen técnicas para extender la vida útil de las líneas de transporte de fluidos, entre otras el uso de inhibidores. Por lo tanto la contaminación del suelo, agua y aire debido a los derrames de combustibles ocasionados por las fallas que provoca la corrosión en las tuberías que los transportan, y el uso cada vez mayor de estos bioenergéticos de nueva generación, hacen necesario un estudio para determinar y mitigar los mecanismos de corrosión presentes, empleando inhibidores naturales no tóxicos ni dañinos con el ambiente, así como considerar alternativas microestructurales del acero para una mayor resistencia contra la corrosión, puesto que siempre se busca algo que sea lo más eficiente posible en el desarrollo de investigaciones.

#### **2.4 OBJETIVO**

#### General

Evaluar mediante técnicas electroquímicas la resistencia a la corrosión del acero de tubería API X-70 con dos diferentes tratamientos térmicos en contacto con bioetanol de caña, así como mezclas de estos con gasolina (gasohol), adicionando diferentes inhibidores naturales de la corrosión en tres concentraciones diferentes.

#### **Específicos**

1.- Caracterizar microestructuralmente mediante microscopia óptica el acero API X-70 antes y después de los tratamientos térmicos.

2.- Determinar el mecanismo de corrosión del acero en contacto con bioetanol de caña (E-100), mediante las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

3.- Determinar el mecanismo de corrosión del acero en contacto con las mezclas de gasolina de 87 octanos (Magna Pemex) con bioetanol de caña en proporción 5%-95% (E-5) y 10% -90% (E-10), así como la mezcla pura de bioetanol (E-100).

4.- Determinar cómo afecta a los mecanismos de corrosión la adición de los inhibidores en las concentraciones de 100, 150, y 300 ppm, en las mezclas E-5, E-10 y E-100.

5.- Determinar cómo afecta el tratamiento térmico del acero a los mecanismos de corrosión en las mezclas E-5, E-10 y E-100, con y sin la adición de los inhibidores en las diferentes concentraciones empleadas.
# Capítulo 3

#### 3.1 ESTRATEGÍA EXPERIMENTAL

El estudio que se llevó a cabo contribuyo al conocimiento del comportamiento de la corrosión, en el acero API X-70, empleando dos inhibidores naturales, que no dañan al ambiente, hechos a base de extractos de plantas, obteniendo aceite esencial, las cuales son, *M. spicata* (Aceite esencial de Menta), y *O. vulgare* (Aceite esencial de Orégano), estos fueron adicionados al bioetanol de caña de azúcar, y mezclas de este con gasolina (gasohol), como medios agresivos. Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo empleando técnicas electroquímicas antes mencionadas.



Figura 7 Diagrama de Flujo de la Estrategia Experimental Empleada.

#### **3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL**

Muestra	Bioetanol	Bioetanol Inhibidor 1 100 ppm	Bioetanol Inhibidor 1 150 ppm	Bioetanol Inhibidor 1 300 ppm	Bioetanol Inhibidor 2 100 ppm	Bioetanol Inhibidor 2 150 ppm	Bioetanol Inhibidor 2 300 ppm	Gasohol E-5	Gasohol E-5 Inhibidor 1 100 ppm	Gasohol E-5 Inhibidor 1 150 ppm	Gasohol E-5 Inhibidor 1 300 ppm
Control	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Temple	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Revenido	✓	~	✓	✓	✓	✓	✓	~	✓	✓	✓

Tabla 6 Diseño de la Matriz Experimental.

Muestra	Gasohol E-5 Inhibidor 2 100 ppm	Gasohol E-5 Inhibidor 2 150 ppm	Gasohol E-5 Inhibidor 2 300 ppm	Gasohol E-10	Gasohol E-10 Inhibidor 1 100 ppm	Gasohol E-10 Inhibidor 1 150 ppm	Gasohol E-10 Inhibidor 1 300 ppm m	Gasohol E-10 Inhibidor 2 100 ppm	Gasohol E-10 Inhibidor 2 150 ppm	Gasohol E-10 Inhibidor 2 300 ppm
Control	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Temple	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Revenido	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Prueb	a Realizada	✓								

- Se utilizaron muestras del acero API X-70 en 3 diferentes condiciones: Un blanco o de Llegada, y otras dos con diferentes tratamientos térmicos, con el fin de obtener diferentes microestructuras del acero API X-70 y ver cómo se comporta la corrosión con las diferentes microestructuras.
- Se emplearon como medios agresivos Bioetanol puro de caña, y a su vez mezclas con gasolina Magna. Gasohol (E-5 y E-10).
- Se utilizaron 2 diferentes tipos de inhibidores a base de extractos de plantas, con 3 concentraciones diferentes (100, 150 y 300 ppm); esto para lograr conocer el rango óptimo de la implementación de los inhibidores para poder mitigar la corrosión en los diferentes medios.
- Se caracterizó la microestructura de las muestras antes del inicio de las pruebas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), para su análisis y comparación entre las mismas, al igual que se analizaron los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

#### **3.3 MATERIALES Y MÉTODOS**

El desarrollo experimental de este trabajo se efectuó en el laboratorio de Corrosión del Taller multidisciplinario Básico (TAMULBA) y el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP), ambos pertenecientes a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). En este capítulo se describen los materiales, la metodología seguida en el trabajo experimental y las condiciones en las que se realizaron las pruebas de los sistemas estudiados.

#### 3.3.1 Preparación de probetas

En TAMULBA se realizaron 3 cortes para la obtención de las probetas de una muestra de tubería de acero API X-70, como la que se muestra en la Figura 8, y se presentan además las 3 probetas cortadas en la Figura 9.



Figura 8 Muestra de Tubería de Acero API X-70.



Figura 9 Probetas obtenidas de la muestra del Acero API X-70, después de los cortes.

#### 3.3.1.1 Tratamientos Térmicos Aplicados a las Probetas

Después de obtener las probetas, se manejó una probeta control y a las dos probetas sobrantes se le aplicaron tratamientos térmicos (*TT*), ya que en la hipótesis se planteó que el empleo de inhibidores naturales de la corrosión protege al acero API X-70 en contacto con biocombustibles de tal manera que la concentración del inhibidor así como la microestructura del acero API X-70 son determinantes en la

velocidad y el mecanismo de corrosión presente, por lo que se tiene que determinar cómo afectara el tratamiento térmico del acero API X-70 a los mecanismos de corrosión en el bioetanol de maíz y caña respectivamente y en la mezcla E-5 con y sin la adición de los inhibidores en las concentraciones 1, 2, y 3.

En un principio a ambas probetas a las cuales se les aplicaron un TT, se les llevo a una temperatura de 850°C (Temperatura de austenización) en una mufla precalentada del laboratorio del CIICAP (Figura 10), para obtener un "Temple" y así poder cambiar de acuerdo al diagrama Fe-C para aceros, la microestructura del acero API X-70, junto con sus propiedades mecánicas y posiblemente también mejorar el potencial normal de reducción  $E^0(V)$  después de aplicar los *TT*.



Figura 10 Aplicación de los TT para obtener un Temple, empleando una mufla.

Una vez que la mufla alcanzo la temperatura de 850°, se metieron las probetas y se dejaron aproximadamente por 10 minutos antes de empezar a contar el tiempo de permanencia, con la finalidad de que las probetas se homogenizaran a esta temperatura, después se dejaron durante un periodo de 40 minutos dentro de la mufla, y después se enfriaron empleando aceite de motor, sumergiéndolas por completo, sin agitación (Figura 11), cabe mencionar que dependiendo de la velocidad de enfriamiento, esto afectara en la forma de la nueva microestructura obtenida.



Figura 11 Enfriamiento de las probetas empleando aceite de motor.

Mientras tanto se dejó precalentando la mufla ahora a 350°, para posteriormente aplicarle un *TT* de "Revenido" a una de las probetas (Figura 12), la probeta se dejó durante 40 minutos, y después de esto se dejó enfriar, pero esta vez dejándose enfriar hasta llegar a una temperatura ambiente dentro de la mufla.



Figura 12 Aplicación de los TT para obtener un Revenido, empleando una mufla.

#### 3.3.1.2 Encapsulamiento de las Probetas

Una vez aplicados los *TT* a las probetas, se procedió a encapsular las mismas, para ello se pesaron 30gr (10gr aproximadamente por probeta) de la resina en una balanza analítica en el laboratorio de corrosión de TAMULBA (Figura 13), después se vertieron 3 gotas del catalizador y se mezcló (Figura 14), y además, previamente se cortaron 3 piezas de tubería de PVC, utilizando una segueta, rotulándolos respectivamente y empleándolos como molde para encapsular las probetas (Figura 15).



Figura 13 Peso de la Resina en la Balanza.



Figura 14 Mezcla de la resina con el catalizador.



Figura 15 Muestras de tubería de PVC.

Después de mezclar la resina con el catalizador se procedió a verter la mezcla a tope, dentro cada una de las piezas de tubería de PVC, previamente colocadas en un acrílico como base y colocando plastilina en el perímetro de las piezas para evitar derrames, así como para lograr obtener una mayor uniformidad, e introduciendo las probetas respectivamente con su pieza rotulada, dejándose secar por 1 día, gracias al empleo del catalizador en la resina se aceleró el tiempo de secado (Figura 16).



Figura 16 Proceso final de encapsulamiento de probetas.

Una vez finalizado el proceso de secado de la resina (Figura 17), se procedió a extraer las capsulas con ayuda de una segueta (Figura 18), para posteriormente seguir con el paso del desbastado de las probetas.



Figura 17 Secado del encapsulamiento de las probetas.



Figura 18 Extracción de las probetas encapsuladas de las tuberías de PVC.

#### 3.3.1.3 Desbastamiento de las Probetas

En este paso se aplicaron distintos tipos de pulidos a cada una de las probetas para obtener un pulido espejo en TAMULBA, empleando diferentes grados de lijas desde una de las lijas más gruesas "60", para un mayor desbaste, pasando de manera ascendente hasta la lija más fina la lija "2000", aplicando finalmente Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para obtener el pulido espejo, esto con la finalidad de poder hacer un ataque químico a la muestra, y así poder observar en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés, información acerca de la constitución del metal o aleación, pudiéndose determinar sus características como forma, tamaño y distribución de grano, inclusiones y microestructura metalográfica en general.



Figura 19 Empleo de la lija 120 utilizando pulidora mecánica de los laboratorios de TAMULBA.



Figura 20 Proceso final del pulido de las probetas empleando las lijas (sin aplicar Alúmina).



Figura 21 Alúmina y pulidora de TAMULBA.



Figura 22 Resultado final del proceso de pulido a espejo, empleando Al<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>

#### 3.3.1.4 Barrenado y Continuidad de las Probetas

Para que las probetas tuvieran una correcta continuidad eléctrica al conectarlas con cada una de las conexiones del potenciostato empleado, se les dio un acabado en forma de punta a cada uno de los tornillos empleando una esmeriladora, esto con el fin de poder obtener un mejor contacto entre el tornillo y las probetas (figura 23 y 24). Para ello, a las probetas previamente encapsuladas se les realiza un barreno con un machuelo, y posteriormente se les atornille cada uno de estos tornillos esmerilados a cada una de las probetas encapsuladas (figura 25), y finalmente se realiza una prueba de continuidad eléctrica se realizó siempre antes de cada prueba para seguir garantizando dicha continuidad eléctrica a lo largo de las pruebas.



Figura 23 Uso de Esmeriladora en TAMULBA para darles un acabado en punta a los tornillos.



Figura 24 Tornillos después de darles un acabado en punta en la esmeriladora.



Figura 25 Resultado final del atornillado en las probetas.



Figura 26 Prueba de Continuidad Eléctrica para cada una de las probetas.

#### 3.3.1.5 Ataque Químico a las Probetas para Revelar sus Fases Presentes.

De acuerdo con la literatura, el ataque químico se realizó empleando nital (HNO<sub>3</sub>) al 5%, (figura 27), se atacó la superficie de las probetas de manera homogénea (figura 28). La caracterización de las fases presentes en la microestructura del acero API X-70 se llevó a cabo mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), marca Hitachi SU5000 (figura 29).



Figura 27 Solución Química para atacar las probetas, Nital (HNO<sub>3</sub>) al 5%.



Figura 28 Probeta atacada con Nital.



Figura 29 SEM Hitachi SU5000.

#### 3.3.2 Caracterización de las Fases presentes en la Microestructura del Acero API X-70

El acero API X-70 en la condición de Llegada (figura 30) exhibe una matriz ferrítica con presencia de perlita en las fronteras de grano, y una fina dispersión de precipitados en los granos ferríticos. La microestructura del acero API X-70 Templado en aceite (figura 31) muestra una matriz de ferrita acicular con presencia de martensita y granos de perlita (blancos) y austenita retenida (grises), con menor cantidad de precipitados en los granos ferríticos que el acero de llegada. El acero API X-70 Revenido (figura 31) muestra una matriz de ferrita recristalizada con granos aislados de perlita y una presencia menor de austenita retenida que el acero templado, también exhibe en zonas aisladas una fina dispersión de precipitados en los granos ferríticos.







Figura 31 Acero API X-70 en la Condición de Temple.



Figura 32 Acero API X-70 en la Condición de Revenido.

#### 3.3.3 Inhibidores Naturales de la Corrosión

Diversos autores concuerdan que el mecanismo de acción que ejercen los extractos vegetales como inhibidores de la corrosión metálica es complejo, ya que depende directamente de la estructura química de los ingredientes activos o compuestos mayoritarios, es por ello que se han postulados diversas teorías que intentan explicar y comprender la inhibición de la corrosión que realizan los inhibidores naturales Se han estudiado diversas plantas en distintas formas de aplicación una de éstas como inhibidores de la corrosión de materiales metálicos en diferentes ambientes agresivos. Algunas de las formas de aplicación han sido como polvos, aceites esenciales, infusiones acuosas y extractos orgánicos. Así mismo estas formas provienen de las diferentes partes de la especie vegetal, como son: frutas, semillas, flores, cortezas, hojas y raíces (Díaz, et al., 2019).

#### 3.3.3.1 Preparación de los aceites esenciales

Los aceites esenciales de *M. spicata* y *O. vulgare* fueron proporcionados por la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros, responsable del laboratorio de investigación 2 de la FCQeI de la UAEM y coasesora de este proyecto de investigación.

#### 3.3.3.2 Prepación de las Celdas Electroquímicas

Para la preparación del electrolito del bioetanol puro y sus mezclas con gasolina (Gasohol E-5 y E-10) se consideró un volumen de trabajo total de 40 ml para cada celda electroquímica. Las concentraciones empleadas de ambos inhibidores fueron de 100, 150 y 300 ppm.

#### 3.3.3.3 Bioetanol y Gasoholes Puros

- Para la celda electroquímica de bioetanol se utilizó 40 ml de este.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-5 (95% gasolina magna-5% bioetanol) se utilizó 38 ml de gasolina magna y 2 ml de bioetanol.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-10 (90% gasolina magna-10% bioetanol) se utilizó un 36 ml de gasolina magna y 4 ml de bioetanol.

#### 3.3.3.4 Bioetanol con Inhibidores

Se preparó una solución madre o stock de los inhibidores de 2500 ppm, pesando 0.1250 mg de inhibidor (Figura 33) aforados en 50 ml de bioetanol, partiendo de esta solución stock se adicionaban a cada celda electroquímica los mililitros requeridos, para así poder cumplir con cada concentración de inhibidor en ppm.



Figura 33 Peso del Inhibidor en la Balanza Analítica.

- Para la celda electroquímica de bioetanol con una concentración de inhibidor de 100 ppm se utilizó 38.4 ml de bioetanol y 1.6 ml de inhibidor de la solución stock.
- Para la celda electroquímica de bioetanol con una concentración de inhibidor de 150 ppm se utilizó 37.6 ml de bioetanol y 2.4 ml de inhibidor de la solución stock.
- Para la celda electroquímica de bioetanol con una concentración de inhibidor de 300 ppm se utilizó 35.2 ml de bioetanol con una concentración de 4.8 ml de inhibidor de la solución stock.

#### 3.3.3.5 Gasohol E-5 con Inhibidores

Para poder cumplir con el volumen de un gasohol E-5 (95% gasolina magna-5% bioetanol) y de acuerdo con el volumen de trabajo se aumentó la concentración del inhibidor en la solución stock a 5000 ppm, pesando 0.2500 mg de inhibidor aforados en 50 ml de bioetanol.

- Para la celda electroquímica de Gasohol E-5 con una concentración de inhibidor de 100 ppm se utilizó 39.2 ml de gasolina y 0.8 ml de inhibidor de la solución stock.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-5 con una concentración de inhibidor de 150 ppm se utilizó 38.8 ml de gasolina y 1.2 ml de inhibidor de la solución stock.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-5 con una concentración de inhibidor de 300 ppm se utilizó 38 ml de gasolina y 2.4 ml de inhibidor de la solución stock.

#### 3.3.3.6 Gasohol E-10 con Inhibidores

De la misma manera para poder cumplir con un gasohol E-10 (90% gasolina magna-10% bioetanol) se usaron las mismas concentraciones de la solución stock con la que se trabajó con el bioetanol.

- Para la celda electroquímica de Gasohol E-10 con una concentración de inhibidor de 100 ppm se utilizó 36 ml de gasolina, 1.6 ml de inhibidor de la solución stock y 2.2 ml de bioetanol.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-10 con una concentración de inhibidor de 150 ppm se utilizó 36 ml de gasolina, 2.4 ml de inhibidor de la solución stock y 1.6 ml de bioetanol.
- Para la celda electroquímica de Gasohol E-10 con una concentración de inhibidor de 300 ppm se utilizó 36 ml de gasolina y 4.8 ml de inhibidor de la solución stock.

#### 3.3.5 Técnicas electroquímicas experimentales (CPP y EIE)

Para realizar las técnicas de Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), se utilizó un modelo potenciostático ACM GillAC. Los parámetros de medición para CPP se tomaron en un rango potencial de -400 mV a 1200 mV, con una velocidad de barrido de exploración de 60 mV/s. Para cada ensayo, las probetas se sumergieron en la solución y después de 3 minutos de estabilización de la celda electroquímica, se iniciaba el experimento.

Los parámetros de medición para el EIE se tomaron en una frecuencia de 0.05 a 10000 Hz, con una amplitud de 10 mV y 60 mV lecturas por prueba.

Se realizó con base en el estándar G-59 usando una matriz tradicional de 3 electrodos (ASTM, 1991), se usó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y grafito como contraelectrodo. Los electrodos de trabajo estaban completamente encerrados en resina de fundición de poliéster y después de cada prueba eran pulidos con papel de lija de carburo de silicio de rugosidad sucesivamente más fina (grano 220, 320 y 600).

El medio estaba contenido en una celda electroquímica, se usó bioetanol de caña, y mezclas de gasohol E-5 y E-10 como medio corrosivo, y también se consideró una prueba testigo o sin inhibidor para cada una de las variables del medio corrosivo. Los aceites esenciales de *M. spicata* y *O. vulgare* se emplearon como inhibidor natural de la corrosión natural en tres concentraciones diferentes (100, 150 y 300 ppm).

## **Capítulo 4**

#### 4.1 Análisis de Resultados y Discusión

#### 4.1.2 Resultados de las curvas de Polarización de las 3 Condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña

Los resultados de las pruebas de las curvas de polarización potenciodinámica a las cero horas de inmersión en contacto con Bioetanol y el acero API X-70 en las 3 condiciones se muestran en la figura 34, en ella se observa que para las 3 condiciones existe un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua ya que las ramas anódicas de las curvas no presentan indicios de pasivación. Sin embargo, el acero en la condición de Revenido presenta el valor más catódico de Ecorr (-140.06 mV) en comparación con las demás condiciones, lo cual indica que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentó antes que en el acero en la condición de Llegada y Templado respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también. Asimismo, en la rama anódica se puede observar que el acero en la condición una pendiente más pronunciada, comparada con el acero de Llegada y Templado. En cuanto a las ramas catódicas de las curvas de polarización, no se identifica alguna diferencia significativa en la pendiente de Tafel con la aplicación de los diferentes *TT*.

La densidad de corriente de corrosión (Icorr) se midió utilizando la técnica de extrapolación Tafel como una aproximación al comportamiento obtenido mediante la ecuación Stern-Geary. En la Tabla 7 se puede observar que el acero de Llegada presenta los menores valores de Icorr (5.85E-05 mA/cm<sup>2</sup>), este comportamiento indica que la microestructura de cada una de las condiciones juega un papel muy importante en el Icorr. Esta afirmación se apoya en el hecho o las características microestructurales en cada una de las condiciones, las cuales, debido a las diferentes fases, presentan micropares galvánicos los cuales unos son más reactivos que otros, como se puede observar en la microestructura de las micrografías de las figuras 30, 31 y 32. El acero en la condición de Llegada presenta principalmente una microestructura de tipo ferrita con presencia de fase perlítica, las cuales son menos reactivas que las fases presentes en la condición de Temple y Revenido, las cuales son respectivamente: martensita y martensita revenida, como se aprecia en las micrografías de las figuras antes mencionadas.

Los resultados del potencial de corrosión (Ecorr) de las curvas de polarización potenciodinámica (Figura 34) en el tiempo, se presentan graficados en la Figura 35, en la cual se puede observar que en la

condición de Llegada y Temple existe una tendencia con poca diferencia o variación significativa en los valores de esta en comparación con el acero Revenido, por lo que el acero en esta condición tiende más a la corrosión ya que podemos observar que presenta los valores más grandes de Icorr en todo momento, en donde además se observa que después de las dieciocho horas de inmersión, aumenta su Icorr una orden de magnitud de 1x10<sup>-5</sup> a 1x10<sup>-4</sup>, esto se puede atribuir a lo ya antes mencionado en cuanto a que el acero en esta condición presenta los valores más catódicos de Ecorr desde las cero horas y hasta las veinticuatro horas de inmersión, exhibiendo las reacciones catódicas y anódicas antes que en las demás condiciones del acero; esto también se debe a que durante todo el monitoreo del ensayo siempre se presentó en la zona anódica de las curvas de polarización pseudopasivaciones seguida de un incremento abrupto de la corriente.

Cabe mencionar que también se produjeron pseudopasivaciones en el acero de Llega y Temple después de las cero horas de inmersión, sin embargo, no hubo un incremento tan abrupto de corriente como lo fue en el caso del acero Revenido, ya que podemos observar en la Tabla 7 que el acero en estas condiciones mantuvo sus valores de Icorr en 1x10<sup>-5</sup>, siendo el acero de Llegada el que presenta los valores de Ecorr e Icorr más pequeños en todo momento en comparación con el acero Revenido.

Estas pseudopasivaciones se puede deber a que cuando se crea una película de productos de corrosión, en el caso del cero de Llegada y Temple estos tienen la característica de ser menos permeables y/o porosos, a diferencia del acero Revenido, que en su caso están siendo más permeables y/o porosos por lo que sus productos de corrosión no son de carácter pasivante y mucho menos estables contra la corrosión, por lo cual se considera que por ello ocurren estas pseudopasivaciones y es por ello que conforme aumentaron los tiempos de monitoreo fueron creciendo sus valores de Ecorr a valores más activos por lo que se vio afectado de igual forma un aumento en sus valores de Icorr, como se puede observar la Figuras 35 y 36 respectivamente.

Conclusión Preliminar: El acero en la condición de Llegada en comparación con las demás condiciones presenta una menor tendencia a la corrosión en el medio etanólico, seguido por el acero Templado con una diferencia no tan marcada en sus valores de Ecorr e Icorr; terminando por el acero Revenido puesto que este presento la menor resistencia a la corrosión en este medio.



Figura 34 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.

Tabla '	7 Resultados de la	s Pruebas de	Polarización	Potenciodinái	nica de las	s 3 condiciones	s del Acero	API X-70 e	en Contacto
			con Bio	etanol de Cañ	a en el Tie	empo.			

De Llegada							
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba			
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)			
0	-75.26	5.88E-5	278	299			
6	-115.05	7.35E-5	203	259			
12	-118.27	6.14E-5	216	303			
18	-118.27	6.20E-5	213	313			
24	-120.31	7.09E-5	233	315			
		Temple					
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba			
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)			
0	-116.04	1.40E-4	205	215			
6	-97.84	8.65E-5	193	190			
12	-119.67	8.73E-5	188	195			
18	-165.72	8.45E-5	149	227			
24	-159.67	8.75E-5	160	207			
		Revenido	)				
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba			
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)			
0	-140.86	9.49E-5	126	208			
6	-208.92	9.88E-5	153	247			
12	-231.23	9.88E-5	145	260			
18	-240.86	1.28E-4	155	256			
24	-247.65	1.09E-4	151	259			



Figura 35 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.



Figura 36 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.

# 4.1.2.1 Resultados de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de las 3 Condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña

Los diagramas de Nyquist y Bode se muestran en Las figuras 37 y 38 respectivamente, las cuales corresponden al bioetanol de caña en las 3 condiciones del acero durante el periodo de monitoreo de veinticuatro horas de inmersión, en el diagrama de Nyquist se aprecia en el acero de Llegada y Templado en las cero horas de Inmersión la formación de un semicírculo incompleto de tipo capacitivo/resistivo en altas frecuencias, el cual puede estar relacionado con los productos de corrosión formados sobre la superficie del metal, seguido de un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias relacionado con el proceso de corrosión que se desarrolla en el metal base a través de los poros del recubrimiento de los productos de corrosión que conectan con el medio etanólico; por lo que el proceso corresponde a un proceso de corrosión controlado por la transferencia de carga (Santos, et al., 2010). La incapacidad de no formarse por completo los semicírculos antes mencionados se debe a la baja conductividad y/o resistencia de la solución etanólica. Cabe mencionar que el acero Revenido presenta el mismo comportamiento, sin embargo, podemos observar que presenta semicírculos deprimidos inductivos lo cual de acuerdo con algunos autores podría atribuirse en este caso debido a una superficie cóncava del electrodo. (Díaz, et al., 2019).

El acero Revenido presenta los valores más pequeños de impedancia en comparación con el acero de Llegada y Templado como se puede observar en los diagramas de Bode (Figura 38) y en la tabla 8 en las cero horas de inmersión. En esta gráfica también se observa la formación de dos pendientes en alta y baja frecuencia lo cual se interpreta como la presencia de los dos semicírculos en nuestros diagramas de Nyquist.

Después de las cero horas de monitoreo en todas las demás pruebas, en las 3 condiciones del acero, se observa que fue disminuyendo el diámetro de los semicírculos formados en los Diagramas de Nyquist, , ya que al no contar con la presencia de algún inhibidor, en este caso el comportamiento anterior tiene que ver con el deterioro que experimenta la película de óxido protector que se forma sobre la superficie del acero en contacto con la solución lo que indica una disminución de su resistencia revelando un aumento de la actividad de corrosión en la superficie del acero. Esto se puede corroborar con los diagramas de Bode, ya que en todos los ensayos en las 3 condiciones del acero se puede observar que los aceros mostraron una tendencia a ser capacitivos/resistivos, por lo que puede estar relacionado con

corrosión por picadura en la superficie metálica (Jamil, et al., 2004; Hernández & Hernández Alvarado, 2008).

En la figura 39 se muestran graficados los valores de impedancia de la Tabla 8, en la cual se puede percibir de una mejor forma la tendencia en la disminución de los valores de impedancia en las veinticuatro horas de monitoreo del acero API X-70 en las 3 condiciones en contacto con el medio etanólico.

En la figura 40 se muestran los diagramas Bode-Angulo de Fase del de los ensayos evaluados, en la cual se puede observar que en el acero en las 3 condiciones presenta una cresta de onda en altas frecuencias (10-10000 Hz) lo que indica que estas condiciones pueden tener mecanismos de corrosión similares. (Hernández & Suárez, 2020). No obstante, también podemos observar que en el acero de Llegada de las 0 a las diez horas de inmersión en altas frecuencias (100-1000 Hz) presenta una caída abrupta del ángulo de fase, lo cual puede ser atribuido a un aumento en la densidad de corriente, ya que si observamos bien en los diagramas de Bode la tendencia capacitiva/resistiva que presenta el acero Llegada es demasiado gradual en comparación con la tendencia aguda que presenta el acero Templado y Revenido. Pero igualmente podemos observar que de las diez a las veinte horas se estabiliza, haciéndose más pronunciada esta tendencia del acero de Llegada.

La variación en el ángulo de fase disminuyendo gradualmente del valor de 90°, corresponden en todos los ensayos a la alta permeabilidad en la película de óxido debida a su propia composición de óxidos no protectores; después de las cero horas de inmersión en la región de baja frecuencia se muestra una tendencia en el aumento de los ángulos de fase en las 3 condiciones del acero, esta tendencia afirma lo ya antes mencionado acerca de los diagramas de Bode en los que se sugiere que la respuesta del sistema es capacitiva/resistiva, lo que conlleva a una disminución de los valores de impedancia en mayores tiempos de inmersión del acero (Jamil, et al., 2004; Ballesteros, et al., 2011).

El acero en la condición de Llegada en comparación con las demás condiciones presenta valores de impedancia mayores en el medio etanólico, en comparación con el acero Templado y Revenido, sin embargo, asimismo se observó que, de acuerdo a los diagramas de Bode y ángulo de fase presentó una mayor permeabilidad en la película de óxido debido a su propia composición de óxidos no protectores, por lo que aumenta la densidad de corriente hasta que entre las y veinte horas de inmersión los sitios activos se taponean, estabilizando de nuevo la capa de producto de corrosión del material.



Figura 37 Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.



Figura 38 Diagramas de Bode de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.

 Tabla 8 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.

Impedancia Total								
Tiempo (h)	Acero de Llegada	Acero Templado	Acero Revenido					
0	362067	55059	34142					
1	247166	51049	28930					
10	165202	46488	30110					
20	163470	37670	25480					



Figura 39 Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo.



Figura 40 Diagramas Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Bioetanol de Caña en el Tiempo. 4.1.3 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones

Los resultados de las pruebas de las curvas polarización potenciodinámica del acero de Llegada a las cero horas de inmersión en contacto con Bioetanol y con los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* en 100, 150 y 300 ppm se muestran en las figuras 41 y 42 respectivamente, en ellas se observa el mecanismo de corrosión por disolución anódica continúa puesto que las ramas anódicas de las curvas no presentan indicios de pasivación. Sin embargo, a las cero horas de Inmersión el inhibidor de *M. spicata* en la concentración de 100 ppm presenta el valor más catódico de Ecorr (-440.32 mV), mientras que el Inhibidor *O. vulgare* el valor más catódico de Ecorr (-165.74 mV) se presenta en la concentración de 150 ppm, lo cual indica que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentó antes que en las demás concentraciones de cada inhibidor respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también. Asimismo, en la rama anódica se puede observar que con el Inhibidor *M. spicata* se produce una zona de pseudopasivación en la cual se observa la forma una de perturbación, al igual sucede esto con el inhibidor *O. vulgare* en las concentraciones de 100 y 300 ppm, se puede observar que en estas perturbaciones disminuye la Icorr pero de igual forma no logra pasivarse por lo que después se presenta

un incremento abrupto de la corriente y a continuación una pendiente más pronunciada; este fenómeno puede estar asociado a la presencia del inhibidor, ya que en los ensayos sin inhibidor no se observaron este tipo de comportamiento en la rama anódica de los aceros en las 3 condiciones. En cuanto a las ramas catódicas de las curvas de polarización, no se identifica alguna diferencia significativa en la pendiente de Tafel con el empleo de los inhibidores.

En la Tabla 9 se pueden observar los resultados de las curvas de polarización del acero de Llegada sin el empleo de los inhibidores y también con el empleo de estos, en ella podemos observar que exclusivamente solo se presentaron eficiencias de inhibición con el inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm, donde sus valores de Icorr se redujeron en una orden de magnitud pasando de  $1x10^{-5}$  a  $1x10^{-6}$  en comparación con la condición del acero sin el empleo del inhibidor, exhibiendo que en las cero horas de inmersión presenta una inhibición del 85%, y que después de seis horas de inmersión sus valores de eficiencia de inhibición pasan por encima del 90% de eficiencia de inhibición durante el resto de las horas de monitoreo de la prueba. Asimismo, podemos observar en las Figuras 43 y 44 una comparativa de los valores de Ecorr e Icorr, en las cuales se exhibe claramente que con el inhibidor *M. spicata* con una concentración de 100 ppm, presenta un desplazamiento hacia potenciales de corrosión menos activos y valores más pequeños de Icorr, en comparación con el acero de Llegada sin la presencia del inhibidor y con las demás concentraciones de ambos inhibidores.

Lo antes descrito se debe a que, los micropares galvánicos en las fases presentes de la microestructura del acero Llegada son menos reactivos en presencia del inhibidor *M. spicata* en esta concentración, y esto permite a su vez la formación de una película protectora, que además es estable, ya que se observa está desarrollando una resistencia eléctrica sobre la superficie del acero lo que concibe a que sus valores de Ecorr e Icorr disminuyan. Caso contrario a lo que sucedió con las demás concentraciones de ambos inhibidores que pueden estar presentando alteraciones en el medio etanólico lo que está perturbando la eficiencia del Inhibidor.

El acero de Llegada en contacto con el medio etanólico y la presencia del inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 ppm, presenta una menor tendencia a la corrosión, en comparación con el acero sin el uso de este inhibidor, lo que indica que el acero en esta concentración es la ideal para proteger el acero en este medio.



Figura 41 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 42 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

 Tabla 9 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acer	Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones										
Sin Inhibidor											
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Ico (mA	orr /cm²)		Bc (mV/dec)		Ba (mV/dec)				
0	-75.26	5.88	3E-5		278			299			
6	-115.05	7.35	5E-5		203			259	)		
12	-118.27	6.14	4E-5		216			303	3		
18	-118.27	6.20	)E-5		213			313	3		
24	-120.31	7.09	9E-5		233			315	5		
		М.	spicata					0. vulgare			
		10	0 ppm					100 ppm			
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-440.32	8.41E-6	216	544	85.70	-48.68	8.56E-5	198	319	-45.58	
6	-644.04	2.38E-6	112	265	96.76	-125.80	1.26E-4	208	155	-71.43	
12	-174.22	2.13E-6	37	250	96.53	-158.61	1.18E-4	197	161	-92.18	
18	-49.68	3.50E-6	125	212	94.35	-172.21	1.06E-4	170	186	-70.97	
24	19.89	1.62E-6	134	271	97.72	-147.76	1.65E-4	194	238	-132.72	
		15	0 ppm			150 ppm					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	46.77	8.50E-5	194	175	-44.56	-165.74	1.14E-4	168	198	-93.88	
6	-76.34	1.44E-4	294	250	-95.92	-224.44	8.80E-5	134	204	-19.73	
12	-175.26	3.19E-4	189	211	-419.54	-254.46	9.28E-5	120	309	-51.14	
18	-249.26	8.60E-4	151	155	-1287.10	-230.37	1.34E-4	132	194	-116.13	
24	-299.71	3.42E-4	127	180	-382.37	-252.29	1.90E-4	126	189	-167.98	
	300 ppm					300 ррт					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-13.29	6.25E-5	192	233	-6.29	-13.44	6.56E-5	191	191	-11.56	
6	-85.18	1.20E-4	247	208	-63.27	-85.48	9.19E-5	229	191	-25.03	
12	-122.58	1.38E-4	249	191	-124.76	-122.58	9.34E-5	246	198	-1421	
18	-131.00	1.39E-4	245	211	-124.19	-131.72	9.48E-5	235	202	-52.90	
24	-132.79	1.39E-4	219	189	-96.05	-132.79	9.24E-5	205	183	-30.32	







Figura 44 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en diferentes Concentraciones el Tiempo.

### 4.1.3.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones

En las Figuras 45 y 46 se muestran los resultados obtenidos de los espectros de Nyquist de las pruebas del acero de Llegada en contacto con el medio etanólico en presencia de los inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente, en ellas podemos observar que tienen un compartimiento similar en contacto con el medio etanólico sin inhibidor, en la cual en un inicio se percibe la formación de un semicírculo incompleto de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias, seguido de un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias, a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. Cabe mencionar que ya hemos descrito por qué sucede este fenómeno anteriormente en los resultados del acero en las 3 condiciones contacto con el medio etanólico sin inhibidor. Sin embargo, con el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 ppm se observa que se logra formar a las uno horas de inmersión el semicírculo capacitivo/resistivo completo. También podemos observar que con el Inhibidor *O. vulgare* a las cero horas de inmersión con una concentración de 300 ppm, se exhibe un retorno en el diagrama de Nyquist, lo cual puede estar asociado a un rizo inductivo por lo que el proceso de corrosión está controlado por difusión de especies en esta concentración.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 47 y 48, en ellos se muestra que los valores de más altos que se presentaron para resistencia de la solución fueron para el inhibidor de *M. spicata* con la concentración de 100 ppm. También podemos observar en ellos que tienen un comportamiento similar presentado en el medio etanólico sin inhibidor, en donde en la mayoría de las pruebas se muestra la formación de dos pendientes una en alta y otra en bajas frecuencias lo que concuerda con la formación de los dos semicírculos en los diagramas de Nyquist. Así mismo podemos observar que el acero con el empleo del Inhibidor *M. spicata* con una concentración de 100 ppm a pesar de presentar una tendencia en la cual sus valores de impedancia disminuyen y aumentan consecutivamente muestra un comportamiento capacitivo/resistivo; este fenómeno se puede deber a una adsorción y desorción de especies del inhibidor sobre la superficie del metal. Por otra parte, todas las pruebas muestran una tendencia de un comportamiento de tipo capacitivo al observar la tendencia que presentan al ir disminuyendo los diámetros de los semicírculos en los espectros de Nyquist, así como sus valores de impedancia.

Además, en la Tabla 10 se exponen los valores de estas impedancias, las cuales se presentan graficadas en la figura 49, donde podemos tener una mejor representación de los valores de impedancia total de todos los resultados, y así observar la diferencia de la resistencia que presenta el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 ppm, en comparación con las pruebas del acero de Llegada sin el empleo del inhibidor y con el empleo de estos en las diferentes concentraciones.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 50 y 51, en ellas se muestra que en las cero horas de inmersión se observa que exclusivamente con el empleo del inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 ppm presenta un aumento en el ángulo de fase lo cual podría afirmar que la película que forma el inhibidor al inicio es menos porosa en comparación concentraciones, sin embargo pareciera no ser tan estable entre las cero y uno horas de inmersión, por una disminución en el ángulo de fase, a este tenor después podemos observar un aumento del ángulo de fase hasta 40° lo que indica que se volvió más estable y menos porosa la película del inhibidor depositada sobre la superficie del metal.



Figura 45 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 46 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 47 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 48 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

 Tabla 10 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor								
	Tiempo (h)	Impedancia Total						
	0	362067						
	1	247166						
	10	165202						
	20	163470						
	M. spicata	O. vulgare						
	100 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	2996922	138355						
1	3953109	43735						
10	2136030	32470						
20	2430742	25036						
	150 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	66130	57916						
1	54733	31102						
10	49937	14767						
20	46234	13231						
	300 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	264758	360069						
1	139733	226321						
10	77771	126675						
20	72727	103543						



Figura 49 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en el Tiempo.



Figura 50 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 51 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

# 4.1.4 Resultados comparativos de la Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Los resultados de las pruebas de las curvas polarización potenciodinámica del acero Templado a las cero horas de inmersión en contacto con Bioetanol y con los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* en 100, 150 y 300 ppm se muestran en las figuras 52 y 53 respectivamente, en ellas se observa el mecanismo de corrosión por disolución anódica continúa puesto que las ramas anódicas de las curvas no presentan indicios de pasivación, a excepción de dos casos con el inhibidor *O. vulgare*; el primero se presenta en la concentración de 100 ppm en las veinticuatro horas de inmersión, donde se observa un disminución de la densidad de corriente aproximada a un valor de Ecorr de 400 mV, el cual después presenta una tendencia a lo que sería casi una pasivación, y el segundo caso se presenta en la concentración de 300 ppm en las cero horas de inmersión, en la cual se presentan variaciones de la rama anódica en al cual presenta una tendencia a querer pasivarse sin llegar a la pasivación, seguida de otra tendencia de disminución y aumentos de densidad de corriente, esto se atribuye a la adsorción y desorción de especies del inhibidor.

Asimismo, a las cero horas de Inmersión tanto con el inhibidor de *M. spicata* en la concentración de 150 ppm presenta el valor más catódico de Ecorr (-383.33 mV), al igual que con el inhibidor *O. vulgare* el valor más catódico de Ecorr (-383.33 mV) se presenta en la concentración de 150 ppm, por lo cual el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentó antes que en las demás concentraciones de cada inhibidor respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también. En cuanto a las ramas catódicas de las curvas de polarización, no se identifica alguna diferencia significativa en la pendiente de Tafel con el empleo de los inhibidores.

En la Tabla 11 se pueden observar los resultados de las curvas de polarización del acero de Templado sin el empleo de los inhibidores y también con el empleo de estos, en ella podemos observar que se presenta inhibición en todas las concentraciones con ambos inhibidores, pero también podemos observar que exclusivamente se presentaron eficiencias de inhibición con el inhibidor *O. vulgare* en una concentración de 150 ppm, donde sus valores de Icorr se redujeron en tres órdenes de magnitud pasando de  $1x10^{-5}$  a  $1x10^{-8}$  en comparación con la condición del acero sin el empleo del inhibidor, exhibiendo que en las cero horas de inmersión presenta una inhibición se mantuvieron sobre valores del 99% de eficiencia de inhibición.

En las Figuras 54 y 55 se presenta una comparativa de los valores de Ecorr e Icorr, en las cuales se aprecia claramente que con el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 150 ppm, (sus valores de Ecorr se mantienen sobre de 300 y 400 mV es decir está en valores más activos pero disminuye su Icorr), esto se debe muy probablemente a la interacción inicial del inhibidor con la superficie del acero en la que las reacciones redox se ven afectadas por la propia composición química y la concentración del inhibidor. Sin embargo, disminuyen sus valores de Icorr, en comparación con el acero Templado sin la presencia del inhibidor y con las demás concentraciones de ambos inhibidores.

Concusión Preliminar: el acero templado con el inhibidor O. vulgare en una concentración de 150 ppm presenta la mejor eficiencia de inhibición durante las veinticuatro horas de monitoreo, por lo que presenta una menor tendencia a la corrosión en comparación con el acero sin el empleo del inhibidor y con el empleo de estos en las demás concentraciones.


Figura 52 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 53 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones. en el Tiempo.

 Tabla 11 Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo										
Sin Inhibidor										
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Ico (mA/	orr /cm²)	Bc (mV/dec)			Ba (mV/dec)			
0	-116.04	1.40	)E-4		205		215			
6	-97.84	8.65	5E-5		193		190			
12	-119.67	8.73	E-5		188		195			
18	-165.72	8.45	БЕ-5		149			227		
24	-159.67	8.75	5E-5		160			207		
		<i>M</i> . <i>s</i>	picata				0	). vulgare		
	1	100	ppm		1		1	100 ppm		
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr	$B_{c}$	Ba (mV/dec)	EI%
0	10.61	4 61E-5	215	176	67.07	-56.45	8 54E-5	202	227	39.00
6	-54.75	9.60E-5	178	177	-10.98	-75.26	9.49E-5	163	181	-9.71
12	-72.04	1.06E-4	218	165	-21.42	-91.39	1.85E-4	219	163	- 111.91
18	-100.37	1.18E-4	230	185	-39.64	-101.07	1.65E-4	176	109	-95.27
24	-122.58	1.51E-4	218	188	-72.57	-119.35	1.45E-4	165	128	-65.71
150 ppm							1	l50 ppm		1
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%
0	-8.00	7.07E-5	188	159	49.50	-383.33	1.55E-8	138	218	99.99
6	-107.16	1.68E-4	234	190	-94.22	-420.43	1.23E-8	156	178	99.99
12	-89.40	1.19E-4	182	179	-36.31	-423.65	1.32E-8	174	217	99.98
18	-626.35	2.03E-6	223	233	97.60	-350.53	2.87E-8	229	244	99.97
24	-159.05	1.52E-4	143	160	-73.71	-384.40	3.50E-8	235	244	99.96
		300	ppm				3	300 ppm		
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%
0	9.05	3.55E-5	175	192	74.64	-73.91	1.89E-5	194	81	86.50
6	82.30	2.32E-4	277	146	-168.21	-73.23	5.44E-5	213	172	37.11
12	-133.33	2.80E-4	227	163	-220.73	-87.69	7.39E-5	207	174	15.35
18	-140.86	2.75E-4	196	157	-225.44	-115.02	8.84E-5	165	199	-4.62
24	-163.97	1.52E-4	164	131	-73.71	-380.98	5.89E-7	239	172	99.33



Figura 54 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 55 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.4.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

En las Figuras 56 y 58 se muestran los resultados obtenidos de los espectros de Nyquist de las pruebas del acero de Templado en contacto con el medio etanólico en presencia de los inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente, en ellas podemos observar que tienen un compartimiento similar en contacto con el medio etanólico sin inhibidor, en la cual en un inicio se percibe la formación de un semicírculo incompleto de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias, seguido de un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias, a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. Sin embargo, podemos observar que *O. vulgare* en la concentración de 150 ppm se observa que se logran formar durante las veinticuatro horas de monitoreo los semicírculos completos de tipo capacitivo/resistivo completo. Aunado a lo anterior se presenta también una Impedancia de Warburg a las veinte horas de inmersión. También podemos observar que esta situación se presenta en la una concentración de 100 ppm entra las 10 y veinte horas de inmersión y 300 ppm en las cero horas de inmersión.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 58 y 59, en ellos se muestra que los valores de más altos que se presentaron para resistencia de la solución fueron para el inhibidor de *O. vulgare* con la concentración de 150 ppm. También podemos observar en ellos que tienen un comportamiento similar presentado en el medio etanólico sin inhibidor, en donde en la mayoría de las pruebas se muestra la formación de dos pendientes una en alta y otra en bajas frecuencias lo que concuerda con la formación de los dos semicírculos en los diagramas de Nyquist. Así mismo podemos observar que el acero con el empleo del Inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 150 ppm presenta crestas en frecuencias de 1 a 10 Hz, las cuales vemos que tienen una tendencia de aumentar en tamaño desde las cero a las diez horas de monitoreo, esto podemos verlo en el diagrama de Nyquist también donde a las veinte horas disminuyo el diámetro del semicírculo presentándose además una Impedancia de Warburg por lo que el proceso fue controlado por Difusión de Especies, por lo cual la película del inhibidor presento disminución en su desempeño de protección del acero debido a una desorción de especies del inhibidor de la superficie del metal.

Además, todas las pruebas muestran una tendencia de un comportamiento de tipo capacitivo al observar la tendencia que presentan al ir disminuyendo los diámetros de los semicírculos en las gráficas de Nyquist, así como sus valores de impedancia. Por otra parte, en la Tabla 12 se exponen los valores de estas impedancias, las cuales se presentan graficadas en la figura 60, en la cual se observan los valores de impedancia total de todos los resultados, en la cual se aprecia la resistencia que presenta el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 150 ppm, en comparación con las pruebas del acero Templado sin el empleo del inhibidor y con el empleo de estos en las diferentes concentraciones.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 61 y 62, en ellas se muestra que en las cero horas de inmersión se observa que exclusivamente con el empleo del inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 150 ppm presenta una disminución del ángulo de fase lo cual podría deberse a que la película que forma el inhibidor evita una adsorción de especies del medio etanólico, evitando así un intercambio iónico entre la superfície del metal y el medio, sin embargo podemos observar que existe un aumento en el ángulo de fase muy cercanos a valores de casi 70° a las veinte horas de inmersión, y que además podemos ver que presentan un mayor número de crestas de ángulo lo que nos indica que su proceso de corrosión es distinto, y también este aumento lo volvió nuevamente más capacitivo y por ello la película del inhibidor se volvió permeable, lo que permite un intercambio iónico con el medio, lo cual podemos observar y afirmar en nuestros diagrama de Nyquist al ver que disminuyo el diámetro del semicírculo y se presentó la Impedancia de Warburg.



Figura 56 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 57 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 58 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 59 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor								
Ti	empo (h)	Impedancia Total						
	0	55059						
	1	51049						
	10	46488						
	20	37670						
M	I. spicata	O. vulgare						
	100 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	47637	95106						
1	41430	48097						
10	40990	35492433						
<b>20</b> 27546		26720476						
	150 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	40425	891935484						
1	22707	595161290						
10	18755	479838710						
20	15716	133870968						
	<b>300 ppm</b>							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	183463	10271741						
1	22950	76465						
10	17851	9742649						
20	14283	57499						

**Tabla 12** Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 60 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 61 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 62 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

#### 4.1.5 Resultados comparativos del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones

Los resultados de las pruebas de las curvas polarización potenciodinámica del acero Revenido a las cero horas de inmersión en contacto con Bioetanol y con los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* en 100, 150 y 300 ppm se muestran en las figuras 63 y 64 respectivamente, en ellas se observa el mecanismo de corrosión por disolución anódica continúa puesto que las ramas anódicas de las curvas no presentan indicios de pasivación, sin embargo en casi todos los ensayos se presentan pseudopasivaciones seguidos de incrementos abruptos de corriente, así como disminuciones de la misma, por lo cual consideramos nuevamente que este fenómeno presentado se atribuye a la adsorción y desorción de especies del inhibidor, como se presenta en el acero Templado con el empleo de los inhibidores.

Asimismo, a las cero horas de Inmersión tanto con el inhibidor de *M. spicata* en la concentración de 100 ppm presenta el valor más catódico de Ecorr (-118.81 mV), al igual que con el Inhibidor *O. vulgare* el valor más catódico de Ecorr (1.51 mV) se presenta en la concentración de 300 ppm, por lo cual el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentó antes que en las demás concentraciones de cada inhibidor respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también. En cuanto a las ramas

catódicas de las curvas de polarización, no se identifica alguna diferencia significativa en la pendiente de Tafel con el empleo de los inhibidores.

En la Tabla 13 se pueden observar los resultados de las curvas de polarización del acero de Revenido sin el empleo de los inhibidores y también con el empleo de estos, en ella podemos observar que a excepción del acero en presencia del Inhibidor M. spicata en 100 ppm, se presenta inhibición en todas las demás concentraciones con ambos inhibidores, pero también podemos observar que exclusivamente se presentaron eficiencias de inhibición con el inhibidor O. vulgare en una concentración de 150 ppm, donde sus valores de Icorr se redujeron en tres órdenes de magnitud pasando de 1x10<sup>-5</sup> a 1x10<sup>-8</sup> inicialmente presentando una eficiencia de inhibición del 99%, la cual se reduce después de las seis horas de inmersión y nuevamente se presenta a las veinticuatro horas de inmersión una eficiencia del 99% en donde en comparación con el acero sin inhibidor a esa hora sus valores de Icorr se redujeron también en tres órdenes de magnitud pasando de 1x10<sup>-4</sup> a 1x10<sup>-7</sup>; por lo cual consideramos que este fenómeno se atribuye nuevamente a una adsorción y desorción de especies, en donde pudiera ser que en un inicio (cero horas de inmersión) las moléculas del inhibidor se depositan sobre la superficie del material, pero en las seis horas de inmersión se desprenden o se agotan estas moléculas, por lo que los sitios activos quedan expuestos nuevamente a un intercambio iónico con el medio, no obstante en las veinticuatro horas de inmersión estas moléculas que están presenten en el medio nuevamente alcanzan la superficie del metal y depositan sobre ella logrando taponear o bloquear los sitios activos, logrando así obtener nuevamente una eficiencia del 99%.

En las Figuras 63 y 64 podemos observar una comparativa del comportamiento de los valores de Ecorr e Icorr, en las cuales se exhibe claramente que con el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 100 ppm, presenta valores menos activos al inicio y al final de la prueba, además de la disminución sus valores de Icorr, en comparación con el acero Revenido sin la presencia del inhibidor.

El acero Revenido con la presencia del inhibidor *O. vulgare* presenta la mejor inhibición, sin embargo, se presentan eficiencias de inhibición al inicio y al final de las pruebas, por la película protectora que se forma en un inicio de las pruebas solo es estable hasta después de seis horas de inmersión, y no es hasta después de 24 que se vuelve a hacer estable esta película protectora.



Figura 63 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 64 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Tabla 13Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en lacondición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones<br/>en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones											
Sin Inhibidor											
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	(r	B <sub>c</sub> nV/dec)			B <sub>a</sub> (mV/dec)				
0	-140.86	9.49E-5	(1	126			208				
6	-208.92	9.88E-5		153				247			
12	-231.23	9.88E-5		145				260			
18	-240.86	1.28E-4		155				256			
24	-247.65	1.09E-4		151				259			
		M. spicate	a				0. v	ulgare			
		100 ppm	1				100	) ppm			
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	EI%	
0	-118.81	1.24E-4	163	230	-30.66	117.14	8.57E-8	297	181	99.91	
6	-234.94	1.23E-4	137	194	-24.49	-122.58	6.79E-5	220	210	31.28	
12	-201.75	2.49E-4	154	192	-152.02	-144.08	6.82E-5	192	208	30.97	
18	-226.51	2.88E-4	174	240	-125.00	-175.26	5.68E-5	201	222	55.63	
24	-276.31	2.97E-4	150	300	-172.48	87.94	6.30E-7	34	50	99.42	
	-	150 ppm	- -	-		150 ppm					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-68.17	5.46E-5	194	219	42.47	15.59	4.54E-5	240	222	52.16	
6	-81.18	4.31E-5	184	231	56.38	-52.68	1.69E-4	252	91	-71.05	
12	-72.38	4.07E-5	189	221	58.81	-20.43	6.80E-5	173	117	31.17	
18	-92.90	3.69E-5	180	225	71.17	-29.56	5.22E-5	148	123	59.22	
24	-130.55	7.46E-5	195	258	31.56	-32.79	6.05E-5	158	117	44.50	
300 ppm					300 ppm						
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	1.71	3.40E-5	1.71	233	64.17	1.58	5.12E-5	211	196	46.05	
6	-93.54	1.15E-4	-93.54	208	-16.40	-93.54	9.06E-5	159	152	8.30	
12	-205.91	2.51E-4	-205.91	191	-154.05	-205.91	2.26E-4	159	235	-128.74	
18	-244.26	4.82E-4	-244.26	211	-276.56	-244.08	5.28E-4	177	200	-312.50	
24	-296.96	5.45E-4	-296.96	189	-400.00	-297.44	4.38E-4	168	459	-301.83	







Figura 66 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en el Tiempo.

## 4.1.5.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

En las Figuras 67 y 68 se muestran los resultados obtenidos de los espectros de Nyquist de las pruebas del acero Revenido en contacto con el medio etanólico en presencia de los inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente, en ellas podemos observar que tienen un compartimiento similar en contacto con el medio etanólico sin inhibidor y con el inhibidor presente como en los resultados antes descritos, en la cual en un inicio se aprecia la formación de un semicírculo incompleto de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias, seguido de un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias; en algunos ensayos se observa la formación de un solo semicírculo, a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 69 y 70, en ellos podemos observar que para ambos inhibidores en las cero horas de inmersión se presentan valores de impedancia mayores que el acero sin el empleo del inhibidor como lo describimos anteriormente. El hecho notorio de que se presenten valores de impedancia mayores en las cero horas de inmersión en comparación con las curvas de polarización se debe a la forma en que la se realizaron las pruebas empezando por la técnica de EIE seguida de la técnica Polarización Potenciadinámica, por lo cual podemos observar mayores impedancias al inicio del monitoreo en todas las pruebas en comparación con el acero sin inhibidor. También nuevamente todas las pruebas mostraron comportamiento de tipo capacitivo al observar la tendencia que presentan al ir disminuyendo los diámetros de los semicírculos en los espectros de Nyquist, así como sus valores de impedancia.

En la Tabla 14 se exponen los valores de estas impedancias, las cuales se presentan graficadas en la figura 71, en la cual podemos observar los valores de impedancia total de todos los resultados. En ella podemos observar que se presentan las mayores impedancias con el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 300 ppm y con el inhibidor *O. vulgare* en las concentraciones de 100, y 300 ppm. Sin embargo, a las diez horas de inmersión se presenta el valor de impedancia más grande con el inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 300 ppm, pero con él inhibidor *M. Spicata* con una concentración de 150 ppm se ve una tendencia de mayor de estabilidad en sus valores de impedancia. Esta discrepancia en los valores de impedancia en comparación con las eficiencias de las Curvas de Polarización se debe al hecho notorio antes mencionado a las cero horas de inmersión.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 72 y 73, presentan en todos los casos con poca variación el mismo número de crestas de onda, por lo que el proceso de corrosión es el mismo en todos los ensayos. Además, podemos observar que el acero en contacto con el inhibidor *O. vulgare* en una concentración de 150 ppm presenta una tendencia de incremento en el ángulo de fase llegando hasta valores cercanos de 25°, por lo que se atribuye a que no hay una película inhibidora, y empieza existir adsorción de especies del medio etanólico, lo cual puede ser corroborado con la Tabla 14 y la Figura 71.



Figura 67 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 68 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidor *O. Vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 69 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 70 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor								
Т	iempo (h)	Impedancia Total						
	0	34142.76						
	1	30201.76						
	10	28667.11						
	20	25480.12						
Λ	1. spicata	O. vulgare						
100 ppm								
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	46163	153762						
1	13224	112321						
10	14690	35688612						
<b>20</b> 13206		102420						
150 ppm								
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	178603	212241						
1	155784	29374						
10	145643	28942						
20	105076	24194						
	<b>300 ppm</b>							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	54964	314491						
1	12947	201937						
10	10529	162391						
20	8250	141097						

 Tabla 14 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 71 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en el Tiempo.



Figura 72 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 73 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Bioetanol de Caña e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

#### 4.1.6 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización en las 3 Condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5

Los resultados de las curvas de polarización del acero en contacto con Gasohol E-5 en las 3 condiciones se muestran en la figura 74, en ella se puede observar que a las cero horas de inmersión las 3 condiciones presentan un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua así como en las pruebas experimentales en contacto con bioetanol, sin embargo en esta condición el acero Templado exhibe el valor más catódico de Ecorr (-443.10 mV) por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron antes que en el acero de Llegada y Revenido respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también.

En la Tabla 15 se puede observar que el Acero de Llegada presenta los valores más pequeños de Icorr (8.63E-9 mA/cm<sup>2</sup>), esto se atribuye a que las propiedades mecánicas de mismo acero lo hacen altamente resisten a la corrosión en la industria del transporte de hidrocarburos, cabe mencionar que en esta condición del acero, la de Temple y Revenido sus valores de Icorr es mucho más pequeños en comparación con el medio etanólico, con una diferencia de entre 3 y 4 órdenes de magnitud (Tabla 7 y 15).

Durante las veinticuatro horas de inmersión el acero en las 3 condiciones en contacto con este medio no se presenta pseudopasivaciones como se presenta en contacto con el medio etanólico. Tampoco se presenta alguna diferencia significativa en las ramas catódicas de las curvas de polarización en la pendiente de Tafel, con la aplicación de los diferentes *TT* y el acero de llegada.

Podemos observar en las figuras 75 y 76 lo valores graficados de Ecorr e Icorr de la Tabla 15 donde podemos observar que el acero en la condición de llegada presenta una disminución en sus valores de Ecorr e Icorr menores en comparación con el acero Templado y Revenido, lo que indica que el acero por sí mismo con las propiedades termomecánicas que ya se le se le han aplicado en su fabricación, le dan una alta resistencia a la corrosión. También se puede observar que el acero Templado y Revenido presenta una tendencia en los valores de Icorr de pasar de valores de  $1x10^{-8}$  a  $1x10^{-9}$  mientras que el acero de Llegada se mantiene en un rango de valores de Icorr de  $1x10^{-9}$ .

Conclusión Preliminar: El acero de Llegada en contacto con el medio Gasohol E-5 presenta la menor tendencia a la corrosión en comparación con el acero Templado y Revenido, lo cual indica que los cambios generados en las fases de la microestructura del acero empleando los *TT* da como resultado una mayor tendencia a la corrosión a la que presenta el acero sin la aplicación de otro *TT*.



Figura 74 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero X-70 en Contacto con Gasohol E-5.

 Tabla 15 Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo.

Acero API X-70 en las 3 condiciones en contacto con Gasohol E-5								
De Llegada								
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba				
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)				
0	-87.43	8.63E-9	NSD	248				
7	115.59	7.94E-9	233	236				
16	79.41	6.13E-9	NSD	208				
24	-21.50	6.20E-9	NSD	251				
		Temple						
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba				
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)				
0	-443.10	1.67E-8	150	284				
7	-439.91	8.14E-9	NSD	157				
16	-456.64	1.19E-8	NSD	322				
24	-447.31	9.07E-9	NSD	271				
		Revenido						
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba				
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)				
0	-377.81	1.83E-8	177	NSD				
7	-292.47	8.19E-9	224	231				
16	-364.47	1.20E-8	NSD	248				
24	-351.07	1.74E-8	NSD	275				



Figura 75 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo.



Figura 76 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo.

### 4.1.6.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en las 3 Condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5

En la Figuras 77 se muestran los resultados de los gráficos de Nyquist del acero API X-70 en las 3 condiciones del acero. En ellos se puede observar que, a las cero horas de inmersión se presenta para las 3 condiciones del acero en altas frecuencias la formación de un semicírculo capacitivo vinculado al proceso de transferencia de carga. También se puede observar que el acero Revenido presenta un mayor diámetro en comparación con el acero de Llegada y Templado a las cero horas de inmersión, esto se debe nuevamente a la forma en la que se realizaron las pruebas alternando entre las técnicas de EIE Y PPC, sin embargo, podemos observar que durante las veinticuatro horas de monitoreo la tendencia que presentan los semicírculos es relativa a los resultados obtenidos con la prueba de PPC, en la cual de manera general en las seis horas de inmersión hay un aumento de los diámetros de los semicírculos para el acero de Llegada y Templado los cuales presentan una mayor resistencia a la corrosión en este medio, mientras que el acero Revenido disminuye su diámetro de una forma muy grave. Y en las horas posteriores de inmersión la disminución de los diámetros del acero en la condición de Llegada y Temple es muy aguda al igual que sus valores de Icorr en la técnica de PPC, mientras que el acero revenido presenta la tendencia más grave en la disminución de los semicírculos en comparación con el acero de Llegada y Templado. Asimismo, un aumento en el diámetro del semicírculo señala que la velocidad de corrosión decrece, corroborando nuevamente lo mencionado en la técnica de curvas de polarización acerca de que el acero en estas dos condiciones respecto al tiempo fue aumentando sus valores de Ecorr y reduciendo sus valores de Icorr.

En la Figura 78 se presenta el diagrama de Bode, las pruebas mostraron un comportamiento de tipo capacitivo, también en este diagrama se puede observar que la impedancia del electrodo del acero de Llegada y Templado aumenta considerablemente conforme el tiempo de monitoreo se incrementa, mientras que de igual forma pasa con el acero Templado pero este solo se incrementa ligeramente, mientras que el acero Revenido muestra una tendencia en sus valores de impedancia, de disminuir desde las cero y hasta las catorce horas su valores de impedancia total, el comportamiento anterior tiene que ver con el deterioro que experimenta la película de óxido protector que se forma sobre la superficie del acero en contacto con la solución. (Hernández & Hernández Alvarado, 2008). En la Tabla 16 se muestran los valores de los resultados de las impedancias totales del acero en las 3 condiciones, y para una mejor perspectiva de los valores se presentan graficados en la Figura 79. También la cresta que se presenta en los valores de las lecturas a lo largo de las frecuencias es atribuida a la formación de los

semicírculos en nuestro diagrama de Nyquist, lo cual afirma que el proceso fue controlado por transferencia de carga

En la Figura 80 se muestra el diagrama de Bode-Fase, en el cual a las cero horas de Inmersión los ángulos de fase en el intervalo de altas frecuencias están relacionados con la transferencia de carga del proceso de formación de una película de óxido estable, en esta condición experimental el acero de Llegada exhibe el mayor ángulo de fase. Variaciones en los ángulos de fase disminuyendo gradualmente del valor de 90° corresponden en las pruebas a la presencia de poros en la película de óxido. (Ballesteros, et al., 2011). También podemos observar en los diagramas que a las diferentes horas de inmersión el acero en las 3 condiciones muestra similitud en sus crestas de onda, lo que nos indica que se están llevando a cabo procesos similares de corrosión en todos los ensayos.

El acero en la condición de Llegada y Templado muestran una mejor resistencia a la corrosión en comparación con el acero Revenido, ya que su película de productos de corrosión es más estable, sin embargo, con los diagramas de Bode-Fase también podemos observar que los procesos de corrosión del acero en la condición de Templado y Revenido son muy similares por la similitud en sus crestas de onda, aunado a ello relativamente el acero en las 3 condiciones presenta una alta resistencia a la corrosión, no obstante el acero de Llegada en el medio Gasohol E-5 es el más resistivo a la corrosión.



Figura 77 Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo.



Figura 78 Diagramas de Bode de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5 en el Tiempo.

Tabla 16 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5 en elTiempo.

Impedancia Total								
Tiempo (h)	Acero de Llegada	Acero Templado	Acero Revenido					
0	165899324	123560744	123560744					
6	221568678	557242976	557242976					
14	250301249	393826483	393826483					
22	208998179	607524979	607524979					



Figura 79 Impedancias Totales del Acero API X-70 en las 3 en Contacto con Gasohol E-5 Condiciones en el Tiempo.



Figura 80 Diagramas Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-5.

# 4.1.7 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

Los resultados de las curvas de polarización del acero de Llegada en contacto con Gasohol E-5 y los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* se muestran en las figuras 81 y 82 respectivamente; de manera general se puede observar que desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión en ambos medios se presenta un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua al igual que las pruebas experimentales en contacto con bioetanol. También se puede observar que a las cero horas de inmersión en la concentración de 150 ppm se presenta el valor más catódico de Ecorr (-122.58 mV) con el inhibidor de *M. spicta*, mientras que para el inhibidor *O. vulgare* se presenta el valor más catódico de Ecorr (-255.85 mV) con una concentración de 100 ppm, por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron antes que sin el inhibidor y al igual que las demás concentraciones de los inhibidores respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también.

El comportamiento de la curva de polarización que se presenta a las cero horas de inmersión con el inhibidor *M. spicata* con la concentración de 300pmm se debe a la interacción inicial del inhibidor con la superficie metálica, formando posiblemente una película superficial la cual logra ser más estable, resultado de la disminución en los valores de Icorr, a las siete horas de inmersión, pero la cual aumenta nuevamente después de dieciséis horas de inmersión, como se observa en la Figura 81. Igualmente se puede observar que durante las veinticuatro horas de inmersión no se presentan pseudopasivaciones como fue el caso en contacto con el medio bioetanol, asimismo no se presenta alguna diferencia significativa en las ramas catódicas de las curvas de polarización en la pendiente de Tafel de todas las pruebas realizadas en esta condición.

En la Tabla 17 se puede observar que a las cero de inmersión con la presencia del inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm se presenta el valor más pequeño de Icorr (6.47E-7 mA/cm<sup>2</sup>) *O. vulgare* en una concentración de 150 ppm se presenta el valor más pequeño de la Icorr (2.63E-8 mA/cm<sup>2</sup>) en comparación las demás concentraciones de ambos inhibidores. Sin embargo, este valor de Icorr está por debajo de los valores obtenidos sin el empleo de los inhibidores (8.63E-9 mA/cm<sup>2</sup>). En las Figuras 83 y 84 podemos observar graficados los valores de Ecorr e Icorr de la Tabla 17 respectivamente, en la cual se presentan con una mejor perspectiva estos valores. Los valores de Icorr del inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 100 ppm y 150 ppm son los más cercanos a los

obtenidos sin el empleo de los inhibidores, sin embargo, los valores del acero sin inhibidor siguen siendo mayores por una orden de magnitud, por lo que no se presentó ninguna Inhibición con el empleo de los inhibidores en ninguna de la concentraciones empleadas, puesto que el acero en esta condición y sin el empleo de los inhibidores ofrece una alta resistencia a la corrosión en comparación con el bioetanol, siendo esta diferencia en sus valores de Icorr de 4 órdenes de magnitud pasando de 1x10<sup>-5</sup> a 1x10<sup>-9</sup>. Sumado a lo anterior, el empleo de concentraciones menores 100 ppm del inhibidor O. vulgare podría presentar mejores valores de Inhibición. Mientras que para el inhibidor M. spicata emplear concentraciones más altas a 300 ppm podría presentar mejores resultados de valores de Inhibición, dichas afirmaciones se sustentan de los resultados obtenidos de la gráfica 84, ya que también la efectividad de protección de un inhibidor depende de la naturaleza y composición química, tanto de la superficie metálica como del inhibidor. (Díaz, et al., 2019). Además, en todos los ensayos realizados se presentó una tendencia en la disminución de los valores de Icorr presentados a las cero horas de inmersión y hasta el final de las pruebas. Observando los valores obtenidos de Ecorr e Icorr en la Tabla 17 junto con las Figuras 81 y 82, también se puede observar que a pesar de que no existió una eficiencia de Inhibición como se esperaba en la hipótesis descrita en este trabajo de investigación, se observa que existió una tendencia del acero en presencia de los inhibidores en todos los casos a disminuir sus valores de Icorr, sin embargo estas disminuciones no alcanzan los valores de Icorr que presenta el acero sin el empleo del inhibidor, siendo el más cercano el inhibidor O. vulgare en una concentración de 100 ppm como se mencionó anteriormente, ya que es el que presenta valores de Icorr más cercanos a los que presenta el acero sin el empleo de los inhibidores, por lo que esto nos podría indicar que posiblemente el inhibidor O. vulgare en una menor concentración podría ser más efectivo ante la corrosión en el medio Gasohol E-5.



Figura 81 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 82 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

**Tabla 17** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo											
Sin Inhibidor											
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Ico (mA/	orr (cm²)		Bc (mV/dec)		Ba (mV/dec)				
0	-87.43	8.63	E-9		NSD		248				
7	115.59	7.94	-E-9		233		236				
16	79.41	6.13	E-9		NSD			208			
24	-21.50	6.20	)E-9		NSD			25	1		
		М.	spicata					O. vulgare			
		10	0 ppm				100 ppm				
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	17.43	6.47E-7	239	254	-7397.10	-255.85	2.97E-8	175	242	-244.15	
7	65.05	6.59E-7	232	237	-8199.75	50.53	1.87E-8	304	212	-135.52	
16	83.87	3.92E-7	231	203	-6294.78	-45.95	1.63E-8	108	194	-165.91	
24	115.59	2.32E-7	230	221	-3641.94	43.29	1.04E-8	232	223	-67.74	
150 ррт						<u>.</u>	150 ppm		·		
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-122.58	3.12E-6	-122.58	3.12E-6	-36052.95	111.54	2.63E-8	276	206	-204.75	
7	14.76	1.23E-6	14.76	1.23E-6	-15391.18	-94.90	1.88E-8	208	87	-136.78	
16	28.66	1.27E-6	28.66	1.27E-6	-20617.78	-138.48	2.01E-8	188	118	-227.90	
24	34.40	1.31E-6	34.40	1.31E-6	-21029.03	201.52	1.34E-8	227	300	-116.13	
		30	0 ppm			300 ppm					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-38.17	6.58E-7	-38.17	6.58E-7	-7524.57	-10.63	1.27E-7	321	202	-1371.61	
7	-234.63	1.17E-7	-234.63	1.17E-7	-1373.55	-52.46	1.25E-7	235	220	-1474.31	
16	89.78	5.49E-7	89.78	5.49E-7	-8855.95	-131.18	1.21E-7	238	211	-1873.90	
24	111.20	4.34E-7	111.20	4.34E-7	-6900.00	-152.56	9.25E-8	229	218	-1391.94	



**Figura 83** Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 84 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.7.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

En las Figuras 85 y 86 se muestran los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist de las pruebas del acero de Llegada en contacto con el medio Gasohol E-5 en presencia de ambos inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente. En ellas podemos observar que a las cero horas de inmersión se presenta la formación de un semicírculo de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias para ambos inhibidores, pero también podemos observar que para el inhibidor M. spicata en la concentración de 300 ppm también se presenta un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias seguido del primer semicírculo, a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. En el resto de las horas de inmersión, en los ensayos se observa la formación de un solo semicírculo. También se observa que con el inhibidor O. vulgare en una concentración de 100 ppm muestra un mayor diámetro que el acero sin inhibidor, esta discrepancia con los resultados de la técnica de CPP se debe a lo ya antes mencionado en resultados anteriores, ya que en los ensayos se alternan las técnicas de EIE Y CPP. Además, podemos observar que con el empleo de los inhibidores existe una tendencia en aumentar el diámetro de los semicírculos a mayores tiempos de inmersión, lo que corrobora nuevamente con la técnica de EIE de que hay una tendencia del acero con los inhibidores a crear una película superficial la cual podría ser permeable y por ellos presentar valores de Icorr mayores a los que se presenta en el acero sin inhibidor.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 87 y 88; en ellos podemos observar que a las cero horas de inmersión el inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 100 ppm presenta un mayor valor de impedancia total como observamos en los Diagramas de Nyquist. En el resto de los tiempos de inmersión de manera general podemos observar que todas las pruebas mostraron un comportamiento de tipo capacitivo. También se presenta una tendencia en lo diagramas en la que todos los ensayos aumentan sus valores de impedancia total como con los diámetros de los semicírculos de los diagramas de Nyquist. Sin embargo, con *O. vulgare* con la concentración de 100 ppm tiene una tendencia mayor a aumentar sus valores de impedancia total al igual que con la concentración de 150 ppm, como se puede observar en la tabla 18 de los valores de impedancia total, los cuales se presentan graficadas en la figura 89, en la cual podemos observar los valores de impedancia total de todos los resultados de estas condiciones experimentales. En ella podemos observar que las mayores impedancias se presentan con la concentración de 100 ppm y 150 ppm del inhibidor *O. vulgare*, aunque se puede

observar que son mayores sus valores en comparación con las del acero sin el empleo del inhibidor, resultado de la tendencia a tener valores más cercanos de la Icorr del acero sin el inhibidor, con la técnica de PPC se puede observar que de manera general sus valores de Icorr no fueron mayores a los del acero sin inhibidor, pero si los más cercanos en comparación con la concentración de 300 ppm y todas las demás concentraciones del inhibidor *M. spicata*.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 90 y 91, en ellos se presentan en todos los casos con poca variación el mismo número de crestas de onda, lo que indica que el proceso de corrosión es el mismo en todos los ensayos.

En los ensayos realizados para el acero en la condición de Llegada en el medio gasohol E-5 no se observó una eficiencia con ningún inhibidor empleado, sin embargo se puede observar una tendencia a disminuir la densidad de corriente, pero estas son menores a las que presenta el acero sin el empleo de los inhibidores, por lo que existen dos vertientes, la primera sería seguir evaluando concentraciones más pequeñas a 100 ppm con *O. vulgare* o concentraciones mayores a 300 ppm de *M. spicata* para poder observar el comportamiento de la corrosión, y la segunda sería usar este acero en la industria sin el empleo de alguno de estos inhibidores probados, ya que la corrosión que presenta en el acero es demasiada baja, pero este criterio se dejaría en manos de los investigadores que deseen continuar evaluando este acero para el medio gasohol E-5 en futuras investigaciones.



**Figura 85** Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 86 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 87 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e *Inhibidor M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 88 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

 Tabla 18 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

	Sin Inhibidor						
Ti	empo (h)	Impedancia Total					
	Ō	165899324					
	6	221568678					
	14	250301249					
	22	208998179					
M	I. spicata	O. vulgare					
	100 ppm						
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	17872164	597868431					
6	19744042	740542079					
14	27231555	1028225810					
22	44452835	893828694					
150 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	3486992	164530762					
6	8188345	450068288					
14	77011352	885888723					
22	13058272	1366794030					
	<b>300 ppm</b>						
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	54964	78080775					
6	12947	91579016					
14	10529	94128732					
22	8250	127275042					



Figura 89 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.


Figura 90 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 91 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.8 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

Los resultados de las curvas de polarización del acero Templado en contacto con Gasohol E-5 y los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* se muestran en las Figuras 92 y 93 respectivamente; de manera general se puede observar que a las cero con el inhibidor *M. spicata* se presentan con 100 y 300 ppm que justo después de pasar el potencial de corrosión (Ecorr) presentan una tendencia vertical la cual representa una disminución de la Icorr característico de la formación de productos de corrosión o pasivación sin embargo con este inhibidor la capa de productos de corrosión no es muy estable o es porosa, por lo que se mantiene solo por un pequeño rango de potencial. Este proceso también se presentó a las dieciséis horas con la concentración de 300 ppm. Por otra parte, con el inhibidor *O. vulgare* no presenta este tipo de comportamiento a las cero horas de inmersión por lo que para estas y el resto de las pruebas durante veinticuatro horas de inmersión en ambos medios se presenta un mecanismo de corrosión anódica continua al igual que las pruebas experimentales en contacto con bioetanol.

En la Tabla 19 se puede observar que en ambos medios a las cero horas de inmersión en la concentración de 100 ppm, se exhiben los valores más catódicos de Ecorr, siendo estos -386.52 mV con el inhibidor de *M. spicta* y para el inhibidor *O. vulgare* con la concentración de 150 ppm -714.37 mV (Tabla 19), por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron antes que sin el inhibidor y en las demás concentraciones de los inhibidores respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también.

Asimismo, a las cero de inmersión se observa que con las concentraciones antes descritas se presentan los valores más pequeños de Icorr los cuales son 3.13E-8 mA/cm<sup>2</sup> con el inhibidor *M. spicata* y 1.77E-8 mA/cm<sup>2</sup> con el inhibidor *O. vulgare*, lo que indica que en esta condición del acero y esta concentración de inhibidor los micropares galvánicos de la microestructura son menos reactivos en el medio Gasohol E-5.

Con una mejor representación, en las Figuras 94 y 95 podemos observar graficados los valores de Ecorr e Icorr de la Tabla 19. En la Figura 94 podemos observar que únicamente con la concentración de 100 ppm con el inhibidor *O. vulgare* se presentan Inhibiciones después de las siete horas de inmersión y hasta las veinticuatro horas de inmersión, sin embargo estas Inhibiciones no se determinan como eficientes, a pesar de ello no podemos presumir o afirmar que estos inhibidores no sean funcionales o malos por sus características y/o propiedades, sino que únicamente, para este acero en esta condición y estas concentraciones, no son efectivos para inhibir la corrosión en el medio Gasohol E-5, además de que el acero por sí mismo en esta condición presenta una alta resistencia a la corrosión.

También podemos observar que, con el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 150 ppm y con todas las concentraciones empleadas de *O. vulgare*, se presenta con una tendencia la disminución de valores de Icorr. Sumado a lo anterior y lo anteriormente descrito podría indicar que para más estudios el empleo de una concentración entre 150 y 200 ppm de *O. vulgare*, podría ser más efectiva para Inhibir la Corrosión del acero Templado en el Medio Gasohol E-5.



Figura 92 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 93 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en Tiempo.

**Tabla 19** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes											
Sin Inhibidor											
Tiempo	Ecorr	Icorr B <sub>c</sub> B <sub>a</sub>									
(h)	(mV)	(mA/	/cm <sup>2</sup> )		(mV/dec)		(mV/dec)				
0	-443.10	1.67	7E-8		150		284				
7	-439.91	8.14	E-9		NSD		157				
16	-456.64	1.19	9E-8		NSD				322		
24	-447.31	9.07	'E-9		NSD			2	271		
M. spicata O. vulgare											
100 ppm							100 ppm	1			
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	E10/	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	E10/	
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E1%	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E1%	
0	-386.52	3.13E-8	NSD	217	-87.43	-45.50	5.50E-8	407	224	-229.34	
7	59.13	3.42E-7	244	259	-4101.47	-81.21	4.13E-8	179	267	-407.37	
16	78.38	1.34E-7	179	165	-1026.05	-131.86	2.05E-8	202	235	-72.27	
24	97.31	6.70E-8	270	230	-638.70	-83.92 1.90E-8 205 243 -109.4				-109.48	
		150	) ppm				150 ppm				
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Ecorr Icorr B <sub>c</sub> B <sub>a</sub> EI (mV) (mA/cm <sup>2</sup> ) (mV/dec) (mV/dec)				
0	-308.06	1.36E-7	168	576	-714.37	4.69	1.77E-8	165	261	-5.99	
7	-436.02	5.36E-8	140	31	-558.48	-288.90	7.27E-9	216	340	10.69	
16	-475.26	5.10E-8	221	208	-328.57	-259.67	7.22E-9	225	192	39.33	
24	-477.95	4.32E-8	177	219	-376.30	-252.09	7.10E-9	263	250	21.72	
			) ppm					<b>300 ppm</b>	1		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%	
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	1170	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	2170	
0	-215.05	4.70E-8	150	449	-181.44	11.77	1.15E-7	244	189	-588.62	
7	-379.17	1.50E-7	320	304	-1742.75	-113.12	1.12E-7	164	221	-1275.92	
16	-187.63	3.89E-7	265	135	-3168.91	-148.89	9.03E-8	225	224	-658.82	



**Figura 94** Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* Y *O. vulgare* en diferentes Concentraciones en el Tiempo.



**Figura 95** Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* Y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

# 4.1.8.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

En las Figuras 96 y 97 se muestran los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist de las pruebas del acero Templado en contacto con el medio Gasohol E-5 en presencia de ambos inhibidores y en las diferentes concentraciones respectivamente. En ellas podemos observar que a las cero horas de inmersión con ambos inhibidores con una concentración de 100 y 300 ppm se presenta la formación de un semicírculo de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias a lo cual las pruebas corresponden a un proceso de corrosión por transferencia de carga. Por otra parte, en la concentración de 150 ppm se observa de igual un semicírculo a altas frecuencias y a bajas frecuencias se produce un retorno lo que indica un comportamiento inductivo por ellos la formación de un riso muy prolongado, lo que se interpreta como un proceso de corrosión controlado por transferencia de masa. Algunos autores consideran que este comportamiento es típico de una interacción física entre el inhibidor y la superficie del metal, lo que se conoce como fisisorción, derivado de la existencia de no homogeneidad en la superficie del metal (Díaz, et al., 2019).

En el resto de las horas de inmersión para *M. spicata* con una concentración de 100 ppm se presentan a las cero y seis horas semicírculos capacitivos, pero a las catorce y veintidós horas de inmersión se observan rizos inductivos, con 150 ppm se presentan durante las veinticuatro horas de monitoreo, y para 300 ppm solo se presentan a las seis horas de inmersión un rizo inductivo, para las cero horas y el resto de las horas de inmersión solo se presentan semicírculos capacitivos. También podemos observar que con el inhibidor *M. spicata* con la concentración de 100 ppm hay una disminución del diámetro del semicírculo a las seis horas de inmersión, seguido de un aumento en el diámetro de los semicírculos a las catorce y veintidós horas, este proceso tiene una aproximación a los resultados de los valores de Icorr de la técnica de PPC, recordando, además, que son técnicas complementarias. Asimismo, este proceso se presenta en las demás concentraciones de *M. spicata*. Para el inhibidor *O. vulgare* también podemos observar esta tendencia en el incremento del tamaño del semicírculo en las 3 concentraciones empleadas, sin embargo, las concentraciones que presentan una mayor impedancia son 100 y 150 ppm.

Los resultados obtenidos para los diagramas de Bode se observan en las Figuras 98 y 99; en ellos podemos observar que a las cero horas de inmersión el inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 150 ppm presenta un mayor valor de Impedancia Total (Figura 100), como observamos en los Diagramas de

Nyquist; para una mejor representación de todos los valores de Impedancia Total se muestran estos en la Tabla 20. A manera de ejemplo para la interpretación de los Diagramas de Bode, podemos observar que con el inhibidor *M. spicata* en una concentración de 150 ppm se presenta una tendencia en la disminución de los valores de Impedancia Total, pero también podemos observar cómo en frecuencias de entre 1 y 10 Hz hay una pendiente negativa al igual que en las bajas frecuencias, lo cual interpreta el rizo inductivo en nuestros diagramas de Nyquist (Díaz, et al., 2019; Franco; et al., 2019). Asimismo, de manera general podemos observar que en el resto de los tiempos de inmersión todas las pruebas mostraron un comportamiento capacitivo e inductivo con su correspondiente gráfico en los diagramas de Nyquist de acuerdo con lo antes descrito.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 101 y 102. Con el inhibidor *M. spicata* se presenta con una concentración de 100 y 300 ppm pocas variantes en las crestas de onda y valles formados lo que corrobora que no hay mucha variación en los procesos, caso contrario para la concentración de 150 ppm lo que indica que y corrobora que en el sistema existe más de un proceso; mientras que para el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 100 y 150 ppm se corrobora que hay más de un proceso, para la concentración de 300 ppm se corrobora que solo hay un proceso (Díaz, et al., 2019).

En general se pudo observar que el acero Templado es altamente resistente a la corrosión en el medio Gasohol E-5. A pesar de no haber obtenido inhibiciones como se esperaban con los inhibidores, se presenta un acercamiento a la concentración ideal de inhibidor del inhibidor *O. vulgare* la cual podría estar entre 150 y 200 ppm, ya que la concentración de 150 ppm presento valores de inhibición, pero la cual no se considera eficiente, lo que podría indicar que en futuras investigaciones con este acero y este, podría partir en este rango de concentración para así muy probablemente alcanzar eficiencias de inhibición.



**Figura 96** Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en Tiempo.



Figura 97 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 98 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e *Inhibidor M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 99 Diagramas de Bode Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

**Tabla 20** Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor								
Ti	empo (h)	Impedancia Total						
	0	123560744						
	557242976							
	393826483							
	22	607524979						
M	I. spicata	O. vulgare						
100 ppm								
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	64016551	206916883						
6	887995968	410281998						
14	934975806	472634830						
22	177137097	464677065						
	150 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	489052419	470526275						
6	278798387	1659193550						
14	198701613	1470483870						
22	158653226	1017580650						
	300 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total						
0	171850312	91251040						
6	30259885	109391519						
14	80293041	113926639						
22	159937656	139625650						



Figura 100 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 E Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 101 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en Tiempo.



Figura 102 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Templado en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en Tiempo.

## 4.1.9 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones

Los resultados de las curvas de polarización del acero Revenido en contacto con Gasohol E-5 y los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* se muestran en las figuras 103 y 104 respectivamente; de manera general se puede observar que desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión en ambos medios se presenta un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua al igual que las pruebas experimentales en contacto con bioetanol. También se puede observar que en ambos medios a las cero horas de inmersión en la concentración de 300 ppm, se exhiben los valores más catódicos de Ecorr, siendo estos de -38.17 mV con el inhibidor de *M. spicta* y –124.36 mV para el inhibidor *O. vulgare*, por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron después de sin el empleo de los inhibidores y en las concentraciones de 100 y 150 ppm de los inhibidores respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica continua también. Tampoco se presentan pseudopasivaciones en ninguna de las pruebas.

En la Tabla 21 se puede observar que a las cero de inmersión con la presencia del inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm se presenta el valor más pequeño de Icorr (4.79E-7 mA/cm<sup>2</sup>), mientras que con el inhibidor *O. vulgare* se presenta con una concentración de 100 ppm el valor más pequeño de Icorr (8.25E-9 mA/cm<sup>2</sup>).

En las figuras 105 y 106 se presentan graficados los valores de Ecorr e Icorr de la Tabla 21 respectivamente. En la Figura 106 podemos tener una mejor representación de las inhibiciones con ambos inhibidores, podemos observar que únicamente se presentan inhibiciones con el inhibidor *O. vulgare* con las concentraciones de 100 y 150 ppm, la más alta obtenida con la primer concentración antes mencionada desde las cero horas con una inhibición 54.92%, y hasta las siete horas de inmersión con una inhibición del 74.81%, no obstante después de dieciséis horas de inmersión decrece la inhibición, muy posiblemente debido a cambios en la película superficial del metal, la cual a las veinticuatro horas de inmersión vuelve a ser más estable logrando nuevamente una inhibición del 59.89%. Sin embargo, no se alcanzaron eficiencias de inhibición esperadas con ninguna de las concentraciones empleadas para esta técnica electroquímica.



Figura 103 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 104 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.											
Sin Inhibidor											
Tiempo	Ecorr	Ico	orr		Bc		Ba				
(h) 0	( <b>mV</b> )	(mA/	<b>cm<sup>2</sup>)</b>		(mV/dec)		(mV/dec)				
7	-292 47	3 35	5E-8		224						
1	-2)2.47	5.55			224		251				
16	-364.47	1.38	3E-8		NSD		248				
24	-351.07	1.74	E-8		NSD		275				
		1	M. spicata			O. vulgare					
			100 ppm				1	00 ppm			
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	EI%	
0	-10.78	4.79E-7	215	246	-2517.49	-116.46	8.25E-9	251	210	54.92	
7	73.51	3.42E-7	323	222	-920.90	-102.03	8.44E-9	212	224	74.81	
16	50.08	3.56E-7	298	254	-2479.71	-95.75	1.82E-8	NSD	401	-31.88	
24	23.59	3.28E-7	246	225 -1785.06		-49.57	6.98E-9	210	248	59.89	
150 ppm						150 ррт					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-31.72	1.05E-6	217	229	-5637.70	-60.04	1.34E-8	215	218	26.78	
7	114.60	1.09E-6	213	197	-3153.73	-95.52	1.64E-8	202	232	51.04	
16	104.41	1.17E-6	204	226	-8378.26	-135.59	8.00E-9	219	180	42.03	
24	98.18	1.28E-6	219	230	-7256.32	-38.48	8.68E-8	246	256	-398.85	
			300 pp	m		300 ррт					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-38.17	6.46E-7	237	164	-3430.05	-124.36	2.06E-7	242	207	-1025.68	
7	-11.43	7.81E-7	243	235	-2231.34	-66.12	2.22E-7	212	227	-562.69	
16	-5.20	8.49E-7	234	271	-6052.17	-123.71	1.53E-7	210	221	-1008.70	
24	-3.43	6.96E-7	216	215	-3900.00	-70.58	1.62E-7	238	192	-831.03	

**Tabla 21** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 105 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en el Tiempo.



Figura 106 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en el Tiempo.

# 4.1.9.1 Resultados Comparativos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo

En las Figuras 107 y 108 se muestran los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist de las pruebas del acero Revenido en contacto con el medio Gasohol E-5 en presencia de ambos inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente. En ellas podemos observar que a las cero horas de inmersión para *M. spicata* se presenta la formación de un semicírculo de tipo capacitivo formado en altas frecuencias, a lo cual corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. Mientras que para el inhibidor *O. vulgare* se presenta el mismo mecanismo de corrosión con las concentraciones de 100 y 150 ppm, pero para la concentración 300 ppm se observa la formación de un semicírculo en altas frecuencias con un regreso sobre los valores de Z', lo que da lugar un comportamiento inductivo, lo que se interpreta como un proceso de corrosión controlado por transferencia de masa. También se observa un mayor diámetro de los semicírculos con el inhibidor *O. vulgare* en las concentraciones de100 y 150 ppm, semejante a lo que se presenta en los valores de Icorr con la técnica de PPC. Para el resto de las horas de inmersión, se observa en los demás ensayos con ambos la formación de un solo semicírculo, a excepción de la concentración de 300 ppm de *O. vulgare*. Ya que presento rizos inductivos a las cero, seis y veintidós horas de inmersión.

Los resultados obtenidos para los diagramas de Bode se observan en las Figuras 109 y 110; en ellos podemos observar que a las cero horas de inmersión el inhibidor *O. vulgare* en la concentración de 100 ppm y 150 ppm presentan un mayor valor de Impedancia Total como observamos en los Diagramas de Nyquist. En la Figura 111 se presentan graficados los valores de Impedancia Total de la Tabla 22, en ella podemos observar que, para las concentraciones antes mencionadas, se presentan tendencias en las que aumentaron los valores Impedancia de manera análoga a lo que se presenta en la técnica de PPC.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 111 y 112, en ellos se presentan en todos los casos con poca variación el mismo número de crestas de onda, lo que corrobora que el proceso de corrosión es el mismo en todos los ensayos respectivamente.



Figura 107 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 108 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 109 Diagramas de Bode del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. Spicata en* Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 110 Diagramas de Bode del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

 Tabla 22 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor							
Ti	empo (h)	Impedancia Total					
	0						
	6	304203954					
	14	194109781					
	22	320315297					
M	I. spicata	O. vulgare					
100 ppm							
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	30858090	856884755					
6	32687757	1396609650					
14	33174443	3357059700					
22	54422718	3718089880					
	150 ppm						
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	10717052	587163749					
6	8225141	645992666					
14	8003638	596214352					
22	9997166	3741532260					
	<b>300 ppm</b>						
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total					
0	15033906	42641280					
6	14453039	56828379					
14	21617059	71803650					
22	24521391	77320856					



Figura 111 Impedancias Totales Del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.



Figura 112 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones.



Figura 113 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 Revenido en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

#### 4.1.10 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10

Los resultados de las curvas de polarización del acero en las 3 condiciones en contacto con Gasohol E-10 sin inhibidor se muestran en la figura 114; en ella se puede observar que desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión las 3 condiciones exhiben un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua al igual que las demás pruebas experimentales en contacto con bioetanol y gasohol E-5 sin embargo en esta condición el acero Revenido exhibe el valor más catódico de Ecorr (-195.75 mv) por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron antes que en el acero de Llegada y Temple respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica continua también.

En la Tabla 23 se puede observar que el acero Revenido presenta los valores más pequeños de Icorr (9.24E-9 mA/cm<sup>2</sup>) a las cero de inmersión, ya que los micropares galvánicos presentes en las diferentes fases del acero en esta condición están siendo menos reactivos que los aceros en la condición de Llegada y Temple. Sin embargo, también se puede observar en el acero de Llegada y Templado un aumento en el Ecorr y una disminución de valores más pequeños de Icorr, este comportamiento se debe al inicio de la formación de una capa de óxido protectora y porosa, la cual permite el intercambio de electrones involucrados en la posterior formación de los óxidos de hierro FeO y Fe2O3, los cuales son estables en estas condiciones. (Ballesteros, et al., 2011). Caso contrario al que se presenta en el acero Revenido, a mayores tiempos de inmersión sus valores de Icorr fueron aumentando a pesar de que sus valores de Ecorr fueron se fueron reduciendo, por lo que la formación de su capa de óxido era de tipo permeable y no era estable como sucedió con el acero de Llegada y Temple; lo anterior se puede visualizar con una mejor apariencia en las Figuras 115 y 116. De igual forma se puede observar que durante las veinticuatro horas de inmersión el acero en las 3 condiciones en contacto con este medio, tampoco se mostraron pseudopasivaciones como fue el caso en contacto con bioetanol, asimismo tampoco se presenta alguna diferencia significativa en las ramas catódicas de las curvas de polarización en la pendiente de Tafel con la aplicación de los diferentes TT. El acero Revenido presenta en un inicio de las pruebas experimentales una menor tendencia a la corrosión en comparación con el acero de Llegada y Templado, sin embargo, se puede observar que a mayores tiempos de monitoreo el acero Revenido fue aumentando sus valores de Icorr, acercándose a valores de 1x10<sup>-7</sup>, mientras que el acero en las demás condiciones sus valores mostraron una tendencia a disminuir de valores de 1x10<sup>-7</sup> aproximándose a valores de 1x10<sup>-9</sup>, esto se debe a lo ya mencionado anteriormente en cuanto a la capa de óxidos formados en la superficie del acero.



Figura 114 Curvas de Polarización Potenciadinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.

Tabla 23 Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Conta	acto
con Gasohol E-10 en el Tiempo.	

Acero API X-70 en las 3 condiciones en contacto con Gasohol E-10.										
De Llegada										
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba						
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)						
0	-34.91	1.14E-7	237	184						
7	-13.12	8.05E-8	217	227						
16	27.33	4.17E-8	254	237						
24	86.33	1.73E-8	223	219						
	Temple									
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba						
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)						
0	-145.47	1.18E-7	192	235						
7	-138.03	7.97E-8	229	220						
16	-123.71	5.34E-8	221	231						
24	-100	3.99E-8	210	236						
		Revenido								
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba						
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)						
0	-195.75	9.24E-9	273	208						
7	-130.58	2.51E-8	177	239						
16	-74.13	1.65E-8	212	230						
24	55.43	1.62E-8	174	220						



Figura 115 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.



Figura 116 Valores de Icorr del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.

# 4.1.10.1 Resultados de la Espectroscopía de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10.

En la Figura 117 se muestran los resultados de las mediciones de Impedancia del diagrama de Nyquist en el cual podemos observar que, a las cero horas de inmersión se observan dos tipos de comportamiento distinto, el primero se presenta para el acero de Llegada y el Templado, en donde se presenta a altas frecuencias la formación de un semicírculo vinculado a la transferencia de carga. Para el segundo comportamiento en nuestro acero Revenido se observa que la reacción está controlada por transferencia de carga por un semicírculo en altas frecuencias y originándose a frecuencias bajas una línea de 45° de pendiente lo que se asocia a un proceso controlado por difusión de especies, dando como resultado la impedancia de Warburg. (Reyes & Uruchurtu Chavarín, 2010).

En Figura 118 y la Tabla 24 podemos observar que los valores de las resistencias para la condición de Llegada y Revenido son de 176861602  $\Omega$  y 652787721  $\Omega$ , respectivamente, mientras que para el acero Revenido fue mayor esta resistencia siendo esta de 132825182  $\Omega$ , (podemos tener una mejor perspectiva los valores en la Figura119), recordando que estas técnicas son complementarias y con lo descrito en los resultados de las curvas de polarización de igual forma a las cero horas de inmersión podemos corroborar los resultados del comportamiento de los aceros en sus 3 condiciones en este medio.

También en esta gráfica se puede observar que la impedancia del electrodo en el acero de Llegada aumenta considerablemente conforme el tiempo de monitoreo se incrementa, de igual forma pasa con el acero Templado pero este solo se incrementa ligeramente, mientras que para el acero Revenido no existe una tendencia en sus valores de impedancia, en este caso el comportamiento anterior tiene que ver con el deterioro que experimenta la película de óxido protector que se forma sobre la superficie del acero en contacto con la solución. (Hernández & Hernández Alvarado, 2008).

Además en el acero de Llegada y Templado se exhiben una cresta en los valores de las lecturas a lo largo de las frecuencias, lo cual es atribuido a la formación del semicírculos en nuestro diagrama de Nyquist, a lo cual el proceso fue controlado por transferencia de carga; mientras que para el acero Revenido podemos observar que en las frecuencias bajas se forma una cresta y en altas frecuencias se observa un pico el cual decrece abruptamente en una pendiente negativa, lo que se atribuye en nuestro diagrama de Nyquist a una Impedancia de Warburg con un proceso controlado por difusión.

Para el resto de las pruebas después de las cero horas de inmersión del acero de Llegada y Temple se observan semicírculos de tipo capacitivo deprimidos seguidos de un segundo semicírculo formado a

bajas frecuencias; aunque también podemos observar este comportamiento en el acero Revenido a las seis horas de inmersión. Cabe mencionar que para las seis y catorce horas de inmersión el acero de Llegada el segundo semicírculo que exhibe no se llega a formar por completo, esto se puede deber a la resistencia de la solución que impide tener una lectura completa de este segundo semicírculo.

En estas pruebas es visible de forma clara la formación de un semicírculo capacitivo seguido de otro semicírculo el cual es atribuido a la formación de productos de corrosión. (Franco, et al., 2019). Asimismo, un aumento en el diámetro del semicírculo señala que la velocidad de corrosión decrece, corroborando nuevamente lo mencionado en la técnica de curvas de polarización acerca de que el acero en estas dos condiciones respecto al tiempo fue aumentando sus valores de Ecorr y reduciendo sus valores de Icorr.

Por su parte el acero Revenido en el resto de las pruebas después de las catorce horas de inmersión mantuvo un proceso controlado por difusión de especies, además se observar claramente que fue disminuyendo el diámetro de cada semicírculo y por lo tanto disminuyendo su resistencia, mientras que en el acero de Llegada y Templado fue aumentando como se observa en la figura 119.

En la Figura 120 se muestra el diagrama de Bode-Fase, en el cual a las cero horas de Inmersión los ángulos de fase en el intervalo de altas frecuencias están relacionados con la transferencia de carga del proceso de formación de una película de óxido estable, en esta condición experimental el acero Revenido exhibe el mayor ángulo de fase. Variaciones en los ángulos de fase disminuyendo gradualmente del valor de 90° corresponden en las pruebas a la presencia de poros en la película de óxido. (Ballesteros, et al., 2011). También podemos observar en los diagramas que a las diferentes horas de inmersión el acero en las 3 condiciones muestra similitud en sus crestas de onda, lo que nos indica que se están llevando a cabo procesos similares de corrosión en todos los ensayos.

Conclusión Preliminar del acero en las 3 condiciones en este medio: El acero Revenido muestra una mejor resistencia a la corrosión en comparación con el acero de Llegada y el acero Templado a las cero horas de inmersión, sin embargo conforme aumentaron las horas de monitoreo de cada sistema el acero de Llegada y Templado mostraron tener una tendencia a ser más estables en este medio, disminuyendo sus valores de Ecorr e Icorr, mientras que el acero Revenido no presento esta tendencia ya que sus valores de Icorr fueron aumentando conforme aumentaron los tiempos de monitoreo, lo que indica que el acero de Llegada en el medio Gasohol E-10 es el más resistivo a la corrosión.



Figura 117 Diagramas Nyquist de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.



Figura 118 Diagramas de Bode de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.

 Tabla 24 Valores de Impedancias Totales de las 3 condiciones del Acero API X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.

Impedancia Total								
Tiempo (h)	Acero de Llegada	Acero Templado	Acero Revenido					
0	176861602	132825182	652787721					
6	291142560	183634755	489922997					
14	433993757	323361082	572305931					
22	726838710	386873049	708237773					



Figura 119 Impedancias Totales del Acero API X-70 en las 3 Condiciones en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.



Figura 120 Diagramas de Bode-Fase de las 3 condiciones del Acero X-70 en Contacto con Gasohol E-10 en el Tiempo.

# 4.1.11 Resultados Comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

Los resultados de las curvas de polarización del acero de Llegada en contacto con Gasohol E-10 y los inhibidores *M. spicta* y *O. vulgare* se muestran en las figuras 121 y 122 respectivamente; de manera general se puede observar que desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión en ambos medios se presenta un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua al igual que las pruebas experimentales en contacto con bioetanol. También se puede observar que, en ambos medios a las cero horas de inmersión en la concentración de 100 ppm, se exhiben los valores más catódicos de Ecorr, siendo estos de -88.22mV con el inhibidor de *M. spicta* y -170.09mV para el inhibidor *O. vulgare*, por lo que el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas se presentaron antes que sin el inhibidor y en las concentraciones de 150 y 300 ppm de los inhibidores respectivamente, y por lo tanto la disolución anódica también.

En la Tabla 25 se puede observar que a las cero de inmersión con la presencia del inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm se presenta los valores más pequeños de la Icorr (8.15E-8 mA/cm<sup>2</sup>) en

comparación con el acero Sin inhibidor y en las demás concentraciones de ambos inhibidores; por lo que en esta condición del acero y esta concentración de inhibidor los micropares galvánicos de la microestructura están siendo menos reactivos en el medio Gasohol E-10. Sin embargo, como podemos observar en la figura 124 se grafican los valores de la Icorr de la Tabla 25, en la cual se exhibe con una mejor perspectiva que únicamente en la concentración de 100 ppm por y a las cero horas de inmersión se presentó una inhibición de 28.51%, la cual no se determina como una eficiencia de inhibición (EI%); por lo que no podemos presumir o afirmar que estos inhibidores no sean funcionales o malos por sus características y/o propiedades, sino que únicamente, para este acero en esta condición no es efectivo para inhibir la corrosión en el medio Gasohol E-10.

También podemos observar que, en todos los ensayos realizados en esta condición, la concentración de 100 ppm obtuvo los valores más pequeños de Icorr y Ecorr (Tabla 25), con tendencia a valores de potencial de corrosión menos activos que las demás pruebas realizadas en esta condición como se puede observar en las Figuras 123 y 124.

Igualmente se puede observar que durante las veinticuatro horas de inmersión en esta condición tampoco se mostraron pseudopasivaciones como fue el caso en contacto con el medio bioetanol, asimismo no se presenta alguna diferencia significativa en las ramas catódicas de las curvas de polarización en la pendiente de Tafel de todas las pruebas realizadas en esta condición.

Observando los valores obtenidos de Ecorr e Icorr en la Tabla 25 junto con las Figuras 123 y 124, también se puede observar que a pesar de que no existió una eficiencia de Inhibición como se esperaba en la hipótesis descrita de este trabajo de investigación, se observa que existió una tendencia del acero en presencia de los inhibidores en todos los casos a disminuir sus valores de Icorr, sin embargo estas disminuciones no alcanzan los valores de Icorr que presenta el acero sin el empleo del inhibidor, siendo el más cercano el inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm como se mencionó anteriormente, ya que es el que presenta valores de Icorr más cercanos a los que presenta el acero sin el empleo de los inhibidores, por lo que esto nos podría indicar que posiblemente el inhibidor *M. spicata* en una menor concentración podría ser más efectivo actuando contra la corrosión en el medio Gasohol E-10.



Figura 121 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 122 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.											
Sin Inhibidor											
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	$\begin{array}{c c} Icorr & B_c \\ (m \Lambda / (m^2) & (m V / doo) \end{array}$					Ba (mV/dec)				
0	-34 91	1 14	E-7		237		184				
7	-13.12	8.05	E-8	217			227				
16	27.33	4.17	E-8		254			23	7		
24	86.33	1.73	E-8		223			21	9		
M. spicata						O. vulgare					
100 ppm							100 ppm				
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-88.22	8.15E-8	235	183	28.51	-170.09	2.44E-7	242	220	-114.04	
7	-73.91	8.08E-8	209	226	-0.37	-109.82	2.11E-7	236	213	-162.11	
16	-41.76	6.78E-8	213	221	-62.59	-87.51	1.91E-7	212	228	-358.03	
24	30.30	4.97E-8	238	177	-187.28	-66.38	1.68E-7	229	215	-871.10	
		150	) ppm			150 ppm					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>c</sub> (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	22.35	3.48E-7	215	245	-205.26	-97.20	7.81E-7	196	235	-585.09	
7	-41.76	2.26E-6	203	233	-2707.45	-112.76	7.20E-7	195	263	-794.41	
16	-69.69	1.37E-7	206	233	-228.54	-156.06	4.42E-7	218	221	-959.95	
24	-45.50	1.04E-7	208	247	-501.16	-172.66	3.90E-7	213	215	-2154.34	
		300	) ppm			300 ppm					
Tiempo (h)	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	Ecorr (mV)	Icorr (mA/cm <sup>2</sup> )	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	EI%	
0	-6.28	1.81E-7	224	270	-58.77	-166.38	7.39E-7	245	204	-548.25	
7	-152.46	2.13E-7	227	218	-164.60	-127.33	6.61E-7	193	234	-721.12	
16	-191.96	1.76E-7	221	216	-322.06	-120.59	5.83E-7	218	219	-1298.08	
24	-116.86	1.20E-7	141	236	-593.64	-124.21	5.00E-7	213	231	-2790.17	

**Tabla 25** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 de Llegada en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 123 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en diferentes concentraciones en el Tiempo.



**Figura 124** Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en diferentes concentraciones en el Tiempo.

# 4.1.11.1 Resultados comparativos de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

En las Figuras 125 y 126 se muestran los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist de las pruebas del acero de Llegada en contacto con el medio Gasohol E-10 en presencia de ambos inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente. En ellas podemos observar que a las cero horas de inmersión se presenta la formación de un semicírculo de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias para ambos inhibidores, pero también podemos observar que para el inhibidor O. vulgare en la concentración de 100 ppm también se presenta un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias seguido del primer semicírculo como se observa sin la presencia del inhibidor; a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. Esto también se presenta a las catorce y veintidós horas de inmersión con la concentración de 150 ppm y 300 ppm del inhibidor M. Spicata y a las cero y catorce horas de inmersión con una concentración de 100 ppm y en una concentración de 150 ppm a las veintidós horas de inmersión, en el resto de las horas de inmersión, en los ensavos se observa la formación de un solo semicírculo. Cabe mencionar que el inhibidor M. spicata en una concentración de 100 ppm muestra un mayor acercamiento a los valores de Impedancia del acero sin inhibidor, esto se puede deber a lo mencionado en resultados anteriores, ya que en los ensayos se alternan las técnicas de EIE Y CPP. Aunado a ello podemos observar que con el empleo de los inhibidores existe una tendencia en aumentar el diámetro de los semicírculos a mayores tiempos de inmersión, lo que corrobora nuevamente que en la técnica de EIE hay una tendencia del acero con los inhibidores a protegerlo de la corrosión, sin embargo, estos valores no superan a los que se presenta en el acero sin inhibidor.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 127 y 128; en ellos podemos observar que a las cero horas de inmersión el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 ppm tiene una mayor tendencia a aumentar sus valores de impedancia como se puede observar en la tabla 26 a los valores que presenta el acero Sin inhibidor. Se observa que todas las pruebas mostraron un comportamiento de tipo capacitivo. En la Tabla 65 se exponen los valores de estas impedancias, las cuales se presentan graficadas en la figura 129, en la cual podemos observar los valores de impedancia total de todos los resultados de estas condiciones experimentales, en ella podemos observar que las mayores impedancias se presentan sin el empleo de los inhibidores al igual que con la técnica de PPC.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 130 y 132, en ellos se presentan en todos los casos con poca variación el número de crestas de onda, por lo que el proceso de corrosión es el mismo en todos los ensayos. Como ya habíamos mencionado antes variaciones en los ángulos de fase disminuyendo gradualmente del valor de 90° corresponden en las pruebas a la presencia de poros en la película de óxido. (Ballesteros, et al., 2011); en ambas figuras podemos observas que para todas la concentraciones hay una tendencia al aumento del ángulo de fase lo que nos indica que la película de productos de corrosión se vuelve menos porosa, sin embargo el inhibidor *M. spicata* muestra estos aumentos más graves, mientras que para *O. vulgare* son más agudos, lo que nos confirma nuevamente con lo obtenido respecto a la técnica de PPC, ya que en las tres concentraciones de *M. spicata* se presentaron las Icorr más pequeñas.

En los ensayos realizados para el acero en la condición de Llegada en el medio gasohol E-10 no se observó una eficiencia con ningún inhibidor empleado, sin embargo se puede observar una tendencia a disminuir la densidad de corriente, pero estas son menores a las que presenta el acero sin el empleo de los inhibidores por lo que existen dos vertientes, una de ellas sería seguir evaluando concentraciones más pequeñas a 100 ppm para poder observar el comportamiento de la corrosión, y otra seria poder manejar este acero sin el empleo del inhibidor ya que la corrosión que presenta en el acero es demasiada baja, pero este criterio se dejaría en manos de los investigadores que deseen continuar evaluando este acero para el medio gasohol E-10 en sus futuras investigaciones.


Figura 125 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 126 Diagramas de Nyquist Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 127 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. Spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 128 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

 Tabla 26 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Sin Inhibidor					
Tiempo (h)		Impedancia Total			
0		176861602			
	6	291142560			
	14	433993757			
	22	726838710			
M	I. spicata	O. vulgare			
	100 ppm				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	111057986	38882154			
6	124678564	35436680			
14	135734001	51371995			
22	206442510	59554994			
	150 ppm				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	91758558	15069998			
6	85846162	15070004			
14	34999557	19599427			
22	97670954	26571032			
	<b>300 ppm</b>				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	48629032	16577922			
6	43911290	14826088			
14	57120967	17745811			
22	68443548	257903226			



Figura 129 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 130 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 131 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.12 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica del acero Templado en contacto con Gasohol E-10 y los inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* se presentan en las figuras 132 y 133 respectivamente. Podemos observar que con el empleo de ambos inhibidores desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión se presenta disolución anódica continua al igual que las pruebas experimentales con Bioetanol y Gasohol E-5. También se puede observar que a las cero horas de inmersión en una concentración de 100 ppm para el inhibidor *M. spicata* se presenta el valor más catódico (-100 mV) mientras que con el empleo del inhibidor *O. vulgare* el valor más catódico se presentó en la concentración de 150 ppm (-135 mV), por lo que en estas concentraciones con el empleo de cada inhibidor respectivamente, el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas al igual que la disolución anódica continua se presentó antes que en las demás concentraciones con el empleo de los inhibidores.

En la Tabla 27 se puede observar que a las cero horas de inmersión con la presencia del inhibidor *M. spicata* con una concentración de 100 ppm se presenta el valor más pequeño de Icorr (6.50E-8) con una inhibición del 44.92%. Para el inhibidor *O. vulgare* la concentración de 100 ppm presenta también el valor más pequeño de Icorr (7.98E-8) con una inhibición del 32.37%. Esto nos indica que el acero en esta condición y con estas concentraciones está teniendo en un inicio tiene una mayor estabilidad en su superficie metálica, a diferencia de las demás concentraciones empleadas de ambos inhibidores.

En las Figuras 134 y 135 se muestran graficados los valores de Ecorr e Icorr respectivamente de la Tabla 27. Podemos tener una mejor perspectiva para la concentración de 100 ppm de *M. spicata* en comparación con las demás concentraciones y entre ellas mismas, además de los ensayos sin el empleo de los inhibidores. En las Figuras también se puede apreciar como el acero con el empleo de los inhibidores a pesar de que en un inicio en algunas concentraciones como las que se mencionan anteriormente, presentan valores más pequeños de Icorr a las cero horas de inmersión debido a los efectos de Inhibición de los propios inhibidores empleados en dichas concentraciones. Sin embargo, en comparación con las pruebas sin el empleo de los inhibidores vemos que después de las cero horas las inhibiciones son casi totalmente nulas, ya que los valores de Icorr del acero sin el empleo del inhibidor son mayores a las que se presentan con el empleo de los inhibidores, pero igualmente como en otras

condiciones experimentales se puede observar nuevamente que se presenta una tendencia de en el aumento o disminución de los valores de Icorr. Todo esto indica que el acero Templado por sí mismo presenta una alta resistencia a la corrosión; la mejor inhibición se presentó en un inicio de los ensayos con *M. spicata* en 100 ppm, pero de igual forma se puede observar que con la concentración de 300 ppm del mismo inhibidor se presentaron valores de Icorr en paralelo con los valores del acero sin el empleo del inhibidor, por lo que podrían hacerse más pruebas con una concentración más pequeña de 100 ppm, y observar las diferencias entre una concentración menor a 100 ppm y 300 ppm, puesto que esta última concentración empieza a presentar dichos valores en paralelo sin el empleo del inhibidor hasta después de las dieciséis horas de inmersión, mientras que 100 ppm empieza a aumentar sus valores de Icorr después de este mismo periodo de tiempo.



Figura 132 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 133 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto Gasohol E-10 e inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.										
				Si	n Inhibido	r				
Tiempo	Ecorr	Ico	orr		Bc		Ba			
(h)	(mV)	(mA/	/cm <sup>2</sup> )	(	mV/dec)		(mV/dec)			
0	-145.47	1.18	3E-7		192			235	5	
7	-138.03	7.97	'E-8		229			220	)	
16	-123.71	5.34	IE-8		221			231		
24	-100	3.99	9E-8		210			236	)	
		<b>M.</b> s	picata					0. vulgare		
		100	ppm					100 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI%
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	L1 /0	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	L1 /0
0	-100	6.50E-8	264	234	44.92	-125.12	7.98E-8	220	223	32.37
7	-76.23	6.23E-8	211	232	21.83	-92.10z	1.02E-7	213	238	-27.98
16	-23.71	6.01E-8	254	211	-12.55	-113.30	1.04E-7	229	217	-94.76
24	13.66	5.94E-8	208	241	-48.87	-102.54	8.74E-8	201	225	-119.05
		150	ppm					150 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	E10/	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	F10/
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E1 70	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E1 70
0	-83.36	1.10E-7	241	210	6.78	-135.00	1.67E-7	240	220	-41.53
7	-216.86	1.69E-7	222	232	-112.05	-113.12	1.94E-7	209	212	-143.41
16	-227.44	1.96E-7	221	207	-267.04	-123.71	2.40E-7	217	216	-349.44
24	-191.96	1.73E-7	220	245	-333.58	-113.49	2.22E-7	174	223	-456.39
		300	ppm					300 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI0/
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	L1 /0	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	L/1 /0
0	-15.02	1.72E-7	251	235	-45.76	-55.10	1.42E-7	231	211	-20.34
7	-83.36	7.78E-8	215	212	2.38	-55.67	1.77E-7	234	210	-122.08
16	-141.76	6.92E-8	203	221	-29.59	-59.25	1.89E-7	227	215	-253.93
24	-149.23	4.60E-8	191	219	-15.29	-13.39	2.10zE-7	212	259	-426.32

**Tabla 27** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 Templado en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 134 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 135 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.12.1 Resultados comparativos de la Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 de Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

En las Figuras 136 y 137 se muestran los gráficos de Nyquist de los resultados obtenidos de las mediciones de impedancia, en los cuales podemos observar que, a las cero horas de inmersión en presencia del inhibidor *M. spicata* en las 3 concentraciones se presenta en altas frecuencias la formación de un semicírculo de tipo capacitivo/resistivo, lo que está vinculado a un proceso de la transferencia de carga. Mientras que a las cero horas de inmersión con el inhibidor *O. vulgare* se puede observar igualmente que para la concentración de 150 ppm se presenta la formación del semicírculo de tipo capacitivo/ resistivo; sin embargo, para la concentración de 100 y 300 ppm podemos observar un retorno a bajas frecuencias lo que revela que el comportamiento se vuelve de tipo inductivo, lo que esta afín a un proceso de transferencia de masa.

Podemos observar que con el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 y 150 ppm el diámetro del circulo es mayor, en comparación con la concentración de 300 ppm y sin el empleo del inhibidor, lo que corrobora los valores obtenidos de Icorr de las pruebas de PPC y recordando que son pruebas complementarias, por lo que existe una mayor resistencia al medio Gasohol E-10. También podemos observar algo semejante con el inhibidor *O. vulgare* con una concentración de 100 ppm muestra un mayor diámetro del semicírculo en comparación con las demás concentraciones y sin el empleo del inhibidor. Los retornos que se presentan en algunos de los semicírculos a bajas frecuencias en presencia de ambos inhibidores en los valores de Z', se deben a un comportamiento de tipo Inductivo.

Continuando con el análisis de la Impedancia en las Figuras 138 y 139 se muestran los diagramas de Bode en ellos podemos observar que con el inhibidor *M. spicata* en las tres concentraciones empleadas se exhibe una cresta en los valores de las lecturas a lo largo de las frecuencias, lo cual es atribuido a la formación de los semicírculos en nuestros diagramas de Nyquist, lo cual confirma que el proceso fue controlado por transferencia de carga, mismo caso que se presenta con la concentración de 100 ppm para *O. vulgare*. De igual forma para los diagramas de Bode con *O. vulgare* con la concentración de 150 y 300 ppm podemos observar que a medias y bajas frecuencias se presentan pendientes negativas muy pronunciadas, lo que indica que el que el proceso que se lleva a cabo es similar, la cual es un comportamiento típico para para proceso de inducción en los gráficos de Bode de Impedancia (Díaz, et al., 2019).

También podemos observar los valores de las resistencias totales en la Tabla 28; en ella se presentan dichos valores de todos los ensayos de ambos inhibidores en las diferentes concentraciones y sin. En las cero horas de inmersión para el inhibidor *M. spicata* en la concentración de 100 y 150 ppm podemos observar que muestran un valor de Impedancia Total de 155798755  $\Omega$  y 99557232  $\Omega$  respetivamente, mientras que para el inhibidor *O. vulgare* con la concentración de 100 ppm presenta una Impedancia Total de 101780697  $\Omega$ , es decir que presentan valores de 1x10<sup>-8</sup> 1x10<sup>-9</sup>, estos valores son muy cercanos a los que presento el acero sin la presencia del inhibidor, por lo cual podemos observar nuevamente y de manera clara el comportamiento de la resistencia a la corrosión del acero Templado en el medio Gasohol E-10 aunado a las técnica de PPC y nuestros gráficos de Nyquist. Para el resto de las pruebas después de las cero horas de inmersión del acero, se observan semicírculos de tipo capacitivo.

En la figura 140 podemos observar graficados los valores de la Tabla 28, en ella podemos tener una mejor interpretación de los valores de Impedancias Totales de todos los ensayos del acero Templado. También podemos observar que con la concentración de 300 ppm del inhibidor *M. spicata*, se reducen notablemente los valores de Icorr los cuales a las veintidós de horas inmersión se vuelven muy cercanos a los del acero sin el empleo del inhibidor, por lo que esto podría indicar que a mayores tiempos de inmersión en esta concentración, la película de óxido protector que se forma sobre la superfície del acero en contacto con la solución se vuelve más estable, en lo diagramas Nyquist se pudo observar este incremento en los diámetros de los semicírculos lo que nos indica también que la velocidad de corrosión decrece. En las Figura 141 y 142 se muestran los diagramas de Bode-Fase, en ellos se corrobora que con el inhibidor *M. spicata* en todas las concentraciones y 100 ppm de *O. vulgare* en el sistema solo se presenta un proceso, ya que los valles formados no muestran diferencias notorias. Mientras que con las concentraciones de 150 y 300 ppm se corrobora que en el sistema hay más de un proceso, por la existencia de múltiples variantes en las constantes de tiempo, ya que los valles formados en el Bode de theta son muy amplios.

El acero Templado con la presencia del inhibidor *M. spicata* en el inicio de los ensayos presento la mejor inhibición, siendo esta del 44.92%, pero no es considerada como una eficiencia inhibitoria, sin embargo también se puede observar que con este inhibidor en esta concentración junto con la concentración de 300 ppm, presentan una tendencia en sus valores de Icorr a ir casi en paralelo con los del acero sin el empleo de algún inhibidor, siendo finalmente a las veinticuatro horas de inmersión la concentración de 300 ppm la que se acerca más a los valores de Icorr del acero sin inhibidor, como se

puede observar en la Figura 135 al igual que en los valores de Impedancia Totales en la Figura 140. Lo que podría indicar que a mayores tiempos de inmersión *M. spicata* en una concentración de 300 ppm podría formar una película de productos de corrosión más estable que en las demás concentraciones de *M. spicata* y *O. vulgare* lo que reduciría el deterioro del acero. Aunado a ello, asimismo podrían hacerse más pruebas con *M. spicata* concentraciones menores a 100 ppm para estudiar el comportamiento de la corrosión en comparación con 300 ppm.



Figura 136 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. Spicata* en Diferentes Concentraciones.



Figura 137 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.



Figura 138 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. Spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 139 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Tabla 28 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la	ι condición Templado en
Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores M. spicata y O. vulgare en Diferentes Concentrac	iones en el Tiempo.

Sin Inhibidor					
Ti	Impedancia Total				
0		132825182			
	6	183634755			
	14	323361082			
	22	386873049			
M	I. spicata	O. vulgare			
	100 ppm				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	155798755	101780697			
6	157317696	91553850			
14	194953609	93014828			
22	188716895	110546566			
	150 ppm				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	99557232	67605359			
6	82586888	44934792			
14	70838189	43364830			
22	64311134	42383603			
	<b>300 ppm</b>				
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total			
0	64853271	74794795			
6	127671956	51832129			
14	245771072	50880676			
22	387469823	36565007			



Figura 140 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 141 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 142 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Templado en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.13 Resultados comparativos de las Curvas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

Los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica del acero Revenido en contacto con Gasohol E-10 y los inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* se presentan en las figuras 143 y 144 respectivamente. En ellos se puede observar reiteradamente que con el empleo de ambos inhibidores desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión se presenta disolución anódica continua al igual que las pruebas experimentales en esta condición del acero en contacto con Bioetanol y Gasohol E-5. Sin embargo, no se presenta pseudopasivaciones como se presentaron en contacto con Bioetanol.

También se puede observar que a las cero horas de inmersión en una concentración de 150 ppm para el inhibidor *M. spicata* se presenta el valor más catódico (-42 mV) mientras que con el empleo del inhibidor *O. vulgare* el valor más catódico se presentó en la concentración de 100 ppm (-208 mV), por lo que en estas concentraciones respectivamente, el equilibrio de las reacciones catódicas y anódicas al igual que la disolución anódica continua se presentó antes que en las demás concentraciones con el empleo de los inhibidores.

En la Tabla 29 se puede observar que a las cero horas con ninguna concentración en ambos inhibidores se presenta alguna inhibición, puesto que sus valores de Icorr se valores de Icorr son más grandes que los del acero sin el empleo del inhibidor en dos órdenes de magnitud, a excepción de la concentración de 300 ppm de *M. spicata*, la cual solo presenta una diferencia de una orden de magnitud. No obstante, se puede observar que a las siete horas de inmersión con la presencia del inhibidor *M. spicata* con una concentración de 300 ppm se presenta el valor más pequeño de Icorr (2.62E-8 mA/cm<sup>2</sup>) con una inhibición del 26.29%; esto indica que el acero en esta condición y con esta concentración está teniendo a las siete horas de inmersión una mayor estabilidad en su superficie metálica, a diferencia de las demás concentraciones empleadas con ambos inhibidores, sin embargo, después de estas siete horas de inmersión nuevamente empiezan a aumentar sus valores de Icorr, los cuales presentan una mayor tendencia en sus valores de Icorr casi en paralelo a los valores del acero sin inhibidor.

En las Figuras 145 y 146 se muestran graficados los valores de Ecorr e Icorr respectivamente de la Tabla 29, en ella se tiene una mejor perspectiva para la concentración de 300 ppm de *M. spicata* en comparación con las demás concentraciones y entre ellas mismas, además de los ensayos sin el empleo de los inhibidores, en la cual se puede observar lo antes mencionado acerca del valor de Icorr a las siete horas de inmersión, la cual es más pequeña que sin el empleo del inhibidor, sin embargo en las demás concentraciones no se presenta inhibición alguna lo cual indica que el acero Templado por sí mismo presenta una alta resistencia a la corrosión, sin embargo, esto no significa que en concentraciones menos a 100 ppm no pudiera existir alguna eficiencia o incluso mayores a 300 ppm como el caso del inhibidor. *M. spicata* que presenta valores cercanos de Icorr cercanos a los del acero sin el empleo del inhibidor.



Figura 143 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 144 Curvas de Polarización Potenciadinámica del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Acero API X-70 en la condición de Llegada en Contacto con Gasohol E-5 e Inhibidores <i>M. spicata y O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.										
					Sin Inhibid	or				
Tiempo	Ecorr	Ico	orr		Bc		Ba			
(h)	(mV)	(mA/	(cm <sup>2</sup> )		(mV/dec)		(mV/dec)			
0	-195.75	9.24	E-9		273		208			
7	-130.58	2.51	E-8		177			23	9	
16	-74.13	1.65	5E-8		212		230			
24	55.43	1.62	2E-8		174			22	20	
		<b>M.</b> s	spicata					O. vulgare		
		100	) ppm	1				100 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	FI%
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E170	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	E170
0	-41.53	2.66E-7	205	135	-2778.79	-208.81	2.82E-7	263	174	-2951.95
7	-9.34	5.48E-8	203	240	-118.33	-202.71	4.15E-7	225	240	-1553.39
16	27.33	5.31E-8	202	237	-221.82	-206.10	4.66E-7	204	221	-2724.24
24	-6.69	5.82E-7	193	244	-2875.31	-227.30	4.82E-7	199	231	-2875.31
		150	) ppm	1				150 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%
(h)	(mV)	$(mA/cm^2)$	(mV/dec)	(mV/dec)	11/0	(mV)	$(mA/cm^2)$	(mV/dec)	(mV/dec)	11/0
0	-42.35	1.87E-7	230	207	-1923.81	-173.72	9.89E-7	222	219	-10603.46
7	-9.38	1.44E-7	212	226	-473.71	-216.12	1.15E-6	214	273	-4481.67
16	-9.31	2.60E-7	218	218	-1475.76	-232.57	1.02E-6	235	210	-6081.82
24	-56.08	3.02E-7	224	204	-1764.20	-242.18	4.81E-7	236	225	-2869.14
		300	) ppm					300 ppm		
Tiempo	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%	Ecorr	Icorr	Bc	Ba	EI%
(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)		(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/dec)	(mV/dec)	2170
0	-24.36	1.57E-8	186	234	-69.91	-65.82	1.33E-7	204	234	-1339.39
7	-58.23	1.85E-8	207	227	26.29	-80.47	1.61E-7	227	209	-541.43
16	-54.66	2.62E-8	215	255	-58.79	-64.73	1.41E-7	219	218	-754.55
24	-24.36	2.75E-8	198	262	-69.75	-9.29	1.35E-7	218	247	-733.33

**Tabla 29** Tabla comparativa de los Resultados de las Pruebas de Polarización Potenciodinámica del Acero API X-70 Revenido en Contacto Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 145 Valores de Ecorr del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 E Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 146 Valores de Icorr del Acero API X-70 en la Condición de Revenido Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. Spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

## 4.1.13.1 Resultados comparativos de la Impedancia Electroquímica del Acero API X-70 de Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata y O. vulgare* en Diferentes Concentraciones.

En las Figuras 67 y 68 se muestran los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist de las pruebas del acero Revenido en contacto con el medio Gasohol E-10 en presencia de los inhibidores en las diferentes concentraciones respectivamente, en ellas se aprecia en algunos casos la formación de un solo semicírculo de tipo capacitivo/resistivo formado en altas frecuencias, y en otros casos también se observa la formación de un segundo semicírculo incompleto formado en bajas frecuencias seguido del primer semicírculo, y también se observan semicírculos incompletos como es el caso de 150 ppm de *M. spicata*; a lo cual para todas las pruebas corresponde a un proceso de corrosión por transferencia de carga. También se observa en *M. spicata* tendencia de la disminución de los diámetros de los semicírculos en las concentración de 150 y 300 ppm, que presentan al ir disminuyendo los diámetros de los semicírculos en los espectros de Nyquist, no obstante para la concentración de 100 ppm se observa un incremento en el diámetro de los semicírculos hasta las 14 de inmersión, después de las cuales disminuye nuevamente, lo cual se puede observar y corroborar con los resultados de estas concentraciones de las técnica de PPC.

Para el inhibidor *O. vulgare* se observa de igual forma para la concentración de 100 ppm una disminución en diámetro de los semicírculos, misma tendencia que presento en el aumento de sus valores de Icorr con la técnica de PPC; mientras que para la concentración de 150 y 300 ppm se observa una tendencia a la disminución de los semicírculos las cuales después presentan un aumento nuevamente, sin embargo no alcanzan a superar nuevamente el tamaño del diámetro del semicírculo que presentan a las cero horas de inmersión, misma tendencia que se presentan con los valores de Icorr en la técnica de PPC.

Los resultados obtenidos para el diagrama de Bode se observan en las Figuras 149 y 150, en ellos se puede observar que para ambos inhibidores en las cero horas de inmersión se presentan valores de impedancia menores que el acero sin el empleo del inhibidor como lo describimos anteriormente, lo que afirma lo anteriormente descrito en las técnicas de CPP, puesto que los valores de Icorr fueron mayores con el empleo de inhibidores, no hubo eficiencia de Inhibición, por lo que no se observa una Impedancia Total o diámetro de los semicírculos de Nyquist mayores a los que presenta el acero sin el empleo de los inhibidores. Asimismo, todas las pruebas mostraron un comportamiento de tipo capacitivo.

En la Tabla 30 se exponen los valores de las Impedancias Totales, las cuales se presentan graficadas en la figura 151, en la cual podemos observar los valores de impedancia total de todos los resultados con una mejor representación.

Los diagramas del Angulo de Fase se muestran en las Figuras 152 y 153, presentan en todos los casos con poca variación el mismo número de crestas de onda y valles, lo que afirma que el proceso de corrosión es el mismo en todos los ensayos.



Figura 147 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. Spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 148 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 149 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. Spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 150 Diagramas de Bode del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

Tabla 30 Tabla comparativa de los resultados de Impedancias Totales del Acero API X-70 en la condición Revenido en
Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores <i>M. spicata</i> y <i>O. vulgare</i> en Diferentes Concentraciones. en el Tiempo.

Sin Inhibidor			
Ti	Tiempo (h)		
0		652787721	
	6	489922997	
	14	572305931	
	22	708237773	
M	I. spicata	O. vulgare	
	100 ppm		
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total	
0	28830567	41001235	
6	169042534	28910965	
14	187097007	21175479	
22	188477353	21458235	
	150 ppm		
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total	
0	47395097	12169354	
6	86653870	9111126	
14	32609695	9092446	
22	32644997	18370707	
	<b>300 ppm</b>		
Tiempo (h)	Impedancia Total	Impedancia Total	
0	492759115	85242585	
6	417961722	60757674	
14	388042765	70202054	
22	430427959	70020446	



Figura 151 Impedancias Totales del Acero API X-70 en la Condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 152 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *M. spicata* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.



Figura 153 Diagramas de Bode-Fase del Acero API X-70 en la condición Revenido en Contacto con Gasohol E-10 e Inhibidor *O. vulgare* en Diferentes Concentraciones en el Tiempo.

#### 4.1.14 Caracterización Fitoquímica de los Extractos

Se ha encontrado que se han implementado otros extractos a manera de inhibidores de la corrosión como lo es el Neem (Azadirachta indica), poseen taninos y fenoles que son compuestos orgánicos con fórmulas moleculares  $C_{14}H_{14}O_{11}$  Y  $C_{6}H_{6}O$ , respectivamente, que gracias a sus átomos de oxígeno son absorbidos sobre la superficie metálica formando complejos que actúan como una capa protectora, disminuyendo el área de contacto entre el metal y el medio corrosivo y, por consiguiente, una disminución en la velocidad de corrosión (Castellar, et al., 2018). Algunas investigaciones han encontrado que la composición química *M. spicata* contiene fenoles y taninos (Muñoz-Velazquez, et al., 2012; Mamani, et al., 2017), así como también *O. vulgare* contiene fenoles (Ataucusi, et al., 2001; (Oyarzabal, et al., 2011; Acevedo, et al., 2013). La presencia de estos fenoles hace que estas esencias sean parcialmente solubles, ya que son lipófilos y solubles en disolventes orgánicos apolares (hexano, éter, etílico, etc.), la solubilidad en alcohol es variable siendo solubles en alcohol de alta graduación (Mamani, et al., 2017).

La presencia de grupos OH en los taninos y fenoles les confirió la capacidad de formar quelatos y sales con iones férricos y otros cationes metálicos (Nahlé, et al., 2010; Peres, et al., 2012), los complejos formados causaron la obstrucción de micro-ánodos, que se generan en la superficie del metal cuando

entran en contacto con un electrolito o medio corrosivo, por lo tanto, permitieron retardar la disolución del acero (Rani & J. Basu, 2011).

#### 4.1.15 Isotermas de Adsorción

Con base en los resultados obtenidos de las eficiencias de inhibición del acero de Llegada con una concentración de 100 ppm de *M. spicata* y el acero Templado con una concentración de 150 ppm de *O. vulgare* se realizaron cálculos y ajustes para las isotermas de adsorción. Estas Isotermas nos permiten tener una idead sobre las características de adsorción de los inhibidores empleados, así como también información fundamental para proponer un mecanismo de reacción de lo que ocurre en la interfase metálica y el medio agresivo en el que se encuentra. Se encontró que se mencionan que la inhibición de la corrosión por compuestos orgánicos ocurre principalmente por dos formas, la primera es la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica y la segunda se debe a la formación de un complejo insoluble que actúa como una barrera entre la superficie metálica y el medio corrosivo (Díaz, et al., 2019).

Para poder ajustar los valores de la cobertura de superficie ( $\Theta$ ), fueron empleados las isotermas de adsorción de Langmuir, Frumkin, y Flory Huggins. La isoterma de adsorción de Langmuir es ideal para la adsorción física donde no existe una interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Ec. 3). (Díaz, et al., 2019).

La isoterma de Frumkin (Ec. 4), es usada para cuantificar las interacciones que ocurren entre el inhibidor de corrosión y una superficie metálica y describe si las moléculas adsorbidas sobre la superficie metálica producen una interacción, afectan la adsorción adicional o existe formación de una segunda capa película protectora, ya sea por atracción o por repulsión de moléculas (Díaz, et al., 2019).

Langmuir 
$$\left(\frac{C}{\theta}\right) = \frac{1}{K} + C$$
 Ecuación 3.

Frumkin 
$$logC = log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + A\theta + B$$
 Ecuación 4.

Temkin 
$$K_{ad}C = e^{f\theta}$$
 Ecuación 5.

Flory-Huggins 
$$\log\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log(K) + x\log 1(1-\theta)$$
 Ecuación 6.

Donde: *C* es la concentración del inhibidor, *K* es la constante de adsorción y  $\theta$  los valores de cobertura de la superficie metálica.

El valor de la cobertura de la superficie metálica (o) se calculó empleando la ecuación 7.

$$\Theta = \frac{EI}{100}$$
 Ecuación 7

La constante de adsorción ( $K_{ads}$ ) se obtuvo del inverso de la pendiente de la recta, y para calcular la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) se empleó la ecuación 8.

$$\triangle G = -RT ln [K_{ads}]$$
 Ecuación 8.

Donde: R es la constante universal de los gases (J/mol); T es la temperatura (°K) y K<sub>ads</sub> es la constante de adsorción.

#### 4.1.16 Isoterma de Temkin para el Acero de Llegada

Para poder obtener el peso molecular del aceite esencial de *M. spicata*, se realizó una búsqueda de trabajos en los cuales se reporta la composición del aceite mediante cromatograma con detector de masa. En el cual (Shahbazi, 2015) reporta los compuestos de la Tabla 31. Los datos presentados aquí están de acuerdo con los informados en estudios anteriores hechos por (Chauhan, et al., 2009; Chauhan, et al.,

2010); Znini, et al., 2011). Las variaciones en el contenido de aceite y la composición del aceite podrían atribuirse a factores relacionados con el ecotipo, las fenofases y el medio ambiente, incluida la temperatura, la humedad relativa, la irradiancia y el fotoperíodo. La mayoría de los autores mencionan que Carvona es el componente principal de *M. spicata*.

 Tabla 31 Composición del aceite esencial de *M. spicata* de acuerdo con el cromatograma de gas con detector de masa. Tabla recuperada de (Shahbazi, 2015).

Compuestos	Porcentaje de Contenido (%)	Peso Molecular(gr/mol)	Peso Individual por Porcentaje de Contenido (gr/mol)
<b>B-Mirceno</b>	0.25	136.23	0.34
Limoneno	11.50	136.25	15.67
γ-Terpineno	0.16	136.23	0.22
Mentona	1.01	154.25	1.56
Mentol	1.00	156.27	1.56
Terpinen-4-ol	0.99	154.25	1.53
α-Terpineol	0.31	154.25	0.48
Dihidrocarveol	0.22	154.25	0.34
cis-Dihidrocarveol	1.43	154.25	2.21
Dihidrocarvona	0.43	152.23	0.65
trans-Carveol	0.30	152.23	0.46
Carvona	78.76	150.22	118.31
Dihidrocarvil acetato	0.57	196.28	1.12
L-carveol	0.32	152.23	0.49
β-Bourboneno	1.23	204.35	2.51
trans-Cariofileno	1.04	204.35	2.13
γ-Amorfeno	0.21	204.35	0.43
α-Amorfeno	0.16	204.35	0.33
Otros	0.11		
Total	100		150.32

La isoterma de Temkin presento el mejor ajuste de los datos obtenidos de las CPP, desde las cero horas de y hasta las veinticuatro horas de un valor de  $R^2$  superior a 0.97 (Figura 154 y 155). Los parámetros termodinámicos calculados a partir de los datos de la isoterma de Temkin, se muestran en la Tabla 32. La constante de adsorción (K<sub>ads</sub>) se obtuvo del inverso de la pendiente de la recta, y para calcular la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) se empleó la ecuación 8.



Figura 154 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor *M. spicata* a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70 Templado a las cero horas de Inmersión.



**Figura 155** Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor *M. spicata* a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70 Templado a las veinticuatro horas de Inmersión.

En la literatura científica se menciona y se ha reportado que si el valor absoluto de  $\triangle G_{ads}$  es menor a un valor de -20 Kj/mol, se interpreta que en la interface ocurren interacciones electrostáticas entre las moléculas orgánicas del medio y las cargas positivas de la superficie del metal, dicho comportamiento se ha interpretado consistentemente como una adsorción física o fisisorción del inhibidor.

Tabla 32 Parámetros de adsorción y energía libre de adsorción de Gibbs para la Isoterma de Temkin del acero de Llegada en contacto con Bioetanol y en presencia del Inhibidor M. spicata.

Tiempo	K <sub>ads</sub> (L/mol)	∆G <sub>ads</sub> kJ/mol
0 horas de Inmersión	2731.4831	-19.6040
24 horas de Inmersión	2731.4831	-19.6040

Por otro lado, cuando el valor absoluto de  $\triangle G_{ads}$  es superior a -40 Kj/mol, se interpreta que la dinámica del proceso de inhibición ocurre a través de la formación de enlaces covalentes coordinados como consecuencia de la transferencia de carga de las moléculas del inhibidor hacia la superficie metálica, lo que se ha interpretado consistentemente como una adsorción química o quimisorción del inhibidor (Díaz, et al., 2019; Frías, et al., 2019).

Como se puede Observar en la Tabla 32 los valores de  $\triangle G_{ads}$  para el inhibidor *M. spicata* empleado con el acero de Llegada, en contacto con bioetanol desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión, corresponden a -19.6040 Kj/mol, se muestra el valor de la energía libre de Gibbs de adsorción con un valor negativo indicando que es un proceso espontaneo y ocurren interacciones electrostáticas entre las moléculas orgánicas del medio y las cargas positivas de la superficie del metal.

#### 4.1.17 Isoterma de Temkin para el Acero Templado

Para poder obtener el peso molecular del aceite esencial de *O. vulgare*, también se realizó una búsqueda de trabajos en los cuales se reporta la composición del aceite mediante cromatograma con detector de masa, en la cual (Ataucusi, et al., 2001) reportas los compuestos de la Tabla 33. También (Camus & A. Trujillo, 2011), reporta los 21 compuestos encontrados por (Ataucusi, et al., 2001).

Compuestos	Porcentaje de Contenido (%)	Peso Molecular(gr/mol)	Peso Individual por Porcentaje de Contenido (gr/mol)
Felandreno	1.75	136.24	2.38
p-cymenecoccus aureus	6.86	134.21	9.21
trans-sabineno hidrato	3.53	196.25	6.93
Linalool	1.47	154.25	2.27
Cis-sabineno hidrato	18.66	138.25	25.80
4-terpinen	9.43	154.25	14.55
Terpinen	2.76	154.25	4.26
Acetato de linalilo	7.40	196.29	14.53
Timol-metil éter	1.52	164.24	2.50
Timol-metil éter	2.07	164.24	3.40
Carvacrol	7.72	150.21	11.60
Carvacrol	1.18	150.21	1.77
Cariofileno	2.76	204.35	5.64
Spathulenol	2.26	220.35	4.98
Óxido de Cariofileno	2.21	220.35	4.87
Ácido Palmítico	8.39	256.42	21.51
Ácido Linoleico	8.29	289.04	23.96
9,12,15 octadecatrienal	5.08	262.43	13.33
2-methil-hexanal	1.74	114.19	1.99
2-dodecanona	2.52	184.32	4.64
Ciclohexanol, 1,3,3-trimetil-2-(3- metil-2-metileno-3-butenilideno)	2.40	220.35	5.29
Total	100		185.39

 Tabla 33 Composición del aceite esencial de O. vulgare de acuerdo con el cromatograma de gas con detector de masa. Tabla recuperada de (Ataucusi, et al., 2001).

De igual forma la isoterma de Temkin presento el mejor ajuste de los datos obtenidos de las CPP para el acero Templado, desde las cero horas de y hasta las veinticuatro horas de un valor de R<sup>2</sup> superior a 0.97 (Figura 156 y 157). Los parámetros termodinámicos calculados a partir de los datos de la isoterma de Temkin, se muestran en la Tabla 34. La constante de adsorción (K<sub>ads</sub>) se obtuvo de la misma forma que con el acero de Llegada, es decir del inverso de la pendiente de la recta, y para calcular la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) se empleó la ecuación 8.



Figura 156 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor *O. vulgare* a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70 Templado a las cero horas de Inmersión.



Figura 157 Resultados experimentales de la isoterma de adsorción de Temkin para el Inhibidor *O. vulgare* a diferentes concentraciones en una solución de bioetanol de caña en el acero API X-70 Templado a las veinticuatro horas de Inmersión.

Tabla 34 Parámetros de adsorción y energía libre de adsorción de Gibbs para la Isoterma de Temkin del Acero Templado en
contacto con Bioetanol y en presencia del Inhibidor O. vulgare.

Tiempo	K <sub>ads</sub> (L/mol)	∆G <sub>ads</sub> kJ/mol
0 horas de Inmersión	3368.7599	-20.1235
24 horas de Inmersión	3368.7599	-20.1235

Como se puede Observar en la Tabla 34 los valores de  $\triangle G_{ads}$  para el inhibidor *O. vulgare* empleado con el acero Templado, en contacto con bioetanol desde las cero y hasta las veinticuatro horas de inmersión, corresponden a -20.1235 Kj/mol, por lo que estos valores sugieren que es un proceso espontaneo, con un coeficiente adsorción de 3368.7599 L/mol, este valor es mayor en comparación con la fisisorción del inhibidor *M. spicata*, lo cual puede estar atribuida a una adsorción por intercambio, mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en la superficie del metal por atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie (Frías, et al., 2019).

# Capítulo 5

### **5.1** Conclusiones

- Los estudios realizados del acero microaleado API X-70 en la condición de Llegada, Templado y Revenido, en el medio etanólico, Gasohol E-5 y E10, en ausencia y presencia de los inhibidores *M. spicata* y *O. vulgare*, presentaron un mecanismo de corrosión por disolución anódica continua, y no hubo pasivación.
- A través de las técnicas de CPP las mejores eficiencias de inhibición se presentaron en:
- 1. El Acero de Llegada, presentando una eficiencia de inhibición del 99% durante un periodo de veinticuatro horas de inmersión con el inhibidor *M. spicata* en una concentración de 100 ppm.
- El acero Templado, presentando una eficiencia de inhibición del 99% durante un periodo de veinticuatro horas de inmersión con el inhibidor de *O. Vulgare* en una concentración de 150 ppm.
- Los resultados comparativos de Gasohol E-5, E-10 y E-100, demuestran que la adición de bioetanol a la gasolina acelera la tasa de corrosión del acero microaleado API X-70, ya que con el medio Gasohol E-5 y E-10 se obtuvieron valores de Icorr de entre 1x10<sup>-8</sup> y 1x10<sup>-9</sup>, mientras

que con el medio Gasohol E-100 se obtuvieron valores de Icorr de entre  $1x10^{-4}$  y  $1x10^{-5}$ , por lo que sus valores disminuyeron entre 4 y 5 órdenes de magnitud.

- De acuerdo con los resultados obtenidos del estudio del acero microaleado API-X70, es un excelente candidato para su uso como parte de la fabricación de tuberías para el manejo, transporte y almacenamiento de bioetanol.
- El acero API X-70 de Llegada demostró tener una mayor resistencia a la corrosión en contacto con los medios agresivos de Gasohol E-5 E-10 y E-100, en comparación con el acero Templado y Revenido con las pruebas de CPP y EIE.
- Los valores de potencial mostraron que la probeta del acero de Llegada tuvo un comportamiento más noble en los medios Gasohol E-5, E-10 y E-100, mientras que las probetas del acero Templado y Revenido presentaron un comportamiento más activo; esto muy probablemente como resultado de los tratamientos térmicos aplicados, ya que las fases presentes en la microestructura de las probetas del acero Templado y Revenido presenta micropares galvánicos más activos que el acero de Llegada, por lo que también se incrementa la velocidad de corrosión en los medios Gasoholícos.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, se pudo observar que con el inhibidor *M. spicata* en el acero de Llegada a concentraciones mayores de 100 ppm se reduce la eficiencia, ya que se presenta una tendencia en la disminución en la cobertura de la superficie del metal en las isoterma de Temkin, lo cual también nos indica un aumento en la velocidad de corrosión, como también se observó con las técnicas de CPP y EIE, posiblemente empleando concentraciones menores de 100 ppm también se obtengan buenas eficiencias de inhibición.
- Los resultados obtenidos empleando el inhibidor de *O. vulgare* con el acero Templado demuestran que la mejor concentración empleada de acuerdo con las eficiencias de inhibición fueron 150 ppm y 300 ppm, demostrando también una mayor cobertura superficial del metal en la Isoterma de Temkin en comparación con 100 ppm, lo cual indica que a concentraciones menores de 150 ppm del inhibidor puede acelerar la corrosión en el acero Templado.
- De acuerdo con los datos obtenidos de la isoterma de Temkin para el acero de Llegada y Templado API X-70, el mecanismo de adsorción corresponde a una fisisorción lo que implica una rápida interacción entre el adsorbente y el adsorbato, sin embargo, el inhibidor puede ser

fácilmente removido de la superficie metálica debido a que la unión se origina por fuerzas de Van der Waals (interacción electrostática).

#### Referencias

Acevedo, D., Navarro, M. & Monroy, L., 2013. Composición Química del Aceite Esencial de Hojas de Oregano (Origanum vulgare). *Información Teconológica*, 24(4), pp. 43-48.

Aja, V. M. B., 2014. *Análisis de Riesgo de Rotura en Servicio de Tuberías de Gas Natural,* España: ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN, UNIVERSIDAD DE CANTABRIA.

Akbarzadeh, E., Mohamad Ibrahim, M. N. & Abdul Rahim, A., 2011. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Near Neutral Solution by Kraft and Soda Lignins Extracted from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Volumen 6, pp. 5396-5416.

Al-Senani, G. M., 2015. The Use of Green Leafy Vegetables Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium. *World Applied Sciences Journal*, 33(10), pp. 1659-1666.

Askeland, R. R., Fulay, P. P. & Wright, W. J., 2011. *Ciencia e ingeniería de materiales (6° edición)*.. México: Cengage.

ASTM, I., 1991. ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentyodynamic Polarization Resistances Measurements. Unitited States - West Consshohocken, Patente nº 87/07022.

Ataucusi, S. G., Saez Flores, G. & Albado Plaus, E., 2001. Composición química y actividad anbacteriana del aceite esencial del Origanum vulgare (orégano).. *Revista Medicina Herediana*, 12(1), pp. 16-19.

Ballesteros, D. Y. P., Estupiñan-Durán, H. A. & Vásquez Quintero, C., 2012. Evaluación de la corrosión de un duraluminio en mezclas de gasolina y bioetanol. *Scielo*, 16(1), pp. 10-25.

Ballesteros, D. Y. P., Vásquez Quintero, C. & Estupiñan Duran, H., 2011. CORROSIÓN DE PARTES DE VEHÍCULOS FABRICADAS CON LATÓN Y BRONCE EXPUESTAS A MEZCLAS DE BIOETANOL-GASOLINA. *ION*, 24(1), pp. 43-52.
BCN, 2008. Biblioteca Nacional del Congresod de Chile. [En línea]
Available at: <u>https://www.bcn.cl/observatorio/asiapacifico/noticias/informe-biocombustibles-india</u>
[Último acceso: 18 Marzo 2019].

Beavers, J. & Sridhar, N., 2009. Efects of steel microstructure and ethanol-gasoline blend ratio on SCC of ethanol pipelines.. *NACE*.

BELZUNCE, F. J., 2001. *Aceros y Fundiciones, Plataforma Tecnologíca Española*. [En línea] Available at: <u>https://aceroplatea.es/docs/documento138.pdf</u>

Breitenbach, J. O. y otros, 2015. *EVALUATION OF STRESS CORROSION CRACKING* SUSCEPTIBILITY OF THE API 5L X70 STEEL IN CORN AND SUGAR CANE ETHANOL ENVIRONMENTS.. Newfoundland, Canada., s.n.

Camus, J. A. & A. Trujillo, M., 2011. Contribución a la Química de los Aceites Esenciales Provenientes del Orégano. *Revista Boliviana de la Química*, 28(1), pp. 1-5.

Canterle, J. O. B. y otros, 2016. Evaluation of the Steel API X70 Embrittlement in Different Ethanol Environments. *NACE International*, pp. 6-10.

Cao, L., Frankela, G. S. & Sridhar, N., 2013. Effect of chloride on stress corrosion cracking susceptibility of carbon steel in simulated fuel grade ethanol.. *Electrochimica Acta*, Issue 104, pp. 255-266.

Castellar, P. M. y otros, 2018. Evaluación del extracto del árbol de neem (Azadirachta indica) como inhibidor de corrosión en medio salino. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), pp. 15-31.

Castro, V., 2015. Carbio. [En línea]

Available at: <u>http://www.bioeconomia.mincyt.gob.ar/wp-content/uploads/2014/12/4-El-mercado-</u> mundial-de-los-biocombustibles-V%C3%ADctor-Castro.pdf

Chauhan, R. y otros, 2009. Chemical composition of essential oils in Mentha spicata L. accession [IIIM(J)26] from North-West Himalayan region, India. *Industrial Crops and Products*, Volumen 29, pp. 654-656.

Chauhan, R., Nautiyal, M. C. & Tava, A., 2010. Essential Oil Composition from Aerial Parts of Mentha spicata. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 13(3), pp. 353-356.

Coricaza, C. y otros, 2019. ESTUDIO DE LOS ACEITES ESENCIALES ROSMARINUS OFFICINALIS (ROMERO) Y SCHINUS MOLLE (MOLLE) COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA UN ACERO A36 EN ÁCIDO SULFÚRICO, Arequipa- Perú: Unversidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Faultad de Ingeniería de Procesos, Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales.

Corrales, L. C. y otros, 2012. Efecto biocontrolador de Bacillus spp., frente a Fusarium sp., bajo condiciones de Invernadero en plants de Tomillo (Thymus vulgaris L.). *NOVA*, 10(17), pp. 65-82.

Dariva, C. G. & Galio, A. F., 2014. *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. Bagé: CAPES and Universidade Federal do Pampa Bagé/RS, Brazil.

Díaz, G. C., Uruchurtu Chavaríb, J. & Valladares Cisneros, M. G., 2019. *EVALUACIÓN DE Curcuma longa COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBON 1018*, Cuernavaca, Morelos: Tesis Profesional para Obtener el Grado de: Mestro en Ingenieria y Ciencias Aplicadas.

Dohare, P., Chauhan, D. S. & Quraishi, M. A., 2018. Expired Podocip drug as potential corrosion inhibitor for carbon steel in acid chloride solution. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7(1), pp. 25-37.

Domínguez, O. P. y otros, 2017. *EFECTO DEL DESPLAZAMIENTO DEL ELECTRODO EN SOLDADURA CIRCUNFERENCIAL POR ARCO SUMERGIDO, EN TUBERÍA DE ACERO API-5L-X70,* Saltillo, Coahuila: CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES (COMIMSA); DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO .

Drei, G. B., 2017. *Grupo Buxis Drei S.A. de C.V.,*. [En línea] Available at: http://buxisgroup.com/productos/tuberia-mecanica-api.html

EUTECTIC MÉXICO, S. D. C., 2020. *Castolin Eutetic*. [En línea] Available at: <u>https://www.castolin.com/es-MX/petroleo-y-gas</u> [Último acceso: 05 11 2020].

EYSSARTIER, C., LADIO, A. H. & LOZADA, M., 2009. Uso de plantas medicinales cultivadas en una comunidad semi-rural de la estepa patagónica. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal,* 8(2), pp. 77-85.

Fernández, J. A. G., 1989. *Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas.*. Madrid: CSIC.

Fiuba, F. d. I. U. d. B. A., 2018. *Metalografía: Preparación de probetas y observación al microscopio.,* Buenos Aires: s.n.

Franco, A. B. y otros, 2019. *Tesis de Maestría: "Estudio Electoquímico de Mezclas de Gasolina con Diferentes Bioetanoles en Aluminio"*, Cuernavaca, Morelos: s.n.

Frías, E. A. F. y otros, 2019. Uso de la Curcumina para la Sintesís de Inhibidores de la Corrosión en Acero al Carbón 1018 en Ácido Sulfúrico, Cuernavaca, Morelos: Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Galvez Gonzalez, A. D. & Reyna Ramos, N. G. K., 2017. *EFECTO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LAS CARRAGENINAS DEL ALGA CHONDRACANTHUS CHAMISSOI SOBRE SU RENDIMIENTO Y EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P11 EN HCl 1M*, Trujillo - Perú: UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO, FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA.

García, J. N. & García Triñanes, P., 2009. *BIOCOMBUSTIBLES: Bioetanol y Biodiesel*. [En línea] Available at: <u>http://www.enciga.org/files/boletins/61/biocombustibles\_bioetanol\_y\_biodiesel.pdf</u>

Hernández, J. & Suárez, M., 2020. Efecto de la composición química del baño en la microestructura y resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc por inmersión en caliente: una revisión. *Ingenius. Revista de Ciencia y Tecnología*, 1(23), pp. 40-52.

Hernández, L. S. & Hernández Alvarado, L. A., 2008. *Técnicas de Corriente Continua e Impedancia Aplicadas a Materiales Metálicos Pintados*, San Luis Potosí, SLP, México: Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Islas, A. T., 2005. Tenso-corrosión del acero X-70 en soluciones, D.F.: UNAM.

Jamil, H. E. y otros, 2004. Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. *ELSEVIER*, 27(1), pp. 671-678.

Jiménez, J. A. S., 2015. Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota Técnica). *Tecnología en Marcha*, 28(3), pp. 127-136.

LPDB. LEY DE PROMOCIÓN Y DESARROLLO DE LOS BIOENERGÉTICOS, 2008. México: CONGRESO GENERAL DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS. Maciel, C. Á., 2009. fquim-UNAM. [En línea]

Available at:

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IQ\_biocombustibles\_4a\_generacion\_25608.pdf

Mamani, J. Z. y otros, 2017. Universidad Nacional del Altiplano. [En línea]

Available at:

http://repositorio.unap.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/4194/Zuni\_Mamani\_Jhonny.pdf?sequence=1&is Allowed=y

[Último acceso: 20 Diciembre 2019].

Matějovský, L. y otros, 2018. Study of Corrosion Effects of Oxidized Ethanol - Gasoline Blends on Metallic Materials. *Energy & Fuels*, Issue 32, pp. 5145-5156.

Mauricio, D. C. & García Sánchez, R. C., 2012. *ohol: Una alternativa Para La Contaminación,* CDMX: Colegio Anglo Mexicano de Coyoacan; Área de Ciencias Ambientales.

Meas, Y., 2012. *TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.*. Querétaro: Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEQ),.

Montes, O. F., Saldaña, R., Reyes, F. & Sembrano, P., 2016. Comportamiento a la Corrosión del Acero API X70 Soldado por el Proceso de Doble Arco Sumergido Inmerso en Diferentes Medios Corrosivos. *Soldagem & Inspeção*, 21(2), pp. 172-184.

Muñoz-Velazquez, E. E. y otros, 2012. Comparación del contenido fenólico, capacidad antioxidante y actividad antiinflmatoria de infusiones herbales comerciales. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas,* 3(3), pp. 481-495.

Nahlé, A., Abu-Abdoun, I., Abdel-Rahman, I. & Al-Khayat, M., 2010. UAE Neem Extract as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solution. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion*, p. 9.

Navarrete, F. J. G., Cuervo Andrade, S. P. & Pérez Rodríguez, C. P., 2014. *Evaluaci'on de los efectos del proceso de secado sobre la calidad de la Stevia (Stevia rebaudiana Bertoni) y la Hierbabuena (Mentha spicata)*, Colombia: Unversidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departaneot de Ingeniería Civíl y Agrícola.

Noor, E. A., 2007. Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Issue 2, pp. 996-1017.

Nutec, R., 2017. *RelyOn Nutec*. [En línea] Available at: <u>https://relyonnutec.com/es/cursos/acreditaciones/api/</u> [Último acceso: 27 Noviembre 2017].

Octal, 2017. *Octal*. [En línea] Available at: <u>https://www.octalacero.com/norma-api-51</u> [Último acceso: 27 Noviembre 2017].

Oyarzabal, M. E. B. y otros, 2011. Actividad antimicrobiana de aceite esencial de Origanum vulgare L. ante bacterias aisladas en leche de bovino. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 16(3), pp. 260-266.

Peres, R. S., Cassel, E. & Schermann Azambuja, D., 2012. Black Wattle Tannin as Steel Corrosion Inhibitor. *International Scholarly Research Network ISRN Corrosion*, Volumen 2012, pp. 1-9.

Pérez Bello, L. A. & Alonso Gómez, L. A., 2017. *Academica de Ciencias de Morelos, A.C.*. [En línea] Available at: <u>https://www.acmor.org.mx/?q=content/retos-y-oportunidades-para-la-producci%C3%B3n-</u> <u>de-etanol-carburante-en-m%C3%A9xico</u>

[Último acceso: 21 Febrero 2019].

Pérez, E. G., 2012. Revisión de la producción, composición fitoquímica y propiedades nutracéuticas del orégano mexicano. *Revista Mexican de Ciencias Agrícolas*, 3(2), pp. 339-353.

Pérez, L. A. B., 2009. La Industria del Etanol en México. Economía UNAM, 6(16), pp. 82-98.

PYTCO, S. D. C., 2017. Catalago-PYTCO. [En línea]

Available at: http://www.distamex.com.mx/wp-content/uploads/2014/05/Catalogo-PYTCO.pdf

Rani, B. E. A. & J. Basu, B. B., 2011. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys:
An Overview. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion*, Volumen 2012, pp. 1-15.

Rendón, J. G., 2006. *ICONSA*. [En línea] Available at: <u>http://www.gas-training.com/files/protc-corrosion.pdf</u> Reyes, J. L. R. & Uruchurtu Chavarín, J., 2010. *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión* "Impedancia Electroquímica". Primera ed. Cuernavaca, Morelos: Academica Española.

Rocha, R. P. d. y otros, 2012. Cinética del secado de tomillo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(6), pp. 675-683.

SAGARPA, 2013. *Futuro de la Producción de Biocombustibles en México*, México: Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación..

Salvador, A. R., 2010. APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA ALTERNATIVA A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES. *Revista Real Academia de Ciencias Excatas, Físicas y Naturales,* 104(2), pp. 331-345.

Santos, C. A. L. d., dos Santos, J. V. S., Pereira Filho, M. L. & Panossian, Z., 2012. Electrochemical study of carbon steel in pure ethanol: the influence of the distance between the working and quasi-reference electrodes and of the immersion time on the EIS measurements. *ResearchGate*.

Santos, C. A. L. d., Zehbuour, P. & Gutemberg de Souza, P., 2010. *Estudos de corrosão em meio de etanol*. Brazil, INTERCORR 2010.

Shahbazi, Y., 2015. Chemical Composition and In Vitro Antibacterial Acitivity of Mentha spicata Essential Oil against Common Food-Borne Pathogenic Bacteria. *Journal of Pathogens*, 2015(2), pp. 1-5.

SIAP, 2018. gob.mx. [En línea]

Available at: <u>https://www.gob.mx/siap/articulos/la-produccion-de-cana-de-azucar-supera-las-55-</u> <u>millones-de-toneladas-en-2018?idiom=es</u>

[Último acceso: 20 Febrero 2019].

Singh, R., 2009. Ethanol corrosion in pipelines. Materials performance, Volumen 48, pp. 53-55.

Sridhar, N., 2007. Study examines ethanol pipelines for cracking potential.. *Materials Performance.*, Volumen 46, p. 18.

TECHSTREET, 2017. *TECHSTREET STORE*. [En línea] Available at: https://www.techstreet.com/info/api?sid=goog&gclid=Cj0KCQiAl8rQBRDrARIsAEW To<u>b4XUlvG5QnrOVyCumfVHOX001m2AsemTSEq8nbGQOvrEJ3udhaWEaAvt\_EALw\_wcB&format=h</u> <u>tml</u>

Tejeda, L. P., Meza, P., Berrocal, M. & Altamiranda, E., 2014. Uso de extractos de plantas como inhibidores. *Informador Técnico*, 78(2), pp. 156-162.

Torres Islas, Á., Gonazalez Rodriguez, J. G., Uruchurtu, J. & Serna, S., 2008. Stress corrosion cracking study of microalloyed pipeline steels in dilute NaHCO3 solutions. *ELSEVIER*, Issue 50, pp. 2831-2839.

Valladares Cisneros, M. G., Melgoza Alemán, R. M. & Cuevas Arteaga, C., 2015. Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos. *inventio*, 11(25).

Znini, M. y otros, 2011. Chemical Composition and Inhibitory Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, Volumen 6, pp. 691-704.