

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**EVALUACIÓN DE *Curcuma longa* COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL
ACERO AL CARBÓN 1018**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

I.Q. GERMÁN CHÁVEZ DÍAZ

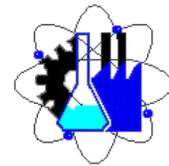
ASESOR: JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

ASESOR: MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS

CUERNAVACA, MOR.

MARZO 2019

El presente proyecto de investigación de tesis del programa de posgrado de la Maestría en Ingeniería y Ciencias de los Materiales, fue realizado en el Laboratorio de Corrosión del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y en el Laboratorio de Investigación en Productos Fitoquímicos Bioactivos (Lab 2) de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQeI), dependientes de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), ubicada en Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, bajo la dirección de los Doctores: Jorge Uruchurtu Chavarín y María Guadalupe Valladares Cisneros.



RESUMEN

Se realizó el estudio de inhibición verde de la corrosión del acero AISI 1018 en una solución de NaCl al 3% (p/v), individualmente de cada uno de los extractos orgánicos recuperados de Curcuma (*Curcuma longa*): metanol (EMCL) y hexano (EHCL). Empleando las técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización Potenciodinámica (CPP) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Diferentes concentraciones de EMCL y EHCL se evaluaron al tiempo de inmersión, determinando el tiempo de residencia, la velocidad de corrosión y con la mejor isoterma de adsorción se propuso el circuito equivalente realizando la simulación en el programa Z_{view} . Ambos extractos mostraron adecuados porcentajes de eficiencia de inhibición (%EI) de la corrosión, superiores al 50 %. El EMCL mostró por CPP un 78.55 como %EI a 100 ppm y por EIE 20 ppm arrojaron un 93.68 % como %EI. Para el EHCL 100 ppm rindieron como %EI, 55.79 % por CPP y por EIE 72.04 %. A través de EIE el EMCL mantuvo una actividad inhibitoria constante durante 6 h, reduciéndose la velocidad de corrosión hasta 0.00803 $\mu\text{m/año}$.

Se determinaron los efectos tóxicos para ambos extractos a través de los bioensayos de letalidad en *Artemia salina* Leach y fitotoxicidad empleando semillas de lechuga (*Lactuca sativa*). Se produjo el 50 % de mortalidad en *A. salina* con 100 ppm del EMCL y con 200 ppm del IHCL. Los menores índices de germinación de *L. sativa* se produjeron con el IHCL. Por lo que el IHCL fue el inhibidor verde de la corrosión con ligero efecto ecotóxico.

ABSTRACT

The study of green corrosion inhibition for AISI 1018 steel was carried out in a 3% (w/v) NaCl solution, individually from each of the organic extracts recovered from Curcuma (*Curcuma longa*): methanol (EMCL) and hexane (EHCL). Employed to this, the electrochemical techniques of Potentiodynamic Polarization Curves (PPC) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Different concentrations of EMCL and EHCL were evaluated at immersion time, determining the residence time, the corrosion rate and with the best adsorption isotherm the equivalent circuit was proposed performing the simulation in the Z_{View} program. Both extracts showed adequate percentages of inhibition efficiency (%IE) of corrosion, higher than 50%. The EMCL showed a %IE by CPP of 78.55 % at 100 ppm and 93.68% by EIE at 20 ppm. For the EHCL 100 ppm yielded 5.79% of %IE by CPP and 72.04% by EIE. Through EIE the EMCL maintained a constant inhibitory activity for 6 h, reducing the corrosion rate to 0.00803 $\mu\text{m}/\text{year}$

The toxic effects for both extracts were determined through the lethality bioassays in *Artemia salina* Leach and phytotoxicity using lettuce seeds (*Lactuca sativa*). There was a 50% mortality in *A. salina* with 100 ppm of the EMCL and with 200 ppm of the IHCL. The lowest germination rates of *L. sativa* were produced with the IHCL. So the IHCL was the green inhibitor of corrosion with greater ecotoxic effect.

Agradecimientos

- Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) en especial:
 - Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín gracias por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por sus enseñanzas, tiempo y apoyo.
 - A la Dra. María Guadalupe Valladares Cisneros, mil gracias por ser mi guía durante todo este tiempo que llevo siendo parte de su grupo de trabajo, gracias por su confianza, apoyo incondicional, tiempo y consejo.
 - Al comité sinodal y revisor de tesis por su atención tiempo y observaciones.
 - A mis padres por todo su apoyo no solo económico, de valores y su amor.
 - A las amistades que surgieron en el camino para llegar a este nivel, gracias por sus consejos, risas y el sin fin de vivencias increíbles. Pero en especial a mis grandes amigos Aldo y Gabriela que a través de este proceso han perdido a personas muy especiales y han seguido adelante, son parte fundamental de mi vida los amo muchísimo.
 - A mi amigo Marco Antonio Dionicio Olamendi por prestarme sus instalaciones para poder cortar y ranurar el material que utilicé en mis pruebas.
 - A mis compañeros de MSE que en tan poco tiempo que llegamos a tener una serie de vivencias increíbles, y en algunos casos una bonita amistad, gracias por hacer que este proceso formación fuera algo increíble.
-

- A mis compañeras de laboratorio Yesi y Adri por todos sus opiniones consejos, apoyos y capacitaciones en el montaje de pruebas y utilización de los equipos.
 - Y por último pero no menos importante a CONACyT por el apoyo brindado en la realización de mis estudios de Maestría.
-

Dedicatoria:

A mis padres, **Irene Díaz Demesa** y **Elpidio Chávez Medina**, doy gracias a la vida por tenerlos conmigo y ser el pilar de todos mis logros, sin ustedes este gran logro no sería posible, gracias por darme la vida y apoyarme incondicionalmente en cada una de mis decisiones, que suelen ser más malas que buenas, pero la buenas son muy acertadas.

En verdad que no hay palabras que expresen todo el agradecimiento que les tengo, son unos padres increíbles.

LOS AMO.

INDICE

Resumen	I
Abstract	II
CAPÍTULO 1. Antecedentes	
	Pág.
1.1. Estado del arte	1
1.2. Justificación	5
1.3. Hipótesis	6
1.4. Objetivo	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO 2. Marco Teórico	
2.1 Acero	7
2.1.1 Acero AISI 1018	8
2.2 Corrosión de aceros	8
2.3 Técnicas electroquímicas	18
2.3.1 Curvas de polarización	19
2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica	20
2.4 Protección de aceros contra la corrosión	25
2.4.1 Inhibidores de la corrosión	26
2.4.1.1 Inhibidores inorgánicos anódicos	27
2.4.1.2 Inhibidores inorgánicos catódicos	28
2.4.1.3 Inhibidores orgánicos	28

2.4.1.4	Inhibidores naturales de la corrosión	29
2.4.2	<i>Curcuma longa</i>	33
2.4.2.1	Distribución y hábitat	34
2.4.2.2	Usos principales de <i>C. longa</i>	35
2.4.2.3	Fitoquímica de la <i>C. longa</i>	37
2.5	Técnicas de caracterización química	38
2.5.1	Espectroscopia de infrarrojo	38
2.5.2	Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas	39

CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental

3.1	Composición química del material metálico (MM)	44
3.2	Ambiente corrosivo Electrolito (solución agresiva)	44
3.3	Inhibidores verdes de la corrosión	44
3.3.1	Obtención de los inhibidores de <i>Curcuma longa</i>	44
3.4	Caracterización Química del inhibidor verde	46
3.4.1	Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	46
3.4.2	Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS).	47
3.5	Técnicas electroquímicas	47
3.5.1	Curvas de polarización potenciodinámica (CPP)	48
3.5.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	48
3.6	Simulación de un circuito equivalente usando ZView	49
3.7	Evaluación eco-toxicológica de los inhibidores <i>C. longa</i>	49
3.7.1	<i>Bioensayo de letalidad en Artemia salina</i> Leanch	49
3.7.2	<i>Bioensayo de toxicidad en semillas de Lactuca sativa</i>	50

CAPÍTULO 4. Resultados Y Discusión

4.1	Obtención de los inhibidores verdes de <i>C. longa</i>	52
4.2	Caracterización Química de los inhibidores verdes de la corrosión	52
4.2.1	TLC inhibidores verdes de <i>C. longa</i>	52
4.2.2	Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).	55
4.2.2.1	FT-IR del IMCL	55
4.2.2.2	FT-IR del IHCL.	56
4.2.3	Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)	57
4.2.3.1	GC-MS del IMCL	58
4.2.3.2	GC-MS del IHCL	60
4.3	Evaluación electroquímica de los inhibidores verdes	62
4.3.1	Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) del IMCL	63
4.3.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) del IMCL.	67
4.3.3	Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) del IHCL	70
4.3.4	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) del IHCL	72
4.4	Tiempo de residencia de los inhibidores verdes	75
4.4.1	Tiempo de residencia del IMCL	77
4.4.2	Tiempo de residencia del IHCL	80
4.5	Simulación del circuito equivalente	82
4.5.1	Simulación de IMCL	83
4.5.2	Simulación del IHCL	83
4.6	Velocidad de corrosión (V_{corr})	85

4.6.1	Velocidad de corrosión (V_{corr}) con el empleo de IMCL	86
4.6.2	Velocidad de corrosión (V_{corr}) con el empleo de IHCL	88
4.7	Isotermas de Absorción	90
4.8	Evaluación eco-toxicológica de los inhibidores de <i>C. longa</i>	93
4.8.1	Bioensayo de letalidad en <i>Artemia salina</i> Leach	94
4.8.2	Bioensayo de toxicidad en semillas de <i>Lactuca sativa</i>	96
	CAPÍTULO 5. Conclusiones	104
	CAPÍTULO 6. Referencias	

Índice de Tablas

	Pág.	
Tabla 1	Especies inhibidoras de la corrosión para el acero dulce	31
Tabla 2.	Inhibición de la corrosión del acero dulce en 1.0 N de HCl por <i>Curcuma longa</i>	32
Tabla 3.	Números de onda ideales para distintos grupos funcionales	38
Tabla 4.	Composición química del acero al carbono AISI 1018	44
Tabla 5.	GC-MS del contenido químico presente en IMCL.	59
Tabla 6.	GC-MS del contenido químico presente en IHCL.	61
Tabla 7.	Eficiencia de inhibición del IMCL por CPP.	65
Tabla 8.	Eficiencia de inhibición del IMCL por EIE.	68
Tabla 9.	Eficiencia de inhibición del IHCL por CPP.	72
Tabla 10.	Eficiencia de inhibición del IHCL por EIE.	75
Tabla11.	Eficiencias inhibición del tiempo de residencia del IMCL.	78
Tabla 12.	Eficiencias de inhibición del tiempo de residencia del IHCL.	81
Tabla 13.	Valores de las resistencias y capacitancias que conforman el circuito equivalente simulado con el software ZView para la inhibición de la corrosión del acero 1018 en 3% de NaCl, empleando los inhibidores de <i>C. longa</i> IMCL e IHCL.	85
Tabla 14.	Velocidades de corrosión del IMCL.	88
Tabla 15.	Velocidades de corrosión del IHCL.	89
Tabla 16.	Parámetros cinéticos de IMCL e IHCL.	92
Tabla 17.	Categorías de toxicidad en función de la concentración.	94
Tabla 18.	Porcentaje de mortalidad de <i>A. salina</i> con IMCL e IHCL.	95
Tabla 19.	Efecto en los Índices de germinación y de desarrollo de <i>L. sativa</i> por IMCL e IHCL.	97

Índice de Figuras

		Pág.
Figura 1.	Esquema de las zonas anódica y catódica en un material.	9
Figura 2.	Conexión de tuberías, que muestra corrosión galvanizada.	11
Figura 3.	Corrosión y pérdida de material en la bomba de enfriamiento de agua.	12
Figura 4.	Corrosión causada por <i>Legionella pneumophila</i> en una tubería.	13
Figura 5.	Codo con circulación de vapores de agua, hidróxido de sodio y agente polimerizante.	14
Figura 6.	Tubería dañada por efecto de la electrolisis.	14
Figura 7.	Puente cuya estructura metálica se encuentra muy deteriorada	15
Figura 8.	Tornillo corroído.	15
Figura 9.	Micrografía de una pieza con corrosión intergranular	16
Figura 10.	Puerta que presenta corrosión generalizada.	17
Figura 11.	Pieza que presenta corrosión por picadura.	17
Figura 12.	Curva de polarización potenciodinámica.	20
Figura 13.	Representación del plano vectorial y complejo en lo que se grafica la impedancia electroquímica	22
Figura 14.	Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico simple	22
Figura 15.	Diagramas de Nyquist con la presencia de pseudo-inductancias	23
Figura 16.	Diagrama de Bode para un sistema electroquímico simple	24
Figura 17.	Diagramas interpretativos de la Impedancia para determinar los mecanismos de transferencia de carga o de Difusión.	25
Figura 18.	<i>Curcuma longa</i> L. Izquierda: planta completa de cúrcuma.	33
Figura 19.	Distribución mundial de especias.	35
Figura 20.	Estructura química de Curcumina	37
Figura 21.	Estructuras químicas de curcuminoides.	37
Figura 22.	<i>Artemia salina</i> Leach.	41

Figura 23.	Diagrama del Bioensayo de ecotoxicidad de <i>L. sativa</i> .	43
Figura 24.	Sistema de reflujo (a) y Rota evaporador (b)	45
Figura 25.	Espectro de IR, Bruker ALPHA.	46
Figura 26	Celda electroquímica	47
Figura 27.	Potenciostato Gill AC.	48
Figura 28.	Inhibidores recuperados de <i>Cúrcuma longa</i> .	53
Figura 29.	TLC de <i>Cúrcuma longa</i>	55
Figura 30.	Espectro de infrarrojo del IMCL	56
Figura 31.	Espectro de infrarrojo del IHCL.	57
Figura 32.	Compuestos identificados por GC-MS en IMCL.	59
Figura 33.	Compuestos identificados por GC-MS del IHCL.	61
Figura 34.	Inhibidores ecológicos recuperados de <i>Cúrcuma longa</i> , solubilizados en agua.	63
Figura 35.	Curvas de polarización potenciodinámicas del efecto de la concentración de IMCL para acero AISI 1018 en solución de NaCl.	65
Figura 36.	Extrapolación de Tafel para 100 ppm de IMCL	66
Figura 37.	Diagrama de Nyquist de la evaluación de IMCL para el acero AISI 1018 en solución de NaCl.	69
Figura 38.	Diagramas de bode del IMCL	69
Figura 39.	Curvas de polarización para IHCL.	71
Figura 40.	Diagrama de Nyquist de la evaluación IHCL	73
Figura 41:	Diagramas de bode del IHCL	74
Figura 42.	Diagramas de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) del tiempo de residencia del IMCL	77
Figura 43.	Diagramas del tiempo de residencia del IHCL. Izquierda: Nyquist; Derecha: Bode.	80
Figura 44.	Potencial de corrosión (izquierda) e impedancia (derecha), respecto al tiempo de los inhibidores de <i>C. longa</i>	82
Figura 45.	Simulación en ZView de 20 ppm de IMCL	83
Figura 46.	Simulación en ZView de 20 ppm de IHCL	84

Figura 47.	Circuitos equivalentes empleados en la simulación del IMCL y IHCL respectivamente.	85
Figura 48.	Grafica de velocidades de corrosión del IMCL	87
Figura 49.	Grafica de velocidades de corrosión del IHCL	89
Figura 50.	Isotermas de absorción de IMCL y IHCL.	91
Figura 51.	Índices de germinación relativa de <i>L. sativa</i> ocasionada por los inhibidores de <i>C. longa</i>	98

CAPÍTULO 1. Antecedentes

1.1 Estado del arte

En 2011, Dias y colaboradores, determinaron la inhibición de la corrosión del acero al carbono en solución de NaCl al 1% empleando fracciones de curcuminoides, recuperadas a partir de la separación por cromatografía en columna del extracto crudo. Para cada fracción de curcuminoides aislada (FCA), se determinó la eficiencia de inhibición (EI) de la corrosión utilizando métodos electroquímicos y la técnica de pérdida de peso a 27 °C.

Mediante el método de Tafel se obtuvo como resultado que la EI del extracto crudo de curcuminoides fue del 89.88% a 50 ppm. Las EI de la corrosión de las fracciones aisladas fueron; para FCA1 de 46.50% a 80 ppm; FCA2 mostró una EI del 44.83% a 30 ppm; y la FCA3 resultó con una EI del 92,44% a 70 ppm.

Con en el análisis de la curva de extrapolación de Tafel, tanto el extracto crudo como la FCA3 actuaron como inhibidores anódicos, mientras que la FCA1 y la FCA2 resultaron ser inhibidores de tipo catódico. La EI de la corrosión, por pérdida de peso, fue de un 78.70% la FCA3 cuando se empleó a una concentración de 80 ppm.

Más tarde Nurul y Jain, 2013., reportaron el mecanismo de inhibición de la corrosión del extracto de *Curcuma longa* sobre la superficie de un acero en HCl 1M a diferentes temperaturas (30-55 °C). A través de mediciones gravimétricas determinaron que la EI de la corrosión disminuyó con el incremento de la temperatura. Y a medida que aumentó la concentración del extracto, se obtuvo una mayor energía de activación. El mecanismo de inhibición ocurrió por fisiorción, tras obtener valores de ΔG menores a -40 kJ/mol. El proceso de adsorción fue favorable a temperaturas bajas y la ΔG tendió a un valor más negativo. El proceso de adsorción del inhibidor sobre la superficie de acero se ajustó a un comportamiento de Langmuir.

Ese mismo año Susai Rajendran y colaboradores, 2013, estudiaron la resistencia a la corrosión del aluminio comercial (95% de pureza) en una solución simulada de hormigón (SCPS), preparado en agua de mar natural, se evaluó en ausencia y presencia de extracto de curcumina y Zn^{2+} . Observaron que el aluminio es más resistente a la corrosión en SCPS que en agua de mar. Cuando se agrega extracto de curcumina a SCPS, la resistencia a la corrosión del Al aumenta. Sin embargo, en presencia del sistema de curcumina Zn^{2+} , la resistencia a la corrosión de Al en SCPS disminuye.

Por su parte Johnsirani y colaboradores, 2013, determinaron la eficiencia de inhibición de la corrosión [IE] de un extracto acuoso del polvo del rizoma de *Curcuma longa* L. para controlar la corrosión del acero al carbono en el agua de mar. Mediante el estudio de pérdida de peso, en ausencia y presencia de iones Zn^{2+} . Los resultados muestran el empleo de un sistema binario de 10 ml de tinte de curcumina (CD) y 50 ppm de Zn^{2+} permite lograr un 93% de IE. A través de las curvas de polarización potenciodinámica reveló que el sistema CD y Zn^{2+} actuó como un inhibidor de tipo mixto.

Posteriormente Elmsellem y colaboradores, 2014, reportaron el efecto de inhibición a la corrosión que la curcumina efectúa para la protección acero en solución 1,0 M de HCl. A través del método de pérdida de peso, curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) lograron concluir que la cúrcuma es un eficiente inhibidor de la corrosión y a mayor concentración de cúrcuma la eficiencia de inhibición aumenta.

Más tarde Shanmugapriya y colaboradores, 2015, estudiaron la resistencia a la corrosión del acero suave sumergido en solución de poros de hormigón simulado (SCPS) preparada en agua de pozo, en ausencia y presencia de inhibidor. El inhibidor fue un extracto acuoso de polvo de cúrcuma, el método de pérdida de peso mostró que, inicialmente la resistencia a la corrosión disminuyó, y que con el aumento la concentración del extracto, aumentó la resistencia a la corrosión.

Los mecanismos de inhibición de la corrosión fueron estudiados por el estudio de polarización. A través de la técnica de resistencia a la polarización lineal se observó que los valores aumentan si el valor de la corriente de corrosión disminuye. Por lo que la tasa de corrosión se redujo en presencia del inhibidor, el cual actúo como un inhibidor de tipo mixto.

En ese mismo año Al-Fakih y colaboradores, 2015, estudiaron la actividad inhibitoria de la corrosión que efectúan los rizomas de cúrcuma y de jengibre, individualmente, sobre el acero dulce en HCl 1M. Para lo cual emplearon las técnicas de pérdida de peso y de curvas de polarización potenciodinámica. Los resultados muestran que ambas especies inhiben la corrosión del acero y actúan como inhibidores de tipo mixto. Cuando se emplearon las especies vegetales en una concentración de 10 g/L, las EI que se alcanzaron fueron, para la cúrcuma del 92% y para el jengibre del 91%. También mencionaron que la adsorción de cada inhibidor sobre la superficie de acero obedece a una isoterma de adsorción de tipo Langmuir.

Así mismo, Khadom y colaboradores, 2015, determinaron la inhibición de la corrosión galvánica, que ejerce la Curcuma longa, sobre el par galvanico de acero y cobre en agua residual de petróleo. El estudio se realizó a diferentes temperaturas y diferentes proporciones de cátodo a ánodo, mediante la técnica de pérdida de peso. Ellos reportaron que la EI se incrementó con el aumento de la concentración de inhibidor, pero disminuyó con el aumento de la temperatura. La adsorción obedeció a un comportamiento a la isoterma de Temkin con valores negativos de ΔG°_{ads} , lo que sugirió un proceso de inhibición estable y espontáneo.

Recientemente Khadom y Abod, 2016., estudiaron el efecto de la corrosión galvánica de la pareja de acero y cobre en agua residual de petróleo salino, en ausencia y presencia de cúrcuma como inhibidor de la corrosión, en función de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración del inhibidor. Mediante la técnica de curvas de polarización potenciodinámica se observó que las densidades de las corrientes de corrosión aumentaron con la temperatura y la velocidad de agitación.

Así mismo, Abou Shahba y colaboradores, 2016, reportaron la eficiencia de inhibición de la corrosión para el acero en solución de HCl 1 M, empleando de los extractos de *Catharanthus roseus* (Vince rosea) y de cúrcuma (*Curcuma longa*) como inhibidores verdes de la corrosión. Emplearon las técnicas de curvas de polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, evolución de formación de hidrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados mostraron que las especies vegetales investigadas resultaron ser buenos inhibidores de la corrosión y que actúan como inhibidores de tipo mixto. La EI aumenta al incrementarse la concentración del inhibidor en el medio agresivo. Los resultados de la microscopía mostraron la formación de una película protectora sobre la superficie de acero en presencia de cada extracto.

Gupta y colaboradores, 2017, determinaron la actividad de inhibición de *Curcuma longa* (CUR) sobre la corrosión del aluminio en presencia de una solución de HCl 1 M. Los resultados electroquímicos mostraron que la EI de CUR se incrementa con el aumento de la concentración de CUR en la solución agresiva, llegando a alcanzar un valor máximo de 89,60% a una concentración de 100 ppm. El estudio de curvas de polarización potenciodinámica reveló que CUR actúa como un inhibidor de tipo mixto, mientras que el estudio EIE mostró que el CUR inhibe la corrosión del aluminio al ser adsorbido en las interfaces de metal/electrolito y la isoterma de adsorción reflejó un comportamiento Langmuir. El estudio de MEB confirmó la capacidad de formación de película de CUR en la superficie de aluminio.

1.2 Justificación

Los materiales metálicos son susceptibles a oxidarse prácticamente en cualquier ambiente terrestre: aire, agua o suelo, lo que conduce a que se deterioren por un proceso electroquímico, llegando a degradarse, por lo que la corrosión de los metales es un proceso inevitable.

En términos económicos, se estima que un país industrializado realiza una inversión en la prevención y el control de la corrosión, así como en la reposición de piezas por fallas de corrosión, que oscila entre el 3.5% y el 5% de su producto interno bruto. Por lo que el reemplazo de piezas corroídas, para garantizar la seguridad y la prevención de accidentes, pues estos aspectos frecuentemente conllevan a la pérdida de vidas humanas; conduce frecuentemente a realizar altos costos.

Por lo que en el intento de conservar y preservar los materiales metálicos, a través de mitigar la velocidad en la que ocurren los procesos de corrosión ha propiciado la apertura y expansión de un tema relevante como son los inhibidores. Actualmente se ha reportado que los inhibidores empleados para proteger los materiales metálicos producen serios problemas ambientales y de salud, por lo que se han impuesto leyes estrictas para su uso.

Al mismo tiempo se ha incrementado la necesidad de estudiar y desarrollar alternativas de inhibidores de carácter amigable con el medio ambiente, que se conocen como “inhibidores verdes”, y a través de los cuales se espera se eviten inconvenientes ambientales.

Es por ello que surge la propuesta de estudiar la actividad protectora a la corrosión que puede ejercer la *Curcuma longa* (*C. longa*) sobre el acero AISI 1018 en medio salino.

1.3 Hipótesis

La actividad antioxidante que exhibe *Curcuma longa*, podría tener un efecto protector sobre la corrosión del acero AISI 1018 en una solución de NaCl al 3% y dicho efecto ser distinguido a través de técnicas electroquímicas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Determinar la actividad protectora de *Curcuma longa* a la corrosión de acero al carbón 1018 que produce el NaCl en solución, empleando técnicas electroquímicas y analíticas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Estimar la eficiencia de inhibición de la corrosión por *Curcuma longa* sobre el acero al carbón AISI 1018 en NaCl, a través de curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Proponer el circuito equivalente de la protección a la corrosión en la mejor eficiencia de inhibición de la corrosión.
- Determinar del contenido químico de *Curcuma longa* los compuestos mayoritarios presentes y su relación con la actividad inhibidora de la corrosión.

CAPÍTULO 2. Marco Teórico

2.1 Acero

El acero es una aleación metálica en la cual se combinan hierro y carbono, donde el contenido de éste último elemento no rebasa el 2% en peso del material. El acero es ampliamente utilizado por su abundancia y bajo costo, así como por su capacidad de conformación (Schweitzer, 2003). El Instituto Americano de Hierro y Acero (AISI, por sus siglas en inglés “American Iron and Steel Institute”), estableció un sistema de numeración de 4 dígitos para distinguir a los aceros, para el acero al carbono los dos primeros dígitos son 1 y 0; y los dos últimos números corresponden el porcentaje en peso del carbono contenido en la aleación, siendo la numeración general para este material 10XX. Por lo que el acero al carbono 1018, indica que el contenido de carbono se encuentra en un rango de 0.14 a 0.20 %.

México se ha logrado posicionar como el segundo país productor de acero en América Latina, desde el 2013 el sector siderúrgico realiza una contribución del 2.2 % con respecto al PIB nacional y 6.4 % con respecto al PIB industrial, la cual representa un porcentaje total en la región del 27.7 % (Díaz-Cárdenas, 2015). Los esfuerzos en materia de protección y medio ambiente se han incrementado con el crecimiento de la industria siderúrgica nacional, la cual es uno de los sectores más contaminantes (Espinoza, 2013).

2.1.1 Acero AISI 1018

El acero AISI 1018 cuenta con excelentes propiedades mecánicas, una amplia disponibilidad y bajo costo, haciéndolo atractivo para la industria del petróleo y gas natural, en comparación de otros materiales metálicos ya que es adecuado para la construcción de tuberías. Otra de sus ventajas es que el acero AISI 1018 muestra resistencia a la corrosión en condiciones acidas o en presencia de agua de mar (Espinoza-Medina et. al 2011).

2.2 Corrosión de aceros

El fenómeno de corrosión es el ataque destructivo y espontaneo que sufre un material principalmente metálico. La corrosión puede ser generada química o electroquímicamente por el medio que rodea al metal: agua, atmosfera, suelo, etc. (Gómez de León Hijes y Alcaraz Lorete 2004). Las reacciones electroquímicas que se producen en la superficie del material metálico, son reacciones de oxidación y reducción. En la reacción de oxidación (reacción anódica) ocurre una transferencia de electrones del metal al medio, dando como resultado la disolución del metal, como ejemplo se tiene la oxidación del hierro la cual se representa en la ecuación 1.



En la reacción catódica, los electrones transferidos del material metálico al medio, cuando se tienen electrolitos con una gran concentración de iones

hidrógeno (H^+), como los ácidos, se presentan reacciones de reducción (catódicas). Un ejemplo de una estas reacciones es la evolución de hidrogeno, como se muestra en la ecuación 2.



En la mayoría de los ambientes se tiene la presencia de oxígeno, es por ello que también puede ocurrir la reacción de reducción, que depende de la naturaleza del electrolito y del material metálico que está expuesto, esta reacción es conocida como reducción de oxígeno y se muestra en la ecuación 3.



Es por ello que en la parte de la superficie del material donde ocurre la reacción de oxidación se llama “ánodo”, y el “cátodo” es el sitio donde se lleva a cabo la reacción de reducción (figura 1).

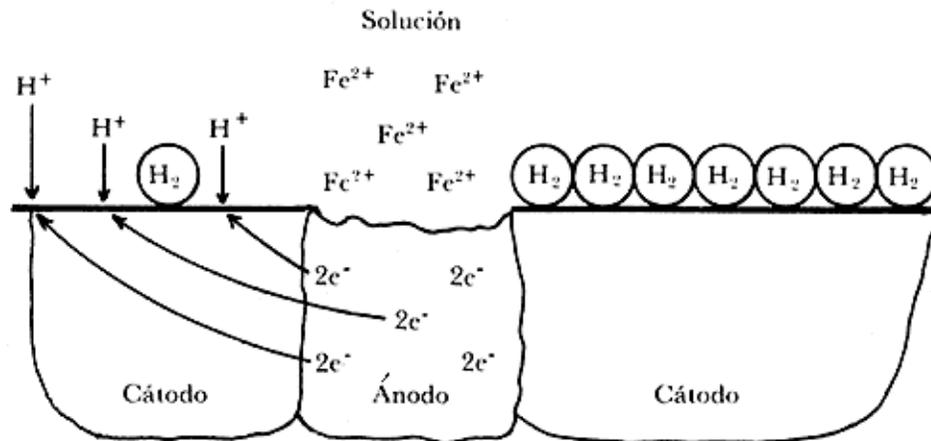


Figura 1. Esquema de las zonas anódica y catódica en un material.

Fuente: Tomado de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec_7.htm

Siendo el hierro (Fe) el elemento más abundante en el acero, y al existir en el medio oxígeno disuelto se produce un proceso de oxidación sobre el acero; que consta de dos etapas: la primera corresponde a la oxidación del Fe^0 a Fe^{2+} teniendo como producto $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y posteriormente el Fe^{2+} vuelve a oxidarse a Fe^{3+} dando lugar a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, siendo el hidróxido férrico el compuesto de mayor abundancia en la herrumbre del hierro (Callister & Rethwisch, 2009).

El acero en medio acuoso puede ser rápidamente corroído (Schweitzer, 2003), sin embargo, los mecanismos por los que el proceso de corrosión transcurre se clasifican en (Andrade & Feliu, 1991):

- a) A través de corrosión directa (corrosión seca) de toda la superficie del material metálico, y
- b) Mediante la intervención de una solución acuosa que genera la aparición de zonas con diferente comportamiento sobre la superficie del material metálico (corrosión húmeda).

Es por ello que la velocidad de corrosión se acelera por la influencia de diversos factores, algunos de los que se pueden mencionar son:

- Composición química y estructura del material metálico
- Composición química del medio
- Parámetros físicos (temperatura, convección, radiación, etc.)
- Propiedades mecánicas
- Presencia de microorganismos

La resistencia a la corrosión no es una propiedad intrínseca de los materiales metálicos, ya que la resistencia del material a ser corroído depende de distintos factores y del medio en el que se encuentre el material metálico, debido a esto existen distintos tipos de corrosión (Davis, 2003; Landot, 2003; Fontana, 1986) los cuales se enlistan a continuación:

a) Corrosión galvánica

Es la corrosión que ocurre como resultado de la presencia de dos materiales metálicos con diferentes composiciones en un medio agresivo (figura 2). La corrosión se lleva a cabo en el material más reactivo, siendo frecuente el material más inerte del par galvánico el que no sufre corrosión, esto es por la diferencia en el potencial de corrosión. El material reactivo actúa como ánodo de sacrificio y el material inerte como cátodo (Callister y Rethwisch, 2009; Olfeld, 1988).



Figura 2. Conexión de tuberías, que muestra corrosión galvanizada.

Fuente: tomado de <http://ferrepro.mx/corrosion-galvanica/>

b) Corrosión a altas temperaturas

Algunas aleaciones expuestas a gases oxidantes corrosivos, experimentan a altas temperaturas reacciones directas sin necesidad de un electrolito (figura 3). Las súper-aleaciones, generalmente, materiales a base de cobalto o níquel, son los desarrollados para soportar altas temperaturas (Agüero, 2007).

Este tipo de corrosión depende proporcionalmente de la temperatura. Debido a que el metal es expuesto al gas corrosivo, el cual forma una delgada capa de sedimentos, productos de la reacción química de los elementos presentes. A este fenómeno se le conoce como empañamiento, que una vez que se forma se convierte en un electrolito que favorece el avance de procesos galvánicos ante la presencia de aleaciones con potenciales electroquímicos diferentes (De Santis, 2005).



Figura 3. Corrosión y pérdida de material en la bomba de enfriamiento de agua.

Fuente: Tomado de <https://www.belzona.com/pt/applications/pumps.aspx>

c) Corrosión microbiana

Es la corrosión originada por microorganismos (figura 4), la cual puede producirse por diversos mecanismos (Ceneva et al. 2000).

- a) Liberación de productos metabólicos;
- b) Formación de celdas de ventilación

- c) Despolarización catódica
- d) Ruptura de películas protectoras
- e) Utilización de inhibidores de la corrosión

Es muy difícil estudiar electroquímicamente este tipo de corrosión, por lo complejo que es simular los ambientes naturales en el laboratorio debido a los cambios físicos, químicos y biológicos que se producen en la naturaleza del medio.

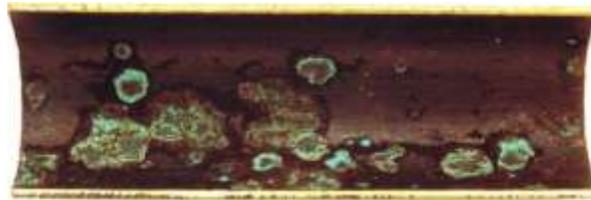


Figura 4. Corrosión causada por *Legionella pneumophila* en una tubería.

Fuente: Tomado de <https://www.chardonlabs.com/resources/sulfate-reducing-bacteria-srb-cooling-tower/>

d) Corrosión por fatiga

Es la corrosión que ocurre en los aceros inoxidables por la fractura de las capas pasivas, favoreciendo la formación de pequeñas grietas o fisuras (figura 5), que son el producto de tensiones mecánicas de un esfuerzo fluctuante en el tiempo o deformaciones estructurales favorecidas por un medio corrosivo (Ferrer Ruiz y Domínguez Soriano, 2008).



Figura 5. Codo con circulación de vapores de agua, hidróxido de sodio y agente polimerizante.

Fuente: Tomado de http://www.labtesa.com.ar/causa_fallas6.htm

e) Corrosión por corrientes vagabundas

Este tipo de corrosión se produce debido a la descarga a tierra, generada por diversas causas entre las cuales se encuentran: corrientes continuas dispersas, generación por cubas electrolíticas, tranvías eléctricos, soldadores eléctricos, etc., produciéndose la degradación del material generalmente bajo tierra mediante un proceso electrolítico (figura 6). Los materiales bajo tierra preferentemente deben estar protegidos por una junta dieléctrica (Pancorbo, 2011).



Figura 6. Tubería dañada por efecto de la electrolisis.

Fuente: Tomado de <http://plantaexternatelefonica.blogspot.com/2013/08/corrosion-por-corrientes-vagabundas.html>

f) Corrosión atmosférica

Esta corrosión ocurre en un material que está expuesto a los diversos agentes corrosivos presentes en la atmosfera (figura 7). Conlleva un proceso

electroquímico complicado, debido a que existen bastantes variables implicadas en el proceso como: la humedad relativa, temperatura, la concentración de dióxido de azufre, sulfuro de hidrogeno y cloruros, así como la probabilidad de lluvia, por lo que la localización geográfica es un factor muy importante a tomar en cuenta en la selección y formas de protección de los materiales (Muños Ledo y Uruchurtu Chavarin, 2002, Uruchurtu, 2018).



Figura 7. Puente cuya estructura metálica se encuentra muy deteriorada
Fuente: Tomado de <http://www.dicyt.com/viewItem.php?itemId=30464>

g) Corrosión por hendiduras

Es el resultado de la diferencia entre las concentraciones de iones o gases disueltos en el electrolito (figura 8), la corrosión se produce en la región que tiene la concentración más baja de iones (Callister y Rethwisch, 2009).



Figura 8. Tornillo corroído.
Fuente: Tomado de <http://www.intergraph.com/global/mx/assets/pdf/api579-spanish-.pdf>

h) Corrosión intergranular

Es una corrosión localizada que se genera a lo largo de los límites de grano de la estructura de un metal y para algunas aleaciones en medios específicos (figura 9), como son los aceros inoxidable, que al ser expuestos a temperaturas entre 500 y 800 °C durante largos periodos de tiempo se sensibilizan y sufren ataque intergranular (Callister y Rethwisch, 2009).

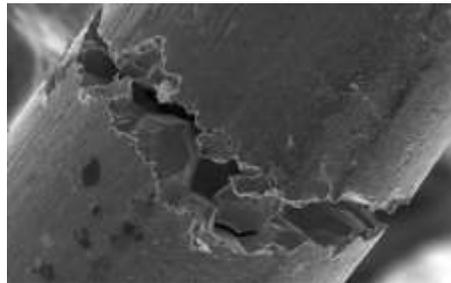


Figura 9. Micrografía de una pieza con corrosión intergranular
 Fuente: Tomado de <https://degradationeng.wordpress.com/2014/10/23/forms-of-corrosion/>

i) Corrosión uniforme o generalizada

Es el ataque electroquímico uniforme sobre la superficie del material metálico (Schweitzer, 2003). Lo cual forma una capa pasiva sobre la superficie más o menos homogénea, la cual evita la degradación progresiva del metal (figura 10). La formación homogenizada de la capa depende de factores, como la temperatura y la agresividad de los compuestos químicos presentes en el medio por mencionar algunos. (Schweitzer, 2003; Groysman, 2010):



Figura 10. Puerta que presenta corrosión generalizada.

Fuente: Tomado de <https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/06/corrosion-de-deterioro-uniforme-o.html>

j) Corrosión localizada (por picaduras)

Es el ataque selectivo sobre un metal, donde se genera una perforación en áreas pequeñas debido a la ruptura de la capa protectora de la superficie que está en contacto con el medio agresivo, la penetración es casi vertical al metal lo cual genera pérdidas del material (figura 11). Las picaduras causan fallos que debilitan las estructuras ya que originan huecos, que eliminan zonas del metal afectadas por el medio (Schweitzer, 2003; Valdez Salas, 2016).



Figura 11. Pieza que presenta corrosión por picadura.

Fuente: Tomado de <https://community.parker.com/technologies/electromechanical-group/w/electromechanical-knowledge-base/1916/does-the-mpw-work-in-salt-rich-environments>

2.3 Técnicas electroquímicas

Los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y tiempo con el flujo de corriente

generada por la transferencia de electrones que se desprenden de una superficie metálica en un medio electrolítico. Su amplia utilización se debe a la rapidez para evaluar el proceso de corrosión en lugar de emplear métodos gravimétricos, teniendo una gran aceptabilidad por la precisión y la capacidad de tener un monitoreo en tiempo real de los procesos de corrosión (Ramírez y Uruchurtu, 2010).

Las técnicas electroquímicas pueden utilizarse para estudiar los mecanismos de acción y velocidades de corrosión en medios específicos, así también para medir o controlar el poder oxidante del medio electrolítico.

Para hacer mediciones electroquímicas se requiere de armar una celda electroquímica, la cual tiene los siguientes componentes:

- i) Electrodo de trabajo. Usualmente se toma del material base sujeto a corrosión.
- ii) Electrodo de Referencia. Puede ser de Calomel saturado (Hg/HgSO_4), Cu/CuSO_4 , o también de Ag/AgCl .
- iii) Electrodo Auxiliar. Se utiliza una barra de Grafito o un alambre de Platino.
- iv) Electrolito. Tiene que ser un medio continuo que sea conductora de cargas eléctricas que pueden ser electrones o iones en solución.

Además se requiere de un equipo electrónico de medición denominado potencióstato y/o una fuente de poder.

El método de medición más sencillo es la de los Potenciales de Corrosión (E_{corr}) la cual es una medida termodinámica que nos indica la estabilidad del proceso de corrosión y representa el potencial mixto entre las reacciones anódicas y catódicas presentes en todo proceso de corrosión. Sin embargo, esta medición no indica nada sobre la cinética del proceso. Para estudiar la cinética del proceso de corrosión se utilizan otras técnicas más completas las cuales se clasifican en métodos de corriente directa (CD) y de corriente alterna (CA).

2.3.1 Curvas de polarización

Es una herramienta utilizada para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción del proceso de corrosión. Consiste en el control del potencial o la corriente, aplicando un barrido a velocidad constante, registrando el barrido de potencial en el rango seleccionado y graficando la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, a este método se le llama curva de polarización y es la representación gráfica del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente. En estos gráficos se observan los comportamientos de las curvas de polarización, anódica (oxidación u disolución metálica) y catódica (reducción del oxígeno). La respuesta electroquímica de un sistema en corrosión se mide a través de la relación entre Corriente (I) y Voltaje (V), así como en el control de alguna de éstas variables. La forma de las curvas da información acerca de la cinética de las reacciones que controlan el proceso de corrosión.

Al graficar la corriente ($\log I$) contra potencial, brinda la oportunidad para evaluar la Corriente de corrosión (I_{corr}), utilizando el método de extrapolación de Tafel (figura12). (Ramírez y Uruchurtu, 2010).

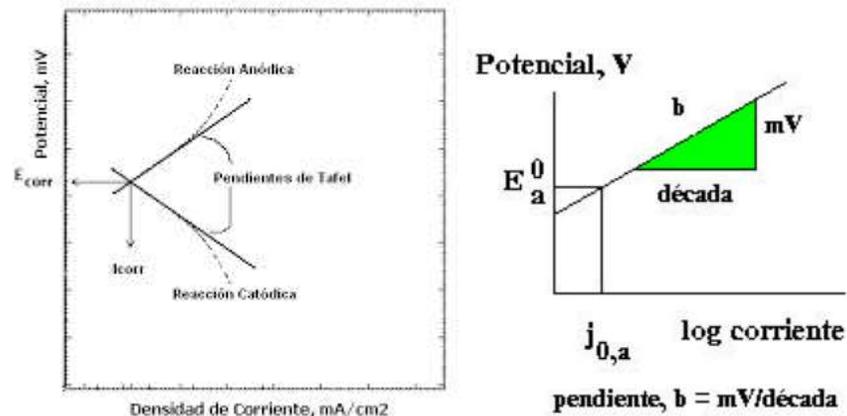


Figura12. Curva de polarización potenciodinámica.
Izquierda: grafico I/V de la zona de Tafel, Derecha: Representación pendiente de Tafel
Fuente: Tomado de Ramírez y Uruchurtu, 2010.

2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El método de impedancia permite estudiar el comportamiento de la interfaz metal-solución, permitiendo observar de forma más completa los fenómenos corrosivos que tienen lugar en el sistema. Es el método electroquímico más utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (ca) que se aplica a un electrodo, obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos del electrodo, fenómenos de transferencia de masa (difusión) y también se puede usar para calcular la velocidad de corrosión.

La ventaja de usar la técnica de impedancia es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Para llevar a cabo una medición puede emplearse un voltaje de ± 10 mV y un intervalo de frecuencia de 0.01 Hz a 10 KHz.

Los métodos de corriente directa (cd) como la polarización lineal, son generalmente usados para obtener valores de resistencias totales de un sistema electroquímico, es decir, la resistencia a la polarización (R_p). Cuando se usa una señal de corriente alterna (ca) sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es más compleja que la de un simple resistor. Así este método es capaz de discernir cada una de las contribuciones resistivas y capacitivas del sistema. Hay dos métodos para describir los datos de impedancia que son:

- Módulo de impedancia (figura 13a) ($|Z|$) y ángulo de fase (θ), los cuales se observan en los Diagramas de Bode.
- Componente real de la impedancia total (figura 13b) (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z''), observado en los Diagramas de Nyquis

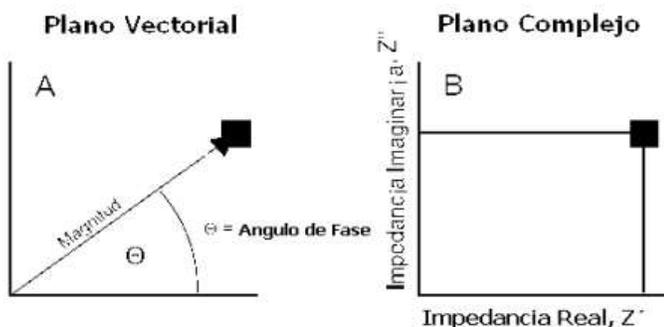


Figura 13. Representación del plano vectorial y complejo en lo que se grafica la impedancia electroquímica

Fuente: Tomado de Ramírez y Uruchurtu, 2010.

El diagrama de Nyquist para un proceso de corrosión simple, también es conocido como diagrama de impedancia en plano complejo y son curvas semicirculares o funciones de varios semicírculos. En este caso se grafica el componente imaginario de la impedancia (Z'') contra el componente real de la impedancia (Z') para cada frecuencia a la que se aplicó la señal sinusoidal de voltaje, dando como resultado una semicircunferencia sobre el eje de la resistencia (figura 14), donde R_t es la resistencia a la transferencia de carga, R_Ω es la resistencia del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y ω la frecuencia angular máxima.

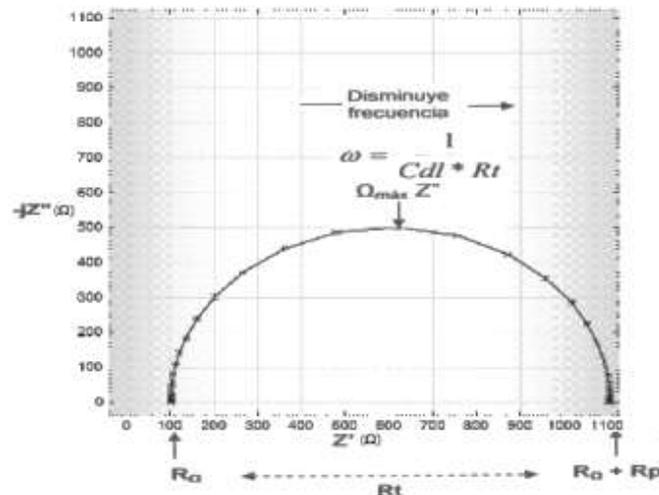


Figura 14: Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico simple
 Fuente: Tomado de Ramirez y Uruchurtu, 2010.

Para el caso de un proceso complejo el diagrama de Nyquist cambia, según los procesos que ocurran en el sistema. Si el proceso de electrodo lleva consigo la formación de una película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo-inductancia (figura 15), originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial.



Figura 15. Diagramas de Nyquist con la presencia de pseudo-inductancias.
Fuente: Tomado de Ramirez y Uruchurtu, 2010.

El diagrama de Bode representa la variación de la impedancia real contra la frecuencia graficada en coordenadas log-log (figura 16). La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales; mientras que los capacitores presentan pendientes negativas y los inductores pendientes positivas (figura17).

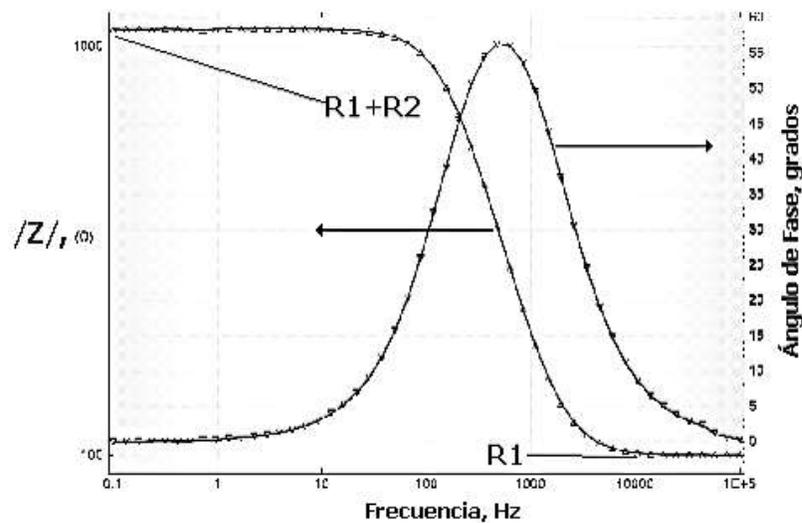


Figura 16: Diagrama de Bode para un sistema electroquímico simple
Fuente: Tomado de Ramirez y Uruchurtu, 2010.

La relación entre un voltaje aplicado y una respuesta en corriente, se puede mostrar gráficamente en varias formas, pero generalmente se describe con la

relación entre el ángulo de desfase (θ) y el módulo de la impedancia $|Z|$, medido en un amplio rango de frecuencias típicamente de 20 kHz a 0,01 Hz, utilizando para ello una celda electroquímica con los arreglos de 2 ó 3 electrodos, según sea el tipo de experimento requerido.

En la práctica es muy común obtener una respuesta de impedancia en forma de semicírculos comprimidos con su centro muy abajo del eje real en los diagramas de Nyquist, tal comportamiento se atribuye a las in-homogeneidades en la superficie, anomalías en la distribución de la corriente debido al diseño de la celda, etc. (Ramírez y Uruchurtu, 2010).

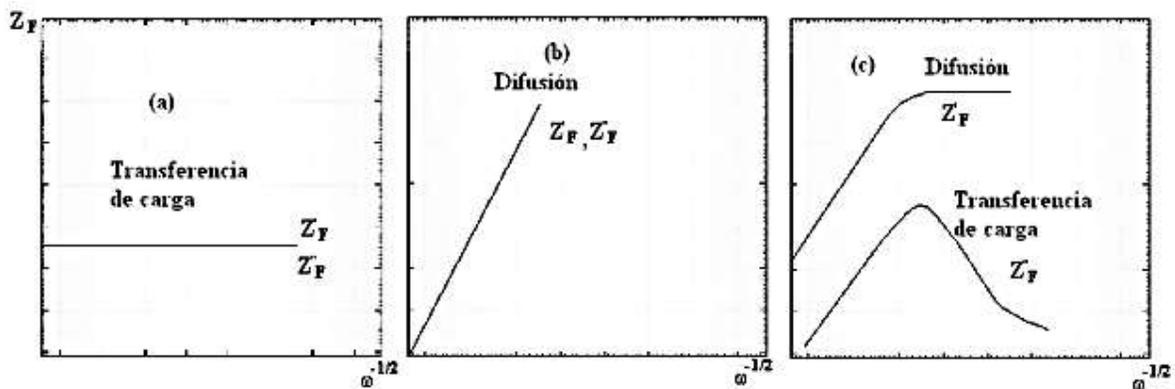


Figura 17: Diagramas interpretativos de la Impedancia para determinar los mecanismos de transferencia de carga o de Difusión.

Fuente: Tomado de Ramírez y Uruchurtu, 2010.

Mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se pueden obtener los datos del tiempo de residencia de los inhibidores, siendo esta el tiempo máximo que un inhibidor se encuentra activo manteniendo así la resistencia a la corrosión y por consiguiente la eficiencia de inhibición.

2.4 Protección de aceros contra la corrosión

La protección contra la corrosión consiste en prevenir o disminuir el efecto de la corrosión (Roberge, 2000), esto se puede llevar a cabo de diversas formas:

1. Modificando las estructuras o maquinaria
2. Haciendo una selección adecuada del material según las condiciones del medio en que se utilizará.
3. Polarizando el material, que es generalmente llevando al material metálico a potenciales más negativos, este proceso interviene en la tendencia natural de los iones metálicos a transferirse de la superficie al medio en que se encuentran.
4. Aplicando recubrimientos sobre la superficie del material metálico que sirvan como barrera de protección contra el medio agresivo.
5. Utilizando inhibidores de la corrosión que nos permitan disminuir la velocidad de corrosión.

2.4.1 Inhibidores de la corrosión

Dentro de los diversos métodos que existen en el control de la corrosión, uno de los más utilizados es el uso de inhibidores, siendo éste una sustancia o mezcla de sustancias que al agregarse al medio en concentraciones pequeñas disminuyen o minimizan la velocidad de corrosión.

Existen bastantes tipos de inhibidores disponibles hoy en día, sin embargo en muchos de estos casos el mecanismo de acción no se logra entender en su totalidad. Es por ello que se tienen diversas formas de clasificar a los inhibidores, ya sea por su estructura química, por sus propiedades físicas o químicas y por su comportamiento electroquímico. (Wombacher, et al., 2004)

Se estima que el uso de inhibidores se remonta a principios del siglo XIX, siendo hasta la década de los 50's donde se realizaron avances relevantes en el desarrollo de inhibidores de la corrosión, siendo en este lapso de la historia donde surge una herramienta de amplia utilidad en la evaluación de los procesos de corrosión así como su inhibición, la electroquímica y sus técnicas de medición.

Sin embargo en la actualidad, la moderación y el retiro del mercado de diversos inhibidores se ha implementado, siendo la toxicidad la principal razón de dichas medidas de control. Inhibidores compuestos por cromatos, fosfatos y arsénico fueron causantes de serios problemas a la salud y medioambientales. (Dariva y Galio, 2014). Partiendo de estos antecedentes, se desarrolló un incremento en la búsqueda de otro tipo de inhibidores que cumplan con las especificaciones y necesidades industriales y además con la importante tarea del cuidado del medio ambiente.

Como se menciona en párrafos anteriores existen diversas formas de clasificación para los inhibidores de la corrosión, con fines de cumplir con el objetivo de este trabajo se tomó la clasificación realizada por Dariva y Galio en 2014, ellos clasifican a los inhibidores de la corrosión por su mecanismo de inhibición. Inicialmente tomando en cuenta que se puede tener inhibidores

sintéticos o naturales, a su vez se pueden agrupar por su estructura química en orgánicos e inorgánicos, por su mecanismo de acción en catódicos o anódicos, anódicos-catódicos (mixtos) y por acción de adsorción o como oxidantes o no oxidantes.

Los inhibidores inorgánicos pueden tener mecanismos de inhibición catódicos o anódicos. Por otro lado, los inhibidores orgánicos presentan además de mecanismos catódicos y anódicos, la protección por la formación de una película delgada en la superficie del metal producida por la adsorción del inhibidor.

2.4.2 Inhibidores inorgánicos anódicos

También conocidos como inhibidores de pasivación ya que bloquean la reacción anódica y benefician la pasivación del metal permitiendo la formación de una capa de productos de corrosión insoluble sobre la superficie del metal. La formación de esta capa se lleva a cabo por la reacción del inhibidor con los productos de corrosión del metal. (Dariva y Galio, 2014).

Es importante usar la concentración adecuada de un inhibidor anódico, para poder tener una película protectora homogénea, sucediendo lo contrario se puede tener corrosión localizada por picadura. Un inhibidor anódico comúnmente usado es el nitrito de calcio, disponible comercialmente (Daigle, et al., 2004)

2.4.3 Inhibidores inorgánicos catódicos

Estos inhibidores controlan la reacción anódica del metal, teniendo iones capaces de producir reacciones catódicas, la cual genera selectivamente productos que son compuestos insolubles que se precipitan en la parte catódica del metal. Los precipitados forman una capa compacta sobre la superficie del metal evitando así la difusión de especies reducibles como el oxígeno así como de los electrones.

Ejemplos de estos inhibidores son sales de Zn, Mg, Mn, y Ni, que producen hidróxidos insolubles, y sales de Ca, que cuando en el medio hay bicarbonatos producen como resultado carbonato de calcio (Dariva y Galio, 2014).

2.4.4 Inhibidores orgánicos

Estos inhibidores llevan a cabo mecanismos de inhibición anódica, catódica, la combinación de los anteriores, así como un proceso de adsorción sobre la superficie del metal, formando una película, este proceso se le atribuye a moléculas con afinidad por la superficie metálica. Algunos es estos son: aminas, amidas, aldehídos, tiourea, mercaptanos, benzoatos, silicatos, fosfatos orgánicos, etc. (Sanyal, 1981, Dariva y Galio, 2014).

Dentro de este tipo de inhibidores existe una sub-clasificación, sintéticos y naturales, siendo los primeros tan dañinos para la salud y el medio ambiente como los inhibidores inorgánicos con carbonatos y arsénico. Por otra parte están los inhibidores orgánicos que provienen de materia vegetal, denominados inhibidores

verdes o naturales de la corrosión, los cuales muestran buenas eficiencias de inhibición, índices pequeños en cuanto a daños a la salud y al medio ambiente así como bajos costos.

2.4.5 Inhibidores naturales de la corrosión

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

Particularmente los compuestos de las especies vegetales se clasifican en dos grupos: metabolitos primarios y metabolitos secundarios. Los metabolitos primarios son aquellos que forman parte esencial en la planta como aminoácidos, nucleótidos, azúcares y lípidos, por lo que desempeñan funciones de estructura y transporte de nutrientes, funciones que son básicas en la sobrevivencia de la planta ya que están directamente relacionadas a los procesos fotosintéticos, respiratorios, asimilación de nutrientes, transporte de solutos o síntesis de proteínas carbohidratos o lípidos (García, 2004).

Los metabolitos secundarios, son compuestos químicos derivados de los metabolitos primarios y se dice que no guardan propiamente relación indispensable para la sobrevivencia de la especie vegetal que los produce. Sin

embargo, éstos suelen ser sustancias activas que se biosintetizan dependiendo el estado de desarrollo de la planta y las condiciones climáticas; por lo que su producción se asocia principalmente a la defensa química que la especie vegetal debe realizar frente al estrés, como respuesta al ataque de depredadores, patógenos (microorganismos), plagas (insectos y nematodos) o rayos UV, y a las condiciones adversas del medio ambiente (Ávalos et al., 2009).

El uso y aprovechamiento de los productos naturales es amplio, desde la medicina tradicional, en la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica como resinas, gomas, saborizantes, colorantes, aromatizantes. Lo que ha atraído fuertemente la atención para continuar canalizando esfuerzos al estudio de las especies vegetales. Es por ello que desde hace algunas décadas se han realizado diversas investigaciones y estudios de fuentes naturales como inhibidores de la corrosión.

Se han estudiado diversas plantas en distintas formas de aplicación una de éstas como inhibidores de la corrosión de materiales metálicos en diferentes ambientes agresivos. Algunas de las formas de aplicación han sido como polvos, aceites esenciales, infusiones acuosas y extractos orgánicos. Así mismo estas formas provienen de las diferentes partes de la especie vegetal, como son: frutas, semillas, flores, cortezas, hojas y raíces. Las diferentes concentraciones en las cuales éstos extractos se han estudiado oscilan entre 50 y 3000 mg/L (Valladares, et al., 2015). Algunos extractos naturales estudiados como inhibidores de la corrosión para el acero dulce en diferentes medios (ácido, base o agua de mar) se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Especies inhibidoras de la corrosión para el acero dulce*

Nombre científico (nombre común)	Familia	Medio agresivo	Inhibidor [g/L]	% EI	Cita
<i>Capsicum annuum</i> (chile jalapeño)	Solanaceae	HCl	1.500	82	Ji et al., 2012
<i>Chamaemelum nobile</i> (manzanilla)	Asteraceae	HCl	3.000	67	Hmamou, et al., 2012
<i>Cuminum cyminum</i> (comino)	Apiaceae	Agua de mar	4.000	93	Sribharathy & Rajendran, 2013
<i>Eucalyptus globulus</i> (eucalipto)	Mirtaceae	H ₂ SO ₄	6.000	81	Rekkab et al., 2012
<i>Persea americana</i> (aguacate)	Lauraceae	HCl	2.000	93	Belkhaouda, et al., 2013
<i>Piper nigrum</i> (pimienta negra)	Piperaceae	HCl	0.120	98	Quraishi, et al., 2009
<i>Prosopis laevigata</i> (mezquite)	Fabaceae	H ₂ SO ₄	0.200	40	Ramírez-Arteaga, et al., 2013
<i>Thymus vulgaris</i> (tomillo)	Lamiaceae	HCl	1.000	79	Premkumar et al., 2008
<i>Vitis vinifera</i> (uva)	Vitaceae	HCl	5.000	62	da Rocha et al., 2012

*(modificada de Valladares et al., 2015)

EI: eficiencia de inhibición de la corrosión, determinada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). HCl: ácido clorhídrico; H₂SO₄: ácido sulfúrico.

Diversos autores concuerdan que el mecanismo de acción que ejercen los extractos vegetales como inhibidores de la corrosión metálica es complejo, ya que depende directamente de la estructura química de los ingredientes activos o compuestos mayoritarios, es por ello que se han postulados diversas teorías que intentan explicar y comprender la inhibición de la corrosión que realizan los inhibidores naturales (Schweitzer, 2003).

Recientemente se han reportado algunas investigaciones realizadas a *Curcuma longa*, especie vegetal que pertenece a la familia Zingiberaceae, como inhibidor de la corrosión del acero dulce en ácido clorhídrico (tabla 2). Los

compuestos de *Curcuma longa* se han recuperado a través de diferentes formas de obtención, extracción acida, acuosa, orgánica, etc.

Tabla 2. Inhibición de la corrosión del acero dulce en 1.0 N de HCl por *Curcuma longa*

Inhibidor (recuperación)		Inhibidor [g/L]	% EI	Cita
Solvente	Método			
MeOH	Agitación a temperatura ambiente por 6 h	0.300*	63.00	Abou Shahba et al., 2016
1M HCl	El material vegetal triturado fue inmerso por 4 días	10.000**	92.87	Al-Fakih et al., 2015
EtOH al 95 %	El material vegetal molido a polvo y secado a 50 °C, hasta peso constante, fue macerado con hexano y posteriormente con etanol caliente con agitación por 3 h	0.080&	79.81	Izni Kairi & Kassim, 2013

La mayor eficiencia de inhibición de la corrosión que se reporta para *Curcuma longa*, es de 92.87 % cuando se emplearon 10 g de extracto recuperado por extracción ácida (Al-Fakih et al., 2015). Por su parte Abou Shahba et al., 2016, reportaron que la extracción orgánica de los componentes químicos de *C. longa*, permitió alcanzar un porcentaje de inhibición de la corrosión del 63 % cuando se emplearon tan solo 0.3 g del extracto orgánico.

2.4.5.1 *Curcuma longa* (*C. longa*)

Es una hierba perenne, robusta, con tallo corto y flores de color amarillo pálido. Los rizomas son cortos y gruesos, llenos de tuberosidades, arrugados en el exterior, marrones por fuera y de un color naranja profundo en el interior. Llega a medir aproximadamente 2 metros de alto, presenta hojas largas, lanceoladas y pecioladas de un color verde uniforme (figura 18). Es una especie estéril que

raramente florece, pero cuando lo hace, las flores son de color amarillo opaco con tendencia al blanco, reunidas en brácteas de 3 a 5 flores. También cuentan con una inflorescencia es de color rosa, que es más intensa en la parte terminal superior. No existe formación de semillas y, por tanto, la planta se reproduce vegetativamente por esquejes a partir del rizoma (Saiz de Cos y Perez-Urria, 2014).

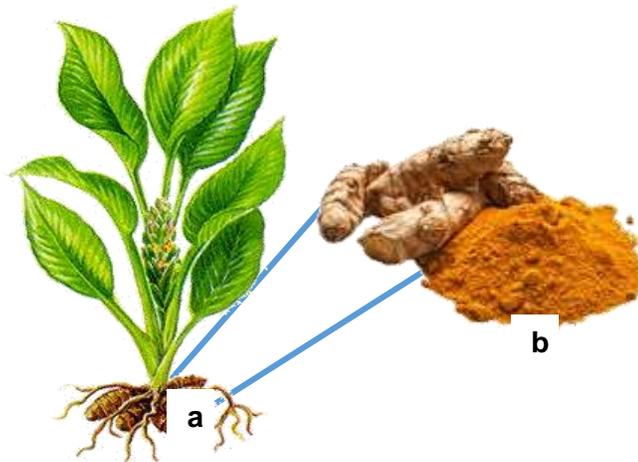


Figura 18. *Curcuma longa* L. a: planta completa de cúrcuma.
b: rizoma y polvo de cúrcuma.

2.4.5.1.1 Distribución y hábitat

La cúrcuma ha estado presente en la cultura de muchos países por más de 4000 años. En la India, Sri Lanka y otros países asiáticos la cúrcuma es un ingrediente esencial de la cocina. El mayor proveedor de cúrcuma a nivel mundial es la India, seguido por Pakistán, Jamaica, China, Bangladesh, Taiwán y Haití (Montaño y Montes, 2004).

Por lo que la cúrcuma ha sido comercializada desde tiempos muy antiguos, lo que hace difícil conocer su origen con exactitud. Los árabes y persas

‘arroz amarillo’ que es arroz cocido con cúrcuma. En la cocina marroquí, la curcuma se añade como especia a las carnes, gambas y vegetales.

En la industria alimentaria, la curcuma se conoce como E-100, su resina se utiliza como agente saborizante y colorante alimenticio de color anaranjado haciendo responsable de éste color a la Curcumina, por lo que la cúrcuma se utiliza para aromatizar y dar color a las mantequillas, quesos, diversas conservas, mostaza, palomitas de maíz de colores, cereales, sopas, caldos, productos cárnicos y lácteos (Benavides et al., 2010).

Las propiedades medicinales de la cúrcuma se atribuyen a la bioactividad de los componentes producidos en las rutas del metabolismo secundario: compuestos fenólicos y aceites volátiles. El rizoma de la cúrcuma fue adoptado como producto medicinal por el Comité de Productos Medicinales Herbales (en inglés: *Committe on Herbal Medicinal Productos-HMPC*) el 12 de noviembre de 2009. Esta planta ha sido usada en multitud de sistemas de medicina tradicional (China, Hindú y Ayurvédica) para aliviar problemas digestivos, como un antiinflamatorio y en uso tópico por su capacidad de cicatrización (Blumenthal et al., 2000; Taylor y Leonard, 2011).

Debido a sus propiedades cicatrizantes y antioxidantes, la cúrcuma se utiliza en forma de pasta como remedio casero para las quemaduras solares y como ayuda en la remodelación de la piel dañada y envejecida (Blumenthal et al., 2000). También se puede encontrar en cremas por sus propiedades astringentes, o como aceite esencial aromatizante (Vistel Vigo et al. 2003). Los curcuminoides

son los compuestos responsables de la bioactividad que se reporta para la cúrcuma, especialmente la curcumina (Witkin y Li, 2013).

La Curcumina, compuesto natural de tipo fenólico (figura 20) tiene varios efectos medicinales comprobados científicamente, como la reducción de inflamación en caso de artritis, prevención de arteriosclerosis, efectos hepatoprotectores, desordenes respiratorios y gastrointestinales, afecciones de la piel como psoriasis o eczemas, prevención de cáncer y capacidad antioxidante (Vistel Vigo *et al.*, 2003).

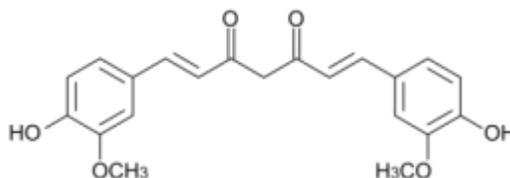


Figura 20. Estructura química de Curcumina

2.4.5.1.3 Fitoquímica de la *C. longa*

Los compuestos fenólicos que presenta, en concreto polifenoles, son del grupo de los curcuminoides, responsables del color amarillo-anaranjado de la cúrcuma. Los curcuminoides (figura 21) comprenden el 2-9% de la planta, siendo los mayoritarios y más usados comercialmente el diferuloilmetano (curcumina) con una proporción en la planta del 77%, demetoxicurcumina (**1**) en proporción de 17%, bisdemetoxicurcumina (**2**) en un 3%, y la recientemente descubierta ciclocurcumina (**3**) (Taylor y Leonard, 2011).

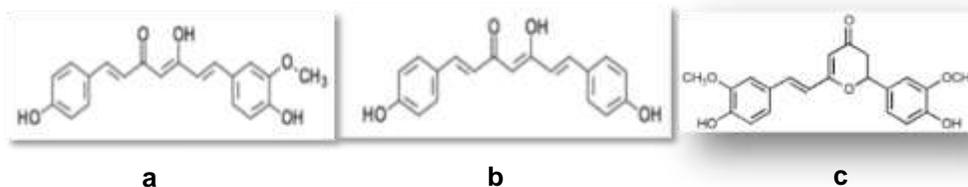


Figura 21: Estructuras químicas de curcuminoides.
 a) demetoxicurcumina, 1, b) bisdemetoxicurcumina, 2, c) ciclocurcumina, 3.

El rizoma de la cúrcuma presenta también aceites volátiles en un máximo de 5%. Estos compuestos, terpenoides, son los que le dan el aroma característico al rizoma. Presenta una amplia variedad de sesquiterpenos cetónicos característicos de la especie, como son la ar-turmerona, los isómeros α -turmerona (atlantona) y β -turmerona (curlona) y zingibereno (Ríos et al., 2008). También contiene cariofileno, α -curcumeno, bisaboleno y β -sesquifelandrenendreno (Ríos et al. 2009; Montañó y Montes, 2004; Jurenka, 2009).

2.5 Técnicas de caracterización química

2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo

Se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas. El espectro de infrarrojo muestra bandas de absorción en intervalo del espectro de luz que van desde 100 cm^{-1} hasta 1000 cm^{-1} . Estas bandas de absorción son características para cada tipo de interacción (enlaces) entre los átomos que componen una molécula.

A mayor fuerza del enlace químico, mayor la absorción de energía que se requiere para favorecer la vibración de los núcleos involucrados en el enlace. En la

tabla 3 se muestra la relación de acuerdo a ciertos grupos funcionales presentes en moléculas orgánicas (Rubinson y Rubinson, 2001).

Tabla 3. Números de onda ideales para distintos grupos funcionales

Grupo Funcional	Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Numero de onda (cm ⁻¹)
C-H (estiramiento de alcanos)	2800-3000	Amidas	1690-1630
C-H (estiramiento de alquenos)	3000-3100	-COCl	1815-1785
C-H (estiramiento de alquinos)	3200-3400	Anhidridos	1850-1740
C-H(flexión)	1350-1450	-C≡C-	2300-2100
C-H(oscilación)	700-750	-C≡N-	-2250
C-C(estiramiento)	1450-1610	-N=C=O	-2270
C-C(flexión)	400-700	-N=C=S	-2150
O-H(enlace de hidrógeno)	3100-3200	-C=C=C	-1950
O-H(sin enlace de hidrógeno)	3600	NH	3500-3300
Cetonas	1725-1700	C=N-	1690-1480
Aldehídos	1740-1720	NO ₂	1650-1500 1400-1250
Aldehídos y cetonas α,β-insaturados	1715-1660	S=O	1070-1010
Ciclopentanonas	1750-1740	Sulfonas	1350-1300 1150-1100
Ciclobutanonas	1780-1760	Sulfoamidas- Sulfonatos	1370-1300 1180-1140
Ácidos carboxílicos	1725-1700	C-F	1400-1000
Esteres	1750-1735	C-Cl	750-580
Esteres α,β-insaturados	1750-1715	C-Br	800-560
δ-lactonas	1750-1735	C-I	600-650
γ-lactonas	1780-1760	C-O(estiramiento)	1000-1260

2.5.2 Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas

La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica que nos permite la separación de compuestos orgánicos con un punto de ebullición por debajo de los 250°C para su análisis en forma de gases. Cuando se acopla la CG a la espectroscopia de masas (EM), donde ésta última resulta ser un detector universal para la identificación de compuestos orgánicos, al hacer el registro de los iones generados, a través de la EM se pueden identificar componentes individuales de una mezcla previamente separados sus componentes. La asociación de ambas técnicas, permite la separación e identificación de los componentes de mezclas complejas (Silverstein et al., 2005).

Por lo que el análisis de un extracto vegetal (mezcla homogénea de compuestos) se puede realizar mediante la inyección de una dilución del mismo en un cromatógrafo de gases, el cual realizará la separación de sus componentes de bajo punto de ebullición a través de una columna capilar cromatográfica, registrando cada componente separado como una señal (pico) en el cromatograma. Cada componente aislado pasará individualmente al espectrómetro de masas donde será bombardeado por partículas cargadas para producir el ión respectivo de la molécula que antes fue neutra y dará inicio la fragmentación de la misma, produciéndose un patrón de fragmentación exclusivo para cada molécula y con ello llegar a su identificación cuando se compara la fragmentación con el de la base de datos de moléculas puras conocidas (Rubinson y Rubinson, 2001).

2.6 Estudios eco-toxicidad

Los ensayos de eco-toxicidad tienen por objetivo evaluar la toxicidad de compuestos contaminantes, estableciendo límites o valores de referencia, de manera que puedan establecerse niveles que no representen riesgo para la salud humana ni medioambiental. Cuando se trata de determinar estos valores en muestras de suelo, se considera la presencia de diferentes contaminantes en el medio, aunque se encuentren en bajas concentraciones, ya que pueden presentar efectos acumulativos y/o sinérgicos, que pueden generar un riesgo para la salud humana o medioambiente.

En los últimos años, esta problemática ha dado lugar al desarrollo de nuevos ensayos que no solo contemplan el análisis químico de las muestras, sino que además se valora el impacto de los contaminantes o sus mezclas, sobre los organismos vivos (<http://www.naturalbiotec.com>).

2.6.1 Ensayo de eco-toxicidad con *Artemia salina* Leach

El ensayo de *Artemia salina* Leach (*A. salina*, figura 22) fue propuesto por Michael en 1956, y posteriormente fue desarrollado por Vanhaecke en 1981 y Sleet y Brendel en 1983 (Michael et al. 1956; Vanhaecke et al. 1981; Sleet y Brendel, 1983).



Figura 22. *Artemia salina* Leach.

Fuente: Tomado de <https://www.medusalia.com/alimento/>

Es empleado en el estudio de la toxicidad de compuestos bioactivos de plantas, fármacos, pesticidas, toxinas de hongos, anestésicos, toxinas en medio marino, metales pesados. (Krishnaraju et al. 2005; Meyer et al., 1982).

El ensayo biológico de *A. salina* consiste en medir la capacidad de las sustancias de matar nauplii de *A. salina* cultivados en el laboratorio. Y es una herramienta ampliamente utilizada porque es muy simple, económica y en ella empleas cantidades bajas de los compuestos, suficientes para realizar la prueba a microescala. (Sam, 1993; Krishnaraju et al. 2005)

2.6.2 Ensayo de eco-toxicidad con *Lactuca sativa*.

Los efectos fitotóxicos de un material orgánico se deben a diversos factores, entre los cuales destacan los contenidos de amonio, de ácidos orgánicos volátiles, metales pesados y de sales.

Es por ello que la determinación específica de los productos y subproductos residuales es compleja, costosa y necesaria cuando se ha detectado previamente cierto nivel de contaminación en los suelos. Ya que suelen generar efectos

perjudiciales en el desarrollo de las plantas, inhibiendo la germinación de semillas o el crecimiento de raíces siendo altamente riesgosa su utilización en cultivos.

De ahí la importancia que adquieren los bioensayos llevados a cabo con especies terrestres, consideradas sensibles (rúcula, lechuga, rabanito, berro, tomate, arroz), las cuales en un reducido tiempo de exposición, con equipamiento sencillo y económicos costos de procesamiento, son útiles para el análisis de muestras ambientales y/o para el monitoreo de procesos de detoxificación, saneamiento, control de efluentes o reutilización de biosólidos, detección de salinidad o presencia de herbicidas en aguas.

Diversas metodologías han sido propuestas para el ensayo con *Lactuca sativa* entre ellas, la de mayor alcance corresponde a la determinación del índice de germinación (IG) propuesto por Zucconi y colaboradores en 1981 para el estudio de detoxificación de extractos de composta; posteriormente fue retomado por Tiquia en el 2000 y por Emino y Warman en 2004. Todos ellos mencionan que IG se determina integrando el porcentaje relativo de germinación (PGR) y el crecimiento relativo de raíces (CRR). Con lo que establecen tres niveles de fitotoxicidad: severa, moderada y baja o nula. El IG es determinante cuando se incorporan estos materiales de desecho en pequeños contenedores, ya que se maximiza la zona de retención (efecto maceta, figura 23), por lo que el potencial fitotóxico adquiere mayor relevancia (Lallana et al., 2008; Varnero et. al., 2007; Emino y Warman, 2004; Tiquia, 2000; Zucconi et. al., 1981). Para la determinación del GI ha sido también utilizado el berro de agua (*Lepidium sativum*).

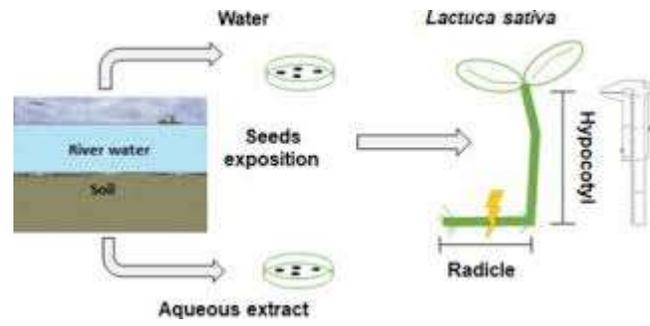


Figura 23. Diagrama del Bioensayo de ecotoxicidad de *L. sativa*.
Fuente: Chan-Keb, et.al., 2018.

CAPITULO 3. Desarrollo Experimental

3.1. Composición química del material metálico (MM)

El MM empleado en este proyecto de tesis de investigación fue el acero al carbón AISI 1018. La composición química del MM se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero al carbono AISI 1018

%Fe	%C	%P	%S	%Mn
>90	0.15-0.20	0.040 máx	0.050 máx	0.60-0.90

3.2. Ambiente corrosivo Electrólito (solución agresiva)

El agente corrosivo en este trabajo de investigación fue una solución de sal de mesa al 3 % p/v. La sal de mesa contiene un 99.5 % de NaCl, en adelante se hará referencia a éste medio como solución de NaCl. La solución de NaCl se preparó disolviendo 30 g de sal de mesa, que fueron pesados usando una balanza analítica Modelo Denver Instruments, TP-214, en un litro de agua destilada.

3.3. Inhibidores verdes de la corrosión.

3.3.1. Obtención de los inhibidores de *Cúrcuma longa*

La *C. longa*, seca y molida a polvo, se adquirió en el estado de Durango. En un sistema de destilación a reflujo se colocaron 40 g de *C. longa* con 250 ml de n-hexano, a reflujo durante 4 h a 60 °C (figura 24a). Concluido el tiempo, el sistema

se dejó enfriar y posteriormente el solvente se filtró. El exceso de disolvente se eliminó por destilación a presión reducida empleando un rota evaporador (figura 24b). Obteniéndose finalmente un residuo, el cual se nombró “inhibidor hexánico de *C. longa* (IHCL)”.

El polvo de *C. longa* retenido en el papel filtro del proceso anterior, fue sometido a reflujo nuevamente con 500 ml metanol durante 6 h a 70 °C. Se continuó posteriormente con la recuperación del extracto como se describió en el párrafo anterior. Obteniéndose finalmente un residuo el cual se nombró “inhibidor metanólico” de *C. longa* (IMCL).



a



b

Figura 24. Sistema de reflujo (a) y Rota evaporador (b)

Ambos extractos en forma separada fueron colocados en un desecador hasta peso constante, para asegurar que el solvente se había totalmente evaporado. Con la finalidad determinar diferencias o similitudes en el contenido químico de los extractos, se realizó cromatografía en capa fina comparativa de acuerdo a lo descrito previamente como se describió por Pothitiral & Gritsanapan, 2005.

3.4 Caracterización Química del inhibidores verdes de *C. longa*

3.4.1 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Furier (FT-IR).

El análisis de FT-IR, se realizó empleando un espectro de IR marca Bruker modelo: ALPHA (No. De Serie: TN: 301538, figura 25). Acoplado al software Opus Versión 7.5, para realizar las transformada de Furier y obtener los respectivos espectrogramas. El análisis fue realizado por escaneo de la muestra en rango de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron colocadas directamente sobre la plataforma para su análisis.



Figura 25. Espectro de IR, Bruker ALPHA.

3.4.2 Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS).

Para la separación y detección de los compuestos presentes en inhibidor natural, se empleó GC-MS. La separación se llevó a cabo en un Cromatógrafo de gases marca Agilent, modelo 6890, de la serie GC System Plus, equipado con un detector Agilent 5973 Network, Mass Selective Detector. Para la separación se empleó una columna capilar de 5% fenil metil silicón, de 30 cm de longitud y un diámetro de 250 μm con una pared de 0.25 μm . Una dilución de 0.02 g/ml de inhibidor natural de *C. longa* diluido en metanol grado analítico, fue analizada empleando una programación de temperatura: T_{inc} 45 °C, T_{fin} 250 °C y un gradiente de 10 °C/min. El patrón de fragmentación de los compuestos separados se comparó con la base de datos del mismo equipo, Mass Spectral Libraries N-15598, Rev. D 02.00.

3.5 Técnicas electroquímicas

Diferentes concentraciones del inhibidor fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas, empleando una celda convencional de tres electrodos: electrodo de trabajo (ET, acero AISI 1018), electrodo de referencia de Ag/Cl (ER) y como electrodo auxiliar o contraelectrodo una barra de grafito (EA). La celda electroquímica construida se muestra en la figura 26.



Figura 26. Celda electroquímica

3.5.1 Curvas de polarización potenciodinámica (CPP)

La adquisición de datos de CPP se hizo a través de un potencióstato Gill AC (ACM Instruments). El equipo fue programado a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en un rango de -1200 mV a 1200 mV, con respecto al potencial de corrosión. Con los datos obtenidos se construyeron las respectivas curvas de polarización para su interpretación.

3.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

Los datos de EIE se obtuvieron empleando un Potencióstato ACM Instruments Gill, software Sequencer (figura 27). Utilizando un rango de frecuencias de 0.01 a 10000 Hz, con una señal sinusoidal de 30 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Con los datos se construyeron los gráficos de Nyquist y diagramas de Bode de impedancia y ángulo de fase.



Figura 27. Potencióstato Gill AC.

3.6 Simulación del circuito equivalente usando ZView

Por medio de los gráficos de Nyquist obtenidos en la prueba de EIE, se propusieron una serie de circuitos eléctricos, que se simularon utilizando el programa ZView el cual nos permite proponer circuito equivalente que nos permite sugerir un comportamiento o mecanismo de corrosión, que arroja parámetros electroquímicos de gran similitud con los calculados analíticamente.

3.7 Evaluación eco-toxicológica de los inhibidores *C. longa*

3.7.1 Bioensayo de letalidad en *Artemia salina* Leanch.

Se evaluó la toxicidad de ambos inhibidores mediante la prueba de letalidad de *Artemia salina* (*A. salina*) de acuerdo con el procedimiento descrito por Meyer (Meyer et al. 1982). Los quistes de *A. salina* fueron adquiridos en una tienda para mascotas ubicada en el centro de Cuernavaca Morelos. Los quistes secos fueron colocados en un vaso de precipitados de 1 L que contenía agua de mar artificial, la cual se preparó con 38 g de sal de acuario disuelta en un litro de agua destilada. Después de 24- 36 horas de incubación a una temperatura de 23-33 °C, aeración e iluminación, las larvas eclosionaron. Se preparó una solución stock para cada extracto con 2 mg del extracto disuelto con 50 μ l de dimetil sulfoxido (DMSO), y posteriormente aforado a 1 ml con agua destilada. De la solución stock se tomaron 100 μ l que posteriormente se aforaron a 1 ml con agua destilada, de esta dilución se procedió a tomar alícuotas para realizar el estudio de 20 y 100 ppm teniendo como volumen total 100 μ l, otros 100 μ l fueron colocados con 10 nauplios en cada

pocillo de una placa de microvaloración de 96 pocillos donde se mantuvieron por 24 horas a temperatura ambiente. Pasadas las 24 h se contabilizó el número de nauplios muertos en cada pocillo, con la ayuda de un microscopio estereoscópico. Los pozos de control negativo solo contenían agua de mar y nauplios.

La mortalidad se calculó comparando la el número de nauplios sobrevivientes por prueba y el control negativo. El porcentaje de letalidad se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de letalidad} = \frac{\text{Prueba} - \text{Control}}{\text{Control}} \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

3.7.2 Bioensayo de toxicidad en semillas de *Lactuca sativa*

Para la realización de la evaluación de la toxicidad se utilizaron semillas de *L. sativa* variedad romana (libres de pesticidas y fungicidas).

El ensayo se realizó mediante un diseño experimental por bloques completamente al azar con tres repeticiones para cada uno de los tratamientos. Se midió porcentaje de germinación relativo (PGR), crecimiento de radícula relativo (CRR) e índice de germinación (IG). De acuerdo con metodología descrita por Tiquia (2000) y Barreto et al., 2010 con algunas modificaciones que a continuación se describen, se colocó papel filtro con diferentes concentraciones de los inhibidores (20 y 100 ppm) los cuales se pusieron dentro de cajas Petri de 10 cm de diámetro, en de las cajas se colocaron 10 semillas de *L. sativa* con una distancia de separación de 1 cm.

Para su incubación las cajas Petri se colocaron dentro de bolsas para conservar la humedad guardándose en ausencia de luz a una temperatura de 20 ± 2 °C por 120h. Como control negativo se utilizó agua mineral comercial y para el control positivo una solución de 0.02 M de sulfato de zinc ($ZnSO_4$). Cada concentración de los inhibidores fue puesta a prueba por triplicado. Después del tiempo de incubación se contabilizaron las semillas germinadas y a las cuales se les midió la longitud de la radícula del hipocótilo, comparando la germinación y desarrollo del efecto ocasionado por los inhibidores con los controles positivo y negativo.

CAPITULO 4. Resultados Y Discusión

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación de actividad inhibitoria de la cúrcuma sobre acero al carbón 1018, incluyendo la discusión de los mismos y el contraste que se genera de éstos con estudios principalmente en la inhibición de la corrosión de materiales metálicos en solución de NaCl, así como aquellos estudios realizados empleando como inhibidores naturales de especies pertenecientes a la familia Zingiberaceae y principalmente del género *Curcuma*. Cabe aclarar que los trabajos relacionados fueron escasos.

4.1 Obtención de los inhibidores verdes de *C. longa*

Posteriormente al proceso de evaporación a presión reducida, los extractos orgánicos, n-hexano (IHCL) y metanol (IMCL), recuperados del polvo de *Curcuma longa*, fueron colocados individualmente en frascos de vidrio previamente etiquetados con el nombre del solvente de extracción empleado. Cada frasco fue cubierto con papel aluminio con perforaciones para permitir la evaporación completa del disolvente y fueron colocados dentro de la campana de extracción a temperatura ambiente y fuera del alcance de la luz solar. La eliminación completa del disolvente se corroboró cuando el frasco que contenía el extracto orgánico respectivo llego a peso constante.

El IHCL recuperado de *C. longa*, mostró apariencia física líquida de color amarillo intenso y con olor característico a hierba (figura 28a). El porcentaje de

recuperación fue del 2.5 % con respecto al material vegetal empleado, para este cálculo se empleó la ecuación 5.

El IMCL obtenido de *C. longa*, mostró una apariencia física líquida densa, color naranja-rojizo y con un olor característico a cúrcuma (figura 28b). Usando la ecuación 5 se logró determinar que el porcentaje de recuperación del IMCL, que fue del 9.5 % con respecto al material vegetal empleado.



Figura 28. Inhibidores recuperados de *Curcuma longa*.
 a) Inhibidor hexánico (IHCL), b) inhibidor metanólico (IMCL).

El porcentaje de recuperación de los inhibidores verdes permitió considerar con respecto a la masa del material vegetal empleado, que los posibles costos o gastos económicos de obtención son relativamente bajos (Flórez, 2016)

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{g \text{ de extracto obtenido}}{g \text{ de material vegetal empleado}} \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

4.2 Caracterización Química de los inhibidores verdes de la corrosión

4.2.1 TLC inhibidores verdes de *C. longa*

En la cromatografía en capa fina (TLC) de los inhibidores (IMCL y IHCL) a 320 nm (figura 29a) mostró que una sola mancha eluyo para el IHCL, mientras que para el IMCL fueron tres manchas, dos de las cuales se revelaron como sombras tenues. A 240 nm (figura 29b) para el IHCL no se aprecian machas, sin embargo para el IMCL fluorescieron intensamente tres manchas. Todo lo anterior indicó que en el IMCL se tienen al menos tres compuestos mayoritarios, todos ellos con enlaces dobles conjugados, contenidos posiblemente en sistemas aromáticos.

Siendo así que se puede intuir la presencia de los curcuminoides característicos presentes en *C. longa*.

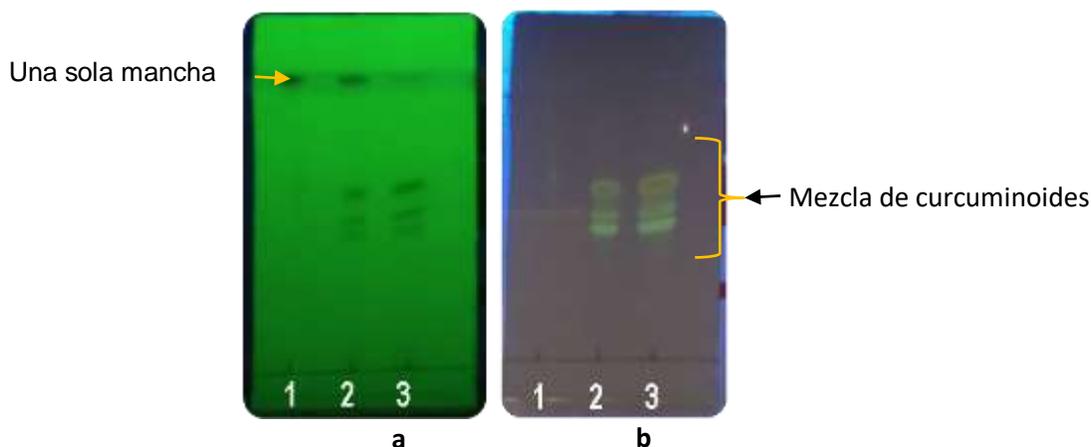


Figura 29. TLC de *Cúrcuma longa*.
 Visualización empleando lámpara de luz UV (a) 320 nm y (b) 260 nm

Estos extractos orgánicos, mezclas de compuestos, obtenidos de *C. longa*, fueron respectiva e individualmente estudiados como inhibidores verdes (IMCL y IHCL) de la corrosión empleando acero al carbono 1018 en solución de NaCl al 3.0 %, en condiciones estáticas y a temperatura ambiente.

4.2.2 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

4.2.2.1 FT-IR del IMCL

El espectro de IR del inhibidor de la corrosión recuperado con metanol de *C. longa* se muestra en la figura 30, el cual muestra que las bandas de vibración de mayor intensidad se encuentran en 3316, 2923, 1591, 1417, 1046 cm^{-1} , los cuales nos indican la presencia de grupos funcionales $-\text{OH}$, C-H (sp^3), anillos aromáticos, C=C (anillos aromáticos), de enoles (Pawar et al., 2014).

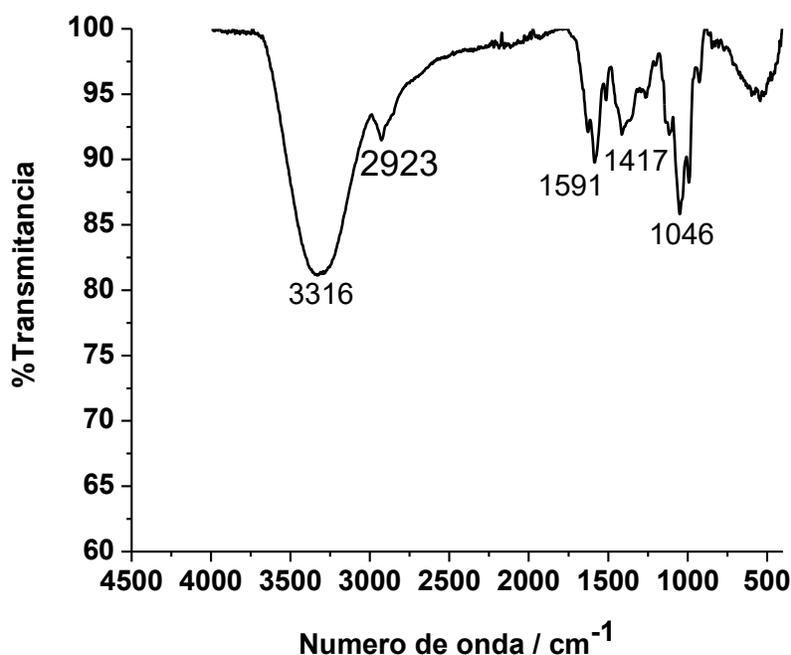


Figura 30. Espectro de infrarrojo del IMCL

Con el espectro de IR se confirma la presencia de anillos aromáticos (1591 cm^{-1}), grupos hidroxilo (3316 cm^{-1}), y del grupo carbonilo de cetona (1046 cm^{-1}); lo que evidencia los grupos funcionales presentes en los curcuminoides.

4.2.2.2 FT-IR del IHCL.

El espectro de IR del inhibidor de la corrosión recuperado con hexano de *C. longa* figura 31, muestra un mayor número de bandas de vibración, dentro de los cuales los picos más característicos se encuentran en 3400, 2900, 1620, 1510, 1025 cm^{-1} , que son valores característicos para los siguientes grupos funcionales, -OH, -CH, Anillos aromáticos, carbonilo y enoles (Pawar et al., 2014).

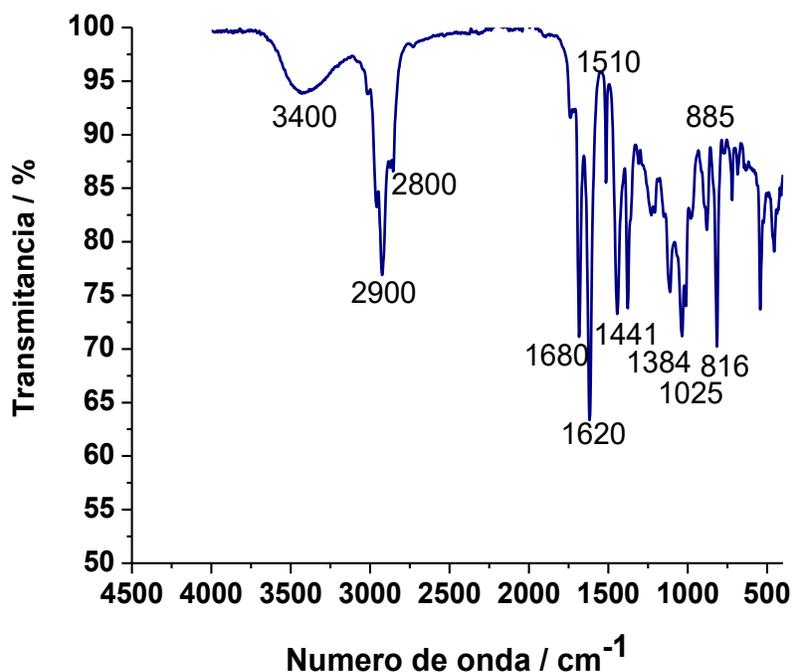


Figura 31. Espectro de infrarrojo del IHCL.

El espectro de IR revela que los grupos funcionales mayoritarios del extracto hexánico están presentes $-CH_2-$ y dobles enlaces, lo que confirma la presencia de compuestos de tipo monoterpeno.

4.2.3 Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) de los inhibidores verdes de *C. longa*

Los resultados de GC-MS fueron analizados considerando los siguientes criterios de separación e identificación, para distinguir, describir y discutir la composición de los inhibidores verdes de la corrosión, obtenidos de *C. longa*, con respecto a los componentes químicos mayoritarios existentes en ellos.

- 1) A través de la separación lograda por GC se seleccionaron las señales con mayor porcentaje de área, como compuestos individuales.
- 2) La fragmentación de MS de los compuestos separados por GC y que fueron seleccionados, deberían presentar una similitud $\geq 90\%$, con relación al patrón de fragmentación de los compuestos considerados en la base de datos del equipo de MS.
- 3) Cada compuesto separado y fragmentado fue comparado con los reportes previos existentes en la literatura, para constatar el reporte previo como producto natural en la quimiotaxonomía de la familia Zingiberaceae.

4.2.3.1 GC-MS del IMCL

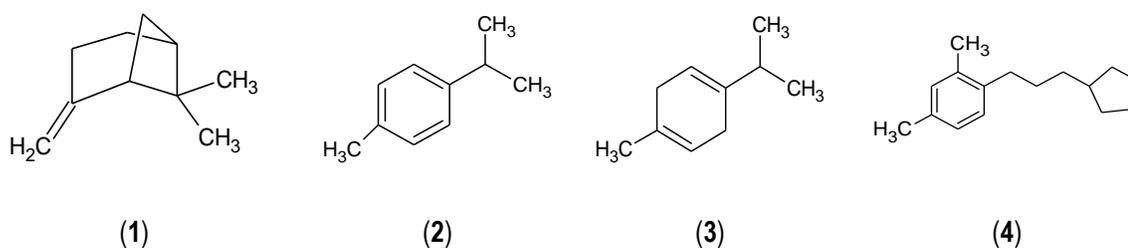
Los resultados del análisis de GC-MS del contenido químico del inhibidor verde recuperado con metanol de *C. longa*, se muestran en la tabla 5. De éste inhibidor fue posible separar siete compuestos mayoritarios por GC. Sin embargo sólo cuatro compuestos fueron identificados por MS, destacándose por ser del tipo monoterpénico y bisabolénico, las estructuras químicas de estos se muestran en la figura 32.

La presencia de monoterpenos fue evidenciada por el β -pineno (**1**), el cual previamente fue reportado por Banerjee et al., 1980 y por Srivastava et al., 2006 para *Curcuma angustifolia*, especie vegetal que pertenece a la familia Zingiberaceae.

Tabla 5. GC-MS del contenido químico presente en IMCL.

Compuesto Nombre común del compuesto (Nombre IUPAC) (% de abundancia, identificación*)	t _r (min)	[M] ⁺	Fragmentación MS
(-)-β-pineno; (6,6-dimetil-2-metileno-biciclo[3.1.1]heptano) (18.74 %, 1)	6.63	136	121, 93, 69, 41
C. N. I. (10.00%)	6.80	---	---
<i>p</i> -Cimeno (1-metil-4-(1-metil etil)-benceno) (3.93 %, 2)	7.54	134	119, 103, 91, 77, 65, 51
γ-terpineno (1-metil-1,4-(1-metil etil)-1,4-ciclohexadieno) (13.39 %, 3)	7.98	136	121, 93, 77, 51
C. N. I. (7.71 %)	8.02	---	---
(1-(3-ciclopentil-propil)-2,4-dimetilbenceno) (34.22 %, 4)	16.28	216	201, 173, 159, 145, 119, 91, 55
C. N. I. (12.01 %)	16.70	---	---

tr = tiempo de retención, [M⁺] masa del ion molecular, *estructura química en la figura 32, C.N.I.= compuesto no identificado.


Figura 32. Compuestos identificados por GC-MS en IMCL.

El *p*-Cimeno (2) fue previamente reportado para *C. longa* por Gopalan et al, 2000 y por Li et al., 2011. Su presencia en *Curcuma aeruginosa* fue reportada por Jirovetz et al., 2000. El γ-terpineno (3) fue reportado previamente por Jantan et al.,

1999, en un estudio realizado a diferentes especies de cúrcumas. Más tarde su presencia en el aceite esencial de *C. longa* fue reportado por Usman et al., 2009.

El compuesto con mayor de abundancia constitutiva (34.22 %) en el inhibidor verde de la corrosión recuperado con metanol de *C. longa* en este trabajo, fue el 1-(3-ciclopentil-propil)-2,4-dimetilbenceno (**4**). Este compuesto fue previamente reportado por Choedhury et al., 2008 del aceite esencial de los rizomas de *C. longa*.

Tres de los compuestos separados por GC de IMCL no lograron coincidencia de fragmentación con los patrones contenidos en la base de datos del equipo de MS.

4.2.3.2 GC-MS del IHCL

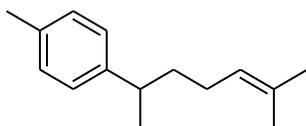
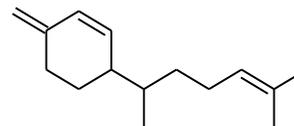
Los resultados del análisis de GC-MS del contenido químico del inhibidor verde obtenido con hexano de *C. longa* se muestran en la tabla 6. En éste inhibidor fue posible separar por GC a dieciocho componentes mayoritarios, de los cuales sólo cinco lograron ser identificados por MS.

Los compuestos 1, 2 y 3 identificados en el IMCL, han sido previamente discutidos. Sin embargo, por GC fueron separados seis componentes más en IHCL, de los cuales dos fueron identificados por MS (**5** y **6**). Las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la figura 33, y cuatro compuestos desafortunadamente no fueron identificados por MS.

Tabla 6. GC-MS del contenido químico presente en IHCL.

Compuesto Nombre común del compuesto (Nombre IUPAC) (% de abundancia, identificación*)	t _r (min)	[M] ⁺	Fragmentación MS
(-)-β-pineno; (6,6-dimetil-2-metilen-biciclo(3.1.1)heptano) (8.74 %, 1)	6.76	136	121, 93, 79, 69, 41
C. N. I. (2.73 %)	6.96	---	---
p-cimeno 1-metil-4-(1-metil etil) benceno (2.97 %, 2)	7.52	134	119, 91, 77, 41
γ-terpineno (1-metil-1,4-(1-metil etil)-1,4-ciclohexadieno) (2.71 %, 3)	8.07	136	121, 93, 77, 43
α-curcumeno (1-(1,5-dimetil-4-hexil-4-metil)-benceno) (2.60 %, 5)	14.09	202	187, 159, 145, 132, 119, 105, 91, 41
β-sesquifelandreno (3-(1,5-Dimetil-4-hexenil)-6-metilen-1- ciclohexeno) (2.34 %, 6)	14.61	204	161, 133, 120, 109, 93, 69, 41
C. N. I. (45.96 %)	16.37	---	---
C. N. I. (21.63 %)	16.75	---	---
C. N. I. (4.15 %)	17.52	---	---

tr = tiempo de retención, [M⁺] masa del ion molecular, *estructura química en la figura 33, C.N.I.= compuesto no identificado.


(5)

(6)
Figura 33. Compuestos identificados por GC-MS del IHCL.

El α -curcumeno (**5**) y otros compuestos fueron previamente aislados por Tyagi y colaboradores (2015) del procesamiento cromatográfico de polvo de *C. longa*, al investigar la actividad anticancerígena de esta especie vegetal. El β -sesquifelandreno (**6**), fue reportado como un nuevo compuesto identificado en *C. longa* por estos autores en el mismo estudio.

Gopalan et al., 2000; reportaron que el β -sesquifelandreno (**6**) un compuesto de tipo bisabolenos, se encontró en el extracto de baja polaridad de *C. longa*. El β -sesquifelandreno fue bioevaluado recientemente detectando su presencia en las tumoraciones previamente provocadas en ratones, lo que indicó su potencial actividad en contra del cáncer de colon rectal (Gar-Lee Yue et al., 2016).

Como se aprecia, tanto α -curcumeno y β -sesquifelandreno sólo han sido explorados por las actividades biológicas que se asocian a la *C. longa*. Sin mostrar estos compuestos, estudios en otras áreas de la ciencia.

4.3 Evaluación electroquímica de los inhibidores verdes

Debido a que los estudios de inhibición de la corrosión se realizaron en una solución de NaCl al 3.0 %, se requería que los inhibidores ecológicos fueran solubles en este medio. Recordando, que para la recuperación de los inhibidores de *C. longa*, fueron empleados solventes de baja polaridad (n-hexano) y alta polaridad (metanol), se esperaba que al menos el inhibidor de metanol fuera

soluble en agua, sin embargo, al intentar disolverlo en agua, las partículas del inhibidor se aglomeraban formando grumos insolubles. Ante esta situación se decidió emplear previamente acetona (2 ml) para solubilizar a los inhibidores antes de que entraran en contacto con agua. Lo que favoreció la solubilidad considerablemente (figura 34). De esta forma fueron preparados los inhibidores: inhibidor hexánico de *C. longa* (IHCL) e inhibidor metanólico de *C. longa* (IMCL); para su evaluación individual a diferente concentración mediante técnicas electroquímicas.



Figura 34. Inhibidores ecológicos recuperados de *Cúrcuma longa*, solubilizados en agua.

a) IHCL, b) IMCL.

4.3.1 Curvas de polarización potenciodinámica (CCP) del IMCL

La curva de polarización del IMCL se muestra en la figura 35. En donde

podemos observar su comportamiento a diferentes concentraciones, mostrándonos que no hay cambio significativo sobre la rama catódica, sin embargo en la rama anódica se observan cambios en la forma de la curva. Justo después de pasar el potencial de corrosión (E_{corr}) presenta una tendencia vertical la cual representa una disminución de la corriente de corrosión (I_{corr}), comportamiento característico de la formación de productos de corrosión o pasivación, sin embargo con IMCL la capa de productos de corrosión no es muy estable o es porosa por lo que solo se mantiene por un pequeño rango de potencial, dando paso posteriormente a la formación de picaduras (Sarmiento-Bustos et al., 2008) por tanto existe un cambio en el potencial de picado, el cual disminuye conforme se aumenta la concentración del extracto, el cambio más significativo se da a las 100 ppm en donde también ocurre una disminución en el potencial de corrosión con respecto al blanco, es por ello que para esta técnica 100 ppm de IMCL presenta la mejor eficiencia de inhibición.

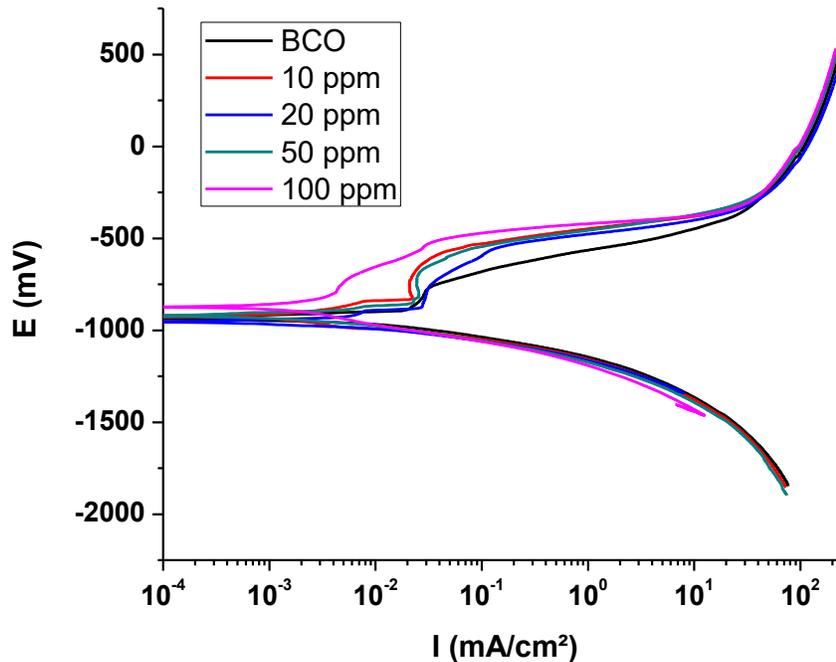


Figura 35. Curvas de polarización potenciodinámicas del efecto de la concentración de IMCL para acero AISI 1018 en solución de NaCl.

Para la obtención de los parámetros electroquímicos por esta técnica, se realizó mediante el método de extrapolación de Tafel (figura 36), obteniendo así los datos de las pendientes de Tafel de las ramas catódicas, mientras que la eficiencia de la corrosión se determinó empleando I_{corr} la corriente de pasivación con la ayuda de la ecuación 6.

A partir de las curvas de polarización del efecto inhibitorio de IMCL se muestran en la tabla 7 los parámetros calculados. Es posible apreciar que la E_{corr} no muestra cambio significativo con el aumento de la concentración del inhibidor hasta 50 ppm, siendo hasta 100 ppm de IMCL que disminuye lo que indica que a esta concentración el sistema favorece la resistencia a la corrosión. Por su parte

los valores de la I_{corr} disminuyen con el aumento de inhibidor, y a 100 ppm la I_{corr} baja hasta en un orden de magnitud, lo que confirma que el sistema resiste la corrosión.

Tabla 7. Eficiencia de inhibición del IMCL por CPP.

<i>C. longa</i> [ppm]	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm²)	β_c (mV/dec)	% EI
0	-932.59	0.0201	-118.08	---
10	-925.43	0.0219	-129.46	---
20	-910.43	0.0274	-127.22	---
50	-953.84	0.0225	-146.89	---
100	-940.26	0.0043	-129.55	78.55

De acuerdo a lo mostrado en la figura 35, las curvas de polarización potenciodinámica sólo mostraron un comportamiento Tafeliano en la rama catódica de la curva, por lo que solo fue posible obtener los valores de la pendiente de la rama catódica (β_c). Los valores de la β_c en las concentraciones evaluadas no mostraron cambio significativo, lo que indica que la resistencia a la corrosión es similar a cualquier concentración del inhibidor. Con todo lo anterior el IMCL mostró la mejor eficiencia (76.42 %) de inhibición cuando se empleó a 100 ppm. Este valor de inhibición es mejor al reportado por el grupo de Abou Shahba et al., quienes en el 2016 reportaron la inhibición del extracto metanólico de la cúrcuma obtenido en 6 horas de inmersión a temperatura ambiente de la planta en el solvente. Ellos evaluaron la inhibición en acero al carbono 1018 en HCl y reportaron una eficiencia de inhibición del 63.0 % tras emplear 300 ppm del inhibidor (Abou Shahba, et al., 2016).

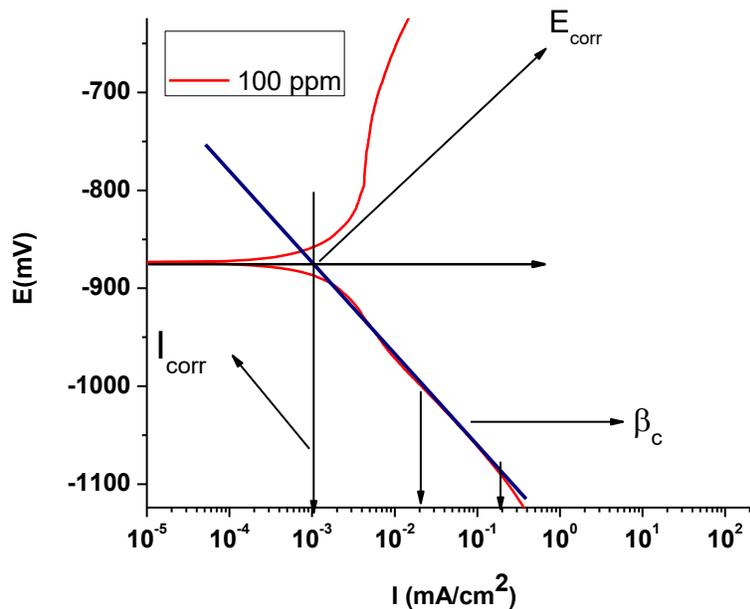


Figura 36.Extrapolación de Tafel para 100 ppm de IMCL

Ecuación para el cálculo de la eficiencia de inhibición

$$\% EI = \frac{I_{corr0} - I_{corrinh}}{I_{corr0}} \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Dónde I_{corr0} es la corriente de corrosión del blanco e $I_{corrinh}$ es la corriente de corrosión de las concentraciones del inhibidor.

4.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) del IMCL

Los resultados de la EIE que se obtuvieron a cada concentración empleada del inhibidor metanólico de *C. longa* (IMCL), son presentados como diagramas de Nyquist en la figura 37. Al evaluar 10 y 100 ppm del IMCL, se obtuvo en cada una de estas concentraciones un semicírculo deprimido que a bajas frecuencias

muestra regreso, lo cual se conoce como rizo inductivo, indicando que el proceso de corrosión puede estar controlado por transporte de masa, promoviendo la adsorción y/o desorción de las especies químicas, generadas por las reacciones del proceso electroquímico, sobre la superficie del metal. Algunos autores consideran que este comportamiento de fisorción puede derivarse a una superficie metálica poco homogénea (Yahaya et al 2017, Rodríguez et al, 2018).

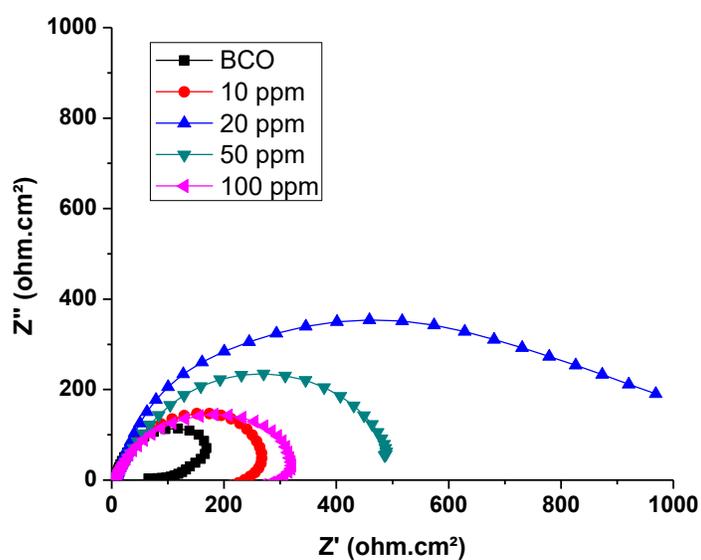
Cuando el IMCL se empleó a 20 y 50 ppm se obtuvieron semicírculos deprimidos que aumentan el diámetro sobre el eje de la Z' sin mostrar regreso, a lo cual se le puede atribuir la formación de una o varias capas sobre la superficie del metal que pueden considerarse protectoras. Siendo 20 ppm de IMCL la concentración que presenta un mayor diámetro del semicírculo y por ello la mejor inhibición para el acero 1018 en solución de NaCl.

En los diagramas Bode, figura 38, se corrobora que en el sistema hay más de un proceso, por la existencia de múltiples variantes en las constantes de tiempo, ya que los valles formados en el Bode de theta es muy amplio.

En la tabla 8 se muestran los parámetros de EIE calculados para las diferentes concentraciones del IMCL. En donde se muestran valores de R_{tc} mayores al blanco, el R_{tc} se calculó realizando la suma algebraica de las resistencias que intervienen en el sistema las cuales son: Resistencia a solución (R_s), resistencia de película (R_{film}) y la resistencia al final del diagrama (R_f).

Tabla 8. Eficiencia de inhibición del IMCL por EIE.

IMCL[ppm]	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F cm}^{-2})$	% EI
0	60.95	7.79E-03	---
10	206.58	1.18E-02	70.49
20	964.71	9.93E-04	93.68
50	482.11	2.07E-02	87.36
100	244.39	1.26E-02	75.06


Figura 37. Diagrama de Nyquist de la evaluación de IMCL para el acero AISI 1018 en solución de NaCl.

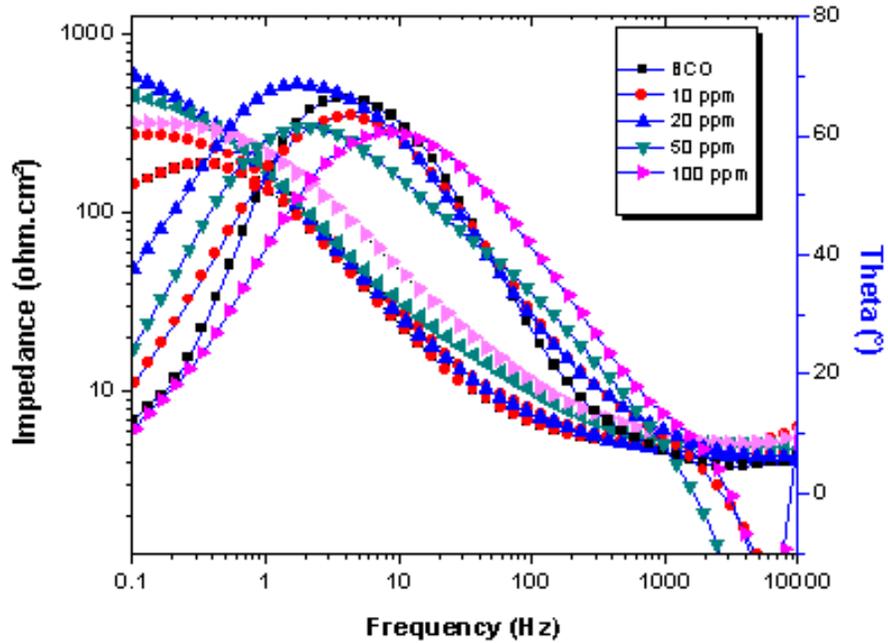


Figura 38. Diagramas de bode del IMCL

La Capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se calculó empleando la ecuación 7. Sin embargo a pesar de que los experimentos se realizaron por triplicado no se logró tener una homogeneidad en los resultados, siendo así que la mejor concentración del IMCL fue 20 ppm presentando la mayor eficiencia inhibición.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi * f_{max}} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde f_{max} es el valor de la frecuencia en la que se encuentra el valor máximo de la impedancia imaginaria.

La eficiencia de inhibición de cálculo empleando la ecuación 8

$$\% EI = \frac{R_{tc} - R_{tc0}}{R_{tc}} \times 100 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga de las concentraciones del inhibidor y R_{tc0} es resistencia a la transferencia de carga del blanco.

4.3.3 Curvas de polarización potenciodinámica (CPP) del IHCL

En la curva de polarización para el IHCL se puede observar un comportamiento similar al que se obtiene con el inhibidor metanólico, manteniéndose el potencial de corrosión de la pruebas con inhibidor sin variación significativa al E_{corr} del blanco. Es destacable la disminución de la densidad corriente de corrosión (I_{corr}) a 100 ppm, la cual es de un orden de magnitud con respecto a la I_{corr} del blanco (figura 39). Siendo así que el proceso es dominado por procesos de transferencia de masa. En la parte anódica se observa que el potencial en el cual la capa de productos de corrosión se rompe cambia a valores de potencial más nobles sin embargo el rango en el que permanece estable es corto por lo que al final se sigue favoreciendo la disolución del metal.

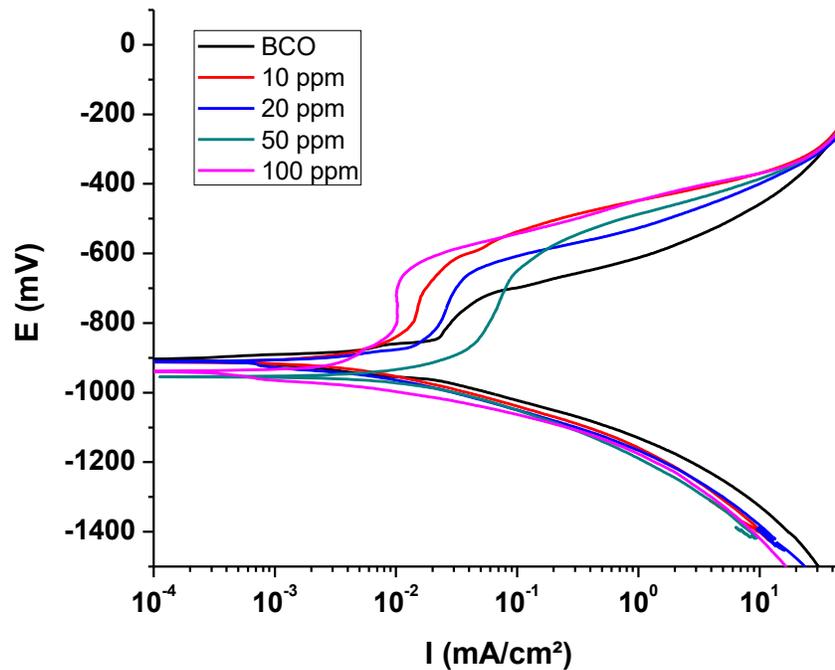


Figura 39. Curvas de polarización para IHCL.

Los datos obtenidos de las curvas de polarización del efecto del IHCL se muestran en la tabla 9, en la cual se aprecia que la E_{corr} no muestra cambio significativo en sus valores con el aumento de la concentración del inhibidor. La I_{corr} disminuye con respecto del blanco cuando empleamos 10, 20 y 100 ppm del inhibidor, sin embargo a 50 ppm de IHCL existe un incremento en valor de la I_{corr} superior al blanco, lo cual conduce a una mayor corrosión. Sólo se muestran los valores de la pendiente de Tafel catódica (β_c) porque la corriente anódica no mostró un comportamiento de Tafel, sin embargo la β_c mantiene un comportamiento parecido en todas las concentraciones evaluadas de IHCL excepto a 50 ppm que es cuando arroja el mayor valor de -146.89 mV/dec. El

IHCL muestra el mayor porcentaje de eficiencia de inhibición cuando se empleó a 100 ppm.

Tabla 9. Eficiencia de inhibición del IHCL por CPP.

<i>C. longa</i> (ppm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm²)	β_c (mV/dec)	% EI
0	-905.46	0.023	-118.08	---
10	-911.77	0.013	-129.46	42.34
20	-909.90	0.014	-127.22	37.66
50	-954.27	0.041	-146.89	---
100	-910.75	0.010	-129.55	55.79

4.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) del IHCL

Los resultados de la EIE obtenidos para el inhibidor hexánico de *C. longa* (IHCL), se presentan en la figura 40, en la cual se puede apreciar la distinción que realiza el usar 20 ppm de inhibidor (curva en color azul), se produce el mayor diámetro y por lo tanto el mayor porcentaje de eficiencia de inhibición. El diagrama Nyquits a 20 ppm corresponde a un semicírculo que a altas frecuencias muestra una depresión y a bajas frecuencias se produce un retorno a los valores de Z' . Lo que indica un comportamiento inductivo por ello la formación de un rizo muy prolongado; lo que se interpreta como un proceso de corrosión es controlado por el transporte de masa. Algunos autores consideran que este comportamiento es típico de una interacción física entre el inhibidor y la superficie del metal, lo que se conoce como fisorción, derivado de la existencia de no homogeneidad en la superficie del metal (Yahaya et al 2017, Rodríguez et al, 2018).

El empleo de 10, 50 y 100 ppm, no producen cambios significativos en el diámetro del semicírculo (Z') y el comportamiento del diagrama de Nyquist con

respecto al blanco, en el que sólo se encuentra la interacción del medio agresivo y el material activo.

En el diagrama de Bode (figura 41) se aprecia que la amplitud de la meseta no presenta diferencias significativas en la mayoría de las pruebas lo que me indica que el proceso que se lleva a cabo es similar, con una pendiente negativa a altas frecuencias, la cual es un comportamiento típico para procesos de inducción en los gráficos de Bode de impedancia, (Ramírez y Uruchurtu, 2010).

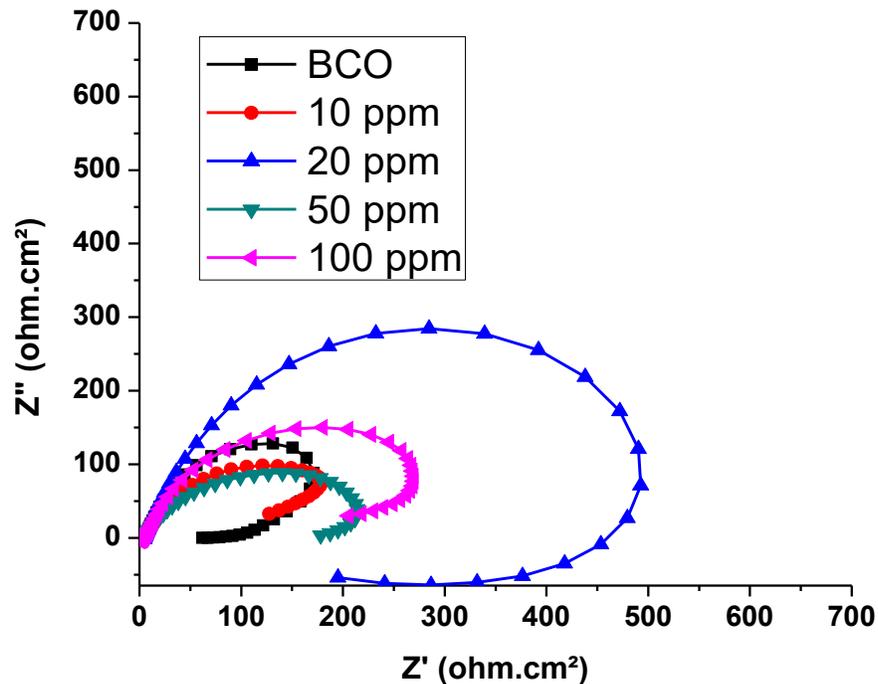


Figura 40. Diagrama de Nyquist de la evaluación IHCL

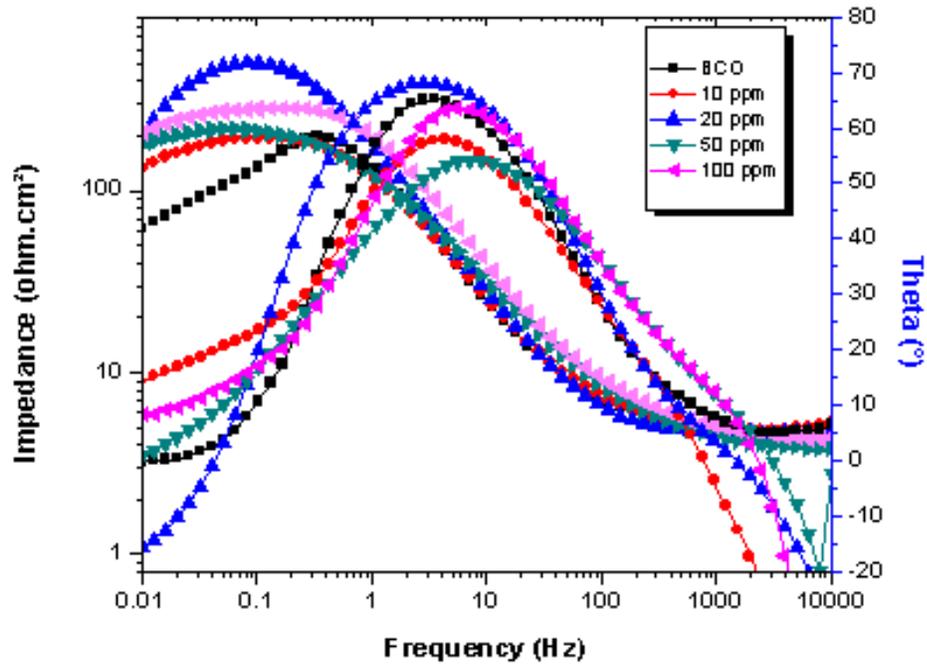


Figura 41: Diagramas de bode del IHCL

En la tabla 10 se muestran los parámetros de EIE calculados para las diferentes concentraciones del IHCL. En donde se muestran valores de R_{tc} mayores al blanco. La R_{tc} se calculó realizando la suma algebraica de las resistencias que intervienen en el sistema las cuales son: Resistencia a solución (R_s), resistencia de película (R_{film}) y la resistencia al final del diagrama (R_f). En la tabla 10 se apreciar que a medida que se incrementa la concentración del inhibidor, aumenta el valor de R_{tc} , lo que indica que existe protección al metal. Por su parte la Capacitancia de la doble capa (C_{dl}) muestra que a concentración baja existe estabilidad de la capa formada por que el valor de C_{dl} disminuye con respecto al blanco, sin embargo a altas concentraciones de inhibidor (50 ppm) la

estabilidad de la capa decae porque el valor de C_{dl} aumenta acercándose al valor del prueba en blanco, esto puede interpretarse que a mayor concentración del inhibidor existe una mayor cantidad de especies que participan en la interface metal-medio. A 100 ppm de inhibidor IHCL se produce la menor C_{dl} y la mayor eficiencia de inhibición siendo ésta la mejor concentración.

Tabla 10. Eficiencia de inhibición de IHCL por EIE.

C. longa (ppm)	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F cm}^{-2})$	% EI
0	57.34	8.28E-03	-----
10	123.94	1.23E-02	53.74
20	190.90	1.01E-02	69.96
50	171.46	1.77E-02	67.12
100	205.10	3.70E-03	72.04

4.4 Tiempo de residencia de los inhibidores verdes

Se ha demostrado que para reducir el tiempo de degradación de los materiales metálicos el uso de inhibidores es uno de los principales métodos de aplicación. Actualmente en este sentido el estudio e investigaciones respecto de los inhibidores de origen natural, es una necesidad y se está transformando en una obligación porque cada vez en los diferentes procesos de ingeniería se recomienda el uso de materiales o sustancias que sean degradables o biodegradables, con la intención de cuidar y preservar el medio ambiente en cualquiera de sus esferas (suelo, agua y aire). Sin embargo, lo que contrasta en materia de corrosión es la necesidad de que las sustancias que se apliquen como inhibidores de la corrosión a nivel industrial, directamente o para la formulación de pinturas anticorrosivas, sean utilizadas en los ambientes agresivos como

soluciones acuosas en bajas concentraciones y que los tiempos de estabilidad en el medio sean preferentemente de largo plazo, lo cual está referido a producir una protección en meses o años.

La selección e importancia de los inhibidores de la corrosión depende de diferentes circunstancias (CIMCOOL, 2004; Sastri, 1998), algunas de las cuales que se pueden mencionar son:

- El tipo de material que se va a proteger.
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque).
- Tipo de producto deseado Base aceite/Solvente o Base agua.
- Tipo y espesor del recubrimiento deseado
- El método de aplicación (inmersión, aspersion, cepillado etc.)
- El tiempo efectivo de protección (1 semana, 1 mes, 1 año etc.).
- Condiciones de temperatura, humedad y condiciones ambientales.
- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque.
- Manejo de la pieza y eliminación de la huella digital.
- Métodos de remoción (si son requeridos)
- Interacción con procesos subsecuentes, si no es removido.
- Requerimientos ambientales, de salud y de seguridad

Por lo que para conocer la estabilidad en la que el inhibidor de la corrosión es activo en el medio agresivo y mantiene la capacidad de continuar inhibiendo, se decidió conocer el tiempo de residencia, a través de espectroscopia de impedancia electroquímica, para cada uno de los inhibidores verdes de *C. longa*

(IMCL e IHCL) empleándolos a la concentración en la cual mostraron el mayor porcentaje de eficiencia de inhibición.

4.4.1 Tiempo de residencia del IMCL

El tiempo de residencia fue evaluado por espectroscopia de impedancia electroquímica durante 48 h a temperatura ambiente, las mediciones de impedancia se realizaron cada hora durante 6 h y posteriormente se realizaron a las 24 h y 48 h. Los datos obtenidos se muestran en los diagrama de Nyquist y Bode presentados en la figura 42.

En la figura 42 se puede observar un aumento en el diámetro del semicírculo a partir de la primer hora hasta la 6 h, permaneciendo el IMCL durante este tiempo activo protegiendo al acero en solución salina con una eficiencia de inhibición superior al 90 % (tabla 11).

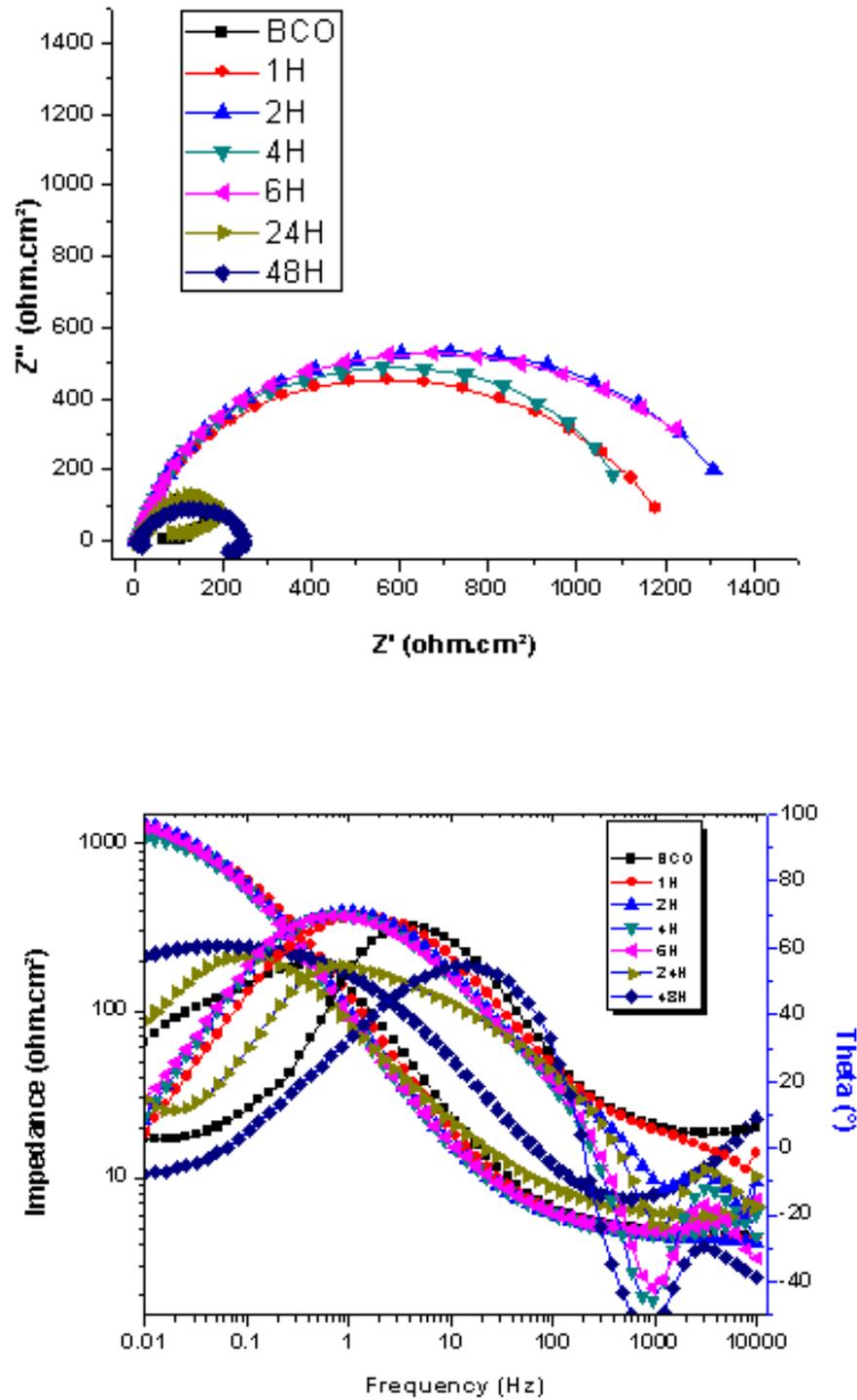


Figura 42. Diagramas de Nyquist (arriba) y Bode (abajo) del tiempo de residencia del IMCL

Después de la hora 6, no se tuvo registro y es hasta la hora 24 donde se aprecia una reducción del semicírculo, lo que se tradujo en una caída de la C_{dl} . Sin embargo, comienza a incrementarse nuevamente la protección, alcanzando un 60 % de eficiencia de protección a las 48 h.

Los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se muestran en la tabla 11. La C_{dl} fue calculada usando la ecuación 9:

Tabla 11. Eficiencias inhibición del tiempo de residencia del IMCL.

t (H)	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F cm}^{-2})$	%EI
BCO	60.95	7.79E-03	- - -
1	1173.46	1.65E-03	94.81
2	1304.96	1.48E-03	95.33
4	1075.86	1.80E-03	94.33
6	1216.09	1.59E-03	94.99
24	78.16	2.48E-02	22.02
48	192.68	1.60E-02	68.37

En la tabla 11 se puede observar que la R_{tc} permanece constante de la hora 1 a la hora 6, se entiende que el IMCL permanece estable durante este tiempo sobre la superficie del metal. Se ha reportado que cuando la R_{tc} aumenta su valor numérico como resultado del incremento de la concentración del inhibidor o del tiempo de exposición, se debe a un impedimento en el área activa en la superficie metálica provocada por la formación de productos de corrosión, por la adsorción de las moléculas activas del inhibidor o por la reacción entre los productos de

corrosión y las moléculas activas del inhibidor, reduciendo la actividad en la interface (Popova et al. 2003, Bentiss et al. 1999). Es posible observar que después del lapso de tiempo de protección los valores de la R_{tc} caen con respecto al tiempo.

Por su parte la C_{dl} muestra un comportamiento contrario a la R_{tc} , la C_{dl} disminuyendo sus valores con respecto a la R_{tc} . El decremento de la C_{dl} confirma la formación de una barrera electroquímica como consecuencia de la existencia de inhibidor en el medio, el cual puede adsorberse o interactuar sobre la superficie metálica (Singh y Quraishi 2010; Solmaz et al. 2008).

Algunos trabajos que han reportado sobre el estudio de inhibidores naturales de la corrosión de materiales metálicos en ambientes salinos, en los cuales han incluido el tiempo de protección o tiempo de residencia, reportan tiempos de protección superior a las 8 horas, sin embargo, no es posible hacer una comparación directa de éstos con los resultados obtenidos en este trabajo, debido a que en los trabajos reportados usaron diferentes tipos de acero y una muy baja concentración de NaCl por ejemplo 0.1 M o 0.001 M (Vera y Cañas 2005). O bien, emplearon el inhibidor como extracto acuoso el cual fue adicionado a la celda de trabajo en una concentración de porcentaje (volumen a volumen) (Meza-Castellar et al., 2016).

4.4.2 Tiempo de residencia del IHCL

Al igual que para el IMCL, se evaluó el tiempo de residencia del IHCL por espectroscopia de impedancia electroquímica por 48 h a temperatura ambiente, de la misma forma fueron realizadas las mediciones de impedancia, cada hora durante las primeras 6 h y posteriormente se realizaron a las 24 h y 48 h.

Los datos experimentales obtenidos se muestran en los diagrama de Nyquist y Bode (figura 43). En la figura 43 se puede observar que el empleo de 20 ppm del IHCL provoco protección sólo a la primera hora, ya que el diámetro del semicírculo se incrementó respecto del blanco (0 ppm de inhibidor). Sin embargo, a las 2 h existió una reducción en el diámetro del semicírculo y éste continuo disminuyendo hasta la hora 6, situación diferente al IMCL, y la apertura del diámetro del semicírculo se produjo a las 24 h y se incrementó aún más a las 48 h, alcanzando para éste tiempo una eficiencia de protección superior al 93 % (tabla 12).

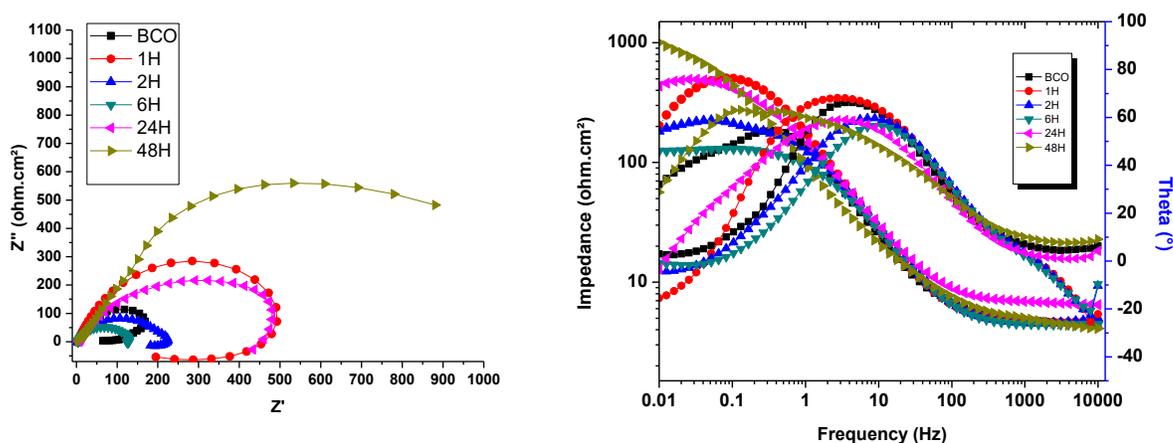


Figura 43. Diagramas del tiempo de residencia del IHCL. Izquierda: Nyquist; Derecha: Bode.

Los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se muestra en la tabla 12.

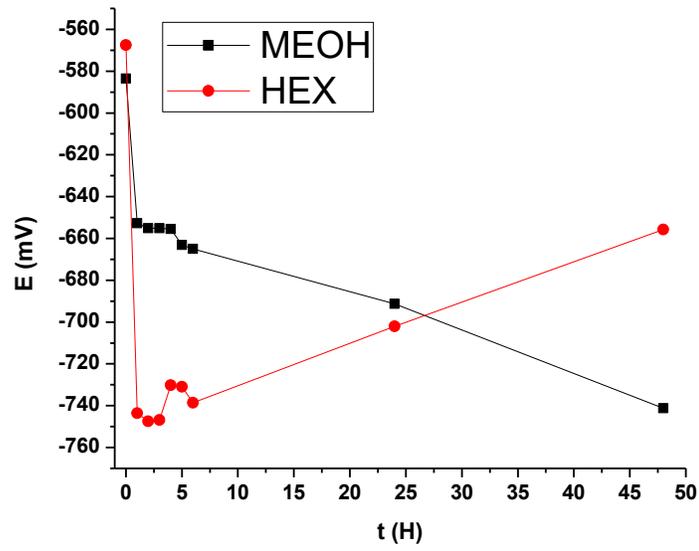
Tabla 12. Eficiencias de inhibición del tiempo de residencia del IHCL

t (H)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	%EI
BCO	60.95	7.79E-03	---
1	190.90	1.01E-02	68.07
2	177.15	1.74E-02	65.59
6	120.11	1.61E-02	49.25
24	426.54	1.46E-02	85.71
48	877.06	2.79E-03	93.05

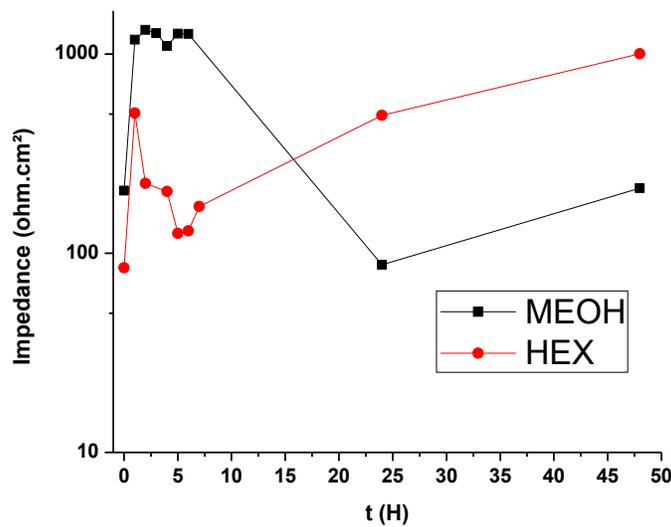
En la tabla 12 se puede observar que la R_{tc} tiende a aumentar alcanzando el valor máximo hasta la hora 48, sin embargo no es posible observar si ésta permanece estable respecto a mayor tiempo de inmersión y establecer si se produce algún impedimento en el área activa en la superficie metálica, que reduzca la actividad en la interface. Por su parte la C_{dl} decreció después de la primera hora de medición y a las 48h incrementa su valor, sin ser totalmente claro la interpretación del comportamiento con los datos adquiridos.

El tiempo efectivo de protección depende de la naturaleza y composición química, tanto de la superficie metálica como del inhibidor (Sastri, 2011). Sin embargo, tanto el tiempo efectivo de protección y los requerimientos ambientales de salud y seguridad, son factores importantes en la elección de un adecuado inhibidor de la corrosión. Por ello y para poder observar los comportamientos de

los inhibidores de *C. longa* respecto al tiempo de residencia, se presentan los comportamientos de ambos, relacionando el potencial de corrosión y la impedancia respecto al tiempo entre ellos (figura 44).



a



b

Figura 44. Potencial de corrosión (a) e impedancia (b), respecto al tiempo de los inhibidores de *C. longa*.

4.5 Simulación del circuito equivalente

Con la finalidad de obtener los datos eléctricos del circuito que imperó en los experimentos de inhibición de la corrosión del acero por *C. longa*; fue que los datos experimentales de los diagramas de Nyquist obtenidos en cada una de las mejores concentraciones de inhibición tanto de IMCL e IHCL, fueron procesados y simulados utilizando el software ZView, realizando la calidad del ajuste de dichos datos produciéndose las impedancias y frecuencias teóricas ideales y con ello generar los valores eléctricos que permitieron modelar el circuito equivalente que impero en cada reacción de protección de la corrosión.

4.5.1 Simulación de IMCL

En la figura 45 se muestran las simulaciones efectuada para el ajuste de los datos experimentales de EIE con el empleo de 20 ppm de IMCL

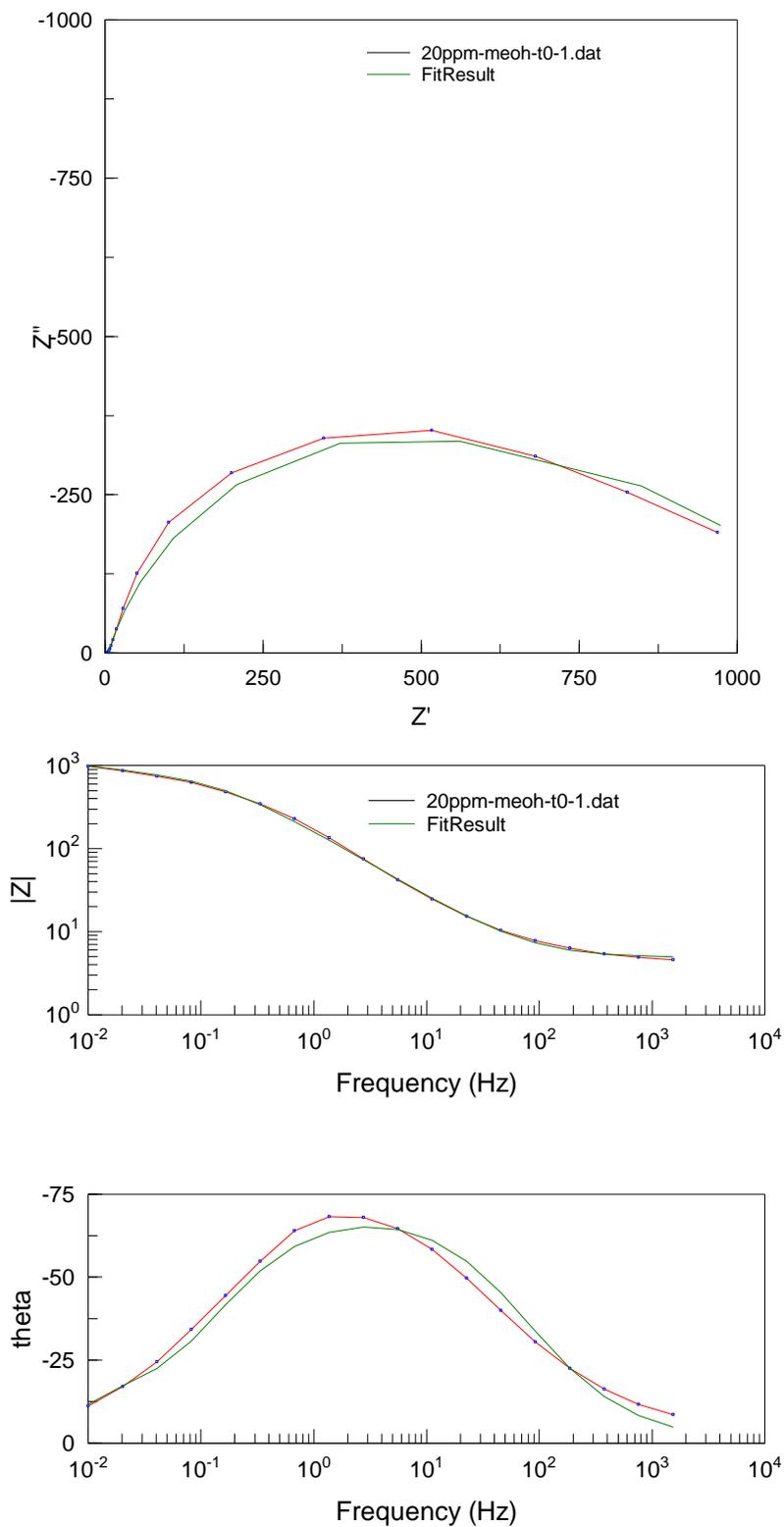


Figura 45. Simulación en ZView de 20 ppm de IMCL

Inicialmente se aprecia que a frecuencias altas las resistencias a la solución R_s son similares tal como se aprecia en el diagrama de Nyquist de la figura 45.

Para el IMCL el circuito equivalente que mejor ajuste tuvo con los datos experimentales, fue un circuito sencillo el cual consta dos resistencias y un elemento de fase constante el cual en este caso se comporta como un capacitor, seguido de otro elemento de fase constante y una resistencia (figura 47), los parámetros obtenidos de la simulación se muestran en la tabla 13.

4.5.2 Simulación del IHCL

En la figura 46 se muestran las simulaciones efectuada para el ajuste de los datos experimentales de EIE con el empleo de 20 ppm de IHCL.

Se empleó el mismo circuito para ambos extractos, siendo el circuito de Randles en el cual la primera resistencia (R_s) simula la resistencia a la solución, el elemento de fase constante (CPE) nos permite discernir si el circuito presenta una resistencia, una capacitancia y la última resistencia (R_{tc}) simula la resistencia a la transferencia de carga, adicional al circuito de Randles se agregó un elemento de fase constante y una resistencia adicional, esto para simular el rizo inductivo que presentan estos los diagramas de Nyquist del IHCL así como para simular la presencia de más de una capa en el sistema metal-solución del IMCL.

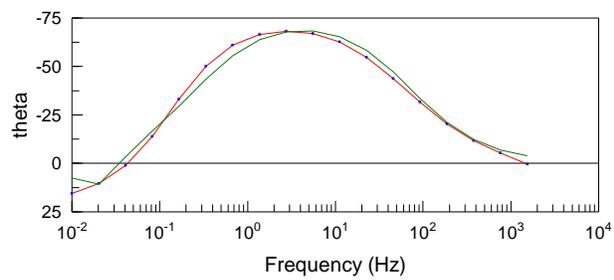
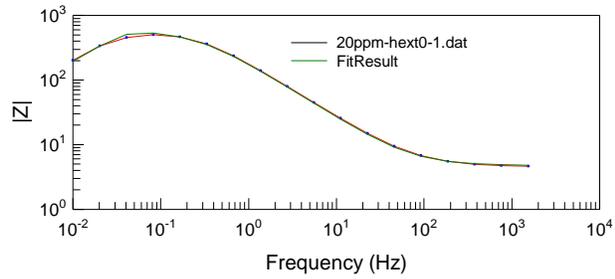
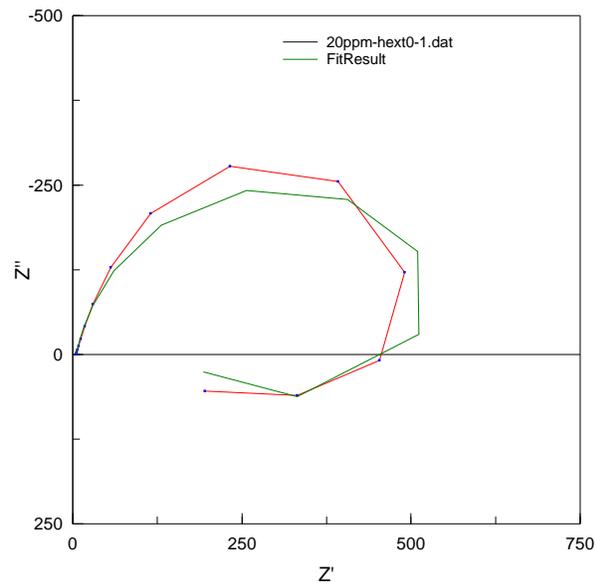


Figura 46. Simulación en ZView de 20 ppm de IHCL.

Los valores de los elementos eléctricos que componen los circuitos eléctricos producidos a través de la simulación con el software ZView de los datos experimentales obtenidos de la inhibición de la corrosión del acero en solución salina empleando inhibidores de *C. longa*, se presentan en la tabla 13, y en la figura 47 se muestran el circuito eléctrico equivalente respectivo.

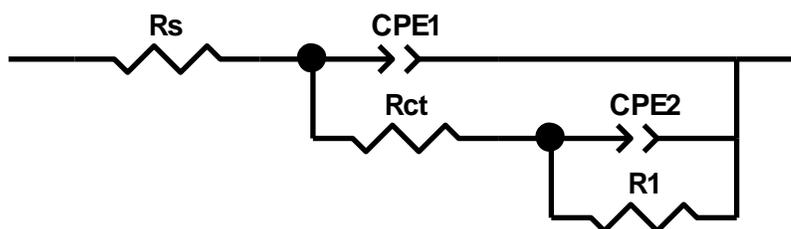


Figura 47. Circuito equivalente empleado en la simulación del IMCL y IHCL.

Tabla 13. Valores de las resistencias y capacitancias que conforman el circuito equivalente simulado con el software ZView para la inhibición de la corrosión del acero 1018 en 3% de NaCl, empleando los inhibidores de *C. longa* IMCL e IHCL.

	Rs ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE1	Rtc ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE2	R1 ($\text{k}\Omega\text{-cm}^2$)
Bco (Inh [0 ppm])	4.831	0.0012753	306.8	0.0035668	-222.3
IMCL [20 ppm]	4.752	0.0014116	998.4	-	-
IHCL [100 ppm]	4.729	0.0010608	607.2	0.22584	-457.8

4.6 Velocidad de corrosión (V_{corr})

Con el uso de inhibidores se protege y se reduce la velocidad de corrosión, por el incremento o decremento de las reacciones anódicas/catódicas. La reducción en la velocidad de corrosión, es otro de los parámetros importantes en el estudio de los inhibidores verdes y se ha mencionado que la reducción de la

velocidad de corrosión está relacionada con la concentración del inhibidor y que también se relaciona con el grado de cobertura que el inhibidor puede producir sobre la superficie metálica (Sastri, 2011).

Por lo que resulto interesante calcular la reducción en la velocidad de corrosión del acero en medio salino que producen los inhibidores recuperados de *C. longa* y estimar el grado de cobertura que logran sobre la superficie del acero.

4.6.1 Velocidad de corrosión (V_{corr}) con el empleo de IMCL

En la tabla 14 se muestran los valores de velocidad de corrosión para las distintas concentraciones de *C. longa* como inhibidor del acero AISI 1018 en NaCl al 3%. Estos valores fueron calculados siguiendo la ecuación 11 (Groysman, 2010b).

$$V_{corr} = k \frac{ia}{nD} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde k es una constante que se emplea para el cálculo en $\mu\text{m/año}$ con valor de 3.27; i es la densidad de corriente en $\mu\text{A/cm}^2$; a corresponde al peso atómico del metal (55.847 g/mol); n son los electrones perdido por el metal (3 e-) y D es la densidad del metal en g/cm^3 (7.855).

En la figura 48 se muestra la velocidad de corrosión del IMCL en función de la concentración para las técnicas empleadas para determinar la eficiencia de inhibición de *C. longa*, la técnica de curvas de polarización muestra un comportamiento que conforme aumenta la concentración tiene un ligero aumento en la velocidad de corrosión, esto puede ser debido a que la superficie del material se vuelve más activa y siendo concentración del inhibidor una cantidad pequeña

pareciera favorecer el proceso de la corrosión, sin embargo emplear 100 ppm la V_{corr} disminuye en hasta un orden de magnitud.

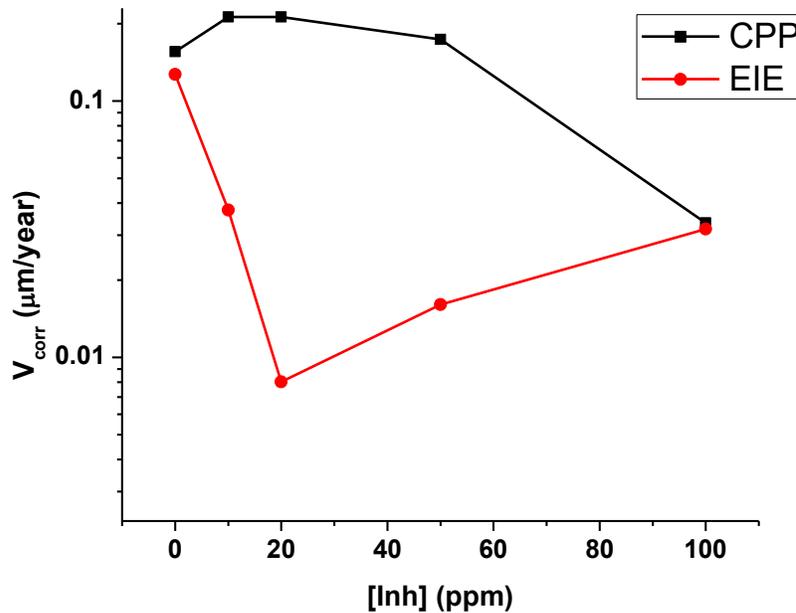


Figura 48. Grafica de velocidades de corrosión del IMCL

En la técnica de EIE el comportamiento es inverso al que se obtiene con CPP, este cambio se puede atribuir a que la superficie del metal en la prueba de impedancia al no aplicarle diferencia de voltaje directa, permite al inhibidor adherirse a la superficie del metal creando una barrera protectora, y al no haber exceso de electrones permanece de forma más estable y lo que resulta en tener el efecto protector que se desea.

En la tabla 14 se muestran los valores de las velocidades de corrosión así como la eficiencias de inhibición para ambas técnicas, en la cual podemos

constatar que hay congruencia en los datos obtenidos siendo la única eficiencia la obtenida a las 100 ppm en la técnica de CPP, mientras que en la prueba de EIE se obtienen eficiencias arriba del 70% en todas la concentraciones.

Tabla 14. Velocidades de corrosión del IMCL.

[Inh] (ppm)	% EI (EIE)	V_{corr} (EIE)	% EI (CPP)	V_{corr} (CPP)
0	---	1.27E-01	---	1.56E-01
10	70.49	3.75E-02	---	2.12E-01
20	93.68	8.03E-03	---	2.12E-01
50	87.36	1.61E-02	---	1.74E-01
100	75.06	3.17E-02	78.55	3.34E-02

4.6.2 Velocidad de corrosión (V_{corr}) con el empleo de IHCL

Las V_{corr} para el IHCL se muestran en la figura 49, en la cual se tiene un comportamiento similar al del empleo de IMCL, sin embargo con la técnica de CPP a las 50 ppm se obtuvo un ligero incremento en la velocidad de corrosión, esto puede ser causado como se mencionó anteriormente a que la superficie se vuelve más activa, sin embargo se ha reportado que en ocasiones al trabajar con inhibidores de naturales se pueden observar comportamientos no ideales, ya que al tener una gran mezcla de compuestos estos compitan entre sí justo antes de llegar a la superficie del metal lo cual ocasiona variaciones en las lecturas, esto también es llamado concentración crítica, ya que se obtiene un resultado totalmente diferente al esperado (Roy, et al. 1988; Sarmiento-Bustos et al., 2008)

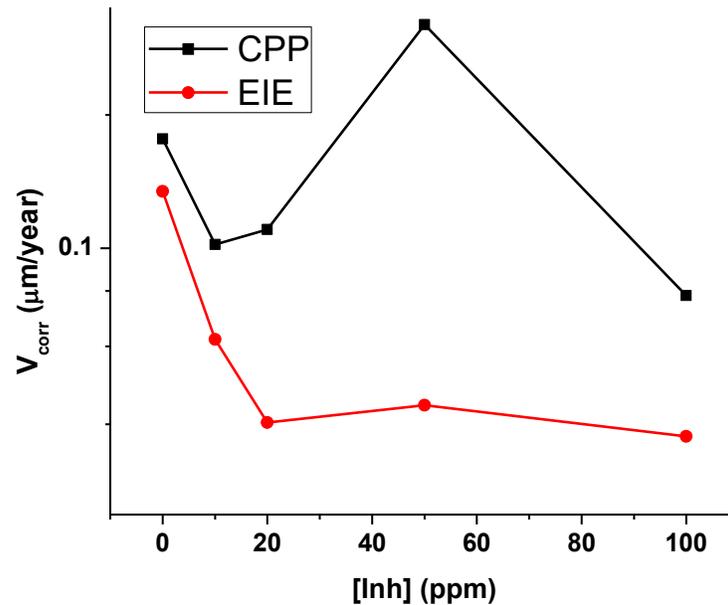


Figura 49. Grafica de velocidades de corrosión del IHCL

En la tabla 15 se muestran los valores de las velocidades de corrosión así como la eficiencias de inhibición para ambas técnicas, en la cual podemos constatar que hay congruencia en los datos obtenidos siendo la única eficiencia la obtenida a las 100 ppm en la técnica de CPP, mientras que en la prueba de EIE se obtienen eficiencias arriba del 70% en todas la concentraciones.

Tabla 15. Velocidades de corrosión del IHCL.

[Inh] (ppm)	% EI (EIE)	V_{corr} (EIE)	% EI (CPP)	V_{corr} (CPP)
0	-----	1.34E-01		0.1766
10	53.74	6.22E-02	42.34	0.1018
20	69.96	4.04E-02	37.66	0.1101
50	67.12	4.42E-02	---	0.3198
100	72.04	3.76E-02	55.79	0.0781

4.7 Isotermas de Absorción

Se realizaron los cálculos y ajustes para las isotermas de absorción, que nos permiten tener una idea sobre las características de absorción del inhibidor así como información esencial para proponer un mecanismo de reacción de lo que ocurre en la interface del metal y el medio agresivo en el que se encuentra.

Se ha encontrado que la inhibición de la corrosión por compuestos orgánicos ocurre principalmente por dos formas, la primera es la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie del metal y la segunda a la formación de un complejo insoluble que actúa como una barrera entre la superficie metálica y el medio corrosivo. (Okafor et al. 2008).

Se realizaron varias isotermas de adsorción para ajustar los valores de cobertura de la superficie (θ), la cuales fueron Langmuir, Frumkin, Flory Huggins.

La isoterma de adsorción de Langmuir es ideal para la adsorción física donde no hay interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Ec.12). (Christov y Popova, 2004).

La isoterma de Frumkin es una isoterma que se extiende a los parámetros de la Langmuir. La isoterma de Frumkin (Ec. 13) se usa ampliamente para cuantificar las interacciones que ocurren entre el inhibidor de corrosión y una superficie metálica y describe si las moléculas del inhibidor adsorbidas sobre la superficie metálica producen una interacción, afectan la adsorción adicional o existe la formación de una segunda capa película protectora, ya sea por atracción o repulsión de moléculas (Nwosu et al., 2013; Li et al., 2008; Gallant et al., 2007;

Eddy y Mamza, 2009).

Langmuir	$\left(\frac{\theta}{C}\right) = \frac{1}{K} + C$	Ec. 12
----------	---	--------

Frumkin	$\log C = \log\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) + A\theta + B$	Ec. 13
---------	---	--------

Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log(K) + x \log(1 - \theta)$	Ec. 14
---------------	--	--------

Donde C es la concentración del inhibidor, K es la constante de adsorción y θ los valores de cobertura de la superficie metálica

La isoterma con mejor ajuste con los datos de impedancia, fue la isoterma de Langmuir, ambos inhibidores muestran un valor de R^2 superior a 0.99 (figura 50). El valor de la cobertura de la superficie metálica (θ) se calculó empleando la ecuación 15.

$\theta = \frac{EI}{100}$	Ec. 15
---------------------------	--------

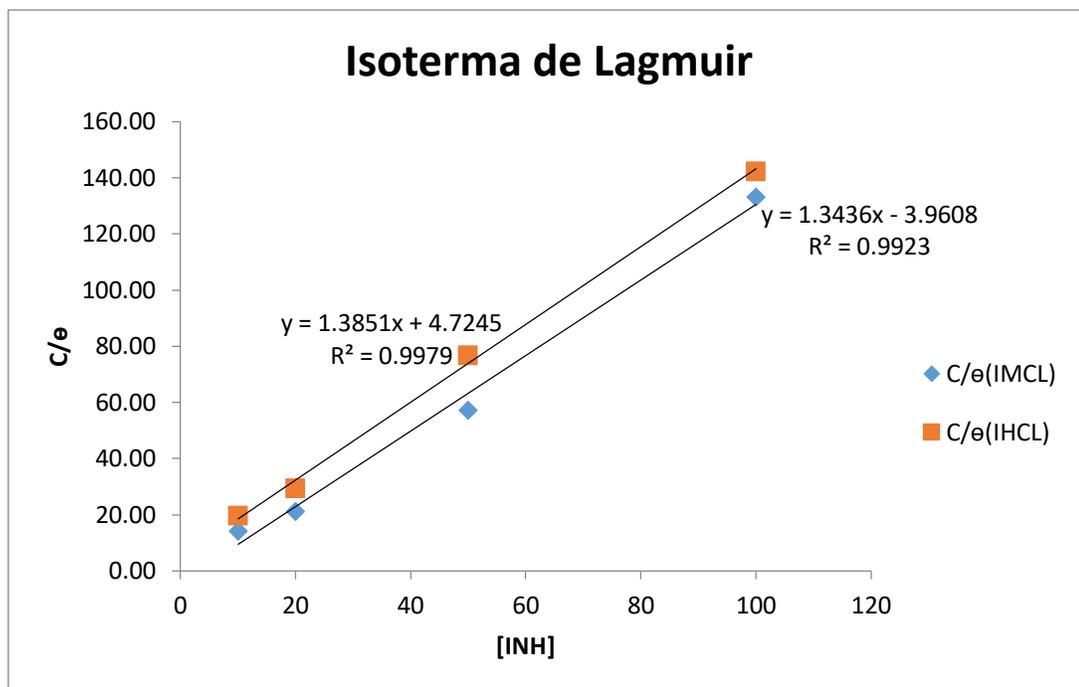


Figura 50. Isotermas de absorción de IMCL y IHCL.

Los parámetros termodinámicos calculados a partir de los datos de la isoterma de Langmuir, se muestran en la tabla 16. La constante de adsorción (K_{ads}) se obtuvo del inverso de la pendiente de la recta, y para calcular la energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}) se empleó la ecuación 16, se realizó un cambio en las unidades de la K_{ads} antes de calcular la ΔG_{ads} .

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_{ads}) \quad \text{Ec. 16}$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($\text{Julios} \cdot \text{mol}^{-1}$); T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) y K_{ads} es la constante de adsorción

En la literatura científica se menciona y se ha reportado que si el valor absoluto de ΔG_{ads} es menor a 20 KJmol^{-1} se interpreta que en la interface ocurren interacciones electrostáticas entre las moléculas orgánicas del medio y las cargas

positivas de la superficie del metal, comportamiento que se ha interpretado consistentemente como una adsorción física (o fisisorción) del inhibidor.

Tabla 16. Parámetros cinéticos de IMCL e IHCL.

Inh	K _{ads} (L/mg)	K _{ads} (L/mol)	ΔG _{ads} (KJ/mol)
IMCL	0.7443	2.74E+05	-31.04
IHCL	0.7220	2.66E+05	-30.96

Por otro lado, cuando el valor absoluto de ΔG_{ads} es superior a 40 KJmol⁻¹, se interpreta que la dinámica del proceso de inhibición ocurre a través de la formación de enlaces covalente coordinados como consecuencia de la transferencia de carga de las moléculas del inhibidor hacia la superficie metálica, lo que se ha interpretado consistentemente como una adsorción química (o quimisorción) del inhibidor (Yurt et al., 2006; Li et al., 2008; Alinor y Ejikeme, 2012)

Como es posible observar en la tabla 16 los valores de ΔG_{ads} para los inhibidores de *C. longa* estudiados en este trabajo y que fueron calculados corresponden a -31.04 para IMCL y de -30.96 kJ para IHCL, por lo que éstos valores sugieren que el comportamiento de los inhibidores es una combinación de procesos electrostáticos y de transferencia de carga, por lo que los inhibidores actúan en un tipo mixto, por tratarse de mezclas de compuestos orgánicos de origen natural (Alkhathlan, et al., 2015; Sakunthala, et al. 2013; Gopiraman et al., 2012; Bouyanzer et al., 2006).

4.8 Evaluación eco-toxicológica de los inhibidores de *C. longa*

Los resultados de la determinación de la actividad tóxica de los inhibidores de la corrosión obtenidos de *C. longa* y que fueron realizados sobre *Artemia salina* y *Lactuca sativa*, mostraron actividad para los organismos de prueba y cabe destacar que se encontró cierto grado de efecto tóxico, el cual se discute a continuación.

Considerando que la clasificación de sustancias o compuestos, así como mezclas ecotóxicamente activos es escasa. Sin embargo considerar que cuando una sustancia elimina al cincuenta por ciento de una población, es directamente proporcional con su toxicidad. Por lo que si una sustancia es altamente tóxica se requerirá una baja concentración para que provoque el cincuenta por ciento de las muertes de una población. Por el contrario, si una sustancia es inocua o no tóxica se requeriría en teoría una muy alta cantidad o concentración de la misma para alcanzar al producir el cincuenta por ciento de las muertes de una población.

Por lo que para poder determinar si los inhibidores obtenidos de *C. longa* deben ser considerados no tóxicos, se empleó la clasificación de toxicidad recomendada por los organismos gubernamentales como la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el Instituto Nacional de Ecología (INE) (Fernández-Linares et al., 2006), en la tabla 17 se muestra la modificación que se procedió a realizar para hacer un ajuste de unidades de la clasificación emitida, expresando la concentración en mgL^{-1} y pudiera tener correspondencia con las unidades de partes por millón (ppm) empleadas en este trabajo.

Tabla 17. Categorías de toxicidad en función de la concentración*

Categorías de toxicidad	
Extremadamente tóxico	<1 mg•L ⁻¹
Altamente tóxico	1 a 50 mg•L ⁻¹
Moderadamente tóxico	50 a 500 mg•L ⁻¹
Ligeramente tóxico	0.5 a 5 g•L ⁻¹
Prácticamente atóxico	5-15 g•L ⁻¹
Relativamente inocuo	Más de 15 g•L ⁻¹

* (Modificada de Fernández-Linares et al., 2006)

4.8.1 Bioensayo de letalidad en *Artemia salina* Leanch

Cada inhibidor fue evaluado en las dos concentraciones a las que mostró la mejor actividad inhibitoria de la corrosión. *A. salina* como organismo sensor permitió determinar el efecto tóxico de IMCL e IHCL que cuando éstos pudieran encontrarse disueltos en agua causarían sobre la biota marina. El porcentaje de mortalidad se calculó para las 24 h de tiempo de contacto de los naupilos en el medio salino que contenía los inhibidores (tabla 18).

Como es posible apreciar en la tabla 18 el IHCL produjo mayor porcentaje de mortalidad, sin embargo éste no alcanzo a producir el 50 por ciento de las muertes del crustáceo. Por otro lado, el IMCL produjo empleándolo en la concentración más alta la mitad del porcentaje de muerte que causo a la misma concentración el IHCL.

Tabla 18. Porcentaje de mortalidad de *A. salina* con IMCL e IHCL.

[ppm]	% Mortalidad en <i>A. salina</i> *	
	IMCL	IHCL
20	7.3	29.5
100	15.4	36.2

*% de mortalidad corregida, considerando el porcentaje de mortalidad en el testigo

Considerando estos resultados y de acuerdo con la clasificación para sustancias peligrosas podemos observar que el IHCL podrá ejercer el cincuenta por ciento de la mortalidad en un intervalo de 150 a 200 ppm, por lo que resultaría ser un inhibidor moderadamente tóxico. Sin embargo, para el IMCL la concentración en la que ejerza efecto tóxico superaría las 500 ppm (500 mg/L) por lo que resultaría como un inhibidor ligeramente tóxico.

4.8.2 Bioensayo de toxicidad en semillas de *Lactuca sativa*

Los efectos fitotóxicos de las mejores concentraciones de inhibición de la corrosión de los dos inhibidores obtenidos de *C. longa* fueron evaluadas empleando como organismo sensible las semillas de lechuga (*L. sativa*). De lo anterior el porcentaje de la germinación relativa (PGR) se calculó mediante la ecuación 17, el crecimiento relativo de la radícula (CRR) se determinó mediante la ecuación 18 y el crecimiento relativo del hipocótilo se calculó usando la ecuación 19. Finalmente se emplearon la ecuación 20 y la ecuación 21, para estimar el índice de germinación (IG) y el índice de desarrollo de hipocótilo (IDH) por efecto de la actividad tóxica de los inhibidores, respectivamente. Los resultados

obtenidos se muestran en la tabla 19.

$$PGR = \frac{\text{No. semillas germinadas con el inhibidor}}{\text{No. de semillas germinadas en el testigo}} \times 100 \quad \text{Ec. 17}$$

$$CRR = \frac{\text{Elongación de radículas con el inhibidor (cm)}}{\text{Elongación de las radículas en el testigo (cm)}} \times 100 \quad \text{Ec. 18}$$

$$CRH = \frac{\text{Elongación del hipocótilo con el inhibidor (cm)}}{\text{Elongación del hipocótilo en el testigo (cm)}} \times 100 \quad \text{Ec. 19}$$

$$IGR = \frac{PGR \cdot CRR}{100} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde *PGR* es el porcentaje de germinación relativa de las semillas y *CRR* es el crecimiento relativo de la radícula.

$$IDH = \frac{PGR \cdot CRH}{100} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde *PGR* es el porcentaje de germinación relativa de las semillas y *CRH* es el crecimiento relativo del hipocótilo.

Tabla 19. Efecto en los Índices de germinación y de desarrollo de *L. sativa* por IMCL e IHCL.

[INH]	PGR (%)		CRR (%)		IG (%)		CRH (%)		IDH (%)	
	IMCL	IHCL	IMCL	IHCL	IMCL	IHCL	IMCL	IHCL	IMCL	IHCL
20	92.6	44.44	122.79	34.30	113.7	15,24	57.51	15.52	53.25	6.9
100	96.3	14.81	124.13	12.67	120.65	1.87	43.97	9.83	42.74	1.46

PGR = Porcentaje de germinación relativa; CRR = Crecimiento relativo de radícula; IG = índice de germinación; CRH = Crecimiento relativo de hipocótilo; IDH = Índice de desarrollo de hipocótilo.

Nota: Los datos de la tabla son datos ajustados tomando en cuenta el testigo.

Es posible observar (tabla 19) que el IHCL produce mayor toxicidad para *L. sativa* en comparación con el IMCL, debido a que los valores con 100 ppm del inhibidor produjeron un índice de germinación (IG) de 1.87 y un índice de desarrollo (IDH) de 1.46, que son sumamente bajos.

El índice de germinación (IG) fue establecido por Zucconi en 1981, y diversos autores concuerdan que es un indicador adecuado que permite distinguir el potencial fitotóxico de un material orgánico, ya que integra el porcentaje de germinación relativo y el crecimiento relativo de raíces. El IG se interpreta de la siguiente manera: índices de germinación con valores inferiores a 50 indican alta fitotoxicidad de la sustancia en prueba o bien que se encuentran en una muy alta concentración. Índices con valores entre 50 y 80, indican que la fitotoxicidad es moderada. Y los índices con valores superiores a 80 corresponden a sustancias que no presentan fitotoxicidad o bien se encuentran en muy baja concentración (Tiquia, 2000; Emino y Warman, 2004, Varnero et al., 2007; de Villegas et al., 2011, Huerta-Muñoz et al., 2015).

Por lo que podemos ver que los componentes presentes en el IHCL provocan una que muestre una actividad fitotóxica a *L. sativa*. Por otro lado, los componentes presentes en IMCL corresponden a metabolitos fitotóxicos moderados, que no impiden la germinación de las semillas utilizadas, tampoco limitarían el crecimiento de la radícula, pero si ejercen efecto en el desarrollo del hipocótilo. Como el resto de las mediciones mostraron valores superiores a 80, es posible determinar que el IMCL ejerció moderados efectos fitotóxicos en la germinación de semillas de lechuga (figura 51).

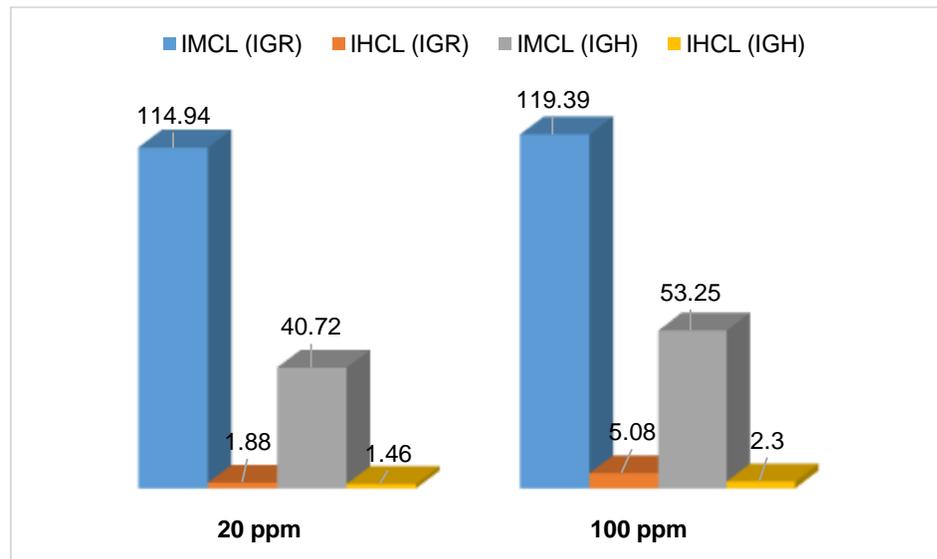


Figura 51. Índices de germinación relativa de *L. sativa* ocasionada por los inhibidores de *C. longa*

Capítulo. 5. Conclusiones.

- * De la evaluación electroquímica de los extractos metanólico (IMCL) y hexánico (IHCL) de *C. longa*, el IMCL fue el que mostro los mayor eficiencia de inhibición de la corrosión del acero AISI 1018 en medio salino, en ambas técnicas electroquímicas (CPP y EIE)
- * A través de CPP la mejor eficiencia de inhibición fue de 76% y se alcanzó al emplear 100ppm de IMCL.
- * La concentración óptima de inhibición del IMCL a través de EIE fue 20ppm, mostrando una eficiencia del 93%.
- * A través de CPP se pudo observar que la velocidad de corrosión, disminuyó en un orden magnitud con respecto al blanco, y dos órdenes de magnitud en la prueba de EIE, con el empleo de la mejor concentración del IMCL.
- * Para ambos inhibidores la isoterma que mejor se ajustó al proceso de inhibición de la corrosión fe la de Langmuir, por lo que el inhibidor se adsorbe a la superficie del metal mediante quimisorción formando una película protectora que lo protege eficientemente del medio agresivo por un tiempo de 6 h.

CAPITULO 6. Referencias

- Abou Shahba, R. M., El-Sayed Fouda, A. E., El-Shenawy, A. E., Mohamed Oman, A. S. (2016), Effect of catharanthus roseus (*Vince rosea*) and turmeric (*Curcuma longa*) extracts as green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Materials Sciences and Applications*, 7, 654-671.
- Agüero, A., Muelas, R., Gutiérrez, M., Van Vulpen, R., Osgerby, S., & Banks, J. P. (2007). Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components. *Surface and Coatings Technology*, 201(14), 6253-6260.
- Al-Fakih, A. M., Aziz, M., & Sirat, H. M. (2015). Turmeric and ginger as green inhibitors of mild steel corrosion in acidic medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(5), 1480-1487.
- Alinnor, I. J., & Ejikeme, P. M. (2012). Corrosion inhibition of aluminium in acidic medium by different extracts of *Ocimum Gratissimum*. *American chemical science journal*, 2(14), 122-135.
- Alkathlan, H. Z., Khan, M., Abdullah, M. M. S., AlMayouf, A. M., Badjah-Hadj-Ahmed, A. Y., AlOthman, Z. A., & Mousa, A. A. (2015). Anticorrosive assay-guided isolation of active phytoconstituents from *Anthemis pseudocotula* extracts and a detailed study of their effects on the corrosion of mild steel in acidic media. *RSC Advances*, 5(67), 54283-54292.

- Feliu, S., & Andrade, M. C. (1991). Corrosión y Protección Metálicas Vol. 1. CSIC, Madrid, España, 261-266.
- Ávalos, G. A., y Pérez-Urria, C. E. (2009). Serie Fisiología Vegetal. Reduca (Biología), 2(3), 119-145.
- Barreto, A. S., da Silva, R. L., dos Santos Silva, S. C. G., Rodrigues, M. O., de Simone, C. A., de Sá, G. F., y de Mesquita, M. E. (2010). Potential of a metal-organic framework as a new material for solid phase extraction of pesticides from lettuce (*Lactuca sativa*), with analysis by gas chromatography mass spectrometry., *Journal of separation science*, 33, (23-24), 3811-3816.
- Belkhaouda, M., Bammou, L., Salghi, R., Zarrouk, A., Ebenso, E. E., Zarrok, H., & Hammouti, B. (2013). Inedible avocado extract: an efficient inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 10987-10999.
- Benavides, A., Hernández, R. E., Ramírez, H., & Sandoval, A. (2010). Tratado de botánica económica moderna. Plantas útiles sin fines alimentarios. Departamento de Horticultura. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.
- Bentiss, F., Lagrenee, M., Traisnel, M., Mernari, B., & Elattari, H. (1999). 3, 5-bis (n-Hydroxyphenyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles and 3, 5-bis (n-aminophenyl)-4-amino-1, 2, 4-triazoles: a new class of corrosion inhibitors for mild steel in 1m HCl medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(9), 1073-1078.

- Bouyanzer, A., Hammouti, B., & Majidi, L. (2006). Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters*, 60(23), 2840-2843.
- Blumenthal, M., Goldberg, A., & Brinckmann, J. (2000). Herbal Medicine. Expanded Commission E monographs. Integrative Medicine Communications.
- Callister, W., y Rethwisch, D. (2009). *Materials Science and Engineering. An Introduction* (8° ed.). United States of America: Wiley
- Chan-Keb, C. A., Agraz-Hernández, C. M., Perez-Balan, R. A., Gómez-Solano, M. I., Maldonado-Montiel, T. D., Ake-Canche, B., & Gutiérrez-Alcántara, E. J. (2018). Acute toxicity of water and aqueous extract of soils from Champotón river in *Lactuca sativa* L. *Toxicology reports*, 5, 593-597.
- Caneva, G., Nugari, M. P., & Salvadori, O. (2000). *La biología en la restauración* (Vol. 5). Editorial Nerea.
- Chowdhury, J. U., Nandi, N. C., Bhuiyan, M. N. I., & Mobarok, M. H. (2008). Essential oil constituents of the rhizomes of two types of *Curcuma longa* of Bangladesh. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 43(2), 259-266.
- Christov, M., & Popova, A. (2004). Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements. *Corrosion science*, 46(7), 1613-1620.
- CIMCOOL (2014) Selección de un Inhibidor de Corrosión. Recuperado de: <http://www.cimcool.ca/spanish>, Marzo 10, 2019.

- Dariva, C. G., & Galio, A. F. (2014). Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. In *Developments in corrosion protection*. IntechOpen.
- Davis, R. J., C. T. (2003). ASM International. Recuperado de ASM International: http://www.asminternational.org/search?p_p_id=webcontentfilters_WAR_webcontentsearchportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_count=1, Octubre 5, 2018.
- de León Hijes, F. C. G., & Lorente, D. J. A. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Editum.
- De Santis, A. J. (2015). *Análisis de fallos en sistemas aeronáuticos*. Ediciones Paraninfo, SA.
- De Villegas, M. E. D., Delgado, G., Rivas, M., Torres, E., & Saura, M. (2011). Implementation of an in vitro bioassay as an indicator of the bionutrient FitoMas. *Ciencia e investigación agraria*, 38(2), 205-210.
- Diagle, L. Lounis, A., y Cusson, D. (2004). Numerical prediction of Early-Age cracking and corrosión in high performance concrete Bridges-Case Study. 2004 Annual conference of the transportation association of Canada, Quebec City, pp. 20.
- Díaz-Cardenas, M. Y. (2015), *Peumus boldus* como inhibidor de la corrosión del acero 1018 en H₂SO₄, (Tesis de Maestría), Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Cuernavaca, Morelos.

- Eddy, N. O., & Mamza, P. A. P. (2009). Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of seeds and leaves of *Azadirachta indica* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(4), 443-456.
- Emino, E. R., & Warman, P. R. (2004). Biological assay for compost quality. *Compost Science & Utilization*, 12(4), 342-348.
- Espinosa-Medina, M. A., Sosa, E., Ángeles-Chávez, C., & Contreras, A. (2011). Assessment of pH and temperature effects on stress corrosion cracking of 1018 low carbon steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(1), 32-41.
- Espinosa A (2014). Perfil de la Industria Siderúrgica en México 2004- 2013. Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero. Recuperado de: www.canacero.org.mx/Es/assets/perfil_2004_2013_rev_15_octubre_2014_v2-copia.pdf. Noviembre, 2018.
- Fernández Linares, L. C., Rojas Avelizapa, N. G., Roldán Carrillo, T. G., Ramírez Islas, M. E., Zegarra Martínez, H. G., Uribe Hernández, R., Reyes Ávila, R. J., Flores Hernández, D. y Arce Ortega, J. M. (2006), *Manual de Técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. D.F., México. Instituto Mexicano del Petróleo, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología, p. 161.
- Flórez Arroyave, J. (2017). Obtención de aceite de aguacate con alto valor agregado para la industria de alimentos usando fluidos supercríticos. (Tesis

- de Maestría). Corporación Universitaria Lasallista, Facultad de Ingeniería. Caldas-Antioquia.
- Fontana, M. G. (1986). Corrosion engineering. Third edition, McGraw-Hill, New York.
- Gallant, D., Pézolet, M., & Simard, S. (2007). Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media. *Electrochimica acta*, 52(15), 4927-4941.
- García, D. E. (2004). Los metabolitos secundarios de las especies vegetales. *Pastos y Forrajes*, 27(1), 1-13.
- García Inzunza, R. (2014) *Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales* (Tesis de Doctoral) Universidad Autónoma de Baja California. Mexicali, B. C.
- Gopalan, B.; Goto, M.; Kodama, A.; Hirose, T. (2000). Supercritical carbon dioxide extraction of turmeric (*Curcuma longa*). *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2189-2192
- Gopiraman, M., Sakunthala, P., Kesavan, D., Alexramani, V., Kim, I. S., & Sulochana, N. (2012) An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(1), 15-26.
- Groysman, A. (2010a). Corrosion Phenomena. In *Corrosion for everybody*. Springer Science. 55-56. New York.

- Groysman, A. (2010b). Corrosion Control Measures. In Corrosion for everybody. Springer Science. New York.
- Huerta Muñoz, E., Cruz Hernández, J., Aguirre Álvarez, L., Caballero Mata, R., & Pérez Hidalgo, L. F. (2015). Toxicidad de fertilizantes orgánicos estimada con bioensayo de germinación de lechuga. *Terra Latinoamericana*, 33(2), 179-185.
- Izni Kairi, N. and Kassim J. The effect of temperature on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by *Curcuma longa* extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8(5), 7138-7155.
- Kairi, N. I., & Kassim, J. (2013). The effect of temperature on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by *Curcuma longa* extract. *Int J Electrochem Sci*, 8, 7138-7155.
- Jantan, I. B., Ahmad, A. S., Ali, N. A. M., Ahmad, A. R. and Ibrahim, H. (1999) Chemical composition of the rhizome oils of four *Curcuma* species from Malaysia. *J. Essent. Oil Res.*, 11(6): 719-723.
- Jurenka, J. S. (2009). Anti-inflammatory Properties of Curcumin, a Major Constituent of *Curcuma longa*: A Review of Preclinical and Clinical Research. *Alternative Medicine Review*, 14 (2):141-153.
- Krishnaraju, A. V., Rao, T. V., Sundararaju, D., Vanisree, M., Tsay, H. S., & Subbaraju, G. V. (2005). Assessment of bioactivity of Indian medicinal plants using brine shrimp (*Artemia salina*) lethality assay. *Int J Appl Sci Eng*, 3(2), 125-34.

- Lallana, M. D. C., Billard, C. E., Elizalde, J. H., & Lallana, V. H. (2008). Bioensayo de germinación de *Lactuca sativa* (L.): determinación de calidad de agua en represas para riego. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 40(1).
- Landolt, D. (2003). Passivité des métaux. In: *Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux*.
- Li, X., Deng, S., Mu, G., Fu, H., & Yang, F. (2008). Inhibition effect of nonionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 50(2), 420-430.
- Meyer, B.N., Ferrigni, N.R., Putnam, J.E., Jacobse, L.B., Nichols, D.E., McLaughlin, J.L. (1982). *Brine shrimp*: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta médica*. 45, 31-4.
- Meza-Castellar, P., Tejada-Tovar, C., Loaiza-Fernández, S., Vidales-Manrique, A., & Ortiz, Á. V. (2017). Evaluación del extracto del árbol de neem (*Azadirachta indica*) como inhibidor de corrosión en medio salino. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 15-31.
- Michael, A. S., Thompson, C. G., & Abramovitz, M. (1956). *Artemia salina* as a test organism for bioassay. *Science*. 123(3194), 464-464.
- Montaño Cuartas, C. M., & Montes Ramírez, L. M. (2004). Evaluación sistémica de las potencialidades empresariales a partir de la *Curcuma longa* en el departamento de Caldas. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

- Muñoz Ledo, R., & Uruchurtu Chavarín, J. (2002). Caracterización de la agresividad atmosférica sobre los materiales metálicos estructurales en la zona metropolitana de la ciudad de México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 18(1).
- Nwosu, F. O., Nnanna, L. A., & Osarolube, E. (2013). The use of eco-friendly leaf as a corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment. *Int'l J Mat Chem*. 2013b, 3(3), 64-68.
- Okafor, P. C., Ikpi, M. E., Uwah, I. E., Ebenso, E. E., Ekpe, U. J., & Umoren, S. A. (2008). Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 50(8), 2310-2317.
- Oldfield, J. W. (1988). Electrochemical theory of galvanic corrosion. In *Galvanic Corrosion*. ASTM International. Ed. American Society for testing and materials, Philadelphia.
- Pancorbo, F. J. (2011). *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*. Marcombo, Barcelona.
- Ramírez Reyes, J. L., Uruchurtu Chavarín, J., (2010), *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión: Impedancia Electroquímica*, Ciudad Universitaria D.F.
- Ríos, E., Giraldo, G. A., León, D. F., & Moreno, A. (2008). Estudio del perfil de compuestos volátiles de los rizomas de *Curcuma longa* L. Cultivada en el departamento del Quindío-Colombia. *Invest. Univ. Quindio*. 18: 32-37.

- Ríos, E., Duque, A. L., & León, D. F. (2009). Caracterización espectroscópica y cromatográfica de curcumina extraída de los rizomas de Cúrcuma (*Curcuma longa* L.) Cultivada en el departamento del Quindío. *Revista de investigaciones Universidad del Quindío*, 19, 18-22.
- Ruiz, J. F., & Soriano, E. J. D. (2008). Técnicas de mecanizado para el mantenimiento de vehículos. Editex.
- Pawar, H., Karde, M., Mundle, N., Jadhav, P., & Mehra, K. (2014). Phytochemical evaluation and curcumin content determination of turmeric rhizomes collected from Bhandara District of Maharashtra (India). *Med. Chem*, 4(8), 588-591
- Popova, A.; Sokolova, E.; Raicheva, S.; Christov, M. (2003). AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros. Sci.*, 45(1), 33-58.
- Premkumar, P., Kannan, K., & Natesan, M. (2008). Thyme extract of *Thymus vulgar* L. as volatile corrosion inhibitor for mild steel in NaCl environment. *Asian journal of chemistry*, 20(1), 445.
- Quraishi M. A., Yadav D. K. y Ahamad I., (2009), Green approach to corrosion inhibition by *Black pepper* extract in hydrochloric acid solution, *The Open Corrosion Journal*, vol. 2, pp. 56-60.
- Ramirez-Arteaga, M., Valladares, M. G., & Gonzalez Rodriguez, J. G. (2013). Use of *prosopis laevigata* as a corrosion inhibitor for Al in H₂SO₄. *International Journal of Electro-chemistry Science*, 8(5), 6864-6877.

- Rekkab, S., Zarrok, H., Salghi, R., Zarrouk, A., Bazzi, L., Hammouti, B., & Zougagh, M. (2012). Green corrosion inhibitor from essential oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 steel in sulfuric acid solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(4), 613-627.
- Roberge, P.R., (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw Hill, pp.833-836.
- Rocha, J. C., Ponciano, J. A. C. G., D'elia, E., Cruz, A. G., Cabral, L. M., Torres, A. G., & Monteiro, M. V. (2012). *Grape pomace* extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 11941-11956.
- Rodríguez-Torres, A., Olivares-Xometl, O., Valladares-Cisneros, M. G., & González-Rodríguez, J. G. (2018). Effect of green corrosion inhibition by *Prunus persica* on AISI 1018 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Int J Electrochem Sci*, 13, 3023-3049.
- Roy, S. C., Roy, S. K., & Sircar, S. C. (1988). Critique of inhibitor evaluation by polarisation measurements. *British Corrosion Journal*, 23(2), 102-104.
- Rubinson, K. A., y Rubinson, J. F. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid: Prentice Hall.
- Saiz de Cos, P., & Pérez-Urria Carril, E. (2014). Cúrcuma I (*Curcuma longa* L.). *REDUCA Biología*, 7(2), 84-99.
- Sakunthala, P., Vivekananthan, S. S., Gopiraman, M., Sulochana, N., & Vincent, A. R. (2013). Spectroscopic investigations of physicochemical interactions on

- mild steel in an acidic medium by environmentally friendly green inhibitors. *Journal of Surfactants and Detergents*, 16(2), 251-263.
- Sam, T. W. (1993). Toxicity testing using the brine shrimp: *Artemia salina* In: Colgate SM; Molyneux RJ (eds) *Bioactive Natural Products: Detection, Isolation and Structural Determination* CRC Press, USA.
- Sarmiento-Bustos, E., Rodriguez, J. G., Uruchurtu, J., Dominguez-Patiño, G., & Salinas-Bravo, V. M. (2008). Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr+ ethylene glycol+ H₂O mixture. *Corrosion Science*, 50(8), 2296-2303.
- Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments-a review. *Progress in Organic Coatings*, 9(2), 165-236.
- Sastri, V. S. (2012). *Green corrosion inhibitors: theory and practice* (Vol. 10). John Wiley & Sons.
- Sastri, V. S. (1998). *Corrosion inhibitors: principles and applications* (No. Sirsi, i9780471976080).
- Schweitzer, P. A. (2003). *Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties*. CRC press. Pennsylvania, U.S.A.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., y Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7a edición ed.) United States of America: Wiley.
- Singh A. K., Quraishi M. A. (2010). Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corros. Sci.*, 52, 152-160.

- Solmaz R.; Kardas G.; Culha M.; Yazıcı B.; Erbil, M. (2008). Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim. Acta.*, 53, 5941-5952.
- Sribharathy V. y Rajendran, S. *Cuminum cyminum* extracts as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in seawater, ISRN Corrosion, 2013, article ID 370802: 1-7.
- Taylor, R. y Leonard M. (2011). Curcumin for Inflammatory Bowel Disease: A Review of Human Studies. *Alternative Medicine Review*, 16(2): 152-156.
- Tiquia, S. M. (2000). Evaluating phytotoxicity of pig manure from the pig on litter system. In *Proceedings of the International Composting Symposium*, CBA Press Inc. Truro, NS. 625-647.
- Tyagi, A. K., Prasad, S., Yuan, W., Li, S., & Aggarwal, B. B. (2015). Identification of a novel compound (β -sesquiphellandrene) from turmeric (*Curcuma longa*) with anticancer potential: comparison with curcumin. *Investigational new drugs*, 33(6), 1175-1186.
- Usman, L. A., Hamid, A. A., George, O. C., Ameen, O. M., Muhammad, N. O., Zubair, M. F., & Lawal, A. (2009). Chemical composition of rhizome essential oil of *Curcuma longa* L. growing in north central Nigeria. *World J. Chem*, 4(2), 178-181.
- Uruchurtu, J. (2018). Efectos de la contaminación en edificios del patrimonio histórico. *Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos*, 4(7), 49-56.

- Lozano, G., Ojeda, S., & Valdez, B. (2006). Tecnología en la UABC. Baja California, Universidad Autónoma de Baja California/Miguel Ángel Porrúa.
- Valladares-Cisneros, M. G., Melgoza-Alemán, R. M., & Arteaga, C. C. (2015). Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos. *Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos*, 11(25), 37-41.
- Vanhaecke, P., Persoone, G., Claus, C., & Sorgeloos, P. (1981). Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia nauplii*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 5(3), 382-387.
- Varnero, M. T., Rojas, C., & Orellana, R. (2007). Índices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje. *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*, 7(1), 28-37.
- Vistel, M., Ríos, I., Freire, A., & Silveira, D. (2003). *Curcuma longa* L. Un estudio integrador. INFOGEST.
- Witkin, J. M., & Li, X. (2013). Curcumin, an active constituent of the ancient medicinal herb *Curcuma longa* L.: some uses and the establishment and biological basis of medical efficacy. *CNS & Neurological Disorders-Drug Targets (Formerly Current Drug Targets-CNS & Neurological Disorders)*, 12(4), 487-497.
- Wombacher, F., Maeder, U., & Marazzani, B. (2004). Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors. *Cement and Concrete Composites*, 26(3), 209-216.
- Yue, G. G. L., Jiang, L., Kwok, H. F., Lee, J. K. M., Chan, K. M., Fung, K. P., & Bik-San Lau, C. (2016). Turmeric ethanolic extract possesses stronger inhibitory

activities on colon tumour growth than curcumin—the importance of turmerones. *Journal of functional foods*, 22, 565-577.

Yurt, A., Ulutas, S., & Dal, H. (2006). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, 253(2), 919-925.

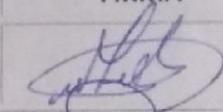
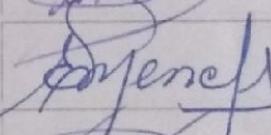
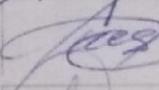
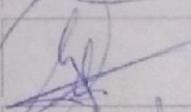
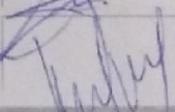
Zucconi, F. (1981). Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle*, 22(2), 54-57.

Cuernavaca, Morelos, a 20 de marzo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "EVALUACIÓN DE *Curcuma longa* COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBON 1018" que presenta el alumno Germán Chávez Díaz, para obtener el título de Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobada	
DRA. MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ (UVM)	Aprobada	
DRA. MARÍA GUADALUPE VALLADARES CISNEROS (FCQel)	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	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.