

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Uso de la *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* como
Inhibidores Naturales de la Corrosión del Acero 1018 en Acido.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCION TERMINAL TECNOLOGIA DE MATERIALES**

M.C. RUBEN SUAREZ HERNANDEZ

**DIRECTORES: DR. JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ
DRA. GLORIA FRANCISCA DOMINGUEZ PATIÑO**

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
COORDINACIÓN DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Cuernavaca, Morelos., a 04 de diciembre de 2017.

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ
COORDINADOR DE POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "USO DE LA GANODERMA LUCIDUM Y LENTINULA EDODES COMO INHIBIDORES NATURALES DE LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN ACIDO" que presenta el alumno RUBÉN SUÁREZ HERNÁNDEZ, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ISAI ROSALES CADENA	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. RENE GUARDIÁN TAPIA	Aprobado	
DR. ISAAC TELLO SALGADO (CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS)	Aprobado	
DRA. GLORIA FRANCISCA DOMÍNGUEZ PATIÑO	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

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

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

Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México, C.P. 62209
Tel: (+52) 777 329 7000, ext. 6212 (+52) 777 329 7084
Correo: clicap.posgrado@uam.mx





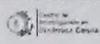
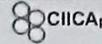
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
COORDINACIÓN DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS
Cuernavaca, Morelos., 04 de diciembre de 2017

**RUBÉN SUÁREZ HERNÁNDEZ
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada:

**"USO DE LA GANODERMA LUCIDUM Y LENTINULA EDODES COMO INHIBIDORES
NATURALES DE LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN ACIDO "**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DR. ISAI ROSALES CADENA	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
DR. RENE GUARDIÁN TAPIA	
DR. ISAAC TELLO SALGADO (CENTRO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS)	
DRA. GLORIA FRANCISCA DOMÍNGUEZ PATIÑO	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Por una Humanidad Culta

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ
COORDINADOR DE POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México, C.P. 62209
Tel (+52) 777 329 7000, ext. 6212 (+52) 777 329 7084
Correo: ciicap.posgrado@uam.mx





RESUMEN

Los aceros de bajo contenido de carbono son los materiales de ingeniería más utilizados debido a sus propiedades mecánicas y bajo costo, Sin embargo, la presencia de especies corrosivas en el sistema incrementa la velocidad de corrosión de estos materiales. Existen diferentes formas de prevenir este problema, y una alternativa es mediante el uso de inhibidores. El problema radica en que muchos de estos son tóxicos y peligrosos para la salud. Por lo tanto, el uso de inhibidores biodegradables y compatibles con el medio ambiente es un tema de gran interés. En este proyecto los extractos de dos especies fúngicas: *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* fueron evaluados y analizados mediante técnicas electroquímicas, gravimétricas e instrumentales para determinar su capacidad inhibidora en la prevención de la corrosión del acero 1018 en H_2SO_4 . Al inicio se analizaron cuatro extractos que fueron obtenidos por dos métodos: Maceración y Cultivo en Medio líquido empleando técnicas electroquímicas tales como EIS, CP así como pruebas gravimétricas de pérdida de peso, en el análisis instrumental se utilizaron: La espectroscopia IR, Uv/Vis, HPLC, difracción de rayos X, MEB y análisis químicos para las cuantificaciones. El valor de la R_{ct} e I_{corr} entre otros parámetros fueron determinados en función de la concentración y temperatura ($25^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ y $60^{\circ}C$). Posteriormente fue evaluado el valor de la R_{ct} en función del tiempo de inmersión utilizando los extractos que tuvieron mejor rendimiento. Los resultados demuestran que *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* son buenos inhibidores debido a su composición química, la cual sinérgicamente le ayuda a actuar como inhibidor tipo mixto de adsorción formando una capa pasiva protectora a $25^{\circ}C$. *Ganoderma Lucidum* es sumamente efectivo en periodos de tiempo menor a 8 horas, *Lentinula Edodes* es más estable y puede actuar por más tiempo. Sin embargo, los inhibidores tienden a degradarse y disminuir su capacidad de adsorción en función del tiempo de inmersión. Finalmente, el método de maceración química resulta ser más efectivo que el método de cultivo en medio líquido debido a la gran diferencia que existen entre las composiciones químicas de cada extracto.



ABSTRACT

Low carbon steels are the most used engineering materials due to their mechanical properties and low cost. However, the presence of corrosive species in the system increases the corrosion rate of the material. There are different ways to prevent this problem, but one alternative is using inhibitors. The problem is that many of these are toxic and health hazards. Therefore, the use of biodegradable inhibitors and eco-friendly is a subject of great interest. In this project the extracts of two fungal species: *Ganoderma Lucidum* and *Lentinula Edodes* were evaluated and analyzed by means of electrochemical, gravimetric and instrumental techniques to determine their inhibitory capacity in the prevention of 1018 carbon steel corrosion in H_2SO_4 . At the beginning, four extracts were analyzed, which were obtained by two methods: Maceration and Cultivation in the liquid medium. The techniques used were: EIS, CP, and weight loss, for instrumental analysis were used: IR spectroscopy, Uv / Vis, HPLC, X-ray diffraction, SEM and chemical analysis for quantification. The value of the R_{ct} and i_{corr} among other parameters were determined as a function of the concentration and temperature (25 ° C, 40 ° C and 60 ° C). Later the value of the R_{ct} was evaluated in the immersion time function using the extracts that had the best performance. The results show that *Ganoderma Lucidum* and *Lentinula Edodes* are good inhibitors of corrosion due to their chemical composition, which synergistically helps to act as a mixed-type inhibitor of adsorption forming a protective passive layer at 25°C. *Ganoderma Lucidum* is extremely effective in periods of time less than 8 hours and *Lentinula Edodes* which is more stable can work longer. However, the inhibitors tend to degrade and decrease their adsorption capacity with the prolongation of the immersion time. Finally, the method of chemical maceration turns out to be more effective than the method of cultivation in the liquid medium due to the great difference that exists between their chemical compositions of each extract.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos mi Alma Mater.

Al CIICAP por aceptarme en el programa de posgrado y darme las facilidades para el desarrollo y culminación de este proyecto.

Sinceramente Al **Dr. José Gonzalo González Rodríguez** y a la **Dra. Gloria Francisca Domínguez Patiño** por todo el apoyo académico y moral que me brindaron de forma desinteresada durante todos estos años. Les ofrezco mis más profundos respetos.

Al Dr. Isaac Tello por todas las facilidades y el apoyo académico brindado.

Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por todas sus aportaciones académicas.

Al Dr. Isaí Rosales Cadena gracias por todos sus consejos y aportaciones académicas.

A todas las instituciones que me brindaron su apoyo y libertad para la realización del proyecto: IER, INEEL, FCQeI y CIB.

Francamente Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante el programa y durante la estancia mixta.

A la Universidad McGill por permitirme realizar la estancia internacional.

DEDICATORIAS

A mi Esposa e Hija

Liliana Montes González y Sheccid Ivanna Suarez Montes

Gracias por ser parte de mi vida, su amor alimenta mi alma y me da fuerza para seguir luchando, con todo mi corazón esto es para ustedes.

A mis Padres

Hipólito Suarez y Socorro Hernandez

Eterno agradecimiento por ser mis padres, siempre los tengo en mi mente, nunca olvidare el apoyo que me brindaron para que yo pudiera ser alguien en la vida.

A mis hermanos **Missael, Dany y Juan**

Siempre los llevo en mi mente y corazón nunca olviden que yo estaré ahí para ayudarlos gracias por su amistad y respeto.

A la **Familia Montes González**, mi familia en Cuernavaca.



INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 El Costo de la Corrosión.....	13
1.2 Inhibidores Naturales	13
1.3 Dos Especies Fúngicas como Alternativa.....	15
1.4 Planteamiento Del Problema.....	17
1.5 Justificación	17
1.6 Hipótesis	18
1.7 Objetivo	18
1.8 Objetivos Secundarios.....	18
1.9 División de la Tesis	19
CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y REVISION DE LITERATURA.....	21
2.1 Corrosión	21
2.1.1 Corrosión Electroquímica	22
2.1.2 Reacción Anódica	23
2.1.3 Reacción Catódica	25
2.1.4 Formas de Corrosión	27
2.1.5 Métodos de Protección contra la Corrosión.....	29
2.1.5.1 Selección Adecuada de Materiales.....	29
2.1.5.2 Recubrimientos, Revestimientos y Tuberías no Metálicas.....	29
2.1.5.3 Protección Catódica.....	30
2.1.5.4 Protección Anódica.....	31
2.2 Inhibidores De Corrosión.....	32
2.2.1 Inhibidores Naturales De Corrosión	35
2.2.2 ¿Por qué utilizar Inhibidores Naturales de Corrosión?	36
2.2.3 Modo de Actuar de los Inhibidores.....	39
2.3 Especies Fúngicas Generalidades.....	41
2.3.1 Los Extractos Funcionales de los Hongos	42
2.3.2 <i>Ganoderma Lucidum</i>	44
2.3.2.1 Actividades de Polisacáridos de <i>Ganoderma Lucidum</i>	45
2.3.2.2 Actividades de Péptidos de <i>Ganoderma Lucidum</i>	47



2.3.3 <i>Lentinula Edodes</i>	48
2.3.3.1 Actividades de Polisacáridos y Complejos Proteína Polisacáridos Extraídos de <i>Lentinula Edodes</i>	54
2.4 <i>Ganoderma Lucidum</i> y <i>Lentinula Edodes</i> como Inhibidores Ecológicos.....	56
2.5 Métodos de Estudio de los Inhibidores.....	58
2.6 Métodos de Extracción; Base Fundamental del Proyecto.....	59
CAPITULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y MATERIALES.....	63
3.1. Metodología Utilizada para las Pruebas Electroquímicas	63
3.1.1 Extractos Inhibidores obtenidos por Maceración	63
3.1.2 Preservación y Obtención de extractos mediante Cultivación en Medio Líquido	64
3.1.3 Celda de Corrosión Electroquímica y Electrolito.....	67
3.1.4 Equipo Experimental para las Pruebas Electroquímicas	68
3.1.5 Procedimiento Experimental	69
3.2 Metodología Utilizada para Análisis Químicos	71
3.2.1 Identificación y Cuantificación de Aminoácidos Primarios.....	71
3.2.2 Identificación y Cuantificación de Aminoácidos Secundarios.....	73
3.2.3 Análisis cualitativo por Infrarrojo, HPLC y Espectroscopia Ultravioleta	74
3.2.4 Análisis de la Superficie del Electrodo de Trabajo.	75
3.2.5 Cuantificación de Hierro por el Método de la Orto-Fenantrolina.....	76
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION	79
4.1 Concentración de los inhibidores.....	79
4.2 Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización en Ausencia de Inhibidor.....	80
4.3 <i>Ganoderma Lucidum</i> : Efecto de la Concentración.....	84
4.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando GL-M.....	84
4.3.2 Curvas de Polarización utilizando GL-M	88
4.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando GL-L.....	93
4.3.4 Curvas de Polarización utilizando GL-L.....	96
4.4 <i>Lentinula Edodes</i> Efecto de la Concentración.....	99
4.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando LE-M	99
4.4.2 Curvas de Polarización utilizando LE-M.....	103
4.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando LE-L	106
4.4.4 Curvas de Polarización utilizando LE-L	109



4.5 Efecto de la Temperatura.	113
4.5.1 Efecto de la Temperatura utilizando GL-M.....	113
4.5.2 Efecto de la Temperatura utilizando GL-L	120
4.5.3 Efecto de la Temperatura utilizando LE-M	128
4.5.4 Efecto de la Temperatura utilizando LE-L.....	137
4.6 Efecto del Tiempo de Inmersión	146
4.6.1 Análisis del Tiempo de Inmersión en Ausencia de Inhibidor	147
4.6.2 Efecto del Tiempo de Inmersión (Prolongación del Tiempo)	155
4.6.3 Aplicación Posterior del Inhibidor	163
4.7 Técnica Gravimétrica.....	166
4.7.1 Técnica Gravimétrica Utilizando <i>Ganoderma Lucidum</i>	166
4.7.2 Técnica Gravimétrica Utilizando <i>Lentinula Edodes</i>	171
4.8 Análisis de Probetas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	174
4.9 Análisis Visual del Efecto Inhibidor sobre la Muestra de Acero 1018	183
4.10 Caracterización de los Extractos por Técnicas Instrumentales.....	184
4.10.1 Espectroscopia de Infrarrojo.....	185
4.10.2 Análisis Químicos	193
4.10.2.1 Cuantificación de Aminoácidos Primarios	194
4.10.2.2 Cuantificación de Aminoácidos Secundarios	197
4.10.2.3 Cuantificación de Hierro	201
4.10.3 Espectroscopia U.V.....	204
4.10.4 Caracterización por HPLC.....	205
4.10.5 Difracción de Rayos X	209
Conclusiones.....	217
Bibliografía	221



Índice de Figuras

<i>Figura 2. 1 Corrosión acuosa, se muestra la zona anódica y la zona catódica.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2. 2 Sentido del flujo de electrones y de flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2. 3 Proceso de corrosión húmeda con un metal divalente M (puede ser Fe) en un electrolito que contiene oxígeno, también se muestra la reacción de reducción de oxígeno.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2. 4 Morfología de los principales tipos de Corrosión.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2. 5 Esquema de la curva de polarización anódica. Los sistemas de metal-ambiente que tienen este tipo de comportamiento de polarización se denominan pasivos activos y pueden protegerse anódicamente.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2. 6 Estructura química del Lentinan.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2. 7 Ejemplo de crecimiento de un Hongo en Medio Líquido.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3. 1 Ejemplo de una cepa con el hongo en crecimiento.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3. 2 Apariencia Final de los extractos obtenidos por medio Líquido.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3. 3 Partes del Electrodo de Trabajo utilizado en las pruebas electroquímicas.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3. 4 Muestras metálicas utilizadas en la prueba de pérdida de peso.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4. 1 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ a 25°C, 40°C y 60 °C en ausencia de inhibidor.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4. 2 Curvas de Polarización para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ a 25°C, 40°C y 60 °C en ausencia de inhibidor.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4. 3 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia de diferentes concentraciones de GL-M a 25 °C.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4. 4 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-M a 25 °C.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4. 5 Efecto de la concentración de GL-M sobre el valor de la capacitancia para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4. 6 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-M 25 °C.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4. 7 Eficiencia de inhibición contra concentración para acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia del extracto GL-M.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4. 8 a) Diagrama de Pourbaix para Hierro a 25 °C, b) Diagrama de Pourbaix simplificado para el Hierro a 25°C.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4. 9 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia de diferentes concentraciones de GL-L a 25 °C.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4. 10 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-L a 25 °C.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4. 11 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-L 25 °C.</i>	<i>97</i>



Figura 4. 12 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto GL-L para acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄.98

Figura 4. 13 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M a 25 °C.101

Figura 4. 14 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M a 25 °C.103

Figura 4. 15 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M 25 °C.105

Figura 4. 16 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto LE-M para acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄.106

Figura 4. 17 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ en 0.5 M presencia de diferentes concentraciones de LE-L a 25 °C.107

Figura 4. 18 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-L a 25 °C.....109

Figura 4. 19 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-L 25 °C.111

Figura 4. 20 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto LE-L para acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄.112

Figura 4. 21 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para Acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M a 40°C.114

Figura 4. 22 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para Acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M a 60°C.115

Figura 4. 23 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-M.117

Figura 4. 24 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-M.....118

Figura 4. 25 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ utilizando GL-M.....119

Figura 4. 26 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-L a 40°C.....122

Figura 4. 27 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-L a 60°C.....123

Figura 4. 28 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-L.124

Figura 4. 29 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M utilizando GL-L.126

Figura 4. 30 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ utilizando GL-L.127

Figura 4. 31 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de LE-M a 40°C.....130

Figura 4. 32 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de LE-M a 60°C.....131



Figura 4. 33 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-M.	134
Figura 4. 34 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M utilizando LE-M.	135
Figura 4. 35 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 utilizando LE-M.	136
Figura 4. 36 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L a 40°C.	139
Figura 4. 37 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L a 60°C.	140
Figura 4. 38 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L.	143
Figura 4. 39 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M utilizando LE-L.	144
Figura 4. 40 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 utilizando LE-L.	144
Figura 4. 41 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 en ausencia de inhibidor.	148
Figura 4. 42 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando GL-M del inhibidor a 25°C.	149
Figura 4. 43 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando GL-L del inhibidor a 25°C.	149
Figura 4. 44 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando LE-M del inhibidor a 25°C.	150
Figura 4. 45 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando LE-L del inhibidor a 25°C.	150
Figura 4. 46 Representación de la variación del valor de R_{ct} con el tiempo en presencia de inhibidor.	154
Figura 4. 47 Variación de los Diagramas de Nyquist con el tiempo en presencia de los diferentes inhibidores.	154
Figura 4. 48 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 y ausencia de inhibidor a 25°C hasta 80 h.	156
Figura 4. 49 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en ausencia de inhibidor a 25°C hasta 80 h.	156
Figura 4. 50 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de GL-M a 25°C por más de 300 h.	158
Figura 4. 51 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de GL-M a 25°C por más de 300 h.	158
Figura 4. 52 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de LE-M a 25°C por más de 450 h.	160
Figura 4. 53 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de LE-M a 25°C por más de 450 h.	161



<i>Figura 4. 54 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en ausencia y presencia de GL-M y LE-M a 25°C.</i>	162
<i>Figura 4. 55 Diagrama de Nyquist en función del tiempo utilizando GL-M, previamente el electrodo fue sumergido por un tiempo de 381 h.</i>	164
<i>Figura 4. 56 Diagrama de Nyquist en función del tiempo utilizando LE-M, previamente el electrodo fue sumergido por un tiempo de 522 h.</i>	166
<i>Figura 4. 57 Pérdida de peso en función del volumen (concentración) de inhibidor GL-M a tres temperaturas.</i>	168
<i>Figura 4. 58 Eficiencia de inhibición (técnica pérdida de peso) en función del volumen (concentración) de inhibidor GL-M a tres temperaturas.</i>	168
<i>Figura 4. 59 Pérdida de masa en función del volumen (concentración) de inhibidor LE-M a tres temperaturas.</i>	172
<i>Figura 4. 60 Eficiencia de inhibición (técnica pérdida de peso) en función del volumen (concentración) de inhibidor LE-M a tres temperaturas.</i>	173
<i>Figura 4. 61 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor. a) Sin lavar y b) lavada a 25°C, c) sin lavar y d) lavada a 40°C, e) sin lavar y f) lavada a 60°C.</i>	176
<i>Figura 4. 62 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en presencia de inhibidor GL-M. a) Sin lavar y b) lavada a 25°C, c) sin lavar y d) lavada a 40°C, e) sin lavar y f) lavada a 60°C.</i>	178
<i>Figura 4. 63 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en presencia de inhibidor LE-M. a) Sin lavar y b) lavada a 25°C, c) sin lavar y d) lavada a 40°C, e) sin lavar y f) lavada a 60°C.</i>	181
<i>Figura 4. 64 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M obtenidas con un microscopio Phenom XL. a) Sustrato (acero1018), b) muestra en ausencia de inhibidor a c) 1 ml de inhibidor d) 7 ml de inhibidor.</i>	182
<i>Figura 4. 65 Efecto protector del inhibidor LE-M. De lado izquierdo se presenta una muestra de acero al carbono 1018 en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor y de lado derecho se tiene la muestra con el ácido en presencia de 5 ml de inhibidor. El tiempo de inmersión fue de 15 días.</i>	183
<i>Figura 4. 66 Espectro de Infrarrojo de los extractos de Lentinula Edodes y Ganoderma Lucidum obtenidos por maceración.</i>	187
<i>Figura 4. 67 Espectro de Infrarrojo de los extractos de Lentinula Edodes y Ganoderma Lucidum obtenidos por cultivo en medio líquido.</i>	187
<i>Figura 4. 68 Espectros de Infrarrojo del electrolito remanente obtenidos después de la técnica pérdida de peso en presencia de inhibidor GL-M y LE-M a) 25°, b) 40°C y c) 60°C.</i>	190
<i>Figura 4. 69 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, obtenido después 30 minutos de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor.</i>	190
<i>Figura 4. 70 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, en presencia del inhibidor LE-M, obtenido después de finalizar las técnicas electroquímicas.</i>	192
<i>Figura 4. 71 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, en presencia del inhibidor GL-M, obtenido después de finalizar las técnicas electroquímicas.</i>	193



Figura 4. 72 Curva de calibración de glicina obtenida para el análisis de Aminoácidos primarios.	195
Figura 4. 73 Purpura de Ruhemann resultado final de análisis de las muestras.	197
Figura 4. 74 Curva de calibración de prolina obtenida para el análisis de Aminoácidos secundarios.	199
Figura 4. 75 Curva de calibración de Hidroxiprolina obtenida para el análisis de Aminoácidos secundarios.	200
Figura 4. 76 Complejos formados al reaccionar aminoácidos secundarios con prolina e hidroxiprolina, a) Amarillo de Prolina, b) rojo de hidroxiprolina.	201
Figura 4. 77 Curva de calibración de Hierro obtenida para el análisis de iones Fe+2.	203
Figura 4. 78 Complejos formados al reaccionar iones hierro con Fenantrolina, color rojo característico.	204
Figura 4. 79 Espectro de UV de los extractos de Ganoderma y Lentinula Edodes puros. Comparación con los espectros de estándares de dos aminoácidos, Prolina e Hidroxiprolina.	205
Figura 4. 80 Espectros de HPLC, a), b), c) Estándares de aminoácidos, d,) e), f); GL-M, GL-A, GL-D, g), h), i), LE-M, LE-A, LE-D.	207
Figura 4. 81 Espectro de HPLC de Lentinula Edodes sin adulterar, antes de las pruebas electroquímicas y después de estas.	209
Figura 4. 82 Difractograma de los productos de corrosión de acero 1018 formados en ausencia de inhibidor y b) Difractograma del sustrato sin productos de corrosión (acero).	210
Figura 4. 83 Difractograma obtenido al utilizar Ganoderma Lucidum como inhibidor.	212
Figura 4. 84 Difractograma obtenido al utilizar Lentinula Edodes como inhibidor.	213
Figura 4. 85 Patrones de difracción de rayos X en polvo del ocre de hierro después de la reacción con el metano.	214
Figura 4. 86 Comparación de Difractogramas obtenidos del sustrato en ausencia de inhibidor, del sustrato en presencia de Ganoderma Lucidum y del sustrato en presencia de Lentinula Edodes.	215
Figura 4. 87 Ecuación y Estructura química propuesta del complejo formado entre los aminoácidos del inhibidor y los iones metálicos de la muestra de acero 1018.	215

Índice de Tablas

Tabla 2. 1 Metal y Soluciones con propiedades activo-pasivas y pueden ser anodizadas.	32
Tabla 2. 2 Propiedades de algunos inhibidores eco-amigables utilizados en H ₂ SO ₄	39
Tabla 2. 3 Moléculas activas y nutrientes aislados y purificados de Lentinula Edodes.	51
Tabla 2. 4 Perfil Relativo de la composición de los extractos de shiitake obtenida usando SFE con CO ₂ puro bajo diferentes condiciones de extracción.	52
Tabla 2. 5 Contenido de aminoácidos en diferentes hongos (mg/100 g de peso fresco).	53
Tabla 3. 1 Inhibidores utilizados para pruebas electroquímicas.	66



Tabla 3. 2 Valores de la concentración de ácido, el volumen de ácido y el volumen de inhibidor utilizado en los experimentos electroquímicos.....68

Tabla 3. 3. Muestras utilizadas para la Cuantificación de Aminoácidos primarios.72

Tabla 3. 4 Muestras utilizadas para el estudio de aminoácidos secundarios.....73

Tabla 3. 5 Muestras utilizadas para análisis por Infrarrojo.....74

Tabla 3. 6 Muestras estudiadas con espectroscopia Uv / Vis y HPLC.75

Tabla 3. 7 Muestras analizadas para la cuantificación de Hierro.....77

Tabla 4. 1 Volumen utilizado en las pruebas y su correspondiente concentración.79

Tabla 4. 2 Abreviaturas utilizadas para la identificación de los extractos y su significado.80

Tabla 4. 3 Parámetros principales, Resistencias obtenidas de los diagramas en ausencia de Inhibidor a diferentes Temperaturas.83

Tabla 4. 4 Parámetros principales, densidades y potencial de corrosión obtenidos de los diagramas de CP en ausencia de Inhibidor a diferentes Temperaturas.....83

Tabla 4. 5 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 25°C.....86

Tabla 4. 6 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 25°C.90

Tabla 4. 7 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 25°C.95

Tabla 4. 8 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 25°C.97

Tabla 4. 9 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 25°C.101

Tabla 4. 10 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ presencia de LE-M 25°C.....105

Tabla 4. 11 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia de LE-L 25°C.107

Tabla 4. 12 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-L 25°C.....111

Tabla 4. 13 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 40°C.....119

Tabla 4. 14 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 40°C.....119

Tabla 4. 15 Tabla 4.15 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 60°C.....120

Tabla 4. 16 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 60°C.....120

Tabla 4. 17 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 40°C.127



Tabla 4. 18 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 40°C.127

Tabla 4. 19 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 60°C.128

Tabla 4. 20 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 60°C.128

Tabla 4. 21 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 40°C.136

Tabla 4. 22 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 40°C.137

Tabla 4. 23 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 60°C.137

Tabla 4. 24 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 60°C.137

Tabla 4. 25 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-L 40°C.145

Tabla 4. 26 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-L 40°C.145

Tabla 4. 27 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-L 60°C.146

Tabla 4. 28 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-L 60°C.146

Tabla 4. 29 Valores de la velocidad de corrosión, eficiencia y el parámetro theta obtenidos de la técnica pérdida de masa utilizando diferentes concentraciones de inhibidor GL-M a tres temperaturas.170

Tabla 4. 30 Valores de la velocidad de corrosión, eficiencia y el parámetro theta obtenidos de la técnica pérdida de peso utilizando diferentes concentraciones de inhibidor LE-M a tres temperaturas.174

Tabla 4. 31 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Glicina.194

Tabla 4. 32 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos primarios.195

Tabla 4. 33 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Prolina.199

Tabla 4. 34 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos secundarios primarios como complejo de prolina.199

Tabla 4. 35 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Hidroxiprolina.200

Tabla 4. 36 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos secundarios primarios como complejo de Hidroxiprolina.200

Tabla 4. 37 Valores utilizados para obtener la curva de calibración de Hierro.202

Tabla 4. 38 Parámetros obtenidos del análisis de hierro como complejo formado con la Fenantrolina.203

CAPÍTULO 1

INTRODUCCION



CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Los aceros al carbono se componen esencialmente de una aleación de hierro y una serie de oligoelementos, siendo principal el carbono. Esta estructura proporciona a estos aceros buenas propiedades físicas, tal como una excelente ductilidad la cual le permite muchas operaciones de conformado en frío. Sin embargo, este metal tiene una resistencia limitada a la corrosión, esto se debe a que no tiene una superficie homogénea (las inclusiones superficiales lo hacen más susceptible a ataques de corrosión, particularmente en sistemas de producción de petróleo y gas), además no puede formar películas pasivas estables en su superficie como los aceros inoxidable. (Alsabagh, Migahed, & Awad, 2006). A pesar de la disponibilidad de muchos metales (por ejemplo: acero inoxidable, aluminio, níquel, zinc, titanio, magnesio, cromo, cobre: etc.) que pueden utilizarse en diversas aplicaciones industriales, los aceros de bajo contenido de carbono siguen siendo los materiales de ingeniería más utilizados debido a sus propiedades mecánicas y bajo costo, además los aceros al carbono y aceros de baja aleación son los materiales más utilizados en la mayoría de las industrias, esto incluye la industria de petróleo y gas, donde siguen siendo los materiales más utilizados para la fabricación de estructuras, placas, láminas, tuberías, líneas de flujo y tuberías de transmisión.

Se sabe que los metales y aleaciones como los mencionados reaccionan electroquímicamente con un medio corrosivo para formar un compuesto estable, lo que lleva a la pérdida de metal. El compuesto así formado se llama producto de corrosión. La corrosión implica el movimiento de iones metálicos en la solución en áreas activas (ánodo), el paso de electrones del metal a un aceptor en áreas menos activas (cátodo), una corriente iónica en la solución y una corriente electrónica en el metal. El proceso catódico requiere la presencia de un aceptor de electrones tal como oxígeno o agentes oxidantes o iones de hidrógeno, la corrosión puede ser minimizada mediante estrategias adecuadas que reduzcan,



retarden o detengan completamente las reacciones anódicas, catódicas o ambas. (Raja & Sethuraman, 2008)

1.1 El Costo de la Corrosión

La corrosión es el daño causado a un metal por reacciones químicas, electroquímicas o incluso biológicas entre el metal y el medio circundante. La mayoría de las actividades humanas se ven afectadas por este fenómeno, considerando el uso de metales y sus aleaciones en todos los dominios. El conocimiento de las causas de la corrosión es esencial para desarrollar una tecnología de control y mejorar los medios de protección.

La corrosión es reconocida como uno de los problemas más graves en la sociedad moderna. Las pérdidas resultantes son de miles de dólares al año, y con el desarrollo adicional, las pérdidas están aumentando exponencialmente de la misma forma. El costo anual aproximado de la corrosión oscila entre el 1 y el 5% del producto interno bruto (PIB) de cada nación.

Los métodos prácticos de mayor disponibilidad para el control de la corrosión son:

- Selección de Materiales
- Aplicación de Recubrimientos
- Protección Catódica
- Protección Anódica
- Y la adición de inhibidores de la corrosión.(Sharma, 2012)

1.2 Inhibidores Naturales

Los inhibidores de la corrosión son sustancias que cuando se añaden en pequeñas concentraciones a medios corrosivos disminuyen o impiden la reacción del metal con los medios. Se añaden inhibidores a muchos sistemas de refrigeración, unidades de refinería, productos químicos, calderas, unidades de



producción de petróleo y gas, etc. Los inhibidores funcionan por adsorción o absorción de iones o moléculas sobre la superficie metálica.

En general es aceptado que reducen la tasa de corrosión por:

- Aumentar o disminuir la reacción anódica y / o catódica
- Disminuir la velocidad de difusión de los reactivos a la superficie del metal
- Aumento de la resistencia eléctrica de la superficie metálica.

Los inhibidores son a menudo fáciles de aplicar y ofrecen la ventaja de la aplicación *in situ* sin causar ninguna interrupción significativa en el proceso. Sin embargo, hay varias consideraciones al elegir un inhibidor:

- El costo del inhibidor puede ser a veces muy alto cuando el material involucrado es caro o cuando la cantidad necesaria para su protección es mayor al coste del material.
- La toxicidad del inhibidor puede causar efectos negativos en la salud poniendo en peligro a los seres humanos y otras especies vivas.
- La disponibilidad del inhibidor determinará la selección de este y si la disponibilidad es baja, el inhibidor aumentara su valor económico.
- Finalmente es necesario considerara si es amigable con el medioambiente (biodegradable).(Raja & Sethuraman, 2008)

Actualmente los inhibidores tienen diferentes clasificaciones, pero una de la más importantes es debido a su origen, por un lado, se tiene los inhibidores sintéticos (tóxicos) y por otro los de origen natural.

Los inhibidores de corrosión naturales son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos. Algunos grupos de investigación han informado sobre el uso exitoso de sustancias naturales para inhibir la corrosión de los metales en ambientes ácidos y alcalinos.



Cientos de sustancias químicas, inorgánicas y orgánicas han sido estudiadas y recomendadas como inhibidores de la corrosión para una gama de metales en una variedad de ambientes tales como: acuosos, no acuosos, sales fundidas y atmósferas secas. Las propiedades inhibidoras se reportan a diversas temperaturas desde muy bajas hasta temperaturas mayores a 60°C. La mayoría de los inhibidores se desarrollan mediante ensayo y experimentación, además muchos de estos son propios de la naturaleza y su composición es desconocida.

Una característica sorprendente de los inhibidores es su selectividad, un inhibidor que es extremadamente eficiente en un sistema puede funcionar muy mal en otro, esta selectividad se atribuye a la adsorción preferencial del inhibidor sobre la superficie metálica.

Los estudios revelan que los compuestos orgánicos especialmente aquellos con N, S y O mostraron una eficacia de inhibición significativa. Pero, lamentablemente, la mayoría de estos compuestos no sólo son caros, sino también tóxicos para los seres vivos por ello es necesario señalar la importancia de los inhibidores seguros y baratos. (Sharma, 2012)

1.3 Dos Especies Fúngicas como Alternativa

Ganoderma Lucidum y *Lentinula Edodes* son considerados un excelente alimento funcional que proporcionan beneficios para la salud y ayuda a prevenir o aliviar enfermedades si se consume regularmente en la dieta. Hay muchos estudios sobre estos hongos, pero la mayoría de ellos se basan en sus propiedades benéficas para la salud.

Los beneficios para la salud de *Lentinula Edodes* no son tan distinguidos, pero el número y la calidad de los estudios científicos han demostrado sus capacidades de inmuno-modulador, antitumoral, antiviral, y los efectos de regulación de colesterol.



Se sabe que *Lentinula Edodes* tiene fuertes efectos antimicrobianos y antibacterianos y también puede reducir el crecimiento de tumores cancerosos a través de sus propiedades inmunomoduladoras. El Shiitake como también es conocido, es una fuente natural de antioxidantes. La investigación moderna indica que los polisacáridos son los principales componentes químicos relacionados con la bioactividad y las propiedades farmacológicas de este hongo .(Foods, 2016)

En Japón en los últimos 15 años se han llevado a cabo algunas investigaciones, las cuales han despertado el interés internacional de *Lentinula Edodes* relacionados con sus efectos medicinales, sin embargo, existen pocos estudios controlados con seres humanos. Se necesitan más estudios controlados que sean financiados y llevados a cabo para finalmente aclarar los beneficios, dosis y regímenes terapéuticos para el uso de *Lentinula Edodes* en el tratamiento del cáncer y otras enfermedades. Por otro lado basados en la literatura existente, el cuerpo fructífero de *Lentinula Edodes* ya sea cocinado o en polvo parecen ser extremadamente seguros al ser consumidos por el hombre incluyendo el micelio y los extractos purificados de este (Hobbs, 2000).

Ganoderma Lucidum (Fr.) Karst, es también un hongo comestible, que se ha utilizado por más de 2000 años en China y otros países orientales; es un suplemento dietético popular en los países occidentales. Dado que los polisacáridos son los principales componentes bioactivos de *Ganoderma Lucidum*, los investigadores dirigen mayoritariamente su atención a estos.(Xu et al., 2009)

Este hongo comestible es considerado de gran importancia en Asia por preservar la vitalidad humana y promover la longevidad. Además, *Ganoderma Lucidum* se ha utilizado para tratar varias enfermedades humanas tales como alergia, artritis, bronquitis, úlcera gástrica, hiperglucemia, hipertensión, hepatitis crónica, hepatopatía, insomnio, nefritis, neurastenia, esclerodermia, inflamación y cáncer. Diferentes compuestos con actividades biológicas diversas han sido extraídos del



micelio, del cuerpo fructífero y de las esporas de *Ganoderma Lucidum*, ya que algunos de ellos han sido relacionados con posibles efectos terapéuticos. (Sliva, 2003) Dicho todo lo anterior se pretende tomar ventaja de las características, propiedades y composición química de estas especies para ser evaluadas y utilizadas como inhibidores del proceso corrosivo.

1.4 Planteamiento Del Problema

Los aceros de bajo contenido de carbono son los materiales de ingeniería más utilizados en la industria del petróleo y gas debido a sus excelentes propiedades mecánicas y bajo costo, son ampliamente utilizados para la fabricación de estructuras, placas, láminas, tuberías, líneas de flujo y tuberías de transmisión.

Sin embargo, estos metales poseen una limitada resistencia a la corrosión, debido a la naturaleza de su composición química y a que no poseen una superficie homogénea la cual los hace más susceptibles al fenómeno corrosivo, de este modo los metales y aleaciones de este tipo reaccionan electroquímicamente con el medio provocando la pérdida de metal.

1.5 Justificación

Los extractos de plantas y especies orgánicas se han vuelto una fuente importante para la obtención de una amplia gama de inhibidores ambientalmente aceptables, de fácil disposición, renovables y sobre todo son una fuente excelente de ingredientes fitoquímicos que, por lo general tienen una alta eficiencia en el proceso de inhibición.

Las especies fúngicas son consideradas buenas fuentes de sustancias orgánicas por lo tanto los extractos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* son analizados con la finalidad de utilizar las propiedades antioxidantes y la sinergia de su composición química para evaluar y estudiar su capacidad inhibidora sobre la corrosión del acero al carbono 1018 en ácido sulfúrico, el cual simula el ambiente corrosivo al que está expuesto este material en una aplicación real.

1.6 Hipótesis

Los extractos naturales de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* son buenos inhibidores de la corrosión debido a su composición química caracterizada por poseer aminoácidos esenciales y no esenciales, así como polisacáridos, proteínas y otras sustancias de interés biológico, las cuales sinérgicamente pueden actuar como inhibidores de la corrosión en aceros de bajo contenido de carbón como el 1018 y disminuir el fenómeno corrosivo.

1.7 Objetivo

Evaluar mediante técnicas electroquímicas, gravimétricas y análisis instrumentales la capacidad inhibidora de los extractos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* para la prevención de la corrosión del acero 1018 en un ambiente ácido.

1.8 Objetivos Secundarios

- Obtener los Extractos por dos métodos diferentes.
- Evaluar los extractos utilizando técnicas propias de un estudio de corrosión.
- Determinar el método más eficaz para la extracción de los inhibidores.
- Determinar la especie más eficiente utilizada como inhibidor.
- Determinar el mecanismo de acción inhibidora.

1.9 División de la Tesis

- El capítulo 1. Se presentó la introducción y el problema investigado en este proyecto, se dio información general acerca de la corrosión de los materiales en la industria, así como la posibilidad de controlar el problema mediante el uso de inhibidores de corrosión.
- El capítulo 2 da un panorama general sobre la corrosión. Se presenta información sobre la corrosión en la industria e ilustra diferentes métodos utilizados para prevenir o controlar la corrosión. Se hace una revisión de la literatura sobre el uso de inhibidores para el control de la corrosión utilizando diferentes metales incluyendo el acero al carbono. Además, es presentado un resumen de las moléculas más importantes de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*, así como sus actividades y beneficios para la salud.
- El capítulo 3 describe detalles experimentales, productos químicos y soluciones utilizadas, se describe el equipo y el tipo de celda de corrosión utilizados en la investigación y finalmente se presenta la metodología experimental.
- El capítulo 4 presenta y discute los resultados de la interacción de los extractos utilizados con la superficie del acero al carbono. Se discute la eficiencia de inhibición de la corrosión provocada por la composición química de los extractos y se presentan aspectos fundamentales de su interacción de adsorción con la superficie de acero al carbono. Los resultados de cada análisis son discutidos y es propuesto un mecanismo de acción de los extractos.
- El Capítulo 5 resume las principales conclusiones obtenidas de los resultados presentados.
- El Capítulo 6 Bibliografía citada en este proyecto.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y REVISION DE LITERATURA



CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y REVISION DE LITERATURA

2.1 Corrosión

La corrosión se puede definir de muchas maneras. Algunas definiciones son muy estrechas y tratan con una forma específica de corrosión, mientras que otras son bastante amplias y cubren muchas formas de deterioro. La palabra corrosión se deriva del latín *corrodere* que significa roer en pedazos.

Para este propósito la corrosión puede ser definida como una reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal y su entorno que produce su deterioro y el de sus propiedades. El entorno o medio ambiente consiste en todo lo que está en contacto con el material. Los factores principales para describir el ambiente son los siguientes:

- Estado Físico. -líquido, Sólido o Gas
- Composición química. - composición, concentración y temperatura
- Y otros factores que pueden ser importantes en casos específicos.

Ejemplos de estos factores son la velocidad relativa de una solución (debido al flujo o agitación) y cargas mecánicas sobre el material, incluyendo la tensión residual dentro del material. En el caso del proyecto éste está enfocado en la corrosión acuosa, como lo describe la figura 2.1 o la corrosión en ambientes donde el agua está presente.

Resumiendo la información, *“la corrosión es el deterioro de un metal y es causada por la reacción del metal con el ambiente”* (Davis, 2000).

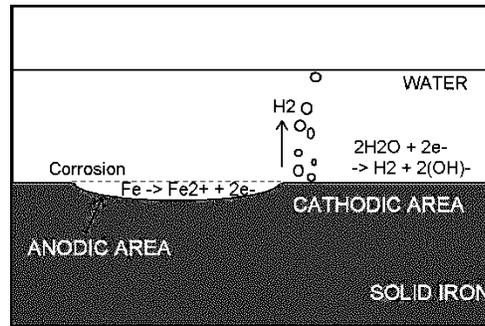


Figura 2. 1 Corrosión acuosa, se muestra la zona anódica y la zona catódica.

2.1.1 Corrosión Electroquímica

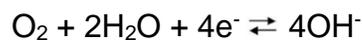
Para que el fenómeno de corrosión ocurra, deben estar presentes tres elementos esenciales: electrolito, ánodo y cátodo. La combinación de estos tres se denomina célula de corrosión. Un electrolito es una solución que puede conducir la corriente eléctrica por el movimiento de iones. El ánodo y el cátodo pueden ser de diferentes metales o del mismo metal con estructura de superficie heterogénea. La corrosión se produce como resultado de una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos, los cuales deben estar conectados eléctricamente.

En la corrosión electroquímica la superficie metálica es sede de dos reacciones de electrodo, que ocurren en ánodos y cátodos locales y que, consideradas conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión. Las semirreacciones parciales pueden formularse como sigue:

Proceso de oxidación (anódico)



Proceso de reducción (catódico)



La reducción de protones en medios ácidos y del oxígeno disuelto en soluciones neutras o alcalinas son, con gran diferencia sobre el resto, los dos procesos catódicos más importantes en la naturaleza.

Los electrones liberados en los ánodos se consumen en los cátodos, en cortocircuito eléctrico con los primeros. El circuito eléctrico se completa, en las innumerables pilas de corrosión por el movimiento de aniones y cationes en el electrolito. En la figura 2.2 se idealiza el funcionamiento de una pila local de corrosión (Gonzalez, 1989).

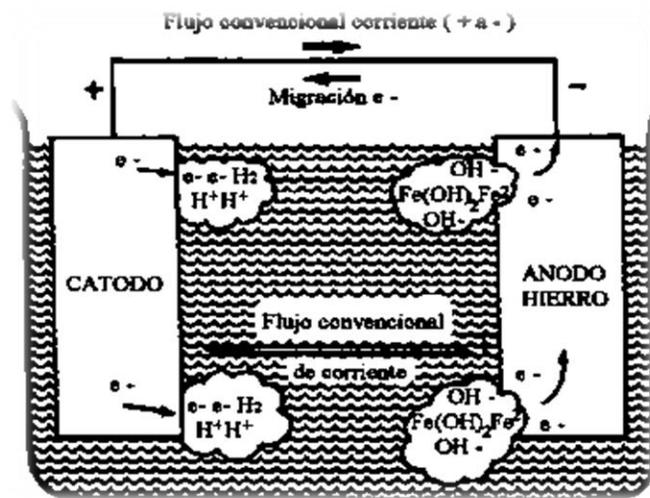


Figura 2. 2 Sentido del flujo de electrones y de flujo convencional de la corriente eléctrica en una celda de corrosión.

2.1.2 Reacción Anódica

Prácticamente todas las reacciones de corrosión son de naturaleza electroquímica, por ejemplo, en los sitios anódicos formados en la superficie del hierro cuando desde este punto pasan a la solución los iones como iones ferrosos, constituye una reacción anódica. A medida que los átomos de hierro se oxidan convirtiéndose en iones se liberan electrones cuya carga negativa se acumulará rápidamente en el metal. Por lo tanto, la disolución metálica sólo



continuará si los electrones liberados pueden pasar a un sitio sobre la superficie donde sea posible llevar a cabo la reacción catódica.

En las zonas catódicas, los electrones reaccionan con algún componente reducible del electrolito que por lo regular son eliminados del metal. Las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas deben ser equivalentes de acuerdo con las leyes de Faraday, además lo que determina el flujo total de electrones de ánodos a cátodos se conoce como "corriente de corrosión", i_{corr} .

Dado que la corriente de corrosión también debe fluir a través del electrolito por conducción iónica, la conductividad del electrolito influirá en la forma en que funcionan las celdas de corrosión. La pieza de metal que se corroe se describe como un "electrodo mixto" ya que las reacciones anódicas y catódicas se llevan a cabo simultáneamente en la superficie. El electrodo mixto es una celda electroquímica completa sobre una superficie metálica.

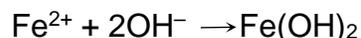
Por ejemplo, en la corrosión del hierro / acero al carbono, la reacción puede ser un proceso que involucra dos etapas; Primero el hierro se oxida al ion ferroso



Lo que podría entonces, dependiendo del potencial, ser oxidado a iones férricos:



Dependiendo de las propiedades del electrolito, los iones ferrosos pueden depositarse sobre la superficie de acero como:



Lo que resulta en la formación de óxido, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, comúnmente visible en diversas estructuras industriales y civiles. Aunque la formación de productos sólidos de corrosión en la superficie puede ralentizar el proceso de corrosión, en el caso de la corrosión del hierro, estas capas son altamente porosas y



ligeramente fijadas a la superficie del sustrato, permitiendo así que el electrolito penetre a la superficie causando una mayor corrosión. Eventualmente, dependiendo del ambiente, el metal se disolvería completamente, pero en la mayoría de los casos relacionado con el uso de aceros en la industria, el equipo correspondiente (por ejemplo, tubería o maquinaria) sufrirían un fallo estructural. (Adetunji, Javaherdasht, Nwaoha, & Tan, 2013).

2.1.3 Reacción Catódica

Las reacciones anódicas anteriores deben equilibrarse mediante procesos de reducción que se producen en el cátodo. Es decir, los electrones producidos por oxidación en el ánodo necesitan ser consumidos en una reacción de reducción, que ocurre en el cátodo. Debe observarse que estos "ánodos y cátodos" podrían ser dos piezas de metal diferentes o sitios diferentes en una superficie heterogénea de una pieza de metal. En un entorno acuoso ácido, y en ausencia de oxígeno disuelto, la principal reacción catódica es la evolución de hidrógeno (Callister, 2007):

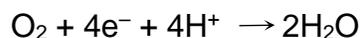


Mientras que la misma reacción en una solución acuosa alcalina se puede representar como:



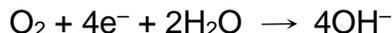
(Louafi, Ladjouzi, Arezki, & Taibi, 2009)

En presencia de oxígeno disuelto, la reacción catódica que es más termodinámicamente favorable es la reducción de oxígeno. En ambientes ácidos, procede como:





Por otra parte, en ambientes alcalinos, procede como:



Existe una serie de otras posibles reacciones de corrosión catódicas parciales, cuya aparición depende de la composición química del electrolito. La figura 2.3 muestra la reducción de oxígeno, una de las reacciones catódicas más importantes donde OH^- se forma a partir del agua, en este último caso la corrosión por lo general es acompañada de la formación de productos de corrosión sólidos formados a partir de los productos de las reacciones anódicas y catódicas los cuales siguen las reacciones siguientes:



Pueden producirse reacciones de hidratación y oxidación adicionales y la herrumbre rojiza que eventualmente se forma es una mezcla compleja cuya constitución exacta dependerá de otros oligoelementos presentes. Debido a que los productos de corrosión formados precipitan como resultado de reacciones secundarias el óxido generado es poroso y absorbente y tiende a actuar como una especie de cataplasma dañino que fomenta corrosión adicional.

Para otros metales o entornos diferentes, pueden ocurrir diferentes tipos de reacciones anódicas y catódicas. Si los productos de corrosión sólidos se producen directamente sobre la superficie como el primer resultado de la oxidación anódica, éstos pueden proporcionar una película superficial altamente protectora que retarda la corrosión adicional, cuando se trata de esta se habla de un proceso conocido como pasivación.

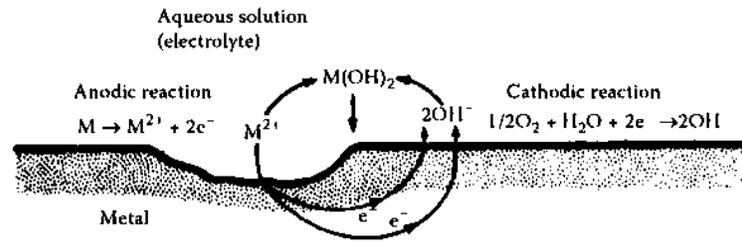


Figura 2. 3 Proceso de corrosión húmeda con un metal divalente M (puede ser Fe) en un electrolito que contiene oxígeno, también se muestra la reacción de reducción de oxígeno.

(Adetunji et al., 2013)

2.1.4 Formas de Corrosión

La corrosión ocurre en varias formas ampliamente discrepantes. La clasificación esta usualmente basada en uno de los tres factores siguientes:

La naturaleza de la sustancia corrosiva: La corrosión puede estar clasificada como "húmeda" o "seca". Un líquido o humedad es necesaria para lo anterior, y la corrosión seca usualmente implica reacción con gases de alta temperatura.

El mecanismo de corrosión: Esto implica cualquier reacción electroquímica o Reacciones química directa.

La apariencia del metal corroído: La corrosión es uniforme si la superficie del metal se corroe en la misma tasa o es localizada si sólo son afectadas áreas pequeñas. La clasificación por la apariencia se basa en identificar formas de corrosión por la observación visual ya sea con una buena observación o una magnificación. La morfología de ataque es la base para la clasificación. La Figura 2.4 ilustra esquemáticamente las formas de corrosión más comunes.

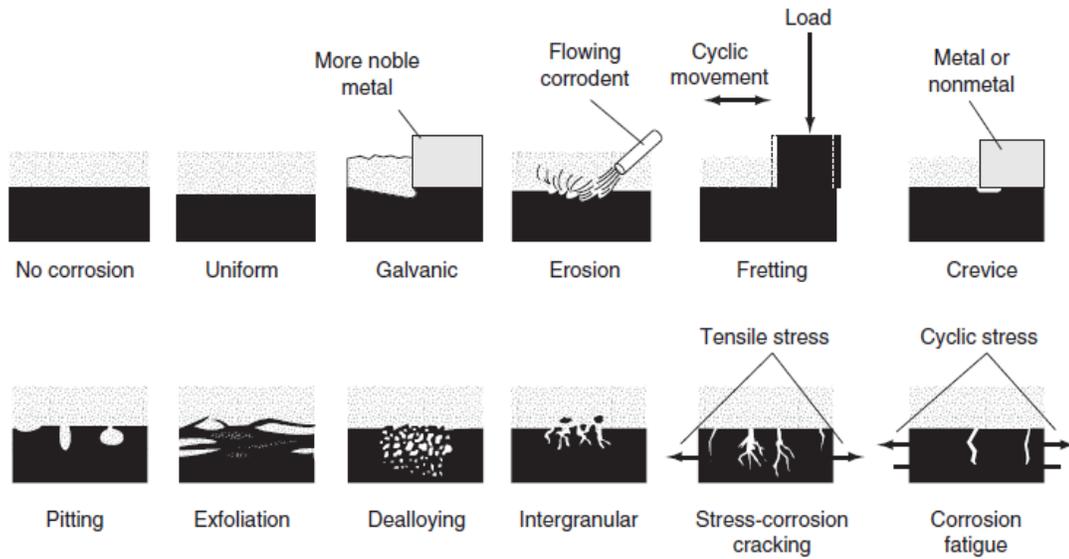


Figura 2. 4 Morfología de los principales tipos de Corrosión.

(Davis, 2000)

La siguiente lista denota los nombres de los diferentes tipos de corrosión en español obtenidos de la figura 2.4.

- Corrosión Uniforme o Generalizada
- Corrosión Galvánica
- Erosión-Corrosión
- Cavitación
- Corrosión por Picadura
- Corrosión en Hendiduras
- Exfoliación
- De aleación
- Corrosión Intergranular
- Corrosión Bajo Tensión y Fragilización por hidrógeno
- Corrosión-Fatiga
- Desgaste
- Corrosión microbiana

2.1.5 Métodos de Protección contra la Corrosión

Existen diferentes métodos que pueden ser utilizados para minimizar o controlar la corrosión. El uso de cada método depende de diferentes parámetros, por ejemplo, el tipo y la ubicación de la corrosión, el uso práctico de la superficie / estructura a proteger, el entorno local, etc. La siguiente sección resume algunas de los enfoques y métodos más utilizados para el control de la corrosión.

2.1.5.1 Selección Adecuada de Materiales.

La elección del material se realiza normalmente en las etapas de diseño y la selección y depende de muchos factores, incluyendo las propiedades mecánicas, químicas, físicas, visuales y costo del material. Por ejemplo, el titanio es un material altamente resistente a la corrosión, pero es mucho más caro que los aceros. Además, no es tan dúctil como estos. En los sistemas de producción de petróleo, especialmente para equipos utilizados en pozos, tuberías, recipientes y tanques, el acero al carbono es el material de elección debido a sus buenas propiedades mecánicas y bajo costo. Sin embargo, para situaciones donde se requiere un material más resistente a la corrosión, se pueden usar alternativas, tales como acero inoxidable, cobalto-cromo, etc. (Ghareba, 2011)

2.1.5.2 Recubrimientos, Revestimientos y Tuberías no Metálicas.

Un recubrimiento puede definirse como un material delgado aplicado como un líquido o polvo, que, al solidificarse, se fija firmemente al material lo mantiene protegido. Para usos internos, este método consiste en aplicar un revestimiento. Es necesario que los recubrimientos sean flexibles, resistentes al ataque químico de los fluidos a contactar, tengan buena adhesión, tengan baja (o ninguna) porosidad y también que sean estables a la temperatura de trabajo. El uso de tuberías no metálicas también es bueno en algunas aplicaciones porque no se corroen, pero pueden deteriorarse o debilitarse por el ataque de su entorno. El cloruro de polivinilo (PVC) es un ejemplo de este tipo de tuberías; Este material



puede ser repetidamente recalentado, ablandado y remodelado sin destrucción. Sin embargo, cuando la integridad mecánica / estructural es importante, en los casos de altas presiones internas o externas y cargas, el PVC y otros materiales basados en polímeros no pueden utilizarse, en estos casos el uso de polímeros es restringido y normalmente se usan metales. Los recubrimientos metálicos también pueden incluirse en esta categoría. Por ejemplo, los metales susceptibles a la corrosión (aceros al carbono) pueden recubrirse con un recubrimiento delgado de cromo.

El cromo es un material altamente resistente a la corrosión, debido a esto se puede utilizar como recubrimiento metálico el cual genera una capa muy compacta que mantendrá protegida a la estructura subyacente del fenómeno corrosivo, Además, este recubrimiento es utilizado para añadir una mejor apariencia visual a la estructura a proteger (por ejemplo, parachoques de carros, rines, joyas, etc.).(Ghareba, 2011)

2.1.5.3 Protección Catódica

La protección catódica implica la polarización de la estructura a proteger a potenciales más negativos que el potencial de corrosión, evitando así termodinámicamente la aparición de la reacción anódica (corrosión del material). Para ello se utiliza una fuente de alimentación externa. Otra forma común es utilizar "ánodos de sacrificio". Es decir, el ánodo debe estar hecho de un metal más activo (por ejemplo, magnesio) que la estructura a proteger (por ejemplo, hierro o acero al carbono), de este modo, la estructura se convierte en el cátodo de una nueva celda de corrosión. Mientras se corroe el ánodo de sacrificio la estructura se mantiene protegida por ser ahora la parte catódica de la celda. Este tipo de protección se utiliza ampliamente para proteger algunas estructuras subterráneas, por ejemplo, tanques de almacenamiento de agua, tuberías enterradas, cascos de buques, y las instalaciones marinas.(Revie, 2000.)

2.1.5.4 Protección Anódica

La protección anódica se basa en la formación de una película protectora sobre el metal por la aplicación de una corriente externa. La protección anódica puede utilizarse para controlar la corrosión de metales en soluciones químicas que pueden presentar un comportamiento muy interesante cuando se someten a polarización anódica. Este comportamiento puede ser estudiado de igual forma en una celda electroquímica experimental.

Cuando el potencial de electrodo de trabajo relativo al electrodo de referencia es controlado y desplazado en la dirección más anódica (positiva), la corriente requerida para causar ese cambio variará.

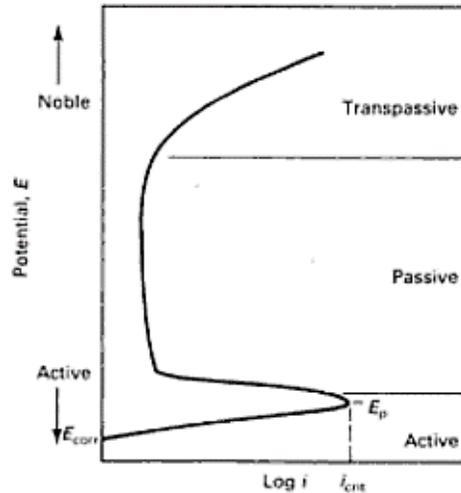


Figura 2. 5 Esquema de la curva de polarización anódica. Los sistemas de metal-ambiente que tienen este tipo de comportamiento de polarización se denominan pasivos activos y pueden protegerse anódicamente.

Si la corriente requerida para el cambio tiene el comportamiento con respecto al potencial mostrado en la figura 2.5, el metal se denomina activo-pasivo y puede protegerse anódicamente. Pocos sistemas exhiben este tipo de comportamiento, la siguiente tabla muestra algunos metales y soluciones que han sido estudiadas y han demostrado poseer propiedades activo-pasivas y pueden protegerse anódicamente:

Ácido Sulfúrico	Aceros
Ácido Fosfórico	Aceros Inoxidables
Ácido Nítrico	Níquel
Soluciones de Nitrato	Aleaciones de Níquel
Amoniaco Acuoso	Cromo
Ácidos Orgánicos	
Soluciones Causticas	

Tabla 2. 1 Metal y Soluciones con propiedades activo-pasivas y pueden ser anodizadas.

Existen metales como el aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente una capa de óxido, y se hacen resistentes a la corrosión, este tipo de óxidos tiene que ser adherente y muy firmes de lo contrario no serviría de mucho ya que se desprendería de la superficie metálica y el proceso corrosivo iniciaría.

Mediante la protección anódica se consigue mantener una aleación pasivable con ayuda de un potencióstato. La desventaja es que solo es aplicable a la protección de aleaciones que exhiban un amplio rango de pasividad, sin embargo, si el método falla la aleación en cuestión puede corroerse en la región activa. Además, el equipamiento para su aplicación es costoso y difícil de mantener, debido a esto su rango de aplicación es menor que el de otros métodos, aunque en algunos casos es la única técnica que puede ser utilizada con éxito. (Garverick, 1994)

2.2 Inhibidores De Corrosión

Los procesos de corrosión son responsables de numerosas pérdidas principalmente en el ámbito industrial. Está claro que la mejor manera de combatirlo es la prevención. El aislamiento de un metal de agentes corrosivos es la manera más efectiva de prevenir la corrosión electroquímica. Entre los diversos métodos para evitar o prevenir la destrucción o degradación de la superficie metálica, el uso de los inhibidores de corrosión es uno de los métodos más conocidos de protección y uno de los más útiles en la industria.



El hierro y las aleaciones a base de hierro de diferentes grados se utilizan ampliamente en numerosas aplicaciones industriales y de ingeniería, incluyendo la construcción y los diseños de recipientes utilizados en diversos entornos de servicio que contienen, ácidos, álcalis y soluciones salinas.

Estos entornos de servicio y debido a la naturaleza agresiva de las soluciones químicas llevan fácilmente a la inevitable corrosión de las superficies expuestas del metal. Es un consenso general que el mejor método para proteger el metal en estos ambientes corrosivos es añadir inhibidores de corrosión. El uso de sustancias orgánicas e inorgánicas para inhibir la corrosión de metales en muchos entornos ha sido bastante estudiado en los últimos años. (Oguzie, 2008) Los inhibidores pueden definirse de la siguiente manera:

Los inhibidores de corrosión son sustancias o mezclas que cuando se agregan en baja concentración en ambientes agresivos inhiben, previenen o minimizan la corrosión.

Hay muchos sistemas industriales y aplicaciones comerciales donde los inhibidores son utilizados, tales como sistemas de enfriamiento, unidades de refinería, tuberías, productos químicos, unidades de producción de petróleo y gas, calderas y procesamiento de agua, pinturas, pigmentos, lubricantes, etc. (Sanyal, 1981)

Hay pruebas del uso de inhibidores desde principios del siglo XIX. En ese tiempo ya se usaban para proteger metales en procesos como decapado ácido, protección contra agua agresiva, acidificación de pozos petroleros y sistemas de enfriamiento. Desde los años 1950 y 1960, hubo avances significativos en el desarrollo de la tecnología de inhibidores de corrosión, una de las más importantes fue la aplicación de la electroquímica para evaluar el rendimiento y eficiencia de estos. (Pourbaix, 1974.)

Los inhibidores inorgánicos convencionales continúan siendo la mejor elección en cuanto a inhibidores. Muchas de las patentes recientes proponen inhibidores



tales como silicatos, fosfatos, molibdatos y tungstanatos como componente en la combinación propuesta. Los compuestos basados en azoles siguen siendo la primera opción para inhibir la corrosión en Cu. Por otro lado, algunas sales metálicas de tierras raras, como el cloruro de cerio e incluso algunos medicamentos han sido estudiados como inhibidores.

Las drogas para estos propósitos no son tóxicas y tiene muy bajos efectos negativos e insignificantes sobre el medio ambiente, por lo que podrían también ser una buena opción para la sustitución de los tradicionalmente inhibidores tóxicos de la corrosión que se utilizan en la industria (Mahdi, 2014).

Muchos autores generalmente coinciden en que los fármacos son inhibidores que pueden competir favorablemente con los inhibidores de la corrosión ecológicos. Ya que la mayoría de los fármacos pueden ser sintetizados a partir de productos naturales. La elección de algunos fármacos utilizados como inhibidores de la corrosión se basa en lo siguiente:

- Las moléculas de algunos fármacos contienen oxígeno, nitrógeno y azufre como centros activos,
- Los fármacos son, según los informes, amigables con el medio ambiente
- Estos medicamentos se pueden producir y purificar fácilmente. (Pathak & Pratiksha, 2016)

Durante la última década, debido a los cambios ocurridos en el mercado de inhibidores de la corrosión, algunos de estos han dejado de ser o están siendo inutilizados. Debido a la alta toxicidad relacionada con diversos problemas ambientales y de salud se impusieron leyes internacionales estrictas reduciendo el uso de éstos y, por lo tanto, aumentando la necesidad del desarrollo de otro tipo de inhibidores para suplir la carencia. Sin embargo, lo ideal es que deben, presentar propiedades anticorrosivas similares a las del inhibidor de cromatos (Saji, 2010) (Oguzie, 2005).



Como fue mencionado el uso de materiales tóxicos como inhibidores ha sido limitado debido a su amenaza ambiental. Agencias responsables como el Departamento de Transporte de los Estados Unidos (DOT), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) han limitado el uso de inhibidores químicos tóxicos (Hooshmand Zaferani, Sharifi, Zaarei, & Shishesaz, 2013).

Históricamente, los inhibidores tuvieron gran aceptación en las industrias debido a excelentes propiedades anticorrosivas. Sin embargo, muchos generan efectos secundarios y dañan el medio ambiente. Así, la comunidad científica se vio en la necesidad de comenzar la búsqueda de inhibidores ambientales amigables, como son los inhibidores orgánicos (Abdel-Gaber, Abd-El-Nabey, Khamis, & Abd-El-Khalek, 2011).

2.2.1 Inhibidores Naturales De Corrosión

La primera evidencia del uso de productos naturales como inhibidores de la corrosión fue en 1930. Cuando se utilizaron extractos de *Chelidonium majus* (Celadine) y otras plantas por primera vez en baños de decapado de H_2SO_4 . A partir de ese momento los científicos en esta línea de investigación han desarrollado métodos y técnicas de estudio de inhibidores naturales de la corrosión. Desde esa época fue creciendo el interés por estas sustancias y por la conciencia ambiental que en este siglo ha ganado terreno (Raja & Sethuraman, 2008).

En 1972, El Hosary et al. (El Hosary, Saleh, & Shams El Din) Estudiaron el extracto de *hibisco subdariffa* (*Karkode*) como inhibidor de la corrosión de Al y Zn en soluciones de HCl y NaOH. En los años 80, Saleh et al. (Saleh, Ismail, & El Hosary, 1982) (Saleh, Ismail, & El Hosary, 1983) informaron el efecto de inhibición de los extractos acuosos de algunas hojas de plantas (*Opuntia*, *Aleo ERU*) y cáscaras de frutas (naranja, mango) sobre la corrosión de acero, aluminio, zinc y cobre en ácidos y aluminio en solución de NaOH. En la década de 1990, los extractos de hojas de *Azadirachta* (Ekpe, Ebenso, & Ibok, 1994) y



Amygdalina Vernonia (hoja amarga) (Loto, 1998.) fueron reportados como buenos inhibidores de la corrosión para el acero en soluciones de HCl y H₂SO₄.

Entrando en el siglo XXI, junto con el aumento de la conciencia de protección del medio ambiente, un importante número de documentos han sido publicados con la intención de desarrollar inhibidores de la corrosión amigables con el medio ambiente, hasta ahora se han realizado un gran trabajo de investigación que ha generado un gran desarrollo de la llamada química sustentable e inhibidores verdes de corrosión (Green inhibitors). Actualmente han sido publicados gran cantidad de manuscritos científicos sobre la utilización de las hojas de plantas, extractos de semillas, aceites esenciales y compuestos purificados como inhibidores de la corrosión altamente eficaces en medios ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, etc.) Para proteger hierro o acero. En general estos actúan por adsorción sobre la superficie del metal en el medio que se encuentran, (Raja & Sethuraman, 2008) (Li, Deng, & Fu, 2012).

Hoy en día, las moléculas naturales que exhiben una fuerte afinidad por las superficies metálicas son el foco de investigación orientado hacia el desarrollo de inhibidores de la corrosión ambientalmente aceptables; compuestos que muestren una buena actividad de inhibición y un bajo riesgo ambiental (De Souza & Spinelli, 2009).

2.2.2 ¿Por qué utilizar Inhibidores Naturales de Corrosión?

El uso de productos vegetales como inhibidores de la corrosión se justifica por la gran cantidad de compuestos fitoquímicos presentes en los mismos, sus estructuras moleculares y electrónicas que muestran una estrecha similitud con las de las moléculas convencionales inhibidoras orgánicas.

Debido a los beneficios económicos y ambientales por su bajo costo y biodegradabilidad, el estudio de extractos de plantas para su aplicación como inhibidores de la corrosión un importante campo de investigación científica. Estos extractos no son tóxicos, son fácilmente disponibles, son sustancias respetuosas



del medio ambiente y además proporcionan una fuente renovable de compuestos químicos disponibles naturalmente y que se pueden extraer de forma sencilla y a bajo costo. Por lo tanto, encontrar sustancias naturales como inhibidores de la corrosión es un tema de gran importancia práctica.

La literatura revela que los extractos de plantas medicinales son generalmente ricos en flavonoides, alcaloides, polifenoles y otros compuestos orgánicos naturales que poseen heteroátomos como N, O y S en su estructura molecular. (Krishnegowda, Venkatesha, Krishnegowda, & Shivayogiraju, 2013). Así mismo en la literatura de corrosión científica y técnica existen descripciones y listas de numerosos compuestos que poseen los mismos heteroátomos exhibiendo propiedades inhibitoras para proteger el acero (E. El Ouariachi et al., 2010).

Por otra parte, los inhibidores de corrosión orgánicos no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos. Algunos grupos de investigación han informado sobre el uso exitoso de sustancias de este tipo para inhibir la corrosión de los metales en medios ácidos y alcalinos.

En el grupo de investigación de Eddy y Ebenso se han intensificado los esfuerzos para encontrar sustancias orgánicas naturales o materiales orgánicos biodegradables que se puedan utilizar como inhibidores de la corrosión a lo largo de los años (N. O Eddy & Ebenso, 2008).

Como se ha mencionado y de acuerdo con la bibliografía se sabe que el nitrógeno, azufre, compuestos que contienen oxígeno y sus derivados como azoles, aminas, tioureas, aminoácidos, taninos, alcaloides y pigmentos presentan actividad inhibitora. La acción de estos compuestos está relacionada con la presencia de uno o más átomos con pares de electrones no compartidos. Se observa que la presencia de heteroátomos (N, S, O), anillos aromáticos o cadenas alquilo largas generalmente mejora el rendimiento de inhibición de la corrosión de estos compuestos (D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, J. Cruz , & E. Garcia-Ochoa, 2007).



Además del número de heteroátomos, el área de superficie proyectada y el peso molecular de estas moléculas orgánicas desempeñan un papel importante en la determinación de su eficacia de inhibición (Jeyaprabha, Sathiyarayanan, Phani, & Venkatachari, 2005).

Srivastava et al. Encontró que el tabaco, la pimienta negra, las semillas de ricino, la goma de acacia y la lignina pueden ser buenos inhibidores para el acero en medio ácido. Khamis et al. Han reportado que el extracto de algunas hierbas como el cilantro, el hibisco, el anís, el comino negro y el berro de jardín actúan como un nuevo tipo de inhibidores verdes para la corrosión ácida del acero. Recientemente, se ha informado de los extractos acuosos de cáscaras de naranja y mango, fruta de la pasión y las cáscaras de anacardo, el *Aloe vera*, las hojas de ginkgo y la planta *Gendarussa justicia* pueden ser inhibidores de corrosión eficaces para el acero en soluciones ácidas. Extracto de *Gossypium hirsutum* L., el ácido cafeico (De Souza & Spinelli, 2009) y el ácido 12-dodecanoico (Ghareba & Omanovic, 2010) son algunos de los inhibidores naturales reportados y utilizados en diferentes sistemas. (Banerjee, Srivastava, & Singh, 2012)

Debido a su capacidad anti incrustante, el ácido sulfúrico, ha sido ampliamente utilizado en diferentes concentraciones para limpiar metales y sus aleaciones en diversos baños de decapado. Por otro lado, debido a la necesidad de protección contra la corrosión de los metales en este medio, diferentes investigaciones sobre inhibidores de la corrosión aplicados en electrolitos de ácido sulfúrico han sido estudiados y se han propuesto muchas especies orgánicas para la protección del acero de bajo carbono en ácido. Como en este proyecto, todos los experimentos se llevaron a cabo usando ácido sulfúrico, se tomó como referencia la siguiente tabla.



Properties of eco-friendly corrosion inhibitors in H₂SO₄ media.

Non-toxic inhibitor	Cathodic	Anodic	Mixed	Max (EP%)	Media	Substrate	Adsorption mechanism
Mimosa tannin	-	-	-	-	H ₂ SO ₄	Low carbon steel	Chemisorptions
Propargyl alcohol	-	-	-	-	H ₂ SO ₄	Copper, nickel and copper nickel (Cu55/Ni4) alloy	-
Non-toxic imidazole derivatives			×	93	H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Copper	Physisorption
Phthalazin-1(2H)-one phthalazin derivatives			×	68.7-82.8	H ₂ SO ₄ (1 M)	Copper	Adsorption due to the electron pairs on the sulfur, oxygen and nitrogen atoms as well as electrons on the aromatic rings.
Tryptamine (TA)	×			98	Deaerated H ₂ SO ₄ (0.5 M)	ARMCO iron	Chemisorption.
Guar gum			×	93.63	H ₂ SO ₄ (1 M)	Carbon steel	Formation of passivable, active and continuously propagated pits
Chamomile (<i>C. mixtum</i> L.), Halfabar (<i>C. proximus</i>) Black cumin (<i>N. sativa</i> L.) Kidney bean (<i>P. vulgaris</i> L.)			×	90.2	H ₂ SO ₄ (1 M)	Steel	Adsorption of stable complex at the steel surface
Berberine			×	98	H ₂ SO ₄ (1 M)	Mild steel	Chemical adsorption
Fenugreek leaves (AEFL)				88.33	H ₂ SO ₄	Mild steel	Chemical adsorption for the inhibitor species on mild steel from H ₂ SO ₄ solution
Black pepper extract			×	90	H ₂ SO ₄	Mild steel	-
Safranine-o (SO)				65	H ₂ SO ₄	Mild steel	-
Thymol blue (TB)				95	H ₂ SO ₄	Mild steel	-
Alizarin yellow GG (AYGG)				85	H ₂ SO ₄ (2M)	Mild steel	Physisorption
Caffeic acid				83.9	H ₂ SO ₄ (0.1 M)	Mild steel	-
<i>C. decidua</i> (fruit extract)				77	H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Aluminum	-
<i>L. albus</i> L.			×	85	H ₂ SO ₄ (1 M)	Steel	-

Tabla 2. 2 Propiedades de algunos inhibidores eco-amigables utilizados en H₂SO₄.

(Hooshmand Zaferani et al., 2013)

2.2.3 Modo de Actuar de los Inhibidores

Hay dos tipos de adsorción y se pueden distinguir de la siguiente manera:

La adsorción física (fisisorción) que puede ser del tipo de Van der Waals, con fuerzas de atracción débiles y extendiéndose sobre toda la superficie, o del tipo electrostático si el inhibidor está disociado en la solución. Si los cationes resultantes de esta disociación se fijan en sitios catódicos. Dichos inhibidores se denominan inhibidores catódicos.

La adsorción química (Quimisorción) está formada por una unión covalente usando electrones comunes al inhibidor y al metal. Este tipo de adsorción es irreversible y conduce normalmente a la inhibición de la reacción anódica.

La mayoría de los inhibidores funcionan como películas químicamente o físicamente adsorbidas, que alteran las características electroquímicas del metal o sirven como barreras mecánicas al proceso de corrosión normal.

Los inhibidores pueden funcionar debido a lo siguiente:

1. Adsorbido como una película sobre la superficie de un metal corroyéndose;



2. Inducir la formación de un producto de corrosión estable (compacto y no poroso)
3. Cambiando las características del medio ambiente, ya sea mediante la producción de precipitado o inactivando un componente agresivo de modo que no se corroe el metal.

Un inhibidor que forma una fina película protectora y al mismo tiempo retarda la agresividad del medio corrosivo se clasifica como de tipo 1 y 3 y por lo tanto técnicamente se considera como un excelente inhibidor (Sharma, 2012).

Mediante el uso de estas moléculas orgánicas en la Interfaz metal/solución, cuatro tipos de adsorción pueden tener lugar:

- (A) La atracción electrostática entre las moléculas cargadas y el metal,
- (B) Interacción de pares de electrones no cargados en la molécula con el metal,
- (C) Interacción de electrones π con metal y
- (D) La combinación de (a) y (c).

Los productos químicos orgánicos que funcionan como inhibidores de corrosión fueron desarrollados en la industria del petróleo en los años 50 y fueron introducidos a la industria del concreto en el inicio de los años 90.

Los inhibidores más eficaces son compuestos orgánicos que tienen enlaces π en sus estructuras. La eficacia de un compuesto orgánico como inhibidor exitoso depende principalmente de su capacidad para adsorberse en la superficie metálica que consiste en la sustitución de la molécula de agua en una interface de corrosión como:



La adsorción de estos compuestos está influenciada por la estructura electrónica de las moléculas inhibitoras y también por los factores estéricos, la aromaticidad, la densidad electrónica en los átomos donantes y también por la presencia de



grupos funcionales tales como $=NH$, $-N=N-$, $-CHO$, $R-OH$, $R=R$, etc., en las moléculas del inhibidor (Jeyaprabha et al., 2005).

2.3 Especies Fúngicas Generalidades

Los hongos comestibles son ampliamente consumidos en el mundo por su excelente sabor, aroma y textura. Sin embargo, es poco conocido su potencial como alimento funcional con propiedades medicinales y nutricionales que promueven la salud. Estas propiedades son únicas y diferentes a las aportadas por otros alimentos ampliamente consumidos, ya que los hongos constituyen un reino independiente de las plantas y los animales (Chang & Miles, 2004.).

A nivel mundial se han registrado más de 1200 especies de hongos comestibles y medicinales consumidos en 85 países (Boa, 2004.).

Los hongos son organismos sumamente diversificados; toman los nutrientes a través de membranas y realizan una digestión externa de sus alimentos, absorbiendo después los nutrientes; esto hace que puedan desarrollarse en una amplia variedad de sustratos (Guzmán, 1995). Se les divide tradicionalmente en: macromicetos, micromicetos y mixomicetos. El grupo mejor estudiado es el de los macromicetos. Se han descrito cerca de 70 000 especies de hongos en el mundo (Grimaldi & Engel, 2005. ; Volk, 2001.) y se cree que esto representa cerca de 5% del número total de hongos que existen en la naturaleza, lo que daría 1.4 millones (Volk, 2001.) Tan solo en México podrían existir 200,000 especies, de las cuales solo se conoce el 3.5%.

Actualmente, se cultivan comercialmente más de 15 especies de hongos comestibles, a través de procesos biotecnológicos altamente eficientes. Se ha estimado que la producción mundial supero los 6.2 millones de toneladas de hongos frescos por año, cuyo valor económico es superior a los 30 billones de dólares (Chang & Miles, 2004.).

La confirmación científica de propiedades funcionales en un gran número de hongos comestibles y medicinales, tanto en la fase vegetativa (micelio) como reproductora (cuerpo fructífero), así como el descubrimiento de sus mecanismos



biológicos de acción en el organismo humano, están promoviendo un gran impulso al desarrollo de esta industria. El valor nutrimental de los hongos comestibles y medicinales incluye propiedades anticancerígenas, antibióticas, antioxidantes, que reducen el nivel de colesterol y la hipertensión, antimicrobianas, y antidiabéticas. (Martínez Carrera et al., 2004.).

Se estima que ya se generan operaciones comerciales de alto valor agregado superiores a los 6 billones de dólares en los mercados internacionales de la industria alimenticia y farmacéutica.

Así mismo se observa una creciente demanda de los productos derivados de los hongos comestibles y medicinales con propósitos terapéuticos y de prevención de enfermedades en Europa, Norteamérica, el Sureste de Asia y Latinoamérica, a través de suplementos alimenticios, capsulas, tabletas y bebidas tonificantes con compuesto bioactivos o extractos fúngicos purificados. (Chang & Miles, 2004.; Smith, Rowan, & Sullivan, 2002.).

Por ejemplo, en el sureste de Asia sobre todo en China y Japón, los hongos comestibles y medicinales (*es decir Lentinula, Ganoderma, Grifola*) se utilizan para desarrollar alimentos funcionales diversos, tales como platillos, concentrados, extractos, licores y aderezos, (micelio o cuerpos fructíferos pulverizados). (Martínez-Carrera, Curvetto, Sobal, Morales, & Mora, 2010; Mizuno, Sakai, & Chihara, 1995)

2.3.1 Los Extractos Funcionales de los Hongos

Las propiedades funcionales de los hongos comestibles medicinales pueden concentrarse mediante extractos acuosos y alcohólicos, a través de los cuales pueden obtenerse lecitinas y polisacáridos de alto peso molecular, tales como alfa-glucanos, betaglucanos, heteroglicanos, proteoglicanos, proteoheteroglicanos y polisacaropectidos.

Estudios realizados por especialistas han demostrado que el 19-35% de su peso seco corresponde a proteínas aprovechables. Además, los hongos comestibles



contienen ácidos grasos esenciales como el oleico y linoleico que se encuentran en cantidades apreciables. (Chang & Miles, 2004.).

Se ha demostrado ampliamente que estas macromoléculas bioactivas purificadas tienen propiedades funcionales sin efectos secundarios adversos, y que pueden incluso modificarse químicamente para mejorarlas.

Las sustancias antioxidantes han adquirido gran importancia en las investigaciones científicas, por su capacidad para proteger las células humanas de los efectos negativos de los radicales libres, los cuales son moléculas producidas por el desdoblamiento de los alimentos en el cuerpo humano, o incluso por exposición ambiental (por ejemplo, al humo del tabaco o la radiación). Estos radicales libres (es decir moléculas reactivas de oxígeno y nitrógeno) pueden dañar las células y se han asociado a enfermedades cardíacas, el cáncer, la diabetes, otras enfermedades neurodegenerativas, e incluso el aceleramiento de procesos fisiológicos, tales como el envejecimiento.

El mecanismo de acción de las sustancias antioxidantes consiste en evitar reacciones de oxidación indeseables, las cuales pueden afectar directamente otras biomoléculas, tales como lípidos, proteínas y los ácidos nucleicos, dañando así diversas funciones celulares.

Los antioxidantes se encuentran de manera natural en los alimentos. Los hongos comestibles y medicinales son una buena fuente de antioxidantes, a través de sus extractos acuosos, alcohólicos o hidro-alcohólicos (Cheung, 2008).

En resumen, a los hongos comestibles y medicinales ya se les ha destinado un objetivo particular que es precisamente como alimento o suplemento medicinal. Sin embargo, como puede darse cuenta los hongos poseen gran cantidad de moléculas de interés científico y las cuales para fines de este proyecto el más deseado es su aplicación como inhibidores de corrosión.

En las secciones siguientes se presenta una descripción de las dos especies de Hongos objeto de este proyecto evaluado como inhibidores. Por una parte, se



describe al *Ganoderma Lucidum* considerado como especie medicinal o funcional y que en la cultura asiática es el único que se consume más por sus propiedades medicinales que por su valor nutritivo.

Y por otra parte *Lentinula Edodes* uno hongo comestible, de gran valor nutrimental y servido en la alta cocina como un platillo gourmet.

2.3.2 *Ganoderma Lucidum*

Lingzhi o Reishi es el nombre de una de las formas del hongo *Ganoderma Lucidum* que crece en la zona más al norte de los bosques orientales. Esta especie de hongos se encuentra distribuido por todo el mundo, tanto en zonas tropicales como templadas, incluyendo Norteamérica, Sudamérica, África, Europa y Asia. Crece como un parásito o saprófito, sobre una gran variedad de árboles (Stanley, Harvey, Slivova, Jiang, & Sliva, 2005).

Ganoderma Lucidum goza de especial veneración en Asia, donde se ha utilizado en la medicina tradicional china como un medicamento por más de 4.000 años, convirtiéndose en una de las más antiguas setas de las que se tenga conocimiento hayan sido utilizadas en la medicina. Debido a los beneficios para la salud que se le atribuyen y a la aparente ausencia de efectos secundarios, ha logrado una buena reputación en Oriente como complemento alimenticio con efectos curativos.

Los hongos pertenecientes al género *Ganoderma* han estado en la cumbre de la medicina oriental desde hace cientos de años. Durante las dos últimas décadas se han identificado un buen número de compuestos caracterizados por presentar diferentes tipos de actividad biológica, destacándose sustancias con actividad cardiovascular, citotóxica, inmunomodulador, analgésica, antidiabética, antioxidante, insecticida y nematicida, entre otras. De solo dos especies *Ganoderma Lucidum* y *Ganoderma Applanatum* se obtuvieron más de 130 metabolitos, sus aislamientos junto con la determinación de la actividad biológica han sido objeto de un gran número de publicaciones. En su obra Zjawiony



muestra las estructuras químicas de muchos metabolitos de diferentes especies de hongos y la mayoría son descritas (Zjawiony, 2004).

Esta variedad de metabolitos secundarios que presentan los hongos, es debida principalmente a que estos organismos son incapaces de sintetizar macromoléculas a partir del dióxido de carbono y la energía procedente de la luz porque no poseen clorofila, por lo tanto, su biogénesis está condicionada principalmente por el tipo de nutrientes propios del sustrato donde se desarrollan, además de las condiciones climáticas que los rodean, haciendo que los hongos presentes en regiones diferentes crezcan en sustratos que varíen en composición, además puedan alterar y cambiar su metabolismo generando una amplia diversidad de compuestos químicos (Jong & J.M., 1992 ; Wainwright, 1995).

Diversos grupos de compuestos químicos con actividad farmacológica se han aislado del micelio y cuerpo fructífero de las especies de *Ganoderma*: triterpenoides, polisacáridos, proteínas, aminoácidos, nucleósidos, alcaloides, esteroides, lactonas, ácidos grasos y enzimas (Leung, 2002,). Los constituyentes más importantes farmacológicamente activos de la especie *Ganoderma* son triterpenoides y polisacáridos. Y algunos autores consideran a los péptidos o proteoglicanos como unos compuestos más con actividad biológica en el *Ganoderma* (Boh, Berovic, Zhang, & Zhi-Bin, 2007).

2.3.2.1 Actividades de Polisacáridos de *Ganoderma Lucidum*

Se sabe que los Polisacáridos, especialmente las b-D-glucanos, poseen efectos antitumorales a través de la inmunomodulación y anti angiogénesis. Además, los polisacáridos tienen un efecto protector contra los radicales libres reduciendo el daño celular causado por los mutágenos.

En los últimos años, una gran cantidad de atención científica se ha centrado en polisacáridos de *Ganoderma*, que representan una clase estructuralmente



diverso de macromoléculas biológicas con una amplia gama de propiedades fisicoquímicas. Los estudios han demostrado que los polisacáridos inmunomoduladores más activos son glucanos-b 1-3-D y B-1-6-D solubles en agua que puede ser precipitado por etanol. Su estructura predominante es b-1-3-D glucopironano con 1-15 unidades de cadenas laterales monoglucosilo b-1-6.

Su columna vertebral 1,3-ligado, cadenas laterales relativamente pequeñas y una estructura helicoidal organizada son beneficiosos para la inmunoestimulación. Otros polisacáridos inmunomoduladores han sido reportados, especialmente los glucopéptidos y proteoglicanos. Los informes sobre la actividad farmacológica de los polisacáridos de *Ganoderma Lucidum* se centran en los efectos antitumorales, que están vinculados a la inmunomodulación, aunque otros efectos, como la regulación y la protección de las células, también se han observado. Se han aislado Polisacáridos bioactivos solubles en agua a partir de los cuerpos fructíferos y desde el micelio de la biomasa cultivada en medio líquido. Pocos han sido aislados del sustrato. También se han detectado algunos polisacáridos antitumorales insolubles en agua (Boh et al., 2007).

Zhao et al. Llevaron a cabo un análisis de la composición de azúcares y polisacárido en dos fracciones de extracto de *Ganoderma Lucidum*, los cuales se obtuvieron mediante la extracción con ayuda ultrasónica (EAU). El análisis indicó que las dos fracciones de polisacáridos consisten principalmente en glucosa y galactosa, representando así la mayor parte de los monosacáridos presentes. Pequeñas cantidades de manosa, ramosa, fucosa también fueron detectadas en este análisis (Zhao, Dong, Chen, & Hu, 2010).



2.3.2.2 Actividades de Péptidos de *Ganoderma Lucidum*

Dentro de su composición química *Ganoderma Lucidum* posee una gran cantidad de Aminoácidos con pesos moleculares de hasta 42 KDa. Este tipo de moléculas dejan de llamarse aminoácidos cuando el valor de su peso molecular es muy alto, en estos casos se denominan péptidos, los cuales pueden formar complejos con polisacáridos y formar los que se conoce como peptidoglicanos. Al tener una gran cantidad de aminoácidos la formación de proteínas con altos pesos moleculares también es de esperarse.

Dentro de la literatura autores como Qi-zhen Cao, Zhi-bin Lin Han realizado estudios sobre estas macromoléculas péptido-polisacáridos, sugiriendo que poseen actividad anti-tumor y anti-angiogenica esta última es la formación de vasos sanguíneos. Desde el punto de vista médico la angiogénesis tumoral es el crecimiento de vasos sanguíneos nuevos que los tumores necesitan para crecer. Esto ocurre porque el tumor descarga productos químicos y las células huésped cerca del tumor (Qi-Zhen & Zhi-bin, 2004).

Por otra parte, Jie Sun, et al. Realizaron un estudio teniendo en cuenta que el estrés oxidativo se ha relacionado con la patogénesis de muchas enfermedades humanas incluyendo cáncer, envejecimiento, y la aterosclerosis. En su estudio investigaron las actividades antioxidantes de los péptidos aislados del hongo medicinal, *Ganoderma Lucidum*. Ya que se ha demostrado que poseen actividad antioxidante potente con poco o nada de efectos secundarios. Se han propuesto polisacáridos, complejos de polisacárido-péptidos y componentes fenólicos de *Ganoderma Lucidum* como responsables de este efecto antioxidante. Sin embargo, la investigación ha demostrado que el péptido *Ganoderma Lucidum* (GLP) es el principal componente antioxidante. El GLP podría desempeñar un papel importante en la inhibición de la peroxidación lipídica en los sistemas biológicos a través de su acción antioxidante, quelante de metales, y las actividades de selección y recolección de radicales libres. (Jie, Hui, & Bi Jun, 2004) Una de las proteínas aisladas más antiguas y conocidas de *Ganoderma*



Lucidum es LZ-8, de la cual ya se han reportado sus actividades inmunomodulador e inmunosupresoras (Van der Hem et al., 1995).

Por otro lado, en un estudio similar realizado por Liu et. al. Fue extraída y purificada una fracción bioactiva (GLPG) a partir del micelio de *Ganoderma Lucidum* por precipitación con etanol y cromatografía en columna DEAE-celulosa. El GLPG como lo llamaron era un proteoglicano con un hidrato de carbono: en una relación de proteína de 10,4: 1. El producto tenía efectos antivirales. Un posible modo de acción de las actividades anti herpéticos de este proteoglicano se estudió in vitro. Sus actividades antivirales contra el virus de herpes simple tipo 1 y tipo 2 se investigaron mediante el ensayo de inhibición del efecto citopático en el cultivo celular. Sin embargo, Aunque el mecanismo exacto no se ha definido, el trabajo sugirió que GLPG inhibió la replicación viral al interferir con los primeros eventos de la adsorción viral y la entrada en células objetivo. Por lo tanto, el proteoglicano GLPG es un candidato potencial para ser utilizado como agente anti-herpes simple (Liu et al., 2004).

Un estudio más llevado a cabo por Wang et al. Llevo al aislamiento de una proteína de 15-kDa obtenida del cuerpo fructífero de *Ganoderma Lucidum*, llamado así Ganoderma. De acuerdo con sus estudios esta proteína presentó actividad anti-hongos inhibiendo el crecimiento micelial de *Botrytis Cinerea*, *Fusarium Oxysporum* y *Piricola Physalospora* (Wang & Ng, 2006).

2.3.3 *Lentinula Edodes*

El nombre de shiitake viene de la palabra japonesa derivada de una variedad de castaño, shita, y la palabra setas, take. El shiitake es a veces llamado el " Hongo del Bosque " o el "Hongo Negro del Bosque." En China, se conoce como Shaingugu (pin yin = Shang Gu o Shiang-ku), que significa "hongo fragante"; También Hua Gu Gu o Qua, que significa "hongo de flor blanca"; este es el nombre dado a la variedad blanca agrietada "Donko" del shiitake. El nombre en latín del Shiitake es *Lentinula Edodes* (Lent significa "suave", inus significa



"asemeja", y edodes significa "comestible"). Alrededor de 1980, estalló un debate entre los taxonomistas acerca del nombre en latín del shiitake, el nombre del hongo fue cambiado de *Lentinus Edodes* a *Lentinula Edodes*. El interés en el shiitake es cada vez mayor debido a su alto valor nutritivo y propiedades medicinales que, durante mucho tiempo han sido apreciados por las tradicionales culturas orientales, especialmente en China y Japón, y que datan de hace más de 2000 años (Halpern, 2007).

El shiitake es un basidiomiceto decadente de la madera que prolifera dentro de la albura de castaños muertos o moribundos, haya, roble, aliso japonesa o morera, entre otras especies de madera dura. En su hábitat natural, el shiitake se encuentra en zonas húmedas y boscosas con sombra profunda. Los hongos se producen en el otoño, invierno temprano y la primavera cuando los cambios en la temperatura y la humedad inducen el ciclo reproductivo. Cuando las setas aparecen por primera vez a través en la corteza de los árboles, el sombrero del hongo genera un color marrón oscuro y luego se vuelve de color más claro con la edad. Las esporas son de color blanco y los bordes de las branquias son dentadas. Esta especie es originaria de Japón, China, la península de Corea, y otras regiones de Asia oriental. El Shiitake, *Lentinula Edodes*, es una de las setas comestibles más ampliamente cultivadas y consumidas en el mundo. La producción anual total de shiitake en el año 2003 fue de 2.400 toneladas (Royse, 2009).

Después del champiñón, el shiitake es el hongo culinario más popular en el mundo. Encontrado en el mercado mundial debido a su alto valor nutritivo, propiedades medicinales y aplicaciones industriales.

A partir del shiitake se han aislado compuestos bioactivos importantes desde proteínas, carbohidratos y lípidos, hasta vitaminas (B1, B2 y C) y fitoesteroles como ergosterol, incluso entre muchos hongos el shiitake posee un valor nutricional más alto: contiene todos los aminoácidos esenciales, así como



eritadenina, un único aminoácido que algunos médicos creen que reduce el colesterol.

El Shiitake también posee un alto valor en hierro, niacina; En la forma secada al sol contiene vitamina D. Los extractos de agua caliente procedentes del micelio cultivado de *Lentinula Edodes* contienen el polisacárido KS-2, un péptido que contiene los aminoácidos serina, treonina, alanina y prolina (Halpern, 2007; Kitzberger et al., 2009).

El Lentinan, un polisacárido soluble en agua (13-1,3 glucano con ramificaciones glucopiranósido 13-1,6 y 13-1,3) extraído de este mismo hongo, está aprobado como un fármaco contra el cáncer en Japón. El investigador japonés Chihara fue uno de los primeros en publicar acerca de las propiedades anticancerígenas del Shiitake, indicando que con el lentinan "se encontró que casi una regresión completa de los tumores de tipo sólido de sarcoma 180 y varios tipos de tumores, incluyendo el fibrosarcoma inducido por metilcloranteno en un sistema sinérgico huésped-tumor". El modo de actividad parece ser la activación de las células asesinas y ayudante "T" (Stamets, 2000).

El shiitake es conocido por tener fuertes efectos antimicrobianos y antibacterianos y también puede reducir el crecimiento de tumores cancerosos a través de propiedades inmunomoduladoras. El shiitake es también una fuente natural de antioxidantes (Us.foursigmatic.com., 2016).

Actualmente se ha podido comprobar que *Lentinula Edodes* contiene un gran número de moléculas activas y nutrientes útiles para la salud que han podido ser aislados y purificados, la siguiente tabla muestra algunos de los principales componentes obtenidos y sus acciones.



Metabolitos	Composición	Acción
Lentinan LTN	Polisacárido soluble en Agua	Inhibe el crecimiento tumoral y el avance del cáncer de seno, estomago, colon, hígado y próstata. Ayuda a la inhibición del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) incrementando la Producción de células CD4 al estimular el sistema inmunológico.
Eritadenina (Lenticina)	Derivado de la Adenina	Hipolidemico. Baja los niveles de colesterol mejorando los efectos cardiovasculares
LEM (<i>Lentinula Edodes</i> Micelio)	Polisacárido Bioactiva	Se ha demostrado que inhibe la carcinogénesis del hígado en ratas mediante la activación del sistema inmunológico.
KS-2	Polisacárido	Inhibe el desarrollo del cáncer, particularmente del carcinoma de Ehrlich y del Sarcoma 180.
Ac2P	Polisacárido	Inhibe la replicación viral de Plantas.
LAPI	Polisacárido	Suprime el cáncer del hígado de ratas. Es modulador del sistema inmune.
FBP	Fracción de Proteína	Impide la infección en plantas causada por el virus del mosaico del Tabaco.

Tabla 2. 3 Moléculas activas y nutrientes aislados y purificados de *Lentinula Edodes*.

(Martínez-Carrera et al., 2004)

Un estudio llevado a cabo por Kitzberger et al. Utilizando el análisis de GC-MS del extracto shiitake obtenido por SFE (extracción con fluidos supercríticos) muestra la composición de aceite relativa obtenida por este método. La tabla 2.4 muestra los compuestos identificados, sus pesos moleculares y la comparación del porcentaje del área de los picos, los compuestos 2, 5, 10 y 11 fueron



detectados en todos los extractos y representan ácidos grasos (compuestos 2 y 5) y esterol (compuestos 10 y 11). Adicionalmente, los ácidos grasos como los ácidos linoleico y esteárico (compuestos 2 y 8), estimuladores importantes del sistema inmunológico y ergosterol (compuesto 10), el precursor biológico de la vitamina D2, podrían ser considerados como las sustancias más importantes detectados en los extractos de shiitake (Kitzberger et al., 2009).

Compounds	Mol (g/mol)	Peak area (%) T (K)/P (bar)			
		313/150	323/200	303/300	313/350
1	2,4-Decadienal	152.10	-	-	2.67
2	Tridecanoic acid	214.34	91.17	86.56	20.38
3	4-Hexadecanol	242.44	-	0.87	-
4	Palmitic acid	256.42	0.42	-	7.01
5	α -Linoleic acid	280.50	3.13	9.41	53.56
6	24,25-Dihydroxycholecalciferol	416.00	-	1.53	-
7	8-Methyl-heptadecane	254.00	-	-	1.69
8	Stearic acid (octadecanoic acid)	310.51	-	-	2.83
9	Cholesta-5,17(20),24-trien-3-ol, (3 β)	382.00	-	-	4.34
10	Ergosterol	396.65	3.64	0.43	1.33
11	4-Cholesten-3b-ol	386.00	1.64	1.20	3.42
12	5-Methyl-octadecane	268.52	-	-	2.77

Tabla 2. 4 Perfil Relativo de la composición de los extractos de shiitake obtenida usando SFE con CO₂ puro bajo diferentes condiciones de extracción.

(Kitzberger et al., 2009)

La composición básica (humedad, el total de carbohidratos, fibra dietética, grasa cruda, cenizas, nitrógeno y proteínas) y el contenido de aminoácidos en los champiñones blanco *Agaricus Bisporus* /, *Agaricus Bisporus* / marrón, *Lentinula Edodes* y *Pleurotus Ostreatus*. Fueron determinados por Pirjo Mattila et al. Se encontró y demostró que *Lentinula Edodes* es una buena fuente de fibra dietética (3,3 g / 100 g de peso fresco).

Por otra parte, en este mismo trabajo se reporta varios aminoácidos encontrados (ver tabla 2.5). Los diferentes hongos estudiados demostraron ser una buena fuente de aminoácidos esenciales donde casi todos son comparables con los aminoácidos encontrados en vegetales comunes.

amino acid	<i>P. ostreatus</i>	<i>A. bisporus/</i> brown	<i>A. bisporus/</i> white	<i>L. edodes</i>
cystine	28	23	23	24
methionine	35	30	33	29
aspartic acid	293	270	275	190
threonine	106	102	111	98
serine	110	110	108	103
glutamic acid	364	478	431	355
proline	93	103	104	90
glycine	97	97	106	91
alanine	124	158	159	104
valine	112	120	121	124
isoleucine	82	85	91	79
leucine	139	142	153	133
histidine	65	54	58	56
lysine	126	127	143	122
arginine	179	108	116	127
tyrosine	219	292	283	265
phenylalanine	111	97	107	91

Tabla 2. 5 Contenido de aminoácidos en diferentes hongos (mg/100 g de peso fresco).

(Mattila, Salo-Vaananen, Konk, Aro, & Jalava, 2002)

Lentinula Edodes es una buena fuente de hidratos de carbono, proteínas y aminoácidos esenciales. Es bajo en grasas, tienen un alto porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados y también contienen muchas vitaminas y minerales. Las proteínas en *Lentinula Edodes* se componen de 18 tipos de aminoácidos, incluyendo todos los aminoácidos esenciales en proporciones similares a la ideal para la nutrición humana. *Lentinula Edodes* contiene cantidades significativas de vitaminas C, B1, B2, B12, niacina y vitamina D (el más alto contenido de vitamina D de cualquier alimento o planta).

Los polisacáridos derivados del hongo *Lentinula Edodes*, inmunomoduladores y compuestos contra el cáncer se utilizan en aplicaciones clínicas como adyuvantes a la quimioterapia estándar. Otro uso potencial de *Lentinula Edodes* es como producto alimenticio, consumido totalmente, como extracto concentrado o suplemento dietético.

Hay diferentes tipos de suplementos dietéticos y formulaciones de medicamentos derivados de *Lentinula Edodes*: cuerpos fructíferos secos y pulverizados, extractos en agua caliente o extractos alcohólicos de los cuerpos fructíferos, biomasa o extractos de micelio o el caldo de cultivo a partir de cultivos líquidos



sumergidos. Las preparaciones comerciales disponibles se pueden encontrar en forma de comprimidos, cápsulas y elixires, la mayoría están disponibles en países de Asia y son cada vez más encontrados en E.U, Nueva Zelanda, Australia y Europa. (Bisen, Baghel, Sanodiya, Thakur, & Prasad, 2010)

2.3.3.1 Actividades de Polisacáridos y Complejos Proteína Polisacáridos Extraídos de *Lentinula Edodes*

Se ha demostrado una plétora de efectos medicinales para muchos hongos tradicionalmente usados, incluyendo actividades antibacterianas, antivirales, antifúngicas, antitumorales e inmune potenciadoras. Entre los diversos componentes bioactivos los polisacáridos y polisacarido-peptidos han demostrado ser los agentes antitumorales e inmunomoduladores más eficaces.

En las últimas tres décadas, numerosos polisacáridos y complejos de polisacárido-proteína se han aislado de hongos y se utilizados como fuente de agentes terapéuticos. Las actividades bio-farmacológicas más prometedoras de estos biopolímeros son su inmunomodulación y efectos anticancerígenos. Están presente principalmente como glucanos con diferentes tipos de enlaces glucosídicos, tales como (1,3), (1,6) -b-glucanos y (1,3) -a-glucanos, y como verdaderos heteroglicanos, mientras que otros en su mayoría se unen a residuos de proteínas como complejos de polisacárido-proteína.

Aunque los mecanismos de su acción antitumoral aún no son completamente claros, se sugieren que estos polisacáridos y complejos de polisacárido-proteína pueden mejorar las respuestas inmunitarias mediadas por células in vivo e in vitro y actuar como modificadores de la respuesta biológica.

La potenciación del sistema de defensa del huésped puede dar lugar a la activación de muchos tipos de células inmunes que son de vital importancia para el mantenimiento de la homeostasis. Los polisacáridos o complejos de



polisacárido-proteína se consideran como inductores de múltiples citoquinas que son capaces de inducir la expresión de genes de diversas citoquinas inmunomoduladoras y receptores de citoquinas. Algunos estudios interesantes se centran en la investigación de la relación entre su estructura, la actividad antitumoral y la elucidación de su mecanismo antitumoral (Vincent, Ooi, & Liu, 2000).

Lentinula Edodes es la fuente de muchas de estas macromoléculas de polisacáridos terapéuticos; entre los que los que tienen efectos farmacológicos probados son lentinan de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, LEM y KS-2.

El Lentinan es un homopolisacárido de alto peso molecular (aproximadamente un millón) en una estructura de triple hélice, con cadenas lineales que consisten en residuos de (1-3) - β -D-glucopiranosil (Glc_p) Con dos ramificaciones de Glc_p β - (1-6) - enlazadas por cada cinco residuos β - (1-3) -Glc_p. La figura 2.6 muestra la estructura del Lentinan.

LEM es una preparación de extracto micelial de *Lentinula Edodes* cosechada antes de que la cabeza y el tallo crezcan. Es un heteroglicano-proteína conjugado que contiene 24,6% de proteína y 44% de azúcares y que comprende en su mayoría pentosas, así como la glucosa y pequeñas cantidades de galactosa, manosa y fructosa. También contiene derivados de ácidos nucleicos, vitaminas del complejo B, ergosterol, eritadenina (un aminoácido anticolesterolénico) y ligninas solubles en agua. por otro lado, y de igual forma el KS-2 es un complejo polisacárido-péptido (Israilides et al., 2008).

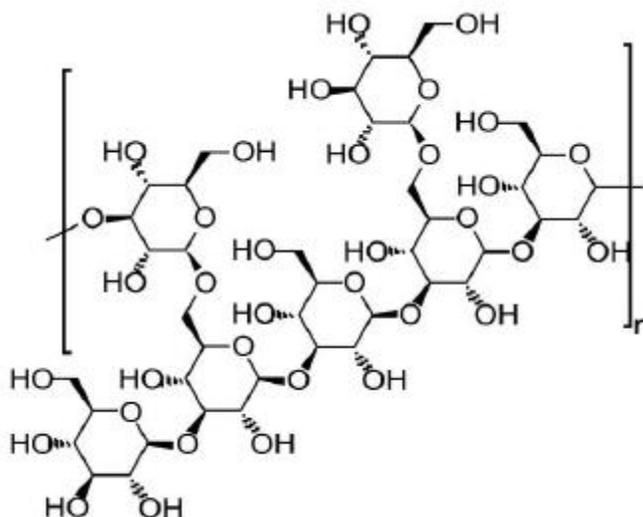


Figura 2. 6 Estructura química del Lentinan.

(Bisen et al., 2010)

Como se mencionó anteriormente dado que los complejos polisacárido-proteína poseen actividad farmacológica Moo-Hyun Park et al. Ensayaron in vivo/in vitro la actividad anticancerígena de polisacáridos unidos a proteína en forma de polvo de *Lentinula Edodes* sobre leucemia, cáncer hepático y Sarcoma 180. En función de sus resultados *Lentinula Edodes* tiene el potencial de reducir el peso del tumor, hasta obtener un 86% de inhibición del crecimiento este (Moo-Hyun, Kook-Yong, & Byung-Woo, 1998).

Para saber más sobre el valor medicinal de *Lentinula Edodes*, el lector es invitado a revisar la bibliografía citada en este proyecto y leer un poco sobre las obras escritas por Christopher R. Hobbs y PS Bisen *et al.* Estos autores han realizado una excelente crítica sobre las actividades farmacológicas acerca de este impresionante hongo.

2.4 *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* como Inhibidores Ecológicos

Como se puede ver tanto *Ganoderma Lucidum* como *Lentinula Edodes* contienen dos moléculas principales polisacáridos y aminoácidos, los polisacáridos representan una clase estructuralmente diverso de macromoléculas de existencia



relativamente extendida en la naturaleza. Desde el punto de vista médico, estas moléculas se han estudiado ampliamente.

Ahora con este proyecto de investigación, se pretende utilizar las mismas moléculas como inhibidores naturales de la corrosión, estudiar el comportamiento de estas sustancias en medio ácido y así prevenir o reducir la reacción electroquímica de oxidación / reducción que se produce sobre la superficie metálica.

La mayoría de los artículos publicados sobre inhibidores ecológicos de la corrosión utilizando como sustrato el acero están relacionados con el uso de plantas, esto significa que las especies que han sido estudiadas pertenecen al reino *Plantae*.

La innovación de este trabajo se debe a que se hace un cambio en relación con el reino mencionado y se propone la utilización de dos especies pertenecientes al reino *Fungi*, comenzando así una nueva línea de investigación sobre el uso de extractos o concentrados de hongos y su uso como inhibidores ecológicos para prevenir la corrosión y que por supuesto se pueden utilizar también en soluciones alcalinas para proteger diferentes materiales utilizados en la industria.

El único antecedente relacionado con el uso de extractos naturales obtenidos a partir de especies fúngicas utilizados como inhibidores, es un artículo ya publicado por el mismo autor de esta tesis. El artículo contiene los resultados de impedancia y curvas polarización utilizando como solución de trabajo el extracto de *Ganoderma Lucidum*, micrografías SEM, espectros UV / Vis e IR también han sido reportados.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* se utilizaron en este nuevo estudio ampliando el uso de herramientas y técnicas de análisis con el fin de hacer una evaluación química y electroquímica más completa de estas especies.



Analizando los resultados será posible decidir cuál de estas especies es la mejor opción para ser utilizado como un inhibidor de corrosión ecológico en medio ácido de tal manera que se pueda obtener la mejor eficiencia.

2.5 Métodos de Estudio de los Inhibidores

El estudio de la inhibición puede afrontarse esencialmente con dos finalidades diferentes: el conocimiento de su eficacia protectora, o el de su mecanismo de actuación.

Los métodos utilizados para comprobar la eficacia de los inhibidores son todos los usuales para la evaluación de los fenómenos de corrosión, estimándola a partir de expresiones donde la eficiencia de protección se obtiene considerando las velocidades de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor.

No solo las propiedades del inhibidor son las que determinan su eficacia, si no que factores propios del metal, como su estado superficial, su pureza, o su permeabilidad al hidrogeno, y los dependientes del medio, como el pH, concentración de oxígeno disuelto, iones agresivos, o especies interferentes, la condicionan, adicionalmente la temperatura a la cual los inhibidores son evaluados juega un rol importante del cual depende el aumento o disminución de su eficiencia.

Normalmente los inhibidores pierden rápidamente su eficacia al elevar la temperatura del medio, su contenido en oxígeno disuelto y la concentración salina; mientras que un aumento del pH suele reforzarla.

El desarrollo de las técnicas instrumentales electroquímicas ha facilitado enormemente la determinación experimental de la eficacia de los inhibidores y supuesto una gran contribución al progreso de la investigación en el campo de la inhibición, hasta el punto de que, actualmente, los métodos electroquímicos son los más ampliamente utilizados en el estudio del comportamiento de los inhibidores (Gonzalez, 1989).



Para investigar la eficacia de estos inhibidores, existen diferentes técnicas experimentales, tales como: mediciones de potencial a circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Resistencia a la Polarización Lineal, Curvas de Polarización (CP) evaluación de hidrógeno, la espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y pérdida de peso (Hooshmand Zaferani et al., 2013).

Por otro lado, al utilizar técnicas químico analíticas para el estudio de inhibidores de corrosión lo que se pretende es realizar una caracterización ya sea cuantitativa o cualitativa de los extractos orgánicos como tal y claro haciendo un mayor enfoque en el estudio de la composición química de dichas sustancias, ya que estas son finalmente las involucradas en el proceso de inhibición del proceso corrosivo. Es decir, las que interactúan o reaccionan con la superficie metálica para evitar la degradación del metal a proteger.

En el apartado anterior se mencionan algunas de las técnicas electroquímicas para el estudio de inhibidores y con la finalidad de complementar dichas técnicas la composición química puede ser analizada utilizando técnicas tales como espectroscopia UV / Vis y espectroscopia de infrarrojos, Difracción de rayos X, SEM, espectrometría de masas, HPLC, y si se dispone de la tecnología más avanzada se puede utilizar la modulación de la polarización acoplada a espectroscopia de absorción de reflexión infrarroja (PM-IRRAS). (Ghareba & Omanovic, 2010)

2.6 Métodos de Extracción; Base Fundamental del Proyecto

Los métodos utilizados para la obtención de extractos naturales son variados, y depende en gran medida de las facilidades a las que se tenga acceso a la hora de la investigación, en este pequeño apartado se describe brevemente la teoría envuelta en los dos métodos utilizados para lograr la extracción de las sustancias objeto del proyecto.



Maceración. - La maceración es un proceso de extracción sólido-líquido, donde la materia prima posee una serie de compuestos solubles en el líquido de extracción que son los que se pretenden extraer. El proceso de maceración genera dos productos que pueden ser empleados dependiendo de las necesidades de uso, el sólido ausente de esencias o el propio extracto. La naturaleza de los compuestos extraídos depende de la materia prima empleada, así como del líquido de extracción. La maceración prácticamente consiste en sumergir el producto a macerar en un recipiente con la cantidad suficiente de solvente para cubrir totalmente lo que se desea macerar. Esto se lleva a cabo por un lapso largo, pero tiene la ventaja de extraer la mayoría de las propiedades de lo que se macera sin ser alteradas por la temperatura. Posteriormente se filtra el líquido y si la muestra aun contuviera las sustancias de interés, se repite el proceso con disolvente fresco (puro) tantas veces sea necesario (Tiwari, Brunton, & Brennan, 2013).

Este método comparado con otros tipos de extracciones tiene la ventaja de que no se tiene que aplicar ningún tipo de energía, desde ese punto de vista este método resulta ser concordante con lo que se busca en este trabajo que es el de utilizar sustancias amigables y de fácil extracción química.

Cultivo de Especies Fúngicas en medio Líquido. - Es el proceso biotecnológico en el cual a partir de la cepa del hongo se logra el cultivo de este en un medio líquido a través de un proceso de fermentación.

Si en un matraz se coloca un medio de cultivo que posea todos los nutrientes necesarios para que un organismo realice sus funciones metabólicas de vida, este tomara todos los nutrientes y crecerá de manera constante.

Para el caso de los hongos el procedimiento consiste en tomar una pequeña parte de la cepa y colocarla en el medio de cultivo adecuado y ponerlo en agitación con la finalidad de que el cultivo aumente su energía cinética y así la probabilidad de consumo de nutrientes por parte del hongo.



Después de cierto tiempo el organismo comienza a crecer formando una especie de pellets y biomasa los cuales pueden ser de amplia importancia dependiendo el objetivo de su cultivo. Cabe destacar que mediante este proceso es posible obtener productos generados por el hongo con un alto rendimiento en calidad y pureza, todo por ser un proceso concreto y selectivo.

El producto final de esta fermentación son moléculas donde el componente principal es el carbono. Se puede decir que el líquido obtenido propiamente es un extracto orgánico el cual es utilizado como inhibidor de corrosión.

La finalidad de utilizar la fermentación en este trabajo es analizar si el crecimiento de hongos en medio líquido puede ser una opción eficiente para la obtención de soluciones acuosa con propiedades multifuncionales y darles una aplicación diferente de lo normal, es decir el de extractos complemento aplicados para mejorar el sistema inmunológico en humanos y el análisis de cinética de crecimiento de hongos comestibles. La figura 2.7 muestra un ejemplo de crecimiento de hongos en medio líquido.



Figura 2. 7 Ejemplo de crecimiento de un Hongo en Medio Líquido



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y MATERIALES



CAPITULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y MATERIALES

En este capítulo se describe la metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación. Se presentan los procedimientos que se siguieron en la parte experimental realizada en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos en México.

3.1. Metodología Utilizada para las Pruebas Electroquímicas

En esta metodología se describen la forma de obtención de los cuatro extractos que fueron evaluados técnicas electroquímicas, la prueba de pérdida de peso y la caracterización de los materiales a través de técnicas instrumentales. El desarrollo de esta Metodología se realizó en el Laboratorio de Corrosión del CIICAP, y el Laboratorio de Micología del CIB, Ambos pertenecientes a la UAEM Morelos.

3.1.1 Extractos Inhibidores obtenidos por Maceración

Los extractos se obtuvieron mediante dos técnicas, la primera mediante maceración simple y la segunda mediante un proceso biotecnológico. Para la maceración se obtuvieron los cuerpos fructíferos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* cultivados biotecnológicamente por Centro de Investigaciones Biológicas. Los hongos que previamente deshidratados se trituraron individualmente con la ayuda de una licuadora hasta obtener piezas uniformes. El resultado fue una especie de polvo que se colocó en un recipiente para mantenerse alejado de los contaminantes ambientales.

En un frasco ámbar se colocaron 90 g de *Ganoderma Lucidum* previamente triturado y se añadieron 600 ml de etanol de caña de azúcar y 250 ml de agua desionizada. En otro frasco del mismo tipo se colocó la misma cantidad de *Lentinula Edodes* con la misma cantidad del sistema de disolventes.



Los dos vasos se cubrieron y se dejaron en la sombra durante 21 días. Después de este tiempo se separó el líquido del sólido por decantación y filtración este último proceso se realizó dos veces.

Finalmente, las soluciones se almacenaron en un vaso de precipitados ámbar para ser usadas como inhibidores ecológicos.

La concentración de las soluciones se calculó como sigue:

Con la ayuda de una pipeta se midió 2 ml del extracto de *Ganoderma Lucidum* y se colocó en un reloj de vidrio previamente pesado. Después de dos días, el disolvente fue evaporado, el resultado fue un sólido cuya masa se calculó por diferencia de peso. Con la masa y el volumen utilizado es posible calcular la concentración en ppm. Para *Lentinula Edodes* se realizó el mismo procedimiento.

3.1.2 Preservación y Obtención de extractos mediante Cultivación en Medio Líquido

A través del proceso biotecnológico se obtuvo un extracto de *Ganoderma Lucidum* y uno de *Lentinula Edodes*. El número de cepa y código utilizado para el cultivo de los hongos en medios líquidos fueron adquiridos por donación de Centro de Investigaciones Biológicas.

Con el fin de preservar las cepas de las especies de hongos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*, sus réplicas se obtuvieron mediante la inoculación del hongo en nuevas cajas de Petri. El medio de cultivo sólido utilizado se preparó bajo la siguiente receta general:

- Agar 16g / L
- Malta 30g / L
- Cereales (Brand) 20 g / L

Se preparó un total de 300 ml para ello se utilizó agua destilada. El medio líquido se colocó dentro de la autoclave y se esterilizó durante 30 minutos a 121 ° C. Después de la esterilización y siguiendo los pasos para una siembra limpia en el interior de la campana de flujo laminar el medio de cultivo fu vertido en placas de Petri previamente esterilizadas, las cajas obtenidas se dejaron durante un día

hasta su solidificación. La siembra de la cepa *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* se llevó a cabo dentro de la campana de flujo laminar de la siguiente manera:

La punta de metal para la siembra de hongos se calentó sobre una llama de mechero al rojo vivo, se tomó la cepa madre donada por el CIB y se colocó junto a la llama del mechero, esto evita la contaminación de la muestra; Con la ayuda de la punta de metal se procedió a cortar una pequeña parte de la cepa y se colocó en placas de petri previamente preparadas con los medios de cultivo, después de esto las placas de petri se taparon, se sellaron con parafilm y se marcaron con el nombre de la especie y la fecha de siembra. Para finalizar el procedimiento, las cajas de petri se colocaron al revés para evitar la condensación y la contaminación de la muestra. Las cepas se dejaron crecer durante dos semanas, este tiempo fue suficiente para que los hongos cubrieran completamente la superficie del medio de cultivo. La figura 3.1 muestra las cepas en esta primera fase. Este procedimiento fue el mismo para *Ganoderma Lucidum*, y *Lentinula Edodes*.



Figura 3. 1 Ejemplo de una cepa con el hongo en crecimiento.

Para el cultivo de las especies fúngicas en medios líquidos se preparó el medio de cultivo utilizando 900 ml de agua destilada distribuida en 6 matraces de 250 ml con 150 ml cada uno y donde se colocaron 30% y 20% de Malta y Cereal respectivamente. Una vez preparados los matraces se esterilizaron durante 30 minutos a 121 ° C en una autoclave. Una vez transcurrido el tiempo, se retiraron los frascos y se dejaron enfriar, después de esto se llevó a cabo la siembra de las especies fúngicas; El proceso implicó el corte de las cepas de *Ganoderma*

Lucidum, y *Lentinula Edodes* con la punta metálica y la consecuente inoculación de éstas en los matraces con el medio de cultivo.

Los matraces se colocaron en un agitador para aumentar la cinética de crecimiento del hongo, el tiempo de agitación fue en un rango de 17 a 20 días. Después del crecimiento de las especies, se procedió con la separación del medio líquido y de la biomasa generada usando una centrífuga y tubos Falcon. El extracto de los matraces fue vertido en diferentes tubos que se colocaron dentro de la centrífuga a 600 rpm por 15 minutos. Después de la centrifugación se llevó a cabo una filtración con ayuda de un matraz kitasato y una bomba de vacío. El propósito de la centrifugación y filtración fue separar la biomasa generada por el hongo y obtener un extracto libre de partículas que pudiera interferir con los experimentos posteriores. Finalmente, los extractos obtenidos de *Ganoderma Lucidum*, y *Lentinula Edodes* se vaciaron en frascos de 500 ml y fueron colocados en refrigeración para evitar su contaminación. La figura 3.2 muestra la apariencia final de extractos obtenidos por el método biotecnológico descrito y la tabla 3.1 enlista la muestra y el método de su obtención.



Figura 3. 2 Apariencia Final de los extractos obtenidos por medio Líquido.

La tabla siguiente muestra los cuatro extractos evaluados como inhibidores.

Muestra	Método de Obtención
<i>Ganoderma Lucidum</i>	Maceración
<i>Ganoderma Lucidum</i>	Cultivo Medio Líquido
<i>Lentinula Edodes</i>	Maceración
<i>Lentinula Edodes</i>	Cultivo Medio Líquido

Tabla 3. 1 Inhibidores utilizados para pruebas electroquímicas.

3.1.3 Celda de Corrosión Electroquímica y Electrolito

En todos los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. Como contra electrodo o electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado (SCE), Por otra parte, el electrodo de trabajo se preparó a partir de acero al carbono grado 1018 el cual fue adquirido comercialmente, una pequeña pieza de este material se selló con resina epoxi para dar una superficie bidimensional (1 cm^2) expuesta al electrolito, véase la Figura 3.3. La composición química según NMX B-301 es la siguiente: 0,15 - 0,20% C, 0,15 - 0,35 Si, 0,60 - 0,90% Mn, 0,04% P, 0,05% de S y el Fe está equilibrado. En ensayos utilizando diferentes temperaturas se adaptó un termómetro para el control de este factor, Previamente el electrolito fue calentado con la ayuda de una parrilla hasta lograr la temperatura deseada.

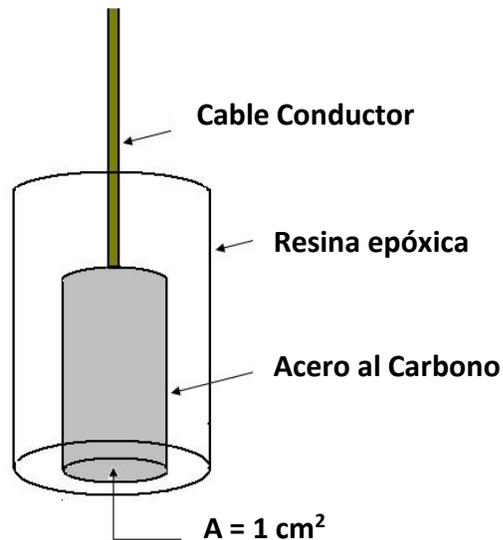


Figura 3. 3 Partes del Electrodo de Trabajo utilizado en las pruebas electroquímicas.

Las Soluciones corrosivas (electrolitos) se prepararon diluyendo ácido sulfúrico concentrado a una concentración requerida por el agua destilada. Con el fin de obtener la concentración deseada que fue de 0,5 M. incluso añadiendo el



inhibidor, se procedió a preparar las soluciones con mayor concentración, una vez que el inhibidor se añade en cantidades diferentes, el volumen final de la celda y la concentración de las soluciones fueron de 50 ml y 0,5 M respectivamente. La siguiente tabla muestra los valores de concentración y el volumen de inhibidor añadido.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración de Acido (M)</i>	<i>Acido (ml)</i>	<i>Inhibidor (ml)</i>	<i>Concentración final</i>
C0	0.5000	50	0	0.5000
C1	0.5102	49	1	0.5000
C2	0.5208	48	2	0.5000
C3	0.5319	47	3	0.5000
C4	0.5430	46	4	0.5000
C5	0.5550	45	5	0.5000
C6	0.5813	43	7	0.5000

Tabla 3. 2 Valores de la concentración de ácido, el volumen de ácido y el volumen de inhibidor utilizado en los experimentos electroquímicos.

3.1.4 Equipo Experimental para las Pruebas Electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando dos potenciostatos, PC4 / 300 de la marca Gamry que permiten aplicar la técnica de impedancia y otro de marca GillAC de ACM instruments para la obtención de curvas potenciodinámicas.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se midió a potencial de circuito abierto, las mediciones se realizaron a lo largo de seis décadas de frecuencia utilizando un rango de 20 kHz a 0,05 Hz. Con la amplitud de la tensión media-cuadrada de corriente alterna (AC) de ± 10 mV.

Para las curvas de polarización, el barrido de potencial fue de 1 mV/s en un rango de -1000 mV a +1500 mV vs E_{corr} . Para efectos comparativos se hicieron medidas



sin inhibidor en la solución de trabajo en las mismas condiciones descritas. La eficiencia de la inhibición en porcentaje se determinó a partir del método de extrapolación de Tafel e Impedancia.

3.1.5 Procedimiento Experimental

Antes de cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo se pulió con papel abrasivo (SiC) de diferentes grados, 120, 240 y 600. Para este propósito se utilizó una pulidora marca LECO. Después de cada paso de abrasión, el electrodo de trabajo se enjuagó a fondo con agua desionizada, se desengrasó con acetona y se secó con aire caliente, finalmente el electrodo se sumergió en el electrolito de prueba y se dejó equilibrar durante 5 minutos antes de iniciar los ensayos electroquímicos.

Se evaluaron un total de 6 concentraciones (1, 2, 3, 4,5 y 7 ml) diferentes de inhibidor y el blanco, aplicando las técnicas EIS y CP. En el ensayo con diferentes temperaturas se utilizó una parrilla de calentamiento marca CIMAREC, las temperaturas utilizadas fueron 25°C, 40°C y 60°C.

Para el ensayo de tiempo de residencia aplicando la espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó la mejor concentración obtenida a partir del análisis previo de los primeros resultados. Esta prueba se realizó utilizando inicialmente tiempos de medición de hasta 24 h. Posteriormente se realizaron pruebas de más de 300 h. Las mediciones se realizaron cada hora durante las primeras 12 horas, después de ese tiempo se utilizó el software TeamViewer para controlar el potencióstato por control remoto. Las pruebas para *Ganoderma Lucidum* duraron 300 horas y para *Lentinula Edodes* 450 horas.

Después de la última medida se añadieron cuatro concentraciones diferentes de inhibidor (extractos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* obtenido por maceración) con el fin de ver el efecto del inhibidor después de 300 h y 450 h, respectivamente. Tomando en cuenta el hecho de que el inhibidor podría ayudar a aumentar la resistencia del material nuevamente.



Para las mediciones de pérdida de peso se utilizaron las mismas 6 concentraciones de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* que en las pruebas electroquímicas de los extractos obtenidos por maceración a las mismas tres temperaturas mencionadas. Las muestras de metal para esta prueba se cortaron en barras pequeñas de dimensiones 2,0 cm de longitud x 0,8 cm en diámetro. Estas varillas se mantuvieron sumergidas en el electrolito corrosivo que se colocó en pequeños frascos en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de inhibidor durante 24 horas. Antes de cada experimento las varillas de acero 1018 se pulieron usando papel abrasivo (120, 320 y 600) y se pesaron usando una balanza analítica (precisión $\pm 0,1$ mg). Después del tiempo de inmersión, las muestras se lavaron usando la disolución de Clark que se preparó disolviendo 1 g de SbO_3 y 2,5 g de $SnCl_2$ en HCl hasta obtener un volumen de 50 ml.



Figura 3. 4 Muestras metálicas utilizadas en la prueba de pérdida de peso.

Adicionalmente, se preparó una solución de bicarbonato sódico al 10% en agua destilada para neutralizar el ácido clorhídrico remanente de las muestras. Finalmente, las muestras se secaron y se anotó el valor de pérdida de peso medio y la desviación estándar correspondiente.

Todos los valores informados en este trabajo representan valores medios de al menos tres experimentos repetidos. Para observar la morfología de la superficie de la muestra se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta facilidad fue proporcionada por el Instituto Nacional de Energías Limpias (INEL) en Cuernavaca.

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo gracias al Instituto de Energía Renovable perteneciente a la UNAM con sede en Morelos. Las muestras analizadas se obtuvieron a partir del electrodo de trabajo que previamente fue sumergido en el electrolito con inhibidor y sin inhibidor. Se llevó a cabo la prueba



de impedancia y polarización normal. Después de la prueba, se cortó la superficie del electrodo de trabajo y se almacenó para análisis de rayos X. Esta metodología fue la misma al utilizar el extracto de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*, ambos obtenidos por maceración.

3.2 Metodología Utilizada para Análisis Químicos

El objetivo de este análisis fue estudiar la composición química de los extractos de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* con la finalidad de conocer las especies que se comportan como inhibidores de la corrosión.

Con el fin de conocer cuál es el comportamiento de la concentración de aminoácidos y polisacáridos en los extractos antes y después de los ensayos de corrosión se realizaron algunos análisis químicos utilizando diferentes técnicas. La metodología para llevarlas a cabo la identificación y cuantificación se describe en los siguientes párrafos.

3.2.1 Identificación y Cuantificación de Aminoácidos Primarios.

La identificación y cuantificación de los aminoácidos se realizó utilizando el método de la ninhidrina, que consiste únicamente en la adición del reactivo a la solución o las muestras.

La curva de calibración se realizó usando como reactivo una disolución de glicina que se preparó disolviendo 0,01 g de glicina y se diluyó en un matraz de 10 ml con agua des ionizada para obtener una concentración de 1000 ppm de glicina. Por otra parte, se preparó la solución de ninhidrina disolviendo 0,2 g del reactivo (Química Meyer) en 50 ml de metanol, después la solución se transfirió y se aforó en un matraz de 100 ml.

Para la curva de calibración se utilizaron tubos de ensayo con 0,125, 0,25, 0,5, 0,75, 1 ml de la solución de glicina añadiendo agua hasta alcanzar 1 ml, por separado a cada uno de los tubos se les agrego 1 ml de ninhidrina para obtener un volumen final de 2 ml. Los tubos fueron calentados usando un baño María.



Las soluciones resultantes (azules) se midieron utilizando un espectrofotómetro Agilent.

La misma metodología a $\lambda=571$ nm fue utilizada para las muestras de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*. La siguiente tabla muestra las variantes utilizadas de cada extracto.

Muestras	pH
<i>Ganoderma Lucidum Puro + Ninhidrina</i>	4
<i>Ganoderma Lucidum Antes + Ninhidrina</i>	≈ 8
<i>Ganoderma Lucidum Después+ Ninhidrina</i>	≈ 8
<i>Lentinula Edodes Puro + Ninhidrina</i>	4
<i>Lentinula Edodes Antes + Ninhidrina</i>	≈ 8
<i>Lentinula Edodes Después + Ninhidrina</i>	≈ 8

Tabla 3. 3 . Muestras utilizadas para la Cuantificación de Aminoácidos primarios.

Nota: Puro significa que el extracto no tenía aun la adición de ácido, antes se refiere a que los extractos tenían ácido sulfúrico antes de las pruebas electroquímicas, y después significa que los extractos fueron analizados después de las pruebas electroquímicas.

Es necesario mencionar que la reacción de la ninhidrina sólo ocurre en un rango de pH de 4 y 8, por lo que se requirió ajustar el pH para las muestras con ácido. El pH apropiado se obtuvo usando una solución de NaOH 0,5 M.

Para la cuantificación final utilizando las muestras de la tabla 3.3, se colocó 1 ml de estas previamente ajustadas a valores de pH cercanos a 8 en tubos de ensayo donde fue añadido 1 ml de ninhidrina, los tubos se calentaron en el baño María durante 15 minutos y después de este tiempo las soluciones fueron medidas con el espectrofotómetro Agilent utilizando una longitud de onda de 571 nm.



3.2.2 Identificación y Cuantificación de Aminoácidos Secundarios.

Los aminoácidos de prolina e hidroxiprolina fueron identificados en los extractos de la composición de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* por medio de la espectroscopia Uv/Vis. Para este análisis químico se realizaron dos curvas de calibración, la primera fue obtenida usando Prolina de Sigma-Aldrich y la solución de ninhidrina.

La solución de prolina se preparó por disolución de 0,01 g de este reactivo en matraz de 10 ml con 2/3 partes de etanol y 1/3 parte de agua desionizada. Esta solución contenía 1000 ppm de Prolina.

La segunda fue la hidroxiprolina la cual se preparó de la misma manera para obtener 1000 ppm de solución.

Para la curva de calibración de Prolina e hidroxiprolina se utilizaron tubos de ensayo con 0,0625, 0,125, 0,25, ml y 0,125, 0,25, 0,5 ml de solución respectivamente, añadiendo agua para obtener 1 ml cada uno y 1 ml más de ninhidrina para obtener un volumen de 2 ml, finalmente los tubos de ensayo se calentaron usando un baño de agua y las soluciones resultantes se midieron a una longitud de onda de 435 nm usando un espectrofotómetro Agilent. Las muestras utilizadas para cuantificación de aminoácidos secundarios en los extractos se muestran en la siguiente tabla.

<i>Muestras</i>	<i>pH</i>
<i>Ganoderma Lucidum Antes + Ninhidrina</i>	Ácido ≈ 1
<i>Ganoderma Lucidum Después+ Ninhidrina</i>	Ácido ≈ 1
<i>Lentinula Edodes Antes + Ninhidrina</i>	Ácido ≈ 1
<i>Lentinula Edodes Después + Ninhidrina</i>	Ácido ≈ 1

Tabla 3. 4 Muestras utilizadas para el estudio de aminoácidos secundarios.

Para esta ocasión no fue necesario ajustar el pH ya que la prolina y la hidroxiprolina pueden reaccionar en medio ácido. Para la cuantificación final, se colocaron 1 ml de las muestras en tubos de ensayo ,1 ml de ninhidrina, después se calentaron los tubos en el baño de agua durante 15 minutos, después de este



tiempo las absorbancias de la solución fueron medidas con el espectrofotómetro Agilent a 435 nm.

3.2.3 Análisis cualitativo por Infrarrojo, HPLC y Espectroscopia Ultravioleta

La espectroscopia infrarroja se utilizó para determinar los cambios en los grupos funcionales una vez que se llevó cabo la prueba de pérdida de peso. Las muestras se tomaron con la ayuda de una pipeta y se colocaron en tubos de ensayo, 2 ml para cada uno fue suficiente para este experimento. Las soluciones fueron analizadas con la ayuda de un espectrómetro infrarrojo FTIR de marca Bruker que permite hacer mediciones con Muestras líquidas. En la siguiente tabla se enlistan las muestras utilizadas para el análisis por infrarrojo.

<i>Muestras</i>	<i>T (°C)</i>
<i>Blanco</i>	25, 40,60
<i>Ganoderma Lucidum Puro-Maceración</i>	25
<i>Ganoderma Lucidum Puro-Cultivo Medio Liquido</i>	25
<i>Ganoderma Lucidum Después-Maceración</i>	25, 40,60
<i>Lentinula Edodes Puro-Maceración</i>	25
<i>Lentinula Edodes Puro-Cultivo Medio Liquido</i>	25
<i>Lentinula Edodes Después-Maceración</i>	25, 40, 60

Tabla 3. 5 Muestras utilizadas para análisis por Infrarrojo.

Nota: Puro se refiere a que el extracto no tenía ácido y después significa que los extractos fueron analizados después de las pruebas de pérdida de peso.

Como se mostró en la tabla se obtuvieron espectros IR de los extractos después de la prueba de pérdida de peso a diferentes temperaturas para elucidar cuáles eran los cambios en la composición química de éstos. Incluso se obtuvieron IR utilizando los extractos obtenidos por medio de cultivo Líquido y se analizaron de la misma manera que los extraídos por maceración.

Por otra parte, para el análisis de espectroscopia Uv/Vis y HPLC se utilizaron los extractos puros y el complejo formado entre la reacción de estos y la ninhidrina,



además de estas técnicas se analizaron los estándares de prolina e hidroxiprolina y se compararon con la Uv/Vis y HPLC de los extractos sin ácido para corroborar la existencia de aminoácidos secundarios en la composición química de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*. A partir de las soluciones obtenidas en las secciones 3.2.1 y 3.2.2 se tomó una muestra de 2 ml para análisis Uv/Vis y 0,5 ml para análisis HPLC. La tabla 3.6 Resume las muestras estudiadas con estas técnicas.

<i>Muestras</i>
<i>Glicina + Ninhidrina</i>
<i>Prolina + Ninhidrina</i>
<i>Hidroxiprolina + Ninhidrina</i>
<i>Ganoderma Lucidum Puro + Ninhidrina</i>
<i>Ganoderma Lucidum Antes + Ninhidrina</i>
<i>Ganoderma Lucidum Después+ Ninhidrina</i>
<i>Lentinula Edodes Puro + Ninhidrina</i>
<i>Lentinula Edodes Antes + Ninhidrina</i>
<i>Lentinula Edodes Después + Ninhidrina</i>

Tabla 3. 6 Muestras estudiadas con espectroscopia Uv / Vis y HPLC.

3.2.4 Análisis de la Superficie del Electrodo de Trabajo.

La superficie del electrodo de trabajo en estudios de corrosión es uno de los aspectos más importantes para tener en cuenta ya que ahí es donde se llevan a cabo las reacciones que permiten saber cuál es el mecanismo de corrosión e inhibición. Por este motivo, se realizó un examen de infrarrojo a la superficie antes y después del ensayo electroquímico, las muestras se obtuvieron de la siguiente manera:

Con la ayuda de un taladro, se perforó el electrodo de trabajo para obtener la rebaba metálica. Esta muestra se trató como el blanco, por otro lado, una prueba normal de impedancia y curva de polarización se llevó a cabo utilizando la mejor concentración de inhibidor tanto de *Ganoderma Lucidum* como de *Lentinula*



Edodes. Después de la prueba, con la ayuda de un cortador se raspó la superficie del electrodo de trabajo y el producto final de esto fueron las muestras medidas con el espectrómetro para obtener los espectros IR, en la sección de resultados se presentan y se discuten.

3.2.5 Cuantificación de Hierro por el Método de la Orto-Fenantrolina.

Esta cuantificación se realizó con la finalidad de calcular la cantidad de iones de Hierro liberados antes y después de las pruebas electroquímicas. Este análisis permite saber si los inhibidores evitan la formación de iones de hierro, la cantidad de éstos es inversamente proporcional a la eficiencia del inhibidor.

Para este estudio se trazó una curva de calibración utilizando las siguientes soluciones:

- Solución estándar de hierro
- Solución Buffer
- Solución de hidroxilamina
- Solución de Fenantrolina

Con la ayuda de una pipeta se midieron 0.3, 1.25, 2.5, 5.0, y 7.5 ml de solución de hierro estándar y se colocaron en tubos de ensayo. De la misma manera, se añadió la solución de hidroxilamina a cada tubo de ensayo y se dejaron en reposo durante 10 minutos, después se añadió la solución Buffer y finalmente la Fenantrolina. La solución final se midió en el espectrómetro Agilent a una longitud de onda de 505 nm. Con los datos se realizó la curva de calibración. Las muestras utilizadas para calcular la cantidad de hierro se muestran en la tabla 3.7

<i>Muestras</i>	<i>Método de obtención</i>
<i>Ganoderma Lucidum Puro</i>	Maceración
<i>Ganoderma Lucidum Antes</i>	Maceración
<i>Ganoderma Lucidum Después</i>	Maceración
<i>Lentinula Edodes Puro</i>	Maceración
<i>Lentinula Edodes Antes</i>	Maceración
<i>Lentinula Edodes Después</i>	Maceración

Tabla 3. 7 Muestras analizadas para la cuantificación de Hierro.

Para el análisis de las muestras se tomaron 5 ml de cada extracto y se colocaron por separado en tubos de ensayo, siguiendo la misma metodología descrita se añadieron 5 ml de hidroxilamina, 5 ml de tampón y 5 ml de Fenantrolina. La solución final se, midió a 505 nm con el espectrómetro Agilent.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION



CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Concentración de los inhibidores

Cuando se analizan extractos naturales como inhibidores, la concentración utilizada es un factor de máxima relevancia, debido a que la eficiencia de inhibición de estos depende en su mayoría de la cantidad de extracto que es utilizado. Generalmente las concentraciones dependiendo la sustancia a evaluar se manejan en diferentes unidades tales como: ppm, % m/v o molaridad. Para el caso de este proyecto por comodidad se manejaron volúmenes en lugar de concentraciones, pero es importante saber cuál es su equivalencia en ppm. De acuerdo con la metodología descrita en la parte experimental las concentraciones obtenidas por cada extracto se muestran en tabla la siguiente.

<i>Vol. de inhibidor (ml)</i>	<i>Vol. de ácido en la celda (ml)</i>	<i>GL-M</i> Conc. (ppm)	<i>GL-L</i> Conc. (ppm)	<i>LE-M</i> Conc. (ppm)	<i>LE-L</i> Conc. (ppm)
0	50	0.0	0.0	0.0	0.0
1	49	136.1	266.3	318.4	353.1
2	48	277.9	543.8	650.0	720.8
3	47	425.7	833.0	995.7	1104.3
4	46	580.0	1134.8	1356.5	1504.3
5	45	741.1	1450.0	1733.3	1922.2
7	43	1085.8	2124.4	2539.5	2816.3

Tabla 4. 1 Volumen utilizado en las pruebas y su correspondiente concentración.

En esta tabla es necesario hacer notar las abreviaturas utilizadas para referirse a los extractos obtenidos. Durante todo el trabajo estas abreviaturas serán utilizadas para referirse a los nombres de las sustancias utilizadas como inhibidores. Por consiguiente, se presenta la siguiente tabla con las abreviaturas y su significado correspondiente.



<i>Abreviatura</i>	<i>Extracto (inhibidor)</i>	<i>Método de obtención</i>
<i>GL-M</i>	<i>Ganoderma Lucidum</i>	Maceración
<i>GL-L</i>	<i>Ganoderma Lucidum</i>	Cultivo Medio Liquido
<i>LE-M</i>	<i>Lentinula Edodes</i>	Maceración
<i>LE-L</i>	<i>Lentinula Edodes</i>	Cultivo Medio Liquido

Tabla 4. 2 Abreviaturas utilizadas para la identificación de los extractos y su significado.

4.2 Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización en Ausencia de Inhibidor

La espectroscopia de impedancia electroquímica EIS es una técnica que permite obtener información valiosa sobre el mecanismo y la cinética de los procesos de corrosión. También es posible mediante esta técnica evaluar el tiempo de persistencia de la película de inhibidor formada sobre la superficie metálica.

Por otra parte, la técnica de Curvas de polarización de ahora en adelante CP, permite conocer parámetros importantes tales como corriente de corrosión, corriente de pasivación, densidad de corriente de corrosión, densidad de corriente de pasivación, densidad de corriente de picadura, potencial libre de corrosión, potencial de pasivación y potencial de picadura designados con la notación siguiente i_{corr} , i_{pass} , j_{corr} , j_{pass} , j_{pic} , E_{corr} , E_{pass} y E_{pic} respectivamente, los cuales aplicando el debido criterio son utilizados para hacer los cálculos correspondientes y determinar la tasa corrosión, así como el poder saber sin un inhibidor es eficiente o no bajo diferentes condiciones de prueba.

Las medidas de EIS fueron llevadas a cabo para determinar los parámetros de impedancia de la interface entre del acero al carbono 1018 y el ácido sulfúrico en ausencia y presencia de los extractos y determinar el o los mecanismos de corrosión involucrados. La figura 4.1 es un diagrama de Nyquist obtenido utilizando tres diferentes temperaturas en ausencia de inhibidor, es decir solamente el electrodo de acero al carbono 1018 inmerso en ácido sulfúrico 0.5 M, la finalidad de este diagrama es obtener los valores de resistencia de la



muestra sin inhibidor en donde los datos describen un solo semicírculo capacitivo, deprimido con su eje real X, indicando que el proceso está controlado por transferencia de carga. El diámetro del semicírculo representa la R_{ct} . A simple vista se puede calcular el valor de R_{ct} del material la cual para 25 °C es de 40 ohm, este valor de impedancia depende en gran medida de la muestra utilizada, resultados ya publicados muestran que la resistencia del acero al carbono con la composición química mencionada en la parte experimental posee por lo regular una resistencia de entre 40 a 70 ohm en ácido sulfúrico 0.5 M (Li et al., 2012). Sabiendo esto se puede estar seguro de que el valor obtenido es aceptable y puede ser tomado como referencia en los cálculos de eficiencia del inhibidor.

Para los casos donde se aumenta la temperatura a 40°C y 60 °C se observa claramente como los diámetros de los semicírculos decrecen, ese comportamiento es de esperarse puesto que al aumentar la temperatura el fenómeno corrosivo aumenta en la misma medida debido al aumento de la cinética de los procesos. Los valores para la resistencia de transferencia de carga y R_s son presentados en la tabla 4.3, los cuales fueron de 18.47 y 3.05 para 40°C y 12.13 y 2.61 para 60°C respectivamente. Dado que la corriente de corrosión i_{corr} es inversamente proporcional a la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , al disminuir esta con la temperatura el valor de i_{corr} aumenta.

De la misma forma se obtuvieron las curvas de polarización a diferentes temperaturas en ausencia de inhibidor (figura 4.2) donde las curvas muestran un comportamiento activo-pasivo a 25° C y 40°C, pero no a 60°C. Dado que estos diagramas permiten calcular parámetros electroquímicos un aumento en la temperatura causa el mismo comportamiento general en ausencia de inhibidor, es decir la rama catódica muestra un aumento en la corriente catódica a 40°C y 60 °C comparadas con la rama obtenida a 25°C. Es posible deducir esto con solo observar los cambios en la pendiente catódica de las tres pruebas. Por otro lado, la rama anódica muestra un aumento de la corriente de corrosión en la zona de tafel (-250 mV a +250 mV contra OCP) para las tres diferentes temperaturas. El

proceso anódico es debido principalmente a la disolución metálica del hierro y su posterior pasivación a 25 y 40°C.

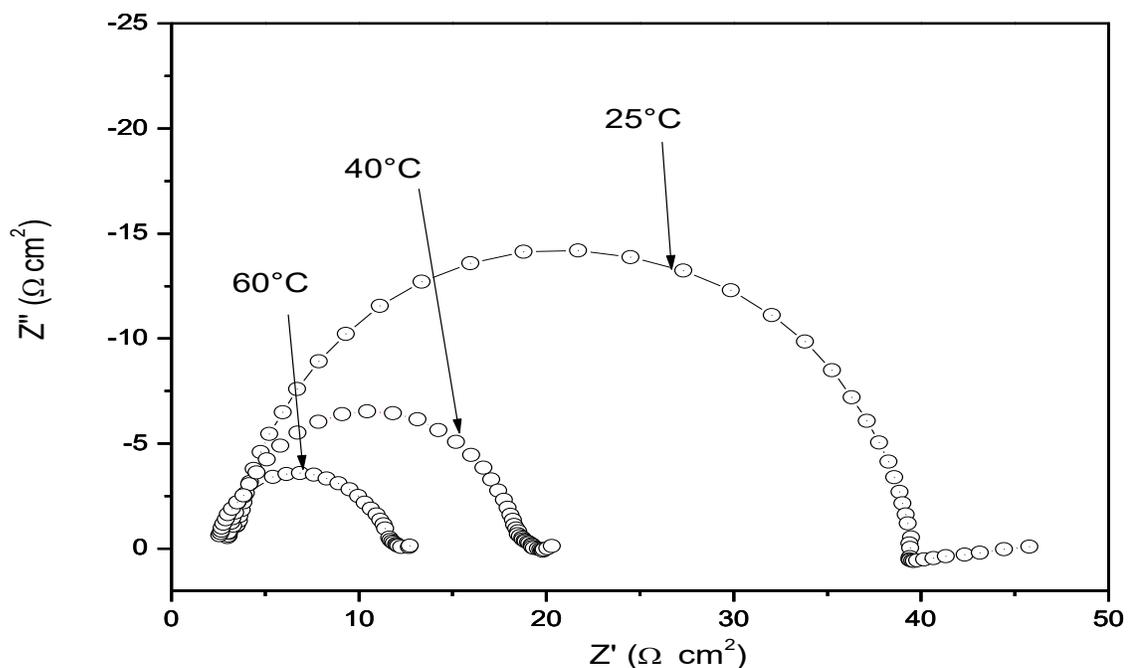


Figura 4. 1 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ a 25°C, 40°C y 60 °C en ausencia de inhibidor.

La oxidación del hierro para convertirse en iones lleva consigo la liberación de electrones los cuales son utilizados por el hidrogeno para complementar las reacciones de reducción. De acuerdo con este análisis es de esperarse que las densidades de corrosión en ausencia de inhibidor posean valores más grandes. La tabla 4.4 muestra estos, así como los valores de E_{corr} obtenidos de CP.

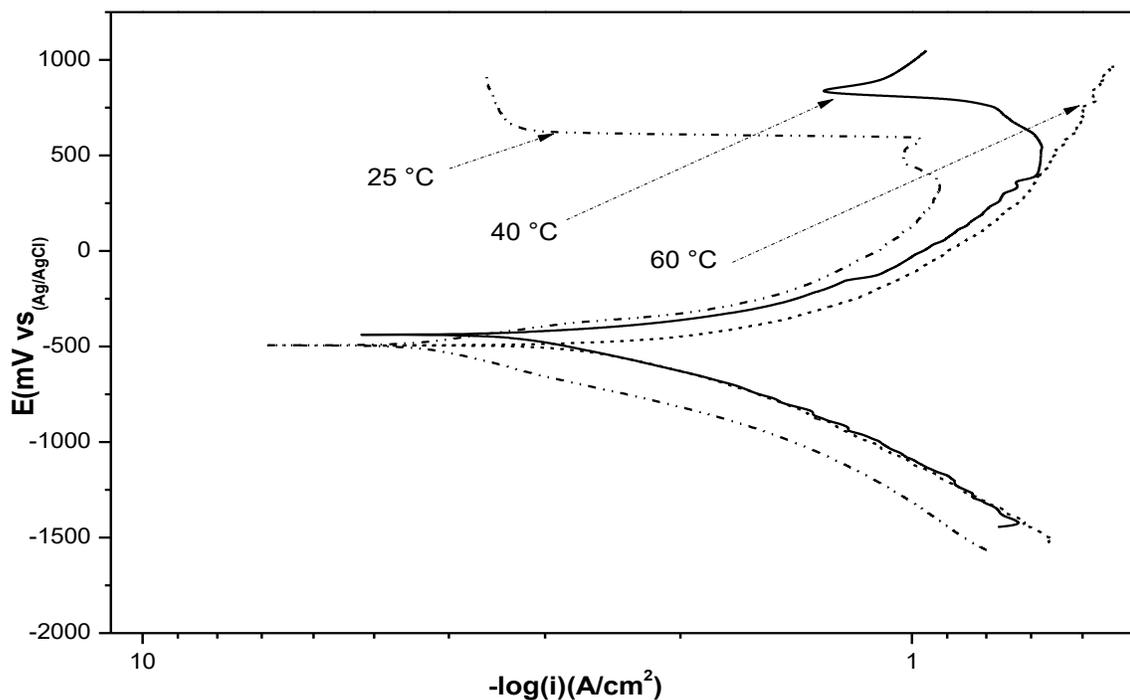


Figura 4. 2 Curvas de Polarización para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ a 25 °C, 40 °C y 60 °C en ausencia de inhibidor.

Impedancia Electroquímica			
<i>Muestra</i>	Temperatura	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} + R _s (Ω cm ²)
Blanco	25 °C	3.60	40.11
Blanco	40 °C	3.05	18.47
Blanco	60 °C	2.61	12.13

Tabla 4. 3 Parámetros principales, Resistencias obtenidas de los diagramas en ausencia de Inhibidor a diferentes Temperaturas.

Curvas de Polarización			
<i>Muestra</i>	Temperatura	E _{corr} Tafel (V vs. Ag-AgCl)	i _{corr} Tafel (A/cm ²)
Blanco	25 °C	-496.1	5.495 x 10 ⁻⁴
Blanco	40 °C	-433.0	3.907 x 10 ⁻³
Blanco	60 °C	-496.7	7.842 x 10 ⁻³

Tabla 4. 4 Parámetros principales, densidades y potencial de corrosión obtenidos de los diagramas de CP en ausencia de Inhibidor a diferentes Temperaturas.



4.3 *Ganoderma Lucidum*: Efecto de la Concentración

Esta sección está enfocada en la descripción de resultados utilizando los extractos de *Ganoderma Lucidum* obtenidos tanto del método de extracción por maceración como por el método de cultivo en medio líquido.

Es importante señalar que los resultados discutidos están basados en ver cuál es el efecto de la concentración en la inhibición del fenómeno corrosivo del acero al carbono 1018, a temperatura ambiente (24-25°C), para lo cual se aplicaron diferentes cantidades de inhibidor a la celda electroquímica.

4.3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando GL-M

Anteriormente se mencionó que EIS genera información valiosa sobre el mecanismo y la cinética de los procesos de corrosión. Ahora bien, para poder dar una adecuada interpretación a los diagramas de EIS se debe contar con un buen antecedente acerca de las reacciones de corrosión metálica en medios ácidos con la finalidad de entender que una reacción de corrosión sucede en diferentes pasos, de los cuales uno de ellos es el que controla la velocidad de todo el proceso corrosivo.

El comportamiento del acero al carbono 1018 en H_2SO_4 0.5 M en ausencia y presencia de varias concentraciones de *Ganoderma Lucidum* utilizando la técnica de Impedancia electroquímica se representa a continuación con diagramas de Nyquist.

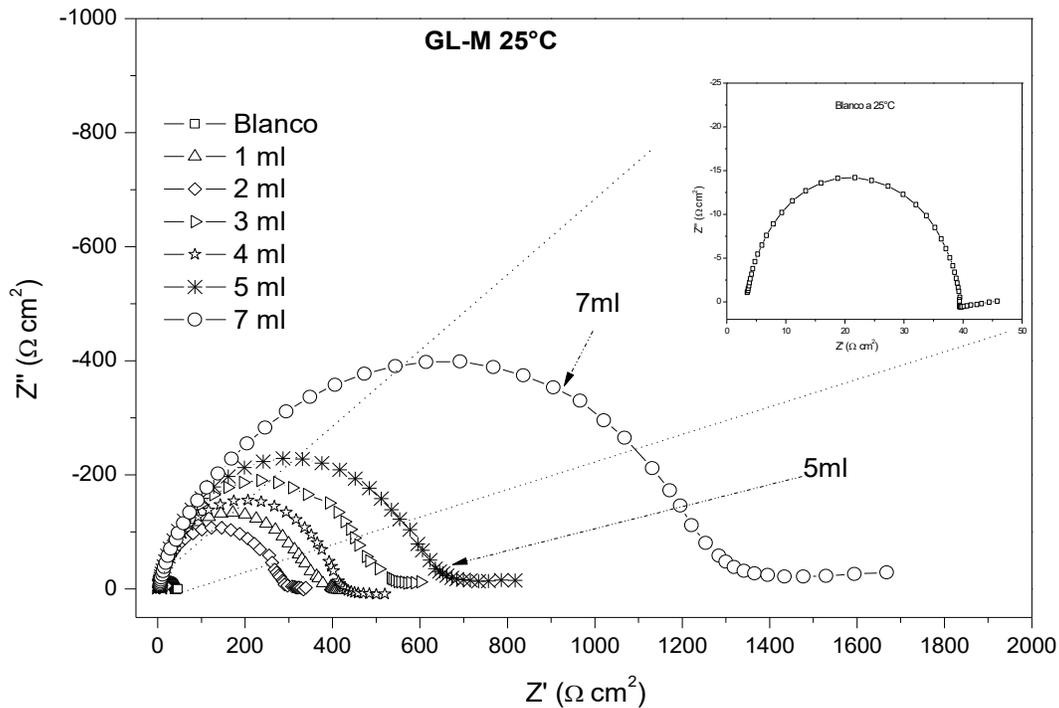


Figura 4. 3 Diagrama de Nyquist para el acero al carbono 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de diferentes concentraciones de GL-M a 25 °C.

En este diagrama se observa la existencia de un solo semicírculo capacitivo por cada concentración de extracto utilizado. Claramente se observa a frecuencias altas el control por transferencia de carga durante la disolución metálica del acero al carbono 1018, este proceso no se ve afectado por la presencia de moléculas inhibitoras del extracto añadido al ácido ya que los semicírculos capacitivos son característicos de proceso controlado por transferencia de carga del metal a especies cargadas en la interface metal electrolito. Hablando de números a partir de la tabla 4.5 se obtuvo el valor de impedancia en ausencia de inhibidor el cual fue de solo 40 ohm, se observa que añadiendo 1 ml de inhibidor la resistencia del material incrementa hasta $300 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$, es decir hasta 7 veces más del valor en ausencia de inhibidor. Esta simple comparación demuestra como al agregar GL-M al medio electrolítico la resistencia de transferencia de carga aumenta gradualmente. Añadiendo volúmenes mayores, es decir 5 y 7 ml el valor de R_{ct} alcanza sus máximos en 583.62 y 1191.23 ohm respectivamente.



En general el comportamiento tanto de la R_{ct} como de la capacitancia de la doble capa C_{dl} es gobernado por ecuación 4.1 que relaciona estos dos parámetros. De aquí que sean inversamente proporcionales, por una parte, si aumenta la R_{ct} habrá una disminución en la C_{dl} , sin embargo, un aumento en la C_{dl} indicaría un decremento en la R_{ct} la cual es una clara desventaja en el caso de estudio de inhibidores.

$$R_{ct} = \frac{1}{2\pi f_{max} C_{dl}} \quad (4.1)$$

Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^5$ (F)	$\eta \%$
Blanco	3.60	40.11	36.51	199.49	2.19	-
1	4.58	342.00	337.42	63.09	0.75	89.18
2	4.64	285.00	280.36	100.00	0.57	86.98
3	4.40	449.00	444.60	50.00	0.72	91.79
4	4.96	401.00	396.04	40.00	1.00	90.78
5	5.38	589.00	583.62	40.00	0.68	93.74
7	9.77	1201.00	1191.23	24.99	0.53	96.94

Tabla 4. 5 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-M 25°C.

Es preciso hacer notar que a bajas frecuencias las constantes de tiempo generan un rizo que podría ser calificado como un proceso controlado por difusión, sin embargo, con el apoyo del diagrama de bode figura 4.4 concretamente del diagrama de ángulo de fase se puede observar un solo pico, aunque sobre un intervalo amplio de frecuencia no existe un desplazamiento apreciable a otras frecuencias, conforme aumente la concentración de GL-M. El módulo aumenta de igual manera con la adición de concentraciones mayores de inhibidor, observándose solo una pendiente en los gráficos, por lo que solo se aprecia una constante de tiempo. En resumen, se observa que no se crea ningún otro proceso relevante debido a que los vectores generados tienden a ser más resistivos que capacitivos o inductivos, por lo tanto, se considera como proceso general que controla reacción es la resistencia a la transferencia de carga.

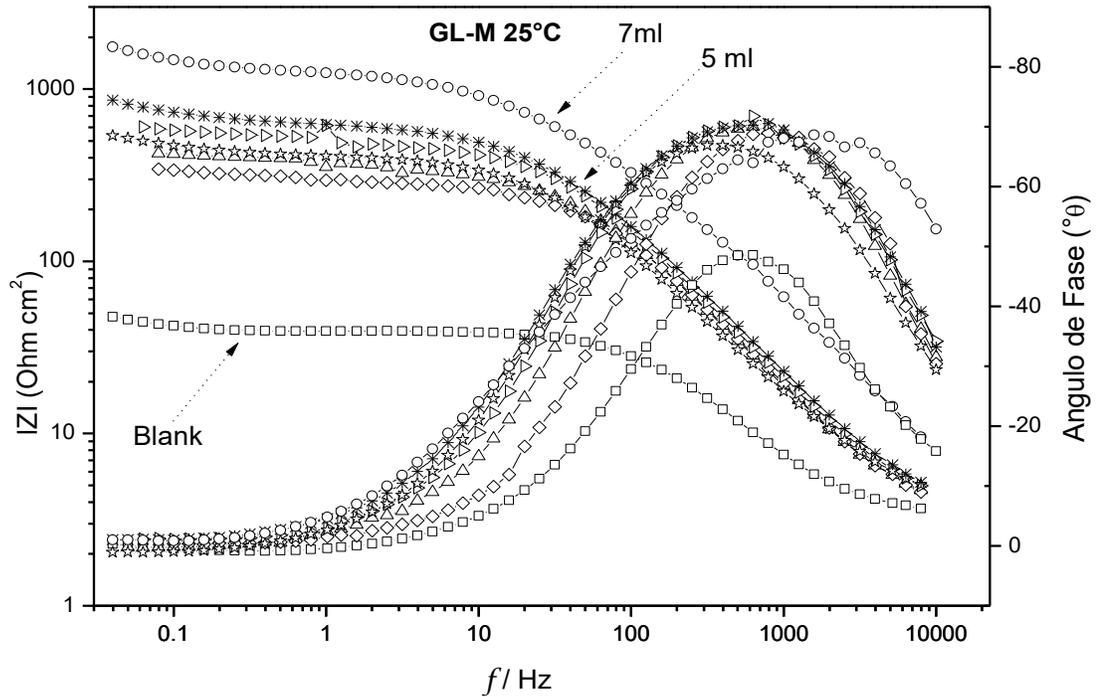


Figura 4. 4 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-M a 25 °C.

La tendencia en el decremento general de la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica con el aumento de la concentración es considerada como “esperada” y es un indicativo de la formación de una capa adsorbida sobre la superficie del acero. Es decir, esta capa (i) bloquea la superficie del acero al carbono disminuyendo así el área de reacción, (ii) también ayuda a disminuir la constante dieléctrica de la doble capa eléctrica, además (iii) incrementa el espesor de la doble capa eléctrica interna. (Ghareba, 2011) Tomando en cuenta estos factores es de esperarse un decremento en los valores de capacitancia como se observa en la figura siguiente 4.5. La grafica muestra claramente las tendencias predichas por la ecuación 4.1.

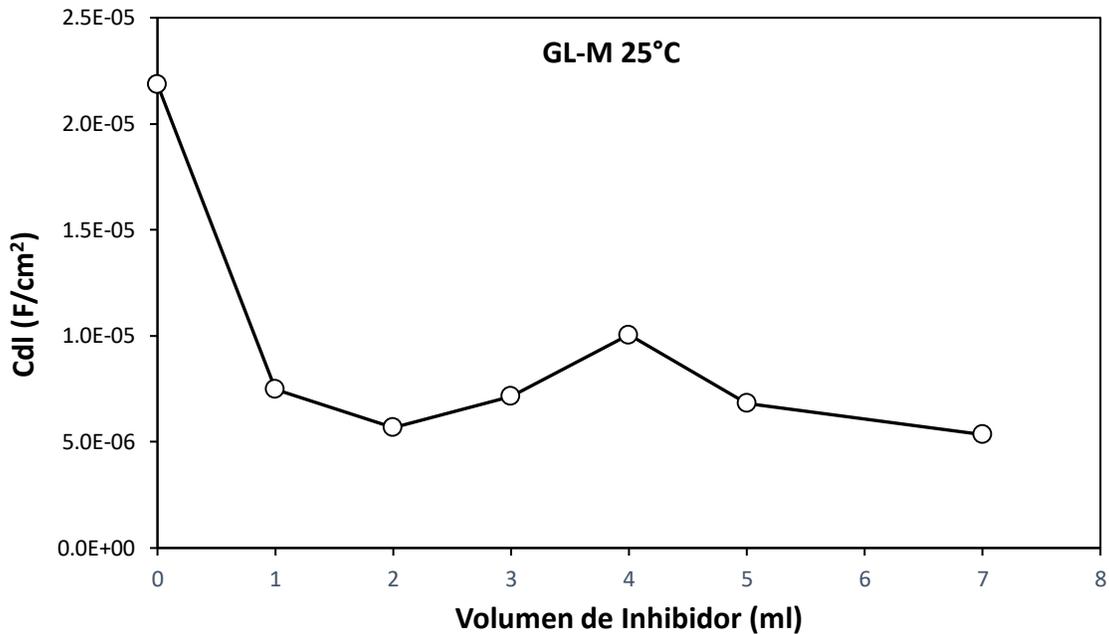


Figura 4. 5 Efecto de la concentración de GL-M sobre el valor de la capacitancia para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄.

La adición de GL-M en la solución de prueba conduce al decremento de la capacitancia de la doble capa C_{dl} , porque las moléculas del inhibidor se adsorben en el plano interno de Helmholtz y bloquean los sitios activos sobre la superficie metálica (Bobina, Kellenberger, Millet, Muntean, & Vaszilcsin, 2013).

4.3.2 Curvas de Polarización utilizando GL-M

Las curvas mostradas en la figura 4.6 muestran el comportamiento de la corriente asociada al proceso corrosivo, por un lado, se tiene la rama catódica en ausencia y presencia de inhibidor. Esta rama generalmente tiene la misma forma, pero es necesario hacer notar como la corriente catódica al inicio es mayor en ausencia de inhibidor. Claramente se observa el control por activación indicando que la etapa más lenta en el proceso corrosivo en la transferencia de carga del metal a los iones Hidrogeno que se encuentran en la interface metal electrolito, en este caso la evolución de oxigeno no se hace notar indicando que la polarización por concentración no es un factor que se considere relevante en el proceso catódico.

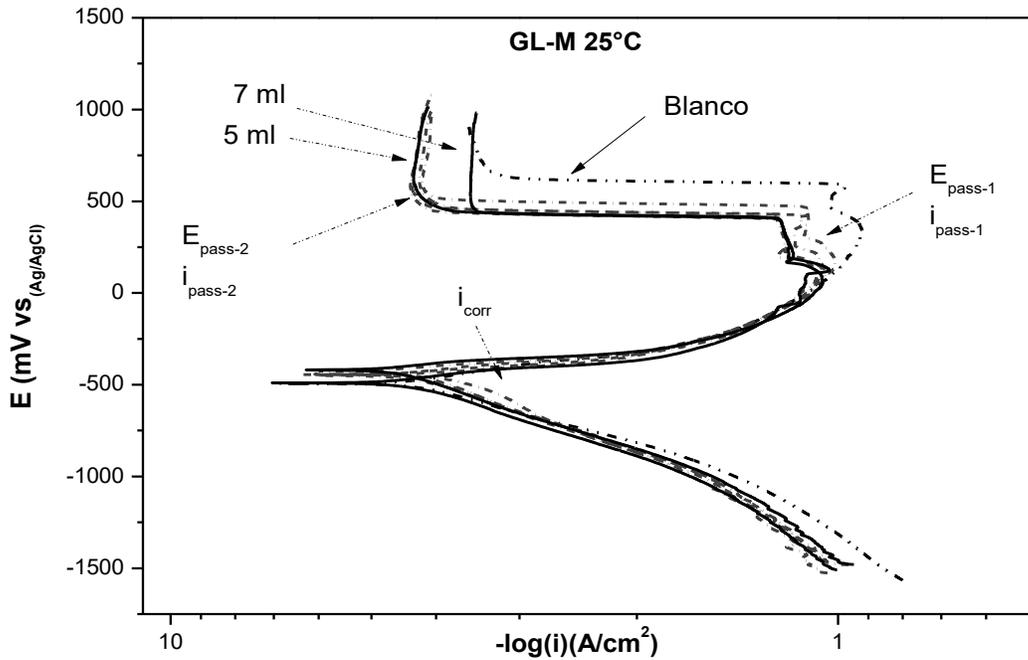


Figura 4. 6 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-M 25 °C.

Ciertamente el proceso interesante de analizar es el que involucra la reacción anódica. A partir del valor de E_{corr} hacia potenciales más positivos inicialmente se observa un proceso activo de disolución metálica dominante tanto en ausencia y presencia de GL-M. un comportamiento similar fue reportado por Kamal y Sethuraman en la evaluación de *Spirulina platensis* como inhibidor (Kamal & Sethuraman, 2012). No obstante, cuando las ramas anódicas en presencia de Inhibidor alcanzan el valor de aproximadamente 131 mV, un decremento de la corriente de corrosión es observado seguido de una pequeña zona de pasivación en el rango de 170 mV a 476 mV para posteriormente reducir la tasa de corrosión drásticamente hasta un valor de corriente de $6.0 \times 10^{-5} A/cm^2$. Este comportamiento es similar en ausencia de inhibidor, pero la zona donde decrece la corriente es alcanzada a potenciales más positivos y la zona de pasivación final alcanza un valor de corriente que comparado con el obtenido en presencia de inhibidor son mucho mayores. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix



(figura 4.8) (McCafferty, 2010) lo que se esperaría del comportamiento de la rama anódica en ausencia de inhibidor es una disolución metálica gradual debido a que el potencial de corrosión obtenido de la figura 4.6 es de -496 mV y el pH es por supuesto cercano a 1 por tratarse de un ácido fuerte como es el caso del ácido sulfúrico bajo estas circunstancias la zona correspondiente en el diagrama de Pourbaix indica una corrosión uniforme.

Básicamente el diagrama de Pourbaix predice que el acero 1018 en este medio no podría alcanzar la zona de pasivación como lo hace el acero inoxidable el cual si forma una capa de óxido más estable que lo protege. Por el contrario, la muestra utilizada reduce su velocidad de corrosión e intenta pasivarse, esto puede ser explicado debido a que la celda utilizada en los experimentos es una celda abierta, es decir la concentración de oxígeno disuelto proveniente del aire de la atmosfera es suficiente para generar productos de corrosión que inicialmente provocan una disminución de la corriente, pero que gradualmente se disuelven en el electrolito.

Por experiencia y por literatura se sabe que los productos de corrosión del hierro no son protectores y además son bastante porosos lo que conllevaría eventualmente un desprendimiento de estos y aumento en la corriente a potenciales más altos.

Concentración de Extracto (ml)	E_{corr} (V l)	j_{corr} (A/cm ²)	$E_{pass 1}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{pass 1}$ (A/cm ²)	$E_{pass 2}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{pass 2}$ (A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	$-\beta_c$ (mV/dec.)	η %
0	-0.496	5.50E-04	0.468	9.66E-02	0.649	4.86E-04	99	248	-
1	-0.447	2.04E-04	0.297	7.66E-02	0.568	6.61E-05	49	186	62.85
2	-0.447	1.86E-04	0.259	6.92E-02	0.519	5.37E-05	62	222	66.12
3	-0.450	1.51E-04	0.205	6.04E-02	0.503	4.90E-05	61	186	72.46
4	-0.422	1.38E-04	0.210	6.47E-02	0.569	6.46E-05	70	276	74.88
5	-0.422	1.35E-04	0.178	6.59E-02	0.532	5.50E-05	34	213	75.45
7	-0.498	1.15E-04	0.215	6.47E-02	0.468	2.88E-04	71	213	79.11

Tabla 4. 6 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 25°C.



.La tabla 4.6 muestra todos los parámetros calculados de la gráfica 4.6, se calcularon los potenciales de corrosión, la i_{corr} en la zona tafeliana y como se mencionó anteriormente en la descripción existen dos zonas de pasivación, la primera muy corta pero sobresaliente con respecto al blanco y la segunda más pronunciada, en la gráfica se señalan los puntos que se tomaron en cuenta para obtener los valores de i_{pass} y E_{pass} , los cuales son conocidos como corriente de pasivación y potencial de pasivación respectivamente. Se puede ver que el valor mínimo de j_{corr} se alcanza al agregar 7 ml de inhibidor el cual genera el valor máximo de eficiencia de inhibición. Basados en los estudios de Verma et al, las pendientes anódicas y catódicas son afectadas por la presencia del inhibidor, pero en mayor medida es afectada la pendiente catódica, por lo que se puede decir que se trata de un inhibidor de tipo mixto con pico de tendencia catódico. (Verma, Singh, & Quraishi, 2016)

La gráfica 4.7 muestra el comportamiento de la eficiencia de **GL-M** a diferentes concentraciones, se observa que en todos los casos los valores son mayores al 75 % el cual indica una reducción en la tasa de corrosión conforme se aumenta la concentración del inhibidor, esto debido a la acción inhibidora del extracto.

La tendencia es sensata, puesto que una vez añadida cualquier cantidad de inhibidor la eficiencia aumenta de 0 hasta valores por encima del 80% los cuales se mantienen en ese rango alcanzando un máximo de 84% cuando se utiliza 5 ml. Con estos resultados es posible dilucidar que **GL-M** posee una buena afinidad hacia la superficie metálica para adsorberse y así reducir la tasa de corrosión.

Observando la tendencia de esta gráfica podría inferirse que si se agrega más inhibidor la eficiencia podría seguir aumentando, sin embargo, no siempre es así, ya que se puede llegar a un punto de saturación donde la superficie no permite más la adsorción del inhibidor y puede incluso generar el desprendimiento de la capa formada inicialmente.

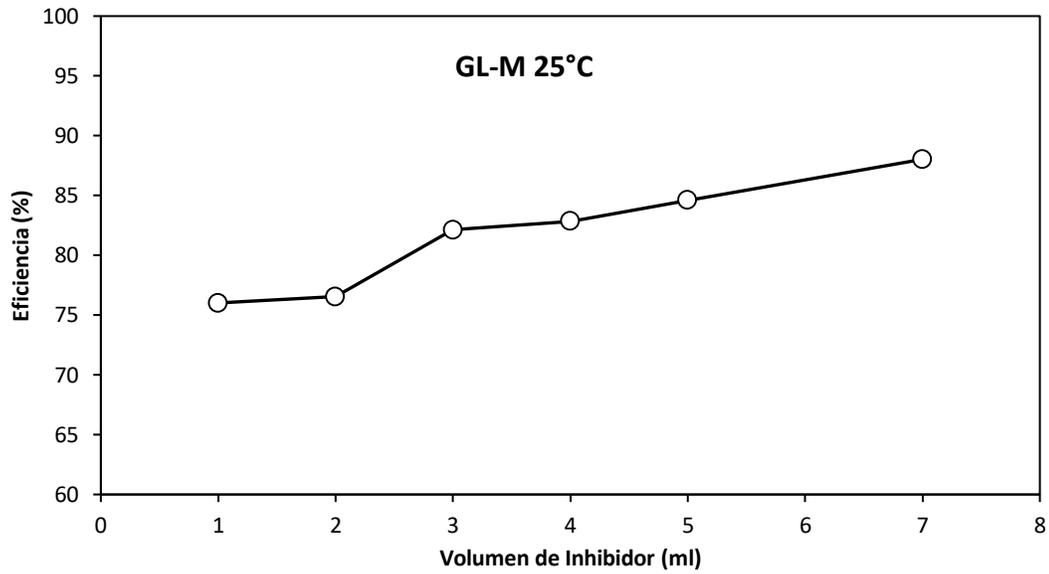


Figura 4. 7 Eficiencia de inhibición contra concentración para acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia del extracto GL-M.

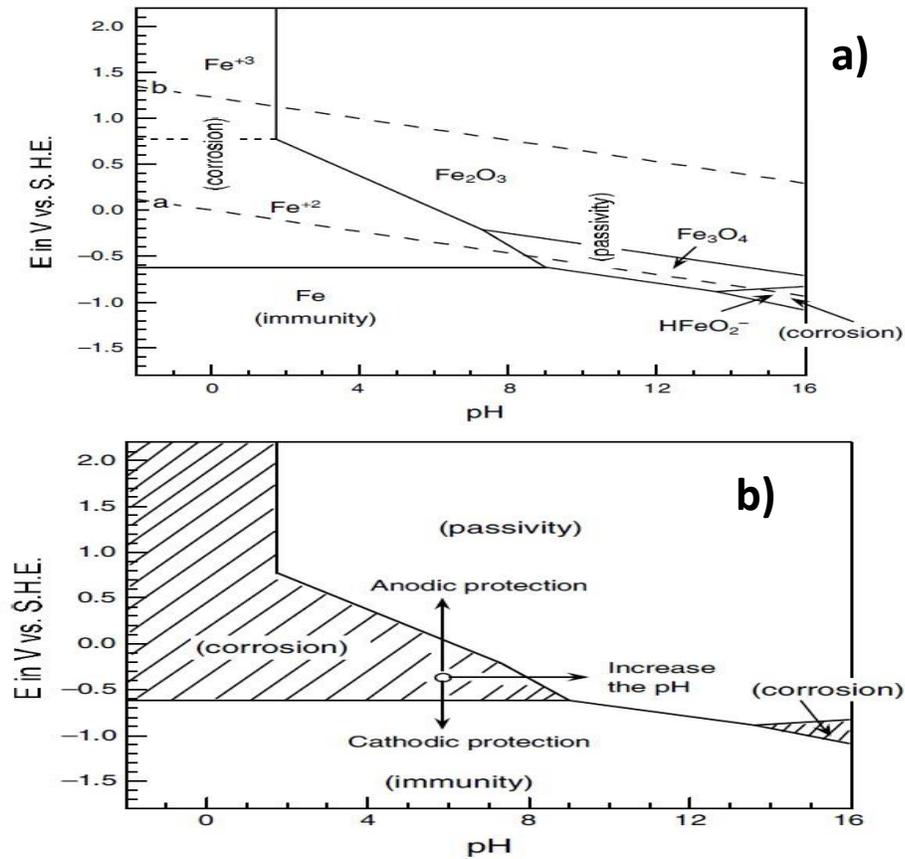


Figura 4. 8 a) Diagrama de Pourbaix para Hierro a 25 °C, b) Diagrama de Pourbaix simplificado para el Hierro a 25°C.



4.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando GL-L

Los espectros de Nyquist utilizando GL-L como inhibidor se muestran en la figura 4.9. Se observa que el diámetro de los semicírculos aumenta en presencia de inhibidor. Todos los espectros son capacitivos y se puede interpretar que las constantes a altas frecuencias son generalmente relacionadas con la transferencia de carga del proceso corrosivo y el comportamiento de la doble capa lo cual indica un control activo de transferencia de carga. Este control asignado al comportamiento de la impedancia del sistema no cambia independientemente de la adición de inhibidor GL-L.

Para esta prueba se observa que la resistencia a la transferencia de carga del acero 1018 está en función de la concentración, ya que una vez que se agrega 5 ml el valor de resistencia fue de 554 ohm. La interpretación puede ser que el inhibidor conseguido mediante el cultivo en medio líquido de Ganoderma no posee la afinidad suficiente para adherirse a la superficie metálica, como el inhibidor obtenido mediante el proceso de maceración.

Es notorio hacer resaltar que de acuerdo a literatura consultada (Mobin & Rizvi, 2017) ha sido reportado que los inhibidores a base de compuestos orgánicos de origen natural exhiben eficiencias de inhibición resaltables debido al hecho de poseer dentro de su estructuras químicas heteroátomos tales como N, O y S que les permite funcionar como centros de adsorción y actuar sobre los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones que conlleva el fenómeno corrosivo.

En base a esto la hipótesis que plantea el autor de esta tesis es que debe tomarse en cuenta que el inhibidor obtenido del cultivo en medio líquido consiste en un solo tipo de moléculas (Beta glucanos y polisacáridos de alto peso molecular) los cuales por su puesto poseen hetero átomos pero de un solo tipo, es decir solo poseen oxígeno en los compuestos cíclicos, por lo tanto la capacidad de adsorción se ve desfavorecida en comparación con el extracto macerado ya que posee mayor cantidad de heteroátomos debido a la naturaleza de la extracción.

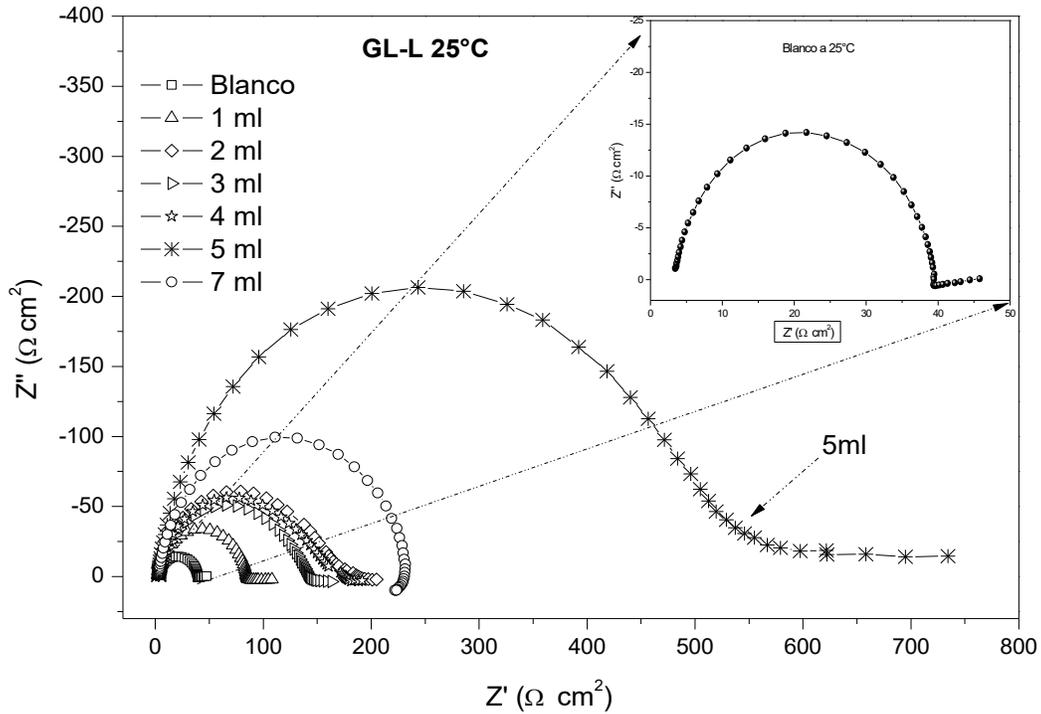


Figura 4. 9 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en presencia de diferentes concentraciones de GL-L a 25 °C.

Sin embargo, analizando la tabla 4.7 las eficiencias calculadas van desde el 58 % hasta el 93 % con 5 ml lo cual es considerado un buen rendimiento. Algo interesante de tomar en cuenta es que los valores de R_s están en el mismo rango numérico, de aquí se puede interpretar que el electrolito es lo suficientemente conductor en todos los casos para llevar a cabo las reacciones involucradas en el proceso corrosivo. Al menos todas las mediciones son consistentes tomando el factor de R_s como un estándar.

Ahora bien, la graficas de Bode muestra el Angulo de fase y módulo de impedancia contra la frecuencia, estos diagramas permiten comprender que las resistencias obtenidas utilizando las primeras 4 concentraciones generan eficiencias en el mismo rango es decir entre 58 y 78%.

Tanto el módulo como el Angulo de fase aumentan con la concentración por lo que solos se observa una sola constante de tiempo. Con este razonamiento se

puede ver que inhibidor no tiene un comportamiento en función de la concentración en este rango ya que prácticamente los valores obtenidos con 2 y 4 ml son los mismos. A bajas frecuencias no se observa proceso de mayor relevancia que puedan interferir con el mecanismo planteado.

Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	$\eta \%$
Blanco	3.60	40.11	36.51	199.49	2.19	-
1	2.86	90.65	87.79	125.91	1.44	58.41
2	3.16	173.51	170.35	79.40	1.18	78.57
3	3.76	150.49	146.73	79.40	1.37	75.12
4	3.37	169.65	166.28	100.00	0.96	78.04
5	3.48	558.27	554.79	20.00	1.43	93.42
7	3.37	244.89	241.52	40.00	1.65	84.88

Tabla 4. 7 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-L 25°C.

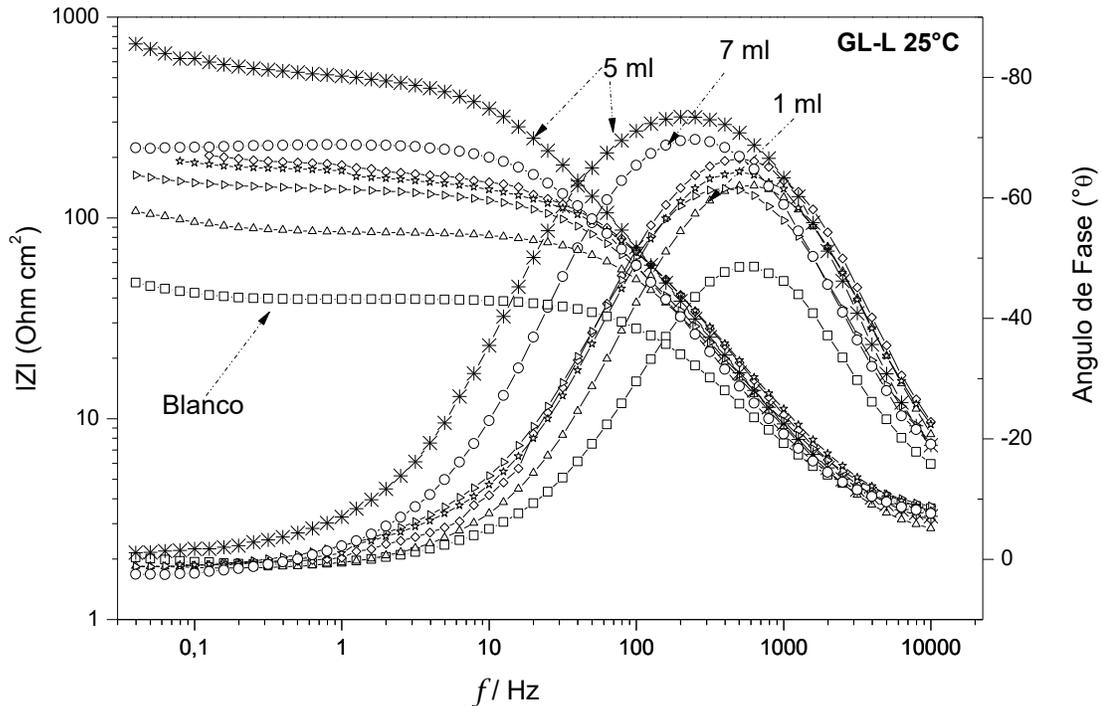


Figura 4. 10 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-L a 25 °C.



4.3.4 Curvas de Polarización utilizando GL-L

Las curvas de polarización obtenidas utilizando **GL-L** son representadas en la figura 4.11. Al igual que el extracto obtenido por maceración el comportamiento e **GL-L** es similar en la zona anódica. Primero se observa una conducta activa de disolución metálica para llegar al punto donde el material alcanza la primera zona de pasivación la cual es muy corta. Esta zona es alcanzada por el material sin inhibidor a 468 mV, sin embargo, al aplicar inhibidor (7 ml y 5 ml) esa zona se logra más rápido a 29 y 81 mV respectivamente.

En la zona de tafel parecen coincidir en magnitud al momento de calcular la i_{corr} , sin embargo, analizando profundamente se puede discernir una ligera disminución en este valor cada vez que se incrementa la concentración del inhibidor, resultados similares fueron obtenidos por Shivakumar y Mohana al estudiar los extractos de *Centella Asiatica* en H_2SO_4 0.5 M (Shivakumar & Mohana, 2012). En esta misma zona de tafel las ramas catódicas y anódicas con inhibidor y sin el poseen valores de pendientes (β_a y β_c) similares o al menos en el mismo orden, esto indica que no importa la cantidad de inhibidor que se agregue la polarización activa gobierna de manera sobresaliente, teniendo así un control por transferencia de carga.

El valor de corriente en la primera zona de pasivación para blanco obtenido de la tabla 4.8 es de $9 \times 10^{-2} A/cm^2$ el cual es un valor muy grande, por lo tanto, si se compara con los valores obtenidos exclusivamente en esta zona utilizando inhibidor el porcentaje de eficiencia es más o menos el mismo en todos los casos exceptuando 1 ml. Lo importante de estas curvas es notar que el inhibidor genera un efecto retardador que permite la reducción de la tasa de corrosión, esto es demostrado con la gráfica por el siempre hecho de que las curvas obtenidas utilizando **GL-L** muestran las dos zonas de pasivación notablemente más remarcadas que como se menciona anteriormente son alcanzadas más rápido en presencia del inhibidor.

A este punto se puede comparar los valores de E_{corr} los cuales, aunque son ligeramente más nobles que el obtenido en ausencia de inhibidor esta diferencia no es suficiente para denotar a **GL-L** como inhibidor anódico, por otro lado, puede ser considerado de tipo mixto en base a los ligeros cambios de pendientes y potencial.

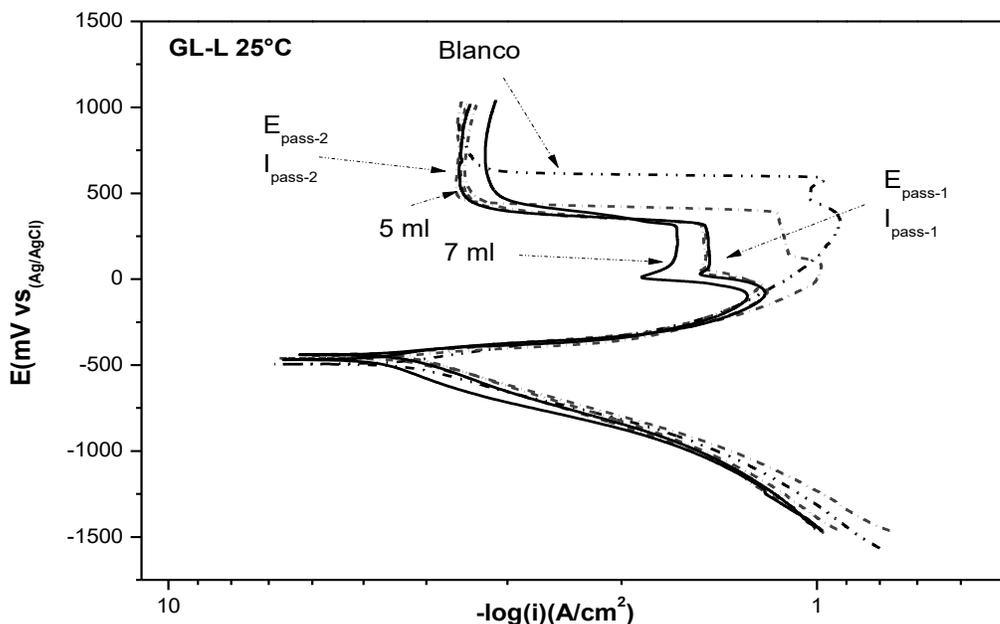


Figura 4. 11 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de GL-L 25 °C.

Concentración de Extracto	E_{corr}	j_{corr}	$E_{pass\ 1}$	$j_{pass\ 1}$	$E_{pass\ 2}$	$j_{pass\ 2}$	β_a	$-\beta_c$	$\eta\%$
(ml)	(V vs Ag-AgCl)	(A/cm^2)	(V vs Ag-AgCl)	(A/cm^2)	(V vs Ag-AgCl)	(A/cm^2)	(mV/dec.)	(mV/dec.)	Tafel
0	-0.496	5.50E-04	0.468	9.66E-02	0.649	4.86E-04	99	248	-
1	-0.447	3.47E-04	0.132	7.96E-02	0.461	2.72E-04	50	114	36.90
2	-0.452	2.19E-04	0.422	3.31E-02	0.525	6.70E-03	37	161	60.19
3	-0.455	1.74E-04	0.068	3.24E-02	0.456	4.73E-04	61	149	68.38
4	-0.465	1.58E-04	0.037	3.31E-02	0.520	3.46E-04	49	173	71.16
5	-0.469	1.35E-04	0.029	3.31E-02	0.452	3.48E-04	49	148	75.45
7	-0.440	1.10E-04	0.082	2.18E-02	0.485	7.73E-04	37	173	80.05

Tabla 4. 8 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-L 25°C.

La figura 4.12 representa la eficiencia en función de la concentración de **GL-L** obtenidos de la técnica de EIS y CP. En las primeras concentraciones utilizadas la eficiencia aumenta exponencialmente hasta 5 ml, pero cuando se agregan 7 ml no se genera ningún cambio apreciable en el rendimiento del inhibidor ya que la diferencia entre 5 ml y 7 ml es solo del 2%. En general es lo que se esperaría ya que al aumentar el volumen de inhibidor se está incrementando el efecto inhibidor. Esto es debido a que la cobertura del metal por el inhibidor aumenta con la concentración.

Es preciso mencionar que el cálculo de eficiencia en CP se llevó a cabo en base a la experiencia y criterio del autor de esta tesis. El cual considera que en las curvas de Polarización la i_{corr} debe calcularse en el rango de ± 150 mV vs E_{corr} .

Con este método es como se puede estar seguro de que se trabaja en la zona de tafel y que los resultados son convincentes.

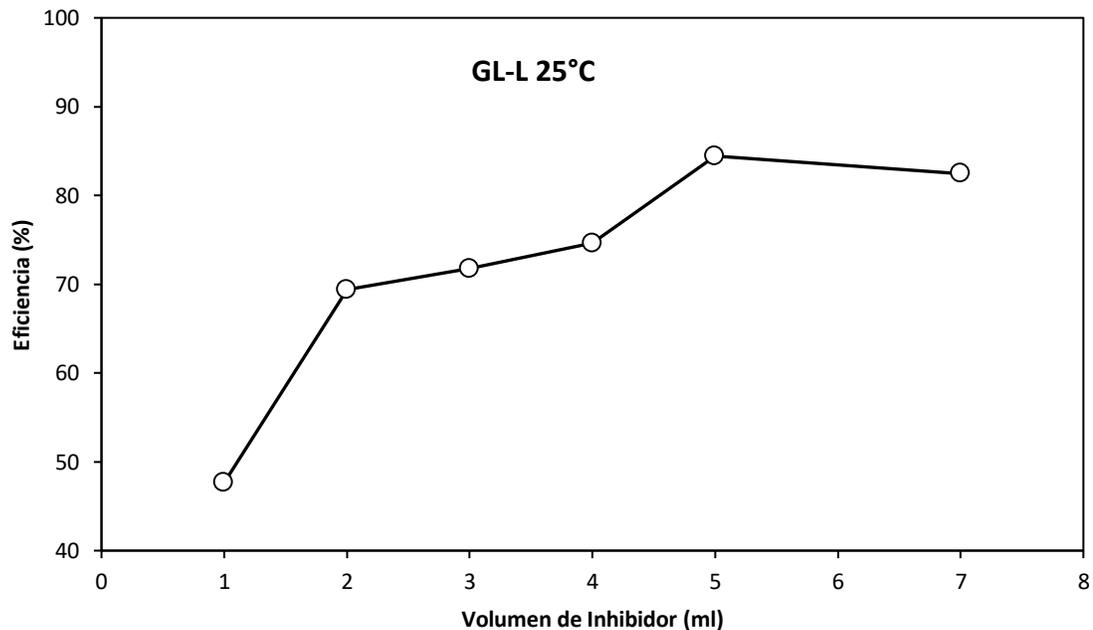


Figura 4. 12 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto GL-L para acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 .



Hasta aquí se han descrito los resultados de las técnicas electroquímicas utilizando dos extractos de *Ganoderma Lucidum*. La principal diferencia entre ellos es su método de obtención, por un lado, uno fue obtenido por la bien conocida técnica de maceración química la cual es basada en el hecho del que el solvente puede extraer gran cantidad de metabolitos ya que el contacto constante con la muestra permite obtener una mayor cantidad de moléculas activas. Por otro lado, el método de extracción en medio líquido es una técnica más selectiva ya que el medio de cultivo se prepara en base a una receta que es perfectamente conocida, por lo cual es de esperar que los productos de este método de extracción sean una pequeña cantidad de moléculas de importancia biotecnológica.

4.4 *Lentinula Edodes* Efecto de la Concentración

Esta sección se discuten los resultados utilizando los extractos de *Lentinula Edodes* obtenidos tanto del método de extracción por maceración como por el método de cultivo en medio líquido.

Al igual que con *Ganoderma* es importante señalar que los resultados discutidos están basados en ver cuál es el efecto de la concentración en la inhibición del fenómeno corrosivo a 24-25°C. Posteriormente se analizarán los resultados obtenidos a diferentes temperaturas.

4.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando LE-M

Las mediciones de EIS para el acero al carbono 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto de *Lentinula Edodes* (LE-M) son representados en los diagramas de Nyquist (Figura 4.13).

Los diagramas consisten en semicírculos capacitivos, deprimidos los cuales tienen un centro en el eje real. Este comportamiento es característico de electrodos sólidos y a menudo son denominados como dispersión de frecuencias y se ha atribuido a la rugosidad y a otras in-homogeneidades de la superficie sólida.



Las gráficas de Nyquist muestran un semicírculo con depresión capacitiva en el rango de altas frecuencias y un comportamiento resistivo en el rango de frecuencia más baja. En general los semicírculos capacitivos son atribuidos a la reacción de transferencia de carga y la constante de tiempo de la doble capa eléctrica e In-homogeneidad superficial de origen estructural o interfacial, Tal como las que se encuentran en los procesos de adsorción (A. Singh, Singh, & Quraishi, 2010).

Claramente se observa que la resistencia (R_{ct}) son dependientes de la concentración, Tan pronto como se añade el inhibidor, el diámetro del semicírculo aumenta, aunado a esto se observa un incremento adicional donde se alcanza el valor máximo al adicionar 7 ml de LE-M. La dependencia de la concentración ha sido reportada por Znini et al. En la evaluación de *Salvia aucheri mesatlantica* como inhibidor de corrosión de aceros dulces (Znini et al., 2012).

Es decir que entre mayor es la concentración de inhibidor mayor es la resistencia que opone el material a corroerse. Los parámetros obtenidos de este experimento son representados en la tabla 4.9, donde se puede observar los valores de la R_s , R_{ct} , F_{max} C_{dl} y la eficiencia de inhibición las cuales alcanza valores de 88.26 con 5 ml y un valor máximo de 88.45 cuando se agregan 7 ml.

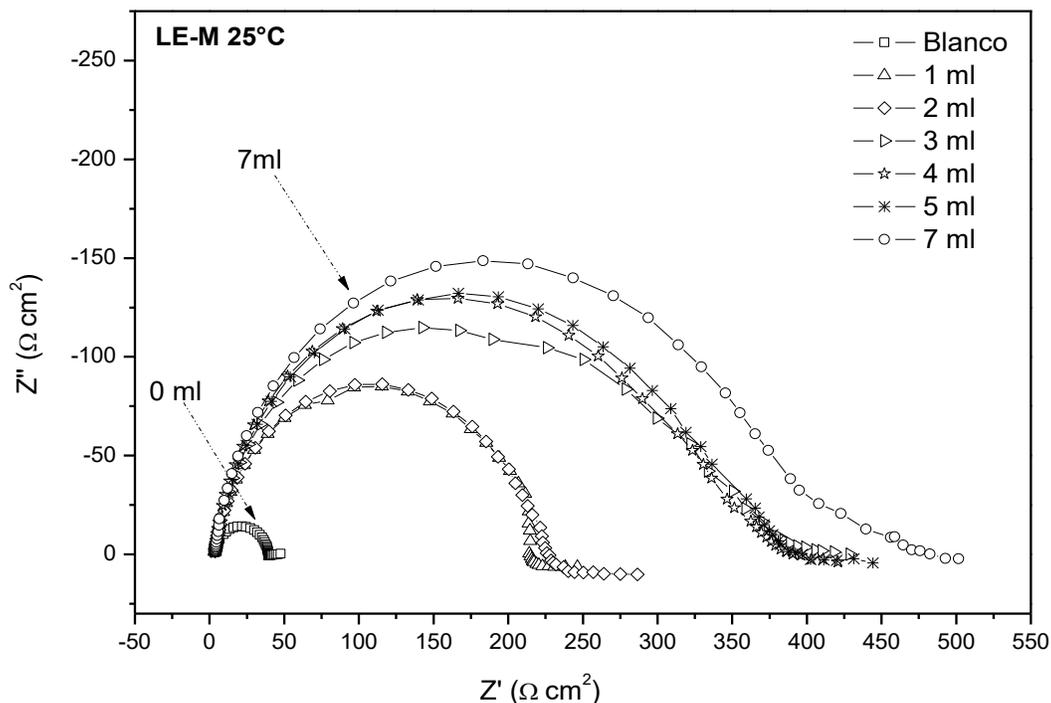


Figura 4. 13 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M a 25 °C.

Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega\text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega\text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	$\eta\%$
0	3.60	50.00	46.40	199.49	1.72	-
1	3.71	221.63	217.92	50.00	1.46	78.71
2	4.16	229.40	225.24	50.00	1.41	79.40
3	3.81	392.34	388.53	50.00	0.82	88.06
4	3.67	385.25	381.58	40.00	1.04	87.84
5	4.23	399.56	395.33	40.00	1.01	88.26
7	4.27	406.08	401.81	40.00	0.99	88.45

Tabla 4. 9 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-M 25°C.

Los diagramas de Bode en los formatos de módulo y de ángulo de fase se muestran en la Figura 4.14. Para la solución sin inhibidor, el módulo es el más bajo y comienza a aumentar a medida que la frecuencia aumenta hasta 40 Hz, alcanzando un valor estacionario a una frecuencia cercana a 0.1 Hz donde su



valor de modulo trata de aumentar esto puede ser debido a la formación de óxidos (sin inhibidor), sin embargo, al tratarse de un metal que forma óxidos poco protectores eventualmente estos se disolverán aumentando la tasa de corrosión.

Tan pronto como se añade el inhibidor, el módulo aumenta de valor a medida que aumenta la concentración del extracto alcanzando su valor más alto con la adición de 5 y 7 ml de LE-M. El ángulo de fase muestra sólo un pico alrededor de 1000 Hz para la solución no inhibida, y se desplaza ligeramente hacia valores de frecuencia más bajos a medida que aumenta la concentración del inhibidor. (Suarez, Dominguez, Tello, & Gonzalez, 2014). Esto por supuesto muestra solo una constante de tiempo.

Regresando a la tabla 4.9 el valor de C_{dl} disminuye con el incremento de la concentración del inhibidor, el estudio realizado por Hu et al. al utilizar la biomacromolecula del ADN como inhibidor demostró que este comportamiento es debido a que el espesor de la doble capa eléctrica incrementa o la constante dieléctrica disminuye. Además, el resultado también verifica que la interacción entre el inhibidor y el metal pudo formar una capa protectora, la cual puede ser interpretada por el modelo de Helmholtz (Hu et al., 2017).

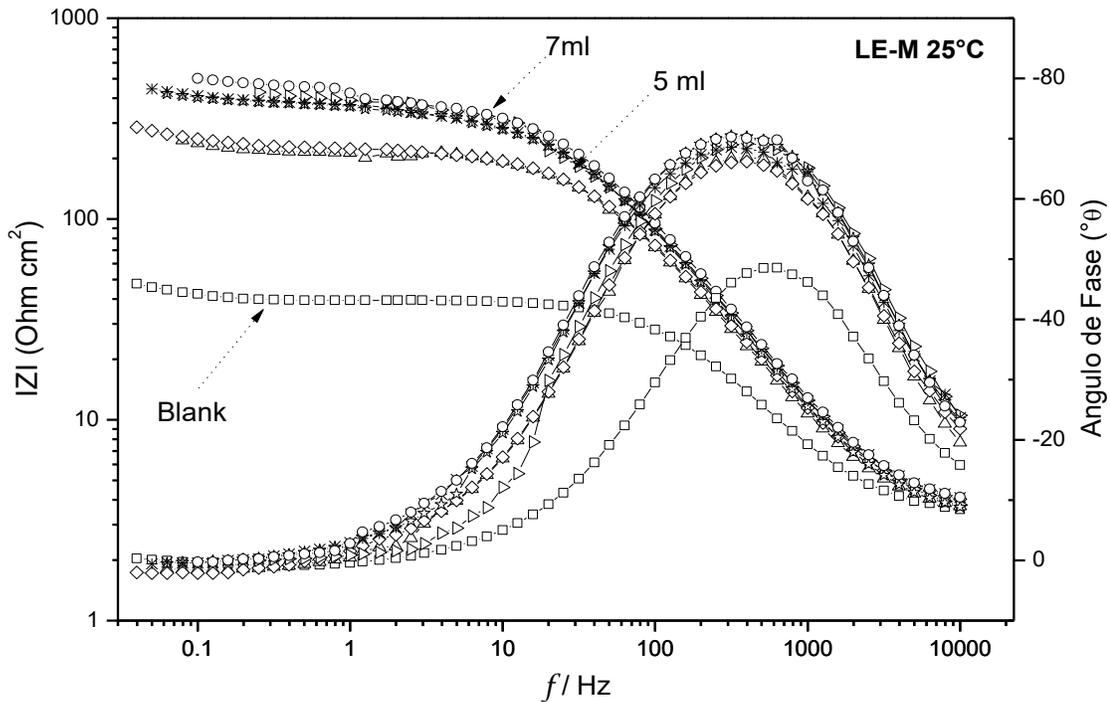


Figura 4. 14 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M a 25 °C.

4.4.2 Curvas de Polarización utilizando LE-M

Las curvas de polarización para el acero al carbono en H_2SO_4 0,5 M con la adición de diferentes concentraciones de LE-M son mostradas en la figura 4.15

Se observa que en la solución sin inhibidor el acero muestra un comportamiento activo pasivo con un valor E_{corr} cercano a -496 mV y un valor de densidad de corrosión de alrededor de 0.55 mA/cm^2 .

Cuando el potencial se hace más anódico, la densidad de corriente comienza a aumentar alcanzando un punto donde el material parece generar una pequeña zona de pasivación, en este punto no se puede hablar de un valor de estado estacionario ya que no muy es claro, más bien parece como si en ese primer punto la capa formada no es muy estable y la zona de pasivación no es bien definida.



Esta zona de corto plazo genera dos valores a considerar, un valor de potencial de pasivación E_{pass1} de 468 mV, y un el valor de densidad de corriente i_{pass1} de 96 mA/cm². Posteriormente en la curva se genera un decremento drástico de la densidad de corriente anódica hasta 0.486 mA/cm² formando lo que parece una segunda región pasiva que como se sabe por tratarse de un acero de bajo carbono la capa formada con el tiempo se disolverá.

En las curvas obtenidas cuando se añade él LE-M, la densidad de corriente anódica disminuye y la primera región pasiva se forma a potenciales anódicos inferiores. Esta pequeña zona es más clara que en la solución desinhibida lo que conlleva a pensar que el inhibidor está tratando de bloquear los sitios activos cuando el potencial oscila los 200 mV para casi todas las concentraciones utilizadas. Los valores de E_{corr} son más o menos los mismos ya que fluctúan entre 560 y 580 mV, pero la densidad de la corriente de corrosión disminuye a medida que la concentración del inhibidor aumenta.

La disminución drástica de la corriente se observa a potenciales cercanos a 600 mV y alcanza un valor de 0.8 mA cuando se añade 5 ml de extracto inhibidor. Claramente se observa una segunda zona de pasivación mayor donde la capa forma podría ser más compacta ya que la densidad de corriente a ese punto posee valores estacionarios de un orden de magnitud menor que en el blanco. La tabla 4.10 muestra los parámetros obtenidos de las curvas y sirven como referencia para la descripción proporcionada. Además, en la tabla puede notarse que no hay un cambio significativo en el valor de E_{corr} en presencia y ausencia de extracto por lo que de acuerdo con Odewunmi et al. La inhibición de la corrosión del acero 1018 por el extracto inhibidor ocurre por un mecanismo de bloqueo geométrico así las pendientes catódica y anódica se ven modificadas cada vez que se aumenta la concentración de inhibidor por lo que este puede considerarse de tipo mixto (Odewunmi, Umoren, & Gasem, 2015).

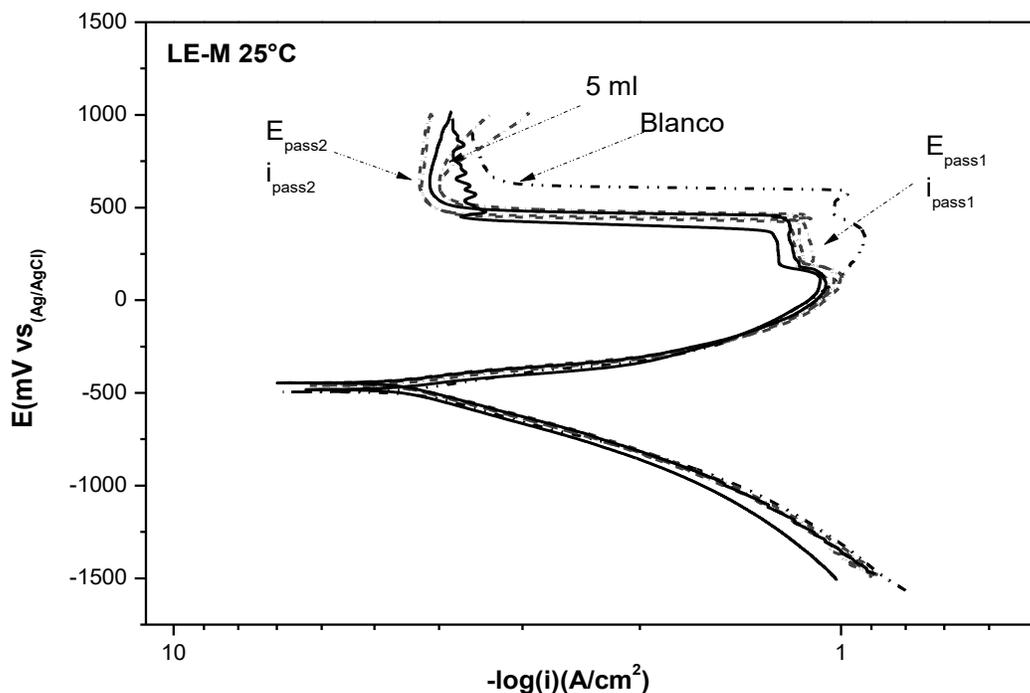


Figura 4. 15 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-M 25 °C.

Concentración de Extracto (ml)	E _{corr} (V vs Ag-AgCl)	j _{corr} (A/cm ²)	E _{pass 1} (V vs Ag-AgCl)	j _{pass 1} (A/cm ²)	E _{pass 2} (V vs Ag-AgCl)	j _{pass 2} (A/cm ²)	β _a (mV/dec.)	-β _c (mV/dec.)	η %
0	-0.496	5.50E-04	0.468	9.66E-02	0.649	4.86E-04	99	248	
1	-0.566	4.37E-04	0.221	7.41E-02	0.529	6.92E-05	152	208	20.57
2	-0.502	2.00E-04	0.188	7.76E-02	0.578	1.15E-04	99	210	63.69
3	-0.571	1.78E-04	0.196	7.24E-02	0.529	5.89E-05	70	214	67.64
4	-0.583	1.51E-04	0.187	7.24E-02	0.601	1.07E-04	173	157	72.46
5	-0.490	1.51E-04	0.194	7.08E-02	0.585	7.94E-05	86	185	72.46
7	-0.566	1.45E-04	0.200	5.75E-02	0.445	2.82E-04	140	168	73.70

Tabla 4. 10 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ presencia de LE-M 25°C.

La figura 4.16 muestra las eficiencias obtenidas de las técnicas, al inicio se logra una eficiencia del 50% cuando se agrega 1 ml de LE-M, pero cuando se agregan 4 ml y posteriores la eficiencia se mantiene en valores cerca del 80% indicando que la inhibición a ese punto ya no está en función de la concentración. Para casos aplicados esta es una buena señal ya que se obtendría el mismo resultado

si se utilizan 4 o 7 ml de extracto, para fines prácticos se utilizaría la menor cantidad posible.

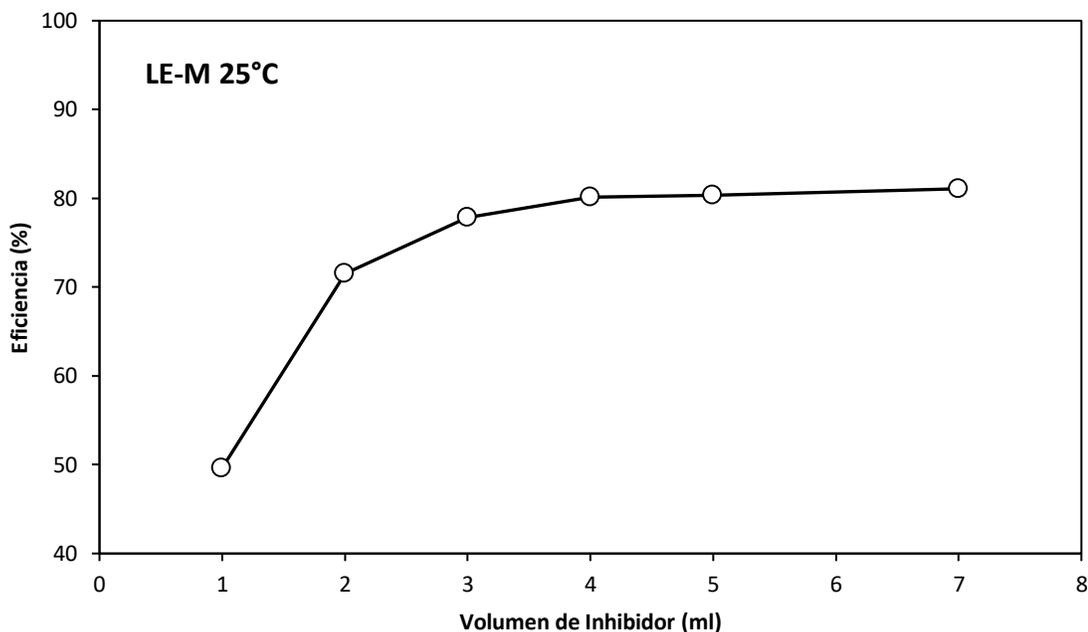


Figura 4. 16 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto LE-M para acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 .

4.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando LE-L

Los valores obtenidos de la técnica de Impedancia del acero al carbono 1018 en H_2SO_4 0.5 M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto de *Lentinula Edodes* obtenido por el método de cultivo en medio líquido (LE-L) son representados en los diagramas de Nyquist (Figura 4.17) La existencia de un solo semicírculo de tipo capacitivo con su centro en el eje real x indica la presencia de un único proceso de transferencia de carga durante la disolución del metal, el cual no se ve afectado por la presencia de Moléculas inhibitoras de LE-L, además el diámetro de los semicírculos aumenta con la concentración del inhibidor.

El aumento de los valores de R_{ct} en los semicírculos capacitivos se atribuye a la formación de una película protectora aislante en la interfaz metal/solución. La disminución de los valores de C_{dl} puede atribuirse a una disminución de la

constante dieléctrica y / o un aumento del espesor de la Doble capa eléctrica, lo que sugiere que las moléculas inhibitoras son Adsorbidas en la interfaz metal/solución desplazando las moléculas de agua La Eficiencia de inhibición observada cuando se agrega 5 y 7 ml es de 80.72 y 80 .66 % respectivamente lo que también indica que las moléculas inhibitoras tienen la capacidad de formar una capa compacta la cual es adsorbida sobre la superficie metálica (Banerjee et al., 2012).

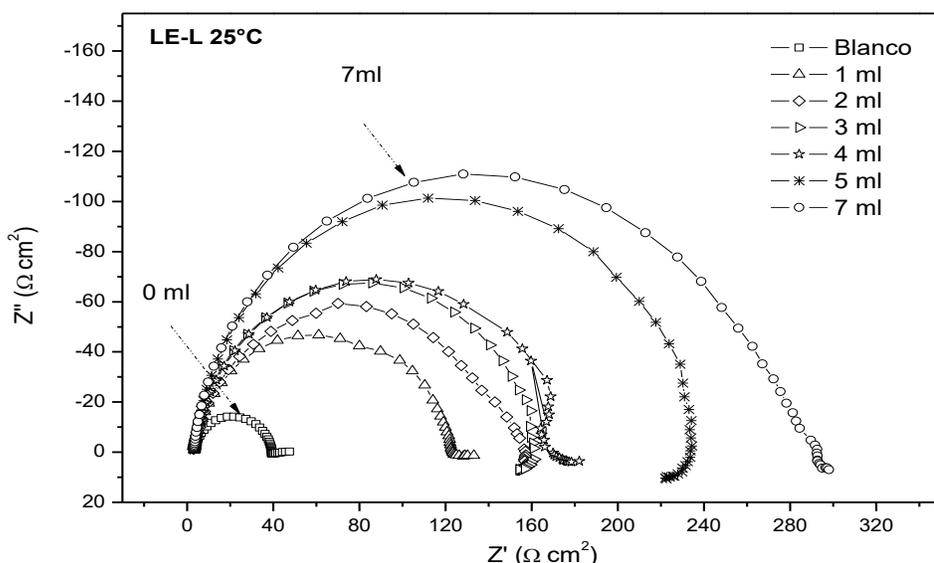


Figura 4. 17 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 en 0.5 M presencia de diferentes concentraciones de LE-L a 25 °C.

Concentración del Extracto (ml)	R_s (Ωcm^2)	$R_{ct} + R_s$ (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	η %
0	3.60	50.00	46.40	199.49	1.72	-
1	3.55	123.19	119.64	80.00	1.66	61.22
2	3.30	148.12	144.82	80.00	1.37	67.96
3	3.13	164.57	161.44	63.09	1.56	71.26
4	3.28	165.91	162.63	63.09	1.55	71.47
5	3.61	244.26	240.65	50.00	1.32	80.72
7	3.74	271.39	267.65	63.09	0.94	82.66

Tabla 4. 11 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de LE-L 25°C.



Si se analizan los valores de R_{ct} de la tabla 4.11 con los capturados en la tabla 4.9 se dará cuenta que estos últimos fueron mucho mayores y por ende la eficiencia también lo es, prácticamente es una comparación directa entre métodos, por un lado, el método de maceración química resulta ser más efectivo que el método de cultivo en medio líquido puesto que los valores de eficiencia de este último método son ligeramente menores

Los diagramas de Bode en los formatos de módulo y de ángulo de fase se muestran en la Figura 4.18.

Al igual que en los diagramas de Nyquist los de bode muestra la clara dependencia de la resistencia con respecto a la concentración de inhibidor, Tan pronto como se añade el extracto, el módulo aumenta de valor a medida que aumenta la concentración, alcanzando su valor más alto con la adición de 5 y 7 ml de LE-L respectivamente. El ángulo de fase de la solución no inhibida muestra un sólo pico alrededor de 900 Hz el cual se desplaza ligeramente hacia valores de frecuencia más bajos a medida que aumenta la concentración, esto de acuerdo a la literatura es un indicio de la existencia de una sola constante de tiempo (Suarez et al., 2014). La tabla 4.11 resume los valores de R_{ct} , R_s , C_{dl} , F_{max} y la eficiencia η obtenida utilizando las diferentes concentraciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Bobina *et al.* La adición del inhibidor (LE-L) en la solución de prueba permite ver el decremento de la capacitancia de la doble capa, debido a que las moléculas se absorben en el plano interno de Helmholtz y bloquean los sitios activos de la superficie metálica (Bobina et al., 2013).

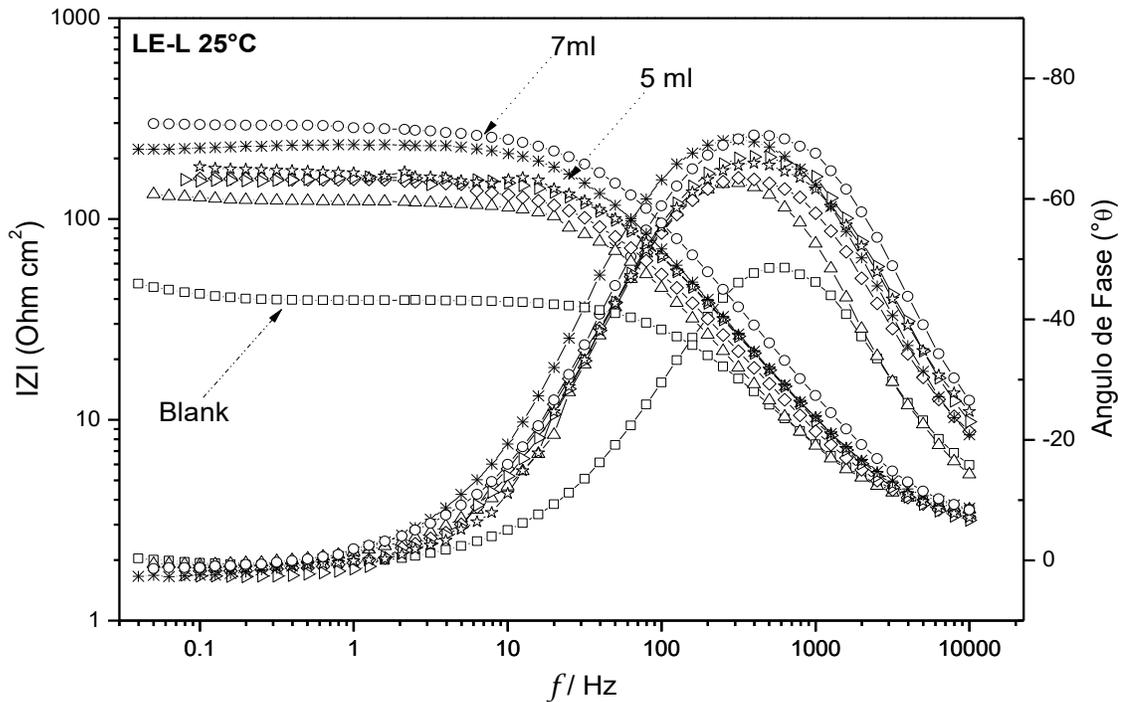


Figura 4. 18 Diagrama de Bode (Angulo y Fase) para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-L a 25 °C.

4.4.4 Curvas de Polarización utilizando LE-L

Las curvas de polarización obtenidas utilizando LE-L son representadas en la figura 4.19. De la misma forma que los casos anteriores en esta grafica se tienen las dos ramas, por un lado, se tiene la rama catódica y por otro la rama anódica en ausencia y presencia de inhibidor. Como se observa, la rama catódica generalmente tiene la misma forma, solo que en este caso utilizando LE-L la diferencia de densidades de corriente no es tan marcada ya que en la gráfica se logran sobreponer al inicio. Cuando el potencial se hace más positivo la densidad de corriente en electrolito sin inhibidor tiene un aumento alrededor de -600 mV. No siendo así con la solución inhibida la cual decrece en magnitud. De igual forma se observa el control por activación indicando que la etapa más lenta de proceso es la transferencia de carga.



Analizando la parte anódica de la curva se observa que a partir del valor de E_{corr} hacia potenciales más positivos inicialmente en la zona de tafel se observa un proceso activo de disolución metálica dominante tanto en ausencia y presencia de LE-L. Sin embargo, cuando las ramas anódicas en presencia de Inhibidor logran valores alrededor de 250 mV la densidad de corriente alcanza una primera zona de pasivación la cual es muy corta e indica que el material está siendo afectado por la presencia del inhibidor. Los valores de corriente en las curvas con inhibidor cambian drásticamente alrededor de 540 mV donde se aprecia una segunda zona de pasivación más clara la cual es lograda a valores de densidad de corriente ligeramente más pequeños que en el blanco, lo que nuevamente lleva a pensar que el extracto añadido ciertamente posee un efecto inhibidor sobre el acero al carbono en el medio ácido ensayado.

Asimismo, los valores decrecientes de las pendientes anódica y catódica en las curvas sugieren que el inhibidor LE-L ralentiza la reacción de corrosión, lo que probablemente se deba a la formación de la barrera formada que dificulta la difusión de iones. Para este caso el valor de eficiencia más alto que se obtuvo fue de 76.99 % agregando 7 ml de inhibidor.

La tabla 4.12 resume los valores de E_{corr} , j_{corr} , los valores de las pendientes catódicas y anódicas, así como los valores calculados de las dos zonas de pasivación los cuales son designados como E_{pass} e j_{pass} . Se puede observar que, en general la tasa de corrosión disminuyó con el aumento de la concentración del Inhibidor. Este comportamiento ha sido reportado en muchos trabajos de este tipo, por ejemplo: Lowmunkhong et al reportaron en su trabajo que la triptamina se comporta de forma similar al ser añadida a una solución de HCl para reducir el efecto corrosivo provocado en acero dulce (Lowmunkhong, Ungthararak, & Sutthivaiyakit, 2010).

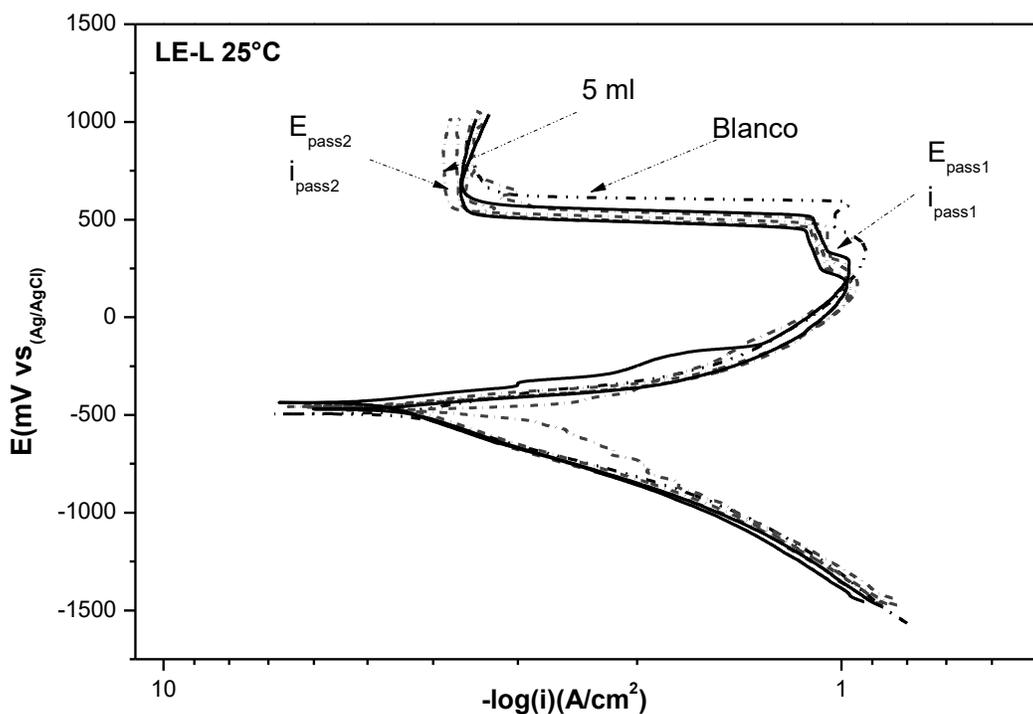


Figura 4. 19 Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de diferentes concentraciones de LE-L 25 °C.

Concentración de Extracto (ml)	E_{corr} (V vs Ag-AgCl)	j_{corr} (A/cm ²)	$E_{pass\ 1}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{pass\ 1}$ (A/cm ²)	$E_{pass\ 2}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{pass\ 2}$ (A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	η %
0	-0.496	5.50E-04	0.468	9.66E-02	0.649	4.86E-04	99.10	248.60	0.00
1	-0.452	3.98E-04	0.269	9.44E-02	0.567	1.55E-04	49.60	198.20	27.56
2	-0.473	3.10E-04	0.337	8.36E-02	0.734	3.54E-04	124.30	210.70	43.52
3	-0.460	2.39E-04	0.248	8.67E-02	0.558	2.14E-04	50.50	160.20	56.50
4	-0.460	1.72E-04	0.239	9.38E-02	0.597	2.72E-04	61.90	136.30	68.72
5	-0.478	1.58E-04	0.251	8.59E-02	0.537	2.87E-04	49.60	136.30	71.25
7	-0.440	1.26E-04	0.337	9.08E-02	0.627	2.87E-04	74.40	235.40	76.99

Tabla 4. 12 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-L 25°C.

Al igual que con técnica de impedancia si se analizan. los datos de j_{corr} de la tabla 4.12 con los capturados en la tabla 4.10, estos últimos, aunque están en el mismo orden de magnitud al utilizar desde 3 ml hasta 7 ml de inhibidor poseen un valor

similar alrededor de 1.51×10^{-4} de aquí que los valores de eficiencia son mayores al utilizar el extracto obtenidos por maceración química

La figura 4.20 muestra las eficiencias obtenidas de las técnicas. Las tendencia es exponencial hasta alcanzar su valor más alto agregando 7 ml que es lo máximo permitido de acuerdo a la configuración de la celda, si bien es verdad que al inicio la eficiencia es baja cuando se agrega 1 ml este comportamiento tiene sentido, ya que la concentración de moléculas del inhibidor en el seno del solución no son suficientes para cubrir toda la superficie del metal, al aumentar la concentración de moléculas en la solución estas difunden y se adsorben en el acero para así bloquear los sitios activos y disminuir el proceso corrosivo generado por la presencia de iones hidrogeno e hidróxido provenientes de la ionización del ácido sulfúrico y del agua. En la gráfica se puede apreciar la clara dependencia de la eficiencia con respecto a la concentración, este comportamiento en la gráfica solo refleja el resultado del análisis realizado con las técnicas electroquímicas las cuales tuvieron la misma tendencia. Es preciso hacer notar que en este experimento la máxima eficiencia fue del 79.82 %. Por otra parte, es claro que la eficiencia aumenta con la concentración del inhibidor porque aumenta el área del metal cubierta por este.

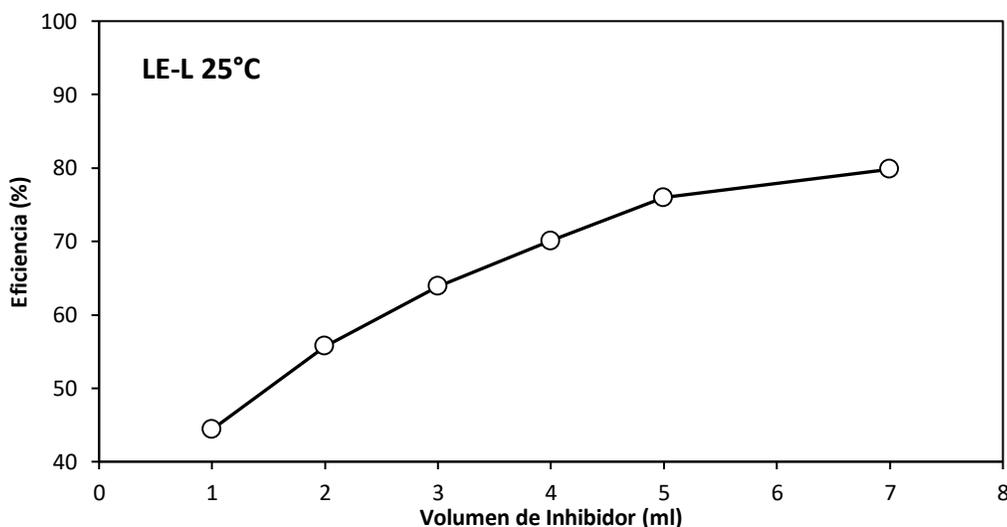


Figura 4. 20 Eficiencia de inhibición contra concentración del extracto LE-L para acero 1018 en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



4.5 Efecto de la Temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la inhibición de la corrosión del acero al carbono en H_2SO_4 0.5 M utilizando diferentes concentraciones de inhibidor fue estudiado haciendo uso de EIS y CP, inicialmente se presenta los resultados obtenidos utilizando *Ganoderma Lucidum* en sus dos variantes y posteriormente los resultados de *Lentinula Edodes*, las temperaturas de estudio como se ha mencionado en la parte experimental fueron de 40°C y 60°C.

4.5.1 Efecto de la Temperatura utilizando GL-M

Las figuras 4.21y 4.22 muestran los diagramas de Nyquist, Bode y CP a 40° y 60°C respectivamente en presencia de GL-M. Analizando los diagramas de Nyquist en ambos casos incrementado la concentración incrementa el diámetro de los semicírculos y por lo tanto la resistencia del material, estos diagramas son característicos de un control por transferencia de carga y su diámetro máximo se alcanza cuándo agrega 7 y 5 ml obteniendo valores de 94 y 81 % de eficiencia utilizando EIS y CP respectivamente

Si se observa a detalle se dará cuenta que las escalas de las gráficas son muy diferentes por ejemplo a 40°C cuando se agregan 7 ml el diámetro del semicírculo alcanza un valor de 400 ohm, sin embargo a 60°C agregando la misma cantidad el diámetro solo alcanzó un valor de 65 ohm, es decir 6 veces menos que el diámetro a 40°C, por lo tanto se deduce que la temperatura es un factor que modifica en gran medida el actuar del inhibidor.

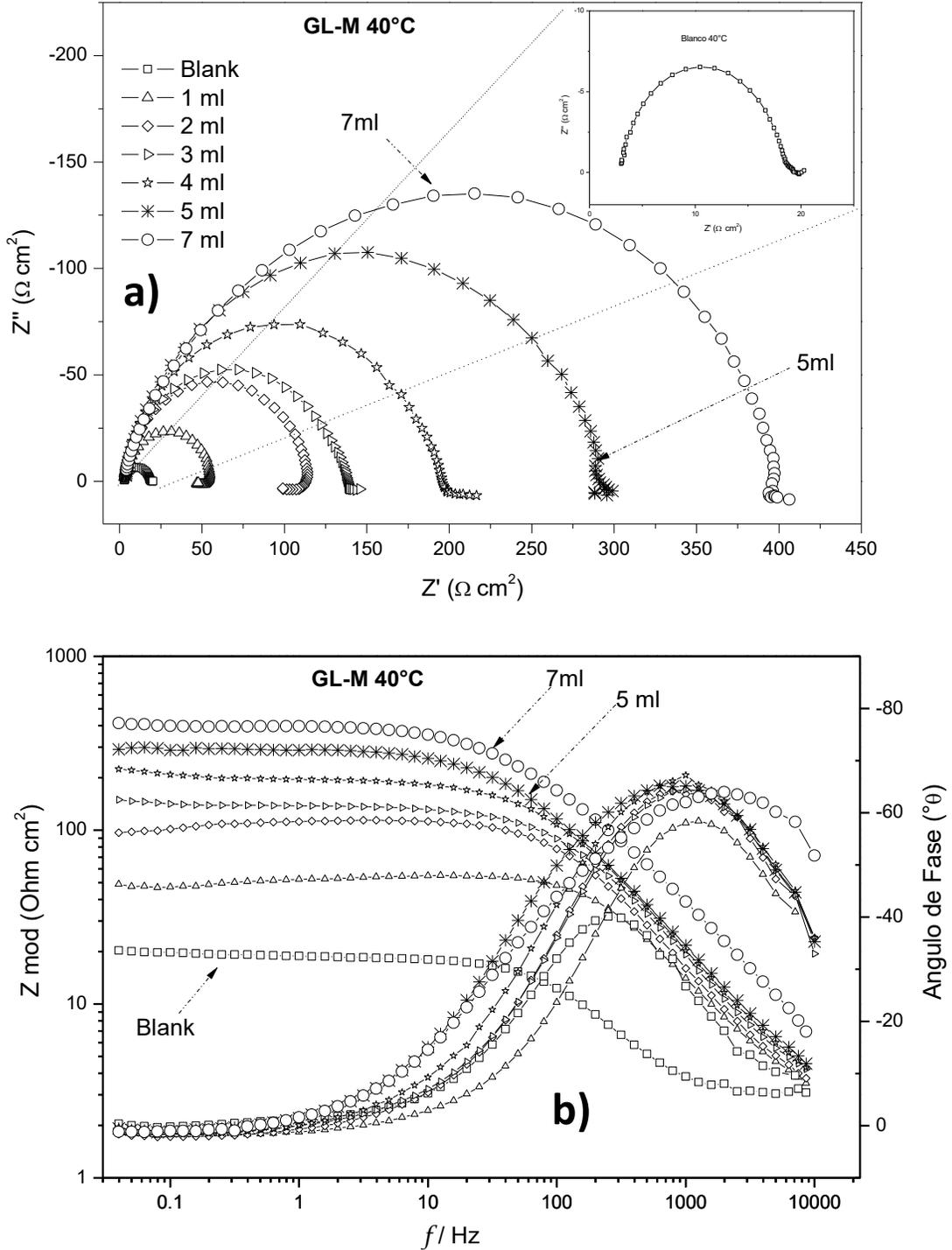


Figura 4. 21 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para Acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-M a 40°C.

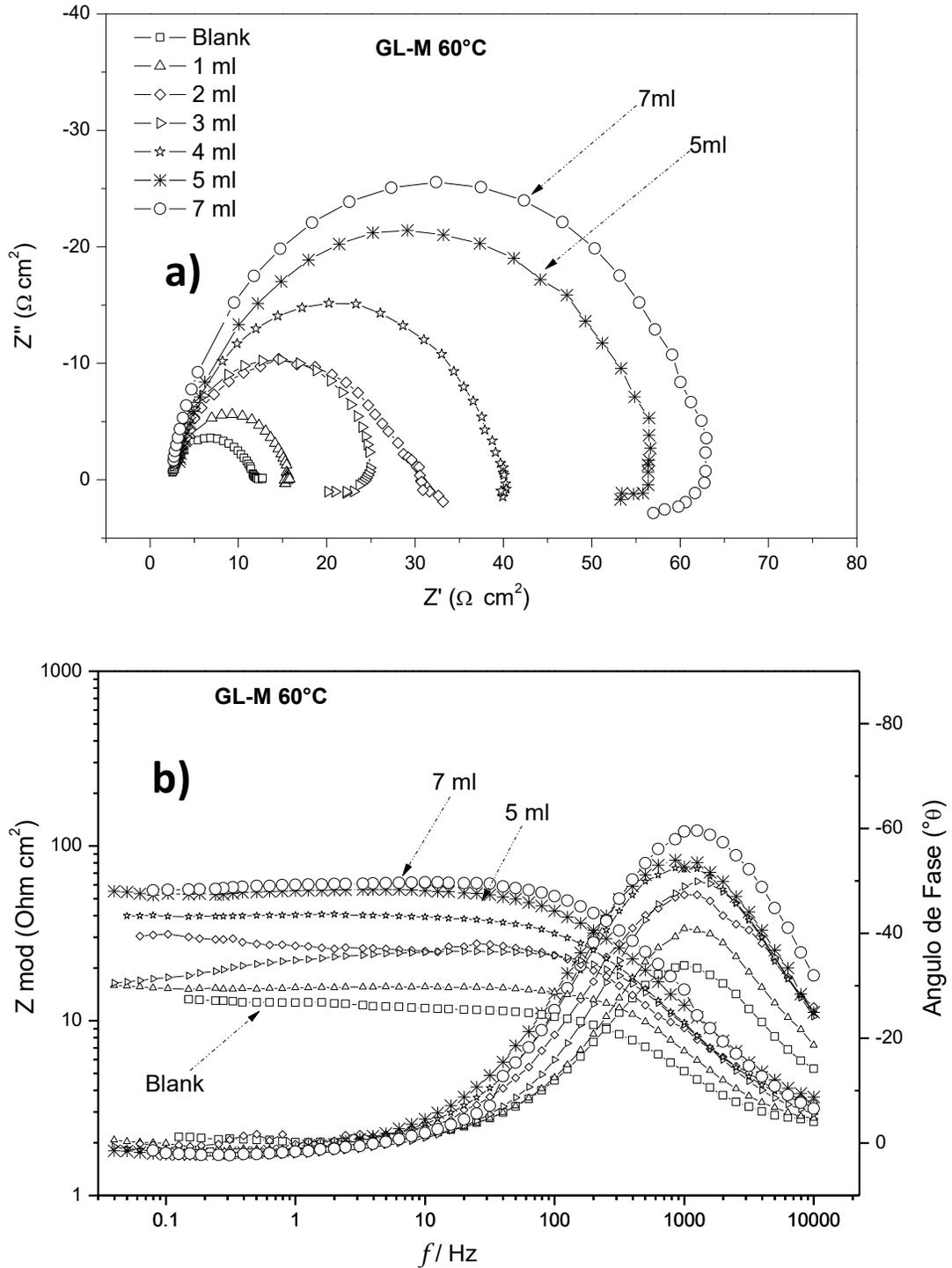


Figura 4. 22 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para Acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-M a 60°C.



Las curvas de polarización a 25°C, 40°C y 60°C se muestran en la figura 4.23, las curvas en ausencia y presencia de inhibidor muestran en la rama catódica un control por activación debido a la reducción de hidrogeno, es importante hacer notar que la j_{corr} es menor en presencia del inhibidor a 40° y 60°C. Observando la rama anódica en ausencia y presencia del inhibidor a 40°C en la zona tafeliana se registra un comportamiento activo de disolución metálica, al llegar a 700 mV la densidad de corriente logra obtener un valor cuasi-estacionario el cual decrece ligeramente, es decir que aunque el potencial se hace más positivo la corriente parece no cambiar significativamente, lo que indica que el inhibidor está teniendo un efecto retardador a ese rango de potencial.

A potenciales más altos se observa una segunda zona que podría ser confundida como zona de pasivación pero que en realidad no lo es, más bien en ese rango de potencial (680-800 mV) se puede interpretar como una zona de picadura donde la corriente comienza a aumentar debido a la disolución de la capa formada la cual no es tan estable debido a la porosidad y por supuesto al aumento de la temperatura de prueba.

Para las curvas a 60 °C el comportamiento activo en la zona tafeliana durante toda la prueba es un comportamiento típico ya que al aumentar la temperatura la adsorción y desorción de las especies involucradas en el proceso corrosivo aumenta debido al incremento de la cinética de la reacción.

De nueva cuenta la figura 4.23 muestra de manera consistente el efecto de la temperatura en ambas ramas, claramente se ve que el aumento de este factor genera cambios sobresalientes principalmente en la rama anódica donde se aprecia que a potenciales altos la zonas de pasivación se van desplazando hacia valores de corriente mayor conforme aumenta la temperatura para eventualmente desaparecer a 60°C, este desplazamiento es un indicador del acrecentamiento de la densidad de corrosión en función de la temperatura dando lugar a un comportamiento exclusivamente activo de disolución metálica.

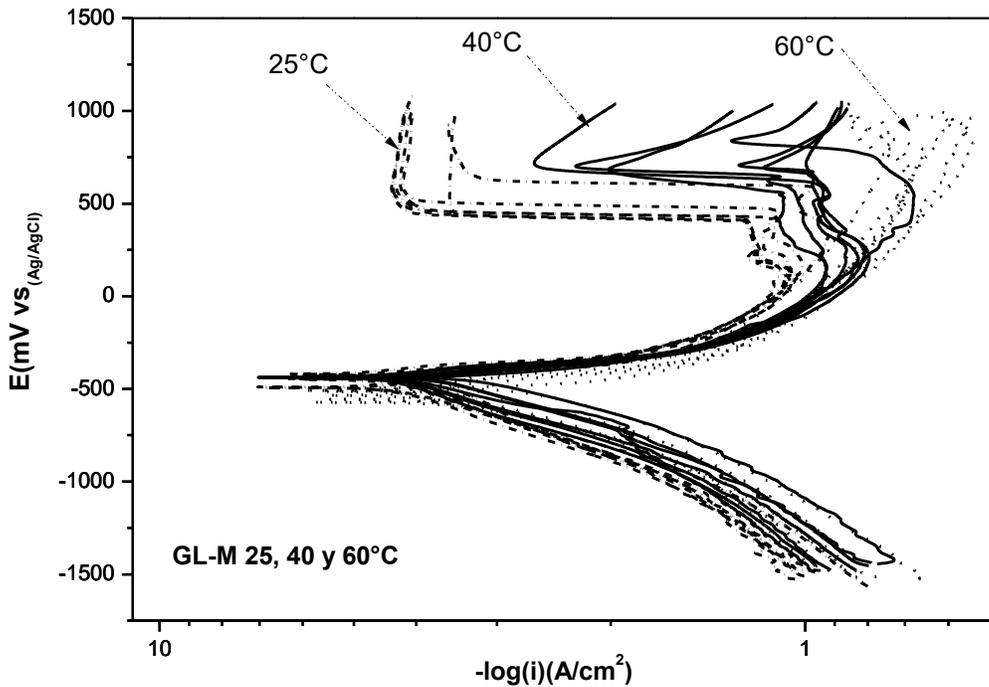


Figura 4. 23 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de GL-M.

La gráfica presentada en la figura 4.24 representa el comportamiento de la R_{ct} en función de la concentración a diferentes temperaturas. Este comportamiento no es más que un claro reflejo de los resultados de la técnica de impedancia electroquímica. Como se puede observar a 25 °C utilizando inhibidor la R_{ct} alcanza valores de hasta 650 ohm, sin embargo, cuando la temperatura incrementa, el valor de la R_{ct} decrece, esto como ya ha mencionado es debido al aumento de la cinética de reacción. Ahora bien, podría ser pensado que el inhibidor bajo estas circunstancias no es capaz de inhibir la corrosión del material, sin embargo, es importante mencionar que el comportamiento del valor de la R_{ct} en la solución no inhibida es igual que con inhibidor, es decir el decremento de la resistencia se lleva a cabo en la misma medida a las tres diferentes temperaturas. Con los valores obtenidos de R_{ct} tanto de la solución con inhibidor como sin él se pueden construir las gráficas de las figuras 4.25, las cuales muestran claramente la eficiencia del inhibidor a 40°C y 60°C. Aunque las dos poseen la misma

tendencia el valor de eficiencia en todos los puntos es un poco mayor a 40°C que a 60°C. Por la misma dependencia del sistema con respecto a la temperatura, dicho de otra forma, el inhibidor es más estable a temperaturas menores como es el caso de 40°C con respecto a 60°C.

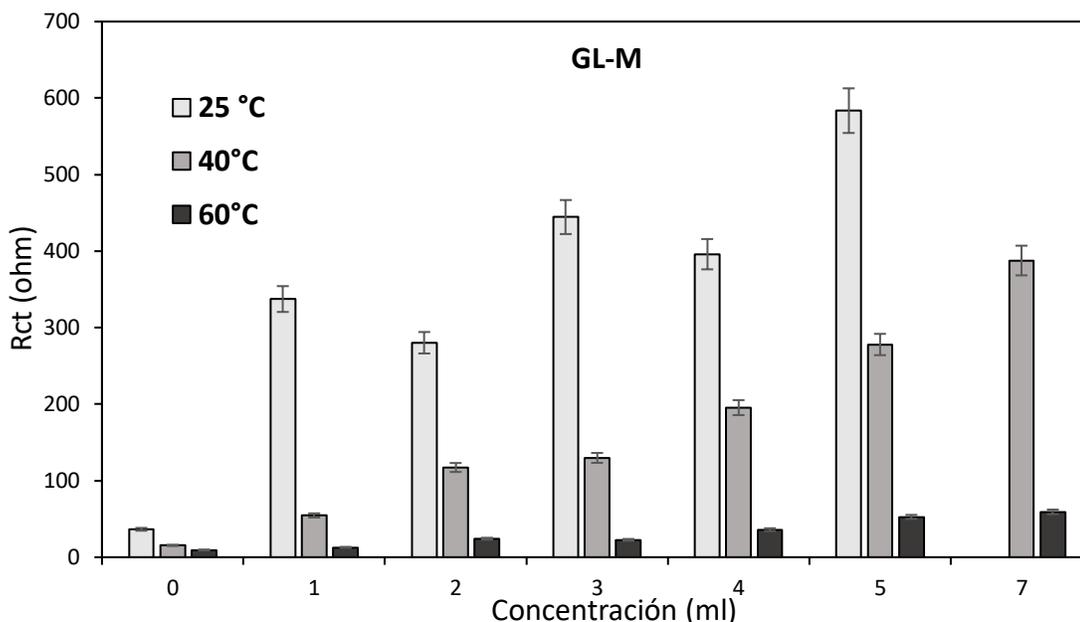


Figura 4. 24 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de Rct para el acero 1018 en H₂SO₄ 0.5 M en presencia de GL-M.

Las tablas 4.13 - 4.14, muestran todos los parámetros de EIS y CP obtenidos de las pruebas a 40°C y las tablas 4.15 y 4.16 muestran todos los parámetros de EIS y CP a 60°C.

Es preciso comentar en las tablas de CP a 40 °C aparece un parámetro designado como E_{pic} y j_{pic} los cuales hacen referencia a potenciales de picadura y densidad de corriente de picadura respectivamente, Por otra parte en la tabla de valores obtenidos a 60°C solo se presentan los valores obtenidos en la zona tafeliana ya que si se analizan las curvas a esta temperatura se podrá observar que no existe ninguna zona de pasivación o de picadura que se notable, por la tanto estos últimos valores no fueron registrados.

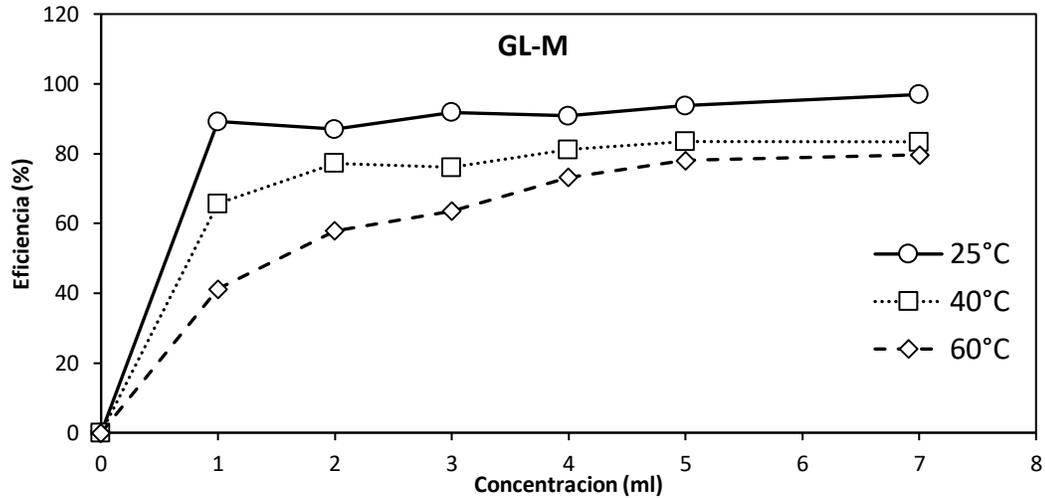


Figura 4. 25 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ utilizando GL-M.

Concentración del Extracto (ml)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} + R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	F _{max} (Hz)	C _{dl} × 10 ⁻⁵ (F)	η %
Blanco	3.05	18.47	15.42	158.53	6.51	-
1	3.48	58.11	54.63	316.11	0.92	71.77
2	3.67	120.96	117.29	199.49	0.68	86.85
3	4.29	134.13	129.84	199.49	0.61	88.12
4	4.45	200.00	195.55	100.00	0.81	92.11
5	4.57	282.60	278.03	63.09	0.91	94.45
7	6.97	394.73	387.76	63.09	0.65	96.02

Tabla 4. 13 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 40°C.

Concentración de Extracto (ml)	E _{corr} (V vs Ag-AgCl)	j _{corr} (A/cm ²)	E _{pass 1} (V vs Ag-AgCl)	j _{pass 1} (A/cm ²)	E _{pic} (V vs Ag-AgCl)	j _{pic} (A/cm ²)	β _a (mV/dec.)	-β _c (mV/dec.)	η %
0	-0.433	3.91E-03	0.471	2.03E-01	0.842	1.82E-01	170	321	-
1	-0.440	6.46E-04	0.417	1.18E-01	0.685	7.07E-02	86	210	83.47
2	-0.442	3.31E-04	0.354	1.35E-01	0.703	5.70E-02	61	161	91.52
3	-0.442	4.68E-04	0.384	1.15E-01	0.711	2.47E-02	49	173	88.03
4	-0.438	2.29E-04	0.449	1.15E-01	0.711	1.03E-01	49	186	94.14
5	-0.442	1.38E-04	0.401	9.82E-02	0.694	5.92E-03	49	198	96.47
7	-0.439	2.09E-04	0.441	8.13E-02	0.684	1.01E-02	49	136	94.65

Tabla 4. 14 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-M 40°C.



Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	$\eta \%$
Blanco	2.61	12.13	9.52	501.30	3.33	-
1	2.84	15.70	12.86	630.98	1.96	25.97
2	3.37	27.60	24.23	398.20	1.65	60.71
3	2.91	25.65	22.74	501.30	1.40	58.14
4	3.26	39.33	36.07	316.11	1.40	73.61
5	3.68	56.39	52.71	251.18	1.20	81.94
7	3.19	62.48	59.29	316.11	0.85	83.94

Tabla 4. 15 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-M 60°C.

Concentración de Extracto (ml)	E_{corr} (V vs Ag-AgCl)	j_{corr} (A/cm^2)	β_a (mV/dec.)	$-\beta_c$ (mV/dec.)	$\eta \%$ Tafel
0	-0.497	7.84E-03	260	334	-
1	-0.576	1.84E-03	177	219	76.53
2	-0.513	1.96E-03	161	235	75.07
3	-0.560	8.62E-04	148	186	89.00
4	-0.533	5.60E-04	147	174	92.86
5	-0.499	4.57E-04	86	174	94.17
7	-0.511	3.62E-04	83	149	95.38

Tabla 4. 16 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-M 60°C.

4.5.2 Efecto de la Temperatura utilizando GL-L

Las figuras 4.26 y 4.27 muestra los diagramas de Nyquist y Bode a 40° y 60°C respectivamente en presencia de GL-L.

Se observan semicírculos capacitivos deprimidos con su centro en el eje real indicando que el proceso que controla la reacción es la transferencia de carga durante la disolución metálica, en estos semicírculos el diámetro se acrecienta cada vez que se agrega mayor cantidad de inhibidor la presencia de este conduce a un aumento de la resistencia, los valores de impedancia obtenidos en la solución inhibida se encuentran en un rango de 60 a 100 ohm a 40°C y de 22



a 32 ohm cuando se utilizan 60°C, por otra parte lo valores de impedancia en la solución sin inhibidor fueron de 15.42 y 9,52 para 40° y 60°C respectivamente.

Algo que es oportuno mencionar es que en los dos casos (40 y 60°C) a altas frecuencias los semicírculos son mayormente capacitivos generalmente relacionados con el proceso de transferencia de carga en el proceso corrosivo y el comportamiento de la doble capa, sin embargo a bajas frecuencias los risos tienen principalmente un comportamiento inductivo esto puede ser atribuido a los procesos de relajación obtenidos por la adsorción de especies como FeSO_4 , o moléculas del inhibidor en la superficie del electrodo (Li et al., 2012). Aunado a eso el estar bajo condiciones de temperaturas mayores de 25°C es de esperarse que haya cambios en el comportamiento del sistema, en este caso ese cambio se genera a bajas frecuencias con la aparición de los risos inductivos que de acuerdo con la literatura puede tratarse de un control por adsorción de especies.

Las curvas de polarización a 25, 40 y 60°C se muestran en la figura 4.28, en las curvas obtenidas a 40°C utilizando GL-L como inhibidor se puede observar que alrededor de 200 mV aparece una zona donde la corriente después de tener un comportamiento activo en la zona de tafel comienza a disminuir cuando se utiliza 5 y 7 ml de inhibidor.

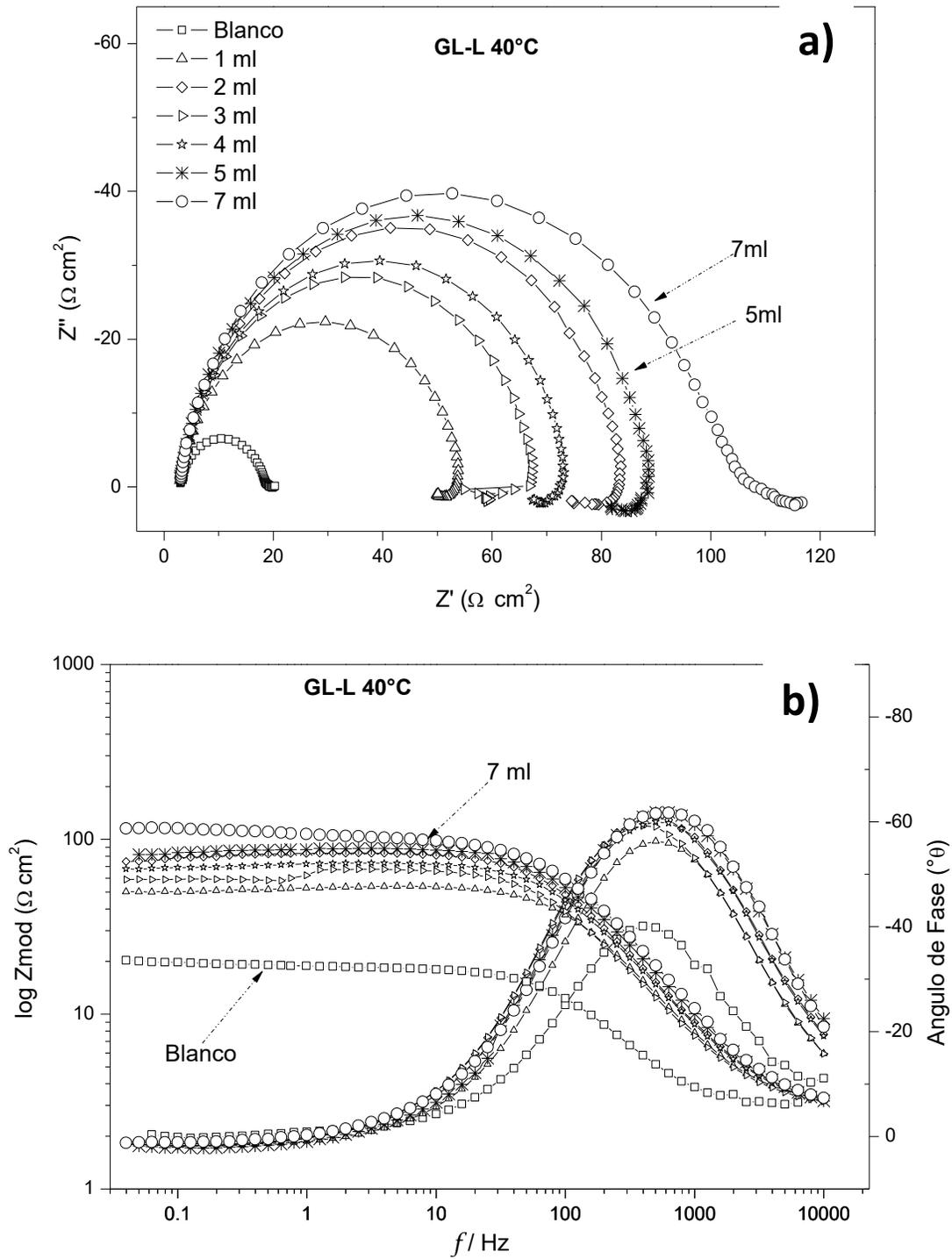


Figura 4. 26 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de GL-L a 40°C.

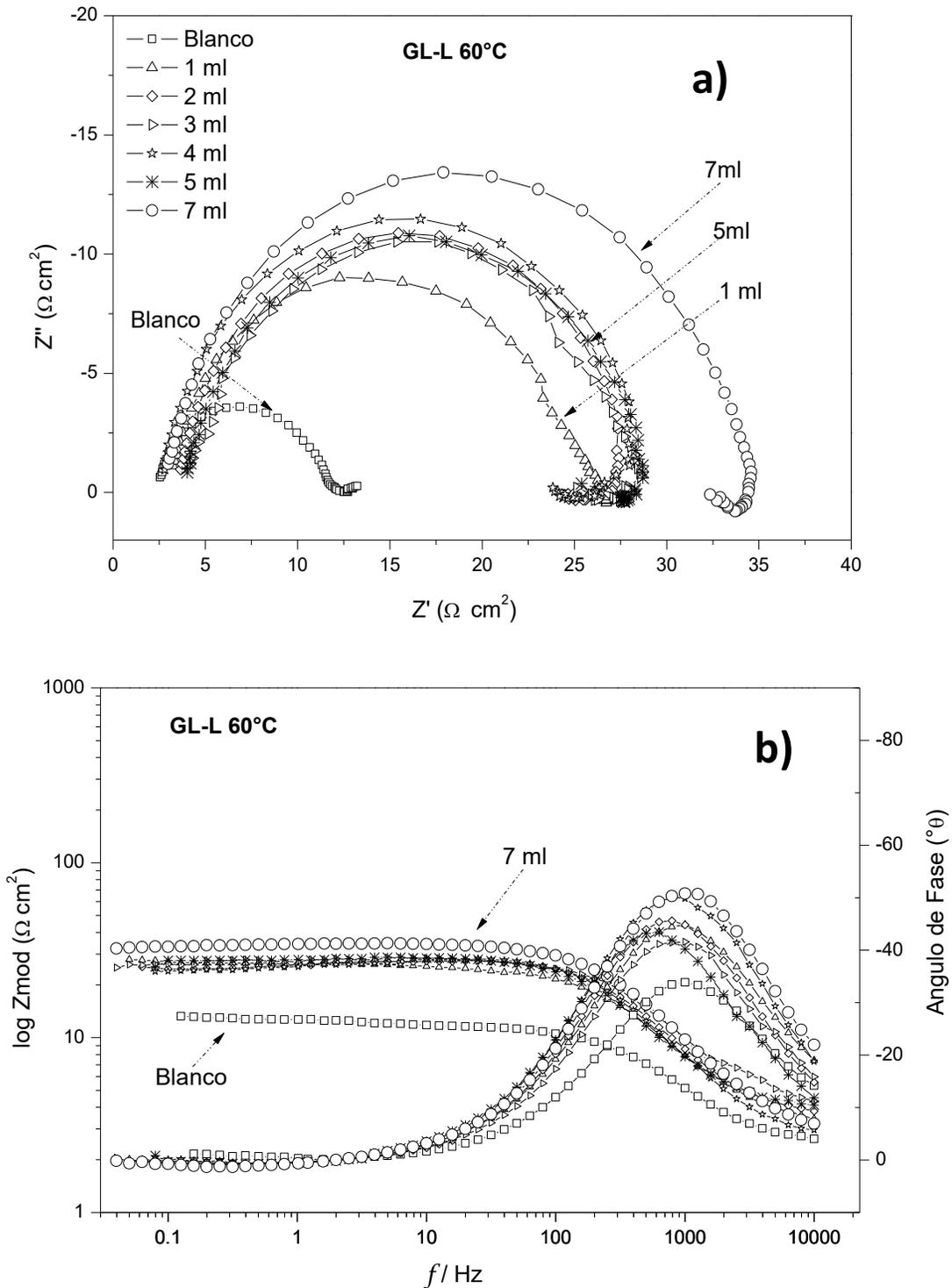


Figura 4. 27 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de GL-L a 60°C.

Esta zona es parecida a la obtenida utilizando GL-M, sin embargo a diferencia de la anterior en este ejemplo las densidades de corrosión alcanza lo que se conoce como una corriente limite, es decir que aunque el potencial incrementa la corriente se mantiene cuasi-constante con un gran tendencia más a disminuir que incrementar; si se comparan los valores de corriente obtenidos con el inhibidor y los obtenidos con la solución no inhibida, en presencia de inhibidor los valores de j_{corr} disminuyen 1 orden de magnitud. No obstante al alcanzar el valor de 570 mV la densidad de corriente (j_{corr}) comienza a aumentar nuevamente, esto como en caso anterior (GL-M) genera dos valores (E_{pic} y j_{pic}) dando lugar a la zona de picadura donde el inhibidor o los productos de corrosión no son lo suficientemente estables para permanecer en la superficie metálica y comienzan a desprenderse debido al aumento de la cinética de reacción generando nuevamente el flujo de iones y electrones lo que se traduce como un aumento de j_{corr} .

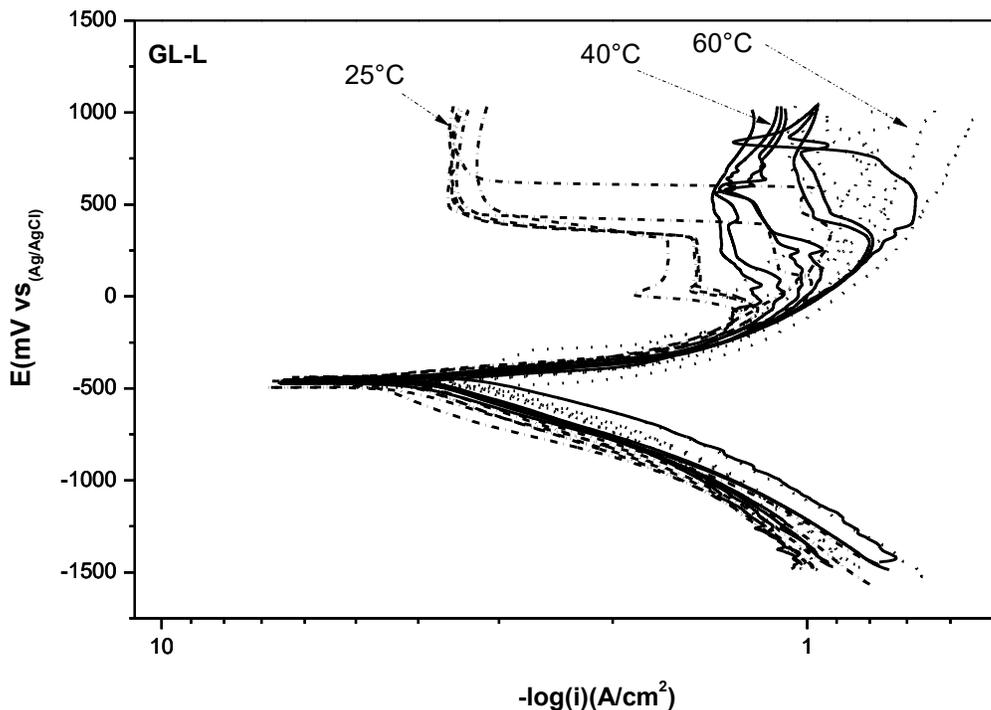


Figura 4. 28 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de GL-L.



Las curvas a 60°C tiene el comportamiento típico de disolución metálica en la zona de tafel, lo que cabe resaltar aquí es que a potenciales cerca de 480 y 540 mV agregando 5 y 7 ml de GL-L las curvas generan una disminución de j_{corr} , el cual es un dato interesante ya que se debe recordar que se está empleando una temperatura de 60 °C y por lo tanto se esperaría solo un proceso corrosivo puro, sin embargo el inhibidor está tratando de proteger al material aún bajo estas condiciones. Hay que tomar en cuenta que 5 y 7 ml son las concentraciones más altas que se pueden utilizar debido a la configuración de la celda descrita en la parte experimental y por lo tanto existe una mayor cantidad de moléculas interactuando con el metal, caso contrario con las curvas obtenidas cuando se utiliza menos de 4 ml de GL-L. Al mismo potencial la j_{corr} no disminuye si no que sigue aumentando gradualmente. Con este análisis es posible desmostar que el inhibidor realmente afecta al sistema con su presencia, y efectivamente interactúa con el metal para así disminuir la reacción anódica de desprendimiento del material hacia el seno de la solución.

Adicionalmente la figura 4.28 muestra una combinación de las curvas obtenidas a las tres diferentes temperaturas, nuevamente de manera consistente el efecto de este factor modifica la rama anódica principalmente a potenciales arriba de 500 mV. Las zonas de pasivación generadas a 25°C y corriente limite a 40°C se van desplazando hacia a la derecha conforme aumenta la temperatura para eventualmente desaparecer a 60°C, este desplazamiento muestra claramente como la j_{corr} aumenta en función de la temperatura dando lugar a un comportamiento exclusivamente activo de disolución metálica.

Ahora bien, La figura 4.29 muestra la R_{ct} obtenida utilizando diferentes cantidades de GL-L a diferentes temperaturas, la imagen muestra claramente como la resistencia disminuye cuando se aumenta la temperatura, corroborando el comportamiento previamente descrito en las curvas de polarización y los diagramas de Nyquist.

De igual forma que en el caso de GL-M es posible determinar la eficiencia del experimento bajo estas condiciones, los valores por supuesto son positivos ya que en la solución no inhibida la disminución de la resistencia se lleva a cabo en la misma medida, es preciso hacer notar que en esta figura a 40°C la resistencia del material es similar en casi todos los casos por lo tanto la eficiencia reportada tendrá un comportamiento similar.

Con el uso de estos datos (EIS) y los obtenidos de CP es posible construir la gráfica de eficiencia mostrada en la figura 4.30, como fue predicho la eficiencia a 40°C es similar, de aquí se puede deducir que no importa la cantidad de inhibidor añadía al sistema la eficiencia será la misma. Esto por supuesto es algo interesante ya que para fines prácticos se optaría por utilizar la mínima cantidad y se obtendría el mismo resultado.

Las tablas 4.17 y 4.18, muestran todos los parámetros de EIS y CP obtenidos de las pruebas a 40° y las tablas 4.19 y 4.20 muestran todos los parámetros de EIS y CP a 60°C. Numéricamente se confirma el efecto que tiene el inhibidor cuando se aplican diferentes concentraciones al electrolito lo que se traduce en la disminución de la corriente de corrosión del material cuando este es expuesto al electrolito.

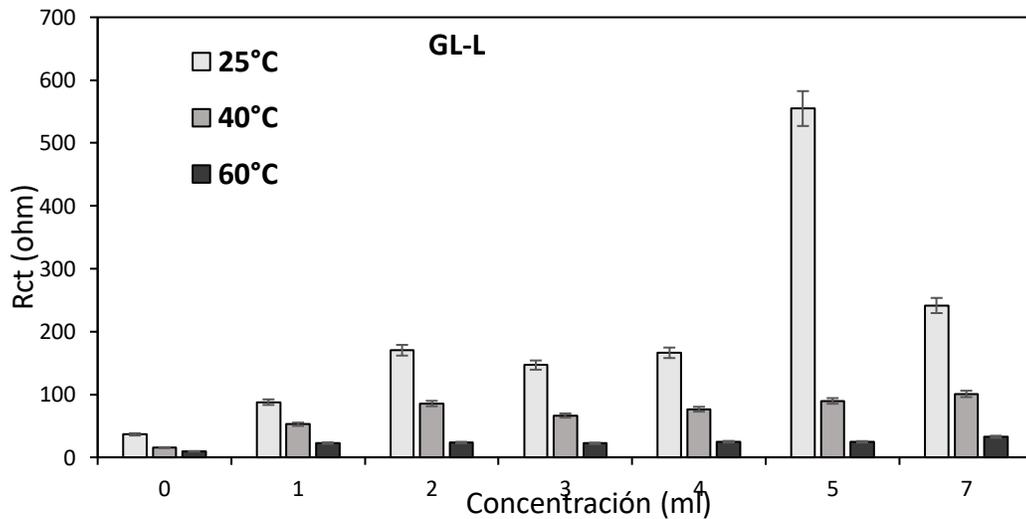


Figura 4. 29 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M utilizando GL-L.

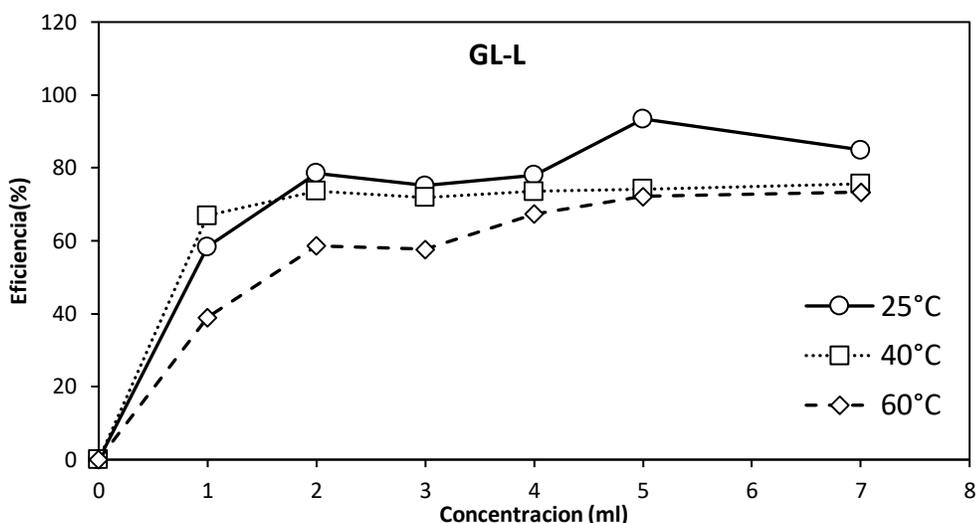


Figura 4. 30 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ utilizando GL-L.

Concentración del Extracto (ml)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} + R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	F _{max} (Hz)	C _{dl} × 10 ⁵ (F)	η %
Blanco	3.05	18.47	15.42	158.53	6.51	-
1	3.30	55.92	52.62	158.53	1.91	70.70
2	3.37	88.91	85.54	125.91	1.48	81.97
3	3.13	69.59	66.46	125.91	1.90	76.80
4	3.14	79.69	76.55	125.91	1.65	79.86
5	3.26	92.96	89.70	125.91	1.41	82.81
7	3.28	104.13	100.85	125.91	1.25	84.71

Tabla 4. 17 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 40°C.

Concentración de Extracto (ml)	E _{corr} (V vs Ag-AgCl)	j _{corr} (A/cm ²)	E _{pass 1} (V vs Ag-AgCl)	j _{pass 1} (A/cm ²)	E _{pic} (V vs Ag-AgCl)	j _{pic} (A/cm ²)	β _a (mV/dec.)	-β _c (mV/dec.)	η %
0	-0.433	3.91E-03	0.471	2.03E-01	0.842	1.82E-01	170	321	-
1	-0.476	4.98E-04	0.448	1.22E-01	0.861	8.67E-02	103	217	87.26
2	-0.441	4.19E-04	0.428	1.08E-01	0.419	1.06E-01	55	229	89.28
3	-0.453	3.52E-04	0.346	7.55E-02	0.581	4.67E-02	57	206	91.00
4	-0.472	3.42E-04	0.299	7.60E-02	0.583	4.28E-02	79	192	91.25
5	-0.441	4.09E-04	0.224	6.53E-02	0.570	5.50E-02	57	218	89.52
7	-0.464	3.70E-04	0.227	6.95E-02	0.575	5.62E-02	56	195	90.54

Tabla 4. 18 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de GL-L 40°C.



Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^5$ (F)	$\eta \%$
Blanco	2.61	12.13	9.52	501.30	3.33	-
1	3.42	25.99	22.57	501.30	1.41	25.97
2	3.80	27.28	23.48	501.30	1.35	60.71
3	4.40	26.58	22.18	501.30	1.43	58.14
4	2.94	27.74	24.80	316.11	2.03	73.61
5	4.17	28.74	24.57	251.18	2.58	81.94
7	3.30	35.98	32.68	398.20	1.22	83.94

Tabla 4. 19 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-L 60°C.

Concentración de Extracto (ml)	E_{corr} (V vs Ag-AgCl)	j_{corr} (A/cm^2)	$E_{pass 1}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{pass 1}$ (A/cm^2)	β_a (mV/dec.)	$-\beta_c$ (mV/dec.)	$\eta \%$ Tafel
0	-0.497	7.84E-03	0.943	2.79E-01	260	334	-
1	-0.476	2.19E-03	-	-	114	243	72.10
2	-0.478	1.84E-03	-	-	85	272	76.53
3	-0.479	1.78E-03	-	-	85	285	77.32
4	-0.459	1.47E-03	-	-	74	296	81.22
5	-0.490	1.38E-03	0.480	1.71E-01	128	257	82.36
7	-0.451	1.35E-03	0.540	1.40E-01	85	300	82.80

Tabla 4. 20 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de GL-L 60°C.

4.5.3 Efecto de la Temperatura utilizando LE-M

La figura 4.31 y 4.32 muestran los diagramas de Nyquist y Bode a 40°C y 60°C en presencia de LE-M.

En el electrolito de prueba a 40°C los diagramas de Nyquist describen un solo semicírculo capacitivo a todas las concentraciones indicando que no hay cambio en el mecanismo de corrosión a pesar de la adición de LE-M. Las formas de los diagramas de impedancia permanecen en gran parte iguales. Sin embargo, el diámetro del semicírculo y el valor de la impedancia real aumentaron a medida que la concentración del extracto aumento de 1 hasta 5 ml.



La Resistencia de la solución (R_s) y el R_{ct} se asignan en la intercepción en el eje de impedancia real, a altas y bajas frecuencias respectivamente. Es interesante ver como los valores de R_s en la solución a 60°C comparados con los obtenidos a 40°C son más pequeños, alrededor de 0.4 unidades menos.

El punto es que una vez que se aumenta la temperatura el sistema aumenta su cinética y esto con lleva a un aumento de la movilidad iónica y electrónica elevando la conductividad, de igual forma con esto aumenta la solubilidad de oxígeno y de los productos de corrosión lo cual genera cambios de la R_s . La conductividad de solución la cual es inversamente proporcional R_s , es decir que la conductividad aumenta y la R_s disminuye cuando se pasa de una temperatura a otra, claro esto se esperaría cuando se trata de temperaturas positivas y de aumento gradual.

Ahora bien, para la corrosión de acero a 60°C utilizando LE-M. La impedancia es caracterizada por un solo semicírculo de capacitancia bastante notable a altas y medianas frecuencias y un semicírculo de inducción a frecuencia bajas en presencia de LE-M. El semicírculo capacitivo a frecuencias altas podría atribuirse a la capacitancia de doble capa en paralelo con el R_{ct} , pero el fenómeno del semicírculo inductivo a bajas frecuencias ha sido reportado por varios autores en la literatura. El origen probable de este fenómeno es debido a la relajación por adsorción de productos intermedios tales como H^+_{ads} y SO_4 o puede ser también resultado de la redisolución del de la capa formada en el material que intenta pasivarse (Odewunmi et al., 2015).

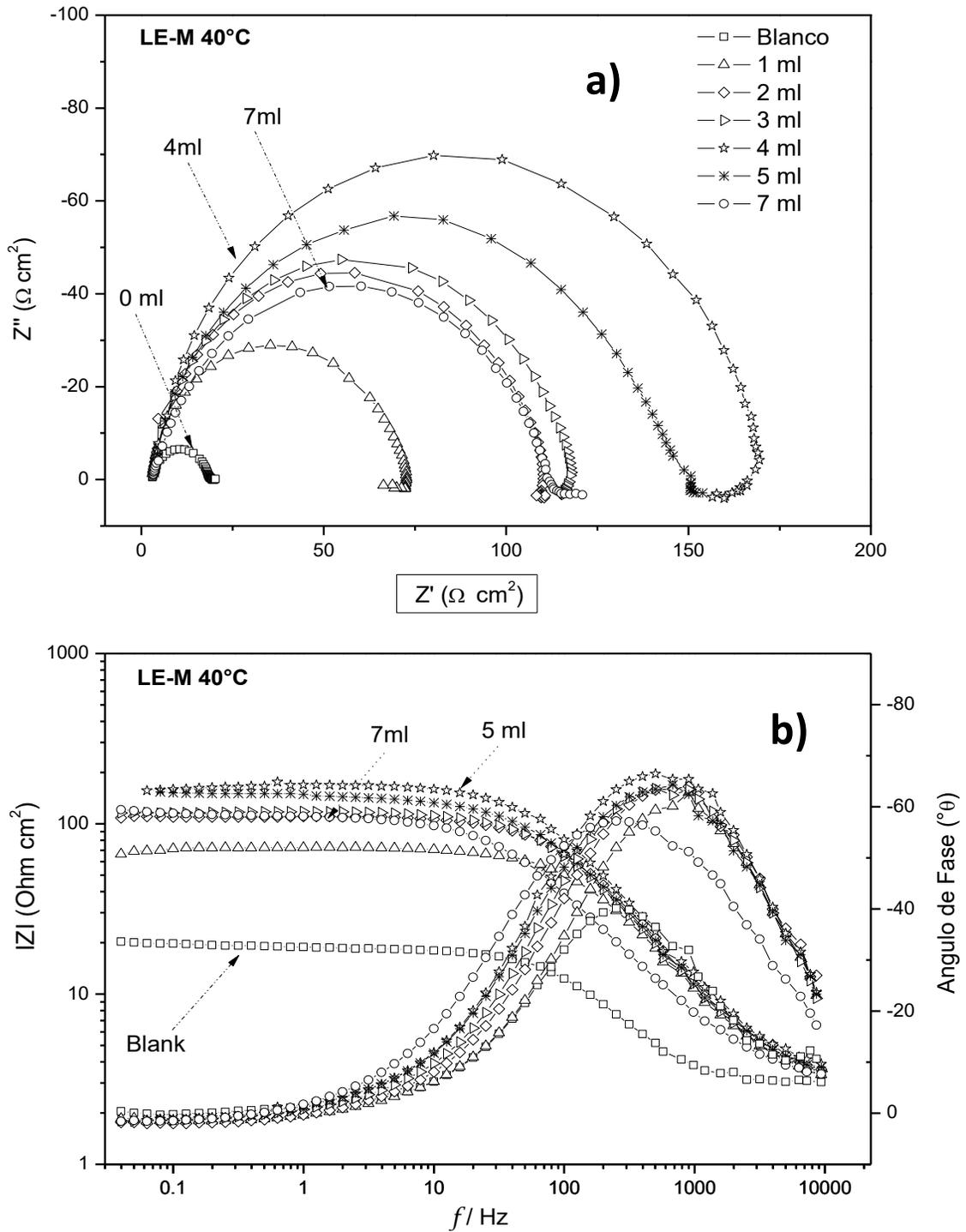


Figura 4. 31 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-M a 40°C.

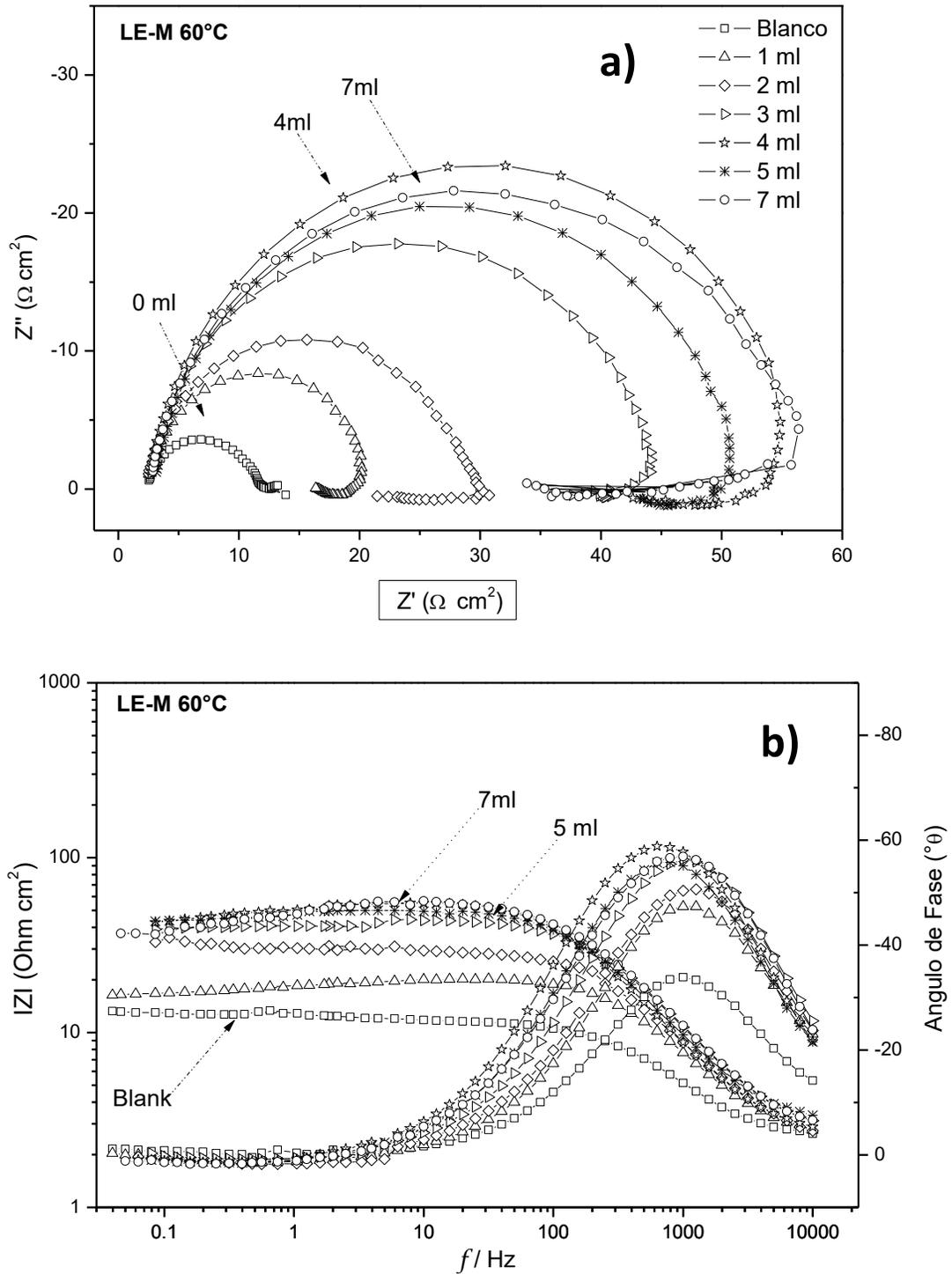


Figura 4. 32 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-M a 60°C.



Los parámetros electroquímicos y eficiencia de inhibición de las mediciones de impedancia para el acero 1018 en H_2SO_4 en ausencia y presencia de LE-M a $40^\circ C$ y $60^\circ C$ se enumeran en las tablas 4.21 y 4.23, respectivamente. Los resultados en las tablas muestran que la eficiencia de inhibición aumentó con el incremento de la concentración salvo en algunos casos donde se mantuvo o fue incluso un poco menor. La eficiencia de inhibición del extracto alcanzó sus máximos valores de 98% y 82.54% a una concentración de extracto de 4 ml en un volumen de 50 ml de electrolito. El efecto de la inhibición de la corrosión es atribuido en gran medida a la adsorción de algunos componentes del extracto sobre la superficie del acero 1018.

A pesar de que la R_{ct} en presencia de inhibidor disminuyó con el aumento de la temperatura, en ausencia de este el valor de R_{ct} fue demasiado bajo por lo tanto cuando se calcularon los valores de eficiencia estos fueron todos positivos. En la figura 4.30 se presentan las Curvas de polarización para muestras de acero 1018 en presencia y ausencia de LE-M en H_2SO_4 0.5 M a $25^\circ C$, $40^\circ C$ y $60^\circ C$ respectivamente. Las dos ramas de la curva anódica y catódica exhiben una región de Tafel bien definida. Mientras que la región anódica a $40^\circ C$ muestra un comportamiento totalmente diferente, cuando el potencial se hace más positivo es en el rango de 200 a 400 mV donde la corriente alcanza un valor de corriente límite. Si se analizan los valores de la tabla 4.22 los valores de j_{lim} están en el mismo orden de magnitud sin importar que la concentración de inhibidor sea diferente. Este comportamiento se atribuye a la formación de productos de corrosión o la capa formada por el inhibidor y las componentes o impurezas en el acero 1018 que evita la difusión de especies hacia el seno de la solución provocado que la j_{corr} se vea limitada y obtenga valores cuasi estacionarios. Los parámetros electroquímicos tales como (E_{corr}) , (i_{corr}) , E_{lim} y j_{lim} así como las pendientes anódicas de Tafel b_a y b_c a las dos diferentes temperaturas se presentan en las tablas 4.22 y 4.24. Los resultados en la tabla para ambos medios indican que el j_{corr} disminuye en presencia de LE-M cuando se compara con la



solución sin inhibidor, además la inspección adicional de la tabla reveló que j_{corr} disminuyó un orden de magnitud a medida que la concentración aumentó desde 4, hasta 5 y 7 ml. También se puede observar en la tabla que no hay un cambio significativo en los valores de E_{corr} en presencia y ausencia del extracto. Esto demuestra que la inhibición de la corrosión de acero por LE-M es llevada a cabo por el mecanismo de bloqueo geométrico de la superficie, por lo tanto, se puede considerar a LE-M como un inhibidor de tipo mixto. Resultados similares fueron obtenidos por Ituen et al. (Ituen, Akaranta, James, & Sun, 2017). La eficiencia de inhibición (η %) estimada a partir de los valores de la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) en presencia y en la ausencia de inhibidor arrojó valores máximos de entre 80% y 90% en las dos temperaturas utilizadas. Adicionalmente se puede ver que la figura 4.33 es una combinación de las curvas obtenidas a las tres temperaturas, Las zonas de pasivación generadas a 25°C y corriente límite a 40°C se desplazan hacia a la derecha conforme aumenta la temperatura este desplazamiento muestra claramente como la j_{corr} aumenta en función de la temperatura provocando solamente un comportamiento activo de disolución metálica a 60°C.

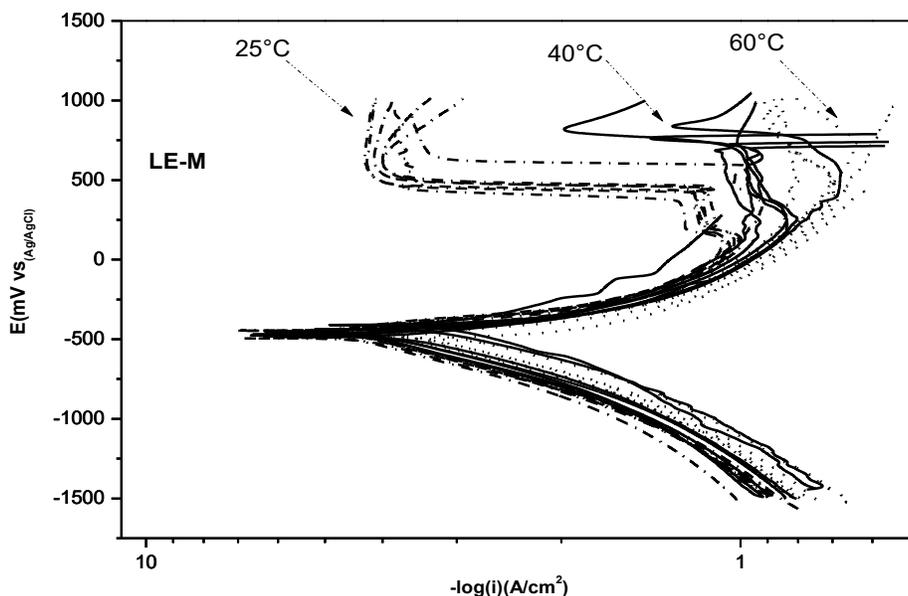


Figura 4. 33 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-M.

Analizando los valores de pendientes (β_a y $-\beta_c$) de las tablas 4.22 y 4.24 se puede apreciar que los cambios son más pronunciados en la rama catódica por lo que se puede decir que bajo estas condiciones el inhibidor LE-M puede ser clasificado como un inhibidor de tipo catódico.

Ahora bien la figura 4.34 muestra los valores de la R_{ct} obtenidos utilizando diferentes cantidades de LE-M a diferentes temperaturas, la imagen muestra claramente como la resistencia disminuye cuando aumenta la temperatura.

Algo que es importante resaltar en esta figura es que a 25 °C cuando se agregó más de 3 ml de extracto al sistema los valores de R_{ct} obtenidos fueron similares en todos los experimentos. Este enfoque conlleva a pensar que LE-M es un inhibidor más estable cuando se adsorbe en el acero 1018, y que para fines prácticos la concentración ideal puede ser cualquiera en el rango de 3 a 7 ml. Por supuesto se recomienda utilizar un intermedio y seguramente la eficiencia será la misma.

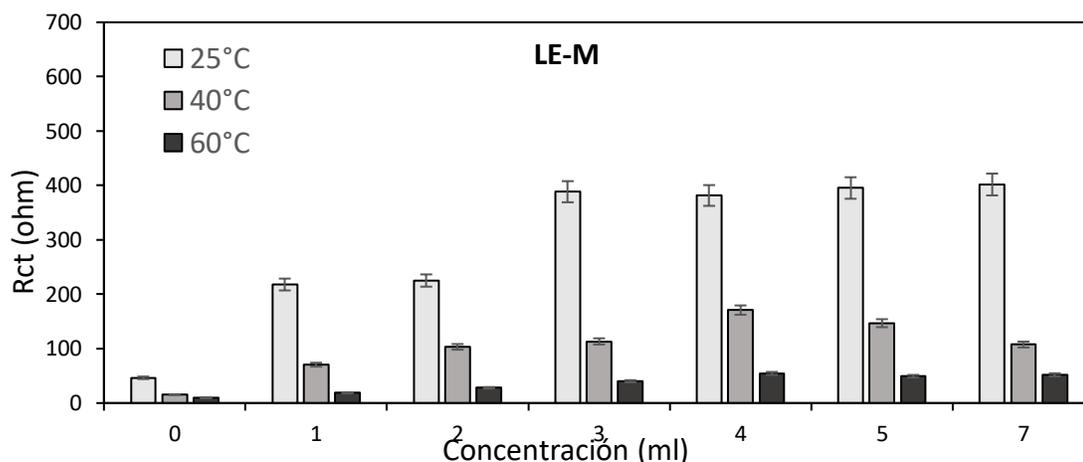


Figura 4. 34 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M utilizando LE-M.

Con el uso de los datos de EIS y los obtenidos de CP es posible construir la gráfica de eficiencia mostrada en la figura 4.35, La eficiencia reportada utilizando las dos temperaturas no genera una diferencia remarcable, es decir que aunque están desfasadas ligeramente las dos poseen la misma tendencia por cada concentración utilizada, esto por su puesto es un comportamiento positivo pues se demuestra que LE-M es un inhibidor que posee buena estabilidad aún bajo estas condiciones de temperatura.

Si bien es cierto que en la solución con inhibidor la resistencia disminuye en gran medida comparada con los valores a 25°C, ocurre lo mismo en la solución sin inhibidor e incluso los valores son mucho menores a 40°C y 60°C, de aquí que se obtienen valores arriba del 80 % de inhibición en la mayoría de los casos.

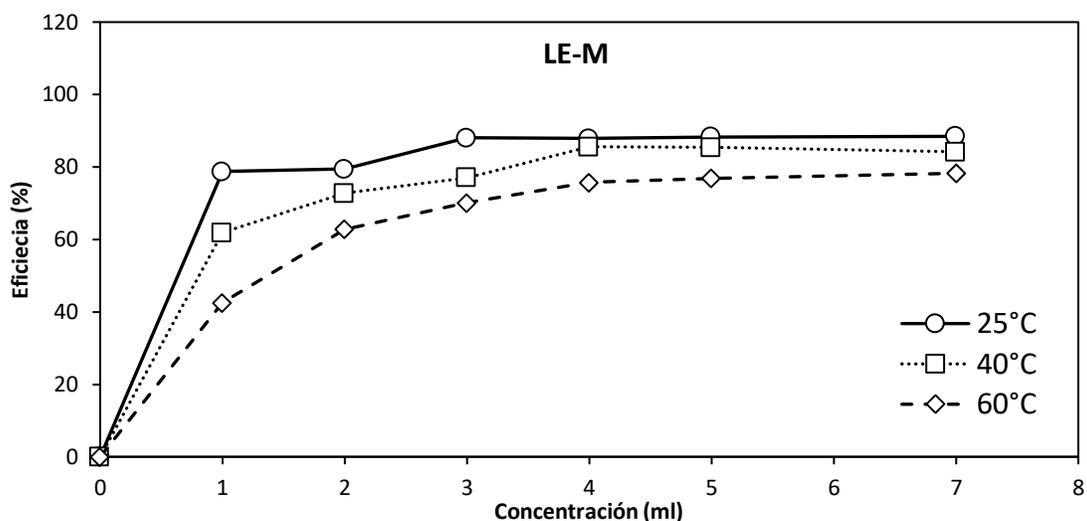


Figura 4. 35 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ utilizando LE-M.

Concentración del Extracto (ml)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} + R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	F _{max} (Hz)	C _{dl} × 10 ⁻⁵ (F)	η %
0	3.05	18.47	15.42	158.53	6.51	-
1	3.37	73.95	70.58	199.49	1.13	78.15
2	3.61	106.91	103.30	125.91	1.22	85.07
3	3.55	116.87	113.32	125.27	1.12	86.39
4	3.94	174.88	170.94	100.00	0.93	90.98
5	3.71	150.54	146.83	100.00	1.08	89.50
7	3.37	110.88	107.51	50.00	2.96	85.66

Tabla 4. 21 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 40°C.

Concentración de Extracto (ml)	E _{corr} (V vs Ag-AgCl)	j _{corr} (A/cm ²)	E _{lim} (V vs Ag-AgCl)	j _{lim} (A/cm ²)	E _{pic} (V vs Ag-AgCl)	j _{pic} (A/cm ²)	β _a (mV/dec.)	-β _c (mV/dec.)	η %
0	-0.433	3.91E-03	0.842	1.82E-01	0.471	2.03E-01	170	321	-
1	-0.409	1.66E-03	-	-	-	-	194	228	57.52
2	-0.481	1.08E-03	0.361	1.23E-01	-	-	114	262	72.45
3	-0.485	1.02E-03	0.358	1.34E-01	0.696	1.10E-01	125	274	73.87
4	-0.461	3.05E-04	0.400	1.16E-01	0.727	9.59E-02	91	240	92.20
5	-0.488	2.65E-04	0.156	1.06E-01	0.822	1.13E-02	83	157	93.20
7	-0.480	2.09E-04	0.2822	1.11E-01	0.774	4.06E-02	83	214	94.65



Tabla 4. 22 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 40°C.

Concentración del Extracto (ml)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} + R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	F _{max} (Hz)	C _{dl} x 10 ⁻⁵ (F)	η %
0	2.61	12.13	9.52	501.30	3.33	--
1	2.84	21.45	18.61	501.30	1.71	48.84
2	2.68	30.74	28.06	398.20	1.42	66.07
3	3.12	43.21	40.09	316.11	1.26	76.25
4	2.84	57.37	54.53	158.53	1.84	82.54
5	3.42	52.69	49.27	251.18	1.29	80.68
7	3.12	55.16	52.04	398.20	0.77	81.71

Tabla 4. 23 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 60°C.

Concentración de Extracto (ml)	E _{corr} (V vs Ag-AgCl)	j _{corr} (A/cm ²)	β _a (mV/dec.)	-β _c (mV/dec.)	η %
0	-0.497	7.84E-03	260	334	--
1	-0.460	3.43E-03	148	309	56.23
2	-0.498	1.60E-03	123	257	79.63
3	-0.452	1.26E-03	95	264	83.95
4	-0.490	8.71E-04	111	198	88.89
5	-0.457	5.45E-04	74	198	93.06
7	-0.4728	4.07E-04	79	168	94.80

Tabla 4. 24 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H₂SO₄ en presencia de LE-M 60°C.

4.5.4 Efecto de la Temperatura utilizando LE-L

La figura 4.36 y 4.37 muestran los diagramas de Nyquist y Bode a 40° y 60°C en presencia de LE-L. En el electrolito de prueba a 40°C los datos describen un solo semicírculo capacitivo a todas las frecuencias indicando que no hay cambio en el mecanismo de corrosión a pesar de la adición de diferentes concentraciones de LE-L, la forma de los diagramas de impedancia permanecen en gran parte similares. Sin embargo, el diámetro del semicírculo y el valor de la impedancia real aumentaron a medida que la concentración del extracto incremento de 1 ml hasta 5 ml. Con un aumento de la temperatura de 40° a 60°C, el diámetro del



semicírculo disminuye, así como la resistencia, lo que se debe al aumento de la velocidad de corrosión.

Singh et al. Muestran en su trabajo como el aumento de la temperatura acelera la reacción y por lo tanto un decremento en la resistencia del material es observado. Incrementado la temperatura reduce la adsorción de las moléculas de inhibidor en la superficie metálica resultando una desorción de esta molécula debido a que estos dos procesos opuestos están en equilibrio. (P. Singh, Srivastava, & Quraishi, 2016) Este es un comportamiento típico que has sido reportado por Hui et al en su trabajo al utilizar *Stevia rebaudiana*, ya que, con el aumento de la temperatura, la cinética de la reacción también aumenta, y por lo tanto la tasa de corrosión. (Hui, Wenyan, Jinling, & Qi, 2012)

Por otra parte, en los diagramas de bode se observa que el módulo disminuye al aumentar la temperatura y genera la aparición de un solo pico cuyo ángulo de fase incrementa con la concentración. En todos los casos la presencia del inhibidor conduce a la disminución de la velocidad de la corrosión lo que muestra que el inhibidor está teniendo interacción con la fase metálica del electrodo de acero al carbón 1018. Esto demuestra que el extracto de *Lentinula* es eficaz para minimizar la corrosión a temperaturas debajo de 60°C. La eficiencia de inhibición del extracto disminuye con el aumento de la temperatura, para este caso la eficiencia de inhibición a 25°C fue de 82%, la cual desciende hasta 63% a 60 °C. La disminución en la eficiencia de inhibición podría ser debido al aumento de la disolución de acero al carbono con el aumento de la temperatura de ensayo y la desorción de las moléculas inhibitoras adsorbidas desde la superficie metálica o incluso puede deberse a la degradación del inhibidor. Se observa que estos semicírculos capacitivos en ambas temperaturas no son perfectos ya que por literatura se sabe que los semicírculos pueden atribuirse a la dispersión de frecuencias como resultado de la aspereza y la inhomogeneidad de la superficie del electrodo.

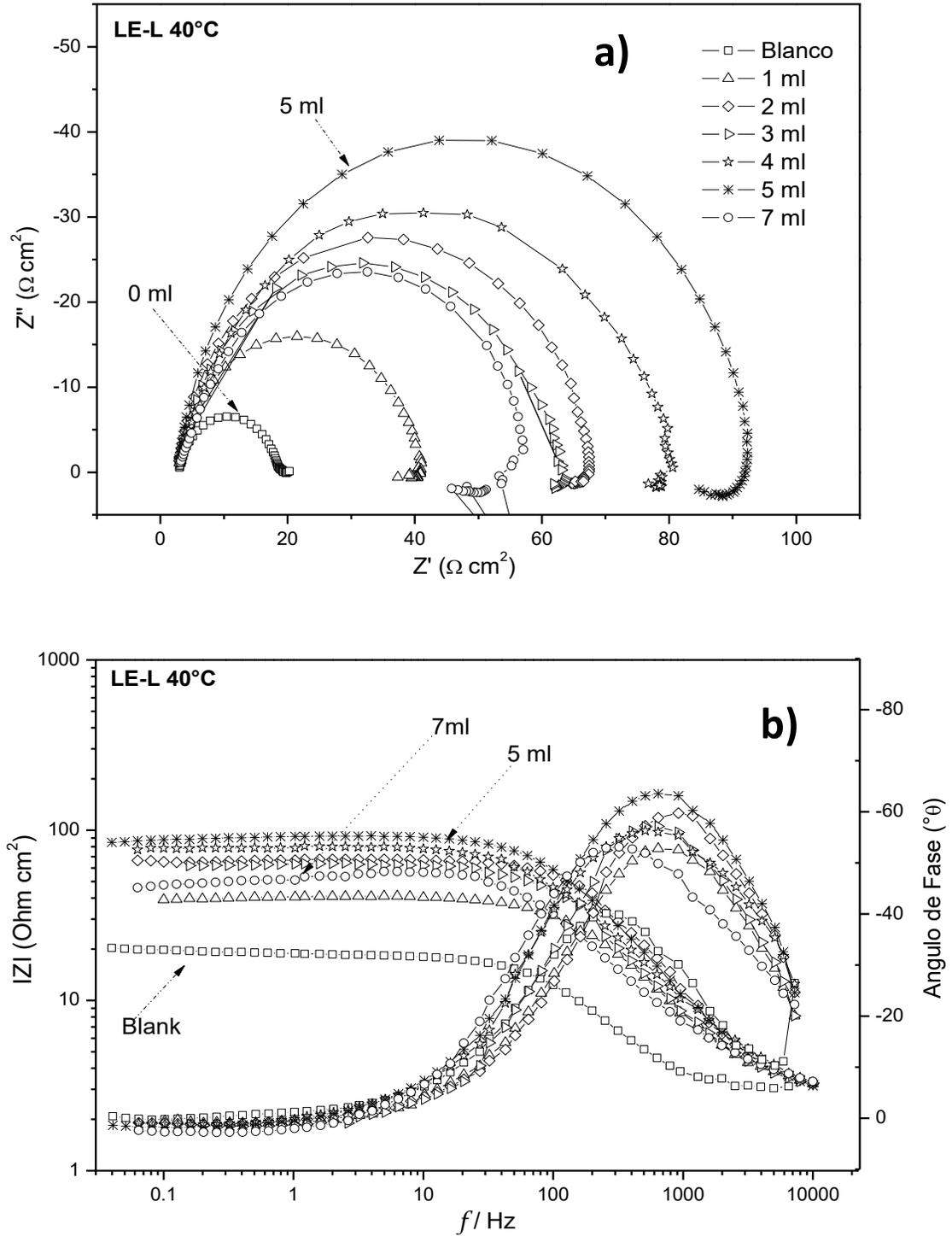


Figura 4. 36 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L a 40°C .

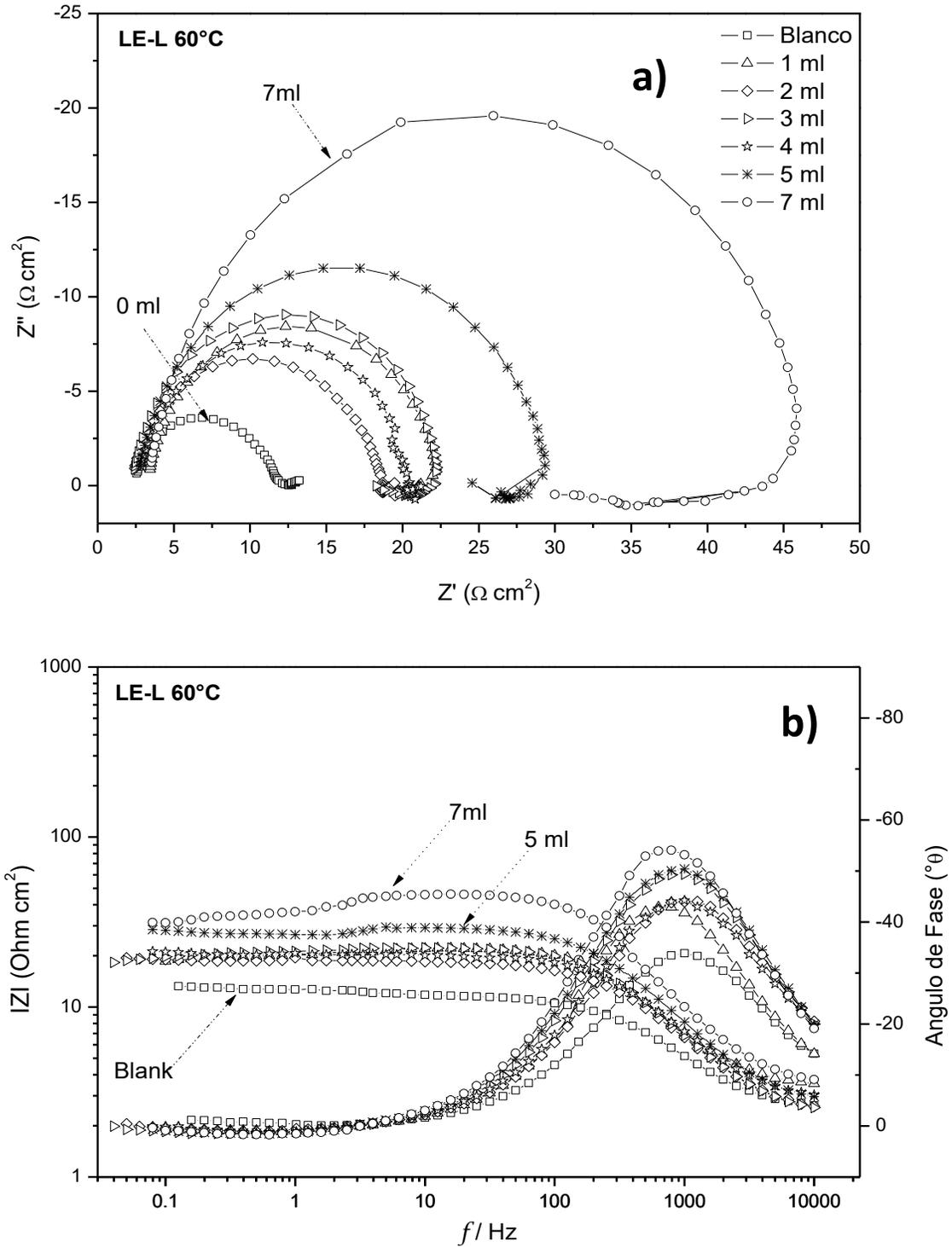


Figura 4. 37 Diagrama de Nyquist a) y Bode b), para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L a 60°C..



En la figura 4.36 y 4.37 también se representa un diagrama de Nyquist para el sistema en blanco (0 ml) donde el valor de la impedancia real (Z') fue de sólo 15.42 y 9.52 ohmios, a 40°C y 60° respectivamente lo que indicó que había menor resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de las reacciones de corrosión.

Por otra parte hubo un aumento gradual en el diámetro de cada semicírculo en el gráfico de Nyquist debido a un aumento en el número de moléculas inhibidoras en el extracto cuando se incrementó la concentración de 1 ml a 5 ml.

Este acrecentamiento de los diámetros reflejó claramente que los valores de R_{ct} también aumentaron de 15.42 a 85.72 para 40°C y de 9.52 a 44.04 a 60°C agregando 5 y 7 ml respectivamente. Esto por supuesto debido al aumento de la superficie cubierta por el inhibidor, la formación y el mejoramiento gradual de la capa barrera del inhibidor que provoca que la velocidad de corrosión progresivamente disminuya.

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta es el análisis de la figura 4.38 la cual presentan las Curvas de polarización para muestras de acero 1018 en presencia y ausencia de LE-L en H_2SO_4 0.5 M a 25°C, 40°C y 60°C respectivamente.

Las dos ramas de la curva anódica y catódica exhiben una región de Tafel bien definida. Sin embargo arriba de 250 mV la región anódica a 40°C muestra un comportamiento totalmente diferente, cuando el potencial se hace más positivo y es cercano a 300 mV la corriente alcanza un valor de corriente límite. Observando los números de la tabla 4.26 es posible dar cuenta que los valores de j_{lim} están en el mismo orden de magnitud no importando que la concentración de inhibidor sea diferente. Esta conducta generalmente es debida a la formación de productos de corrosión o la capa formada por el inhibidor y las componentes o impurezas de la muestra que evita el transporte de masa (iones) la transferencia de electrones y difusión de especies hacia el seno de la solución provocado que la j_{corr} se vea limitada y genere valores cuasi estacionarios.



Los parámetros electroquímicos tales como (E_{corr}), (i_{corr}), E_{lim} y j_{lim} así como las pendientes anódicas de Tafel b_a y b_c obtenidas a 40°C y 60°C se presentan en las tablas 4.26 y 4.28. Los resultados para las dos temperaturas utilizadas indican que el valor de j_{corr} disminuye en presencia de LE-M cuando esta se compara con la solución en blanco o libre de inhibidor. El análisis más a detalle de las tablas indica que j_{corr} disminuyó un orden de magnitud a medida que la concentración aumentó desde 0, hasta 5 y 7 ml a 40°C. Además se puede observar en la tabla que los valores de E_{corr} en presencia y ausencia del extracto difieren solo en valores que no son significativos. Esto demuestra que la inhibición de la corrosión de acero por LE-L al igual que LE-M es llevada a cabo por el mecanismo designado como bloqueo geométrico de la superficie, el cual solo se refiere a que se genera una monocapa que actúa como barrera para evitar el contacto con el electrolito, y por lo tanto basados en las pequeñas diferencias en los potenciales de corrosión se puede considerar a LE-L como un inhibidor de tipo mixto. La eficiencia de inhibición (η %) estimada a partir de los valores de la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) en presencia y en la ausencia de inhibidor genero valores máximos de entre 86 y 94% en las dos temperaturas utilizadas.

Los valores de pendientes catódica y anódica presentados en las tabla 4.26 y 4.28 muestran que la temperatura afecta a el comportamiento de las dos ramas, inicialmente a 40°C en ausencia de inhibidor se tienen pendientes de 170 y 321 anódica y catódica respectivamente y subsiguientemente a 60°C los valores aumentan a 260 y 334, este comportamiento es el mismo agregando el inhibidor, es decir que la temperatura eleva los valores de pendiente positiva y negativamente lo que se interpreta como una acción inhibidora mixta puesto que las pendientes se ven modificadas en la misma media. Por lo tanto, el inhibidor puede ser clasificado como de tipo mixto.

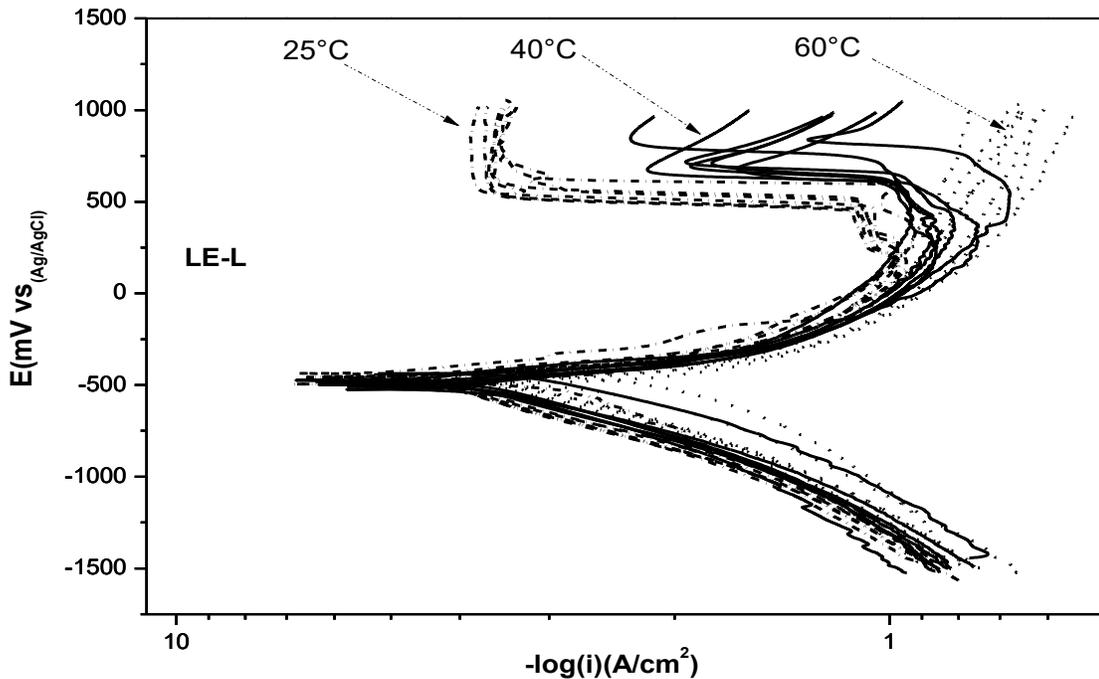


Figura 4. 38 Efecto de la temperatura en la Curvas de Polarización para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M en presencia de LE-L.

La figura 4.38 como en todos los casos anteriores muestra, las zonas de pasivación generadas que se observan a 25°C a potenciales arriba de 600 mV y las zonas de corriente limite en 300 mV a 40°C se van desplazando hacia a la derecha conforme aumenta la temperatura para eventualmente desaparecer a 60°C, ya que para esta última temperatura solo se muestra un comportamiento activo de disolución metálica debida al aumento de la cinética de reacción.

La figura 4.39 muestra los valores de R_{ct} obtenidos utilizando diferentes concentraciones de LE-L a diferentes temperaturas, la gráfica muestra como la resistencia disminuye cuando se aumenta la temperatura. En todos los casos cuando se utiliza inhibidor el valor de la R_{ct} es mayor comparada con el material en el blanco. Además, es notorio como a 25°C los valores de R_{ct} son en gran medida mayores que los obtenidos al utilizar las otras dos temperaturas, esto no es de extrañarse ya que este comportamiento ha sido el mismo desde que se

comenzó a describir los resultados utilizando el primer extracto, es decir que la temperatura juega un rol importante en el desempeño de inhibidor ya que los valores de R_{ct} son totalmente dependientes de este factor. Además, es claro que la adsorción del inhibidor sobre el metal disminuye con la temperatura entre otros factores tales como la degradación del inhibidor en el medio.

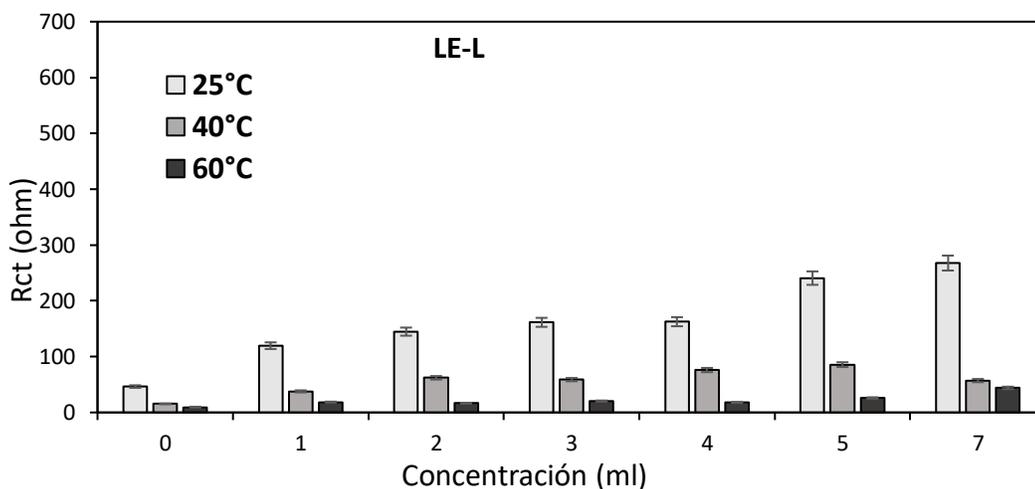


Figura 4. 39 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre el valor de R_{ct} para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 M utilizando LE-L.

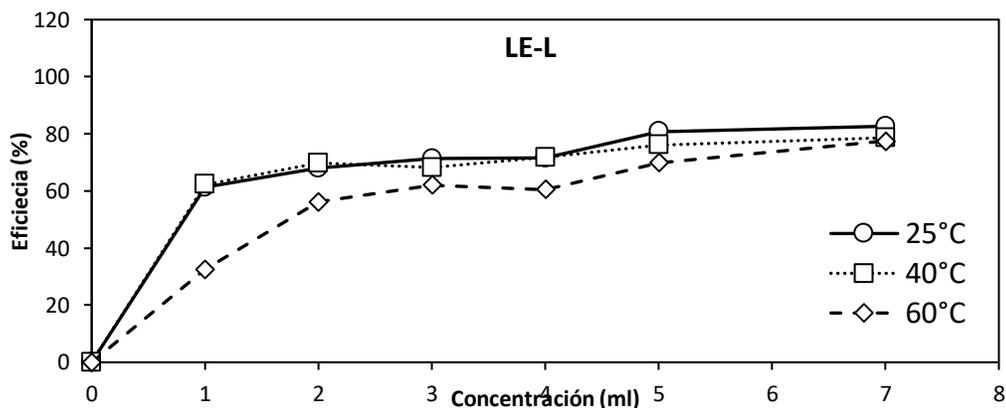


Figura 4. 40 Efecto de la concentración del inhibidor y la temperatura sobre la eficiencia de inhibición para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 utilizando LE-L.

Tomando los datos (EIS) y los obtenidos de CP es posible construir la gráfica de eficiencia mostrada en la figura 4.40. La comparación de eficiencias es muy clara, y corrobora la teoría de cinética química que enuncia que la velocidad de reacción



de una reacción química depende entre otros factores de la temperatura. Es decir que las reacciones de disolución metálica se llevan a cabo más rápido a 60° que a 40° por lo tanto es de esperarse que la eficiencia a 40°C sea ligeramente mayor que a 60°C. Finalmente Las tablas 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, muestran los parámetros obtenidos de las técnicas de EIS y CP a 40 y 60°C. Por otra parte, el decremento en la C_{dl} es un indicativo de la formación de una capa adsorbida sobre la superficie del acero, es decir esta capa (i) bloquea la superficie del acero al carbono disminuyendo así el área de reacción, (ii) también ayuda a disminuir la constante dieléctrica de la doble capa eléctrica, además (iii) incrementa el espesor de la doble capa eléctrica interna.

Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	$\eta \%$
0	3.05	18.47	15.42	158.53	6.51	-
1	3.30	41.10	37.80	251.18	1.68	59.21
2	3.37	65.49	62.12	251.18	1.02	75.18
3	3.25	62.13	58.88	251.18	1.08	73.81
4	3.37	79.38	76.01	125.91	1.66	79.71
5	3.19	88.91	85.72	158.53	1.17	82.01
7	3.37	60.51	57.14	100.00	2.79	73.01

Tabla 4. 25 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-L 40°C.

Concentración de Extracto (ml)	E_{corr} Tafel (V vs Ag-AgCl)	j_{corr} Tafel (A/cm^2)	E_{lim} (V vs Ag-AgCl)	J_{lim} (A/cm^2)	E_{pic} (V vs Ag-AgCl)	j_{pic} (A/cm^2)	β_a (mV/dec.)	$-\beta_c$ (mV/dec.)	$\eta \%$ Tafel
0	-0.433	3.91E-03	0.842	1.82E-01	0.471	2.03E-01	170	321	-
1	-0.524	4.14E-04	0.255	1.75E-01	0.676	7.41E-03	103	160	89.40
2	-0.516	4.54E-04	0.357	1.15E-01	0.822	5.21E-04	91	171	88.37
3	-0.447	5.23E-04	0.361	1.54E-01	0.712	1.23E-02	18	267	86.60
4	-0.501	4.76E-04	0.326	1.32E-01	0.703	1.31E-02	68	194	87.80
5	-0.469	2.30E-04	0.188	1.38E-01	0.680	2.45E-02	68	183	94.11
7	-0.480	2.24E-04	0.2277	1.37E-01	0.708	1.75E-02	57	148	94.26

Tabla 4. 26 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-L 40°C.

Concentración del Extracto (ml)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ct} + R_s$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	F_{max} (Hz)	$C_{dl} \times 10^{-5}$ (F)	$\eta \%$
0	2.61	12.13	9.52	501.30	3.33	-
1	3.62	22.12	18.50	398.20	2.16	48.54
2	2.65	19.24	16.59	398.20	2.41	42.62
3	2.55	22.98	20.43	398.20	1.96	53.40
4	3.07	21.01	17.94	501.30	1.77	46.93
5	2.96	28.90	25.94	316.11	1.94	63.30
7	3.72	47.76	44.04	316.11	1.14	78.38

Tabla 4. 27 Parámetros electroquímicos obtenidos de EIS para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-L 60°C.

Concentración de Extracto (ml)	$E_{corr \text{ Tafel}}$ (V vs Ag-AgCl)	$j_{corr \text{ Tafel}}$ (A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	$-\beta_c$ (mV/dec.)	$\eta \%$ Tafel
0	-0.497	7.84E-03	260	334	-
1	-0.504	5.76E-03	91	248	26.55
2	-0.477	1.59E-03	91	251	79.73
3	-0.512	1.52E-03	114	251	80.59
4	-0.496	1.25E-03	104	263	84.04
5	-0.485	1.07E-03	80	240	86.34
7	-0.4488	1.04E-03	137	283	86.69

Tabla 4. 28 Parámetros electroquímicos obtenidos de CP para el acero 1018 en 0.5 M de H_2SO_4 en presencia de LE-L 60°C.

4.6 Efecto del Tiempo de Inmersión

Después de ver cuál fue el comportamiento de los diferentes inhibidores utilizando diferentes concentraciones y temperaturas se optó por realizar una prueba utilizando los dos extractos más eficientes, esta prueba es conocida en el campo de estudio de los inhibidores como prueba de tiempo de residencia del inhibidor o tiempo de inmersión.

Básicamente lo que se pretende es medir la resistencia que opone el material a corroerse durante diferentes intervalos de tiempo cuando el inhibidor está presente en la celda electroquímica. En los resultados que se presentan a continuación las mediciones se realizaron durante 24 h, haciendo una medición de EIS cada hora. Esta prueba tiene la finalidad de determinar cuál es el tiempo



que le toma al inhibidor generar la máxima eficiencia, y así saber cuánto tiempo tarda el inhibidor protegiendo el material antes de poder agregar más volumen. El tiempo es fácilmente dilucidado con la ayuda de la técnica de impedancia electroquímica la cual permite saber cuál es la resistencia del material a los intervalos de tiempo seleccionados.

4.6.1 Análisis del Tiempo de Inmersión en Ausencia de Inhibidor

Para fines comparativos se realizó primeramente una prueba sin inhibidor durante 24 h, el diagrama de la figura 4.41 muestra los resultados obtenidos. Como en los casos anteriores se muestran los diagramas de Nyquist solo que para esta sección se hará un mayor enfoque sobre el cambio de la R_{ct} con respecto al tiempo el cual determina el diámetro del semicírculo.

Es posible observar que al inicio el valor de la R_{ct} en ausencia de inhibidor es muy pequeña es decir 31.72 ohm, después de una hora el valor se incrementa hasta 99.55 ohm esto es debido a que el metal en medio ácido tiende a corroerse fácilmente y a producir productos de corrosión los cuales inicialmente le ayudan a aumentar su resistencia, sin embargo, conforme pasa el tiempo el valor de la R_{ct} decrece desde la hora 3 hasta la hora 8. Una explicación sencilla de asimilar es que los productos formados sobre el metal en medio ácido no son lo suficientemente protectores ni adherentes como para permanecer sobre la superficie metálica y eventualmente se desprenden provocando así que las reacciones de óxido reducción continúen degradando el material lo que conlleva una disminución de la resistencia del acero 1018.

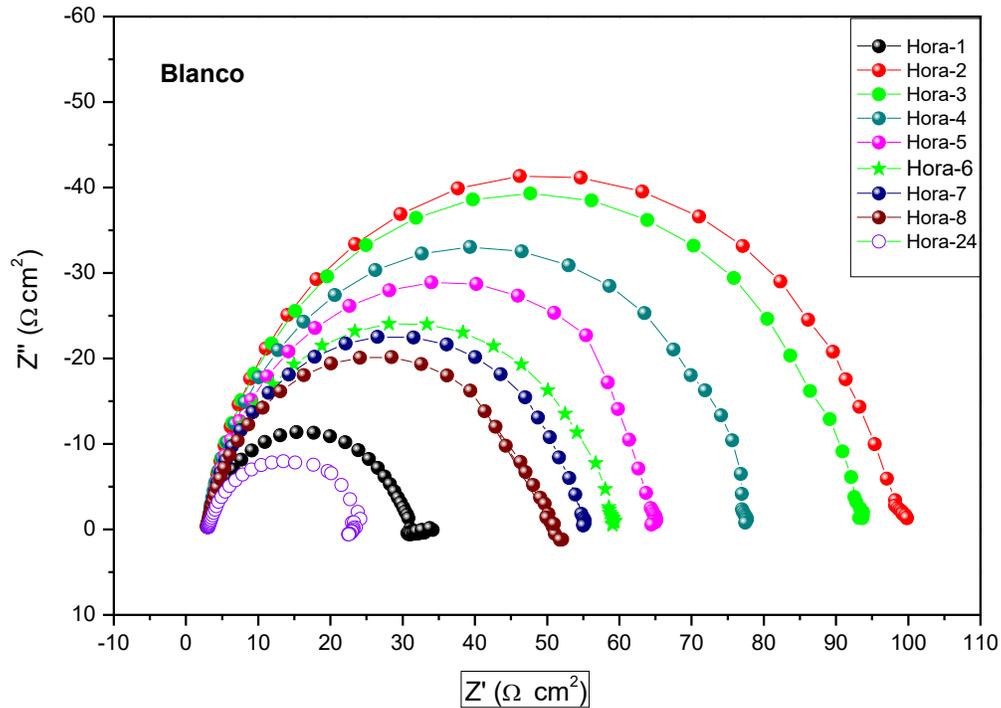


Figura 4. 41 Diagrama de Nyquist para el acero al carbón 1018 en H_2SO_4 en ausencia de inhibidor.

En las figuras 4.42,4.43,4.44, y 4.45 están representados los diagramas de Nyquist obtenidos de la muestra de acero inmersa en la solución en presencia de los cuatro diferentes inhibidores estudiados en el proyecto.

Para el primer extracto (GL-M) inicialmente se obtuvo un valor de 283.9 ohm, después los valores de las mediciones siguientes van desde 593.05 hasta 847.42 para la hora 2 y hora 8 respectivamente.

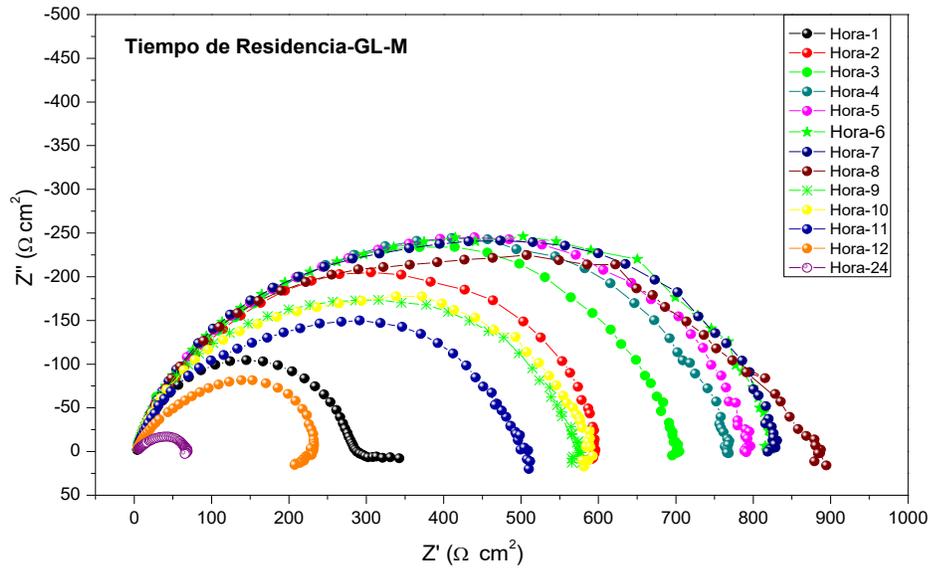


Figura 4. 42 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando GL-M del inhibidor a 25°C .

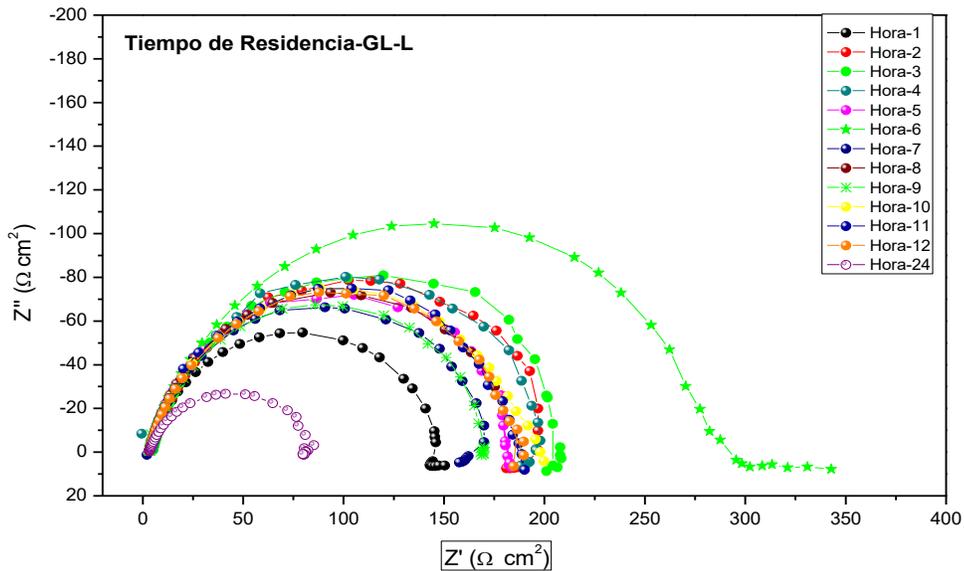


Figura 4. 43 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando GL-L del inhibidor a 25°C .

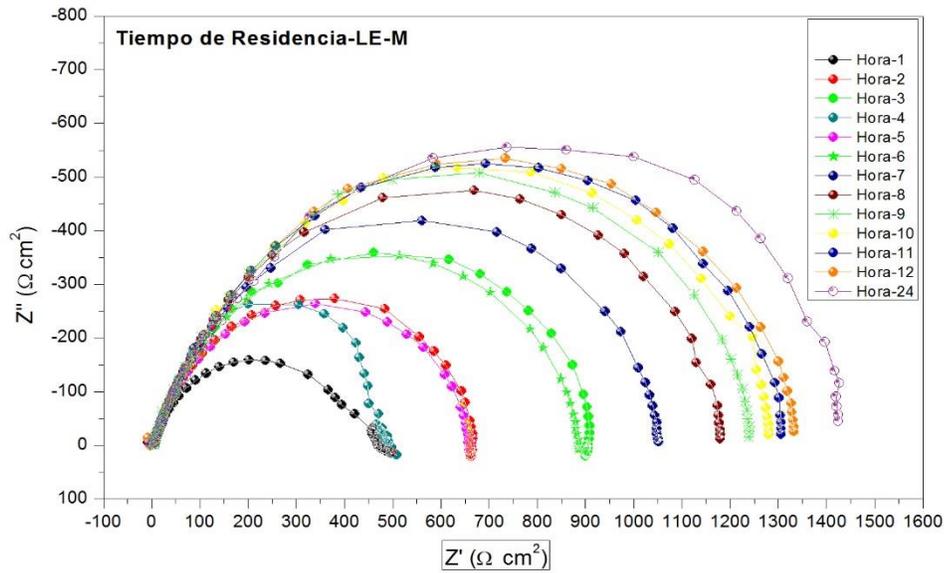


Figura 4. 44 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando LE-M del inhibidor a 25°C.

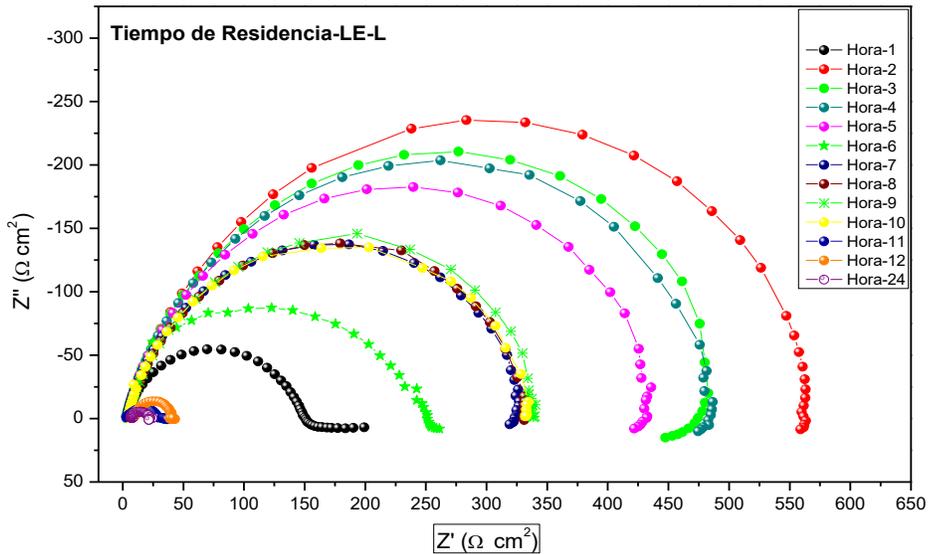


Figura 4. 45 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para el acero 1018 en H_2SO_4 0.5 utilizando LE-L del inhibidor a 25°C.



A partir de la hora 9 la resistencia comienza a decaer dando un valor de 575.07 ohm el cual continúa generando una buena eficiencia. Sin embargo esta conducta de decremento de los valores de R_{ct} continúa en las siguientes horas para finalmente dar un valor de resistencia de 69.23 ohm a las 24 h. Lo que se puede deducir de este comportamiento es que la barrera creada por el inhibidor GL-M sobre la superficie metálica solo es capaz de proteger el material eficientemente hasta 8 h. Otro aspecto que se puede comentar con respecto a esta prueba es que el mecanismo de adsorción, el cual es debido a un proceso de fisorción. Esto se deduce por que el inhibidor después de cierto tiempo comienza a desprenderse de la superficie dando así la pauta para relacionar este desprendimiento con la poca afinidad de adhesión que tiene el inhibidor hacia el metal, es decir que las fuerzas electrostáticas que ayudan al inhibidor a adsorberse en los sitios activos no son lo suficientemente fuertes como para continuar protegiendo el material sino hasta cierto tiempo donde comienza a degradarse o des-adsorberse.

Para el caso de la figura 4.43 se aprecia que en las primeras horas los valores oscilan entre los 150 y 280 ohm para la hora 1 y la hora 6 respectivamente. A partir de la hora 7 los valores decrecen pero se mantiene en el rango de 180 ohm. Para la hora 24 el valor de la R_{ct} baja súbitamente hasta 82.62 ohm.

Este comportamiento es debido a que el inhibidor GL-L posee menor capacidad de adsorción la cual no le permite proteger al metal eficientemente por más de 6 h. a pesar de que los valores de R_{ct} son mayores en presencia de este inhibidor, comparando los valores de GL-M con GL-L este último parece no poseer las mismas moléculas activas (heteroátomos) para genera los valores tan altos de resistencia que son obtenidos por GL-M.

La figura 4.44 es el resultado del tiempo de inmersión del acero 1018 en presencia de LE-M. Al igual que los ejemplos anteriores las mediciones fueron tomadas cada hora hasta 24 h.



Inicialmente se obtiene un valor de 456.17 ohm el cual por supuesto es un valor bastante alto comparado con los valores obtenidos utilizando *Ganoderma Lucidum*.

Se puede evaluar que en las primeras tres horas los valores aumentan gradualmente, caso contrario se observa que para la 4ta hora la R_{ct} disminuyó desde 906 hasta 463 ohm. Sin embargo una vez que el inhibidor es bien adsorbido provoca que la resistencia del material aumente exponencialmente desde la hora 6 hasta las 24 h. donde el valor final fue de 1423.05 ohm.

Es hecho es considerado un comportamiento ideal ya que la resistencia aumento gradualmente y se mantuvo. Una teoría acerca del efecto que tiene LE-M sobre el acero al carbono es que las moléculas del inhibidor se adsorben sobre los sitios activos del metal desplazando las moléculas agua de la interface metal electrolito, una vez que estas moléculas están adsorbidas difícilmente pueden des-adsorberse y migrar al seno de la solución otra vez.

En el caso de LE-M el proceso que puede estar involucrado en la inhibición es llamado Quimisorción, el cual es generado cuando se comparten cargas eléctricas (electrones) o se transfieren estas mismas cargas de las moléculas del inhibidor a la superficie metálica donde un enlace coordinado es formado, de esta manera la capa formada por el inhibidor es más fuerte y por la tanto más eficiente.

Este hecho claramente es observado en la gráfica presentada en la figura 4.46. Donde la línea azul corresponde a *Lentinula Edodes* obtenido por Maceración química.

La figura 4.45 fue obtenida cuando se utilizó LE-L como inhibidor. Se puede observar que al inicio se obtuvo una resistencia de 147.93 la cual es prácticamente la misma resistencia obtenida al utilizar GL-L. Esto conlleva a pensar que estos extractos tienen mucho en común, y como se verá más adelante en la descripción de resultados de la parte química estos tienen los mismos grupos funcionales dentro de su composición química.



Por otra parte, y de acuerdo con los valores de la tabla se puede deducir que LE-L no es muy estable como inhibidor ya que posee dos zonas de incremento y dos zonas de decremento, este comportamiento es debido a la baja afinidad que tanto GL-L Y LE-L poseen hacia el material, es decir que a pesar de tener valores positivos de resistencia estos no son eficientes, provocando así una carente capacidad de adsorción en la superficie metálica de forma compacta.

Posiblemente como se ha mencionad en apartados anteriores es debido a que la capa posee imperfecciones que evitan su permanencia en la superficie tales como la porosidad o la heterogeneidad producida por el inhibidor.

La eficiencia de inhibición más alta fue de 94.03%, 86.14%, 98.03% y 89.81% para GL-M, GL-L, LE-M y LE-L respectivamente. la eficiencia de inhibición es debida a la fuerte adsorción de los constituyentes presentes en los extractos sobre el acero al carbón 1018 la cual forma una capa protectora sobre la interface de la superficie del acero y la solución de ácido sulfúrico.

Por otra parte la poca disminución de la eficiencia de inhibición en el caso de GL-M y LE-M es debida a la lenta desorción de los constituyentes adsorbidos con el incremento del tiempo de inmersión.**(Hena, Sirajunnisa, Venkatraman, & Subramania, 2015)**

La figura 4.46 muestra claramente las tendencias adoptadas por los inhibidores en la prueba de tiempo de inmersión. Básicamente resumen todo lo descrito en esta sección y se nota claramente como los extractos que sobresalen son los obtenidos mediante maceración química.

Finalmente, la figura 4.47 representa los resultados obtenidos del tiempo de inmersión en formato de diagramas de Nyquist solo que en este se utilizó la misma escala en todos los casos para hacer más notoria la diferencia que hay entre los extractos obtenidos por Maceración y los extractos obtenidos mediante el proceso biotecnológico de cultivo en medio líquido.

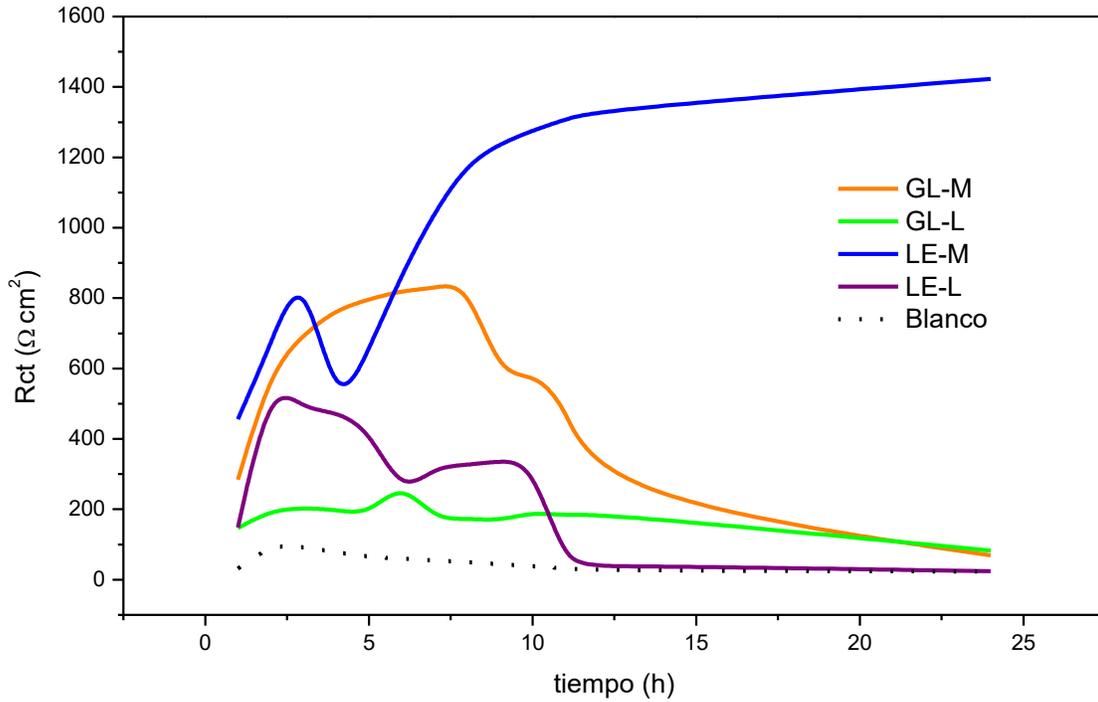


Figura 4. 46 Representación de la variación del valor de Rct con el tiempo en presencia de inhibidor.

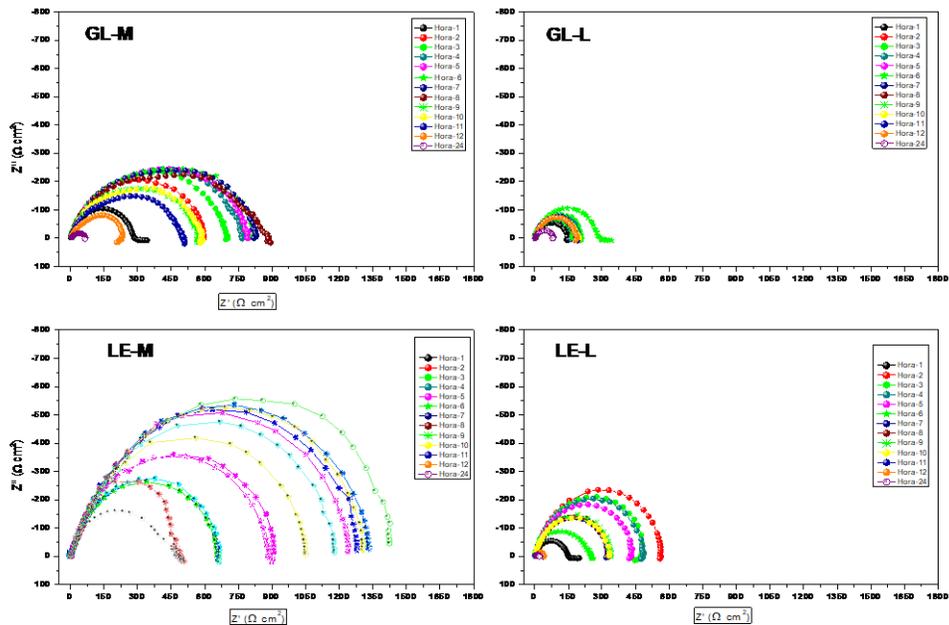


Figura 4. 47 Variación de los Diagramas de Nyquist con el tiempo en presencia de los diferentes inhibidores.



4.6.2 Efecto del Tiempo de Inmersión (Prolongación del Tiempo)

Analizando los resultados de la prueba de tiempo de inmersión en un tiempo de 24h donde se evaluaron los cuatro extractos se optó por solo utilizar los dos más eficientes para las pruebas siguientes. De la sección anterior se puede deducir claramente que *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* obtenidos por el método de maceración química fueron los que mejor resultados generaron.

La prueba fue similar a la anterior y consiste en sumergir el acero al carbono 1018 en el electrolito en presencia y ausencia de inhibidor por un periodo más extenso de inmersión. Para el caso de la muestra en ausencia de inhibidor (blanco) las mediciones se tomaron cada hora durante ochenta horas.

La figura 4.48 muestra los resultados de esta prueba, al inicio el material posee una resistencia a corroerse de 80 ohm. La figura 4.49 muestra la tendencia de la R_{ct} en función del tiempo de inmersión, se observa el pico donde se alcanza la mayor resistencia y posteriormente el punto donde la muestra experimenta un decremento drástico hasta el punto donde literalmente el metal se comienza a disolver. En las siguientes tres horas el valor se incrementa hasta 230 ohm. Pero como se mencionó en las secciones anteriores este comportamiento del acero es efímero ya que la capa formada por los productos de corrosión se disolvió eventualmente, esto es notado en la medición número 5 cuando el valor de la resistencia cae de 230 hasta el rango de 160-180 ohm. Finalmente la resistencia cae súbitamente nuevamente después de 20 horas y hasta la hora 80, este predecible comportamiento es debido a que el material sumergido en 0.5 M de ácido sulfúrico no posee la capacidad suficiente para disminuir el proceso corrosivo. Prácticamente el material fue disuelto debido a las reacciones de óxido reducción que predominan.

El punto es que el material es demasiado susceptible a la corrosión en presencia del ácido, aunado a eso no existe la presencia de inhibidor que puede contrarrestar el comportamiento descrito.

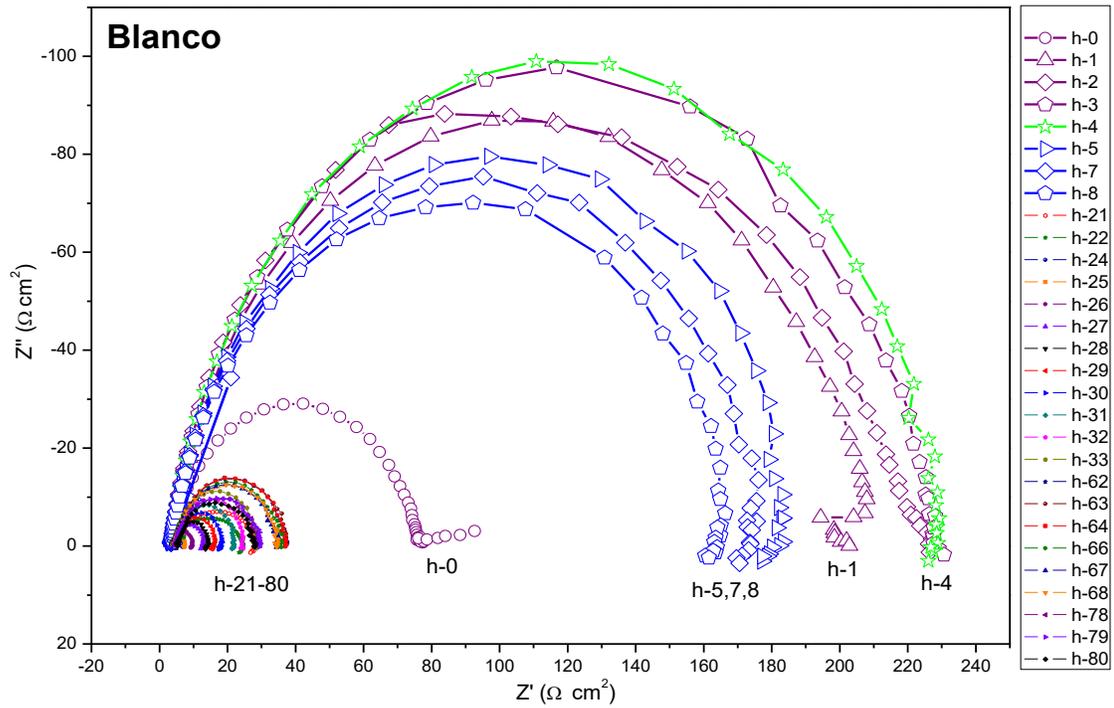


Figura 4. 48 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 y ausencia de inhibidor a 25°C hasta 80 h.

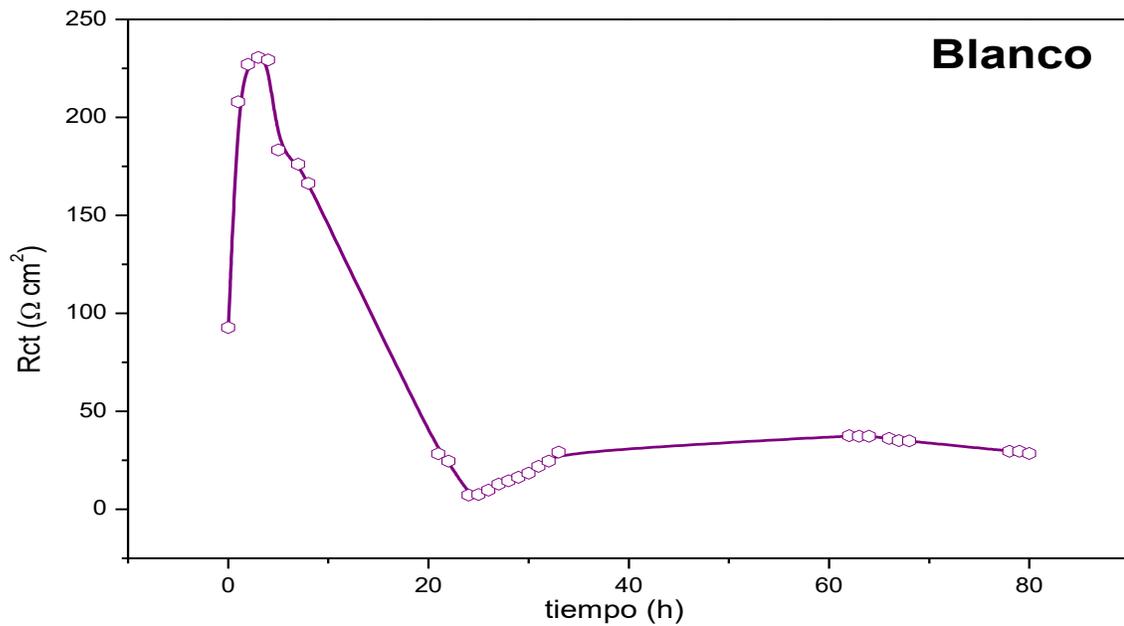


Figura 4. 49 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en ausencia de inhibidor a 25°C hasta 80 h.



Ahora bien, los siguientes diagramas de Nyquist fueron obtenidos utilizando GL-M y se presentan en la figura 4.50. Al igual que la prueba anterior esta se realizó durante un tiempo de inmersión prolongado. Al inicio de la prueba la resistencia en presencia de este Inhibidor genera un valor de 800 ohm, después de una hora este valor aumenta al doble, esto lleva a considerar que el inhibidor durante las primeras horas se adsorbe sobre el material de buena forma, es decir la capa es compacta y evita que los iones metálicos difundan hacia el seno de la solución disminuyendo el proceso corrosivo. En la gráfica se puede ver como el inhibidor actúa de buen modo durante la hora 4,5 y 6 donde obtiene su mayor rendimiento.

Cuando se toma la medición a la hora 7 la resistencia disminuye súbitamente desde 2000 ohm hasta 1700 ohm, esta tendencia en el decremento continua durante toda la prueba no importando el flujo del tiempo puesto que los valores de resistencia obtenidos fueron incluso más pequeños cuando se tomaron las mediciones después de 20, 30, 45 y hasta 300 horas de inmersión. De esto se puede deducir que el GL-M es sumamente efectivo durante un periodo no mayor a 8 horas. Por otra parte, a pesar de que la tendencia es negativa, si se comparan los valores de resistencia de esta prueba con los obtenidos en ausencia de inhibidor las eficiencias son por supuesto bastante notables.

Además, si se hace un enfoque mayor en la figura 4.51 se puede ver el pico de máximo rendimiento y como la resistencia decae posteriormente. Para el autor de este proyecto es interesante hacer notorio el pequeño plato que se formó de 20 a 30 h. Es interesante porque de este comportamiento se deduce que la capa formada por el inhibidor, aunque no tan eficiente como en la hora 6 y 8 fue lo bastante compacta en ese rango para evitar la migración de iones tanto del seno de la solución hacia superficie como de la interface hacia el seno. En realidad, el inhibidor es bastante efectivo incluso después de 45 horas ya que haciendo la conversión a eficiencia el valor obtenido fue de más de 85%, esto es debido a que a ese tiempo el valor de resistencia adquirido en el blanco fue menor de 30 ohm.

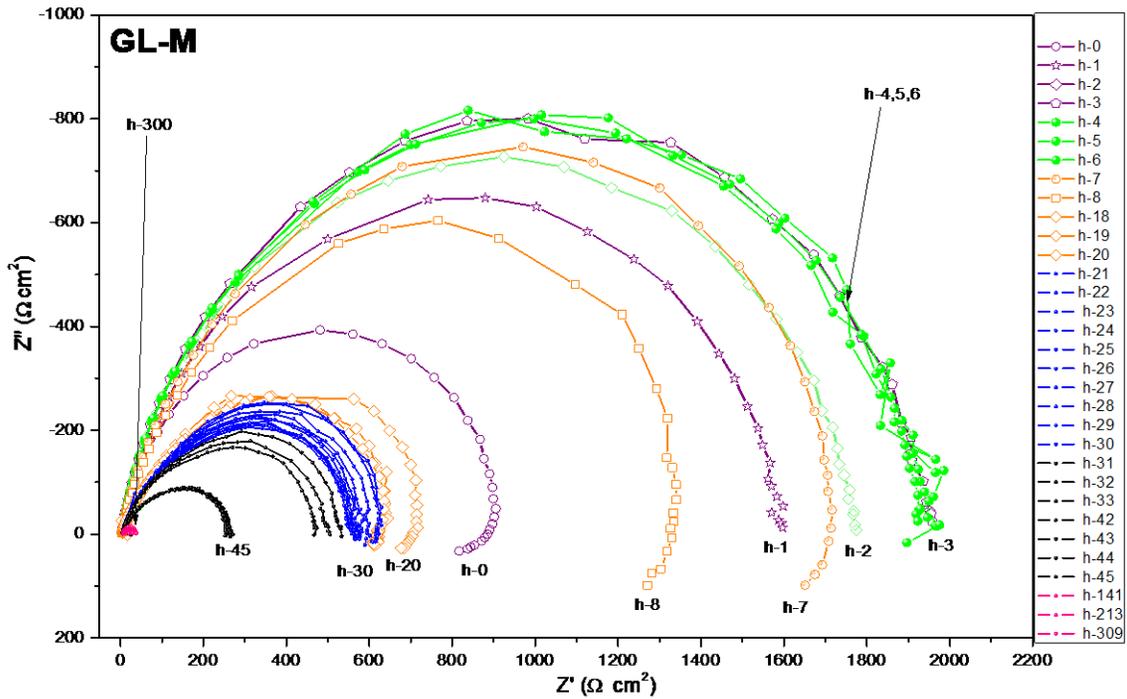


Figura 4. 50 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de GL-M a 25°C por más de 300 h.

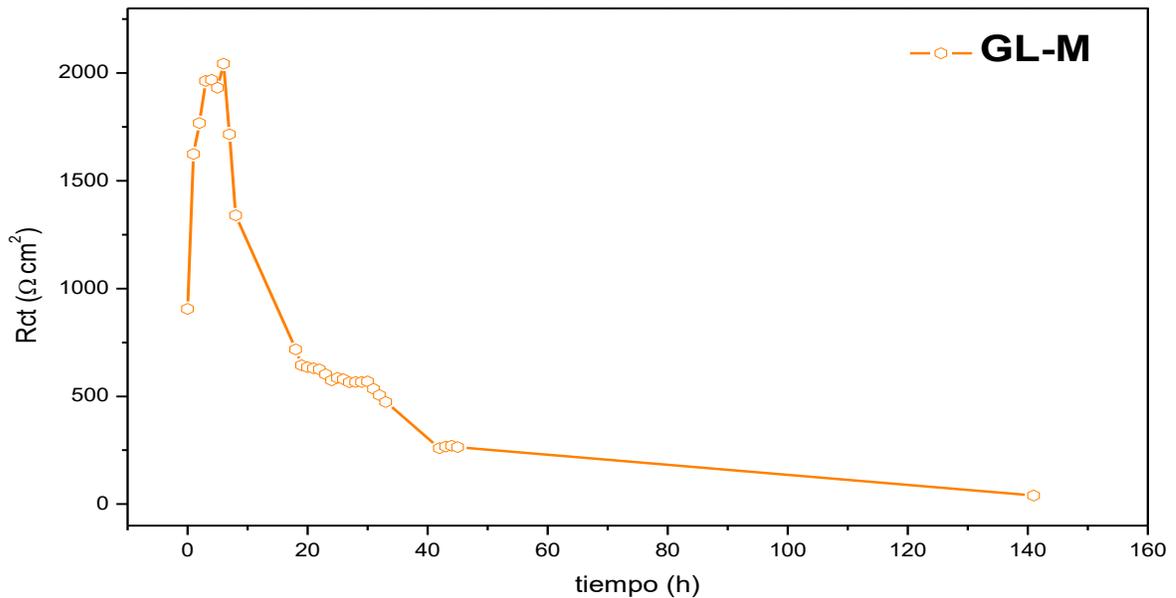


Figura 4. 51 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de GL-M a 25°C por más de 300 h.



Para ilustrar los resultados de la prueba utilizando *Lentinula Edodes* (LE-M) se presenta la figura 4.52, el diagrama de Nyquist describe visiblemente el comportamiento de *Lentinula Edodes* con el tiempo.

El primer punto por resaltar en esta prueba es la gran diferencia que existe entre los valores obtenidos en la primera medición utilizando LE-M y GL-M, al utilizar este último en la primera hora se obtuvo un valor de 800 ohm y con LE-M se obtuvo un valor alrededor de los 250 ohm. Hasta la hora 7 el aumento de la resistencia en presencia de LE-M fue gradual, los diagramas de Nyquist en color morado muestran este comportamiento.

Es importante destacar que a la hora 17 ocurre una disminución alrededor de 200 ohm con respecto a la última medición (hora 7). Posteriormente a la hora 18 la eficiencia vuelve a aumentar, en este punto el aumento de resistencia, aunque pequeño es gradual, es decir aumenta con el tiempo desde la hora 19 hasta la hora 33. Es lógico pensar que en este punto la eficiencia máxima de inhibición podría ser en el rango de 30 a 35 horas debido a que la resistencia no manifestó cambios significativos en ese periodo, sin embargo, la prueba se dejó continuar e inesperadamente el valor de R_{ct} volvió a aumentar hasta obtener un valor de 1540 ohm a la hora 45. Mientras que para GL-M a esta misma hora el valor obtenido fue de 250 ohm.

Claramente se puede notar como LE-M es un inhibidor efectivo, al menos en ese rango de tiempo.

La cuestión fue que el experimento se dejó continuar debido a los buenos resultados que se obtuvieron en el rango de tiempo anteriormente mencionado. Para dar continuidad al experimento se realizaron mediciones 100 horas después de la última lectura tomada (hora 45) sin perturbar el electrolito ni la celda electroquímica

Los resultados se presentan de igual forma en la figura 4.52, se observa cómo la hora 147 representada con una línea roja da un valor de 1580 ohm, este valor fue el máximo que se generó en esta prueba. La resistencia obtenida a la hora 285 cae ligeramente hasta un valor de 1445 ohm. (Diferencia de 135 ohm).

Después de esta última medición se tomaron lecturas a 72 y 100 h más para dar un total de 450 horas de prueba. El resultado final es que la resistencia se mantuvo en valores alrededor de 1000 ohm.

Con esto en mente es posible decir que LE-M realmente es un buen inhibidor que puede ser utilizado por más de 400 h sin tener que agregar más sustancia a la celda bajo las condiciones de prueba mencionas en la parte experimental.

Sumado a esto se presenta la figura 4.53 la cual muestra la dependencia de la resistencia con respecto al tiempo. Se observa un recuadro en la parte superior izquierda el cual representa el comportamiento exponencial de la resistencia en el rango de 20 a 45 h. Si bien es cierto que el inhibidor no se mantiene en su máximo, está por demás decir que el inhibidor es bastante estable y eficiente ya que en la última lectura tomada el valor de eficiencia generado fue arriba del 98%. Durante este rango (20-45) la capa formada fue lo bastante compacta como para evitar las reacciones de óxido reducción que genera el desprendimiento del material hacia el seno de la solución.

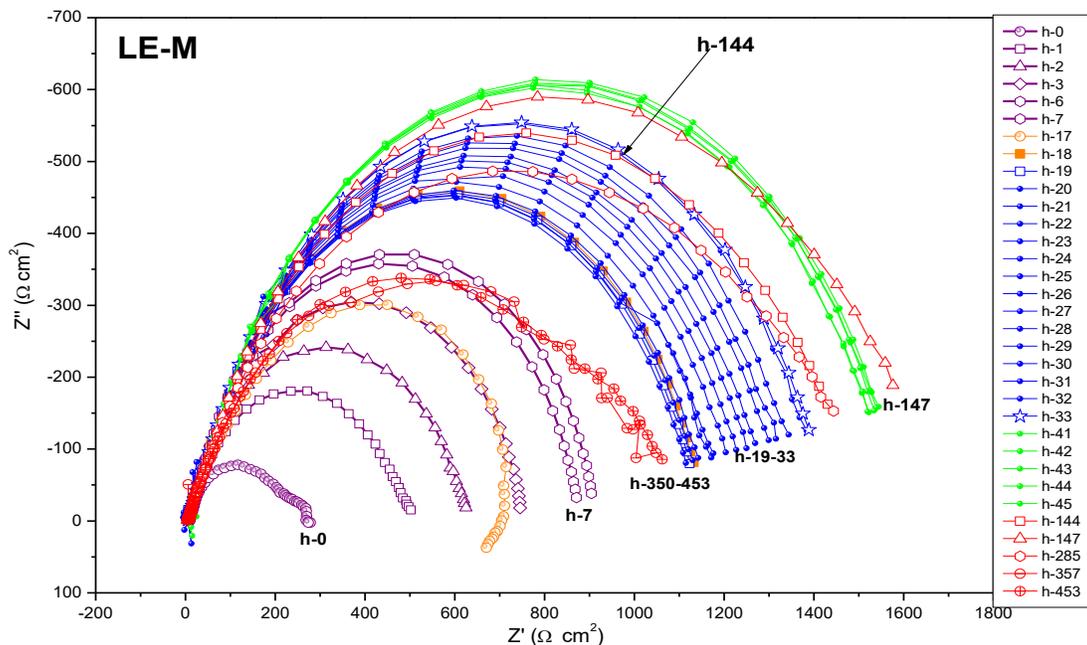


Figura 4. 52 Diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión del acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de LE-M a 25°C por más de 450 h.

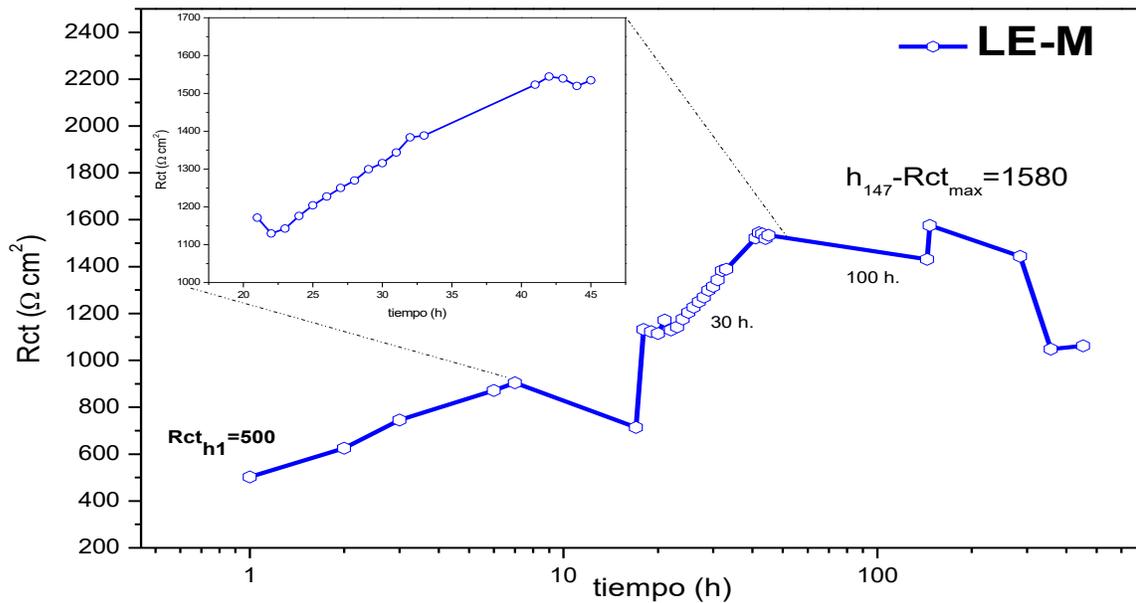


Figura 4. 53 Variación del valor de R_{ct} con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H_2SO_4 en presencia de LE-M a 25°C por más de 450 h.

Finalmente se presenta la figura 4.54 la cual es un claro resumen del comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo en presencia y ausencia de inhibidor.

Esto no es más que una prueba contundente de que LE-M es un inhibidor más eficaz que GL-M. La verdad es que este último tiene mejor rendimiento en las primeras horas, pero cuando se trata tiempos prolongados LE-M es por supuesto una mejor opción.

Para el caso de la solución sin inhibidor solo se realizaron mediciones hasta 80 debido a que el material prácticamente se estaba disolviendo en el electrolito. En base a este hecho es que se generaron resistencias casi despreciables comparadas con los valores utilizando inhibidor.

Para esta prueba fue considerada no necesaria la tabulación de los datos para observar las eficiencias, basta con solo observar esta última figura para deducir que son bastante aceptables.

Claramente el actuar de los inhibidores es debido a su alta afinidad de adsorción sobre el material.

Si bien es cierto que el proceso de adsorción depende de muchos factores tales como: las características electrónicas del inhibidor, la naturaleza de la superficie, la temperatura y presión de reacción, los efectos estéricos (para unas moléculas que se adsorben puede ser más o menos difícil llegar a adherirse en los sitios circundantes), la adsorción de una monocapa o multicapa y la variación del grado de actividad de los sitios en la superficie. Finalmente, el rol del inhibidor en las pruebas de corrosión posee dos implicaciones tanto cinéticas como termodinámicas. Por lo tanto pareciera que si no se trata el fenómeno de adsorción en experimentos de inhibición de la corrosión este no puede considerarse completo si se descuidan los aspectos cinéticos del problema en cuestión. (El-Awady, Abd-El-Nabey, & Aziz, 1992)

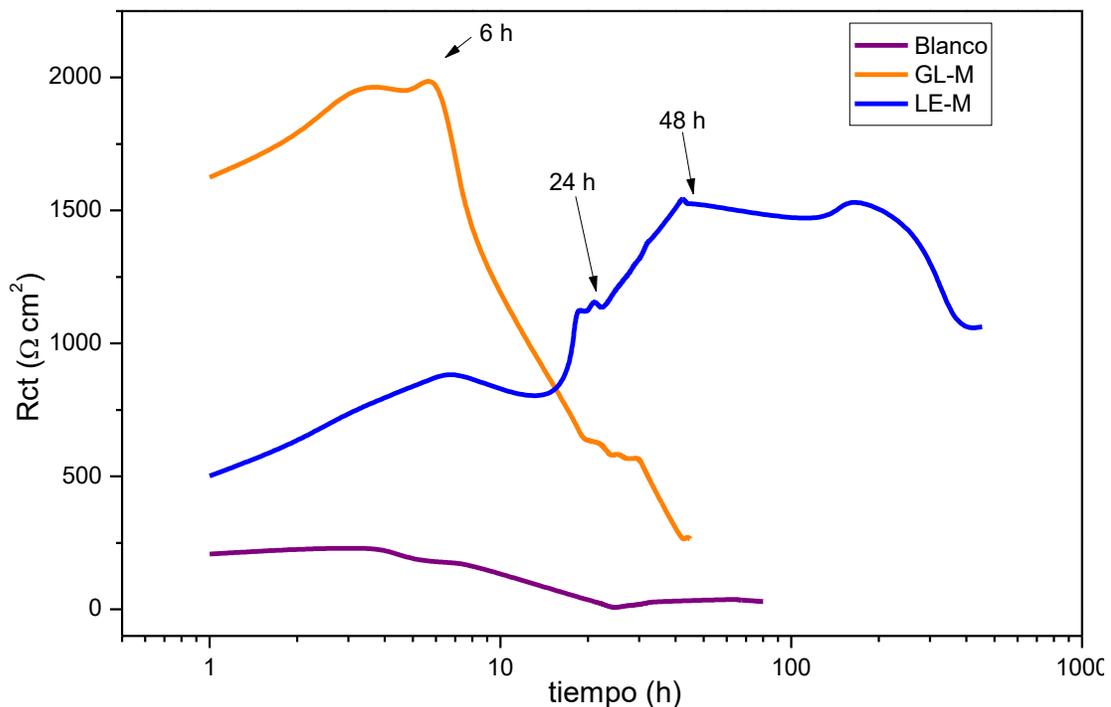


Figura 4. 54 Variación del valor de Rct con el tiempo, para el acero 1018 en 0.5 M H₂SO₄ en ausencia y presencia de GL-M y LE-M a 25°C.



4.6.3 Aplicación Posterior del Inhibidor

Después de la prueba de tiempo de inmersión en periodos prolongados se optó por experimentar con la post aplicación del inhibidor en el mismo sistema. Básicamente lo que se realizó fue añadir nuevamente inhibidor en diferentes concentraciones para ver si el material podría mejorar su resistencia a la corrosión nuevamente una vez que el inhibidor estuvo presente en mayor cantidad en la celda electroquímica.

En primera instancia se realizó el experimento con el sistema que poseía GL-M como inhibidor, la figura 4.55 concentra los resultados obtenidos. La última medición que se realizó en este sistema fue a la hora 309 donde el valor de resistencia fue de 39 ohm cm². Después de esta última lectura se dejó al electrodo sumergido durante 72 h más y posteriormente se realizó la medición, esta vez arrojando un valor de resistencia de 254 ohm (381 h).

Es necesario hacer énfasis en este cambio drástico puesto que la diferencia fue 215 ohm cm², además es necesario resaltar que el semicírculo obtenido posee una componente imaginaria mucho mayor que las mediciones tomadas hasta 309 h, por supuesto basados en este hecho se pensaría que la capacitancia del sistema es bastante grande, sin embargo es necesario recordar que la C_{dl} es inversamente proporcional a la R_{ct} (215 contra 39 ohm) por lo tanto la C_{dl} de la lectura en cuestión de acuerdo a la teoría de electroquímica debe ser pequeña comparada con la obtenida a 309 h no importando que su componente imaginaria sea mucho más pequeña. Por otro lado, en la figura también son representados como se mencionó anteriormente los diagramas de Nyquist generados cuando se agregaron diferentes concentraciones de inhibidor (136, 425, 741 y 1000ppm), al agregar la primera cantidad el valor de la R_{ct} aumento solo en una pequeña proporción, sin embargo, cuando se agregaron 745 ppm la resistencia del material incremento hasta un valor aproximadamente de 400 ohm cm². Caso contrario cuando fueron agregados 1000 ppm de inhibidor el valor de la R_{ct} disminuyó desde 400 hasta 323 ohm cm².

De esta prueba utilizando GL-M se puede inferir que el inhibidor de origen natural vuelve a bloquear los sitios donde posiblemente la capa se disolvió o donde se generaron poros que permitían la migración de iones del metal hacia la solución. Este es posible debido a que la prueba tomo demasiado tiempo en llevarse a cabo, además por literatura se sabe que este tipo de inhibidores tienden a degradarse (son biodegradables) y disminuir su capacidad de adsorción.

Hoy en día los compuestos ecológicos, especialmente derivados de extractos de plantas, llaman la atención como inhibidores efectivos en la protección de sustratos metálicos en soluciones ácidas por su biodegradabilidad, naturaleza no tóxica, aspectos económicos (alta disponibilidad de materia prima así como extracción a gran escala y bajo costo) (Chellouli et al., 2016)

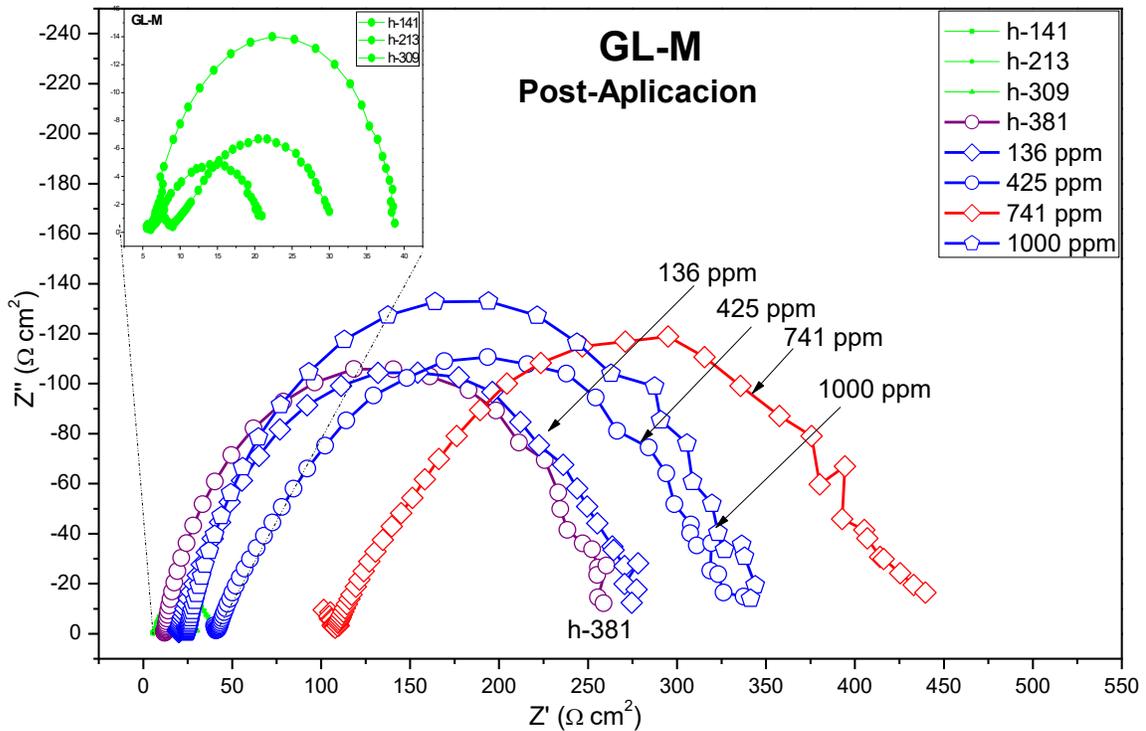


Figura 4. 55 Diagrama de Nyquist en función del tiempo utilizando GL-M, previamente el electrodo fue sumergido por un tiempo de 381 h.



La figura 4.56 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos de la prueba de post-aplicación del inhibidor *Lentinula Edodes* (LE-M) al igual que con GL-M la prueba se realizó después de pasadas 522 h. Es decir que después de este tiempo se volvió a agregar más inhibidor con la finalidad de ver si este era capaz de mejorar el valor de la R_{ct} del acero en cuestión.

Lo que se puede apreciar de la figura 4.56 es que después de la última medición (522 h) se agregó inicialmente 318 ppm y posteriormente 995, 1700 y 2000 ppm. Si se pone atención estos valores de concentración son mayores que los añadidos de GL-M, esto es debido a que durante toda la experimentación se manejaron volúmenes en lugar de concentraciones, y como se mencionó al inicio el rendimiento que generó la maceración del *Lentinula Edodes* fue mucho mejor.

Ahora bien, lo más interesante de esta prueba es el hecho que después de 522 h el inhibidor continuó con un valor de R_{ct} bastante satisfactorio, puesto que los valores de R_{ct} continuaron entorno a los 1000 ohm cm^2 . Aunado a eso al añadir más inhibidor en las diferentes cantidades mencionadas el valor de la R_{ct} volvió a aumentar (1100 ohm cm^2), este valor, aunque no es tan alto comparado con el original es bastante estable y parece mantenerse. Las líneas rojas en la figura muestran este último hecho.

Otra cosa interesante de mencionar es el contraste que hay entre la hora 147, 285 y 522, puesto que la relación entre ellas es que son casi el doble una de otra y la diferencia entre ellas es de aproximadamente 200 ohm cm^2 . Este hecho, aunque pareciera ser insignificante es del gusto del autor de este trabajo hacerlo notar. Lo más lógico es pensar que si se hubiera permitido que la prueba durara más de 1000 horas posiblemente la resistencia del material hubiera disminuido hasta 600 u 800 ohm cm^2 por el simple hecho de que el inhibidor de origen natural eventualmente se degradaría y el proceso corrosivo continuaría generando una disminución de la resistencia y por ende una disminución de la eficacia del experimento.

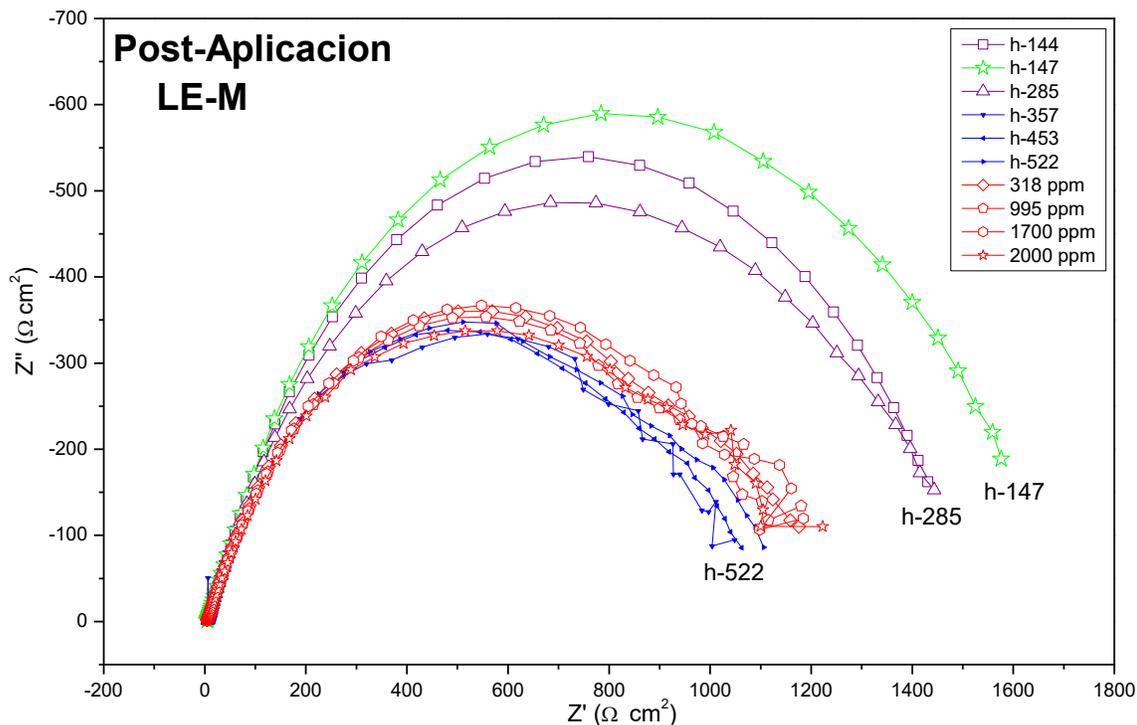


Figura 4. 56 Diagrama de Nyquist en función del tiempo utilizando LE-M, previamente el electrodo fue sumergido por un tiempo de 522 h.

4.7 Técnica Gravimétrica

La técnica gravimétrica o de pérdida de peso es una de las más utilizadas para la evaluación de inhibidores al tratarse de una técnica que permite determinar la tasa de corrosión en tiempo real. En este proyecto se llevó a cabo el uso de esta técnica en la evaluación de dos de los cuatro extractos tratados anteriormente. Todos los resultados mostrados a continuación son los promedios de al menos tres muestras metálicas de acero 1018.

4.7.1 Técnica Gravimétrica Utilizando *Ganoderma Lucidum*

La figura 4.57 ilustra los resultados obtenidos al utilizar GL-M como inhibidor, sobre el eje de las ordenadas se encuentra la pérdida de peso del material en miligramos, y en el eje de las abscisas es proyectada la concentración utilizada.



Se observan tres líneas de tendencia que representan las tres diferentes temperaturas utilizadas. (25°C, 40°C y 60° C)

Es claro que al utilizar el inhibidor a temperatura ambiente la pérdida de peso es mucho menor en comparación con los resultados obtenidos a 40°C y 60°C. Además, se observa que cuando no se aplica inhibidor los valores de pérdida de peso son mayores y por otro lado cuando se aumenta la concentración de inhibidor la pérdida de masa disminuye. La razón de este comportamiento ha sido comentada en la sección de técnicas electroquímicas aplicando diferentes temperaturas. Se debe principalmente al aumento de la cinética de reacción que es altamente modificada cuando se va de una temperatura menor a mayor y a que el área del metal cubierta por el inhibidor aumenta con la concentración, pero disminuye con la temperatura. Sin embargo, lo interesante es ver que independientemente de la temperatura aplicada, el inhibidor disminuye la velocidad de corrosión en un rango considerable, basta con examinar la figura 4.58 la cual representa la eficiencia obtenida en el experimento.

En este caso los colores de las gráficas se han invertido debido a que la eficiencia es mucho mayor a 25°C que a 40°C y 60°C.

Algo interesante acerca de esta grafica es notar que la eficiencia de inhibición para evitar el desprendimiento del material hacia la solución es extrañamente mejor a 60° que a 40°C, este es debido a que la pérdida de material en el blanco es mucho mayor a 60°C que a 40°C, sin embargo, los valores de pérdida de pesos una vez que el inhibidor es añadido son muy parecidos al utilizar ambas temperaturas. De ahí que al utilizar la fórmula para la obtención de la eficiencia los valores sean mayores a 60°C, por esa ligera diferencia.

Ahora bien, es preciso hacer notar que los valores de eficiencias a pesar de ser positivos no son tan buenos ya que estos rondan en el intervalo de 60 a 66% para las concentraciones más altas.

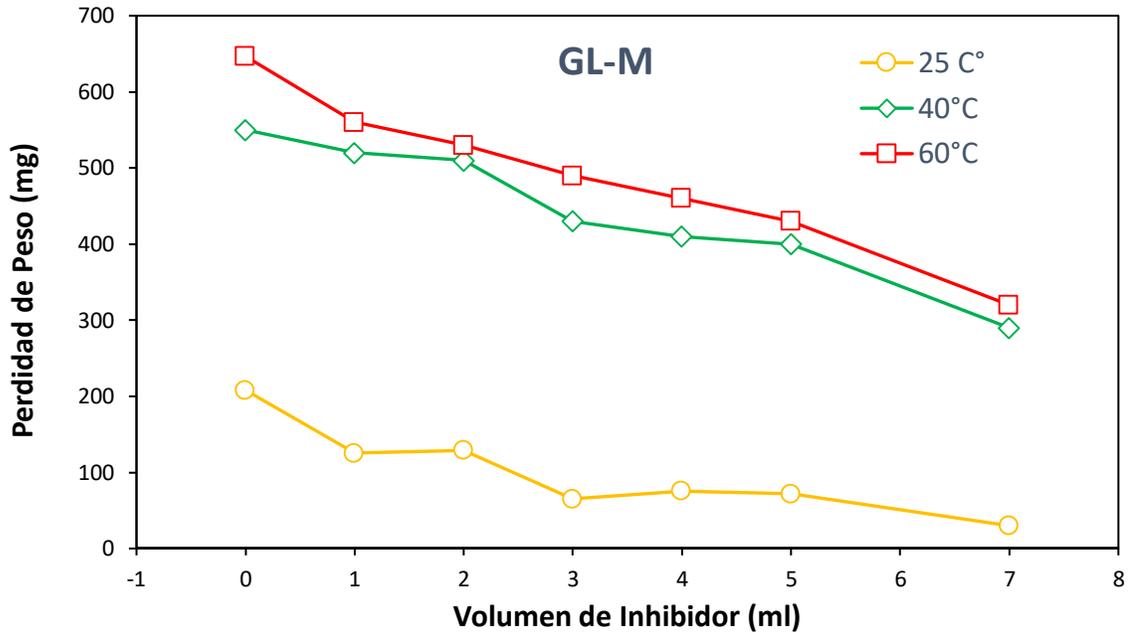


Figura 4. 57 Pérdida de peso en función del volumen (concentración) de inhibidor GL-M a tres temperaturas.

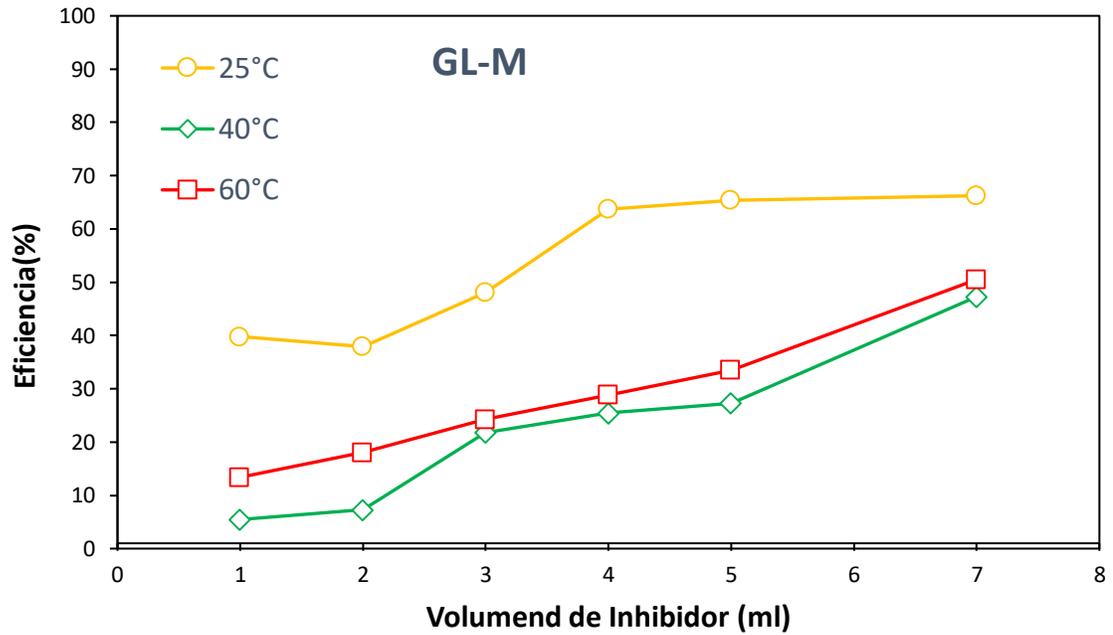


Figura 4. 58 Eficiencia de inhibición (técnica pérdida de peso) en función del volumen (concentración) de inhibidor GL-M a tres temperaturas.



Por otro lado, la tabla 4.29 colecta los valores calculados de la velocidad de corrosión, las eficiencias y el valor de theta que se define como la fracción cubierta por el inhibidor y es calculada al dividir el valor de la eficiencia por un cien por ciento.

La velocidad de corrosión permite prever el comportamiento del material en condiciones muy cercanas a las de su aplicación. La expresión más usada en estados unidos para la tasa de corrosión es mpy (mils per year).

Para convertir la velocidad de corrosión entre mpy y su equivalente a unidades métricas mm/año se utiliza el siguiente factor de conversión:

$$1 \text{ mpy} = 0.0254 \text{ mm/y} = 25 \text{ micrómetros/año.}$$

Y para calcular la tasa de corrosión debido a la pérdida del metal es utilizada la siguiente expresión:

$$\text{mm/año} = 87.6 \times (W/DAT)$$

Donde:

W= pérdida de peso en miligramos (mg)

D= densidad del material en g/cm³

A= área de la muestra en cm²

T= tiempo de exposición de la muestra en el electrolito en horas.

En base a la expresión citada arriba es como se calcularon los valores de C_R en mm por año, al igual que con las diferencias de peso el valor de C_R puede ser utilizado para calcular la eficiencia del experimento y del inhibidor dado que los valores en el blanco son mayores la diferencia en la tasa de corrosión a 20°C, 40° y 60° es bastante notable en presencia de inhibidor.



Inhibidor GL-M (ml)	Temperatura								
	25°C			40°C			60°C		
	C _R mm/año	η %	θ	C _R mm/año	η %	θ	C _R mm/año	η %	θ
0	20.53	-	-	54.30	-	-	63.83	-	-
1	12.37	39.76	0.398	51.34	5.45	0.055	55.29	13.39	0.134
2	12.75	37.90	0.379	50.35	7.27	0.073	52.32	18.03	0.180
3	10.67	48.06	0.481	42.45	21.82	0.218	48.37	24.22	0.242
4	7.45	63.73	0.637	40.48	25.45	0.255	45.41	28.86	0.289
5	7.11	65.38	0.654	39.49	27.27	0.273	42.45	33.50	0.335
7	6.93	66.23	0.662	28.63	47.27	0.473	31.59	50.51	0.505

Tabla 4. 29 Valores de la velocidad de corrosión, eficiencia y el parámetro theta obtenidos de la técnica pérdida de masa utilizando diferentes concentraciones de inhibidor GL-M a tres temperaturas.

Como es bien sabido, la electroquímica de los metales que se corroen envuelve dos o más semi-reacciones. En el caso de la corrosión del hierro bajo las condiciones experimentales solución acida aireada y un pH cercano a 1 y tres temperaturas la reducción de oxígeno representa la semi-reacción catódica. Por lo tanto, las semi-reacciones pueden ser expresadas por las siguientes ecuaciones:



La cantidad de hierro sólido perdido debido a la corrosión puede ser determinada ya sea midiendo la pérdida de peso o el espécimen de hierro metálico, o midiendo la concentración de los iones Fe^{2+} que son producidos en la solución (Chellouli et al., 2016).

En base a esto se realizó la pérdida peso del material y en secciones posteriores será discutida la técnica de análisis de iones hierro en la solución después de utilizar las técnicas electroquímicas para la evaluación.



4.7.2 Técnica Gravimétrica Utilizando *Lentinula Edodes*

La figura 4.59 representa las tendencias obtenidas de la técnica de pérdida de masa al utilizar LE-M a tres diferentes temperaturas. Es bastante notable como la pérdida de material es mucho menor en presencia de inhibidor, además es prudente hacer notar que a 25°C al agregar desde 1 hasta 7 ml los valores de pérdida de masa (mg cm^2) son muy similares, es decir que no importa que cantidad de inhibidor (LE-M) se utilice la pérdida de peso es mínima, estos valores van desde 50 hasta 8 mg cm^2 cuando se utiliza la concentración más alta.

La línea que representa los valores obtenidos a 40°C tiene una forma interesante ya que a inicio los valores cambian ligeramente desde 1 ml hasta 3 ml, después de eso se genera un cambio drástico el cual es interpretado como un aumento de la capacidad inhibidora de *Lentinula Edodes* pues al agregar 4, 5 y 7 ml el comportamiento es exponencial, es decir que hay un decremento en la pérdida de material bastante notorio. Esto puede deberse por supuesto al aumento de la concentración de moléculas inhibidoras en la superficie del acero que al igual que en las técnicas electroquímicas se adsorben en los sitios activos formando la película que evita la disolución sustancial del material.

En su trabajo de investigación Eddy propone un mecanismo de inhibición. (N. O. Eddy, 2009) pero muchos autores coinciden que un paso importante es basado en la siguiente teoría: la inhibición de la corrosión es iniciada por el inhibidor el cual se adsorbe sobre la superficie del metal con el subsecuente desplazamiento de moléculas de agua adsorbidas permitiendo una adsorción específica sobre la superficie metálica. Algunos de los componentes principales de *Lentinula Edodes* como polisacáridos, aminoácidos, triterpenos, proteínas, poseen heteroátomos tales como N, O, S dentro de su composición, así la inhibición de la corrosión del acero 1018 puede ser atribuida a la adsorción de los componentes de *Lentinula Edodes* a través de estos átomos que son considerados como centros de adsorción sobre la superficie metálica, creando de este modo una barrera para evitar el transporte de carga y masa y así aislar el metal de un ataque mayor de

los iones agresivos (Sangeetha, Rajendran, Muthumegala, & Krishnaveni, 2011). El decremento en la eficiencia de inhibición con el incremento de la temperatura indica que los componentes extraídos de este hongo fueron en su mayoría físicamente adsorbidos o degradados sobre la superficie del acero 1018 (Arango, 2012).

A 60°C aunque los valores de pérdida de masa son menores con inhibidor esto no son tan notables como los obtenidos a 25°C y 40°C, nuevamente esto es interpretado como un cambio en la cinética de la reacción, ya que al aumentar la temperatura la capa de inhibidor formada no es tan estable y eventualmente es deprendida, esto puede corroborarse en los estudios realizados por Orubite y Oforka quienes utilizaron extracto de hojas de *Nypa fruticans* para reducir la corrosión de un acero de bajo carbón en solución de HCl. (Orubite & Oforka, 2004). Si bien es cierto que la capa no puede contrarrestar las reacciones de óxido reducción totalmente, gracias la gráfica puede notarse que el inhibidor está tratando de proteger al material, aunque esta eficiencia sea dependiente de la concentración.

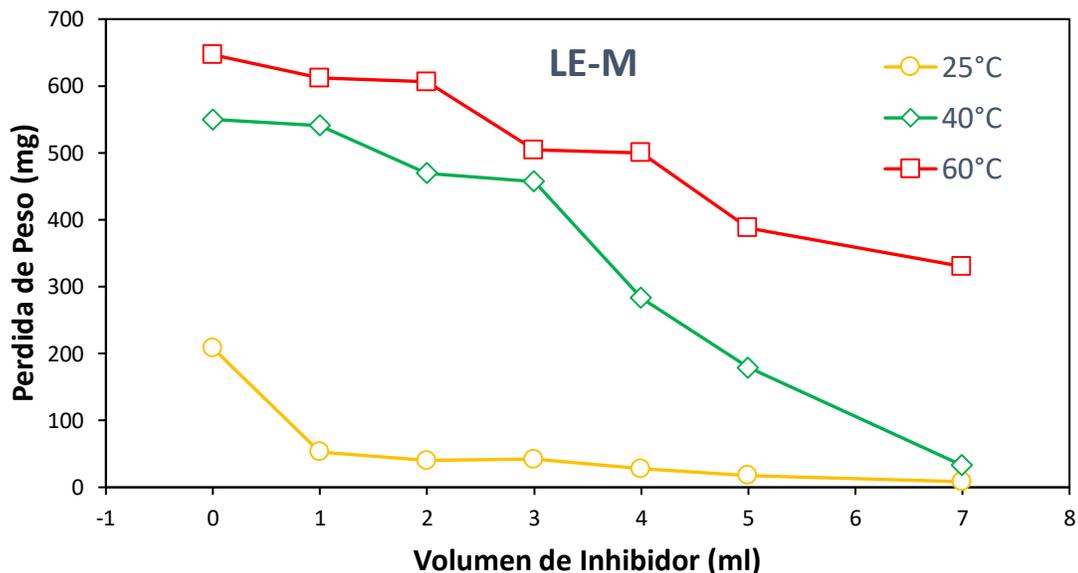


Figura 4. 59 Pérdida de masa en función del volumen (concentración) de inhibidor LE-M a tres temperaturas.

La figura 4.60 muestra las eficiencias obtenidas de esta prueba, aquí se puede ver más claro que *Lentinula Edodes* es un inhibidor altamente eficiente a 25°C donde la pérdida de material no es tan notable como en las otras dos temperaturas. Es interesante porque los valores de eficiencia para *Lentinula Edodes* son mayores que *Ganoderma Lucidum* a pesar de haber sido evaluados bajo las mismas condiciones.

El compartimento a 40°C y 60°C grados fue algo digamos esperado pues al aumentar la temperatura de 40°C a 60°C la eficiencia decreció.

En este apartado es importante hacer notar que al utilizar desde 4 hasta 7 ml a 40°C la tendencia en la inhibición se comporta de manera exponencial, conforme se aumenta la concentración la eficiencia aumenta hasta casi llegar al punto de igualar a la eficiencia obtenida a 25°C. Con esto comportamiento *Lentinula Edodes* nuevamente comprueba que es un excelente inhibidor aún bajo diferentes temperaturas de prueba.

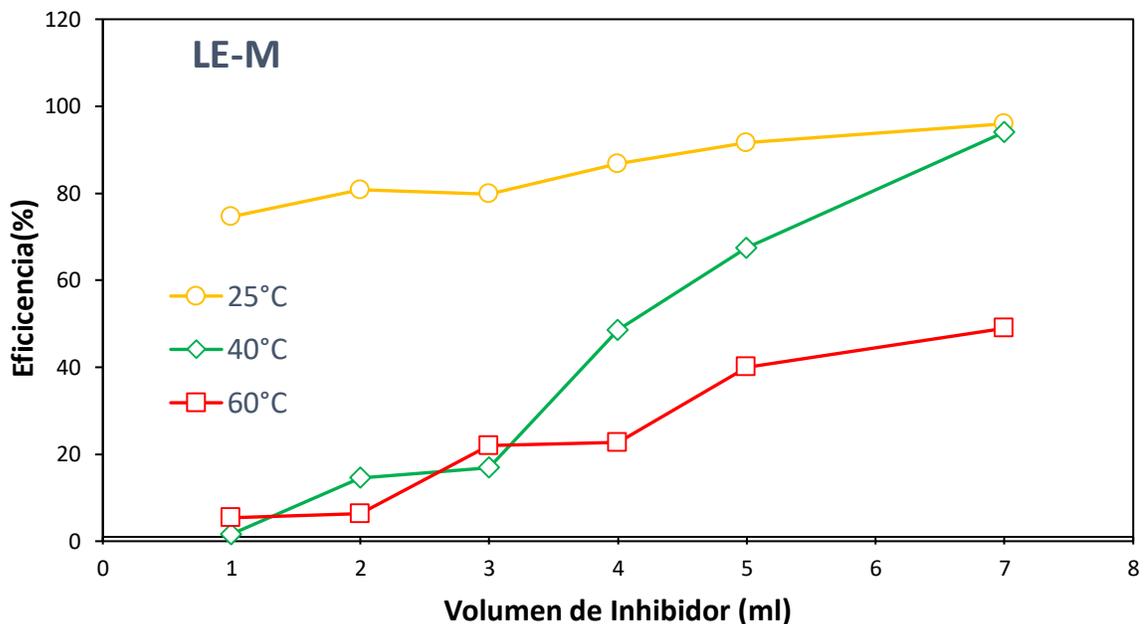


Figura 4. 60 Eficiencia de inhibición (técnica pérdida de peso) en función del volumen (concentración) de inhibidor LE-M a tres temperaturas.



Finalmente la tabla 4.30 representa los valores de la velocidad de corrosión en mm/año, la eficiencia de inhibición para evitar la pérdida de material y el valor de theta que es un valor que permite relacionar la superficie cubierta por el inhibidor y que da la pauta para realizar los cálculos correspondientes y determinar el proceso de adsorción, ya que en el campo de los inhibidores este proceso importante puede tratarse de una fisiorción o Quimisorción,

Inhibidor LE-M (ml)	Temperatura								
	25°C			40°C			60°C		
	C_R mm/año	η %	θ	C_R mm/año	η %	θ	C_R mm/año	η %	θ
0	20.53	-	-	54.30	-	-	63.83	-	-
1	5.21	74.62	0.746	53.40	1.65	0.017	60.39	5.40	0.054
2	3.95	80.77	0.808	46.37	14.60	0.146	59.83	6.28	0.063
3	4.14	79.86	0.799	45.12	16.91	0.169	49.80	21.99	0.220
4	2.71	86.78	0.868	27.93	48.56	0.486	49.36	22.67	0.227
5	1.73	91.59	0.916	17.67	67.45	0.675	38.30	39.99	0.400
7	0.83	95.96	0.960	3.23	94.05	0.941	32.59	48.95	0.489

Tabla 4. 30 Valores de la velocidad de corrosión, eficiencia y el parámetro theta obtenidos de la técnica pérdida de peso utilizando diferentes concentraciones de inhibidor LE-M a tres temperaturas.

4.8 Análisis de Probetas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Después de realizar la prueba de pérdida de peso se obtuvieron micrografías de las muestras corroídas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido

El análisis superficial fue llevado a cabo por la técnica de MEB con la finalidad de evaluar la morfología del sustrato de hierro expuesto en la solución acida a las tres diferentes temperaturas (Chellouli et al., 2016).

Las micrografías del sustrato de hierro después de 24 horas de inmersión en ácido sulfúrico 0.5 M- en ausencia de inhibidor son presentadas en la figura 4.61. Como se puede observar se presenta 6 micrografías las cuales corresponden al sustrato de hierro lavado y sin lavar.



Sin lavar básicamente se refiere a que después de la inmersión las muestras se analizaron tal cual fueron obtenidas, es decir con los productos de corrosión formados. Posteriormente estas mismas muestras fueron estudiadas después de realizarles un lavado químico con la solución Clark. Con este lavado la capa de productos de corrosión fue removida haciendo posible observar las zonas donde el ataque electroquímico fue mayoritario.

Así mismo estas micrográficas releva un severo ataque debido a que las muestras fueron expuestas al electrolito ácido generando un proceso de corrosión puro, aunado a esto la ausencia de inhibidor es bastante notable en los tres casos (25°C, 40°C y 60°C) además en las figuras 4.60 a),c),d) que son las muestras obtenidas sin lavar se puede observar la capa de corrosión, esto es fácilmente dilucidado por las grietas formadas las cuales revelan que la capa está presente. Para 25°C el ataque es ligeramente menor que a 40°C y 60°C, después de lavar las muestras, claramente se observa el sustrato sumamente atacado y dañado, e incluso se pueden ver zonas donde pareciera haber ocurrido corrosión por picadura (60°C) sin embargo en base al comentario anterior también se puede corroborar que el ataque y la pérdida de material fue menor a 25°C ya que las cavidades formadas no fueron tan pronunciadas como en las obtenidas a 40°C y 60°C.

La figura 4.62 muestra las micrográficas obtenidas al utilizar GL-M como inhibidor en el sistema electrodo electrolito durante 24 horas de inmersión.

Al igual que en el caso anterior se obtuvieron imágenes de la muestra sin lavar y lavadas. La figura a), c), e) son las obtenidas a 25°C, 40°C y 60°C respectivamente sin lavar. Se puede ver que la capa está formada por productos no conductores por lo que se puede deducir que estos productos son el resultado de la interacción de las moléculas que son parte de la composición química del inhibidor. Si bien es cierto que la capa a 25°C y 40°C no es tan compacta se puede ver mayor rugosidad y una morfología no uniforme la cual es el indicio de

que el inhibidor interactuó con los productos de corrosión para formar un compuesto más estable.

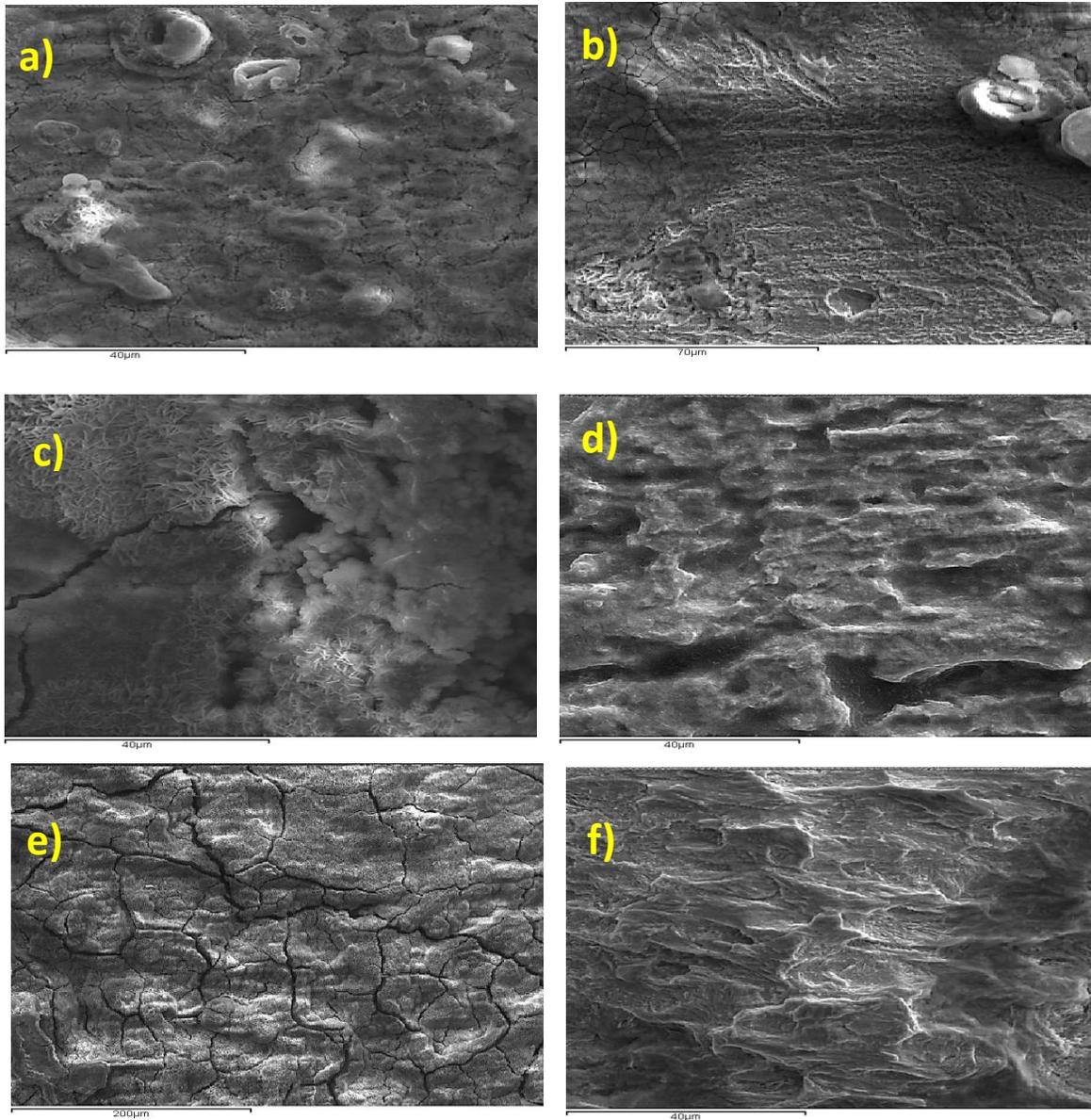


Figura 4. 61 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor. a) Sin lavar y b) lavada a 25°C, c) sin lavar y d) lavada a 40°C, e) sin lavar y f) lavada a 60°C.

A 60°C a pesar de utilizar inhibidor la micrografía muestra una morfología no uniforme con mucha rugosidad y sobre todo se observan algunas cavidades donde se aprecia como el metal se disolvió en electrolito, esto por supuesto es



un hecho de esperarse ya que las pruebas anteriores mostraban como el inhibidor es poco eficiente a esa temperatura. Las imágenes b), d), y f) son las obtenidas de las muestras después de realizarse el lavado químico con la solución Clark.

Se observa como a 25°C y 40°C aparecen zonas compactas donde el electrolito no pudo penetrar y disolver el material gracias a la capa que se formó, en la micrografía a 25°C se observan algunas cavidades las cuales son generadas posiblemente porque en algunas zonas el inhibidor no se adsorbió completamente dando lugar a la difusión de iones del seno de la solución hacia la superficie metálica y posteriormente la pérdida de masa debido a las reacciones de oxidación-reducción.

Para el caso de 40°C el inhibidor parece haber actuado de buena manera ya que la zona compacta parece no haber sufrido un ataque tan agresivo a pesar de estar 20 grados de temperatura arriba de la primera. En esta misma imagen se aprecian dos zonas, la ya mencionada zona compacta y otra que parece parte de la capa que no se removió después del lavado químico, lo que se puede deducir es que los productos formados son bastante adherentes y posiblemente son parte ahora del sustrato debido al proceso Quimisorción el cual es debido a la compartición de electrones entre el sustrato y las moléculas mayoritarias de GL-M. A 60° se puede ver como la muestra fue atacada severamente a pesar de estar presente el inhibidor, la morfología presentada es sumamente rugosa, no uniforme y con bastantes zonas donde el material fue disuelto, las cavidades formadas son claramente debidas a que el inhibidor no fue capaz de contrarrestar el efecto del ácido sobre el material a esta temperatura.

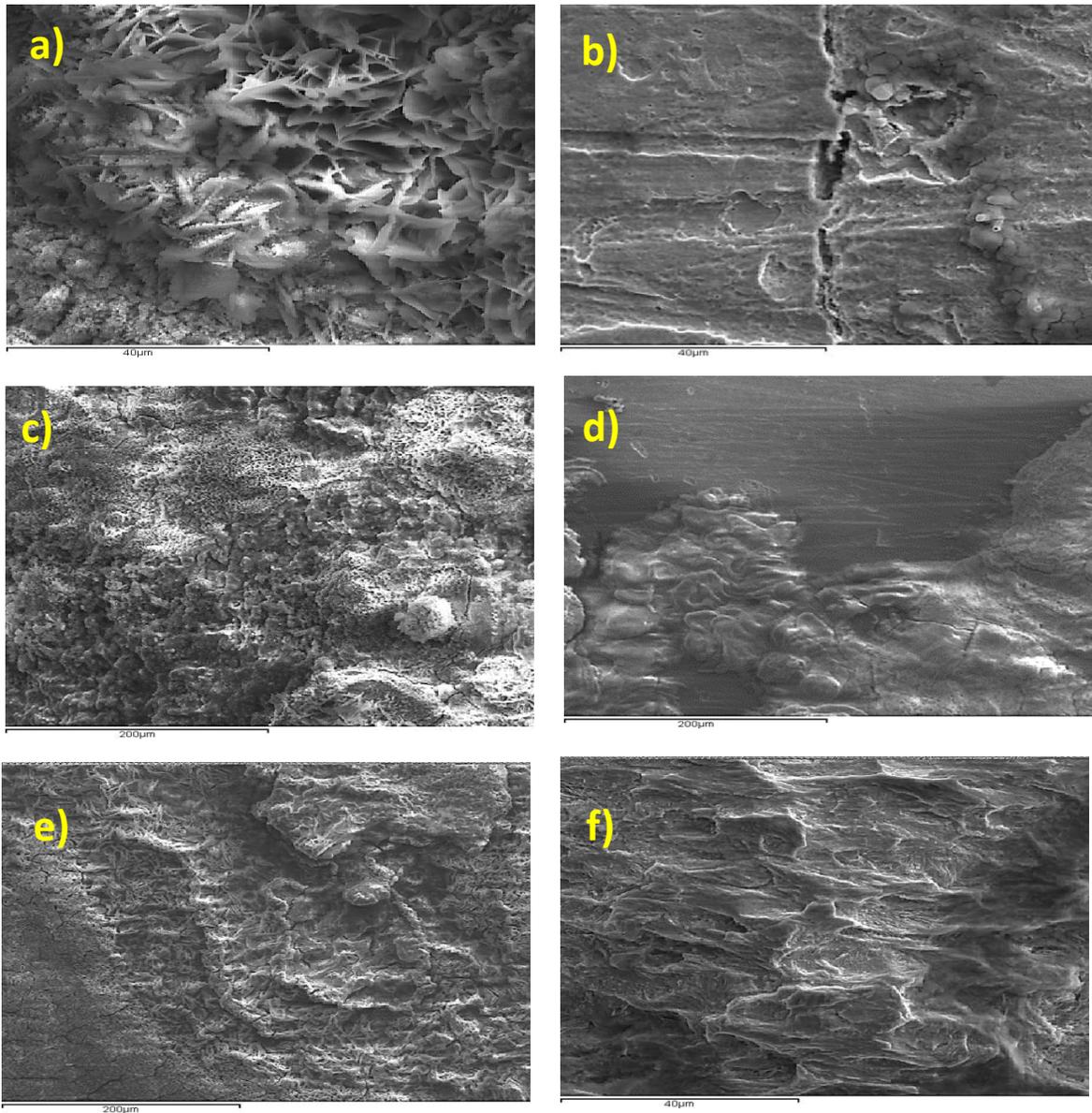


Figura 4. 62 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en presencia de inhibidor GL-M. a) Sin lavar y b) lavada a $25^\circ C$, c) sin lavar y d) lavada a $40^\circ C$, e) sin lavar y f) lavada a $60^\circ C$.

La figura 4.63 corresponde a las micrografías obtenidas al utilizar LE-M como inhibidor. Con lo que respecta a a), c) y d) son las obtenidas sin lavar.

Las tres imágenes son muy similares, poseen productos de corrosión no conductores los cuales se caracterizan por ser grisáceos, ya que al ser parte de un compuesto formado entre los productos de corrosión del acero y las moléculas



del inhibidor su composición mayoritaria es debida a compuesto orgánicos unidos por enlaces covalentes que no son capaces de conducir electrones libremente.

A 25°C la capa formada posee zonas compactas donde el electrolito no pudo difundir evitando así la formación de iones. Además se puede observar varios aglomerados de tamaños similares dispersos por toda la superficie, dando indico que la sustancia inhibidora interactúo con el material para forma estos productos no conductores.

Para 40°C los aglomerados son más grandes. Tenido en promedio un radio de 25 micras, se aprecian zonas compactas donde no se logra observar picaduras u otro tipo de corrosión importante. Claramente el inhibidor junto con el material forma este tipo de aglomerado no conductor debido a la naturaleza orgánica de las heterotermos involucrados.

A 60°C la superficie parece haber sufrido un ataque corrosivo mayor, al igual que las micrografías anteriores se pueden observar la formación de pequeños aglomerados. Además, claramente se aprecian zonas con una rugosidad mayor, indicando que el ataque corrosivo fue más notable a esa temperatura. La corrosión fue relativamente uniforme ya que no hay se aprecia ninguna evidencia de ataque por picadura.

Las figuras b), d) y f) son las obtenidas después del lavado químico, una vez removidos los productos de corrosión a 25°C se aprecia zonas bastante compactas donde aparentemente no hubo ataque electroquímico, algunos aglomerados que no fueron removidos también son observados. La hipótesis acerca de estos productos es que el proceso de adsorción puede tratarse de un proceso de Quimisorción donde los productos de corrosión formada enlaces de tipo covalente con el sustrato lo que les permite adherirse con mayor fuerza así resistir la remoción que se hace con la solución Clark. Esta micrografía sin duda es de gran apoyo para nuevamente revindicar que *Lentinula Edodes* en su



versión de extracto obtenido mediante el método de maceración es un buen inhibidor que permite reducir en gran medida el proceso corrosivo.

A 40°C después de lavado químico como en el caso anterior existen remantes de productos de corrosión (aglomerados). Se observan algunas zonas relativamente lisas donde la pérdida de material sucedió en menor medida. No se observan fisuras ni cavidades sobresalientes indicando así una corrosión mayoritariamente uniforme.

A 60 es un caso totalmente diferente, se observan zona severamente atacadas, fisuras de gran tamaño por donde el electrolito pudo difundir y continuar con el ataque al acero. El tipo de corrosión puede traerse de un ataque localizado provocando esas grandes fisuras.

Debido a que el extracto del *Lentinula Edodes* posee una composición compleja los grupos funcionales pueden inhibir o acelerar la corrosión, con esto se explica por qué en esta micrografía se generan zonas con picadura y en otras con corrosión uniforme que puede ser protectora de la estructura interior del acero.

La figura 4.64 muestra cuatro imágenes, a) es el sustrato de acero 1018 simplemente pulido con lija grado 600, la b) fue obtenida después de que la muestra fue sumergida en H_2SO_4 0.5 M sin inhibidor y finalmente la figura c) y d) fueron obtenidas en el mismo sistema con 1 ml y 7 ml de inhibidor LE-M respectivamente.

El análisis visual de la figura b) deja en evidencia como la superficie fue corroída por el ácido. Por otro lado, la figura c) y d) permiten ver que el inhibidor protegió al material de buena manera, incluso se logran apreciar pequeñas zonas lisas (encerradas círculos rojos) donde parece ser que aún quedaron remanentes de inhibidor, estas zonas destacan por tener formas de algún producto aplanado y estar dispersas por toda la superficie.

Es impórtate mencionar que las imágenes con inhibidor presentan menos rugosidad y ataque que la obtenida en ausencia de este.

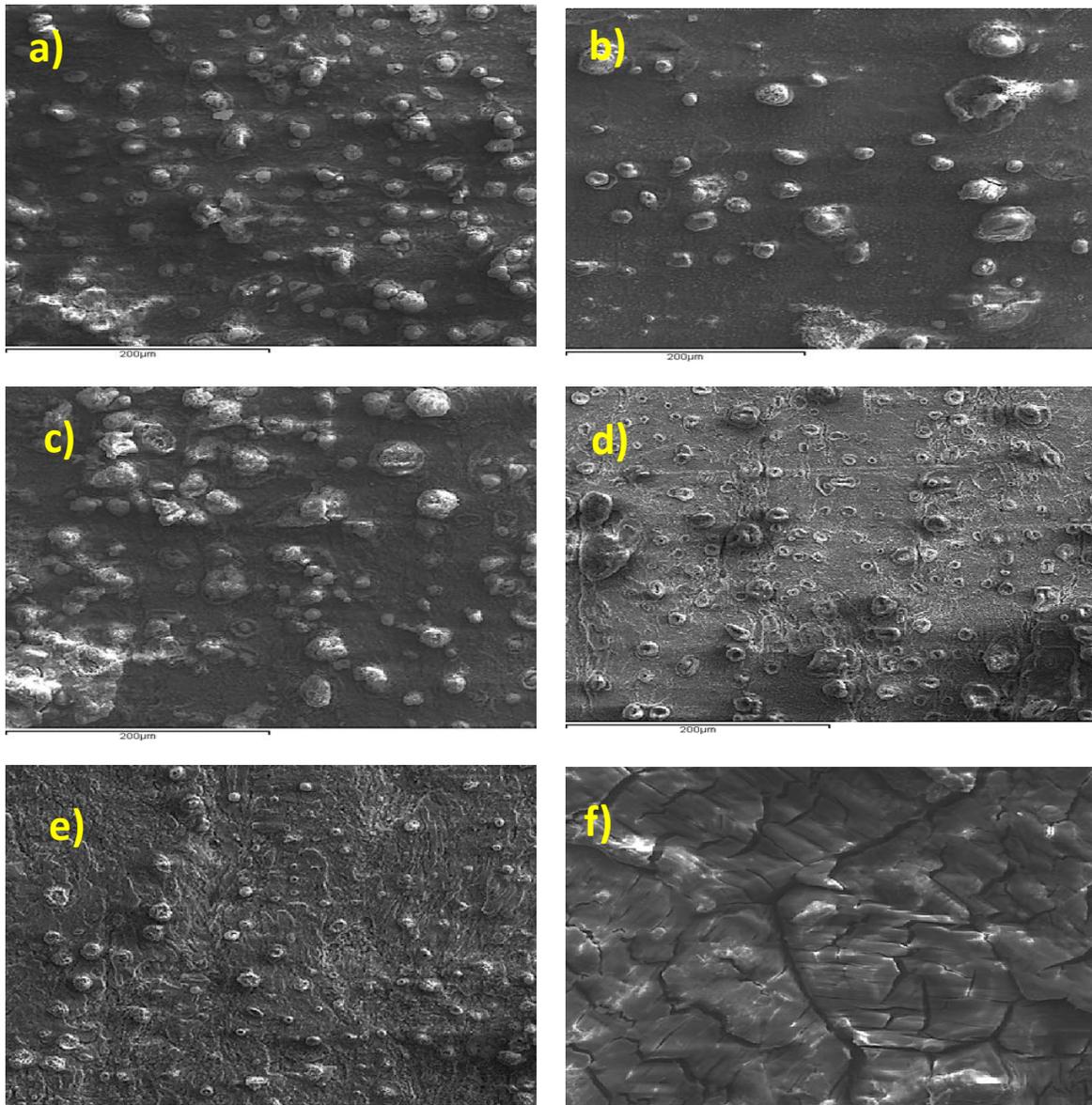


Figura 4. 63 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en presencia de inhibidor LE-M. a) Sin lavar y b) lavada a 25°C, c) sin lavar y d) lavada a 40°C, e) sin lavar y f) lavada a 60°C.

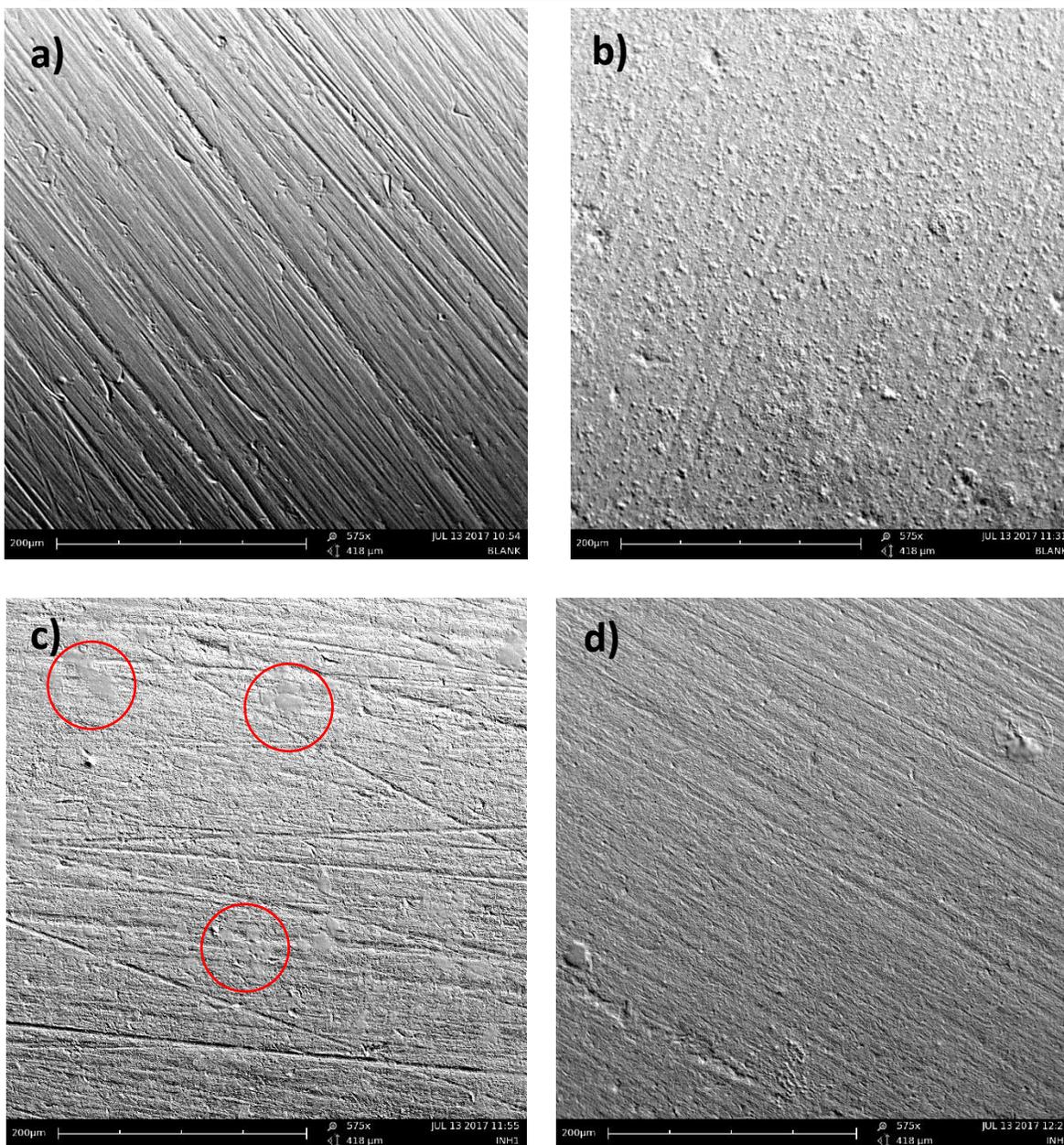


Figura 4. 64 Micrografías del acero 1018 después de 24 horas de inmersión en H_2SO_4 0.5 M obtenidas con un microscopio Phenom XL. a) Sustrato (acero1018), b) muestra en ausencia de inhibidor a c) 1 ml de inhibidor d) 7 ml de inhibidor.

4.9 Análisis Visual del Efecto Inhibidor sobre la Muestra de Acero 1018

El efecto del inhibidor sobre la corrosión fue evaluado con la inmersión y el análisis visual de la muestra de acero.

La Figura 4.65 muestra de manera contundente como el inhibidor evita la disolución metálica en gran medida al reducir la formación de hidróxido de hierro. De lado izquierdo la muestra fue totalmente corroída ya que el sistema está en ausencia de inhibidor. De lado derecho la pieza fue sumergida en el electrolito en presencia de 5 ml de inhibidor, el ataque electroquímico existe pero en menor medida ya que la muestra parece haber sido cubierta por una barrera protectora que evito su disolución.



Figura 4. 65 Efecto protector del inhibidor LE-M. De lado izquierdo se presenta una muestra de acero al carbono 1018 en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor y de lado derecho se tiene la muestra con el ácido en presencia de 5 ml de inhibidor. El tiempo de inmersión fue de 15 días.



4.10 Caracterización de los Extractos por Técnicas Instrumentales

Hasta ahora solo se han descrito los resultados haciendo un enfoque sobre las técnicas electroquímicas y sus respectivas variantes así como del uso de la técnica de pérdida de peso. Como se sabe las técnicas electroquímicas dan información acerca del comportamiento electroquímico de la interface metal electrolito, y la técnica de pérdida de peso literalmente da el peso que se pierde cuando la muestra de acero 1018 es sumergida en la solución y comienza a reaccionar con esta.

Sin embargo, hasta este punto no se ha tomado en cuenta que pasa después de realizar estas pruebas, es decir que no se ha hecho ningún enfoque acerca de los cambios que ocurren al electrolito, al inhibidor, y a la mezcla electrolito inhibidor.

Ahora bien, en esta parte se pretende analizar en gran parte cual es el comportamiento del extracto junto con el electrolito una vez que las pruebas han finalizado, para ello se tomaron muestras del electrolito antes de poner las pruebas electroquímicas y después de estas, además se analizaron las muestras líquidas que fueron obtenidas de la prueba gravimétrica. Para la caracterización se utilizaron varias técnicas de química analítica las cuales se mencionan a continuación:

- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO
- ESPECTROSCOPIA UV
- ANALISIS QUIMICOS-CUANTIFICACIONES
- HPLC
- DIFRACCION DE RAYOS X

Estas técnicas como se describió en la parte de revisión bibliográfica son de gran ayuda para la caracterización de muestras líquidas y algunas veces bajo ciertas condiciones de muestras sólidas. En esta sección se describen los resultados obtenidos de la caracterización química la cual junto con las técnicas



electroquímicas y pérdida de peso dan soporte a toda la investigación que se ha realizado para sostener que los extractos de origen natural tales como *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* realmente pueden ayudar reducir el proceso corrosivo al que están expuestos los metales.

4.10.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La figura 4.66 representa el espectro de infrarrojo de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* sin ninguna alteración, estos espectros fueron obtenidos utilizando muestras líquidas de las dos especies.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de número de onda (μ) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de porcentaje de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada origina una disminución en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. Tanto *Ganoderma Lucidum* como *Lentinula Edodes* exhibieron un comportamiento similar de absorción infrarroja, en la figura se observa varios picos que corresponden a los siguientes grupos funcionales: El OH característico por exhibir una amplia banda de absorción a 3311 cm^{-1} con dos valores de transmitancia de 56.44 y 51.91 que corresponden a *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* respectivamente indicando la presencia de alcohol, grupo funcional fenólico o también puede ser debido a que las dos especies poseen polisacáridos ramificados que generan esta señal.

Por otro lado, también se aprecia el grupo $\text{NH}_2\text{-CH}_3$ a 2979 cm^{-1} el cual corresponde a los grupos amino de los aminoácidos o proteínas presentes en el extracto. El grupo que se aprecia a 1644 cm^{-1} es el grupo carbonilo el cual es característico de moléculas orgánicas cíclicas, este grupo aparece debido a que la composición mayoritaria de los extractos está conformada por polisacáridos y peptidoglicanos



Los enlaces C-CH₃, y la banda de tensión C-O salen a número de onda bajo (1030 cm⁻¹) por tratarse de un alcohol sin sustituyentes y C-H es parte importante ya que con ellos se corrobora la existencia de las moléculas anteriores, estos grupos funcionales aparecen a 1389, 1030 y 879 cm⁻¹ respectivamente.

La figura 4.67 corresponde a espectros de infrarrojo de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* obtenidos por el método de cultivo en medio líquido.

Solo se pueden apreciar dos bandas características una correspondiente al grupo OH y otra al grupo C=O, la justificación del por qué solo aparecen estas dos bandas es debido al método de obtención el cual fue descrito en la parte experimental. Se sabe que las extracciones en cultivo líquido son más selectivas ya que el hongo solo produce un tipo de metabolito, un tipo de polisacárido de alto peso molecular conocido como β-glucano.

Los β-glucanos son polisacáridos no celulósicos constituidos por unidades de glucosa unidas por enlaces glicosídicos y con ramificaciones β-1-3 o β-1-6. El β-glucano más conocido a nivel mundial es el lentinan (capítulo 2) aislado de *Lentinula Edodes* (Shiitake), polisacárido de 27,5 kDa que es utilizado en Japón como una medicina anticancerígena (Arango, 2012).

Tomando en cuenta esta información se puede hacer una correlación entre la composición química de los extractos obtenidos en medio líquido y su eficiencia como inhibidores de la siguiente manera. Al poseer un solo tipo de moléculas el grado sinérgico que se lleva a cabo entre el metal y el inhibidor es bajo comparado con el extracto obtenido por maceración ya que este último posee mayor cantidad de componentes los cuales aumentan su capacidad inhibidora al aumentar su grado de sinergia actuando conjuntamente para formar una capa más estable que logra reducir el proceso corrosivo.

Por otra parte, es necesario recordar que los espectros fueron obtenidos de los extractos sin ninguna alteración y antes de realizar todas las pruebas electroquímicas y de pérdida de peso, el objetivo fue solamente realizar una

caracterización inicial. Una vez que la prueba de pérdida peso fue llevada a cabo al final de esta se tomaron muestras y se obtuvieron los espectros que se presentan en la figura 4.61. Estos espectros corresponden solamente al uso de los extractos obtenidos por el método de maceración química.

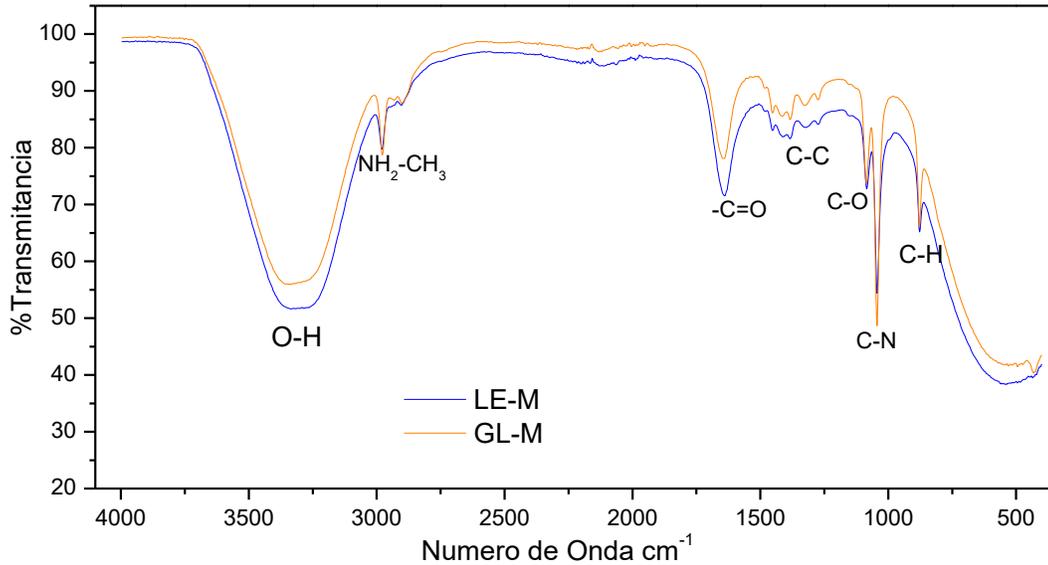


Figura 4. 66 Espectro de Infrarrojo de los extractos de *Lentinula Edodes* y *Ganoderma Lucidum* obtenidos por maceración.

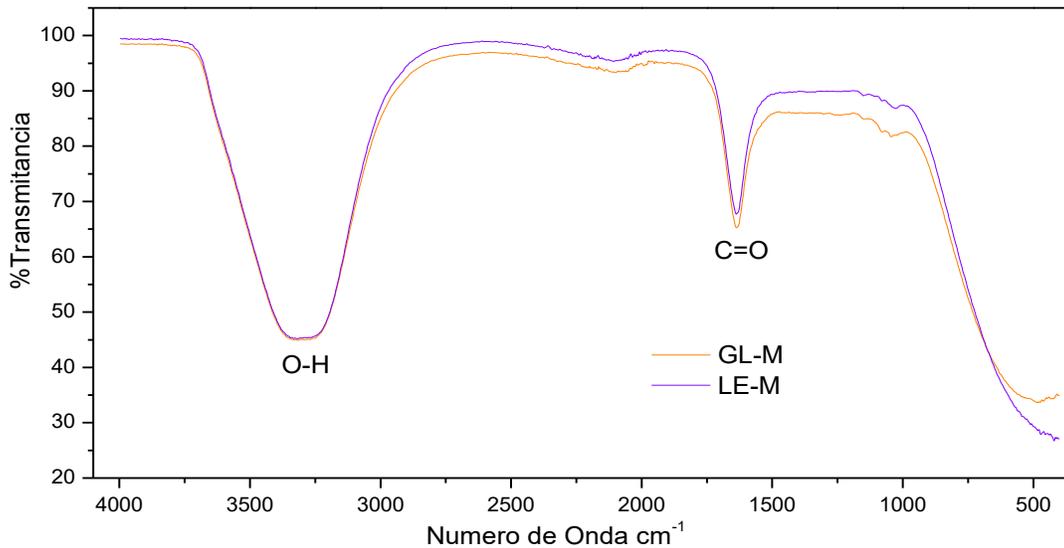


Figura 4. 67 Espectro de Infrarrojo de los extractos de *Lentinula Edodes* y *Ganoderma Lucidum* obtenidos por cultivo en medio líquido.



Se optó solo por utilizar estos últimos extractos ya que, de acuerdo con los resultados presentados de técnicas electroquímicas, pérdida de peso y los espectros descritos anteriormente, los extractos obtenidos por maceración produjeron una mejor eficiencia.

En todos los espectros se observan las bandas características de OH y grupos funcionales carbonilo (C=O)

En las zonas de bajo número de onda aparecen enlaces de tipo alqueno =C-H debido a una vibración de flexión (bending) fuera del plano en la región de 1000-650 cm^{-1} , los enlaces carbono nitrógeno (C-N) se presenta como una banda de alargamiento débil y se observa en la zona de 1000-1350 cm^{-1} .

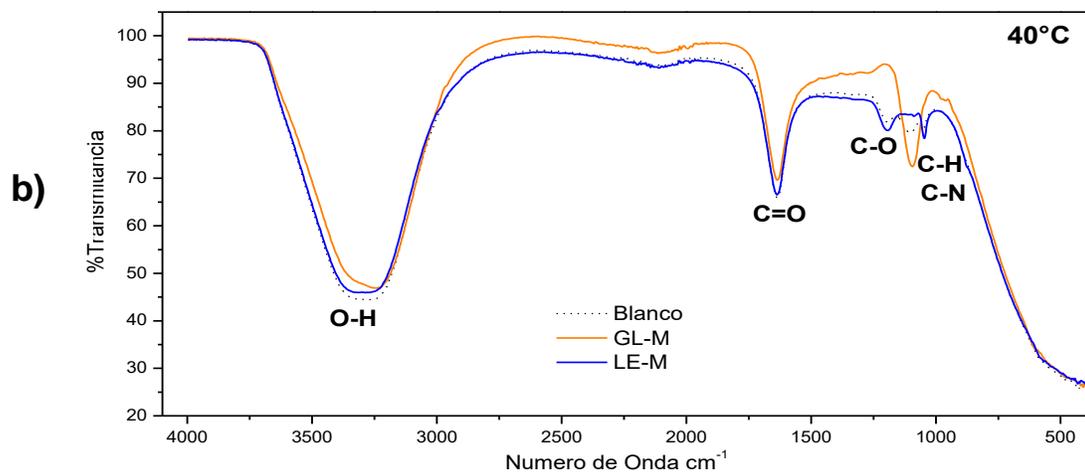
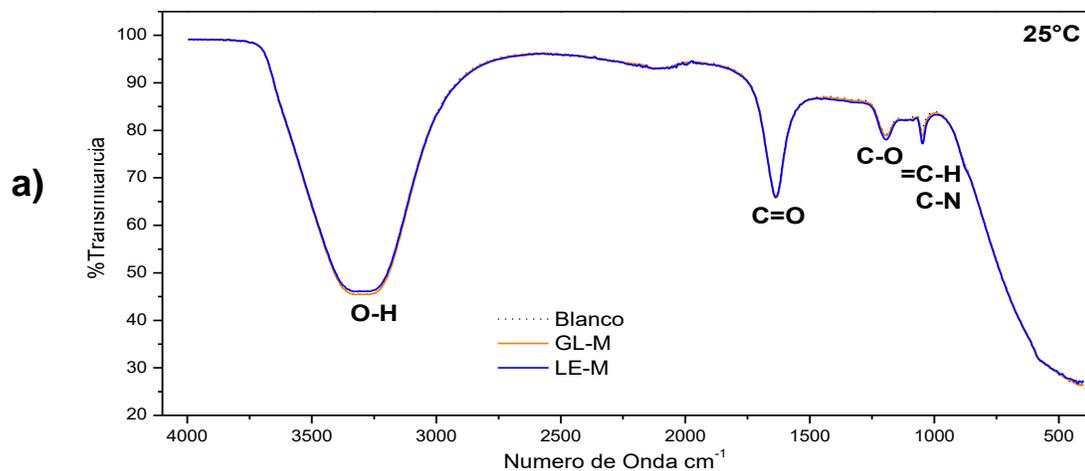
Finalmente se puede observar una banda perteneciente al enlace carbono oxígeno (C-O) del tipo vibración de estiramiento localizada en 1000-1200 cm^{-1} .

Lo interesante del análisis espectroscópico es la comparación de los espectros de la figura 4.66 con los presentados en la figura 4.68. El primer aspecto importante y sobresaliente que tomar en cuenta es que el grupo funcional que aparece a 2979 cm^{-1} en la figura 4.66 desaparece después de la prueba (figura 4.68). Además, algunas de las bandas que inicialmente poseían un alto grado de absorción en esta última figura decrecen en amplitud, es decir que el porcentaje de transmitancia fue mucho mayor en los espectros después de la prueba, lo que es interpretado como una baja absorción de luz infrarroja. Efectos similares fueron reportados por Odiongenyi et al. En la evaluación de *Vernonia Amygdalina* como inhibidor natural (Odiongenyi, Odoemelam, & Eddy, 2009).

De acuerdo con este análisis se puede ver que la banda correspondiente a los grupos amino desaparece y la banda que corresponde al enlace C-N disminuye. Haciendo la correlación entre este comportamiento espectroscópico y la eficiencia de inhibición se puede inferir que la concentración de moléculas del tipo amino de los inhibidores que inicialmente es parte de estos, pasa a ser parte de la capa formada sobre el metal. En base a esto se ha manejado la teoría de



que la composición química de los extractos interactúa con el metal adsorbiéndose en él.



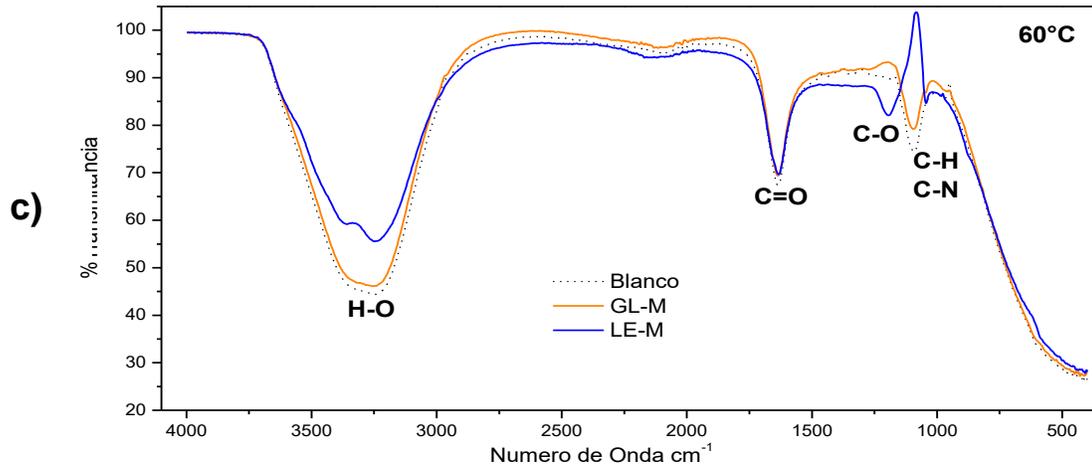


Figura 4. 68 Espectros de Infrarrojo del electrolito remanente obtenidos después de la técnica pérdida de peso en presencia de inhibidor GL-M y LE-M a) 25°, b) 40°C y c) 60°C.

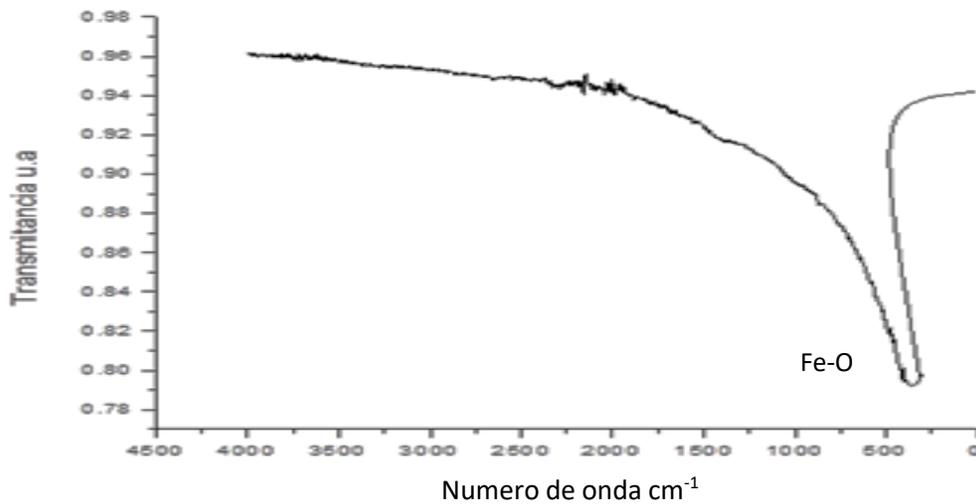


Figura 4. 69 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, obtenido después 30 minutos de inmersión en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de inhibidor.

Tomando en cuenta el hecho de que la materia no se crea ni se destruye solo se transforma, lo que se pretende demostrar es que, si en el espectro mostrado en la figura 4.68 el grupo funcional amino desaparece lo que se espera es que este pueda ser observado en los espectros IR de los productos de corrosión de la superficie de la muestra metálica ya que este es el único lugar donde el inhibidor estuvo en contacto.



El análisis siguiente es basado en la sentencia mencionada, puesto que se busca comprobar que efectivamente el grupo amino fue adsorbido en el metal, para ello se tomó como referencia al espectro mostrado en la figura 4.69 el cual fue adquirido al obtener de la superficie metálica los productos de corrosión y posteriormente analizarlos con el espectrofotómetro. Es importante mencionar que el espectro fue obtenido en ausencia de inhibidor razón por la cual solo aparece una banda la cual corresponde al enlace Hierro Oxígeno (Fe-O), a menos de 500 cm^{-1} , esto por supuesto es de esperarse puesto que al tratarse solo de la muestra sumergida en el ácido la composición mayoritaria son óxidos de hierro.

Mientras tanto los espectros mostrados en las figuras 4.70 y 4.71 son el resultado del análisis espectroscópico a los productos de corrosión del metal en presencia de inhibidor, estos fueron obtenidos al raspar la superficie metálica con mucho cuidado para así obtener la muestra.

La primera corresponde al uso de *Lentinula Edodes*, se pueden observar tres grupos funcionales importantes, la banda característica del grupo N-H que corresponden a bandas de estiramiento las cuales poseen dos picos característicos al tratarse de aminas primarias y se observan a 2936 cm^{-1} , el grupo C-N a 1063 cm^{-1} y finalmente el enlace Fe-O a 498 cm^{-1} correspondiente al óxido de hierro presente siendo el mismo comportamiento para *Ganoderma Lucidum* el cual es representado en la figura 4.71.

Con esta información se puede dar mayor soporte a la sentencia que dio origen a esta discusión puesto que efectivamente el grupo amino apareció en el espectro de los productos de corrosión, con esto es posible decir que el inhibidor realmente fue adsorbido en el material provocando la aparición de la barrera que protegió al material reduciendo el proceso corrosivo.

Aun sabiendo esto no es posible decir que este tipo de moléculas realizan el 100% del trabajo, ya que el inhibidor posee otro tipo de moléculas las cuales trabajan sinérgicamente para crea la barrera anticorrosiva.

Por otra parte, lo que pretende demostrar este análisis es que las moléculas mayoritarias del inhibidor en este caso aminoácidos, proteínas y peptidoglicanos son en gran parte responsables de que las dos especies estudiadas puedan ser buenos candidatos para ser utilizados como inhibidores debido a su excelente rendimiento.

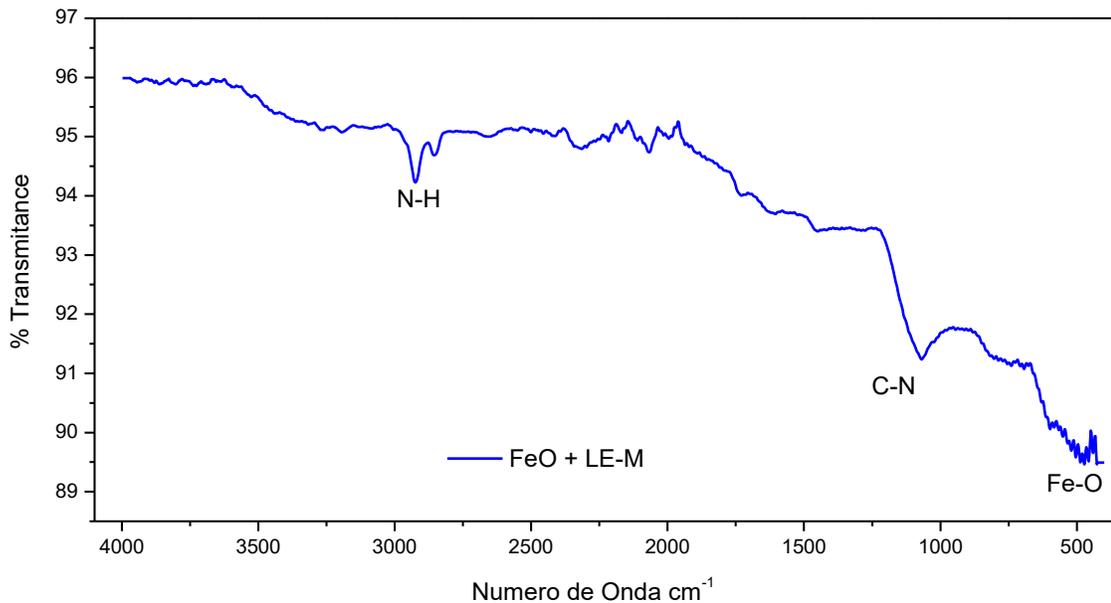


Figura 4. 70 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, en presencia del inhibidor LE-M, obtenido después de finalizar las técnicas electroquímicas.

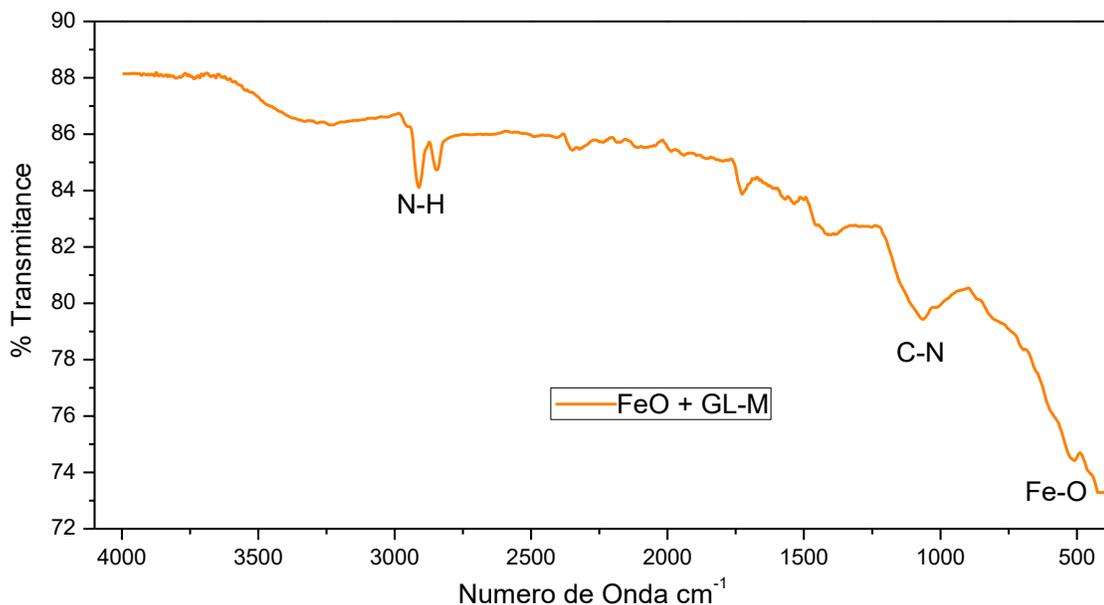


Figura 4. 71 Espectro de Infrarrojo de los productos de corrosión del acero 1018, en presencia del inhibidor GL-M, obtenido después de finalizar las técnicas electroquímicas.

4.10.2 Análisis Químicos

Los análisis químicos forman parte primordial en la evaluación de las especies de hongos como inhibidores ya que estos permiten cuantificar la cantidad de aminoácidos presentes en los extractos. Este análisis se llevó a cabo para soportar los resultados de infrarrojo que se discutieron en la sección anterior. Inicialmente se describen los resultados del análisis de aminoácidos primarios, posteriormente los resultados para el análisis de aminoácidos secundarios y finalmente un análisis cuantitativo de hierro, el cual fue llevado a cabo con la finalidad de determinar la cantidad de iones hierro que se forman antes y después de realizar las técnicas electroquímicas.



4.10.2.1 Cuantificación de Aminoácidos Primarios

Las mediciones de absorbancia obtenidas a una longitud de onda de 570 nm se grafican contra la concentración en ppm (x) de los estándares de glicina para obtener la curva de calibración mostrada en la figura 4.71. Como estándar se tomó la glicina ya que es un aminoácido primario que reacciona con la ninhidrina para dar el complejo Púrpura de Ruhemann como respuesta positiva a la presencia de grupos NH₂

La tabla 4.31 muestra los valores utilizados para realizar la curva de calibración de la glicina, se observan las concentraciones en partes por millón y las absorbancias obtenidas por cada tubo de ensayo.

La figura 4.72 corresponde a la curva de calibración obtenida con los datos de la tabla mencionada. Sobre el gráfico aparece la ecuación de la recta la cual tiene la siguiente forma:

$$y = A + Bx$$

Mediante un simple despeje se obtiene el valor de x el cual corresponde a la concentración en ppm de aminoácidos primarios

Los resultados del este primer análisis se presentan en la tabla 4.32

Glicina ppm	Glicina ml	Concentración ppm	Abs u. a	Agua ml
1000	0,125	20,830	0,054	0,875
1000	0,250	41,660	0,591	0,750
1000	0,500	83,730	1,744	0,500
1000	0,750	125,000	2,873	0,250
1000	1,000	166,000	3,900	0,000
1000	0,000	0,000	0,000	1,000

Tabla 4. 31 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Glicina.

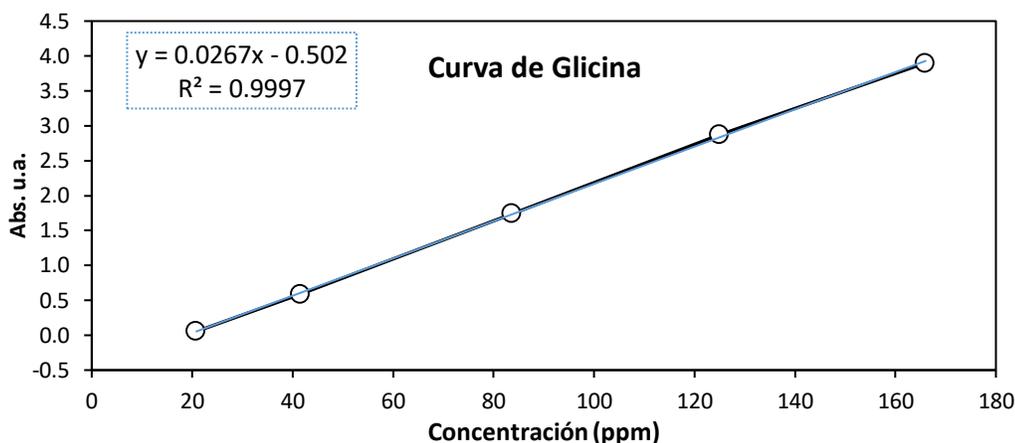


Figura 4. 72 Curva de calibración de glicina obtenida para el análisis de Aminoácidos primarios.

	Muestra	Absorbancia (Y)	A	B	Concentración ppm	Factor	ppm
Normal	LE-M	4,000	0,502	0,0267	168,61	6	1011,69
	GL-M	0,684	0,502	0,0267	44,40	6	266,40
Ajustando	L.E. A	1,417	0,502	0,0267	71,88	5	359,42
	L.E. D	0,520	0,502	0,0267	38,28	5	191,39
pH	G.L. A	0,769	0,502	0,0267	47,60	4	190,41
	G.L. D	0,520	0,502	0,0267	38,28	4	153,11

Tabla 4. 32 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos primarios.

Los resultados presentes en las primeras dos filas se refieren a todos los parámetros obtenidos utilizando LE-M y GL-M sin adulterar, los valores en partes por millón fueron de 1011.69 y de 266.40 respectivamente

Estos valores indican que *Lentinula Edodes* posee mayor cantidad de grupos amino dentro de su composición química y por lo tanto su capacidad inhibidora es mucho mejor que *Ganoderma Lucidum* esto se pudo corroborar analizando todos los resultados presentados en todo el proyecto.

Las siguientes cuatro filas muestran los resultados que se obtuvieron de GL-A, GL-D, LE-A y LE-D. Como se puede notar antes de las pruebas electroquímicas el valor de la concentración es menor que al inicio puesto que el extracto fue



agregado a la celda la cual tuvo un volumen final de 50 ml de H_2SO_4 0.5 M; De ese electrolito se tomó un mililitro y fue analizado mediante la reacción con ninhidrina. Los resultados para las pruebas después de realizar las técnicas electroquímicas muestran nuevamente un decremento en la concentración, esto es asociado a la adsorción de las moléculas inhibitoras sobre la superficie metálica, puesto que se observa la disminución de los grupos amino. Este comportamiento, aunque es el mismo para las dos especies los valores son muy diferentes por una parte *Lentinula Edodes* antes de realizar la prueba posee un valor de 359.42 ppm y después disminuye hasta 191.39 ppm, siendo para *Ganoderma Lucidum* 190.41 ppm antes y 153.11 ppm después de las pruebas.

Una forma más sencilla de visualizar el rendimiento de la reacción es presentada en la figura 4.73 la cual muestra la coloración característica para una prueba positiva de aminoácidos.

De izquierda a derecha se tiene el estándar de glicina el cual por supuesto da una respuesta positiva, el siguiente tubo corresponde a LE-M y posteriormente LE-A y LE-D. Claramente se observa el color purpura que a mayor intensidad es un indicativo de una mayor concentración de grupos NH_2

En este punto es necesario hacer la aclaración siguiente:

La reacción de la ninhidrina con los aminoácidos primarios solo se puede llevar a cabo en un rango de pH de 4 a 10, Para el caso de los extractos sin adultera este requisito se cumple sin ningún problema, pero para LE-A, LE-D, GL-A. y GL-D no, ya que por simple deducción se sabe que poseen un pH ácido debido a que fueron mezclados con el ácido sulfúrico 0.5 M. previo a realizar las pruebas electroquímicas y por ende estas muestras darían una respuesta negativa a la reacción con ninhidrina.

Tomando este hecho en cuenta se optó por adicionara NaOH a los extractos hasta alcanzar un valor de pH cercano a 8, con este valor la reacción fue llevada

a cabo sin mayor problema. Por esta razón es que en la tabla aparece la leyenda de ajuste de pH.

Básicamente lo que se consiguió con este experimento fue determinar la cantidad de aminoácidos remanentes en la celda asociando la disminución de estos con el hecho de que las moléculas estuvieron en contacto con la probeta y de acero 1018 y se adsorbieron, por su puesto esta acción está fuertemente vinculada con la eficiencia inhibitoria de los extractos.

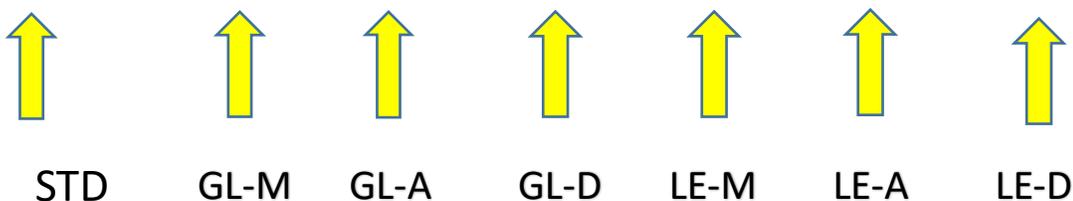
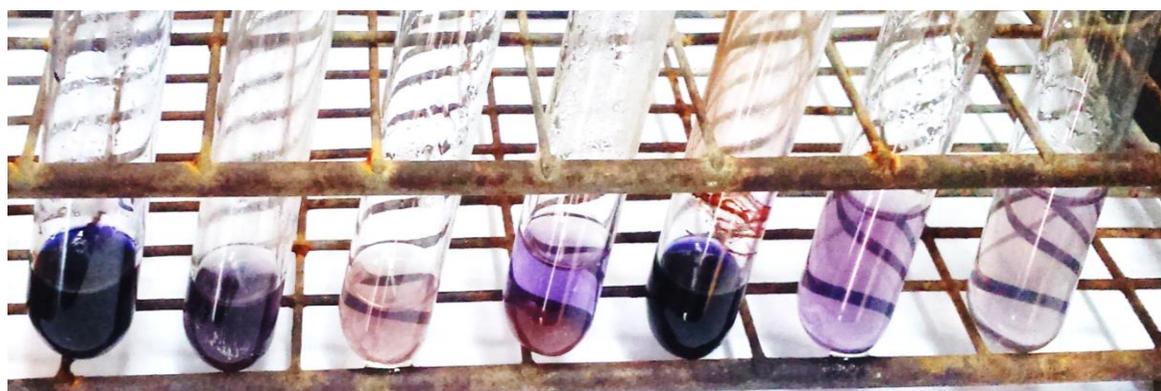


Figura 4. 73 Purpura de Ruhemann resultado final de análisis de las muestras.

4.10.2.2 Cuantificación de Aminoácidos Secundarios

Posterior al análisis de aminoácidos primarios se llevó a cabo el análisis de aminoácidos secundarios con la finalidad de observar si estos tenían alguna influencia en el mecanismo de la acción inhibitoria.

Además, la teoría que se maneja en este apartado es que el extracto posee un tipo de aminoácido secundarios del tipo prolina y una vez este entra en contacto con el ácido y después de realizar las técnicas tanto de EIS como de CP estas moléculas sufren un tipo de reacción (hidroxilación de la prolina) que modifica su estructura provocando la aparición de un segundo aminoácido secundario del tipo



Hidroxirolina la cual desde el punto de vista biológico es necesaria para la síntesis del colágeno a nivel del tejido cutáneo y de los huesos, además ayuda a prevenir o evitar el ataque de microorganismos externos.

La tabla 4.33 muestra los valores utilizados para realizar la curva de calibración de la prolina, se observan las concentraciones en partes por millón y las absorbancias obtenidas por cada tubo de ensayo además la figura 4.74 corresponde a la curva de calibración obtenida con los datos de la tabla mencionada. Sobre el gráfico aparece la ecuación de la recta que fue utilizada para el cálculo de la concentración de aminoácidos secundarios como complejo amarillo de prolina, el cual es generado al hacer reaccionar la ninhidrina con este aminoácido.

Para este caso y el de la Hidroxirolina la reacción fue llevada a cabo con éxito ya que en esta ocasión no fue necesario el ajuste del pH puesto que la reacción puede ser llevada a cabo en un rango de pH ácido. La tabla 4.35 y la figura 4.75 corresponden a los datos y curva de calibración de Hidroxirolina.

La tabla 4.34 y 4.36 muestran los parámetros obtenidos de este experimento, se aprecian las cantidades en ppm del complejo amarillo de prolina y rojo de hidroxirolina para LE-A, LE-M, GL-A y GL-D.

Como se puede observar, las cantidades de prolina después de realizar las pruebas son mayores para *Ganoderma Lucidum*, dando un valor de 145.14 ppm, por otro lado se observa un contraste muy marcado debido que las concentraciones de Hidroxirolina fueron mayores para *Lentinula Edodes* generando un valor de 159 ppm.

De forma general este análisis permite demostrar que después de realizar las técnicas electroquímicas un remanente de aminoácidos secundarios que de alguna manera también se ven involucrados en el proceso de inhibición, por lo que se estará de acuerdo que al observar cambios en la concentración de

estos se puede decir que sufren una reacción la cual puede ser iniciada por la polarización a la que el metal fue sometido al realizar la técnica de CP.

$\lambda = 339 \text{ nm}$	Prolina ml	Concentración ppm	Abs u.a.
1	0,0625	31,25	0,4065
2	0,125	62,5	1,3637
t3	0,25	125	3,979

Tabla 4. 33 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Prolina.

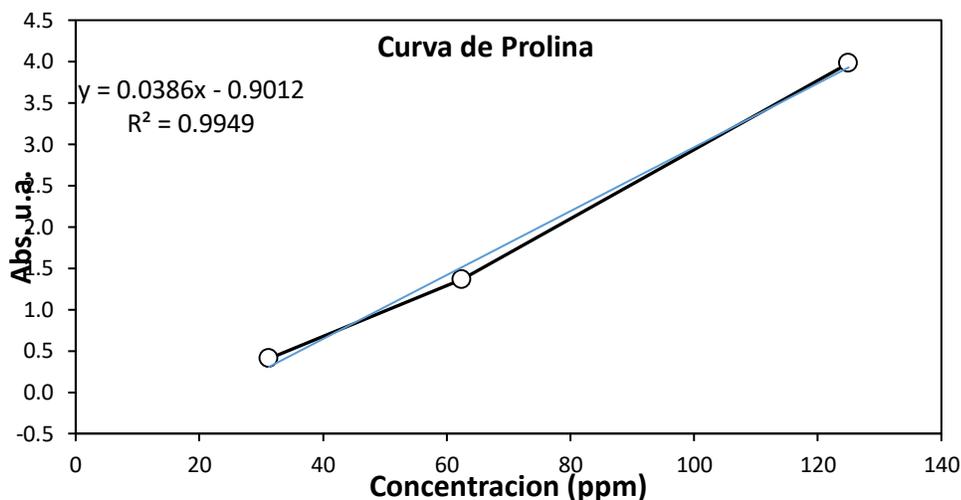


Figura 4. 74 Curva de calibración de prolina obtenida para el análisis de Aminoácidos secundarios.

Muestra	Absorbancia (Y)	A	B	Concentración	Factor	Concentración ppm
G.L. A	2,05	0,9012	0,0386	76,5	2,0	152,91
G.L. D	1,9	0,9012	0,0386	72,6	2,0	145,14
L.E. A	1,1936	0,9012	0,0386	54,3	2,0	108,54
L.E. D	1,5226	0,9012	0,0386	62,8	2,0	125,59

Tabla 4. 34 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos secundarios primarios como complejo de prolina.

$\lambda = 435 \text{ nm}$	Hidroxi prolina	Concentración ppm	Abs. u.a.
----------------------------	-----------------	----------------------	--------------

1	0,125	62,5	0,4684
2	0,25	125	1,3849
3	0,5	250	3,3038

Tabla 4. 35 Valores Utilizados para obtener la curva de calibración de Hidroxiprolina.

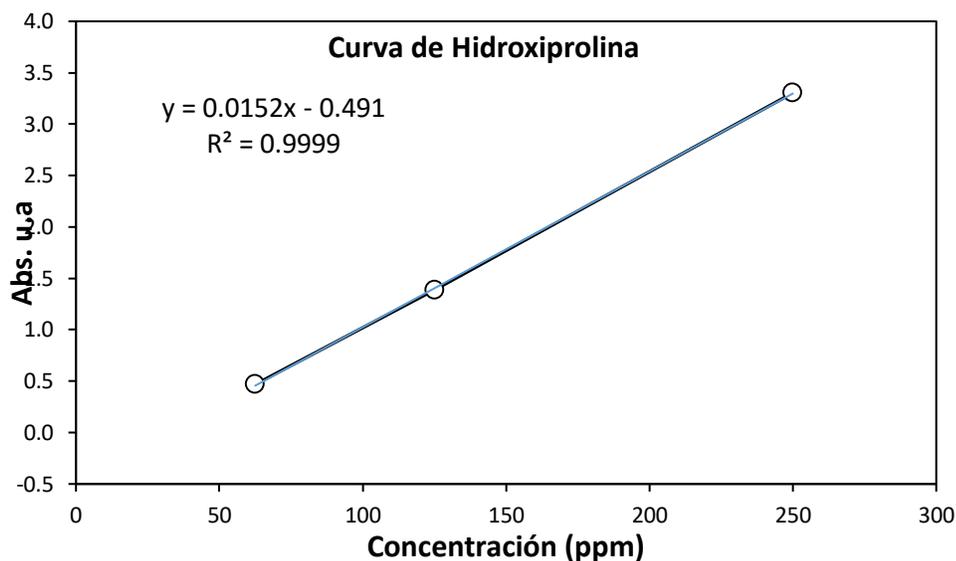


Figura 4. 75 Curva de calibración de Hidroxiprolina obtenida para el análisis de Aminoácidos secundarios.

La figura 4.76 muestra las coloraciones generadas al hacer reaccionar la ninhidrina con la prolina y la hidroxiprolina. Posteriormente fueron medias con el espectrofotómetro y las absorbancias obtenidas fueron utilizadas para construir la curva de calibración y así obtener la cantidad en ppm de aminoácidos secundarios presentes en los extractos inhibidores una vez que estos fueron obtenidos al finalizar las pruebas electroquímicas.

Muestra	Absorbancia (Y)	A	B	Concentración ppm	Factor	Concentración ppm
G.L. A	0,3789	0,491	0,0152	57,2	2,0	114,46
G.L. D	0,4699	0,491	0,0152	63,2	2,0	126,43
L.E. A	0,4716	0,491	0,0152	63,3	2,0	126,66
L.E. D	0,7191	0,491	0,0152	79,6	2,0	159,22

Tabla 4. 36 Parámetros obtenidos del análisis de aminoácidos secundarios primarios como complejo de Hidroxiprolina.

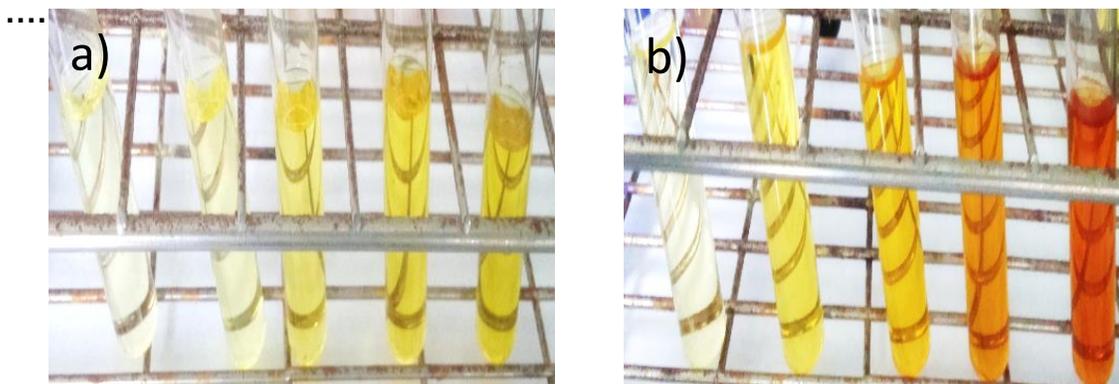


Figura 4. 76 Complejos formados al reaccionar aminoácidos secundarios con prolina e hidroxiprolina, a) Amarillo de Prolina, b) rojo de hidroxiprolina.

4.10.2.3 Cuantificación de Hierro

La 1,10-fenantrolina es un compuesto de nitrógeno heterocíclico que reacciona con metales como hierro, níquel, rutenio y plata para formar complejos fuertemente coloreados. Esta propiedad proporciona un método excelente y sensible para determinar estos iones metálicos en solución acuosa. La longitud de onda de intensidad máxima de absorbancia es de 508 nm. Este valor indica que el complejo absorbe fuertemente además la intensidad del color es independiente del pH en el rango de 2 a 9. Basados en estos hechos y la técnica descrita por Skoog y colaboradores (D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, & Crouch) se realizó este análisis donde las mediciones de absorbancia obtenidas a una longitud de onda de 505 nm se graficaron contra la concentración en ppm (x) de los estándares de hierro para obtener la curva de calibración mostrada en la figura 4.77.

En la tabla 4.37 se muestra las concentraciones de los estándares y las absorbancias correspondientes para realizar la curva de calibración de Hierro, las concentraciones están dadas en partes por millón y las absorbancias en u.a. Por otra parte, en la tabla 4.38 se presenta la concentración final en ppm de iones Fe^{+2} en las muestras.

Analizando los valores de concentración se observa que *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* sin la adición de ácido obtuvieron concentraciones de 8.48 ppm



y 17.08 ppm esto por supuesto es un indicativo de que los extractos poseen dentro de su composición química este elemento.

Los valores obtenidos una vez que se llevaron a cabo las técnicas electroquímicas muestran concentraciones relativamente mayores comparados con los iniciales, 51.27 ppm y 47.07 ppm para *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes* respectivamente. La explicación de este comportamiento sugiere que al estar la probeta de acero 1018 en contacto con el ácido se genera el proceso corrosivo el cual libera iones Fe^{+2} y Fe^{+3} los cuales producen la formación del complejo con la Fenantrolina. Lo más importante de resaltar en este análisis es que se obtuvo un mayor valor para *Ganoderma Lucidum* que para *Lentinula Edodes*, es decir que este último al comportarse como buen inhibidor evitó la formación de iones hierro debido a su adsorción sobre el metal; *Ganoderma Lucidum* por supuesto se comporta de la misma forma, pero la formación de iones fue mayor en este caso.

Con estos resultados se puede inferir que el extracto que mejor protege al material es aquel que genera menor cantidad de iones en la solución. Desde el punto de vista comparativo se puede decir que *Lentinula Edodes* es mejor inhibidor que *Ganoderma Lucidum* ya que redujo en mayor medida la formación de iones hierro y por ende provocó la disminución del proceso corrosivo que degrada al material.

Estándar de Fe ml	Concentración ppm	Abs u.a.	Agua ml	Vol. Final ml
0,3	0,258	0,0405	24,7	25
1,25	1,071	0,246	23,75	25
2,5	2,142	0,5177	22,5	25
5	4,284	1,2187	20	25
7,5	6,426	1,8485	17,5	25

Tabla 4. 37 Valores utilizados para obtener la curva de calibración de Hierro.

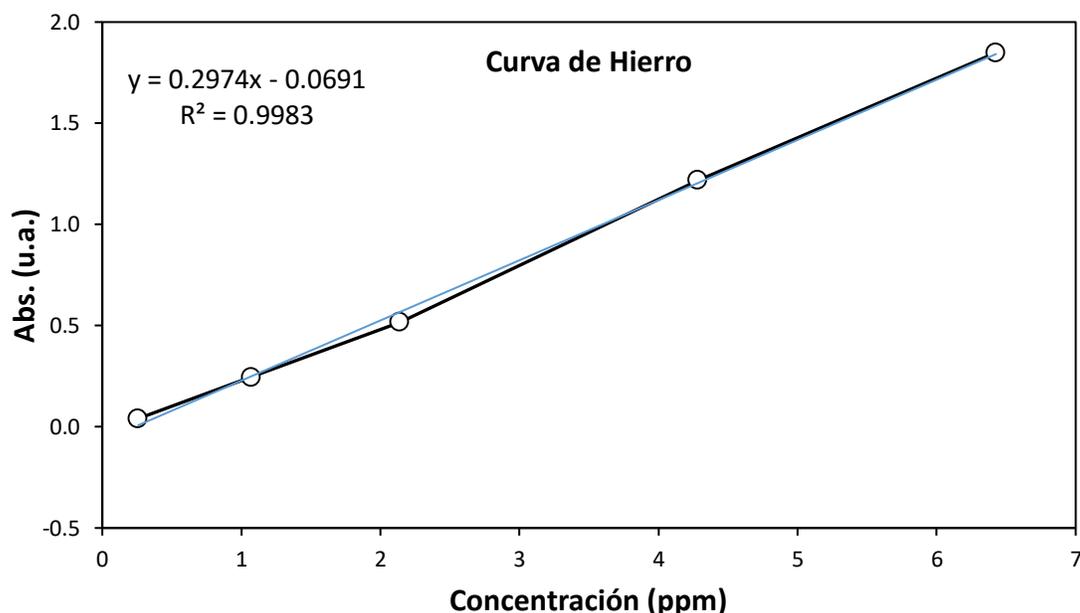


Figura 4. 77 Curva de calibración de Hierro obtenida para el análisis de iones Fe+2

Muestra	Volumen ml	Absorbancia (Y)	A	B	Concentración ppm	Factor	Concentración ppm
GL-M	2	0,435	0,0691	0,2974	1,70	5	8,48
GL-A	2	0,039	0,0691	0,2974	0,36	5	1,82
GL-D	2	2,980	0,0691	0,2974	10,25	5	51,27
LE-M	2	0,947	0,0691	0,2974	3,42	5	17,08
LE-A	2	0,107	0,0691	0,2974	0,59	5	2,97
LE-D	2	2,730	0,0691	0,2974	9,41	5	47,07

Tabla 4. 38 Parámetros obtenidos del análisis de hierro como complejo formado con la Fenantrolina.

La figura 4.78 muestra los colores obtenidos al mezclar los extractos de *Ganoderma Lucidum* con la Fenantrolina, el valor de absorbancia tan alto es debido al color rojo intenso del complejo formado el cual fue mucho mayor después de que la probeta estuvo en contacto con el ácido liberando mayor cantidad de iones.

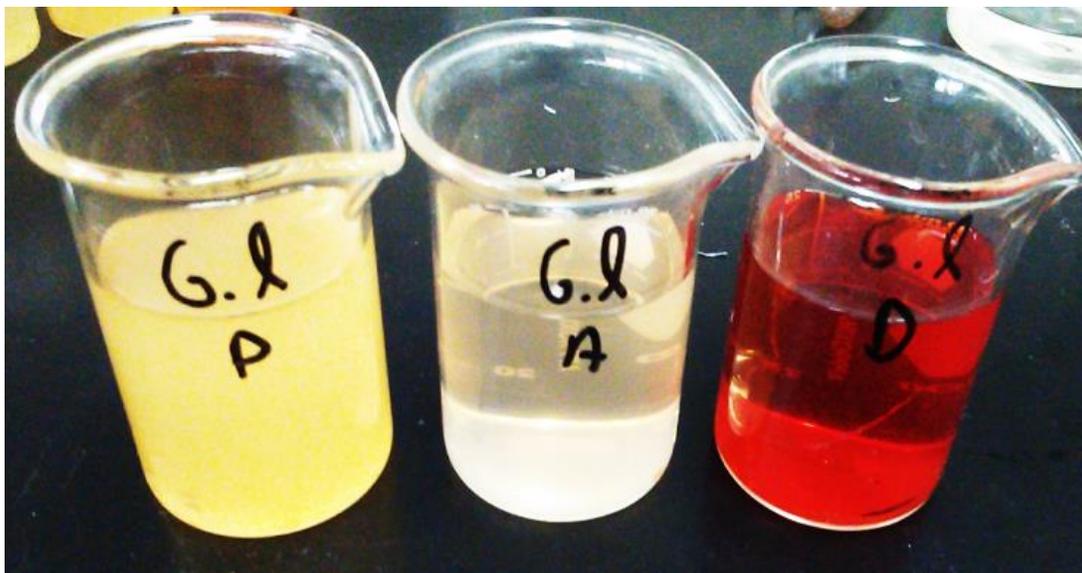


Figura 4. 78 Complejos formados al reaccionar iones hierro con Fenantrolina, color rojo característico.

4.10.3 Espectroscopia U.V.

Como parte de la caracterización de los extractos se obtuvieron los espectros mostrados en la figura 4.79. Son espectros obtenidos de los extractos sin la adición de ácido de *Ganoderma Lucidum* y *Lentinula Edodes*, además son comparados con los espectros obtenidos de los estándares de aminoácidos secundarios, es decir prolina e hidroxiprolina los cuales fueron analizados en secciones anteriores.

La absorción de radiación ultravioleta y visible (200–800 nm) se restringe a un número limitado de grupos funcionales, llamados *cromóforos*, que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

En la figura para todos los casos se muestran máximos de absorbancia en la región del UV de 204 nm indicando la presencia de grupos carboxilo o carbonilo, estos por supuesto son de esperarse ya que se trata de extractos orgánicos donde la presencia de estos grupos es indiscutible.

Por otra parte, se observa el traslape entre los picos de los estándares con los obtenidos de los extractos naturales, esto indica que *Ganoderma Lucidum* y

Lentinula Edodes poseen dentro de su composición química este tipo de aminoácidos los cuales fueron determinados con la cuantificación.

Otro indicio de la presencia de estas moléculas en los extractos usados como inhibidores es el pico que aparece a 266 nm característico de una transición tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ la cual indica la presencia de grupos carbonillo.

Finalmente se puede decir que el espectro soporta los resultados hasta ahora presentados donde *Lentinula Edodes* poseen mayor cantidad de aminoácidos y grupos funcionales orgánicos que le permiten actuar como inhibidor de una forma sobresaliente, este hecho se comprueba debido a que su pico de absorción en el espectro presentado es ligeramente mayor que *Ganoderma Lucidum*.

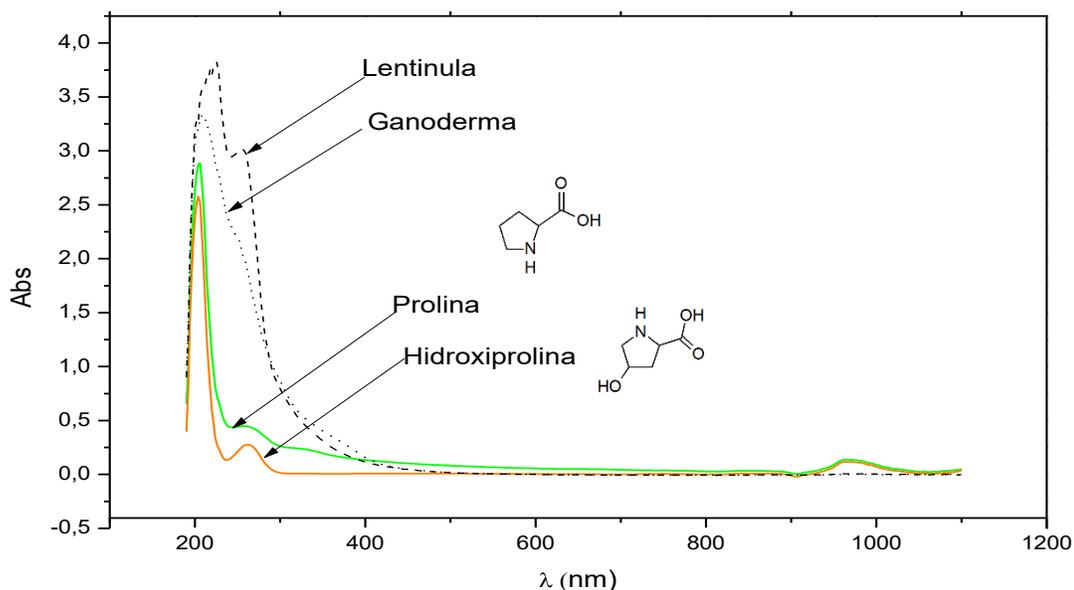


Figura 4. 79 Espectro de UV de los extractos de *Ganoderma* y *Lentinula Edodes* puros. Comparación con los espectros de estándares de dos aminoácidos, Prolina e Hidroxiprolina.

4.10.4 Caracterización por HPLC

La cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC, es la técnica de separación más utilizada actualmente para la separación y análisis cuantitativo y cualitativo de una amplia variedad de mezclas, especialmente aquellas en las cuales sus componentes no son volátiles o son térmicamente inestables para ser separados por cromatografía de gases. Se trata de una técnica sensible y de gran



aplicabilidad a sustancias que son de un elevado interés en la industria e investigación.

En su trabajo de investigación I. Radojic et al. Utilizaron esta técnica para la caracterización y cuantificación de polifenoles contenidos en dos muestras de miel que utilizaron como inhibidores para prevenir la corrosión del estaño en NaCl. Además, utilizaron la misma técnica para determinar el contenido de total de glucosinolato en el jugo obtenido del rábano negro (*Raphanus Sativus L. var. niger*) el cual utilizaron como aditivo para mejorar la capacidad inhibidora de las muestras de miel. (Radojčić, Berković, Kovač, & Vorkapić-Furač, 2008)

Para el caso del proyecto en cuestión se utilizó esta técnica para caracterizar cualitativamente la presencia de aminoácidos en los extractos utilizados como inhibidores. La figura 4.80 muestra los principales cromatogramas obtenidos durante la caracterización, para la obtención de las muestras se llevó a cabo la reacción de la ninhidrina con los estándares, así los colores de las sustancias fueron de color azul intenso, amarillo y rojo correspondiente a los estándares de aminoácidos de glicina, prolina e hidroxiprolina. En los espectros a), b) y c) se observan los principales tiempos de retención que fueron de 2.008, 2.002 y 2.70 respectivamente.

Cuando se comparan los cromatogramas de los estándares entre ellos se observa que los tiempos de retención están desfasados ligeramente esto sugiere que las estructuras químicas de los complejos formados cambian su naturaleza y con ello sus tiempos de aparición.

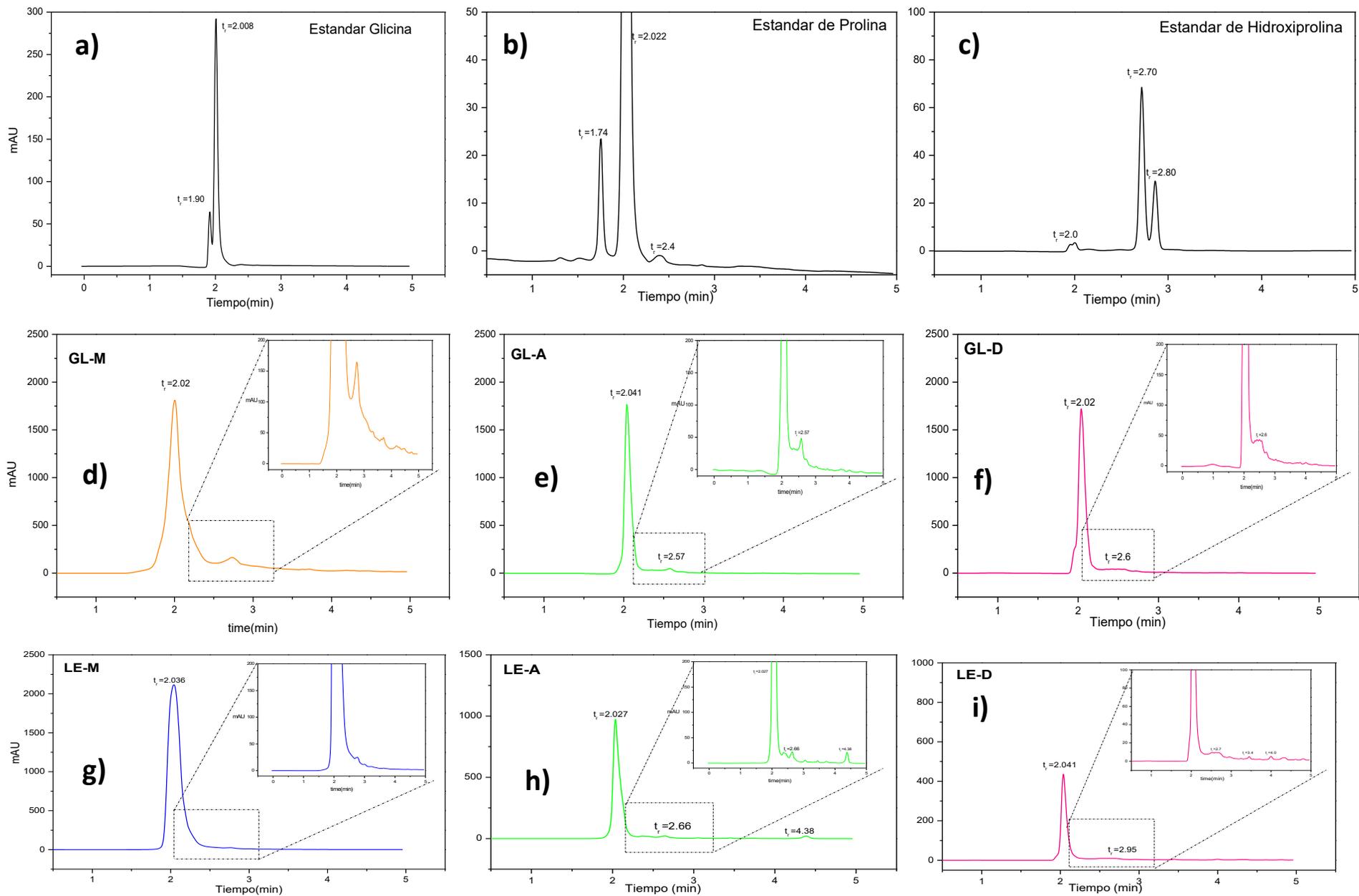


Figura 4. 80 Espectros de HPLC, a), b), c) Estándares de aminoácidos, d), e), f); GL-M, GL-A, GL-D, g), h), i), LE-M, LE-A, LE-D.



La figura 4.80 d), e) y f) representa los espectros de GL-M, GL-A, GL-D donde los tiempos de retención principales fueron de 2.02, 2.04 y 2.02 respectivamente, además aparecen otros picos en el mismo rango de tiempos que en los estándares.

El mismo comportamiento se observa para *Lentinula Edodes* solo que en este caso los picos secundarios que aparecen son de muy baja intensidad y para una mejor apreciación se presenta el minigrafico con el acercamiento aumentado y con el cambio de escala.

Básicamente estos cromatogramas permiten apreciar que los extractos generan picos al mismo tiempo de retención que los estándares indicando nuevamente que dentro de la composición química de los extractos se encuentran aminoácidos de tipo primario y secundario los cuales tiene gran influencia sobre el mecanismo de inhibición como fue descrito anteriormente.

La figura 4.81 fue obtenida enfocándose solo en el uso de los extractos de *Lentinula*. Lo que se puede observar en estas figuras es como inicialmente *Lentinula Edodes* posee la cantidad de aminoácidos presentada en el apartado de cuantificación puesto que se trata del extracto sin ninguna alteración.

Antes de la prueba electroquímica la cantidad de aminoácidos disminuye debido a la dilución que se lleva a cabo cuando se agrega el extracto en la celda electroquímica y finalmente después de estas la cantidad de aminoácidos decrece en mayor medida. Al igual que en los análisis anteriores este hecho se interpreta como la adsorción de este tipo de moléculas en la superficie metálica. De ahí que la concentración de aminoácidos decrece en la solución y aparecen en la superficie de la probeta como fue discutido y mostrado en los espectros de la sección de análisis de infrarrojo. El espectro mostrado aquí no es más que otra prueba concluyente de este comportamiento.

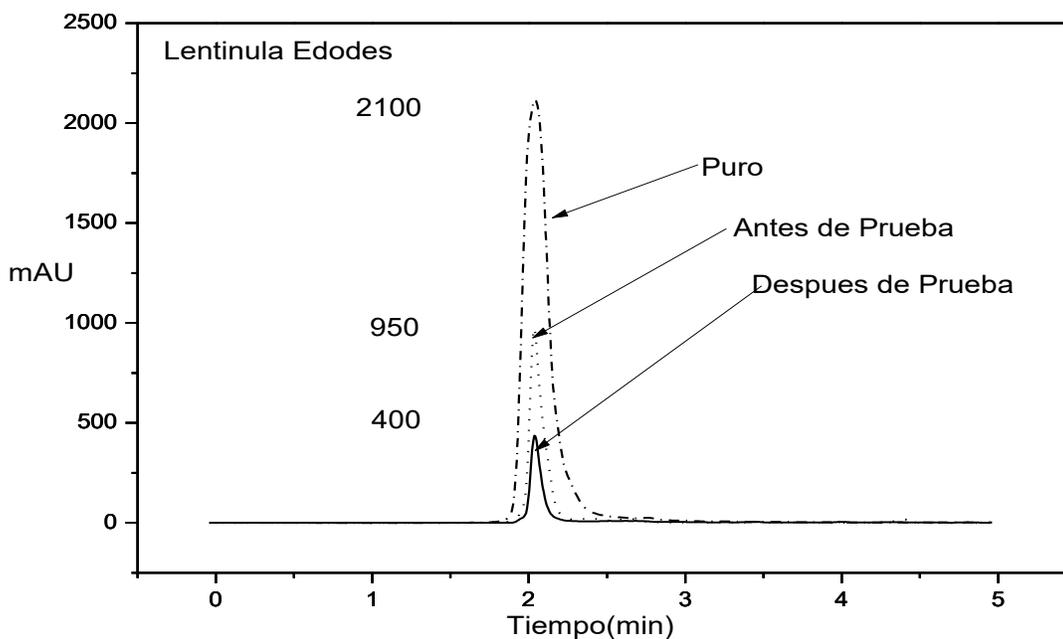


Figura 4. 81 Espectro de HPLC de *Lentinula Edodes* sin adulterar, antes de las pruebas electroquímicas y después de estas.

4.10.5 Difracción de Rayos X

Utilizando la técnica de difracción de rayos X se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos x son difractados en todas direcciones y algunos de ellos golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos reforzándose, cuando esto sucede se produce el fenómeno de difracción el cual satisface la ley de Bragg.

Basados en este hecho se realizó la caracterización de la capa de productos de corrosión formada en la superficie del acero 1018 en ausencia y presencia de inhibidor con la técnica de difracción de rayos X.

En la figura 4.82 se observan dos Difractogramas, el b) corresponde al sustrato original de acero 1018 y el a) fue generado de los productos de corrosión formados cuando la probeta fue sumergida en ácido sulfúrico 0.5 M.

Los picos observados en el Difractograma superior son asociados con dos fases formadas FeSO_4 y FeOOH , estas fases son parte de la naturaleza de la muestra debido a que son productos de corrosión formados en ausencia de inhibidor. La imagen muestra claramente que se genera una capa sobre el sustrato donde el pico mayoritario desaparece, esto es debido a que los rayos x fueron difractados por la capa de productos de corrosión y no por el sustrato.

En la misma imagen se presenta la ecuación química propuesta para la formación de las fases mencionadas, de lado de los reactivos se propone todas las especies químicas que podrían participar en la formación de productos, se tiene al Fe correspondiente al sustrato, el H_2SO_4 el cual es parte fundamental del electrolito, el agua y finalmente el O_2 disuelto, ya que se al tratarse de una celda abierta, este último tiene gran impacto en la formación de los productos descritos

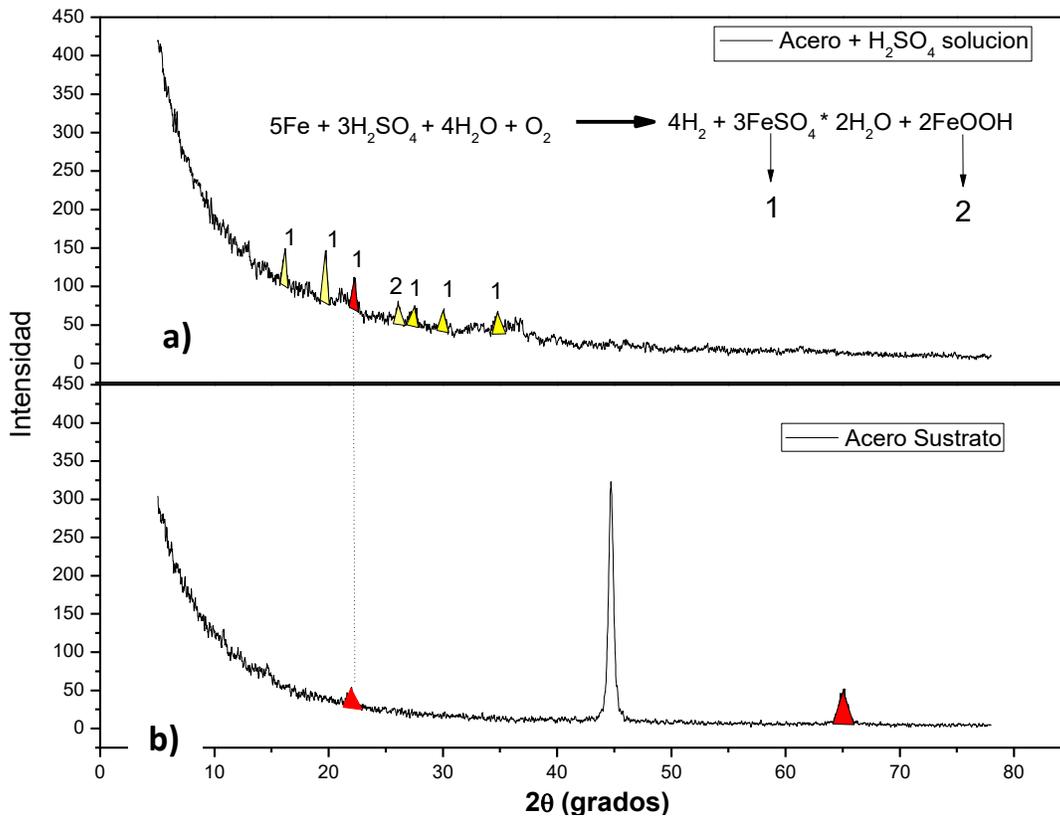


Figura 4. 82 Difractograma de los productos de corrosión de acero 1018 formados en ausencia de inhibidor y b) Difractograma del sustrato sin productos de corrosión (acero).



En la figura 4.83 se presenta el Difractograma, generado con el uso de *Ganoderma Lucidum* (GL-M) como inhibidor. En este último se observan picos adicionales a los obtenidos en ausencia de inhibidor los cuales son resaltados con color rosa. De acuerdo con la base de datos del Instituto de Energía Renovables de la UNAM estos picos son parte de una fase la cual contiene el grupo NH_2 . En el Difractograma de la base de datos se propone una estructura donde los metales centrales son Cr y Mn. Sin embargo, se sabe de antemano que el acero al carbono no posee Cr dentro de su composición química. Por lo tanto, la proposición del autor de esta tesis es hacer un intercambio entre el Cr y Fe para generar la estructura propuesta la cual ha sido estudiada y reportada en *Inorganic Chemistry of the Transition Elements. Volumen 1.* (Johnson, Davis, Garner, Kane-Manguire, & McCleverty, 1972)

El cromo y el hierro son metales de transición que se encuentran dentro del mismo periodo y su configuración electrónica es bastante similar, por lo tanto, el intercambio propuesto no generaría ninguna modificación relevante. Por otro lado, el Mn si es parte de la composición química de acero 1018 así que la estructura no sufrirá otro cambio para ser aceptada.

Algo interesante que se hace notar en la figura 4.83 son los grupos funcionales NH_2 y SO_2 , para el SO_2 no haya duda de su origen ya que puede ser debido principalmente a la reducción del $(\text{SO}_4)^{-2}$ proveniente del H_2SO_4 . Sin embargo, el grupo NH_2 no puede estar presente de ninguna forma con la ecuación propuesta en la imagen 4.82.

De este modo la única fuente del grupo NH_2 es por la presencia del inhibidor el cual como se analizó en la sección de cuantificación de aminoácidos y análisis de infrarrojo posee gran cantidad de estos. Por lo tanto, el Difractograma presentado es claramente una prueba de la interacción del inhibidor con la superficie metálica para disminuir el proceso corrosivo.

En su trabajo Abdel-Fatah et al. Proponen un mecanismo de inhibición basado en los resultados que obtuvieron al evaluar tres diferentes aminoácidos (triptófano, tirosina y serina) aplicando las técnicas de Impedancia, polarización y una relativamente nueva técnica llamada electrochemical frequency modulation (EFM), ellos proponen lo siguiente: Se sabe que la superficie de las muestras de acero adquiere cargas positivas en soluciones acuosas, además, en estas soluciones, los aminoácidos existen ya sea como moléculas neutras o en forma de cationes, Por lo tanto, los aminoácidos pueden ser adsorbidos en la superficie positivamente cargada en forma de moléculas neutras, involucrando el desplazamiento de moléculas de agua de la superficie metálica y compartiendo electrones entre los átomos de nitrógeno y la superficie metálica (Abdel-Fatah, Abdel-Samad, Hassan, & El-Sehiety, 2013)

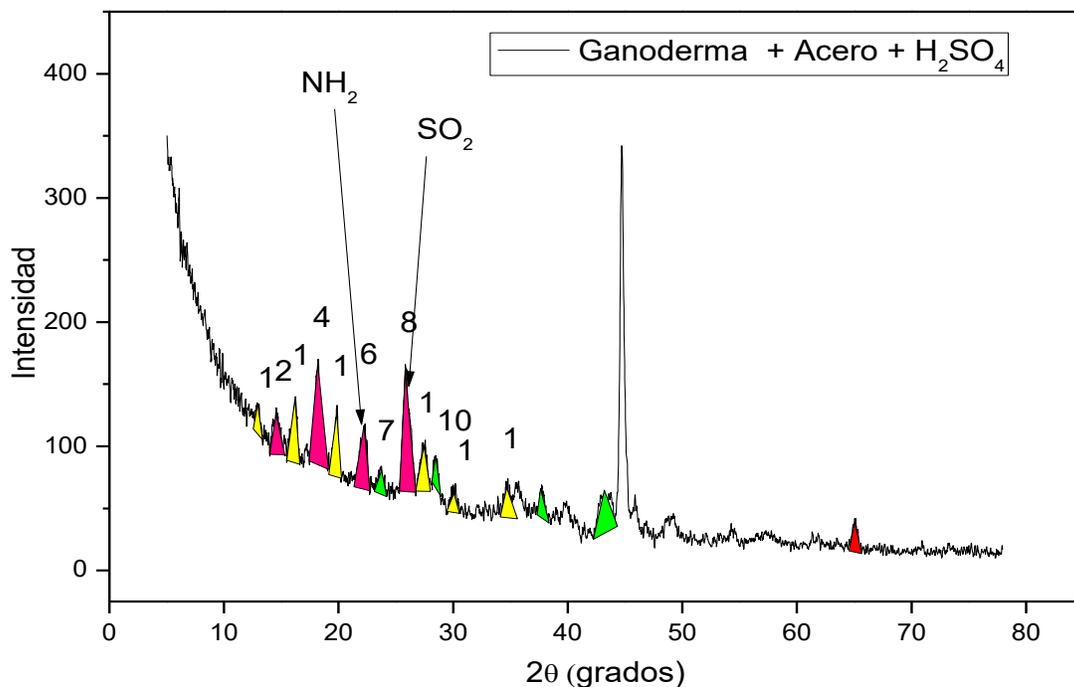


Figura 4. 83 Difractograma obtenido al utilizar *Ganoderma Lucidum* como inhibidor.

Al utilizar *Lentinula Edodes* (LE-M) como inhibidor se obtuvo el Difractograma, presentado en la figura 4.84. En este se observan picos adicionales a los

obtenidos en ausencia de inhibidor en el rango de 35 a 50 2θ los cuales son resaltados con color rosa y verde.

De acuerdo con la base de datos estos picos son parte de una fase la cual contiene el grupo NH_2 . Además, en esta misma grafica es de resaltar la presencia de la fase cohenita (Fe_3C). la formación de esta fase es posible ya que se trata de un acero al carbono. Como soporte a este hecho se presenta la figura 4.85, la cual es parte de los resultados de Alharthi et al. al analizar polvo del ocre de hierro después de una reacción con metano como parte de un estudio enfocado en utilizar el Ocre de hierro como un precatálizador para el craqueo del metano. (Alharthi et al., 2014) En esta figura se observan diferentes patrones de difracción correspondientes a cinco fases diferentes de las cuales la interesante para este proyecto es la cohenita la cual es generada sobre la superficie metálica al utilizar *Lentinula Edodes* como inhibidor. Por otra parte, en la figura 4.84 se presenta la misma fase que contiene el grupo NH_2 solo se pude complementar la información descrita anteriormente la cual propone la formación de un complejo entre los iones metálicos provenientes del acero 1018 y las moléculas del inhibidor.

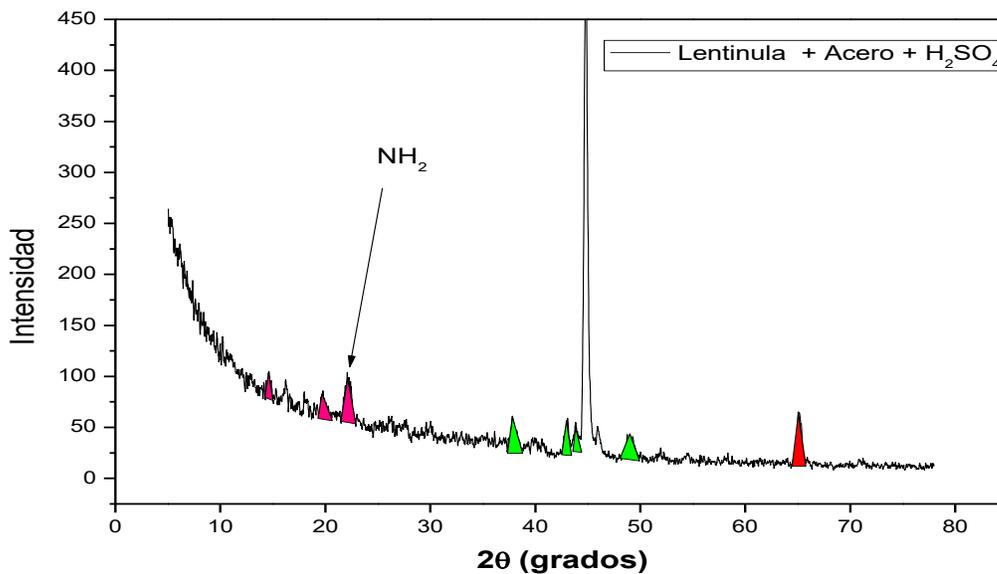


Figura 4. 84 Difractograma obtenido al utilizar *Lentinula Edodes* como inhibidor.

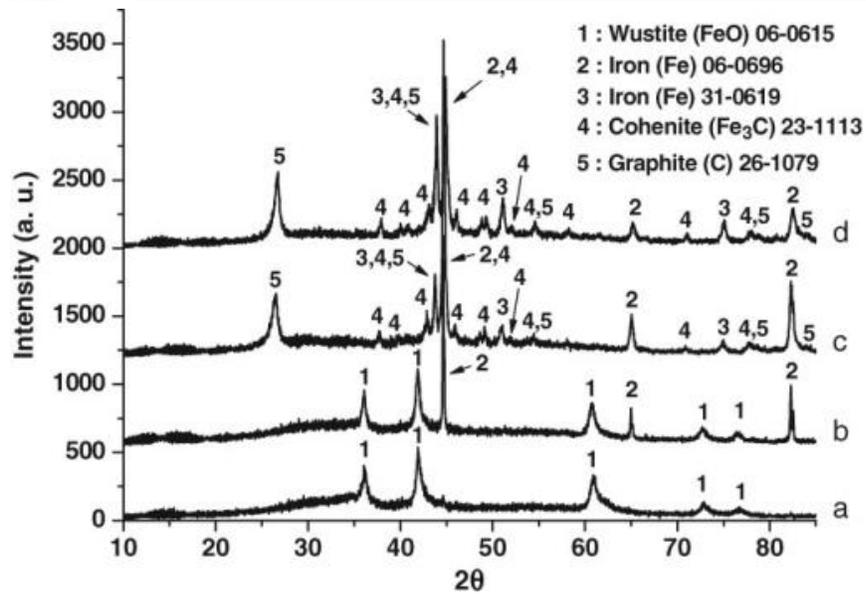


Figura 4. 85 Patrones de difracción de rayos X en polvo del ocre de hierro después de la reacción con el metano.

(Alharthi et al., 2014)

En la figura 4.86 se presenta una comparación del sustrato y de los inhibidores utilizados en el análisis. Se puede observar como la intensidad de los picos es mayor en presencia de los inhibidores que en ausencia de estos.

Finalmente, en la figura 4.87 se presenta y propone la estructura y ecuación química con las especies que pueden participar en la reacción y formar el complejo predicho.

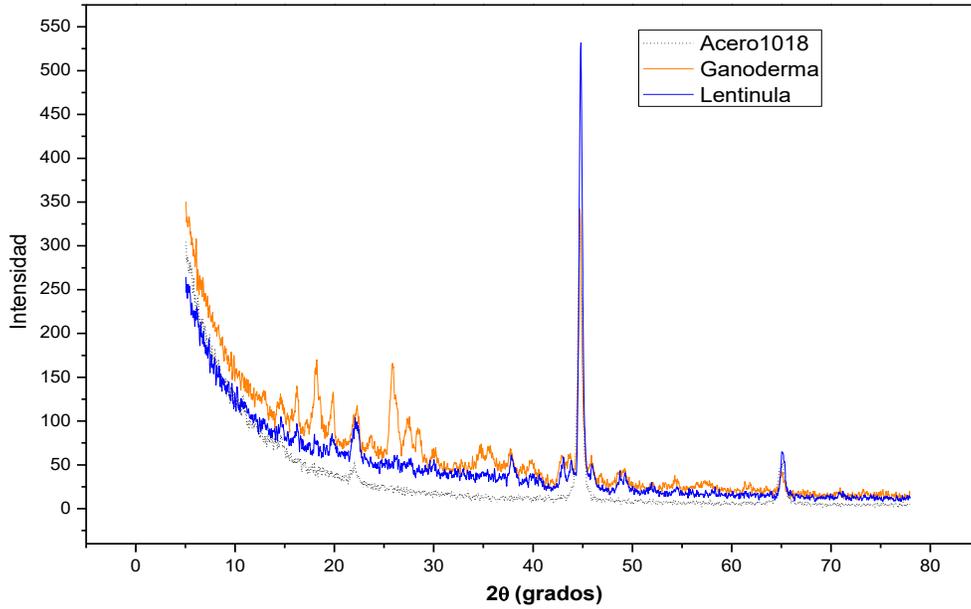


Figura 4. 86 Comparación de Difractogramas obtenidos del sustrato en ausencia de inhibidor, del sustrato en presencia de *Ganoderma Lucidum* y del sustrato en presencia de *Lentinula Edodes*.

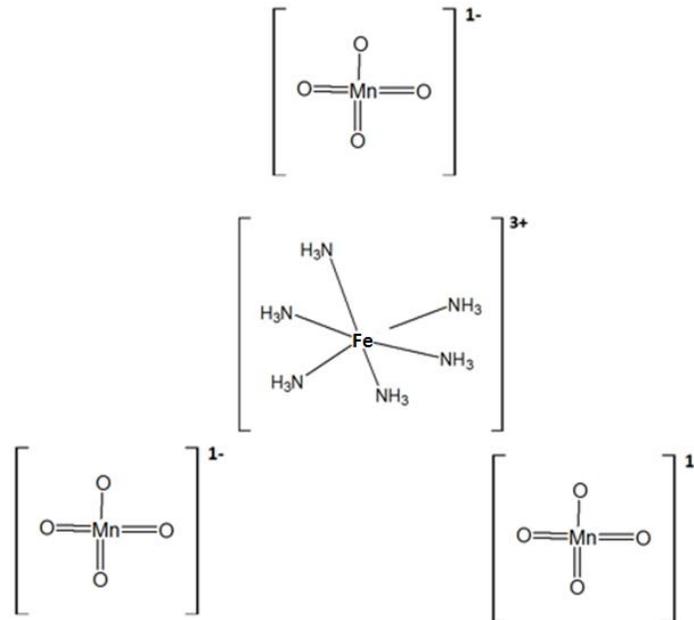
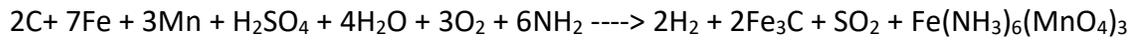


Figura 4. 87 Ecuación y Estructura química propuesta del complejo formado entre los aminoácidos del inhibidor y los iones metálicos de la muestra de acero 1018.

CONCLUSIONES



Conclusiones

Es claro que el valor de la R_{ct} del material decrece y la densidad de corriente aumenta en ausencia de Inhibidor debido al fenómeno corrosivo. Cuando se aumenta la temperatura los diámetros de los semicírculos decrecen aún más debido al aumento de la cinética de las reacciones, las cuales involucran principalmente la disolución metálica del hierro y la reducción de hidrogeno y oxígeno disuelto.

Ganoderma Lucidum. - Al utilizar GL-M, en los diagramas de Nyquist a altas frecuencias se observa un control por transferencia de carga, este proceso no se vio afectado por la presencia del inhibidor, posterior la eficiencia de inhibición mejoro con el aumento de la concentración. La presencia de inhibidor genero una conducta pasiva cuando se aumentó el potencial hacia valores positivos.

La pendiente catódica fue la más afectada, por lo que este inhibidor puede ser catalogado como tipo mixto con pico de tendencia catódica. Los valores de eficiencia fueron mayores al 75%, así este valor fue dependiente de la concentración.

Lentinula Edodes. - Tan pronto como el inhibidor *Lentinula Edodes* fue añadido al sistema, el diámetro de los semicírculos aumento, un incremento adicional fue alcanzado al adicionar mayor cantidad de inhibidor. La presencia de *Lentinula Edodes* produjo una primera región pasiva que se formó a potenciales anódicos en la zona de tafel. Además, las pendientes catódica y anódica fueron modificadas con el aumento de la concentración por lo que este inhibidor también puede considerarse de tipo mixto. La eficiencia aumento y se mantuvo en valores cercanos al 80%. El aumento de los valores de R_{ct} en los semicírculos capacitivos se atribuye a la formación de una película protectora aislante en la interfaz metal/solución.



Efecto de la temperatura

Al aumentar la temperatura disminuyó el valor de la R_{ct} incluso en presencia del inhibidor, sin embargo, el valor de la R_{ct} en ausencia de inhibidor también se vio afectado negativamente, por esta razón se pudieron obtener eficiencias positivas.

De esta prueba es posible decir que *Lentinula Edodes* es un inhibidor que posee buena estabilidad cuando se adsorbe en el acero 1018, ya que la eficiencia de inhibición generó valores máximos en el rango de 86% a 94% en las temperaturas estudiadas. Sin embargo, es claro que la adsorción del inhibidor disminuye con la temperatura, aunado a esto la degradación del inhibidor en el medio es un factor importante a considerar.

Efecto tiempo de inmersión

La barrera creada por el inhibidor GL-M sobre la superficie metálica es capaz de proteger el material eficientemente hasta 8 h. Al utilizar GL-L la eficiencia disminuyó ya que este no posee los mismos heteroátomos y grupos funcionales para generar una buena eficiencia. La capa formada por LE-M fue más adherente y compacta por lo que pudo proteger al material por más tiempo. LE-L y GL-L poseen limitada capacidad de adsorción la cual no les permite ser tan estables como GL-M y LE-M.

Por una parte, se puede deducir que *Ganoderma Lucidum* es sumamente efectivo en periodos de tiempo menor a 8 horas y por otro *Lentinula Edodes* puede ser considerado un inhibidor más estable que puede actuar durante un periodo de tiempo mayor. Si nuevamente se aplica inhibidor al sistema el valor de la resistencia del material vuelve a incrementar notablemente, sin embargo, los inhibidores tienden a degradarse (son biodegradables) y disminuir su capacidad de adsorción con una mayor prolongación del tiempo de inmersión.



De acuerdo con los análisis químicos se concluye que el método de maceración química resulta ser más efectivo que el método de cultivo en medio líquido debido a la gran diferencia que existen entre sus composiciones químicas, por un lado, la maceración de las muestras extrae mayor cantidad de metabolitos que sinérgicamente interactúan con el metal inhibiendo el proceso corrosivo.

En contraste el cultivo en medio líquido es un método más selectivo que solo genera la producción de pocos grupos funcionales los cuales inhiben, pero no son tan eficientes como el método de maceración.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

1. Abdel-Fatah, H. T. M., Abdel-Samad, H. S., Hassan, A. A. M., & El-Sehiety, H. E. E. (2013). Effect of variation of the structure of amino acids on inhibition of the corrosion of low-alloy steel in ammoniated citric acid solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 40(4), 1675-1690. doi: 10.1007/s11164-013-1073-8
2. Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Khamis, E., & Abd-El-Khalek, D. E. (2011). A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination*, 278(1-3), 337-342. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.048
3. Adetunji, Javaherdasht, Nwaoha, & Tan. (2013). Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries. 378.
4. Alharthi, A., Blackley, R., Flowers, T., Hargreaves, J., Pulford, I., Wigzell, J., & Zhou, W. (2014). Iron ochre - a pre-catalyst for the cracking of methane. *Journal of Chem Technol Biotechnol*.
5. Alsabagh, A. M., Migahed, M. A., & Awad, H. S. (2006). Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water). *Corrosion Science*, 48(4), 813-828.
6. Arango, C. S. (2012). *Utilización de la fermentación líquida de lentinula edodes (shiitake), para la producción de metabolitos secundarios bioactivos y evaluación de su potencial empleo en la producción de un alimento funcional*. (Master), Universidad Nacional de Colombia.
7. Banerjee, S., Srivastava, V., & Singh, M. M. (2012). Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 59, 35-41. doi: 10.1016/j.corsci.2012.02.009
8. Bisen, P. S., Baghel, R. K., Sanodiya, B. S., Thakur, G. S., & Prasad, G. B. K. S. (2010). Lentinus edodes: A Macrofungus with Pharmacological Activities. *Current Medicinal Chemistry*, 17(22), 2419-2430. doi: 10.2174/092986710791698495
9. Boa, E. (2004.). Wild Edible Fungi, A Global Overview of Their Use and Importance to People. *Non-wood Forest Products Series, 17. FAO, Roma*.
10. Bobina, M., Kellenberger, A., Millet, J.-P., Muntean, C., & Vaszilcsin, N. (2013). Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 69, 389-395. doi: 10.1016/j.corsci.2012.12.020
11. Boh, B., Berovic, M., Zhang, J., & Zhi-Bin, L. (2007). Ganoderma lucidum and its pharmaceutically active compounds. 13, 265-301. doi: 10.1016/s1387-2656(07)13010-6
12. Callister, W. D. (2007). Material Science and Engineering-An Introduction. 7th ed(Jhon Wiley & Sons, Inc.).
13. Chang, S. T., & Miles, P. G. (2004.). Mushrooms: Cultivation, Nutritional Value, Medicinal Effect, Enviromental Impact. . *CRC Press, Boca Raton*.(451 pp.).
14. Chellouli, M., Chebabe, D., Dermaj, A., Erramli, H., Bettach, N., Hajjaji, N., . . . Srhiri, A. (2016). Corrosion inhibition of iron in acidic solution by a green formulation derived from Nigella sativa L. *Electrochimica Acta*, 204, 50-59. doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.015
15. Cheung, P. C. K. E. (2008). Mushrooms as Functional Foods. . *John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*., 259
16. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, & Crouch, S. R. *Analytical Chemistry: An Introduction* (7th ed ed. Vol. Chapters 21 and 22).



17. D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, J. Cruz , & E. Garcia-Ochoa. (2007). Interaction of Imidazoline Compounds with Fen (n = 1–4 Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies. *J. Phys. Chem.*, 27, 9853–9866.
18. Davis, A. D. a. (2000). Corrosion: Understanding the Basics *ASM International*(J.R. ASM International® Materials), 2-3.
19. De Souza, F. S., & Spinelli, A. (2009). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51(3), 642-649. doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.013
20. E. El Ouariachi, J. Paolini, M. Bouklah, A. Elidrissi, A. Bouyanzer, B. Hammouti, . . . Costa, a. J. (2010). Adsorption properties of Rosmarinus officinalis oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H₂SO₄ *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, 23, 13-20.
21. Eddy, N. O. (2009). Ethanol Extract of Phyllanthus Amarus as a Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(5), 579-589. doi: 10.4152/pea.200905579
22. Eddy, N. O., & Ebenso, E. E. (2008). Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts Musa sapientum 2008. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2, 46-54.
23. Ekpe, U. J., Ebenso, E. E., & Ibok, U. J. (1994). Inhibitory action of Azadirachta leaves extract on corrosion of mild steel in tetraoxosulphate (VI) acid, . *J. West African Assoc.*, 37, 13–30.
24. El-Awady, A. A., Abd-El-Nabey, B. A., & Aziz, S. G. (1992). Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain Amines. *Electrochemical Society*, 139(8).
25. El Hosary, A. A., Saleh, R. M., & Shams El Din, A. M. (1972). Corrosion inhibition by naturally occurring substances. I. Effect of Hibiscus subdariffa (karkade) extract on the dissolution of aluminum and zinc, . *Corrosion Sciences*, 12, 897–904.
26. Foods, F. S. (2016). Science-Shiitake Mushroom.
27. Garverick, L. (1994). Corrosion in the Petrochemical Industry. *ASM International*, 80-81.
28. Ghareba, S. (2011). Inhibition of carbon steel corrosion by long alkyl-chain amino acid corrosion inhibitors. *Department of Chemical Engineering McGill University, Montreal, Canada*.
29. Ghareba, S., & Omanovic, S. (2010). Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 52(6), 2104-2113. doi: 10.1016/j.corsci.2010.02.019
30. Gonzalez, F. J. A. (1989). Control De La Corrosión Estudio Y Mediada Por Técnicas Electroquímicas. *CNIM-CSIC*.
31. Grimaldi, D. A., & Engel, M. S. (2005.). The Evolution of Insects. . *Cambridge University Press, Cambridge*.
32. Guzmán, G. (1995). La Diversidad de Hongos en México. . *Ciencias*, 39, 52-57.
33. Halpern, G. M. (2007). Healing Mushrooms. *Compliments of Aloha Medicinals Inc. of the USA, and Pure and Clean of Switzerland, SA.*, 47-64.
34. Hena, K., Sirajunnisa, A., Venkatraman, B. R., & Subramania, A. (2015). The Effect of Solanam Xanthocarpum Leaves Extract on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Medium. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*, Volume 2(Issue 9), PP 10-20.
35. Hobbs, C. (2000). Medicinal Value of Lentinus edodes (Berk.) Sing. (Agaricomycetidae). A Literature Review. 2(4), 16.



36. Hooshmand Zaferani, S., Sharifi, M., Zaarei, D., & Shishesaz, M. R. (2013). Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 652-657. doi: 10.1016/j.jece.2013.09.019
37. Hu, K., Zhuang, J., Ding, J., Ma, Z., Wang, F., & Zeng, X. (2017). Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel. *Corrosion Science*, 125, 68-76. doi: 10.1016/j.corsci.2017.06.004
38. Hui, C., Wenyan, S., Jinling, S., & Qi, X. (2012). Study of Stevia rebaudiana Leaves as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol 7, 3726 - 3736.
39. Israilides, C., Kletsas, D., Arapoglou, D., Philippoussis, A., Pratsinis, H., Ebringerova, A., . . . Harding, S. E. (2008). In vitro cytostatic and immunomodulatory properties of the medicinal mushroom *Lentinula edodes*. *Phytomedicine*, 15(6-7), 512-519. doi: 10.1016/j.phymed.2007.11.029
40. Ituen, E., Akaranta, O., James, A., & Sun, S. (2017). Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: *Griffonia simplicifolia* extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid. *Sustainable Materials and Technologies*, 11, 12-18. doi: 10.1016/j.susmat.2016.12.001
41. Jeyaprabha, C., Sathiyarayanan, S., Phani, K. L. N., & Venkatachari, G. (2005). Investigation of the inhibitive effect of poly(diphenylamine) on corrosion of iron in 0.5M H₂SO₄ solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585(2), 250-255. doi: 10.1016/j.jelechem.2005.08.017
42. Jie, S., Hui, H., & Bi Jun, X. (2004). Novel Antioxidant Peptides from Fermented Mushroom *Ganoderma lucidum* *Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6646-6652.
43. Johnson, B. F. G., Davis, R., Garner, C. D., Kane-Manguire, L. A. P., & McCleverty, J. A. (1972). Specialist Periodical Report: Inorganic Chemistry of the Transition Elements (Vol. Volume 1, pp. 59): The Chemical Society, Burlington House, London.
44. Jong, S., & J.M., B. (1992). Medicinal benefits of the mushroom *Ganoderma*. . *Adv. Appl. Microbiology*, 37, 101-134.
45. Kamal, C., & Sethuraman, M. G. (2012). *Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(2), 155-161. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.08.006
46. Kitzberger, C. S. G., Lomonaco, R. H., Michielin, E. M. Z., Danielski, L., Correia, J., & Ferreira, S. R. S. (2009). Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. *Journal of Food Engineering*, 90(1), 35-43. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.05.034
47. Krishnegowda, P. M., Venkatesha, V. T., Krishnegowda, P. K. M., & Shivayogiraju, S. B. (2013). *Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2), 722-728. doi: 10.1021/ie3018862
48. Leung, S. (2002,). Lingzhi (*Ganoderma*) research – the past, present and future perspectives. *In: Ganoderma: Genetics, Chemistry, Pharmacology and Therapeutics, Zhi-Bin Lin (ed), Proceedings of International Symposium on Ganoderma Research, Shanghai, , Beijing, Medical University Press,, 1–9.*
49. Li, X., Deng, S., & Fu, H. (2012). Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175. doi: 10.1016/j.corsci.2012.05.008



50. Liu, J., Yang, F., Ye, L., Yang, X., Timani, K., Zheng, Y., & Wang, Y. (2004). Possible mode of action of antiherpetic activities of a proteoglycan isolated from the mycelia of *Ganoderma lucidum* in vitro. . *Ethnopharmacol*, *95*, 256–272.
51. Loto, C. A. (1998.). The effect of *Vernonia amygdalina* (bitter leaf) solution extract on the corrosion inhibition of mild steel, . *Nig. Cor. J.*, *19* 20–28.
52. Louafi, Y., Ladjouzi, Arezki, M., & Taibi, K. (2009). Dissolved carbon dioxide effect on the behavior of carbon steel in a simulated solution at different temperatures and immersion times. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *14*(8), 1499-1508.
53. Lowmunkhong, P., Ungthararak, D., & Sutthivaiyakit, P. (2010). Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, *52*(1), 30-36. doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.039
54. Mahdi, A. S. (2014). Amoxicillin as green corrosion inhibitor for concrete reinforced steel in simulated concrete pore solution containing chloride *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, *5*, 99-107.
55. Martínez-Carrera, D., Curvetto, N., Sobal, M., Morales, P., & Mora, V. M. E. (2010). Hacia un Desarrollo Sostenible del Sistema de Producción-Consumo de los Hongos Comestibles y Medicinales en Latinoamérica: Avances y Perspectivas en el Siglo XXI. *Red Latinoamericana de Hongos Comestibles y Medicinales COLPOS-UNS-CONACYT-AMC-UAEM-UPAEP-IMINAP, Puebla*.
56. Martínez-Carrera, D., Sobal, M., Morales, P., Martínez, W., Martínez, M., & Mayett, Y. (2004). Los hongos comestibles: propiedades nutricionales, medicinales, y su contribución a la alimentación mexicana El shiitake. *Colegio de Postgraduados 2004. Carretera México- Texcoco km. 36.5, Montecillo, 56230 Texcoco, Estado de México*.
57. Martínez Carrera, D., Sobal, M., Morales, P., Martínez, V., Martínez, M., & Mayett, Y. (2004.). Los Hongos Comestibles: Propiedades Nutricionales, Medicinales y su Contribución a la Alimentación Mexicana. El shiitake. . *COLPOS-BUAP-UPAEP-IMINAP, Puebla.*, 44
58. Mattila, P., Salo-Vaananen, P., Konk, K., Aro, H., & Jalava, T. (2002). Basic Composition and Amino Acid Contents of Mushrooms Cultivated in Finland. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*, 6419-6422.
59. McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*.
60. Mizuno, T., Sakai, T., & Chihara, G. (1995). Health Foods and Medicinal Usages of Mushrooms. *Food Reviews International*, *11*, 69-81.
61. Mobin, M., & Rizvi, M. (2017). Polysaccharide from *Plantago* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution. *Carbohydr Polym*, *160*, 172-183. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.12.056
62. Moo-Hyun, P., Kook-Yong, O., & Byung-Woo, L. (1998). Anticancer activity of *Lentinula edodes* and *Pleurotus ostreatus*. *Korean J. Food sci. Technol.*, *30*, 702-708.
63. Odewunmi, N. A., Umoren, S. A., & Gasem, Z. M. (2015). Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 239-247. doi: 10.1016/j.jiec.2014.02.030
64. Odiongenyi, A. O., Odoemelam, S. A., & Eddy, N. O. (2009). Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of Ethanol Extract of *Vernonia Amygdalina* for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol 27, 33-45.
65. Oguzie, E. E. (2005). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by methylene blue dye. *Materials Letters*, *59*(8-9), 1076-1079. doi: 10.1016/j.matlet.2004.12.009



66. Oguzie, E. E. (2008). Corrosion Inhibitive Effect and Adsorption Behaviour of *Hibiscus Sabdariffa* Extract on Mild Steel in Acidic Media *Portugaliae Electrochimica Acta, Acta 26*, 303–315.
67. Orubite, K. O., & Oforka, N. C. (2004). Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. *Materials Letters*, 58(11), 1768-1772. doi: 10.1016/j.matlet.2003.11.030
68. Pathak, R. K., & Pratiksha, M. (2016). Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5(4), 671-677.
69. Pourbaix, M. (1974.). Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. *Corrosion Science, Vol. 14*(25-82).
70. Qi-Zhen, C., & Zhi-bin, L. (2004). Antitumor and anti-angiogenic activity of *Ganoderma lucidum* polysaccharides peptide. *Acta Pharmacologica Sinica*, 6, 833-838.
71. Radojčić, I., Berković, K., Kovač, S., & Vorkapić-Furač, J. (2008). Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 50(5), 1498-1504. doi: 10.1016/j.corsci.2008.01.013
72. Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letters*, 62(1), 113-116.
73. Revie, W. R. (2000.). Uhlig's Corrosion Handbook, . *John Wiley and Sons, New York City, New York*.
74. Royse, D. J. (2009). Cultivation of Shiitake on Natural and Synthetic Logs *College of Agricultural Sciences Agricultural Research and Cooperative Extension. The Pennsylvania State University*.
75. Saji, V. S. (2010). A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2(1), 6-12. doi: 10.2174/1877610801002010006
76. Saleh, R. M., Ismail, A. A., & El Hosary, A. A. (1982). Corrosion inhibition by naturally occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, aluminum, zinc and copper in acids, *Br. Corros. J.*, 17 131–135.
77. Saleh, R. M., Ismail, A. A., & El Hosary, A. A. (1983). Corrosion inhibition by naturally occurring substances. IX. The effect of the aqueous extracts of some seeds, leaves, fruits, and fruit peels on the corrosion of aluminum in sodium hydroxide *Corros. Sci.*, 23 1239–1241.
78. Sangeetha, M., Rajendran, S., Muthumegala, T. S., & Krishnaveni, A. (2011). Green Inhibitors-An Overview. *ZAŠTITA MATERIJALA, Vol 52*.
79. Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments -- a review. *Progress in Organic Coatings*, 9, 165 - 236.
80. Sharma, S. K. e. I. (2012). *Green corrosion chemistry and engineering opportunities and challenges* (pp. xxvii, 401 p.).
81. Shivakumar, S. S., & Mohana, K. N. (2012). Centella asiatica extracts as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid medium. *Advances in Applied Science Research, Vol 3*.
82. Singh, A., Singh, V. K., & Quraishi, M. A. (2010). Aqueous Extract of Kalmegh (*Andrographis paniculata*) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Corrosion*, 2010, 1-10. doi: 10.1155/2010/275983
83. Singh, P., Srivastava, V., & Quraishi, M. A. (2016). Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 164-173. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.086



84. Sliva, D. (2003). Ganoderma lucidum (Reishi) in cancer treatment. *Integr Cancer Ther*, 2(4), 358-364. doi: 10.1177/1534735403259066
85. Smith, J. E., Rowan, N. J., & Sullivan, R. (2002). Medicinal mushrooms: a rapidly developing area of biotechnology for cancer therapy and other biocativities. *Biotechnology Letters*, 24, 1839-1845.
86. Stamets, P. (2000). Growing gourmet and medicinal mushrooms, a companion guide to the mushroom cultivator. 259-276.
87. Stanley, G., Harvey, K., Slivova, V., Jiang, V., & Sliva, D. (2005). Ganoderma lucidum supresses angiogenesis through the inhibition of secretion of VEGF and TGF-beta from prostate cancer cells. *Biochem Biophys Res Commun*, 330, 46-52.
88. Suarez, R., Dominguez, P. G., Tello, I., & Gonzalez, R. J. G. (2014). Ganoderma lucidum Extract as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in H₂SO₄. *Chemical Science Review and Letters*.
89. Tiwari, B. K., Brunton, N. P., & Brennan, C. (2013). Handbook of Plant Food Phytochemicals: Sources, Stability and Extraction. *John Wiley & Sons*.
90. Us.foursigmatic.com. (2016). Four Sigmatic | Shop superfoods & medicinal mushrooms online - Four Sigmatic Webstore. [online] Available at: <https://us.foursigmatic.com/> [Accessed 11 Nov. 2016]. Shiitake mushroom Lentinula edodes
91. Van der Hem, L., van der Vliet, J., Bocken, C., Kino, K., Hoitsma, H., & Tax, W. (1995). Ling Zhi-8: studies of a new immunomodulating agent. *Transplantation*, 60, 438-443.
92. Verma, C., Singh, P., & Quraishi, M. A. (2016). A thermodynamical, electrochemical and surface investigation of Bis (indolyl) methanes as Green corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid solution. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 21, 24-30. doi: 10.1016/j.jaubas.2015.04.003
93. Vincent, E., Ooi, C., & Liu, F. (2000). Immunomodulation and Anti-Cancer Activity of Polysaccharide-Protein Complexes. *Current Medicinal Chemistry*, 715-729.
94. Volk, T. J.-. (2001). Fungi, en S.A. Levin (ed.), *Encyclopedia of Biodiversity*,. *Academic Press, San Diego, pp., vol. 3*.
95. Wainwright, M. (1995). Introducción a la biotecnología de hongos. *Editorial Acribia, Segunda Edición.*, 57-73.
96. Wang, H., & Ng, T. (2006). Ganodermin, an antifungal protein from fruiting bodies of the medicinal mushroom Ganoderma lucidum. *Peptides*, 27, 27-30.
97. Xu, J., Liu, W., Yao, W., Pang, X., Yin, D., & Gao, X. (2009). Carboxymethylation of a polysaccharide extracted from Ganoderma lucidum enhances its antioxidant activities in vitro. *Carbohydrate Polymers*, 78(2), 227-234. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.03.028
98. Zhao, L., Dong, Y., Chen, G., & Hu, Q. (2010). Extraction, purification, characterization and antitumor activity of polysaccharides from Ganoderma lucidum. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 783-789. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.12.029
99. Zjawiony, J. K. (2004). Biologically active compounds form Aphyllophorales (Polypore) fungi. *Journal of Natural Products*, 67 (2) 300-310.
100. Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, A., Paolini, J., Desjobert, J. M., Costa, J., & Hammouti, B. (2012). Essential oil of Salvia aucheri mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 467-474. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.09.017