



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

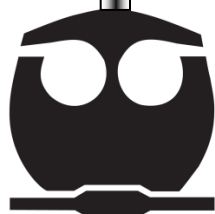
FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUCIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE
ORIGEN NATURAL EN SISTEMAS SALINOS EN
FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:
ADOLFO MARTÍNEZ LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SECRETARIO: DR. DAVID TURCIO ORTEGA

1er. SUPLENTE: M. EN I. PAOLA ROCANGLIOLO ORTEGA

2° SUPLENTE: M. EN I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

C.U. FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALÚRGICA, LAB. DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN.

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

ASESOR DE TESIS

M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SUPERVISOR TÉCNICO

ADOLFO MARTÍNEZ LÓPEZ

SUSTENTANTE

INDICE

RESUMEN	5
OBJETIVOS.....	6
HIPÓTESIS	6
CAPÍTULO 1	7
1. BASES TEÓRICAS.....	7
1.1 Corrosión	7
1.1.1 Tipo de corrosión en campos petroleros	7
1.1.2 Importancia y formas de combatir la corrosión.....	8
1.2 Inhibidores de corrosión	9
1.2.1 Inhibidores pasivantes.....	11
1.2.2 Inhibidores anódicos.....	11
1.2.3 Inhibidores catódicos.....	12
1.2.4 Inhibidores orgánicos	12
1.3 Técnicas Electroquímicas	13
1.3.1 Curvas de polarización (extrapolación de Tafel)	15
1.3.2 Rp (Resistencia a la Polarización).....	17
1.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	19
1.4 Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR)	24
1.4.1 Esfuerzo cortante crítico para simular efectos del flujo de Fluidos en la corrosión	27
1.4.2 Esfuerzo cortante para la geometría cilíndrica	28
1.5 Termodinámica y Cinética de la corrosión	29
2. MARCO METODOLÓGICO	31
2.1 Caracterización de la probeta de Acero 1018.....	32
2.1.1 Metalografía de la probeta	32
2.1.2 Análisis químico	33
2.2 Extractos.....	34
2.2.1 Extracto alcohólico de Dysphania ambrosioides	35
2.2.2 Extracto alcohólico de Nicotiana tabacum.....	35

2.2.3	Extracto de Coffea arabica	37
2.3	Experimentación	38
2.3.1	Instrumentación.....	38
2.3.2	Condiciones y variables experimentales.....	38
2.3.3	Ensayos electroquímicos	41
CAPÍTULO 3.....		42
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
3.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	42
3.2	Gráficos de Tafel	51
3.3	Resistencia a la polarización	56
3.4	Velocidad de corrosión y eficiencias de inhibición	56
CAPITULO 4.....		62
4.	CONCLUSIONES.....	62
BIBLIOGRAFÍA		63

RESUMEN

En la industria petrolera se ha visto que el efecto de la corrosión es sumamente perjudicial, no solo desde el punto de vista económico, sino sobre todo porque fallas que pueden parecer pequeñas o incluso despreciables, pueden terminar siendo catastróficas con pérdida de vidas humanas.

Los inhibidores de corrosión pueden emplearse en la corrosión interna de los ductos de PEMEX. De acuerdo a la norma NRF-005-PEMEX-2009; un inhibidor aceptable presenta una eficiencia de mayor al 90% de inhibición. De hecho esa normativa solamente solicita ensayo de Rp y pérdida de peso. Con esa misma instrumentación podrían realizarse curvas de polarización, anódicas, catódicas e inclusive Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, con el fin de encontrar el mecanismo de protección, los efectos de la temperatura y, en caso de que el inhibidor de corrosión (muestre una película definida), el tipo de adsorción que caracteriza a la doble capa electroquímica.

Adicionalmente, en la industria petrolera se ha trabajado mucho tiempo con inhibidores de corrosión sintetizados en laboratorio, pero recientemente se estudian los efectos de inhibidores naturales los cuales adquieren cada vez mayor importancia. Ahora bien, existen tres características determinantes para estos inhibidores; su abundancia, su bajo costo (de extracción o producto per se) y su factibilidad ante la interacción del ambiente, además de una inherente necesidad industrial.

OBJETIVOS

- Analizar el comportamiento y el tipo de injerencia en el sistema de los extractos *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* en condición hidrodinámica de régimen turbulento, en un medio salino sobre un acero al carbono a temperaturas de 25°C, 45°C y 70°C.
- Determinar la eficiencia de inhibición de los tres extractos a estas condiciones en función de la temperatura.
- Determinar la persistencia de la película en función de la temperatura en inhibidores naturales de tipo filmógeno.

HIPÓTESIS

Los extractos alcohólicos de *Nicotiana tabacum*, *Dysphania ambrosioides* y *Coffea arabica* presentarán eficiencias de corrosión al menos de 90% en medio salino aún a la temperatura más alta ensayada (70°C). Esto se verifica en el laboratorio mediante la determinación de velocidades de corrosión con técnicas electroquímicas de corriente directa (DC) y corriente alterna (AC).

CAPÍTULO 1

1. BASES TEÓRICAS

1.1 Corrosión

Es aquel ataque destructivo que sufre un material (degradación), generalmente de tipo metálico, debido a las interacciones químicas o electroquímicas con el medio, así como otra clase de perturbaciones a las que está expuesto el material.^[1]

1.1.1 Tipo de corrosión en campos petroleros

La pérdida de metal a causa de la corrosión puede ocurrir en varias formas, siendo la más común la pérdida de metal uniforme para prácticamente cualquier sistema. En operaciones de producción de gas y de combustible, se presentan fenómenos de corrosión del tipo localizada.^[2]

Entre las formas de corrosión más frecuentes se encuentran:

- Corrosión uniforme: también llamada generalizada u homogénea.
- Picadura: ataque localizado cuando el material presenta una capa pasiva (su respectiva ruptura) y en el medio hay presencia de cloruros, el mecanismo involucra una acidificación localizada.
- Galvánica: al haber una diferencia de potencial de dos especies en contacto existe un intercambio de electrones, donde una especie se oxida y la otra se reduce.

- Por celdas de aireación diferencial: es aquella celda de concentración que presenta una diferencia de concentración de oxígeno, lo que da una diferencia de potencial.
- Intergranular: el acero inoxidable se descarburiza, difundiendo a los límites de grano junto con el cromo y pierde propiedades anticorrosivas: Aunado la diferencia de concentraciones presentes también inducen corrosión galvánica.
- Por H₂S (sulfuro de hidrogeno): en la presencia de crudo amargo hay formación de sulfuro de hierro.
- Por ampollamiento (Blistering): el hidrogeno atómico penetra al material y se recombina en zonas susceptibles (esfuerzos puntuales) como inclusiones, carburos, límites de grano, etc.

1.1.2 Importancia y formas de combatir la corrosión

En términos económicos se estima que cerca del 5% de Producto interno bruto (PIB) de un país industrializado se gasta directa o indirectamente en prevenir y controlar problemas relacionados al fenómeno de la corrosión. Estas consideradas pérdidas económicas, están ligadas a costes de mantenimiento, de producción, por averías, por daños accidentales e interrupciones de la producción solo por mencionar algunas.^{[3][4]}

Actualmente existen muchas formas de combatir la corrosión, sin embargo, no es el mismo grado de efectividad la aplicación de las mismas, es por ello que el

desarrollo en el campo de investigación está latente. Dentro de los métodos más comunes para el control de la corrosión se encuentran: protección catódica con corriente impresa, protección catódica con ánodos de sacrificio, protección activa, protección pasiva y el uso de inhibidores de corrosión.

Ya que el tema central del trabajo consiste en inhibidores de corrosión, a continuación se dará la descripción respectiva.

1.2 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son aquellos que al agregarse en pequeña cantidad al medio disminuyen la velocidad de corrosión sustancialmente. Aunque se debe señalar que, en algunos casos, un ambiente puede hacerse menos agresivo mediante el uso de otros métodos tales como la remoción del oxígeno presente o la modificación del pH. La Organización Internacional de Estándares, ISO, por sus siglas en inglés (ISO 8044-1999) definió un inhibidor como una sustancia química que cuando está presente en el sistema de corrosión a una concentración adecuada disminuye la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier agente corrosivo. La literatura científica y técnica, posee una amplia lista de compuestos que exhiben propiedades de inhibición. De todos ellos solo unos cuantos son utilizados en la práctica. Esto es porque las propiedades deseables en un inhibidor usualmente se extienden más allá de las relacionadas a la protección de la superficie metálica.^[6]

Consideraciones económicas, ambientales y de disponibilidad son las más importantes. Los inhibidores de corrosión comerciales se encuentran disponibles bajo ciertos nombres o marcas que usualmente no proporcionan ninguna información acerca de su composición química. Las formulaciones comerciales generalmente consisten de una sustancia activa (considerada como inhibidor), algún tipo de solvente y otros aditivos tales como surfactantes, desemulsificantes, formadores de película, secuestrantes de oxígeno, etc.

Describir el efecto de los inhibidores de corrosión no es una tarea fácil. Existe una infinidad de enfoques en la literatura abierta que van desde un simple inhibidor y determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas de modelado molecular para describir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión. Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión. El grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ). En este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta (θ) y la concentración del inhibidor (C_{inh}) en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isotermas de adsorción.^[6]

En realidad, los inhibidores pueden clasificarse de muchas maneras, dependiendo del autor. Por mencionar algunos tipos están los pasivantes, anódicos, y

catódicos, de acuerdo a la reacción que inhiben preferencialmente, o bien, de acuerdo a su composición química, esta clasificación es más aceptada para los compuestos que son de tipo orgánico.

A continuación se describirán los tipos de inhibidores más importantes por su forma de acción sobre el sistema en corrosión.

1.2.1 Inhibidores pasivantes

Estos modifican el potencial de corrosión, forzando la superficie metálica a presentar una conducta pasiva ante la corrosión. Los ejemplos de los inhibidores que provocan pasividad son aniones oxidantes, tales como iones del cromato, del nitrito y del nitrato, y los no oxidantes como molibdato y fosfato.

1.2.2 Inhibidores anódicos

Estos actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, así evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo aún más la corrosión. Algunos de los inhibidores anódicos más conocidos son hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, , cromato sódico, nitrito, benzoato de sodio y ciertos fosfatos, etc.

1.2.3 Inhibidores catódicos

Los inhibidores catódicos, a diferencia de los anódicos, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Disminuyen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos inhibidores catódicos, son iones tales como calcio, cinc o magnesio, se pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora en el metal.

1.2.4 Inhibidores orgánicos

Los inhibidores orgánicos son generalmente protectores en soluciones neutras y alcalinas, pero ofrecen poca o ninguna protección en presencia de ácidos, salmueras y medios reductores. En tales circunstancias, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados como inhibidores. ^[5]

Los inhibidores orgánicos protegen al metal mediante una película hidrofóbica en la superficie del metal. Los inhibidores serán fijados por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga en la superficie. Entonces la efectividad de un compuesto orgánico utilizado como inhibidor de corrosión depende entre otras cosas de su composición química, estructura molecular, su afinidad por la superficie metálica y las condiciones reales bajo las cuales se aplica. ^[6]

Algunos de los parámetros de campo más importantes que pueden afectar el desempeño de un inhibidor y que son importantes de considerar en la evaluación de un inhibidor son: temperatura, presión, presencia de diferentes fases en el fluido (relación gas/liquido o salmuera/hidrocarburo), régimen de flujo y propiedades de emulsión.

No existe un método universal a escala en laboratorio para pruebas de inhibidores de corrosión. Sin embargo, existen diferentes pruebas que se han llevado a cabo a fin de estudiar los parámetros que pueden afectar el desempeño de un inhibidor cuando se aplica en campo. Las técnicas electroquímicas se utilizan para la evaluación de inhibidores.

1.3 Técnicas Electroquímicas

Una técnica electroquímica para el análisis de la corrosión consiste en el manejo de señales eléctricas y para ser más precisos, es la aplicación de una perturbación al electrodo de trabajo, la medición y análisis de la respuesta que presente el sistema.

La técnica electroquímica está en función de la instrumentación disponible. Ciertamente existen herramientas experimentales de carácter más complejo que otras, inclusive son capaces de aportar información mecánica del sistema, claro está que presentan un mayor costo en cuanto a la instrumentación se refiere. Lo anterior se menciona ya que técnicas electroquímicas simples (R_p y extrapolación

de Tafel) son en buena medida utilizadas. Indudablemente, tienen limitaciones, ¿Pero cuál de todos los métodos electroquímicos no las tiene? El conocimiento de sus limitaciones, ventajas, bondades y pormenores dará consecuencia del correcto uso y una efectiva interpretación de los resultados obtenidos de aplicar la técnica respectiva.^[7]

La instrumentación básica, que permite realizar las técnicas electroquímicas, requiere de un potencióstato o dispositivo capaz de polarizar el sistema. En el caso concreto para obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, la instrumentación estará constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “frequency response analyser” o “lock-in amplifier), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales en un amplio rango de frecuencias, a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad.^[10]

El potencióstato aplica la señal de señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta de electrodo medida por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones digital el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. No obstante que es posible utilizar un potencióstato manual, de manera general, la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos efectuado en una computadora.

1.3.1 Curvas de polarización (extrapolación de Tafel)

Como su nombre lo menciona la técnica consiste en polarizar el sistema, es decir, sacarlo del equilibrio o la estabilidad trastornándolo en forma controlada y sistemática. La forma de efectuarlo es aplicando un sobrepotencial a partir de un potencial de reposo (E_0 o E_{corr}), donde en términos ideales, no hay variación del potencial con respecto al tiempo. Ya que los rangos de sobrepotencial (η) pueden ser en sentido catódico o sentido anódico y son generalmente altos para la aplicación de la técnica (extrapolación de Tafel), donde el sistema se modifica, se dice que es una prueba destructiva, cuando menos en términos de corrosión (oxidación) para el sentido anódico y es por lo mismo que el barrido al sentido anódico es posterior al catódico. [8][12]

Con los datos de potencial y su respuesta en corriente se grafica potencial E (mV) vs $\log i$ [=] (mA/cm^2). Es necesario el valor en $\log[i]$ ya que así se evidencia la relación lineal entre este y el sobrepotencial, especialmente cuando el sobrepotencial (η) tiene un valor grande. A partir del gráfico obtenido (diagrama de Evans) es importante tener presentes datos como la pendiente de la curva anódica (b_a) y la pendiente de la curva catódica (b_c) para cada especie o semireacción, así como, la de corriente de intercambio (i_0). Es posible aplicar una serie de ecuaciones para poder deducir i_{corr} , claro está que aplicando el método de “Extrapolación de Tafel” (método gráfico) se simplifican las cosas, para la ecuación general de Wagner y Traud en su forma de semirreacciones: [7]

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \qquad b_c = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \qquad (1.3.1-1)$$

Donde R es la constante de gases ideales, T es la temperatura absoluta, n es el número de equivalentes, F es la constante de Faraday y α son los coeficientes de transferencia de carga relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa (normalmente estos valores son 0.5).^{[12] [13]}

A partir de la ec. de la reacción anódica por mencionar alguna, se sustituye b_a y aplican logaritmos:

$$\log i_a = \log j_{corr} + \frac{\alpha n F}{2.3 R T} \eta \quad (1.3.1-2)$$

Se genera la forma de la ec. de un recta:

$$\eta = \frac{-2.3 R T}{\alpha n F} \log i_{corr} + \frac{2.3 R T}{\alpha n F} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad (1.3.1-3)$$

Entonces, para un sistema metal/electrolito, i_{corr} tiene un valor dado y el primer termino del segundo miembro puede englobarse en la constante a de la ley de Tafel.

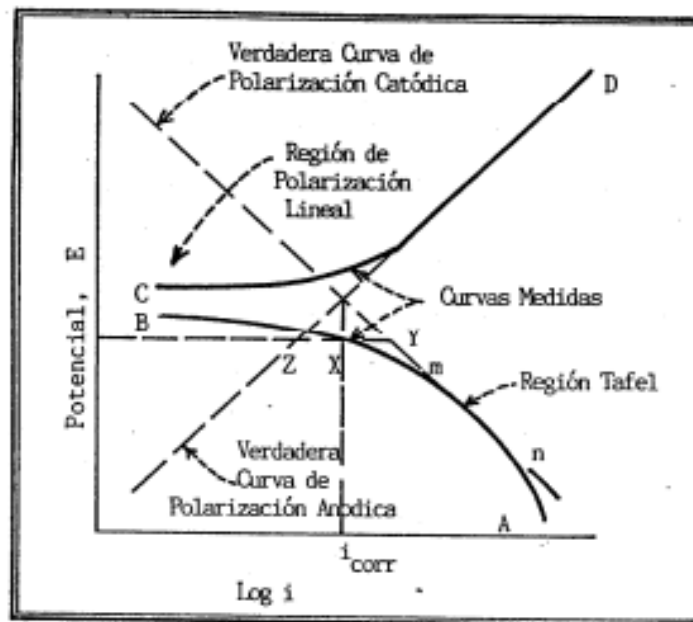


Figura 1. Gráfico de Tafel^[13]

Se dice que para sobrepotencial igual a cero ($\eta=0$)

$$i_a = [i_b] = i_{corr} \quad (1.3.1-4)$$

Lo cual nos permite conocer j_{corr} solo generando dos rectas de Tafel Figura 1.; y extrapolándolas hasta el valor de $E=E_{corr}$. Con el valor de j_{corr} es posible calcular la velocidad de corrosión con base en un análisis dimensional y utilizando las propiedades del material de estudio (electrodo de trabajo).^[12]

1.3.2 Rp (Resistencia a la Polarización)

Técnica electroquímica que mide la resistencia que opone el material a ser polarizado. Se deriva de una aproximación a la ecuación de pendientes de Tafel y su relación con la velocidad de corrosión. Para esto se desarrollo la ec. de Stearn y Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (1.3.2-1)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (1.3.2-2)$$

Donde b_a y b_c son la pendiente anódica y catódica respectivamente, la constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. El valor de 2.3 es un factor que surge de la conversión del logaritmo natural a logaritmo base diez.^[9]

Cuando se utiliza Rp se le da a la ec. (1.3.2-2) un valor a las pendientes de 120 mV/dec, por lo que $B=26$ mV, salvo algunas reservas este valor será al menos del

mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales. Esta técnica solo es aplicable cuando exista control activacional (transferencia de carga).

Dado que es una polarización lineal, el sistema debe de cumplir los siguientes parámetros: que el electrolito sea fuerte (que se disocie prácticamente todo y el medio sea altamente conductor) y que no existan películas resistivas en el material. R_p mide todas las contribuciones resistivas y no alcanza a disgregarlas, si se quisiera conocer las contribuciones individualmente se tendría que ocupar una técnica más elaborada llamada Espectroscopia de impedancia Electroquímica (EIS).

Para fines prácticos, lo mejor para realizar el estudio de Resistencia a la polarización, lo ideal es acudir a la normas ASTM G 59-91 "Practica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica". La que a groso modo consta de registrar el potencial de reposo, aplicar un potencial de -30 mV sobre el E_0 y se hace un barrido de 10 mV/min registrando su respuesta en corriente hasta un potencial de +30mV sobre E_0 . Se grafica $E(\text{mV})$ vs $i(\text{mA}/\text{cm}^2)$ se puede determinar R_p aplicando regresión lineal donde el valor de la pendiente será igual a R_p u por un método grafico utilizando la tangente a la curva en el origen de la grafica ($\Delta E=0$).^{[7][9]}

1.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de EIS (por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta en corriente.^[10]

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencia (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal en corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.^[12]

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Y que combinados se denominan circuitos eléctricos equivalentes.

La resistencia eléctrica (R) en términos de corriente alterna (CA) se le denomina impedancia (Z) que depende de la frecuencia (f) de la señal aplicada. Lo que de acuerdo a la ley de ohm se expresaría de la siguiente manera:

$$E = IR \quad (1.3.3-1)$$

$$E = IZ \quad (1.3.3-2)$$

En donde E es en Volts, I en amperes, Z en ohm y la frecuencia en Hertz o número de ciclos por segundo (S^{-1}). La impedancia de un sistema está definida por la razón entre la amplitud de señal de corriente alterna y la amplitud de señal de potencial alterno, como su respectivo ángulo de fase (ϕ) para cada frecuencia.

Figura 2 y Figura 3.

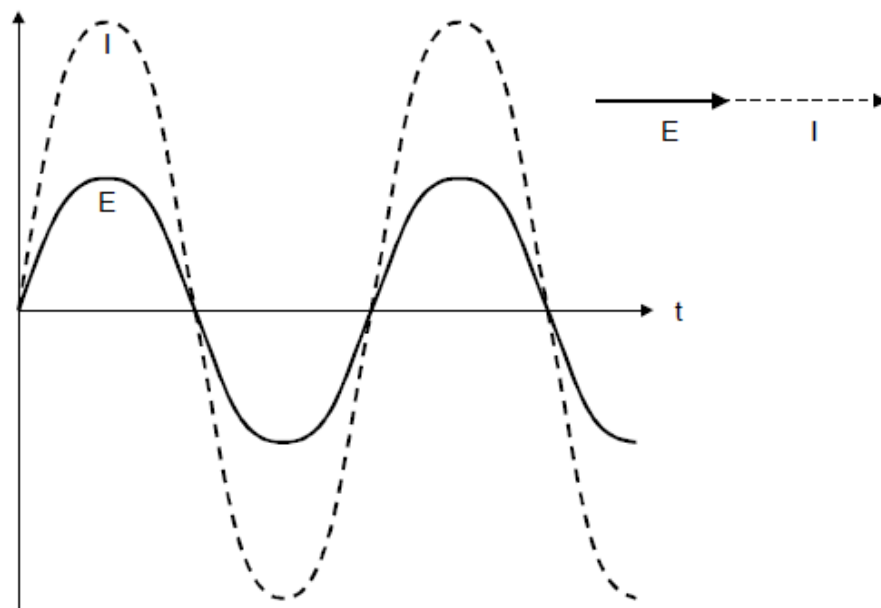


Figura 2. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para un sistema resistivo puro con ángulo de fase (ϕ) igual a cero. ^[10]

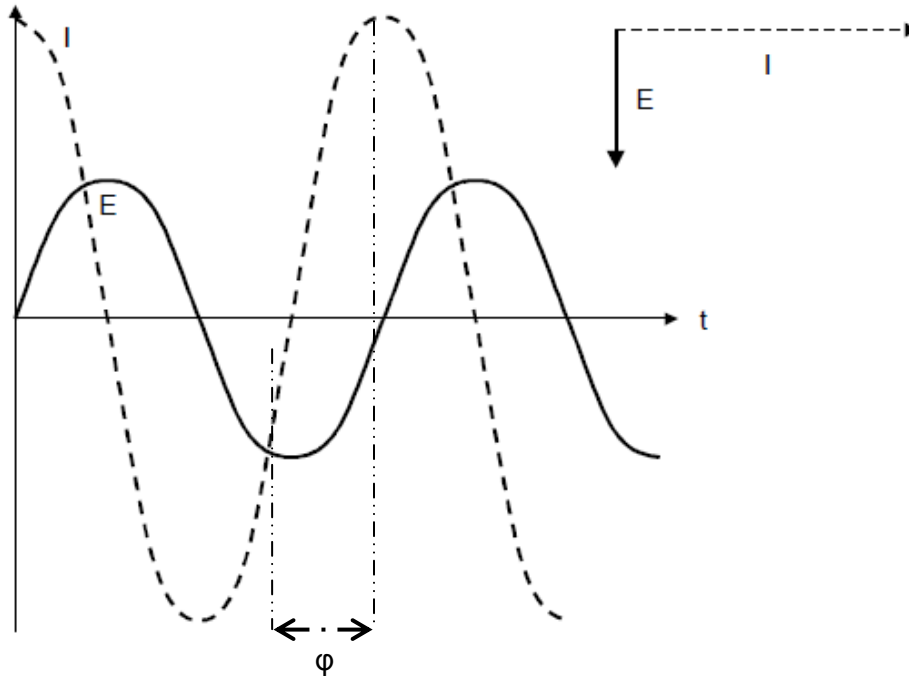


Figura 3. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para una relación entre "I" y "E" con una reactancia capacitiva de ángulo de fase (φ) igual a 90° .^[10]

El ángulo de fase se define como:

$$\tan\varphi = \frac{1}{R\omega C} = \frac{Z''}{Z'} \quad (1.3.3-3)$$

Es importante destacar que la admitancia (Y) siendo el recíproco de la impedancia es lo que en realidad miden los equipos que desarrollan EIS y que para términos de cálculos matemáticos es de gran importancia para técnica. No omitiendo en mencionar que el desarrollo de la teoría fundamental de la técnica EIS describe el sistema en una componente real y otra imaginaria asociada a la raíz de -1.

Los datos representados en el diagrama de Argand:

$$Z = Z' + Z'' \quad (1.3.3-4)$$

Se podrá describir como:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1.3.3-5)$$

Donde Z' es la componente real de la impedancia total, Z'' es la componente imaginaria correspondiente a $1/\omega C$ y con el fin de simplificar la notación matemática $j = \sqrt{-1}$.

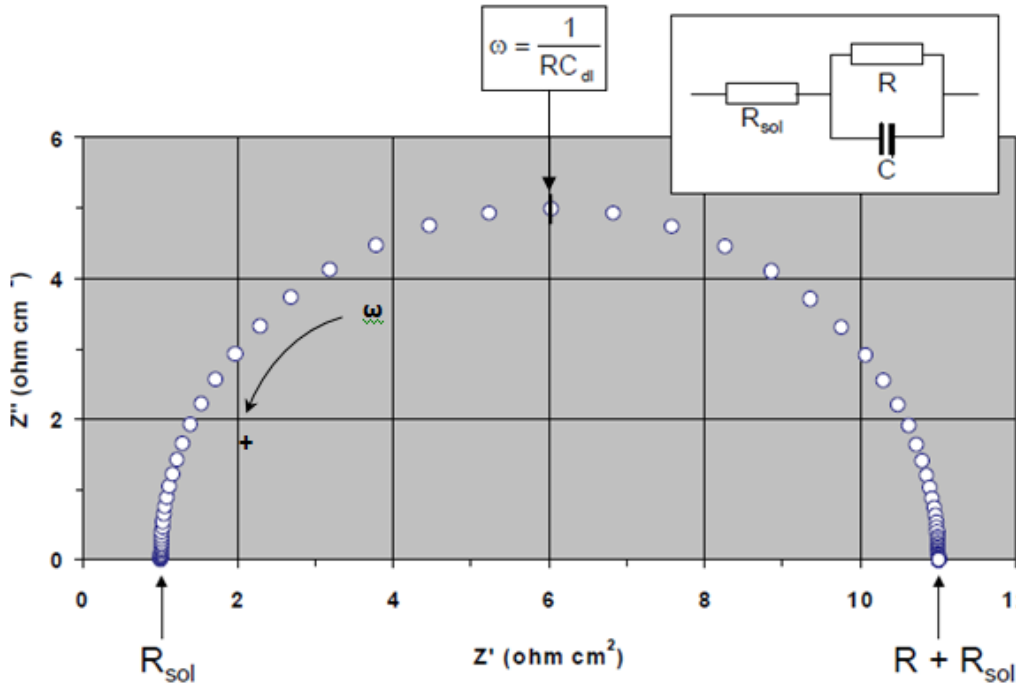


Figura 4. Diagrama de Nyquist para un circuito en paralelo R-R-C a diferentes frecuencias ($10^5 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$) y una capacitancia de 0.0001 F/cm^2 . [10]

De acuerdo con la información que se arroja de la técnica (EIS), los datos se representan en tres diagramas: Nyquist (Z'' [ohm/ cm^2] vs Z' [ohm/ cm^2]) Figura 4., Bode Módulo (Z' [ohm/ cm^2] vs Frecuencia [Hz]) Figura 5. y Bode ángulo (Ángulo de fase ($^\circ$) vs Frecuencia [Hz]) Figura 6. Los tres diagramas están relacionados de tal forma que permiten conocer al sistema no solo con las contribuciones separadas de resistencia (Resistencia a la transferencia de carga, resistencia de la

solución, etc.), sino también arrojan información de los fenómenos presentes, asimismo del tipo mecanístico.

En la Figura 4. Se aprecia un circuito equivalente simple conocido como el circuito de Randles. En el diagrama se encuentra graficado la componente real (Z') y otra imaginaria (Z''), existe la presencia de un semicírculo cuyo diámetro $Z'=R=10$ ohm, la flecha indica la dirección en que aumenta la frecuencia. C es la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) en paralelo con la impedancia de reacción, es por eso que R se le considera resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

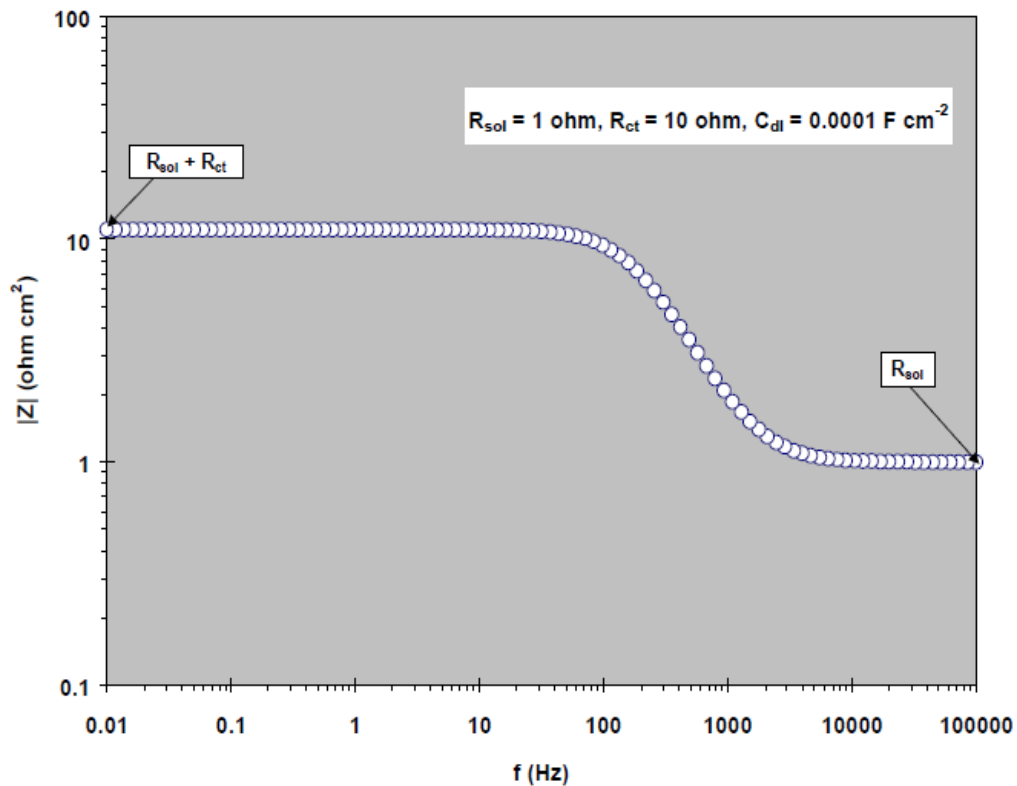


Figura 5. Diagrama de Bode Módulo $|Z|$ vs f , correspondiente a la Figura 4. ^[10]

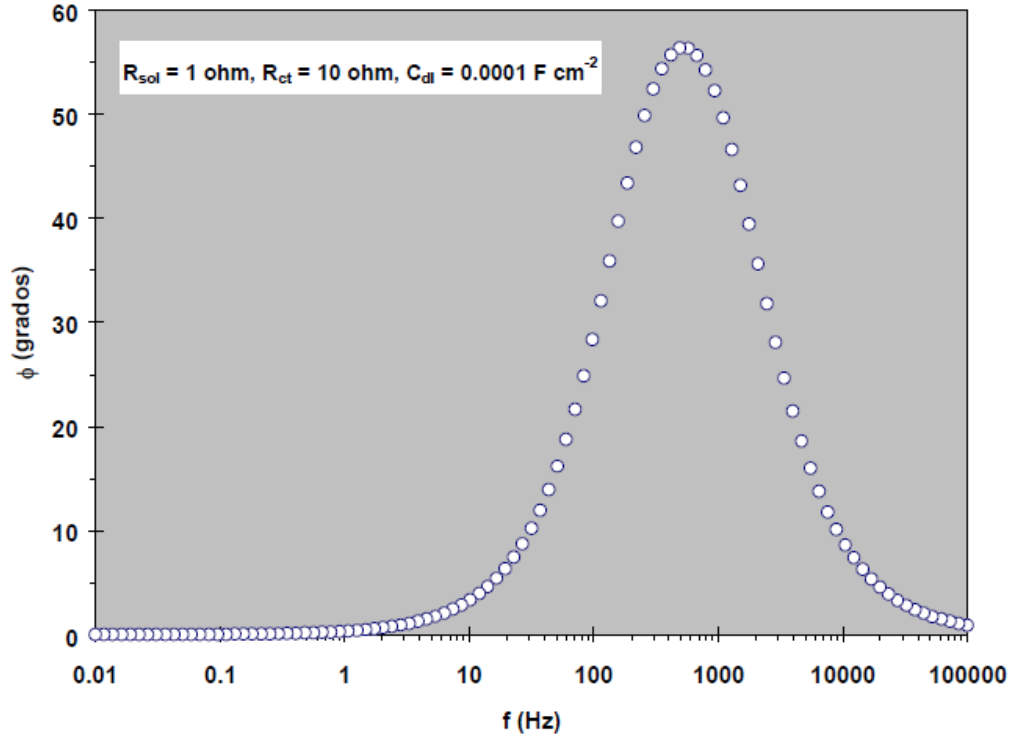


Figura 6. Diagrama de Bode ángulo ϕ vs f , correspondiente a la figura 4. ^[10]

1.4 Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR)

El electrodo de cilindro rotatorio operado a un régimen de flujo turbulento a un valor de $Re > 200$, sin embargo el flujo se vuelve más complejo a medida que aumenta Re debido a la formación de un vórtice, donde la verdadera turbulencia se desarrolla y se puede calcular con la ec. (1.4-1). Es conocido que para alcanzar $Re > 200$; para el caso, del cilindro rotatorio se requieren velocidades de rotación y diámetro de cilindro modestos. Por lo tanto esta técnica puede ser utilizada, en la ingeniería de corrosión, para simular el efecto de la corrosión en condiciones de flujo turbulento en tuberías. ^[15]

$$Re = \frac{Vd}{\nu} \quad (1.4-1)$$

Donde V es velocidad de la solución, d es una distancia característica y ν es la viscosidad cinemática. Para el cilindro rotatorio tenemos velocidades angulares, donde $V=r\omega$ y d será una distancia particular; en el caso del cilindro es el diámetro.

$$Re = \frac{r\omega d}{\nu} \quad (1.4-2)$$

La transición de flujo laminar a flujo turbulento depende de Re y la geometría. Incluso en flujo turbulento se presenta en la superficie del cilindro una pequeña capa de flujo laminar δ_h y si está ocurriendo transporte de masa hay la presencia una capa límite (o de intercambia) de difusión δ_d donde el número de Schmidt relaciona δ_h (función de ν) y δ_d (función de D):

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1.4-3)$$

Para altos valores de Sc una delgada capa límite se desarrolla rápidamente, mientras que la difusión es lenta.

Se conoce que K es el coeficiente de transporte de masa, el cual relaciona dos mecanismos; la convección debida a la difusión molecular y el flujo turbulento por la difusión dictada por el "remolino". El coeficiente de transferencia de masa considera la combinación de ambos; aunque es, empíricamente.

$$K = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{fuerza impulsora de concentración}} = \frac{J}{\Delta C} = \frac{i_L/nF}{\Delta C} \quad (1.4-4)$$

Los intervalos de transferencia de masa está definidos por el número de Sherwood dado por las ecuaciones (l,o,r) y que para un electrodo de cilindro rotatorio lizo se utiliza la correlación de Eisenberg ec. (1.4-5) sin embargo, la rugosidad de la superficie incrementa la transferencia de masa.

$$Sh = 0.079Re^{0.7}Sc^{0.356} \quad (1.4-5)$$

La correlación de la ec. (1.4-5) solo es válida para: $1000 < Re < 100,000$ y $835 < Sc < 11,490$. Recordando que la corriente límite está dada por:

$$i_L = nF\Delta CK \quad (1.4-6)$$

Y K está dada por:

$$K = Sh \frac{D}{d} \quad (1.4-7)$$

Se puede mostrar fácilmente a la densidad de corriente límite como una expresión de parámetros accesibles: D, ΔC , d, V y v. De nuevo, asumiendo que la concentración en la superficie es $C_s=0$.

$$i_{lim,i} = 0.079nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}V_{ECR}^{0.7} \quad (1.4-8)$$

Y dadas las características de un cilindro; si $V=r\omega$ y $d=2r$

$$i_{lim,i} = 0.064nFC_{b,i}r_{ECR}^{0.4}v^{-0.344}D_i^{0.644}\omega_{ECR}^{0.7} \quad (1.4-9)$$

Por lo tanto, si la velocidad de corrosión es determinada por la reacción catódica en la superficie del electrodo de cilindro rotatorio (ECR), entonces la velocidad de corrosión se incrementara en función de la velocidad de rotación de 0.7 linear con los reactivos disueltos en la concentración.

Silverman muestra que la velocidad de rotación del cilindro necesaria para emparejar las condiciones de transferencia de masa en el flujo de una tubería; asumiendo la correlación de Eisenberg, dada por:

$$V_{cil} = 0.11845 \left(\left(\frac{p}{v} \right)^{0.25} \left(\frac{d_{cil}^{0.429}}{d_{tub}^{0.179}} \right) Sc^{-0.0857} \right) V_{tub}^{1.25} \quad (1.4-10)$$

1.4.1 Esfuerzo cortante crítico para simular efectos del flujo de Fluidos en la corrosión

El gradiente de la velocidad del fluido influencia, de forma significativa, el proceso de corrosión (creando un esfuerzo cortante); tanto como el gradiente de concentración de especies reactivas con respecto a la superficie del electrodo ec. (1.4-4).

Las correlaciones de transferencia de masa, presentadas anteriormente, son válidas si el proceso controlante es estrictamente de transporte de las especies reactivas a la superficie del metal sin otros factores influyentes. Por otro lado, es posible tener una simulación donde la transferencia de momentum en la superficie controle la velocidad de corrosión. El esfuerzo cortante inducido puede remover productos de corrosión o películas inhibitoras. Aquí la velocidad de pérdida total de metal está definida por la velocidad de la reacción anódica después de un decapado mecánico o erosión mecánica. Entonces el “Esfuerzo Cortante Crítico” es el esfuerzo requerido para remover películas protectoras ec. (1.4-3).^[15]

Sin embargo, ha sido argumentado que aunque en los casos donde la corrosión es controlada por transporte de masa; es útil equipar los esfuerzos cortantes de laboratorio con los que se obtiene en campo. Esta igualdad es práctica, provee velocidades, condiciones hidrodinámicas y números de Sherwood similares.^[15]

$$T_{lab} = T_{campo}$$

Es importante recordar que la igualdad de esfuerzos cortantes en laboratorio y campo no produce la igualdad exacta de coeficientes de transferencia de masa que dependen de sus respectivas velocidades de flujo, como se muestra en la ec. (1.4-7).

1.4.2 Esfuerzo cortante para la geometría cilíndrica

El electrodo de cilindro rotatorio puede ser utilizado para simular condiciones de flujo de otra geometría, si la misma es tangencial a la superficie del electrodo usando la velocidad de rotación apropiada^[15]. El esfuerzo de corte en la superficie para ECR está dado por:

$$\tau (kg)/ms^2 = cte \frac{f}{2} \rho \omega^2 r^2 \quad (1.4.2-1)$$

Donde f es el factor de fricción. Re y la rugosidad de la superficie son factores importantes en la determinación del esfuerzo cortante. Para un cilindro lizo el valor de $f/2 = 0.079 Re^{-0.30}$ lo cual sustituyendo y arreglando términos se expresa:

$$\tau = 0.064 r^{1.4} \omega^{1.7} \rho^{0.7} \mu^{0.3} \quad (1.4.2-2)$$

1.5 Termodinámica y Cinética de la corrosión

En cualquier reacción química la tendencia natural generarse en condiciones de presión y temperatura constante, libera energía hasta llegar a la mínima en su equilibrio. A esta energía se le conoce como energía libre de Gibbs. Tomando en cuenta que durante la reacción existe una transferencia de cargas eléctricas se define. ^{[16][17]}

$$-\Delta G = W \quad (1.5-1)$$

Y que puede representarse por en función de lo electrones intercambiados para una diferencia de potencial ΔE .

$$-\Delta G = -nF\Delta E \quad (1.5-2)$$

Donde n es el número de electrones y F la constante de Faraday. Si se expresa el cambio de energía libre de reacción en función de la ley de acción de masas (K), se tiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1.5-3)$$

Si K está representado para un sistema óxido-reducción de la forma

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ se expresa como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.5-4)$$

Y al considerar el potencial ΔE se expresa:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.5-5)$$

Esta ecuación describe la variación del potencial de los electrodos en función de la actividad de los iones expresada en función de las concentraciones.

Es posible ver que la influencia que la temperatura absoluta está relacionada con la ec. anterior. Si la velocidad de corrosión esta gobernada por el proceso de oxidación del metal, la velocidad crece exponencialmente con un incremento en la temperatura, lo cual se ve reflejado en la expresión de Arrhenius ec. (1.5-6):

$$r = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.5-6)$$

Donde r es la velocidad de corrosión, A un factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R constante de los gases y T la temperatura absoluta.

La termodinámica entonces describe a un proceso de un sistema como espontaneo o en equilibrio, pero no provee de información como del tiempo necesario para llegar al equilibrio. Por lo cual, la cinética de procesos electroquímicos describe la velocidad del desplazamiento de los iones en el seno de la solución, así como, la rapidez de reacción al llegar los iones a los electrodos. El proceso puede ser oxidación o reducción. Y la determinación de los procesos controlante, bajo las siguientes variables:^{[16][17]}

- Externas: temperatura, presión, tiempo y agitación.
- Internas: potencia, corriente y carga.
- Propias de la solución: concentración de especies oxidantes y reductoras, pH y propiedades del disolvente.
- Electrodos: propiedades del material, dimensiones, geometría y condición superficial.

2. MARCO METODOLÓGICO

Se efectuó una caracterización de la probeta utilizada, esta consistió en una metalografía y un análisis químico.

Se realizaron 3 extractos, 2 de ellos fueron extracciones alcohólicas, una para el epazote (*Dysphania ambrosioides*) y la otra para el tabaco (*Nicotiana tabacum*). La extracción del café (*Coffea arabica*) se obtuvo a partir de una separación de fase líquido-líquido utilizando triclorometano (cloroformo).

Los ensayos de laboratorio se llevaron a cabo con la instrumentación del cilindro rotatorio, donde se fijó la velocidad de rotación y de acuerdo a un análisis hidrodinámico se utilizó una velocidad angular de 1000 rpm, que ya provee de un sistema turbulento, en donde las variaciones estarán directamente ligadas a tres diferentes temperaturas: ambiente ($24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), 45°C y 70°C .

Ahora bien, se realizó una serie de pruebas electroquímicas sistemáticamente, a lo que se le denomina corridas. Se realizaron cada una por triplicado, para cada extracto y un blanco, a las diferentes temperaturas mencionadas.

Cada corrida de ensayos electroquímicos estriba de partir del potencial de reposo, efectuar Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, R_p (resistencia a la polarización) y curvas de Tafel.

2.1 Caracterización de la probeta de Acero 1018.

Para poder utilizar las probetas cilíndricas, para el ECR, de dimensiones $d=1.25$ cm y $h=1.5$ Figura 2.1. se verifica si en efecto se aproximan las características propias de un acero 1018, en este caso se verificó vía microestructural de la aleación, así como de composición química.

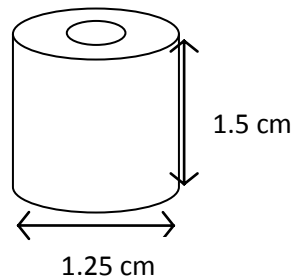


Figura 2.1. Dimensiones de la probeta de Acero 1018

2.1.1 Metalografía de la probeta

Se realizó un desbaste cada vez más fino; con una lija de carburo de silicio No. 240 hasta una No. 600, puliendo (utilizando alúmina 0.1) en paño grueso y finalmente en paño fino. Llegando a una superficie espejo se atacó con Nital 2 y se reveló la microestructura de la pieza. Se tomó imagen a 200x utilizando un microscopio óptico. Figura 2.2

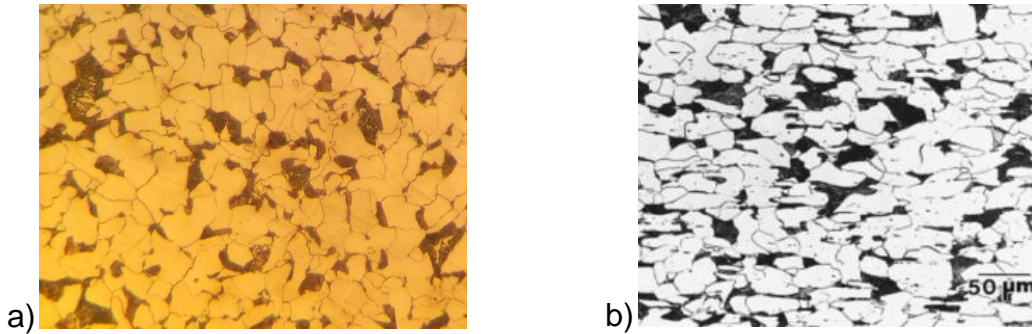


Figura 2.2 Microestructura de acero 1018. a) Probeta y b) Tomada de la literatura.^[27]

2.1.2 Análisis químico

Se calentó la probeta por debajo de su temperatura austenítica (diagrama de fases Fe-C) para no modificar su microestructura, posteriormente se modificó su morfología a fin de aumentar el área necesaria (mínima requerida). Se desbastó hasta paño grueso, al punto de tener una superficie plana y aceptablemente lisa, para así realizar espectrofotometría de emisión.

Tabla 2.1 Confrontación de composiciones químicas acero 1018.

Composición química teórica	%C 0.15 – 0.20	%Mn 0.60 – 0.90	%P 0.04 Max	%S 0.05 Max
Composición química probeta	%C 0.1511	%Mn 0.713	%P 0.0069	%S 0.0051

En la tabla 2.1 se comprueba que las composiciones están dentro de las tolerancias para fósforo y azufre, así como en los rangos de porcentajes para carbono y manganeso.

2.2 Extractos

Se realizó una extracción para cada especie: *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica*. Una fue directamente de la planta del epazote, otra de tabaco de puros marca COHIBA y la última del café de la marca Los Portales, respectivamente.

Es indispensable enfatizar que para cada extracto de cada especie, no se tiene definida la sustancia activa, ya que contienen una infinidad de compuestos y durante la extracción muy posiblemente se estén arrastrando algunos o todos. Lo que sí es posible determinar, o específicamente conocer mediante literatura, es que algunos compuestos se encuentran en mayor proporción.

La temperatura de descomposición para cada sustancia activa es la siguiente:

La nicotina (*Nicotiana tabacum*) se descompone por encima de 300°C.^[22] La cafeína (*Coffea arabica*) a 1 atmósfera sublima sin descomposición a 167°C.^[23] El ascaridol (*Dysphania ambrosioides*) se descompone a temperaturas no menores de 120°C otro tipo de solventes al agua.^{[24][25][26]}

2.2.1 Extracto alcohólico de *Dysphania ambrosioides*

De la planta *Dysphania ambrosioides* se sabe que para especies propias de territorio mexicano tiene una cantidad de Ascaridol (1-methyl- 4-(1-methylethyl)-2,3-dioxabicyclo) de entre 60% al 80%, para este trabajo se atribuyó como principio activo, aunque es importante mencionar la presencia de Hidrocarburos terpénicos (aprox. 20%): alfa-terpineno, limoneno, p-cimeno; saponósidos.

Se asumió una eficiencia de extracción de 80%.

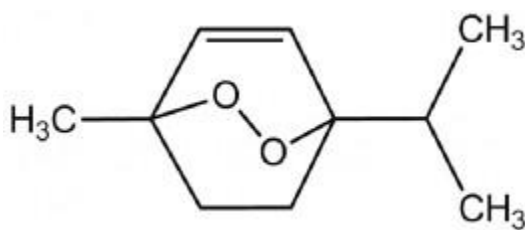


Figura 2.3. Molécula de ascaridol^[26]

2.2.2 Extracto alcohólico de *Nicotiana tabacum*

De la planta *Nicotiana tabacum* existen más de 4000 elementos en cuanto a su composición química se refiere. En la tabla 2.2 se muestran algunos que particularmente son de carácter cancerígeno solo para mostrar la versatilidad en cuanto a compuestos se refiere.^[21]

Tabla 2.2 Componentes cancerígenos de la Nicotina^[21]

	Type of Tobacco ^a	Concentration ^b (ng/g)
Benzo[a]pyrene	NT, S	> 0.1 - 90.0
α-Angelica Lactone	NT	present
β-Angelica Lactone	NT	present
Coumarin	NT	600
Ethylcarbamate	CT	310 - 375
Volatile Aldehydes		
Formaldehyde	NT, S	1,600 - 7,400
Acetaldehyde	NT, S	1,400 - 27,400
Crotonaldehyde	S	200 - 2,400
Nitrosamines		
Nitrosodimethylamine	CT, S	ND - 270
Nitrosopyrrolidine	CT, S	ND - 760
Nitrosopiperidine	CT, S	ND - 110
Nitrosomorpholine	CT, S	ND - 690
Nitrosodiethanolamine	CT, S	40 - 6,800
Nitrosamino Acids		
Nitrososarcosine	S	ND - 2,500
3-(methylnitrosamino)-propionic acid	CT, S	200 - 65,700
4-(methylnitrosamino)-butyric acid	CT, S	ND - 9,100
Nitrosoazetadine-2-carboxylic acid	CT	4 - 140
Tobacco-Specific Nitrosamines		
N'-nitrosoanabasine	CT, S	400 - 147,000
4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone	CT, S	ND - 18,000
4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanol	S	present
N'-nitrosoanabasine	SM, S	present - 560
Inorganic Compounds		
Hydrazine	SM	14 - 51
Arsenic	NT	500 - 900
Nickel	SM, S	180 - 2,700
Cadmium	SM	700 - 790
		(pCi/g)
Polonium-210	NT, S	0.16 - 1.22
Uranium-235	S	2.4
Uranium-238	S	1.91

^a NT, natural tobacco; SM, smoking tobacco; S, snuff; CT, chewing tobacco.

^b ND, not detected.

En el caso de *Nicotiana tabacum*, es rica en alcaloides, destacando la nicotina ((S)-3-(1-metilpirrolidin -2-il) piridina) como su principal constituyente alcaloidal.

Se asumió una eficiencia de extracción de 37%.

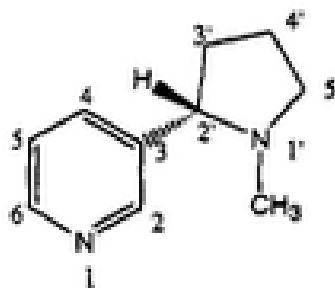


Figura 2.4 Molécula de Nicotina^[21]

2.2.3 Extracto de Coffea arabica

En este caso no es posible efectuar la extracción alcohólica, por lo que la extracción se realizó utilizando una separación de fases “líquido-líquido” utilizando triclorometano. Dado que el contenido de cafeína varía no solo de la especie, sino del lugar de origen entre otros factores, al resultado final de la extracción se le removió el cloroformo y se utilizó el producto (sustancia activa) considerando un 100% de eficiencia. No fue posible realizar un análisis por infrarrojo para determinar su pureza.^[20]

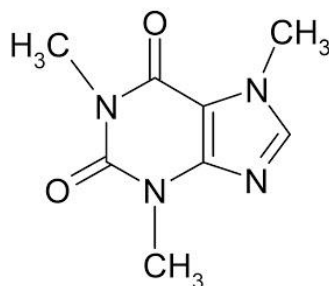


Figura 2.5 Molécula cafeína.^[20]

2.3 Experimentación

2.3.1 Instrumentación

El equipo que conformó el estudio consta del Electrodo de Cilindro Rotatorio de la marca Pine, la probeta (electrodo de trabajo), electrodo de grafito (electrodo auxiliar) y un electrodo Ag/AgCl (electrodo de referencia); además de un dispositivo (potenciostato) GillAc, cuyo software asociado es Parallel 4-Sequencer **Figura 2.6**.



Figura 2.6 Electrodo de cilindro rotatorio PINE, GillAC y sistema montado.

2.3.2 Condiciones y variables experimentales

Se propuso trabajar con una velocidad de rotación de 1000 rpm (revoluciones por minuto), porque el sistema estaba provisto por un flujo turbulento dadas las condiciones de temperatura y su correlación a las propiedades intensivas

asociadas a la solución acuosa 3% NaCl, así también, como sus dimensiones y geometría. 1000 rpm es equivalente a 1841 ± 5 L/min según la Norma NRF-005-PEMEX-2009 para flujo de hidrocarburos en un ducto. A continuación se presenta la viscosidad cinemática en la Figura 2.7, que es el cociente de la viscosidad real entre la densidad, en función de la temperatura. Lo anterior sirve de base para calcular el Re a partir de la ec. (1.4-2) y que presenta en la Figura 2.8 donde se extraen los datos y se presentan en la Tabla 2.3.

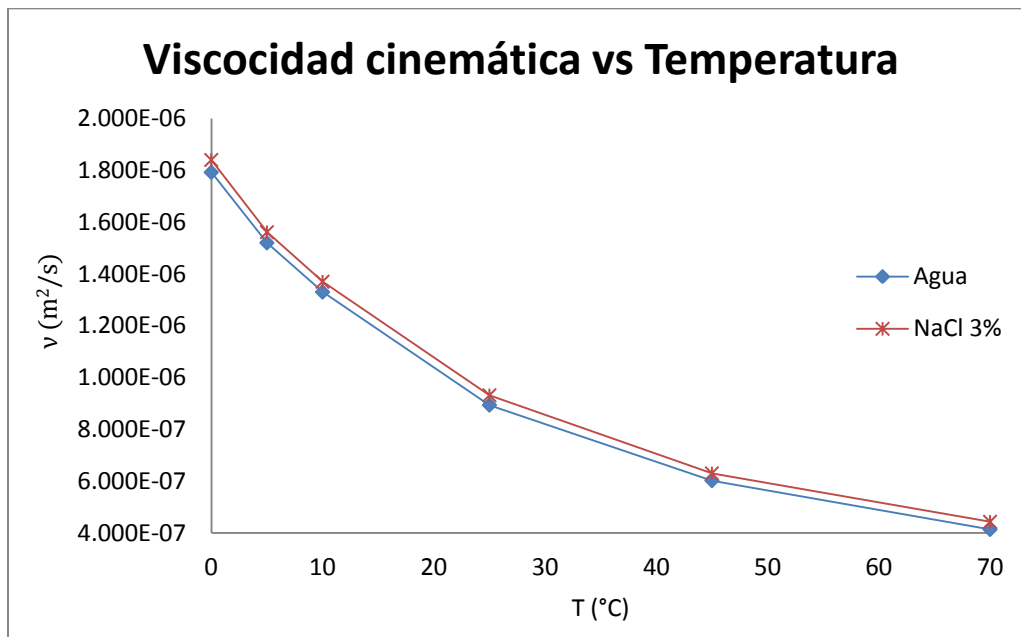


Figura 2.7 Evolución de la velocidad cinemática en función de la temperatura.^[28]

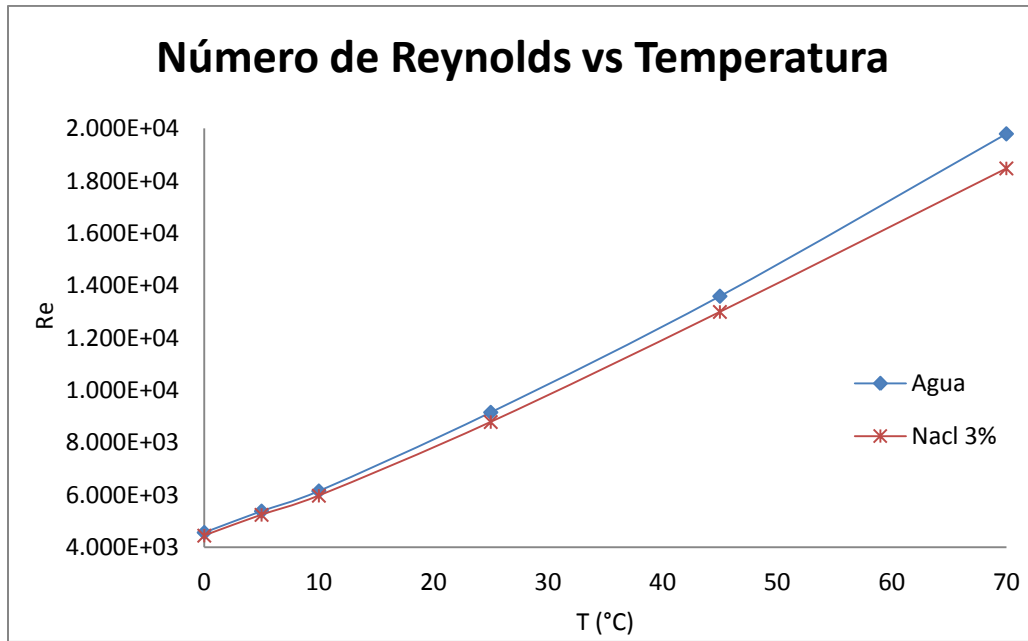


Figura 2.8 Variación de Número de Reynolds a 1000 rpm para un diámetro de probeta de 12.5 cm².

Tabla 2.3 Datos obtenidos de la Figura 2.8

Temperatura (°C)	Re
25 °C	8786.2
45 °C	12992.85
70 °C	18476.27

La tabla 2.3 muestra el valor de Número de Reynolds para respectiva temperatura y según la sección 1.4 se tiene que para el ECR a $Re > 200$ se está en régimen turbulento.

2.3.3 Ensayos electroquímicos

La secuencia experimental, anteriormente mencionada, constó de montar el dispositivo, con una solución salina al 3% (NaCl), una velocidad de rotación de 1000 rpm y en caso que no sea un blanco (testigo), agregándole el inhibidor (50 ppm). Se dejó estabilizar el potencial por 50 min (se llegó a este valor bajo un parámetro de observación en la curva “potencial vs tiempo”). Posteriormente a este tiempo se realizó el ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica desde 10 kHz a 10 mHz, con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década. Al finalizar la prueba se deja reposar por 10 min y al término de este tiempo se realizó Rp de -30 a 30 mV sobre el potencial de reposo con una velocidad de barrido de 5 mV/min. Las variables presentes para cada corrida observa en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones en las que se realizaba cada corrida a 1000 rpm.

Temperatura	Solución acuosa
25 °C	NaCl 3%
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Dysphania ambrosioides
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Nicotiana tabacum
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Coffea arabica
45 °C	NaCl 3%
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Dysphania ambrosioides
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Nicotiana tabacum
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Coffea arabica
70 °C	NaCl 3%
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Dysphania ambrosioides
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Nicotiana tabacum
	NaCl 3% y 50 ppm de extracto Coffea arabica

CAPÍTULO 3.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 3.1 se observan diagramas de Nyquist para los tres extractos estudiados y un testigo, en el caso a) a 25°C se aprecia que las curvas de los extractos a 50 ppm de *Dysphania ambrosioides* y *Nicotiana tabacum* presentan una mayor resistencia a la transferencia de carga (diámetro del semicírculo) a la curva testigo (*blanco*) lo cual da un comportamiento de inhibición por parte de estos. Lo que en términos simples, será una R_p (resistencia a la polarización) mayor y una velocidad de corrosión menor de acuerdo a la ecuación de Stearn y Geary ec. (1.3.2-2), destacando un aumento en la velocidad de transferencia de carga. Caso contrario a la curva del extracto de *Coffea arabica* la cual no solo no está inhibiendo, sino que está promoviendo la corrosión, mismo que se aprecia en el gráfico anexo, que es un acercamiento, para la zona de valores de Z real (Z') de 0 a 300 ohm.cm^2 y para valores de Z imaginaria (Z'') de -50 a 150 300 ohm.cm^2 .

Como usualmente indica el estudio de EIS, por un lado, el “loop” capacitivo (semicírculo a altas frecuencias) está asociado con el proceso de transferencia de carga del comportamiento de la doble capa y el proceso de corrosión de metal. Mientras el “loop” inductivo (semicírculo a bajas frecuencias) se atribuye a los procesos de relajación obtenidos por la adsorción del inhibidor o de alguna

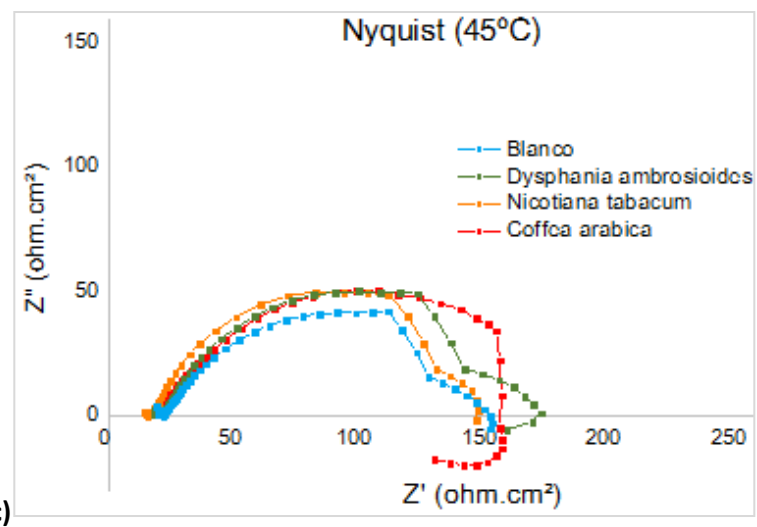
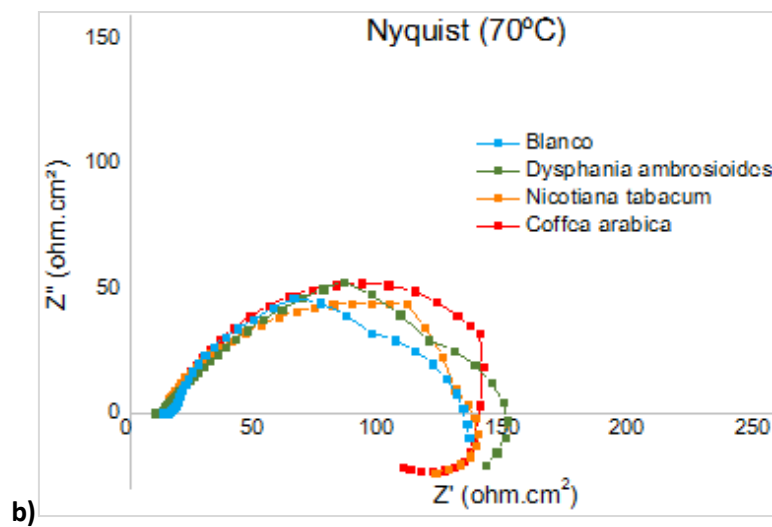
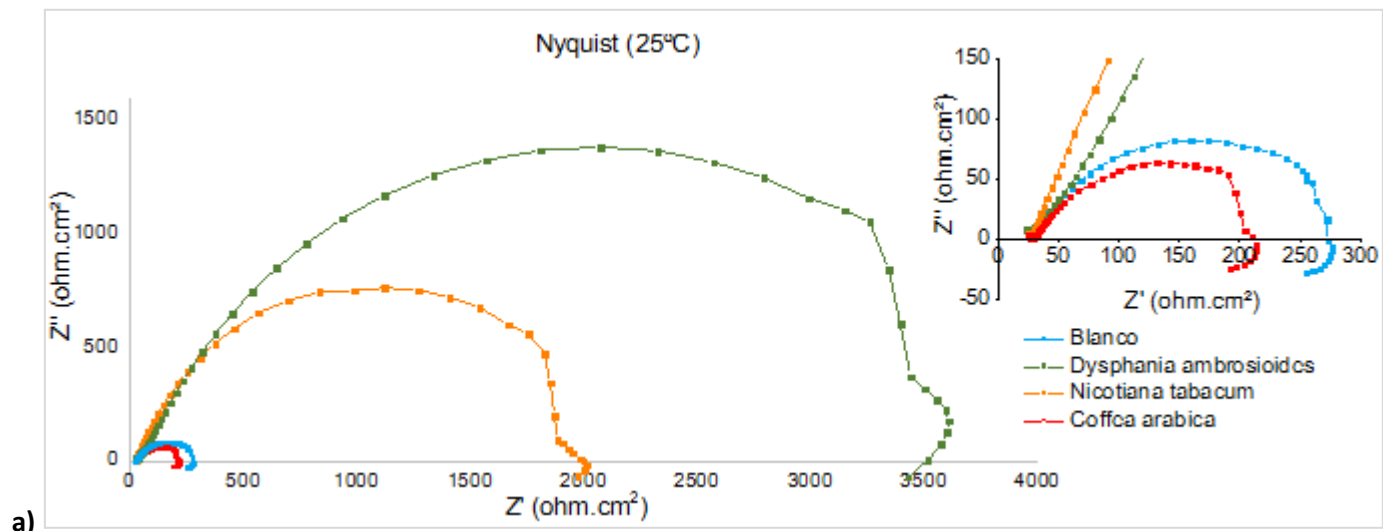


Figura 3.1 Diagramas de Nyquist para Blanco (sin inhibidor), con adición de 50ppm de extracto de *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* a 1000 rpm para: a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C.

especie en la superficie del electrodo. Es decir, el comportamiento inductivo a bajas frecuencias se debe probablemente a las especies adsorbidas las cuales no permiten que la corriente varíe bruscamente.

Es importante destacar que para los tres gráficos Figura 3.1 a), b) y c) existe un comportamiento similar, en donde para valores de Z'' negativos la curva tiende a disminuir sus valores en Z' formando el mencionado “loop” inductivo. Por otro lado, dichos diagramas de Nyquist, no muestran la formación de una segunda capa, pues presentan un solo arco capacitivo.

Para el caso de las Figura 3.1 b) y c) de las temperaturas 45°C y 70°C se observa que están casi en los mismos rangos las curvas con los inhibidores respecto a sus Testigos (*Blancos*), y su valores para Z'' y Z' son similares, esto quiere decir, que no hay un efecto apreciable bajo estas condiciones.

No necesariamente se están adsorbiendo solo los inhibidores ya que se presenta un comportamiento similar para la prueba del *Blanco*, el cual al no tener inhibidor y dado el sistema se propone que la especie adsorbida serán los iones cloruros presentes en el seno de la solución.

En la Figura 3.2 se presentan diagramas de Bode Módulo ($|Z'|$ vs f) donde se aprecia a frecuencias bajas un valor de impedancia (Z') que se asocia con el diámetro del semicírculo en los diagramas de Nyquist de la Figura 3.1

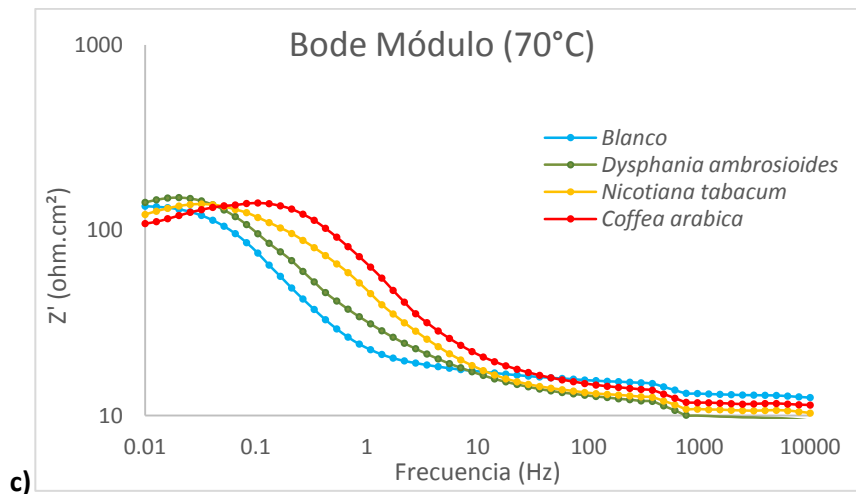
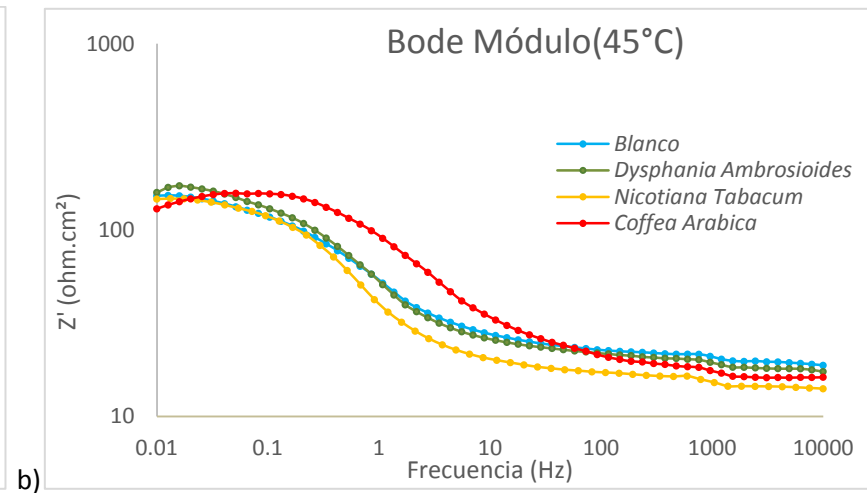
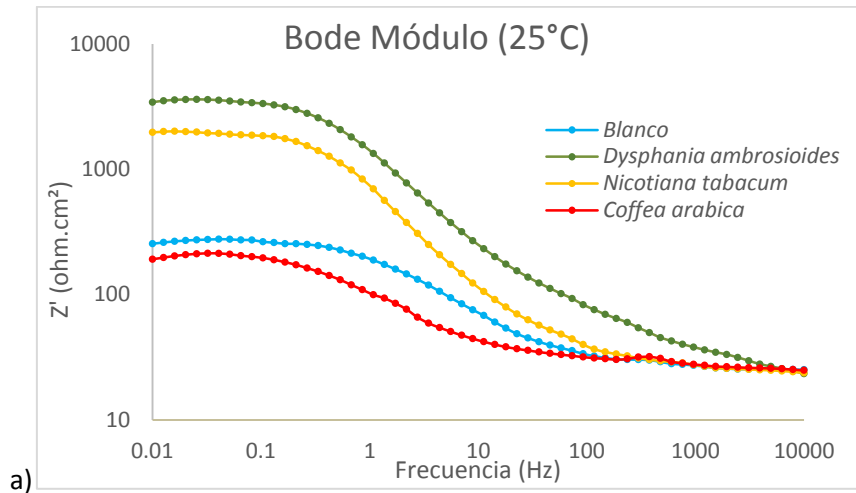


Figura 3.2 Diagramas de Bode Módulo para Blanco (sin inhibidor), con adición de 50ppm de extracto de *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* a 1000 rpm para: a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C.

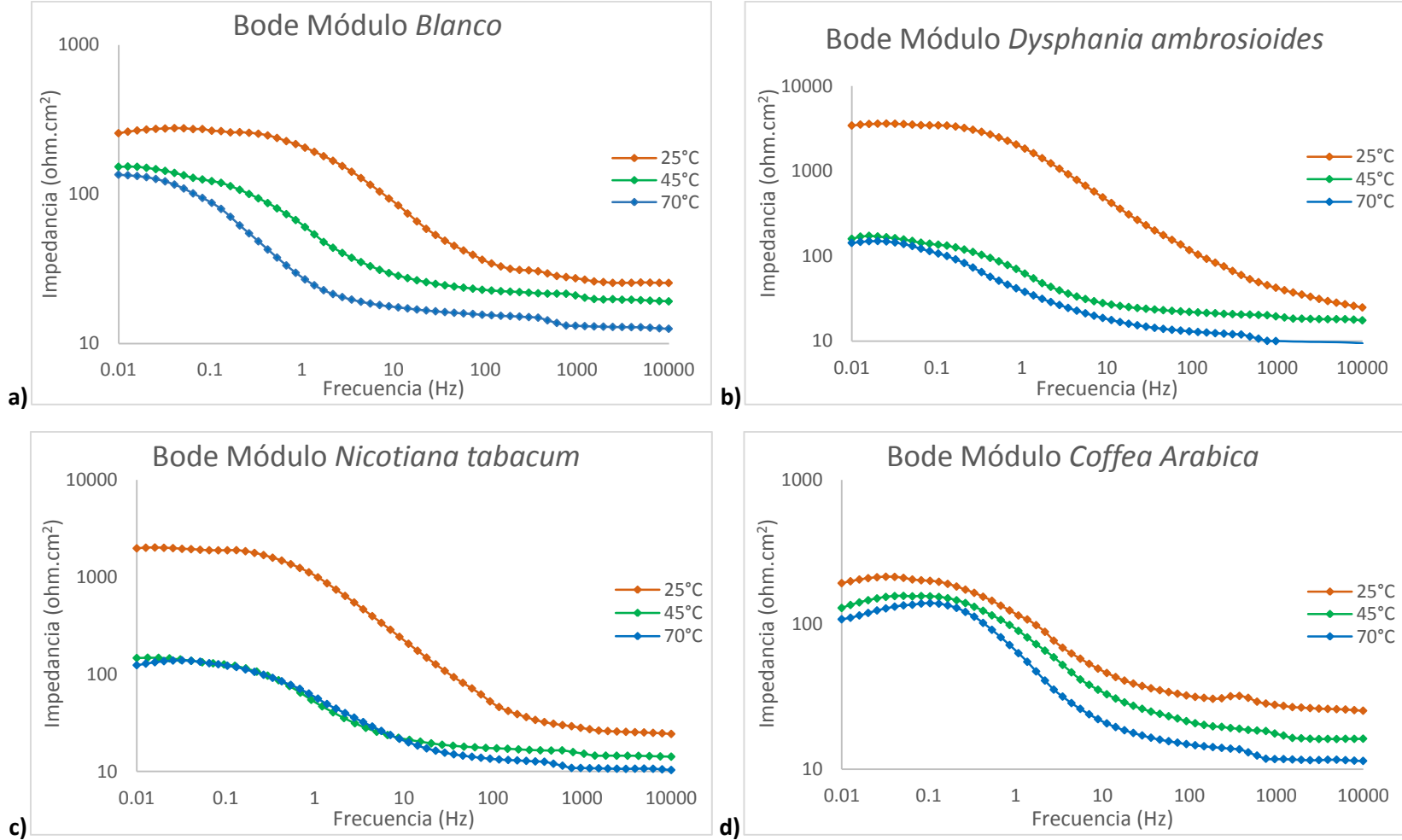


Figura 3.3 Diagramas de Módulo a 25°C, 45°C y 70°C a 1000 rpm para: a) *Blanco* (sin inhibidor), b) 50 ppm de extracto *Dysphania ambrosioides*, c) 50 ppm de extracto *Nicotiana tabacum* y d) 50 ppm de extracto *Coffea arabica*.

de acuerdo a la diferencia entre dos mesetas (comportamiento resistivo) que presente la curva. Es posible calcular la capacitancia para cualquier valor de frecuencia, siendo la más relevante la capacitancia de la doble capa (Cdl) la cual se calcula ubicándose en el punto máximo para Z'' del gráfico de Nyquist la cual es la reactancia capacitiva (X_c) sin el factor imaginario. Al tener ese dato se lee su par en impedancia real (Z') y en el gráfico de Bode Módulo se lee su frecuencia asociada. Así el recíproco del producto de la resistencia (asociada a Cdl) y la frecuencia angular da como resultado la capacitancia de la doble capa.

Lo anterior se menciona porque coincide con el análisis previo para la Figura 3.2 a) donde se tiene que para altas frecuencias parten básicamente del mismo punto, conservan una tendencia y para valores de bajas frecuencias se aprecia un efecto inhibitorio de los extractos *Dysphania ambrosioides* y *Nicotina tabacum* y donde existe un efecto contrario al del extracto de *Coffea arabica*. En el caso de la Figura 3.2 b) y c) las curvas son prácticamente las mismas lo cual indica que el efecto de la temperatura (45°C y 70°C) para cada inhibidor es nulo.

Ahora bien, de acuerdo a las curvas y sus tendencias, cada cambio de pendiente significa una etapa del mecanismo que está ocurriendo en el sistema, es decir, conforme aumenta la temperatura el sistema se vuelve más complejo, en cuanto al mecanismo involucrado se refiere, y el efecto del inhibidor se diluye.

Modificando la variable y ahora confrontando al mismo extracto en función de la temperatura Figura 3.3, aquí la evolución de la curva se comporta hacia valores más pequeños para valores de resistencia a la transferencia de carga conforme aumenta la temperatura. Remembrando que es una escala logarítmica las variaciones aunque apreciables distan, en buena medida, para los efectos de la *Dysphania ambrosioides* y *Nicotiana tabacum* con respecto de la *Coffea arabica* y blanco.

La Figura 3.4 y Figura 3.5 consisten en diagramas de Bode-ángulo de fase vs frecuencia. Para el caso de la Figura 3.4, se fija el extracto y se varia la temperatura, y para el caso de la Figura 3.5, se fija la temperatura y se analiza su efecto para los tres extractos y el blanco. De acuerdo al diagrama de Bode, el ángulo máximo de fase (punto más alto) tiene una constante de tiempo, que depende de la resistencia y capacitancia, entre otras variables implícitas, a cada valor de frecuencia. Es significativo referir que no dice que tipo de fenómenos ocurren, pero si señala si los fenómenos son de la misma naturaleza.

En el caso de la figura 3.4 d) se manifiesta que para el extracto de *Coffea arabica*, aun variando su temperatura, los fenómenos implicados son de la misma naturaleza. De igual forma, para la Figura 3.5 a) y b), a 45°C y 70°C respectivamente, se contempla que los extractos *Dysphania ambrosioides* y

Nicotiana tabacum junto con el Blanco presentan una frecuencia, para ángulo máximo de fase, muy parecida.

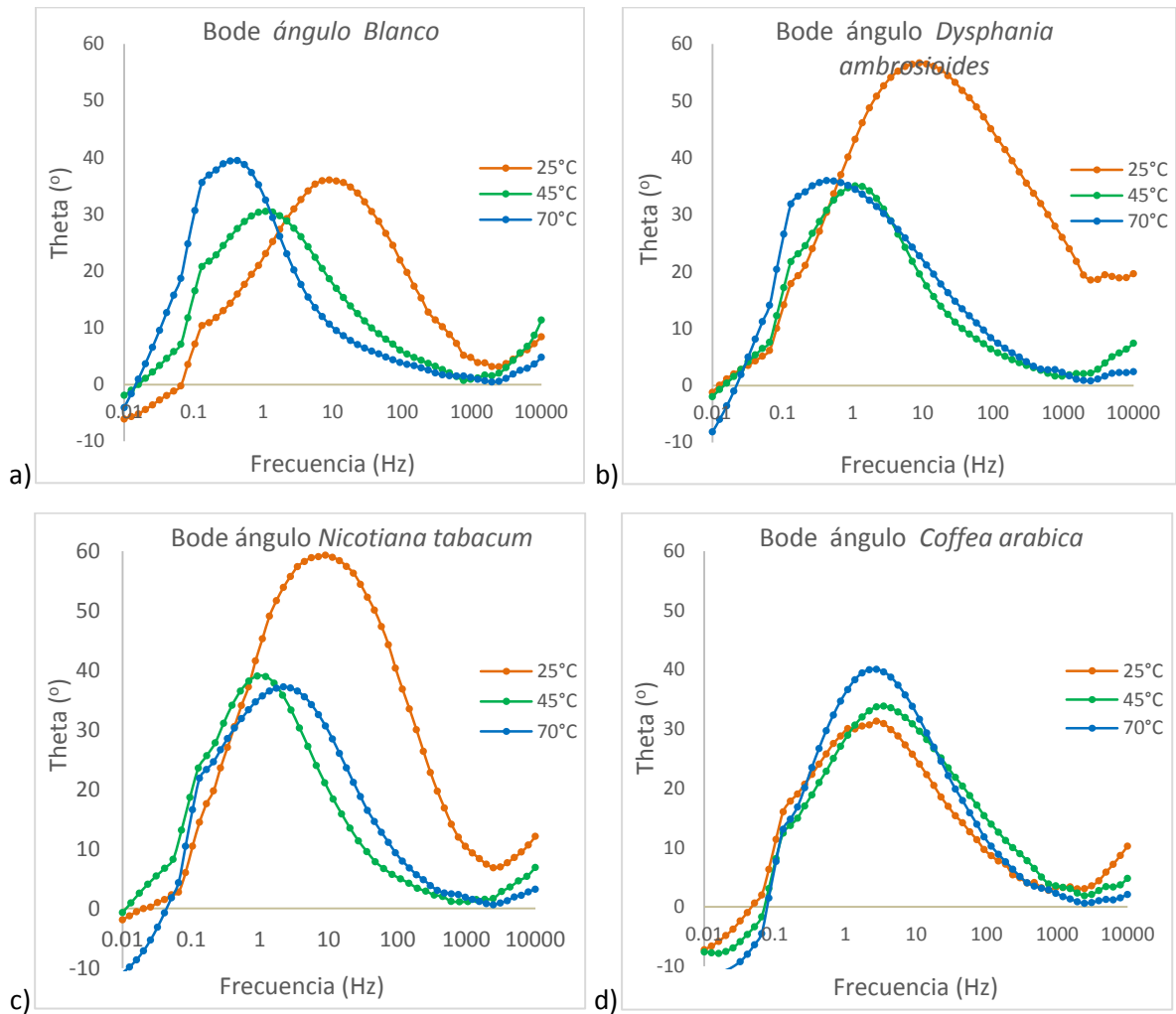


Figura 3.4 Diagramas de Bode Ángulo a 25°C, 45°C y 70°C a 1000 rpm para: a) Blanco (sin inhibidor), b) 50 ppm de extracto *Dysphania ambrosioides*, c) 50 ppm de extracto *Nicotiana tabacum* y d) 50 ppm de extracto *Coffea arabica*.

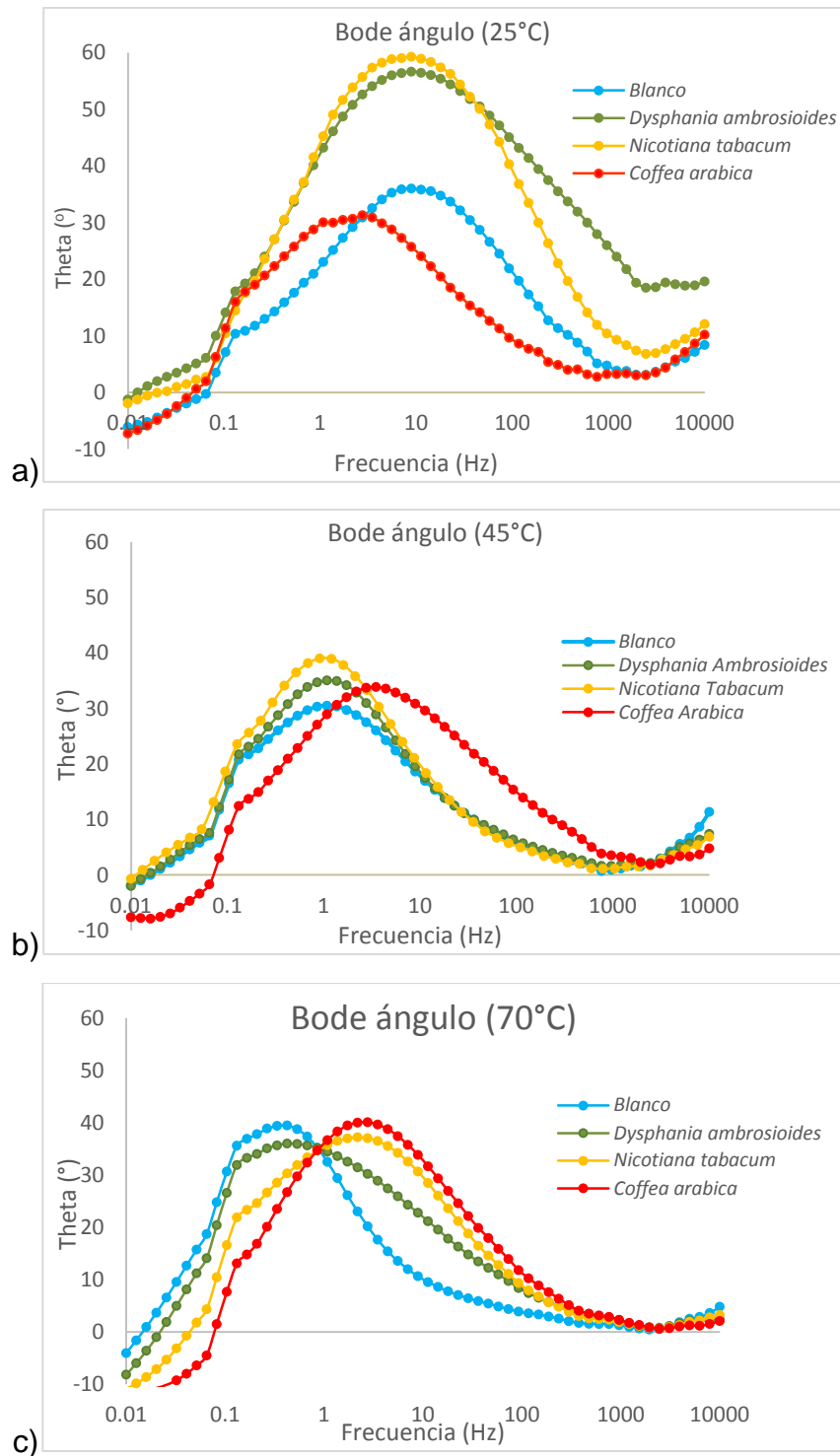


Figura 3.5 Diagramas de Bode Ángulo para *Blanco* (sin inhibidor), con adición de 50ppm de extracto de *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* a 1000 rpm para: a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C.

Esto lleva a especular que, en principio, no existe una película inhibidora que cubra a la superficie en su totalidad. Se podría entender este fenómeno al referirse a una superficie que tiene cuando menos un 0.05% de área descubierta, prácticamente es como si no existiera, lo cual se descarta debido al análisis, de Nyquist y Bode Módulo, previamente hecho y que solo se le atribuirá la tendencia fenomenológica de los mecanismo para sus símiles.

En la Figura 3.6 a) se observan curvas catódicas a 25°C cuyas corrientes límites son debidas a la reducción del oxígeno presente aunque en realidad no están del todo definidas. Así también, las curvas con extractos inhibidores están desplazadas hacia la izquierda a valores de $\log [i]$ más negativos con respecto al testigo, estos valores son muy pequeños, pero nos indican que hay un efecto en el sistema al agregar un extracto, este valor es más notable en la *Dysphania Ambrosioides*.

3.2 Gráficos de Tafel

En el caso de la Figura 3.6 b) y c) la tendencia de las curvas es muy similar, donde el Blanco sigue manteniendo a valores más altos en corriente (posición ligeramente a la derecha) sobre las curvas que representas los extractos inhibidores. Otro aspecto importante es que a potenciales más bajos tienden a coincidir y aproximarse las curvas. Recordando que al aumentar la temperatura no

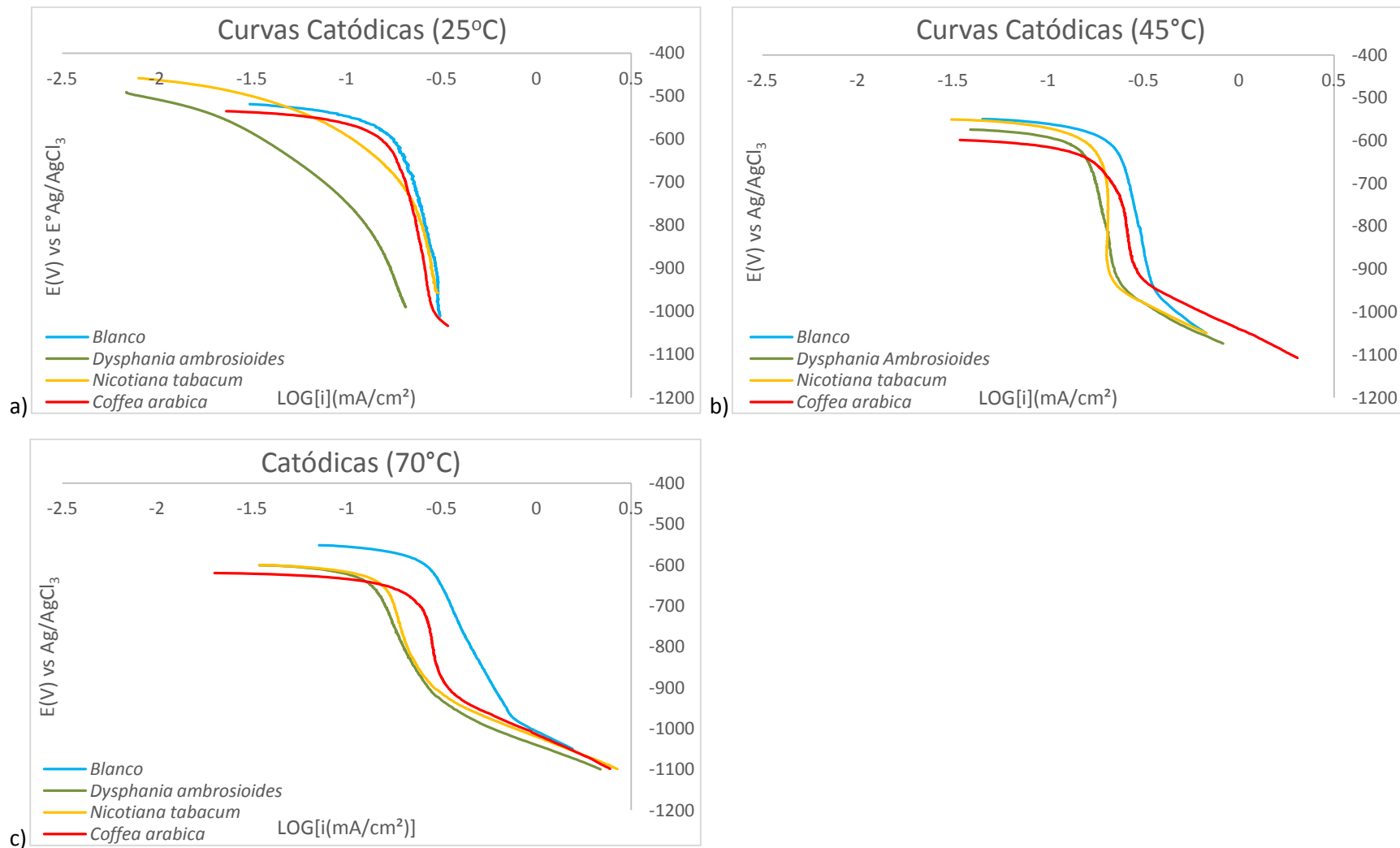


Figura 3.6 Curvas de polarización catódicas para *Blanco* (sin inhibidor), con adición de 50ppm de extracto de *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* a 1000 rpm para: a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C.

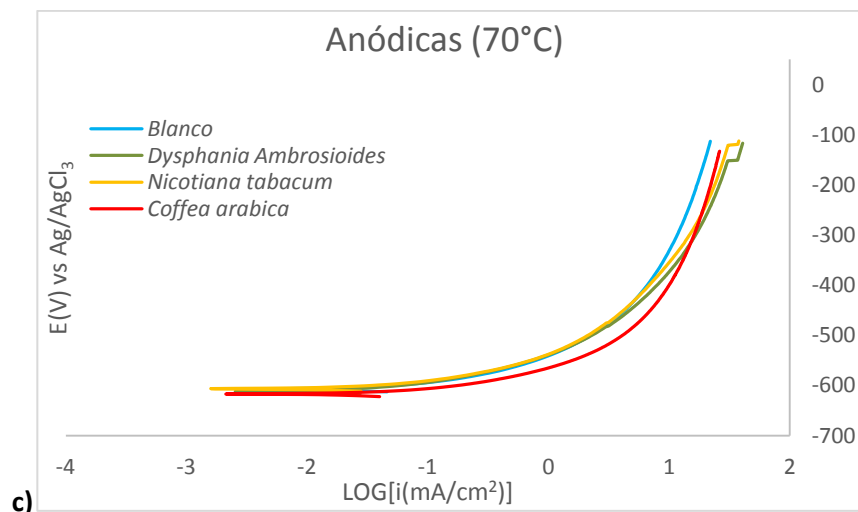
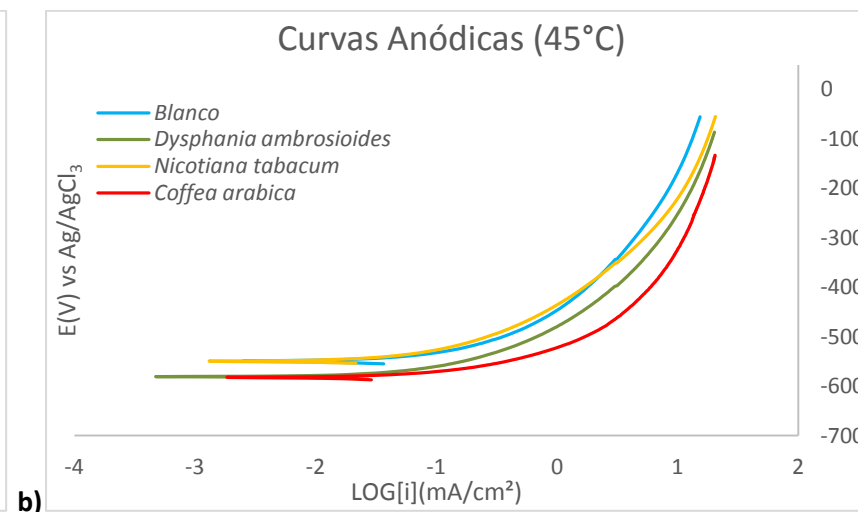
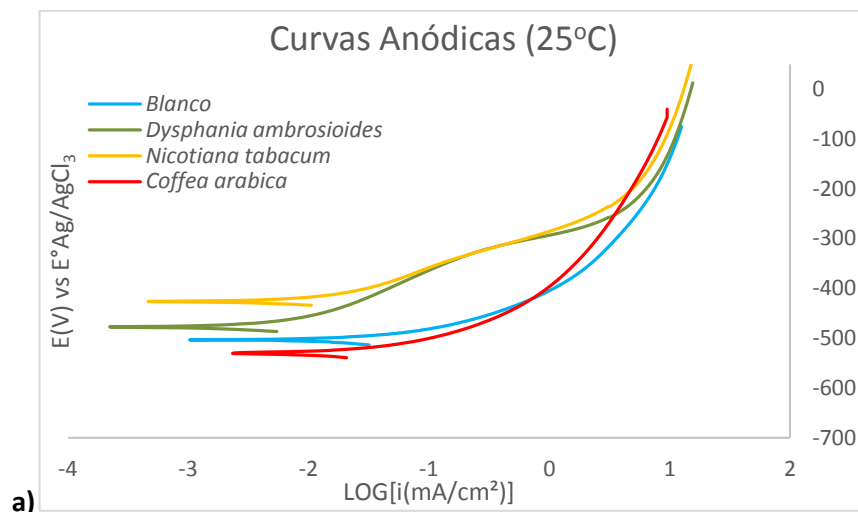


Figura 3.7 Curvas de polarización anódica para Blanco (sin inhibidor), con adición de 50ppm de extracto de *Dysphania ambrosioides*, *Nicotiana tabacum* y *Coffea arabica* a 1000 rpm para: a) 25°C, b) 45°C y c) 70°C.

solo se favorece la cinética de corrosión, sino el oxígeno va siendo eliminado (agente oxidante) y la corriente límite que se presentaba a 25°C Figura 3.6 a) difiere al no haber tal difusión de oxígeno. Por lo que la curva se activa hasta la reducción misma del agua que es donde hay una convergencia. Al calentar y eliminar el oxígeno podría estar encubriendo el efecto inhibitor de los extractos, pero al comparar la curva testigo (*Blanco*) se denota que ciertamente hay un impacto y dado que la cinética de corrosión se aumenta en gran medida solo se ven corrientes límite.

En el caso de las curva de polarización anódica Figura 3.7 a) existe un efecto notable tanto en el extracto de *Dysphania ambrosioides* y *Nicotiana tabacum*, donde el extracto de *Coffea arabica* y Blanco tienen una tendencia distinta, lo que implica la presencia de mecanismo diferente y que dado el análisis previo de impedancia electroquímica indica un efecto anódico a esas condiciones. En relación a la Figura 3.7 b) y c), a 45°C y 70°C respectivamente, cuyas curvas son prácticamente iguales y no para existir un efecto que diferencie a los inhibidores del testigo, es decir, no parece existir modificación del fenómeno anódico. No omitiendo mencionar, a la temperatura como detonante de las propiedades cinéticas y termodinámicas de la corrosión. A continuación se presenta la Figura 3.8 una serie de gráficos de Tafel, esta vez, variando el efecto de la temperatura sobre un mismo extracto o el Blanco. Para el caso de la Figura 3.8 a), b), c) y d) cuyas curvas se desplazan a potenciales más negativos y valores más altos en corriente al aumentar la temperatura.

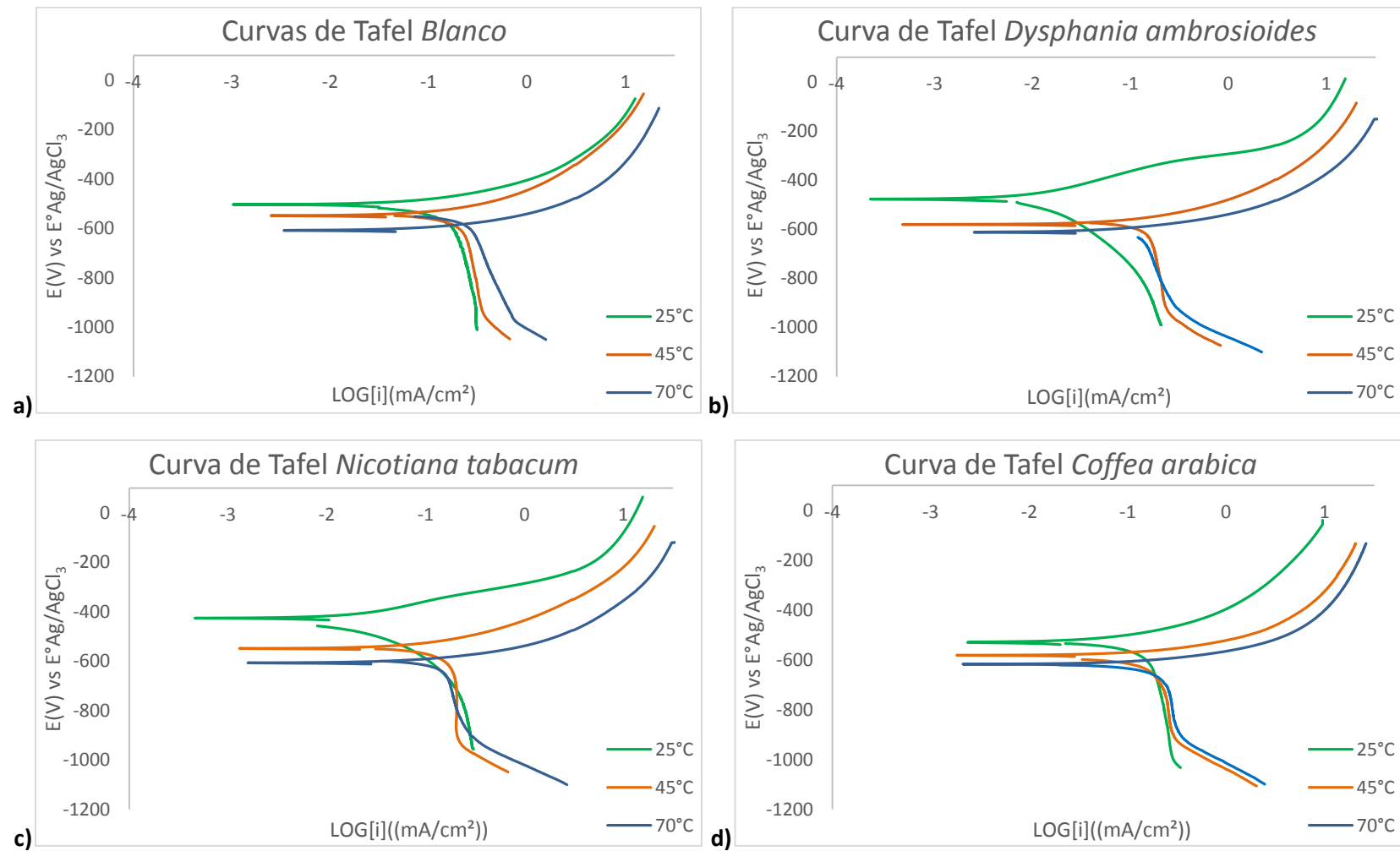


Figura 3.8 Curvas de Tafel a 25°C, 45°C y 70°C a 1000rpm para: a) *Blanco* (sin inhibidor), b) 50 ppm de extracto *Dysphania ambrosioides*, c) 50 ppm de extracto *Nicotiana tabacum* y d) 50 ppm de extracto *Coffea arabica*.

3.3 Resistencia a la polarización

Para los datos obtenidos a partir de R_p no se presentan los gráficos, ya que la pendiente de la curva que manifiesta únicamente aporta la resistencia a la polarización " R_p " (Ohm.cm^2). Esta se extrajo realizando regresión lineal a los valores de densidad de corriente positivos " i " (mA/cm^2), debido a un criterio de linealidad que no se presentaba a valores de " i " (mA/cm^2) negativos. Más adelante se presentan estos datos en la Tabla 3.1.

3.4 Velocidad de corrosión y eficiencias de inhibición

Tabla 3.1 Datos de R_p y R_{tc} . Valores de Velocidad de corrosión y eficiencia a partir de $EIS_{[Z]}$ (R_{tc}).

Extracto	T (°C)	R_p (ohm.cm^2)	$R_{tc[Z]}$ (ohm.cm^2)	$i_{\text{corr}[Z]}$ (mA/cm^2)	Vel_{corr} (mm/año)	Eficiencia %
Blanco	25	246.34	268.26	9.69E-02	1.137	-----
	45	209.8	141.02	1.84E-01	2.163	-----
	70	106.24	122.13	2.13E-01	2.497	-----
Dysphania ambrosioides	25	3421.63	3990.64	6.51E-03	0.076	93.28
	45	131.66	152.22	1.71E-01	2.004	7.36
	70	88.76	139.11	1.87E-01	2.193	12.20
Nicotiana tabacum	25	1762.24	2086.62	1.25E-02	0.146	87.14
	45	160.83	143.18	1.82E-01	2.130	1.51
	70	80.35	148.32	1.75E-01	2.056	17.66
Coffea arabica	25	204.72	228.08	1.14E-01	1.337	NA
	45	143.19	179.70	1.45E-01	1.697	21.52
	70	87.91	134.34	1.93E-01	2.271	9.08

A partir de los gráficos de Rp e EIS realizados se obtuvieron los datos presentados en Tabla 3.1. En primera instancia, existen dos columnas con valores de impedancia los primeros obtenidos a partir de Rp y los segundos a partir de EIS. El caso de la impedancia obtenida por EIS estos datos se obtuvieron mediante la simulación de semicírculos (circuitos eléctricos equivalentes) para el gráfico de Nyquist Figura 3.1. Se destaca que los datos para Rp, en su mayoría a excepción de Coffea arabica a 45°C, son menores a los obtenidos por EIS. Si bien, Rp suma todas las contribuciones resistivas tendría que tener valores más altos a los de impedancia que se supone esta excluyendo, en principio, la resistencia de la solución. Para el sistema, la resistencia de solución es prácticamente nula debido a la presencia de un electrolito fuerte (aquel que se disocia prácticamente en su totalidad).

Dado que para EIS se utilizó un software de aproximación para el diámetro del semicírculo se optó por utilizar esos datos y aplicar el criterio de los 120 mV/dec para la ec. De Stearn y Geary (ec. 1.3.2-1) y obtener la i_{corr} . No sobra mencionar que se podrían obtener las pendientes de los gráficos de Tafel, Figura 3.6 y Figura 3.7 o Figura 3.8, y aplicarse; o realizar extrapolación de Tafel y obtener directamente la i_{corr} . A partir de la i_{corr} se hace un análisis dimensional y se emplean las propiedades del electrodo de trabajo, para un acero 1018 se utilizan las del hierro (Fe), hasta llegar a unidades de milímetros por año (mm/año) y así se obtuvieron las velocidades de corrosión. Remembrando la descripción de las curvas anteriormente no es sorpresa que en Figura 3.9 las velocidades de

corrosión aumenten al incrementar la temperatura. La tendencia es clara, pero en el caso de la cafeína el comportamiento varía y que a 45°C la velocidad de corrosión (V_{corr}) es menor que en los otros extractos y blanco. Por lo que sería bueno agregar que la cafeína a 25°C, para el medio NaCl 3%, es insoluble y cuando aumenta la temperatura el extracto comienza a ser miscible en el medio, por lo que se puede asociar que a condiciones de temperatura mayor a 25°C la cafeína está interactuando en mayor medida con el sistema.

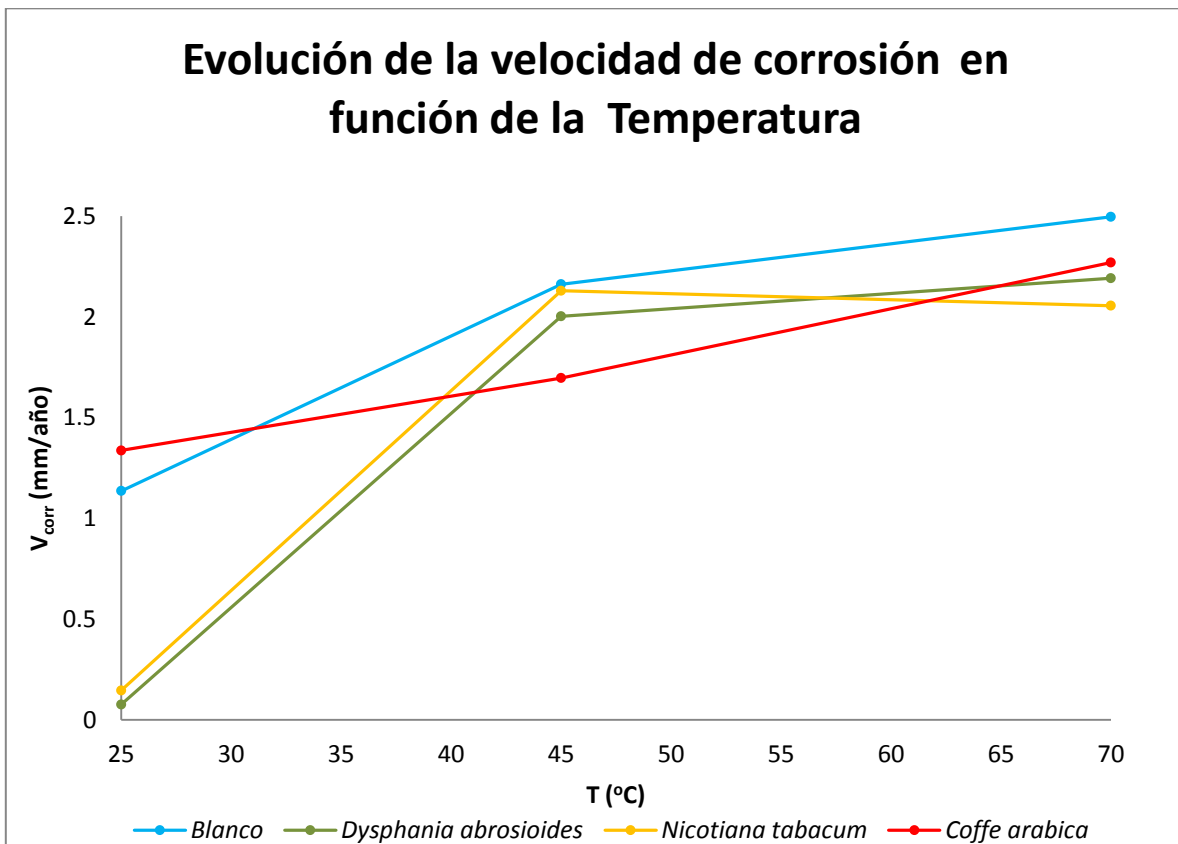


Figura 3.9 Gráfica que representa la variación de la velocidad de corrosión en función de la temperatura.

A partir de las velocidades de corrosión se toma al Blanco como referencia y se calcula la eficiencia de inhibición, cuyo valor es de importancia si es mayor al 90% según la norma. La eficiencia de inhibición es el cociente del sustrato de Vel_{corr} con inhibidor menos Vel_{corr} sin inhibidor entre Vel_{corr} con inhibidor en su forma porcentual.

En seguida se muestra en la Figura 3.11 a) y b) visualizadas las eficiencias de corrosión de dos formas (para su mejor comprensión) a partir de los datos de la Tabla 3.1. Las eficiencia de inhibición fue superior al 90% en el caso del extracto de *Dysphania ambrosioides* con un valor de 93.28 y en el caso del extracto de *Nicotiana tabacum* fue cercano al 90% con un valor de 87.14%. Si bien del análisis previamente hecho se sabía que el extracto de *Dysphania ambrosioides* y *Nicotiana tabacum*, a 25°C tenían posibilidad de lograr estos valores, se debe enfatizar que finalmente el sistema es sumamente agresivo bajo dos circunstancias. La primera es el medio que no solo es altamente conductor, sino que hay presencia de cloruros. La segunda es que se ve comprometida la persistencia de la película debido al flujo turbulento. Esto implica otras consideraciones como por ejemplo, si la película inhibidora es parcialmente retirada, el electrodo presenta una celda de concentración teniendo corrosión localizada (crevice) sumada al hecho del flujo. El mismo efecto se presentará si una capa de óxido es parcialmente removida ya que igualmente habrá una celda de aireación diferencial. Figura 3.10

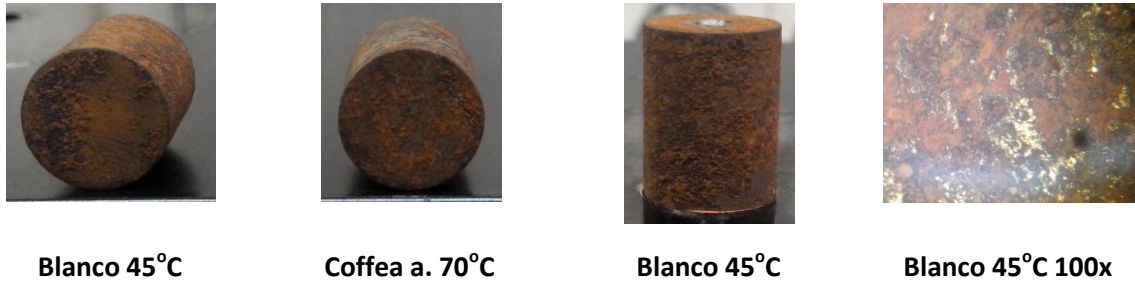


Figura 3.10 Capa de óxido irregular sobre la superficie del electrodo

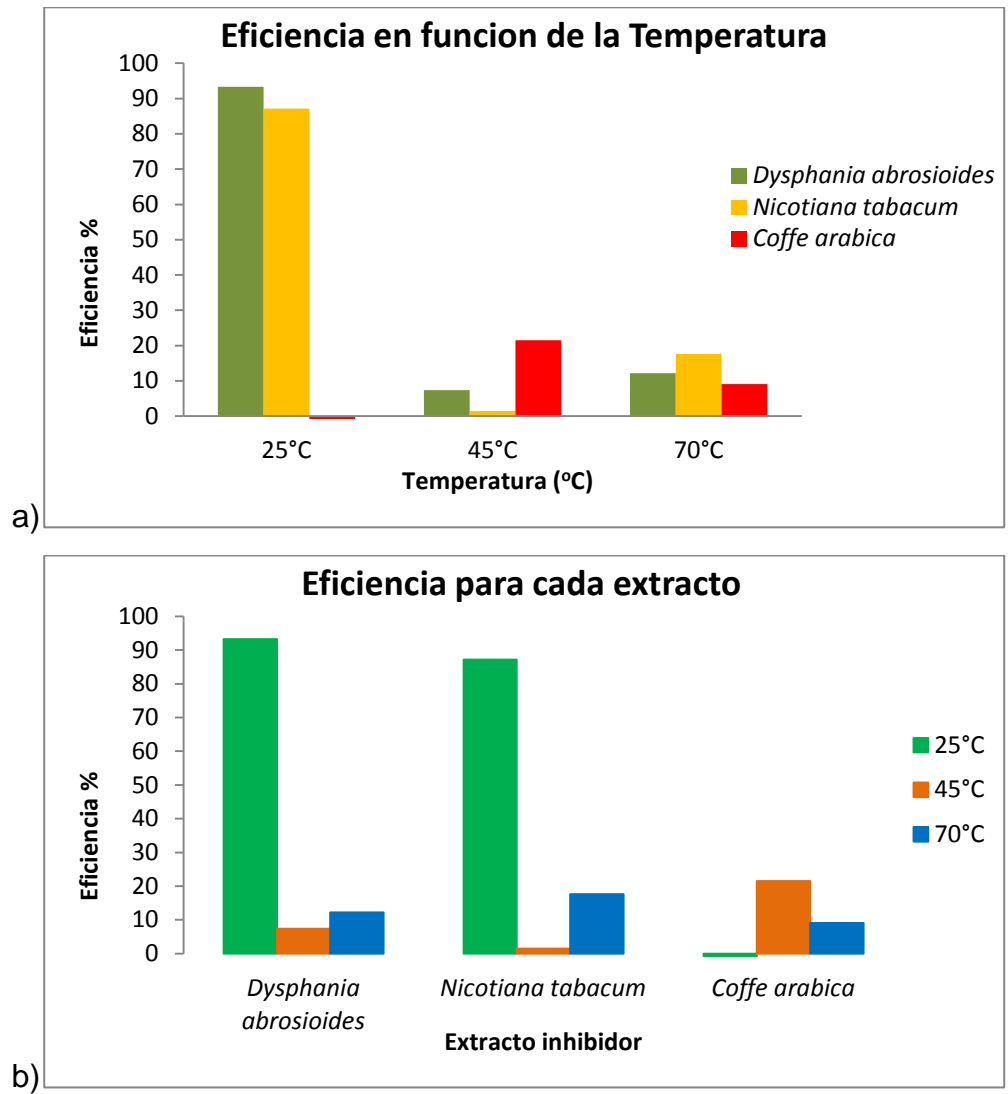


Figura 3.11 a) gráfica de eficiencia vs Temperatura y b) gráfico de eficiencia para cada extracto inhibidor.

Finalmente para el caso del extracto de Coffea arabica a 25°C se tiene una eficiencia negativa lo cual en términos porcentuales o de correlación no tiene sentido, es por eso que en el gráfico solo se representa el lugar que debiera estar ocupando y en términos de análisis su eficiencia será de cero.

CAPITULO 4.

4. CONCLUSIONES

- i. Los extractos de *Nicotiana tabacum* y *Dysphania ambrosioides* polarizan al sistema a valores más positivos en potencial, es decir, se comportan como inhibidores anódicos. Por el contrario, el extracto de *Coffea arabica* actúa catódicamente.

- ii. La temperatura modifica el potencial catódicamente y al aumentarla el efecto inhibitor es disminuido, de tal forma que su desempeño funcional y cuantitativo, de los extractos, es nulo.

- iii. La eficiencia máxima de inhibición del extracto *Nicotiana tabacum* y *Dysphania ambrosioides* a 25°C, a 1000 rpm y con una solución NaCl 3% es de 93.28% y 87.14% respectivamente.

- iv. El extracto de *Coffea arabica* muestra no actuar como inhibidor, sino como promotor del fenómeno de corrosión a la temperatura más baja trabajada (25°C).

BIBLIOGRAFÍA

1. Ávila Javier, Genescá Juan, “Mas allá del Herrumbre”
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/masalIla.htm> (consultado 26 de febrero de 2015).
2. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lqi/coatl_p_m/capitulo2.pdf
(consultado el 26 de febrero de 2015)
3. Gómez de León Hijes Félix Cesaré, “Manual básico de corrosión para ingenieros”, EDITUM 2004, pág. 13-14.
4. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España CSIC 1991, pág. 167.
5. Alvarado Cortés José Omar, Tesis, “Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido”.
<http://www.uaeh.edu.mx/docencia/Tesis/icbi/licenciatura/documentos/Seleccion%20electroquimica.pdf>
6. Olvera Martínez ME, Mendoza Flores J, Genescá J. Capítulo 6. “Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO₂ y la determinación de la eficiencia de inhibidores de corrosión”. Valdez Salas B, & Shcorr Wiener M (eds.) Corrosión y preservación de la influencia industrial. Barcelona, España: OmniaScience; 2013 pág. 103-129.
7. Baboian Robert, Corrosion test and standards, 2nd edition, 2005, págs. 480-485.
8. Pourbaix Marcel, Lectures on Electrochemical Corrosion, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON 1995, 2005 480-485.

9. Rodríguez Gómez Francisco Javier, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de velocidad de corrosión, Resistencia a la polarización, <http://www.labcorr.net/libro/LPR.PDF>. (26 de febrero de 2015)
10. Olvera Martínez ME, Mendoza Flores J, Genescá J. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF> (consultado 26 de febrero de 2015)
11. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2008000200005&script=sci_arttext (consultado el 27 de febrero de 2015)
12. Genescá Juan, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de velocidad de corrosión, Técnica de extrapolación de Tafel, <http://labcorr.net/libro/Tafel2.pdf> (consultado 26 de febrero de 2015)
13. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/917/Capitulo4.pdf> (consultado el 27 de febrero de 2015)
14. ASTM D1141-98 STANDARD PRACTICE FOR THE PREPARATION OF SUBSTITUTE OCEAN WATER
15. G. Kelly Robert , R. Scully John , Shoesmith David , Buchheit Rudolph G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering CRC Press, 13/09/2002
16. <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8231/1/CorrTema5.pdf> (consultado el 27 de febrero de 2015)
17. <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/14738/1/ESTUDIO%20AVANZADO%20DE%20CORROSION.pdf> (consultado el 27 de febrero)
18. NRF-005-PEMEX-2009 PROTECCIÓN INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES

19. NRF-001-PEMEX-2013 TUBERIA DE ACERO PARA TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS
20. Smokeless tobacco or health an international perspective by DIANE Publishing Company, 01/08/1993, page 99
21. Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and their Metabolites, J.W. Gorrod, P. Jacob III, Elsevier, 02/11/1999, page 69-147
22. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/11148/1/PFC1.pdf>
(Consultado el 27 de febrero de 2015, *coffea arabica*)
23. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2007000200004&script=sci_arttext (Consultado el 27 de febrero de 2015, *Nicotiana tabacum*)
24. http://www.latamjpharm.org/trabajos/24/4/LAJOP_24_4_3_2_5177IEM200.pdf
(Consultado el 26 de febrero de 2015, *dysphania ambrosioides*)
25. http://www.latamjpharm.org/trabajos/26/1/LAJOP_26_1_3_3_YP6L94FT91.pdf
(Consultado el 26 de febrero de 2015, *dysphania ambrosioides*)
26. Caferrata Lázaro F., Jeandupeux René y Rimada Rubén S. "Método Simple y Rápido para la Determinación de Ascaridol en Medio Acuoso Utilizando CLAE (RP-HPLC)" http://www.latamjpharm.org/trabajos/24/4/LAJOP_24_4_3_2_5177IEM200.pdf (Consultado el 27 de febrero de 2015, *dysphania ambrosioides*)
27. Bramfitt B. L., Bencoter A.O. Metallographer's Guide: Practice and Procedures for Irons and Steels, pag. 233.
28. http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/viscoh2o.pdf y http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/denh2o.pdf (consultado 23 de febrero de 2015)