

# TESIS

## que para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

TITULO:

# COMPORTAMIENTO DE INHIBIDORES "VERDES" EN LA CORROSIÓN DE ACERO 1018 EN MEDIOS ÁCIDOS

**PRESENTA** M.C. JUAN PABLO FLORES DE LOS RÍOS

**DIRECTOR DE TESIS** Dr. MIGUEL ÁNGEL NERI FLORES

**CO-DIRECTOR** Dr. ALBERTO MARTÍNEZ VILLAFAÑE

CHIHUAHUA, CHIH.

**FEBRERO DE 2016** 

### AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios, la fortaleza, la salud y la fe que me brindo para lograr concluir satisfactoriamente este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), gracias por el apoyo económico durante el tiempo que permanecí en el trabajo doctoral.

Mucha gracias al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. por permitir realizar mi preparación doctoral, gracias por hacerme participe de su personal estudiantil.

Gracias al Dr. Alberto Martínez Villafañe, persona que con la humildad que lo caracteriza, logro ganar toda mi admiración, respeto y cariño. Gracias por siempre dedicarme tiempo, gracias por esos regaños, esas palabras de aliento, pero sobre todo, gracias por la asesoría brindada en este trabajo y en cuestiones de la vida personal. Nunca me cansare de agradecer que creyera en mí.

Al Dr. Miguel Ángel Neri Flores, muchas gracias por la asesoría brindada. Gracias por siempre estar pendiente, por atenderme y dedicar tiempo hacía el trabajo de investigación y hacía mi persona.

Enorme agradecimiento a quienes han estado presentes semestre con semestre en adelantos del trabajo doctoral, el Dr. José Guadalupe Chacón Nava, Dr. Caleb Carreño Gallardo, Dra. Norma Rosario Flores Holguín, gracias por ese apoyo, esos regaños, esas observaciones. Gracias al comité evaluador. ¡Gracias por todo!

A la persona más importante en mi vida, mi esposa, Anabel De la Cruz Delgado, agradecerte por soportar momentos complicados en nuestras vidas, entenderme y amarme día a día. Siempre eres y serás mi gran orgullo. Nunca cambies, ¡te amo!

A la princesa de la casa, mi pequeño tormento, Juana Ximena Flores De la Cruz, gracias por ser ese motor en nuestras vidas, eres el alma de la casa. Cada día al despertar y ver tu sonrisa es para mí una inyección de vitaminas, tú tienes el poder de cambiar mi estado de ánimo con alguna frase o palabra tan espontánea y curiosa. Gracias por frases como: papá, ¿iras hoy a cinvar?, ¡anoche dabas miedo-ahorita das lástima!, soy tu hija-¡que esperabas...! y muchas más frases inmortalizadas por amigos y familiares.

A los miembros de mi familia, agradecerles todo el apoyo y respaldo, especialmente a mi madre, la Sra. María Teresa De los Ríos Deras, que a pesar de grandes pérdidas familiares, sigue siendo el pilar de nuestra familia. Madre, no tengo palabras que describan lo feliz que siento llevar tu apellido y tu sangre. Gracias por el apoyo incondicional. A mis hermanos, Luis Ángel Flores De los Ríos y Oscar Iván Flores De los Ríos, los mejores cómplices en mi niñez y mis mejores amigos en la actualidad, gracias por demostrarme su fortaleza y carácter. Siempre contarán conmigo. ¡Los quiero!.

Muchas gracias a los técnicos del grupo de Corrosión y Protección, a Ing. Gregorio Vázquez Olvera, al Ing. Jair Marcelo Lugo Cuevas, M.C. Adán Borunda Terrazas, Dr. Víctor Manuel Orozco Carmona, gracias por darme el soporte para realizar los diferentes experimentos, pero sobre todo, ¡gracias por su amistad!.

M.C. Kathi Alejandra Ramírez Balderrama y a M.C. Linda Landeros Martínez, gracias por todo el apoyo brindado en la parte teórica del trabajo. Les agradezco esos momentos de risas, esos momentos en que me demostraron ser excelentes personas y excelentes estudiantes. En verdad fue un placer trabajar con ustedes.

A todo el grupo de estudiantes del área, gracias por su ayuda y su amistad, sobre todo a I.Q. Mercedes, quien formo parte de la investigación, ¡gracias por todo el apoyo!.

A todas las personas que contribuyeron en la realización de este trabajo, investigadores, técnicos y alumnos de otras áreas, ¡gracias por el apoyo!.

"No junten tesoros y reservas aquí en la tierra, donde la polilla y el óxido hacen estragos, y donde los ladrones rompen el muro y roban. Junten tesoros y reservas en el Cielo, donde no hay polilla ni óxido para hacer estragos, y donde no hay ladrones para romper el muro y robar. Pues donde está tu tesoro, allí estará también tu corazón"

Mateo 6: 19-21





## RESUMEN

El trabajo presenta el efecto del extracto de Opuntia ficus-indica (Nopal) y el extracto de Agavoideae (Agave) como inhibidores verdes de la corrosión de un acero 1018 en una solución ácida de HCl 1M. El estudio consiste en pruebas gravimétricas y evaluación electroquímica mediante las técnicas de curvas de polarización (CP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Además, se caracterizaron los especímenes mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia de fuerza atómica (MFA), infrarrojo con transformada de fourier (IR-TF) y cromatografía líquida de alta resolución. La concentración de los inhibidores en la solución ácida fue desde 0 hasta 300ppm en temperaturas de 25, 40 y 60°C. Los inhibidores (extracto de Nopal y de Agave) presentan un mecanismo de inhibición de tipo mixto. El comportamiento es atribuido a la adsorción de moléculas en la superficie metálica, en el extracto de Nopal la pectina y el ácido ascórbico, y en el extracto de Agave el fructano y la inulina. La isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta en el estudio de los inhibidores (Nopal y Agave), valores cercanos a -20kJ/mol representan un fenómeno físico de adsorción. Los cálculos de química computacional se realizaron usando DFT con B3LYP/6-31G(d) en presencia del solvente IEFCPCM/con agua, obteniendo resultados teóricos que se correlacionan a los resultados experimentales. Las mejores eficiencias se obtuvieron con el extracto de Nopal.





## ABSTRACT

The effect of Opuntia ficus-indica (Nopal) and Agavoideae (Agave) as greens corrosion inhibitors for carbon steel 1018 in 1M HCl solution have been investigated by using weight loss tests, potentiodynamic polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Also, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Highperformance liquid chromatography were applied. The inhibitor concentrations used ranged from 0 to 300 ppm at 25, 40, and 60°C. The inhibitors (Nopal and Agave) were founds to behave as a mixed-type inhibitor. The inhibition behavior has been associated with adsorption effects for inhibitors. In fact, the adsorption of the inhibitor on the steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm. On the whole, the highest efficiency was obtained in the Opuntia ficus-indica. Quantum chemical calculations using DFT at the B3LYP/6-31G(d) in the presence the solvent IEFCPCM/water, level of theory was further used to calculate some electronic properties of the molecule in order to ascertain any correlation between the inhibitive effect and molecular structure of Opuntia ficus-indica (Nopal) and Agavoideae (Agave) extracts. The presence of organic compounds were responsible for the corrosion inhibition. The best efficiencies were founds in the Nopal extract.





## INDICE DE CONTENIDO.

INTRODUCCIÓN1		
CAP	PÍTULO	91
1.	ESTA	DO DEL ARTE
1	.1. (	CORROSIÓN
	1.1.1	Mecanismos de la Corrosión
	1.1.	1.1 Corrosión uniforme
	1.1.	1.2 Corrosión por picaduras
	1.1.	1.3 Corrosión por rendijas/hendiduras
	1.1.	1.4 Corrosión galvánica
	1.1.	1.5 Corrosión erosión
	1.1.	1.6 Corrosión por cavitación
	1.1.	1.7 Corrosión asistida por esfuerzo
	1.1.	1.8 Corrosión fatiga
	1.1.	1.9Corrosión en alta temperatura
	1.1.	1.10 Corrosión atmosférica
	1.1.	1.11Corrosión por micro-organismos
	1.1.2	Costos de la Corrosión7
	1.1.3	Métodos de Control de la Corrosión
1	.2. 1	INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN9
	1.2.1	¿Qué es un Inhibidor?9
	1.2.2	Clasificación de los Inhibidores
	1.2.3	Aplicaciones de los Inhibidores de la Corrosión11
	1.2.4	Adsorción del inhibidor en la superficie metálica
	1.2.5	Inhibidores de Adsorción en Medios Ácidos11
	1.2.6	Principales tipos de Adsorción
1	.3. 1	INHIBIDORES VERDES DE LA CORROSIÓN 13
	1.3.1	Nopal 15
	1.3.2	Agave
1	.4.	FÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS 18
	1.4.1	Curvas de Polarización (CP)18
	1.4.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)
1	.5. (	QUÍMICA COMPUTACIONAL
	1.5.1	Fundamentos de la Mecánica Cuántica
	1.5.2	Métodos de Mecánica Cuántica



### **DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES**



1.5.3	Teoría de Funcionales de la Densidad	23
1.5.4	Funcionales Tradicionales.	23
1.5.5	6 Conjunto Base	24
1.5.6	Programas en Química Computacional.	25
JUSTIFIC	CACIÓN	27
HIPÓTES	'IS	28
OBJETIV	<i>OS</i>	29
Genera	l	29
Particu	lares	29
CAPÍTUL	0 2	30
2. MAT	TERIALES Y MÉTODOS	30
2.1.	PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES	30
2.1.1	Especímenes para pruebas Gravimétricas	30
2.1.2	Especímenes para pruebas Electroquímicas	32
2.2.	OBTENCIÓN DEL INHIBIDOR	33
2.2.1	Extracto de Nopal (Opuntia-ficus indica) y Extracto de Agave (Agavoideae).	33
2.3.	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ÁCIDA	33
2.4.	ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO	34
2.5.	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO	36
2.5.1	. Curvas de Polarización.	36
2.5.2	2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	37
2.6.	CARACTERIZACIÓN DE LOS ESPECÍMENES ENSAYADOS	39
2.6.1	. Microscopia Electrónica de Barrido	39
2.6.2	2. Microscopia de Fuerza Atómica.	39
2.6.3	8. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier	40
2.7.	QUÍMICA COMPUTACIONAL.	40
2.7.1	. Estación de Trabajo	40
2.7.2	2. Software de Trabajo	41
2.	7.2.1. Gaussian	41
2.	7.2.2. Gauss View	41
2.7.3	B. Propiedades Moleculares Calculadas.	42
2.	7.3.1. El Potencial Químico Electrónico	42
2.	7.3.2. Electronegatividad.	43
2.	7.3.3. Índice de electrofilicidad	43
2.	7.3.4. Dureza Química	43





2.7.3.5. Momento Dipolar	. 44
2.7.3.6. GAP de Energía.	. 44
2.7.3.7. Fracción de Electrones Transferidos	. 44
2.7.3.8. Índices de Fukui	. 45
2.7.4. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).	. 46
2.7.5. Moléculas Inhibidoras.	. 47
2.7.5.1. Extracto de Nopal: Pectina y Ácido Ascórbico	. 47
2.7.5.2. Extracto de Agave: Fructano y la Inulina	. 47
CAPÍTULO 3	. 49
3. RESULTADOS OBTENIDO Y DISCUSIÓN	. 49
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO 1018	. 49
3.1.1. Análisis por chispa.	. 49
3.1.2. Análisis Micro-estructural.	. 49
3.2 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO	. 51
3.2.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus indica)	. 51
3.2.2. Extracto de Agave ( <i>Agavoideae</i> )	. 55
3.3 ANÁLISIS MICROSCÓPICO	. 58
3.3.1. Extracto de Nopal ( <i>Opuntia-ficus indica</i> )	. 58
3.3.1.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	. 58
3.3.1.2. Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)	. 60
3.3.2. Extracto de Agave.	. 62
3.3.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	. 62
3.3.2.2. Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).	. 64
3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	. 66
3.4.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus Indica).	. 66
3.4.1.1. Curvas de Polarización (CP)	. 66
3.4.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	. 70
3.4.2. Extracto de Agave ( <i>Agavoideae</i> )	. 74
3.4.2.1 Curvas de Polarización (CP)	. 74
3.4.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	. 78
3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE	
FOURIER (IR-FT).	. 82
3.5.1. Extracto de Nopal ( <i>Opuntia-ficus Indica</i> ).	. 82
3.5.2. Extracto de Agave ( <i>Agavoideae</i> )	. 87
3.6 ANÁLISIS TERMODINÁMICO	. 92
3.6.1. Isotermas de Adsorción. Extracto de Nopal (Opuntia ficus-indica)	. 92
3.6.2. Isotermas de Adsorción. Extracto de Agave	. 94
3.6.3. Análisis de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	. 96





3.7 QUÍMICA COMPUTACIONAL	
3.7.1. Construcción de Moléculas	
3.7.2. Cálculos de Química Computacional	
3.7.2.1. Índices de Fukui	
CONCLUSIONES	111
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	113
REFERENCIAS.	





## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Celular dañado debido al fenómeno de corrosión	3
Figura 2. Porcentaje y costo de la corrosión en diferentes categorías en los Estados Unid	os.
	7
Figura 3. Ejemplo de la protección de inhibidores. Izquierda, barra de acero sin inhibido	r.
Derecha, barra de acero en presencia de Inhibidor	9
Figura 4. Velocidad de corrosión en función a la concentración del inhibidor	. 10
Figura 5. Curva que muestra la eficiencia del inhibidor en función a la concentración	. 10
Figura 6. Aplicación de inhibidores de la corrosión, limpieza ácida en tubería	. 11
Figura 7. Representación esquemática de la doble capa con una polarización negativa	
(izquierda) y positiva (derecha)	12
Figura 8. Opuntia ficus-indica.	. 15
Figura 9. Agavoideae.	. 17
Figura 10. Cortadora EXOTOM de la marca Struers.	30
Figura 11. Acero 1018 antes y después del corte.	30
. Figura 12. Pulidora LECO	. 31
Figura 13. Equipo de ultrasonido, marca BRANSON	31
Figura 14. Fisher Scientific. Mufla eléctrica.	31
Figura 15. Balanza OHAUS de la serie Adventurer-Pro.	32
Figura 16. Electrodos de acero 1018 para pruebas Electroquímicas	32
Figura 17. Representación esquemática de la obtención de los extractos	33
Figura 18. Representación de la adición del extracto y el acero al ambiente ácido	34
Figura 19. Equipo de baño María, empleado para pruebas Gravimétricas a diferentes	
temperaturas	34
Figura 20. Celda típica de tres electrodos.	36
Figura 21. Potenciostato/Galvanostato Autolab-84861. Equipo para la medición de CP	37
Figura 22. Solartron Impedance/Gain-Phase analizador SI 1260	37
Figura 23. Circuito eléctrico equivalente.	38
Figura 24. Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM 5800LV	39
Figura 25. Microscopio SPM modelo MultiMode IVa, Veeco Instruments, Inc	39
Figura 26. Perkin Elmer model Spectroscopy.	40
Figura 27. Estación de Trabajo marca DELL, modelo DELL PRECISION	. 41
Figura 28. Gaussian 09	. 41
Figura 29. Programa Gauss View.	42
Figura 30. Ejemplo de Librerías en el programa Gauss View	42
Figura 31. HPLC Thermo Scientific ProFlow de la serie 3000 modelo RSLCnano con la	L
fase estacionaria Acclaim TM 120.	46
Figura 32. Estructura molecular de la Pectina	47
Figura 33. Estructura molecular del Ácido Ascórbico	47
Figura 34. Estructura molecular de Fructano.	48





Figura 35. Estructura molecular de Inulina	8
Figura 36. Micro-estructura del Acero 1018. Imagen a 500x de aumento	0
Figura 37. Eficiencia del extracto de Nopal en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 25°C 5	1
Figura 38. Eficiencia del extracto de Nopal en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 40°C 5	2
Figura 39. Eficiencia del extracto de Nopal en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 60°C 54	4
Figura 40. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 25°C 5.	5
Figura 41. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 40°C 50	6
Figura 42. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 60°C 57	7
Figura 43. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 25°C 5	8
Figura 44. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 40°C 5	9
Figura 45. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 60°C59	9
Figura 46. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 25°C 6	0
Figura 47. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 40°C 6	1
Figura 48. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	
extracto de Nopal a 60°C 6	1
Figura 49. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con	_
extracto de Agave a 25°C	2
Figura 50. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCI IM a 40°C. (C) Espècimen de acero inmerso en HCI IM con	~
extracto de Agave a $40^{\circ}$ C	3
Figura 51. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero	)
inmerso en HCI IM a 60°C. (C) Especimen de acero inmerso en HCI IM con	2
extracto de Agave a 60°C. $6$	3
Figura 52. Imagenes de MFA. (A) Especimen de acero desbastado. (B) Especimen de acero	)
inmerso en HCI IM a 25°C. (C) Especimen de acero inmerso en HCI IM con	4
Eigure 52 Imágenes de MEA (A) Espásimon de serre deshertede (D) Espásimon de ser	4
rigura 55. Imagenes de IVIFA. (A) Especimien de acero desbastado. (B) Especimien de acero inmorso en HCl 1M e 40°C. (C) Espécimien de acero inmorso en HCl 1M cor	נ
infinition en ficti fivita 40 C. (C) Especificien de acero infinerso en ficti fivita con extracto de Agence e $40^{\circ}$ C	5
exitació de Agave a 40 C 0.	S





Figura 54. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero
inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con
extracto de Agave a 60°C65
Figura 55. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 25°C
Figura 56. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 40°C
Figura 57. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 60°C
Figura 58. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M
a 25°C
Figura 59. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 40°C
Figura 60. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M
a 60°C
Figura 61. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 25°C
Figura 62. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 40°C
Figura 63. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en
HCl 1M a 60°C
Figura 64. Diagramas de Nyquist del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en HCl 1M
a 25°C
Figura 65. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M
a 40°C
Figura 66. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M
a 60°C
Figura 67. Picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
75ppm de Extracto de Nopal a 25°C
Figura 68. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
300ppm de Extracto de Nopal a 40°C 84
Figura 69. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
300ppm de Extracto de Nopal a 60°C 86
Figura 70. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
300ppm de Extracto de Agave a 25°C
Figura 71. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
300ppm de Extracto de Agave a 40°C
Figura 72. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de
300ppm de Extracto de Agave a 60°C
Figura 73. Isotermas de adsorción (Langmuir) del extracto de Nopal en la superficie del
acero 1018. Resultados en base a los datos obtenidos mediante CP 93





Figura 74. Isotermas de adsorción (Langmuir) del extracto de Agave en la superficie del
acero 1018. Resultados en base a los datos obtenidos mediante EIE
Figura 75. HPLC para el extracto de Nopal empleando tres fases móviles diferentes 96
Figura 76. HPLC para el extracto de Agave empleando tres fases móviles diferentes 97
Figura 77. Moléculas de Inicio. Extracto de Nopal y Extracto de Agave
Figura 78. Moléculas optimizadas con el funcional B3LYP y el conjunto base 6-31(d) con
IEFCPCM con agua como solvente100
Figura 79. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO
(the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied
molecular orbital) del extracto de Nopal: Pectina 104
Figura 80. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO
(the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied
molecular orbital) del extracto de Nopal: Ácido Ascórbico 105
Figura 81. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO
(the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied
molecular orbital) del extracto de Agave: Fructano 106
Figura 82. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO
(the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied
molecular orbital) del extracto de Agave: Inulina 107
Figura 83. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 44. Molécula de
pectina, extracto de Nopal 108
Figura 84. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 44. Molécula de
ácido ascórbico, extracto de Nopal 108
Figura 85. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 33. Molécula de
fructano, extracto de Agave109
Figura 86. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de nitrógeno 9. Molécula de
inulina, extracto de Agave110





## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Comparación entre la Fisisorción y la Quimisorción1	3
Tabla 2. Caracterización del Acero, análisis químico y análisis por chispa	19
Tabla 3. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 25°C adicionando extracto de	
Nopal5	52
Tabla 4. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 40°C adicionando extracto de	
Nopal	53
Tabla 5. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 60°C adicionando extracto de	
Nopal	54
Tabla 6. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 25°C adicionando extracto de	
Agave5	55
Tabla 7. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 40°C adicionando extracto de	
Agave5	56
Tabla 8. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 60°C adicionando extracto de	
Agave5	57
Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acero	i
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C.	57
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acer	0
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.	58
Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acer	0
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.	59
Tabla 12. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C	71
Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C	12
Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C	73
Tabla 15. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acer	0
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C.	15
Tabla 16. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acer	0
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.	16
Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acer	0
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.	78
Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C	79
Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C 8	30
Tabla 20. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia Impedancia	
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C 8	31





Tabla 21. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 75ppm de Extracto de Nopal a 25°C
Tabla 22. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 300ppm de Extracto de Nopal a 40°C
Tabla 23. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 300ppm de Extracto de Nopal a 60°C
Tabla 24. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 25°C.
Tabla 25. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 40°C
Tabla 26. Identificación de los picos característicos mediante FT-IR. Acero 1018 en HCl
1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 60°C.
Tabla 27. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de
extracto de Nopal a diferentes temperaturas
Tabla 28. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de
Tabla 28. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia deextracto de Agave a diferentes temperaturas.95
<ul> <li>Tabla 28. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de extracto de Agave a diferentes temperaturas</li></ul>
<ul> <li>Tabla 28. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de extracto de Agave a diferentes temperaturas</li></ul>
<ul> <li>Tabla 28. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de extracto de Agave a diferentes temperaturas</li></ul>





## INTRODUCCIÓN.

La revolución industrial, a finales del siglo XVIII, dio como resultado diversos fenómenos que cambiaron de manera radical el curso de la historia. Uno de ellos fue ampliar el conocimiento sobre el uso masivo del hierro y sus aleaciones, así como la de otros metales. A partir de entonces, la industria del metal (metalurgia) adquiere enorme relevancia, pues de ella dependen las industrias automotriz (motores, carrocerías, suspensiones, etc.), de la construcción (varilla, pilotes, acero, etc.), de la aviación (motores, fabricación de aviones, etc.), y es fundamental en la fabricación de lavadoras, refrigeradores, aspiradoras, utensilios para el hogar, etc. Es tan amplio el uso de los metales para una infinidad de actividades que su obtención es muy importante. Los materiales metálicos son indispensables en las sociedades modernas. Metales y aleaciones son ampliamente usadas en medios ambientes agresivos (ácidos, agua, soluciones causticas etc.) en la industria. Debido a las diferentes condiciones de operación, los materiales presentan una degradación, además de la reducción de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. La humanidad se ha enfrentado con el fenómeno de la corrosión desde tiempos prehistóricos, cuando el hombre aprende a obtener y utilizar los metales en su vida diaria, sin embargo, hoy en día, la corrosión de los metales se ha convertido en uno de los problemas técnicos globales más serios para cualquier país.

La primera vez que apareció un escrito sobre la corrosión fue sobre la corrosión del hierro, cuyo autor fue el profesor Whitney Willis Rodney (1868-1958) en el año 1903, publicado en el Magazín de la Sociedad Americana, ha sido tal la importancia de sus aportaciones en el área de corrosión que la NACE (National Association of Corrosion Engineers) International otorga el reconocimiento Whitney Willis Rodney Awards.

La corrosión se define como un proceso espontáneo de degradación de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea, como resultado de la cual ocurren cambios en las propiedades del metal que pueden conllevar a su destrucción y pérdida de funcionalidad.





La corrosión es un proceso que no puede eliminarse, sin embargo, podemos unirnos a él y llevarlo a su mínima velocidad de crecimiento, actualmente existen diferentes métodos para contrarrestar el fenómeno de la corrosión, uno de ellos son los inhibidores de la corrosión.

El campo de los inhibidores de corrosión ha sufrido cambios dramáticos debido a los diversos puntos de vista acerca de la poca amabilidad que presentan con el medio ambiente. Agencias ambientales de diversos países han impuesto estrictas normas y leyes acerca del uso y descarga de inhibidores de corrosión; estas requieren que los inhibidores de la corrosión sean amigables y seguros para el medio ambiente. Debido a la problemática antes citada, la creación de inhibidores "verdes" soluciona la problemática al medio ambiente, sin embargo, aún no se alcanzan eficiencias obtenidas por inhibidores sintéticos.

La lucha por alcanzar el inhibidor perfecto es extremadamente complicado, debido a todas las características de operación que deben poseer, así como el respeto al medio ambiente, sin embargo, ya se tiene otra opción, actualmente se pretende estudiar a fondo el efecto de inhibidores "verdes".





## CAPÍTULO 1 1. ESTADO DEL ARTE.

### 1.1. CORROSIÓN.

La palabra corrosión es tan antigua así como la Tierra, pero ha sido conocida con diferentes nombres (herrumbre, moho, oxidación, etc.) [1]. Tiene su origen del Latín "*corrodere*" cuyo significado se interpreta como "piezas roídas". La corrosión se manifiesta de diversas formas en nuestra vida cotidiana. Manchas de color rojizo-anaranjado en ventanas y estructuras de acero, agujeros en vehículos, fugas en tanques de agua caliente, sartenes, ollas, tornillos y tuercas dañadas por el óxido etc. Figura 1 [2].



Figura 1. Celular dañado debido al fenómeno de corrosión.

La corrosión puede ser definida como:

- El proceso inverso a la metalurgia [3].
- El ataque químico o electroquímico que sufren los materiales metálicos como resultado de la acción de agentes que se encuentran en el medio ambiente que los rodea, y que se traduce en una disminución de su valor de uso [4].
- El deterioro de un material producido por el ataque químico de su ambiente [5].
- Consiste, esencialmente, en las reacciones que pueden producirse entre un metal y el medio ambiente que le rodea, afectando y viéndose afectada por ambas fases; por consiguiente, el comportamiento ante la corrosión es una propiedad conjunta del metal y el medio ambiente al cual está expuesto [6].



Cuando hablamos de corrosión, es usual referirse al proceso de ataque químico sobre los metales. Éstos son susceptibles a este ataque debido a que tienen electrones libres y pueden establecer celdas electroquímicas dentro de su estructura. La mayoría de los metales son corroídos hasta cierto grado por el agua y la atmósfera. Los metales también pueden ser corroídos por el ataque químico directo de las soluciones químicas e inclusive de metales líquidos. Materiales no metálicos como las cerámicas y los polímeros no sufren el ataque electroquímico pero pueden experimentar un deterioro por ataque químico directo. Algunos cerámicos pueden ser atacados por sales fundidas. Los Polímeros pueden ser atacados por la acción combinada del oxígeno y la radiación ultravioleta [5].

Los ensayos de corrosión pueden proyectarse para obtener resultados cualitativos o cuantitativos o ambas cosas a la vez, y se pueden calificar como sigue:

- Ensayos de rutina para comprobar el logro de un determinado estándar de calidad del metal o del medio corrosivo; en ambos casos, la reproducibilidad de los resultados tiene generalmente más importancia que la simulación exacta de las condiciones en que se produce la corrosión.
- Ensayos de comparación de diferentes metales, para seleccionar el más apropiado para un determinado fin, o para valorar un metal nuevo en relación con otro cuyo comportamiento en servicio sea ya conocido.
- Estimación de la vida de un metal en condiciones de servicio dadas. Para este fin se requiere, generalmente, la calibración del ensayo en relación con el comportamiento durante la utilización, o la inclusión de ciertas muestras de control cuyo comportamiento ya se conoce.
- 4. Determinación de los diferentes tipos de medio ambiente y condiciones en las cuales puede usarse satisfactoriamente un determinado metal.
- Pruebas para la obtención de aleaciones nuevas, con una resistencia a la corrosión adecuada o máxima. Para este fin se requiere especialmente la adaptación del laboratorio a las mismas.
- 6. Ensayos para el estudio del mecanismo de la corrosión, en general, o de un metal o aleación determinado, en particular [6].





#### 1.1.1 Mecanismos de la Corrosión.

La corrosión ha sido clasificada en varias formas, algunos autores clasifican a esta dependiendo la temperatura de acción, alta o baja temperatura. Otros, la clasifican dependiendo el ambiente de operación, este puede ser húmedo o seco. Sin embargo, es conveniente clasificar a la corrosión por la forma en la cual se manifiesta, la base de esta clasificación es la apariencia del metal corroído [7].

Las maneras de manifestarse de la corrosión en el universo representan los mecanismos de corrosión, estos son [8]:

#### 1.1.1.1 Corrosión uniforme.

Se presenta cuando el material no exhibe diferencias entre su micro-estructura y el ambiente que lo rodea tiene una composición uniforme. Toda el área superficial se corroe a la misma velocidad y podemos predecir la pérdida de material en cierto periodo de tiempo.

#### 1.1.1.2 Corrosión por picaduras.

El ataque no premeditado por picaduras se lleva a cabo en diversos puntos de la superficie metálica pasiva y se propaga al interior del metal creando túneles microscópicos. Las picaduras tienden a desarrollarse y crecer en forma vertical y un número muy reducido en forma horizontal. El picado requiere de un periodo de iniciación extenso antes de ser visible.

#### 1.1.1.3 Corrosión por rendijas/hendiduras.

La presencia de aberturas estrechas o hendiduras entre componentes metal-metal o metalno metal pueden dar principio a una corrosión localizada en este sitio. Existen dos tipos de esta corrosión, la que ocurre por naturaleza y la generada por el hombre.

#### 1.1.1.4 Corrosión galvánica.

Esta corrosión ocurre cuando dos metales o aleaciones diferentes, que tienen por lo tanto reactividades diferentes, son inmersos en una misma solución conductora (electrolito), y son conectados eléctricamente entre sí, se tendrá un flujo de electrones del metal más activo o anódico hacia el metal más noble o catódico, dejando que el metal anódico tenga una deficiencia de electrones.





#### 1.1.1.5 Corrosión erosión.

Es la aceleración o incremento en la velocidad de degradación o ataque en un metal a causa de un movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal.

#### 1.1.1.6 Corrosión por cavitación.

Es una degradación causada por la formación de burbujas que son colapsadas en la superficie del metal, causando la erosión mecánica de la superficie y destruyendo la película de óxido protector. Los factores que afectan este tipo de corrosión son el tipo de fluido, presión del fluido, condiciones de vacío, etc.

#### 1.1.1.7 Corrosión asistida por esfuerzo.

Es una forma de ataque localizado en el cual se unen dos factores fundamentales. Por un lado, se requiere de la presencia de un medio corrosivo específico y por otro es necesaria la presencia de esfuerzos de tensión, ya sean aplicados o residuales en el material.

#### 1.1.1.8 Corrosión fatiga.

Es una forma de ataque localizado en el cual se unen dos factores fundamentales. Por un lado, se requiere de la presencia de un medio corrosivo específico y por otro es necesaria la presencia de esfuerzos cíclicos (dinámicos) aplicados.

#### 1.1.1.9 Corrosión en alta temperatura.

La corrosión de un metal o aleación a altas temperaturas describe la reacción con los constituyentes del ambiente gaseoso circundante, estos pueden ser oxígeno, nitrógeno, azufre, carbono, cloro, hidrógeno etc.

#### 1.1.1.10 Corrosión atmosférica.

Corrosión ocasionada por factores climatológicos y contaminantes ambientales, como pueden ser las atmósferas industriales, marinas, rurales y urbanas, entre otras.

#### 1.1.1.11 Corrosión por micro-organismos.

La corrosión bacteriana incluye todo fenómeno de destrucción en el cual los microorganismos actúan, ya sea directamente o por medio de sustancias provenientes de su metabolismo.





#### 1.1.2 Costos de la Corrosión.

Uno de los problemas más serios lo construye la corrosión, que produce daños por miles de millones de dólares al año. Es un problema complejo acerca del cual se conoce mucho, sin embargo, a pesar de la extensa investigación y experimentación, todavía hay mucho que aprender [4].

Ejemplo de esos problemas, en los Estados Unidos la economía se divide en cinco grandes categorías para estudios relacionados al deterioro de materiales (Figura 2), en 2002, se generó un estudio de los diversos sectores para el análisis y estudio de costos causados por el fenómeno de la corrosión. El costo directo total de la corrosión de éstos sectores fue de \$137.9 mil millones de dólares (Figura 2) [9].



Figura 2. Porcentaje y costo de la corrosión en diferentes categorías en los Estados Unidos.

Otros estudios resaltan que la corrosión es la causa principal de las fallas en los tanques de almacenamiento y tuberías. Los costos relacionados con la corrosión para la vigilancia, sustitución, y el mantenimiento de las tuberías de recolección y de transmisión se estima en \$7 mil millones al año sólo en los Estados Unidos, y otros \$5 mil millones para la distribución de gas [10]. Además, se ha estimado que el costo total de la corrosión marina mundialmente es entre \$50-80 mil millones cada año. La industria de los recubrimientos es casi el 40% de los costos directos totales, y la mayor parte de este costo (88%) se atribuye a los revestimientos orgánicos [11]. Una área importante en gasto anual debido al fenómeno





de la corrosión es en la industria de la producción de petróleo y gas, se estima en \$1.372 millones de dólares el gasto total, dividido en \$589 millones de dólares en tuberías de superficie y \$463 millones de dólares anuales en gastos para tuberías de perforación profunda, y otros \$320 millones de dólares en gastos de capital relacionados con la corrosión [12].

Los inhibidores se utilizan internamente en tubos de acero al carbono y aceros inoxidables como una alternativa económica para control de la corrosión, se unen a las aplicaciones materiales compuestos no metálicos, y, a menudo, los inhibidores puede ser implementada sin interrumpir un proceso. Las principales industrias que utilizan inhibidores de corrosión son la exploración de petróleo y gas y la producción, la refinación de petróleo, fabricación de productos químicos, industria pesada, tratamiento de aguas, y las industrias de aditivos producto. El consumo total de inhibidores de corrosión en los Estados Unidos se ha duplicado, pasando de aproximadamente \$600 millones en 1982 a cerca de \$ 1100 millones en 1998 [13].

#### 1.1.3 Métodos de Control de la Corrosión.

Estudios científicos sobre los mecanismos de la corrosión intentan comprender las causas y las formas de prevenir o al menos minimizar el daño causado por la corrosión [14]. Los principales métodos en esta lucha contra la corrosión son [15]:

- Diseño.
- Selección de Materiales.
- Modificación del Medio Ambiente.
- Protección Catódica.
- Recubrimientos Protectores.
- Inhibidores de la Corrosión.





### 1.2. INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

#### 1.2.1 ¿Qué es un Inhibidor?

El inhibidor de la corrosión es un aditivo químico que al ser agregado a un medio obstaculiza el proceso de corrosión [16]. Este consiste en que esos aditivos sean agregados en concentraciones muy pequeñas, y que no sea perjudicial para el medio ambiente, reduciendo la corrosión en el metal [17]. La Figura 3 ejemplifica la adecuada selección de un inhibidor. La función de los inhibidores es la adsorción de iones o moléculas en la superficie del metal.



Figura 3. Ejemplo de la protección de inhibidores. Izquierda, barra de acero sin inhibidor. Derecha, barra de acero en presencia de Inhibidor.

Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión por el incremento o decremento de las reacciones anódicas/catódicas. El decremento de la velocidad de difusión de los reactantes en la superficie del metal, y el decremento de la resistencia eléctrica de la superficie del metal [18].

Además, la reducción de la velocidad de corrosión está relacionada con la concentración del inhibidor (Figura 4). Otros parámetros importantes en el estudio de los inhibidores de la corrosión son la eficiencia y el grado de cobertura que tendrá este sobre la superficie metálica. La Figura 5 muestra una curva donde se ejemplifica la relación de la eficiencia y la concentración del inhibidor [19].







Figura 4. Velocidad de corrosión en función a la concentración del inhibidor.



Figura 5. Curva que muestra la eficiencia del inhibidor en función a la concentración.

#### 1.2.2 Clasificación de los Inhibidores.

Existen varias maneras de clasificar a los inhibidores de la corrosión. Algunos autores los dividen en anódicos, catódicos y mixtos, esto es, en función de la o las reacciones que inhiben preferentemente, o dicho de otra forma, por el efecto de inhibidor sobre la cinética de la reacción. Otra división se origina en base a la procedencia química del inhibidor, la división es en orgánicos e inorgánicos. Autores los clasifican de acuerdo al medio en que actúan y a la estabilidad de óxidos metálicos en Inhibidores para medio ácido, medio alcalino y medio neutro. Los inhibidores también pueden ser clasificados de acuerdo a su mecanismo de acción en pasivadores, inhibidores de adsorción en medios ácidos, neutralizadores, secuestradores y misceláneos. [16]





#### 1.2.3 Aplicaciones de los Inhibidores de la Corrosión.

Los Inhibidores de corrosión son usados ampliamente en medios ácidos, incluyendo procesos de limpiezas ácidas (Figura 6) en calderas, intercambiadores de calor, sistemas de enfriamiento etc., en el decapado de piezas (limpieza), en almacenamiento y transporte de ácidos, en producción de gas y petróleo (unidades de refinación), en la industria de papel y pulpa, y en la limpieza de artefactos metálicos corroídos y tuberías de transporte [20].



Figura 6. Aplicación de inhibidores de la corrosión, limpieza ácida en tubería.

#### 1.2.4 Adsorción del inhibidor en la superficie metálica.

En general se acepta que la inhibición de la corrosión se debe a la adsorción de la molécula inhibidora en la interfase metal-solución, que se acompaña de un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo metálico y la solución debido a la distribución no uniforme de las cargas eléctricas en el interfaz. [19]

#### 1.2.5 Inhibidores de Adsorción en Medios Ácidos.

En el caso de medios acuosos ácidos, las películas de óxidos que se forman naturalmente al aire, son removidas por disolución y la superficie metálica eventualmente entra en contacto directo con el electrolito. Esencial para la comprensión del proceso de corrosión es la estructura y propiedades de la doble capa eléctrica creada en la interfase metal-electrolito, donde las reacciones del electrodo se llevan a cabo. El contacto metálico con el electrolito da lugar a la formación de una doble capa en el plano donde los dos medios se unen. Es una manera simple, la doble capa eléctrica puede considerarse que consiste de una capa difusa o externa y una interna, mejor definida. La capa difusa o de Gouy-Chapman, consiste de una atmósfera iónica en la cual iones de un signo están en exceso respecto al volumen de la solución, mientras que los del signo opuesto están en deficiencia. La capa interna de la doble capa o doble capa de Helmholtz es de uno o dos diámetros moleculares de espesor.





Aquí los iones son específicamente adsorbidos, se asume forman una monocapa con sus centros en el plano interno de Helmholtz, mientras que los iones no específicamente adsorbidos permanecen en el lado del electrolito en el plano externo de Helmholtz. Una representación esquemática de la doble capa eléctrica bajo diversas condiciones de polarización es producida en la Figura 7 [16].



Figura 7. Representación esquemática de la doble capa con una polarización negativa (izquierda) y positiva (derecha).

#### 1.2.6 Principales tipos de Adsorción.

La adsorción del inhibidor en la superficie del metal está gobernada por la carga residual en el metal y la estructura química del inhibidor. Los tipos de adsorción de los inhibidores orgánicos en la superficie del metal son física y/o química. La adsorción física o fisisorción es característica de moléculas orgánicas, aniones y cationes eléctricamente cargados y es el resultado de la atracción electrostática entre el metal y la especie orgánica [16]. Las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Este hecho define todas las características propias de la fisisorción. La quimisorción involucra una transferencia de cargas o compartición de las cargas entre la molécula del inhibidor y la superficie del metal. Al interactuar con los átomos metálicos de la superficie, el inhibidor quimisorbido interfiere con la disolución metálica. La descripción más simple es la del bloque de sitios activos, sin embargo, esta descripción no es completa. Como todas las especies adsorbidas, las moléculas quimisorbidas tienen un cierto tiempo de residencia en la superficie, por lo que, juegan un importante rol al participar en varios de los pasos de adsorción-desorción [21].





Las principales características de la quimisorción son el alto calor de adsorción, persistencia y especificidad. La Tabla 1 compara el proceso de químisorción con el de fisisorción.

Tabla 1. Comparación entre la Fisisorción y la Quimisorción.

	Fisisorción	Quimisorción
Tipo de interacción	Van der Waals o fuerzas	Transferencia de cargas o
electrónica	electrónicas	compartición de cargas
Reversibilidad	Adsorción de especies fácilmente removidas con solventes	La adsorción es irreversible, más persistente
Energía	Bajo calor de adsorción < 40 KJ/mol	Mayores calores de adsorción > 40 KJ/mol
Cinética	Adsorción rápida	Adsorción lenta
Especificidad	Las especies adsorbidas son relativamente indiferentes a la identidad de la superficie	Interacciones específicas, dependencia fuerte en la identidad de la superficie

### 1.3. INHIBIDORES VERDES DE LA CORROSIÓN.

Los inhibidores deben poseer características como:

- Alta eficacia para proteger aceros y otras aleaciones.
- Buena solubilidad en fracciones de agua usada para preparar soluciones inhibidoras.
- Buena estabilidad, lo cual significa que el inhibidor puede ser almacenado por lo menos un año sin perder sus propiedades esenciales.
- No producir efectos negativos en el proceso tecnológico.
- No tener propiedades toxicas y no impactar de forma nociva sobre el medio ambiente.

Tradicionalmente el desarrollo de los Inhibidores de la Corrosión se ha realizado de manera empírica a través de formulaciones, donde diferentes sustancias químicas son mezcladas y son evaluadas como inhibidores de corrosión. Muchos de los Inhibidores de Corrosión comerciales que actualmente se usan, se apoyan en dicha práctica, sin embargo, se sabe que la mezcla de dos diferentes Inhibidores de la Corrosión en algunas ocasiones tiene efecto





negativo en la protección del metal. Entre los inhibidores más empleados industrialmente se tiene las imidazolinas, tiazoles, poliamidas y aminas, entre otros [2].

Muchos de los inhibidores de corrosión utilizados tradicionalmente (cromato, metales pesados, aminas, imidazolinas, etc.) tienen un alto impacto en la toxicidad, en las cuestiones de riesgo la salud del medio ambiente y de causa. Por lo tanto, se han hecho recientemente grandes esfuerzos para desarrollar inhibidores de corrosión "verdes", inteligentes, seguros y multifuncionales [22].

En la literatura podemos encontrar diversos trabajos de inhibidores orgánicos:

C. Kamal [23] estudió la eficiencia de la Spirulina platensis (es una microalga verde-azul conocida por su alto valor nutritivo y considerada como una de las fuentes naturales más completas de proteínas, vitaminas, minerales y otros nutrientes) en acero al carbono en 1M HCl y 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A.Y. El-Etre [24] estudió el efecto anticorrosivo del extracto acuoso de hojas de olivo en 2M HCl en acero al carbono. A.Y. El-Etre [25] investigó la acción de la miel natural como inhibidor. A. Ostovari [26] estudió las propiedades inhibidoras de corrosión de la henna y sus principales compuestos (lawsona, D-glucosa y ácido tánico) en acero al carbono en 1M HCl. Olusegun K. Abiola [27] estudió el efecto del extracto de Gossypium hirsutum (con el nombre común de Upland Cotton o Mexican Cotton, es la especie más ampliamente plantada de algodón en los Estados Unidos, constituyendo el 95% de toda la producción de algodón) para aluminio en una solución de 2M NaOH. E. Rodríguez-Clemente [28] estudió el efecto del extracto de epazote como un inhibidor de la corrosión en aceros al carbono en una solución 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Taleb H. Ibrahim [29] investigó el efecto como inhibidor de la corrosión de la piel de la papa, en un acero al carbono con un medio 2M de HCl. En otro estudio, Taleb H. Ibrahim [30] investigo el comportamiento de las hojas de higo como inhibidores de la corrosión en un acero al carbono en un medio 2M de Hidro-HCl. M. Gopiraman [31] estudió como inhibidor de la corrosión extractos de Brugmansia suaveolens (El trompetero, floripondio, tomapende o toé, es una especie fanerógama, del género Brugmansia. Un arbusto perteneciente a la familia de las solanáceas) y Cassia roxburghii en un acero al carbono en un medio ácido 1M de HCl. M.A. Quraishi [32] expuso acero al carbono en un medio ácido de HCl y





 $H_2SO_4$  agregando hoja de *Murraya koenigii* (*Curry Leaf.* A pleno sol, crece a 1.3in en el envase, la temperatura mínima de 55°C, florece en verano. El follaje de muchos segmentos se confirma en un arbusto compacto conveniente para la cosecha) y midiendo su eficiencia como inhibidor de la corrosion. A.M. Abdel-Gaber [33] realizo estudios como inhibidores de corrosión a diversos extractos de plantas, manzanilla, hierba del limón, comino negro y frijol. Los estudios se realizaron en un medio ácido 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un acero al carbono. Lucia Pirvu [34] estudio las propiedades de los extractos de *Fagus sylvatica* (El haya común es un árbol caducifolio de la familia de las fagáceas de porte robusto y gran talla, que alcanza los 35 ó 40 m, con un tronco recto que lo hace muy valioso, y una copa ovalada en su tercio superior) y *Alii cepae bulbus* como películas que actúan como inhibidores de la corrosión. A.M. Abdel-Gaber [35]experimento la eficiencia del extracto de lupine (El lupino (*Lupinus polyphyllus*) es una planta ornamental que ha escapado frecuentemente al cultivo convirtiéndose en silvestre) en un acero al carbono en medio ácido 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2M Hidro-HCl.

#### 1.3.1 Nopal.

La planta del nopal es originaria de América, se distribuye desde Canadá hasta Argentina, siendo México el país con mayor abundancia de especies por lo que se puede considerar como centro de origen y diversidad de esta especie. Nopal (Figura 8) es un término mexicano derivado del Náhuatl "Nopalli" [36].



Figura 8. Opuntia ficus-indica.

La clasificación taxonómica del nopal es la siguiente: Reino-Vegetal, Subreino-Embryophita, División-Angioespermae, Clase-Dycotyledonea, Subclase-Dialipetalas, Orden-Opuntiales, Familia-Cactaceae, Subfamilia-Opuntioideae, Tribu-Opuntiae y





Genero-*Opuntia Nopalea*. Del genero *Opuntia* hay sólo 10 ó 12 especies hasta ahora utilizadas por el hombre, entre las que se encuentran, como especies cultivadas, *Opuntia ficus-indica, Opuntia amyclaea, Opuntia xoconostle, Opuntia megacantha y Opuntia streptacantha*. Y como especies silvestres: *Opuntia hyptiacantha, Opuntia leucotricha y Opuntia robusta*. La más ampliamente cultivada en distintas partes del mundo es la *Opuntia ficus-indica*. El nombre científico le fue asignado por Tourneforten en 1700, por su semejanza con una planta espinosa que crecía en la población de Opus en Grecia [37].

Opuntia ficus-indica es, entre las cactáceas, la de mayor importancia agronómica, tanto por sus sabrosos frutos como por sus tallos que sirven de forraje o pueden ser consumidos como verdura. El mejoramiento genético que ha sufrido se remonta a la época prehispánica; los cronistas de indias ya relatan sobre estas plantas -y sus frutos-, que fueron llevadas a España posiblemente en el primer o segundo viaje de Colón a América, aunque el primer registro cierto es para México, en 1515 (según la crónica de Fernández de Oviedo de 1535, reproducida en López Piñero, 1992) [38].

Las zonas nopaleras del centro-norte de México son principalmente tres regiones:

- Zona nopalera Potosino Zacatecana, con extensiones que incluyen partes territoriales de Aguascalientes, Jalisco, Durango y Guanajuato.
- Zona nopalera del noroeste de México, comprende la región norte, la planicie costera nororiental, o sea norte de Tamaulipas y norte y oriente de Nuevo León.
- Zona nopalera difusa, es la región más amplia de las tres, aunque con notoria menos densidad. Se extiende desde las partes calizas de San Luis Potosí, Zacatecas y Nuevo León, hasta Coahuila y partes áridas de Durango y Chihuahua.

El nopal tiene aplicaciones en diversas áreas. En la agroindustria de alimentos y bebidas para consumo humano (producción de diversos alimentos, bebidas alcohólicas y analcohólicas de tuna y nopalitos). En México y otros países se fabrican, de nopal o de la tuna, cosméticos como: shampoo, acondicionadores, jabones, cremas, lociones, mascarillas, geles, etc. El nopal se utiliza en muchos países para proteger el suelo de la erosión hídrica y eólica. Se emplea como suplemento alimenticio (fibras y harinas de cladodios) [39].





#### 1.3.2 Agave.

El género Agave (Figura 9), cuyo nombre viene del griego "*agavos*" y significa "admirable", fue descrito inicialmente por Linneo en 1573, siendo la primera especie Agave americana [40]. Este género se distribuye a lo largo del continente americano, al norte se encuentra presente en zonas áridas y semiáridas de Norteamérica y México, bajando por las islas del Caribe hasta Colombia y Venezuela. En el continente americano se reportan aproximadamente 310 especies, de las cuales en México existen 272, por ello se considera a este país como centro de origen del género [41]. Además, 151 de estas especies son endémicas. [42]



Figura 9. Agavoideae.

La clasificación taxonómica del agave es la siguiente: Reino-*Plantae*, División-*Magnoliophyta*, Clase-*Liliopsida* (Monocotiledóneas), Subclase-*Liliidae*, Orden-*Liliales*, Familia-*Agavaceae*, Género-*Agave*, Subgénero-*Agave*, Sección-*Rigidae* y Especie-*Agave tequilana Weber* [43].

Desde tiempos muy antiguos en México, el agave ha sido considerado como una planta con propiedades medicinales, sobre todo dentro de la medicina indígena. Algunos tipos de agave son utilizados para tratar procesos inflamatorios, artritis y fiebre [44]. Las pencas machadas y aplicadas en cataplasma provocan supuración; sirve también para desalojar los piojos de las bestias; las infusión de raíz es depurativa y mezclada con raíces de zarzaparrilla se dice que tiene valor curativo [45].



## 1.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

#### 1.4.1 Curvas de Polarización (CP).

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potenciostática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

Las Curvas de Polarización son aquellos diagramas que presentan las reacciones anódica y catódica de un sistema en proceso de corrosión en un determinado intervalo de señal de amplitud, mediante las cuales se puede determinar si un metal es susceptible a la corrosión.

La aplicación de las CP 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, este método electroquímico es llamado Curva de Polarización Potenciodinámica, se representa gráficamente mediante el potencial con respecto al electrodo de referencia (generalmente electrodo de calomel saturado) contra la densidad de corriente.

#### 1.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente, dando como resultado una serie de calores de





impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denominan espectros de impedancia.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizando circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dado por la ley de ohm.

$$E = IR$$
 Ecuación 1

en donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ$$
 Ecuación 2

donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIE permite describir la impedancia de un sistema en términos de componente real y componente imaginario.

Los datos obtenidos en los ensayos de EIE son reportados de dos formas:





a) Módulo de la impedancia (|Z|) y ángulo de fase ( $\theta$ ).

b) Componente real de la impedancia total (Z'') y componente imaginaria de la impedancia total (Z').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode. En los gráficos de Nyquist se presentan al graficar el negativo de la componente imaginaria contra la real. Los gráficos de Bode son representaciones de impedancia (|Z|) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Otra manera de representar los gráficos de Bode en con el ángulo de fase ( $\theta$ ) contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f).




# 1.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL.

La década de los noventa ha contribuido de modo decisivo al desarrollo de métodos computacionales basados en la Química Cuántica que permiten predecir de manera cuantitativa la estructura y propiedades de moléculas de tamaño medio en su estado electrónico fundamental. A este desarrollo han contribuido, sin lugar a duda, factores externos como son la aparición de ordenadores cada vez más potentes y, a su vez, de menor costo y mayores prestaciones en espacio de disco y de memoria. [46]

La química computacional nace con la necesidad de comprender aspectos importantes que no se pueden resolver de forma práctica y, se centra en la obtención de resultados relevantes a los problemas químicos, autores la definen como:

- El término química computacional es usualmente usado cuando un método matemático está lo suficientemente bien desarrollado que puede ser automatizado mediante un implementación computacional. [47]
- Es una disciplina orientada al desarrollo y entendimiento de la química, basada en la explotación de las potencialidades de métodos y técnicas computacionales.
- Se define como el modelado cuantitativo de fenómenos de interés químico usando técnicas computacionales.
- La química computacional es una rama de la química que utiliza computadores para ayudar a resolver problemas químicos. [19,20]

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos como son la Mecánica Molecular y la Mecánica Cuántica

#### Mecánica Molecular.

Los métodos de mecánica molecular no están basados en la mecánica cuántica ya que no tienen relación con el Hamiltoniano electrónico ni con la función de onda y tampoco con la densidad electrónica, sino más bien en la leyes de la mecánica clásica, y usan como modelo una molécula compuesta por átomos unidos por enlaces que se pueden comparar con resortes. En mecánica clásica esto es representado por la segunda ley de Newton.





#### Mecánica cuántica.

Los métodos de estructura electrónica usan las leyes de la mecánica cuántica, la cual se define como la correcta descripción matemática del comportamiento de los electrones. En teoría, la mecánica cuántica puede describir cualquier propiedad de un átomo o una molécula, aunque en la práctica las ecuaciones de la mecánica cuántica solo han sido resueltas para sistemas de un electrón, a la fecha se han desarrollado un gran número de métodos para encontrar al menos una aproximación a la solución de las ecuaciones en sistemas de múltiples electrones. [50]

#### 1.5.1 Fundamentos de la Mecánica Cuántica.

Una molécula puede considerarse como un número de electrones rodeando un conjunto de núcleos con carga positiva. La atracción Coulómbica entre estos dos tipos de partículas da origen a los átomos o moléculas. Los electrones son considerados como partículas muy ligeras que no pueden ser descritos por mecánica clásica. Éstos presentan características de onda-partícula y deben ser descritos en términos de la función de onda ( $\Psi$ ). La ecuación de mecánica cuántica que corresponde a la segunda ley de Newton, es precisamente la ecuación de Schrödinger [51]. La mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades de una molécula pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger (Ecuación 3), la cual es la base de los métodos de química computacional. [52]  $H\Psi = E\Psi$  Ecuación 3 donde H es el Hamiltoniano,  $\Psi$  es la longitud de onda y E es la energía electrónica.

#### 1.5.2 Métodos de Mecánica Cuántica.

Se utilizan métodos de mecánica cuántica a diferentes niveles de exactitud en la investigación teórica de superficies de potencial y propiedades moleculares en sistemas que van desde moléculas pequeñas hasta moléculas orgánicas e inorgánicas de gran tamaño. Se fundamenta en las bases teóricas a nivel electrónico en reacciones químicas, fuerzas inter o intramoleculares, puentes de hidrogeno y espectros rotacionales y vibracionales como son:.

• Métodos Semiempíricos. Utilizan parámetros derivados de datos experimentales simplificando la computación.





- Métodos Ab Initio (Desde el Inicio). Se derivan directamente de las leyes de la mecánica cuántica y utilizan valores de algunas constantes físicas como la velocidad de la luz, la masa, la carga de electrones y la constante de Plank.
- Métodos DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad). Determinan la energía a partir de la densidad electrónica en vez de la función de onda. [52]

#### **1.5.3** Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Los métodos de DFT proceden de la mecánica cuántica, **c**oncretamente del modelo Thomas-Fermi-Dirac (1920) y del trabajo fundamental de Slater (1950). La aproximación DFT se basa en la estrategia de introducir la correlación electrónica usando funcionales (funciones de funciones) de la densidad electrónica. [53]

La Teoría de Funcionales de la Densidad, basada en los famosos teoremas de Hohenberg y Kohn [54] ha llegado a ser muy popular en los últimos años. Esto es debido a que alcanzan una exactitud similar a otros métodos de cálculo en menos tiempo y con una menor inversión desde el punto de vista computacional. Esta teoría representa una forma alternativa de los métodos *ab-initio*, al introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. [51]

#### **1.5.4** Funcionales Tradicionales.

Matemáticamente representan la función de otra función. Una función produce resultados de un conjunto de variables, mientras que un funcional produce resultados a partir de una función. Los funcionales desarrollados en DFT para conocer la mínima energía de un sistema molecular, constituyen una aproximación al potencial y energía de correlaciónintercambio, ya que es parte de la energía electrónica difícil de conocer. Se han desarrollado varios tipos de funcionales, que se agrupan en tres clases:

#### Funcionales Locales.

Funcionales de intercambio y correlación que involucran solamente los valores de la densidad electrónica (p).

Algunos funcionales de intercambio conocidos pueden ser:

- Hartree-Fock Slater. (HF con intercambio LDA).
- Xα (solamente intercambio).





Como funcional de correlación ampliamente usado:

• Vosko, Wilk y Nusair VWN.

#### Funcionales de Gradiente.

Involucran tanto la densidad electrónica ( $\rho$ ), como su gradiente. Tales funciones son algunas veces referidas en la literatura como funcionales no-locales:

Dentro de los funcionales de gradiente más usados, se tiene:

- Perdew y Wang. PW86
- Perdew y Wang 1991. PW91
- Lee, Yang y Parr. LYP
- Becke (correlación), Lee, Yang y Parr (intercambio). BLYP

#### Funcionales Híbridos.

Existen además varios funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de los términos de intercambio de Hartee-Fock, local y gradiente-corregido; este funcional de intercambio es entonces combinado con un funcional de correlación local y/o de gradiente-corregido-

Los funcionales híbridos más conocidos con:

- Becke 3 (correlación), Lee, Yang y Parr (intercambio). B3LYP
- Becke (intercambio) y Perdew (correlación) B3P86
- Becke (intercambio), Perdew y Wang (correlación) B3PW91

#### 1.5.5 Conjunto Base.

Se definen como un grupo de funciones de base que representan matemáticamente la forma de los orbitales atómicos y confina a los electrones a una región específica del espacio. Son muy útiles, ya que son los que contienen la información para expresar en la computadora, el orden de la combinación lineal de orbitales atómicos para construir los orbitales moleculares, a partir de los cuales se calculará la energía de una molécula empleando la función de onda. [55]





A la fecha existe un gran número de conjunto de base desarrollados, pero los más usados son las de Pople y las de Huzinaga-Dunning.

De los conjuntos base tipo Pople, destacan:

- STO-3G Slater Tipe Orbitals, construido en base a tres gaussianas primitivas para átomos desde hidrógeno hasta xenon (15s12p6d).
- 3-21 G Tres gaussianas primitivas, disponibles desde hidrógeno hasta cesio, muy popular para los resultados cualitativos y cuantitativos para moléculas orgánicas.
- 6-31 G Disponible para hidrógeno (4s), hasta argón (16s10p), muy popular para resultados cuantitativos en moléculas orgánicas.
- 6-311G Disponible para hidrógeno (4s), hasta criptón (14s12p5d), muy popular para resultados cuantitativos en moléculas orgánicas.

De los conjuntos base tipo Huzinaga-Dunning, destaca:

cc-pvnz Base con correlación consistente que incluye siempre funciones de polarización, la n puede ser d(2), t(3), q(4), 5 y 6. Disponible para hidrógeno (5s), hasta argón (4s3p1d).

## 1.5.6 Programas en Química Computacional.

Diversos programas que calculan propiedades moleculares como la energía o densidad de spin de una estructura, perfil de línea, frecuencias y geometrías son el Spartan, Gaussian, HyperChem, Pallas, Fantom, Gromacs, Molden, Molpro, Getarea, Gromacs, DelPhi, Namd, etc. En el trabajo Doctoral se utilizó Gaussian 09.

#### Gaussian.

Gaussian proporciona novedosas capacidades para modelaje electrónico de estructuras. Es compatible para una amplia variedad de sistemas de computadores. Todas las versiones de Gaussian contienen todas las características del modelaje científico, y ninguna impone limitaciones artificiales en los cálculos además de sus recursos de computación.





Está conformado por una serie de programas químico computacionales desarrollados para ejecutar una variedad de cálculos semiempíricos, ab-initio y DFT. Estos programas son capaces de predecir un gran número de propiedades en moléculas y reacciones. Los programas de Gaussian pueden ser utilizados para determinar: mecanismos de reacción, superficies de energía potencial y energías de excitación entre otras propiedades como son estructura y energía molecular, estructura y energías de estados de transición, frecuencias vibracionales, espectros IR, Raman, resonancia magnética nuclear, propiedades termoquímicas, energías de enlace y de reacción, orbitales moleculares, cargas atómicas, afinidades electrónicas y potenciales momentos multipolares, de ionización, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, densidades electrónicas y potenciales electrostáticos y patrones de reacción. [48]





# JUSTIFICACIÓN

Existe una creciente preocupación sobre la toxicidad de los inhibidores de la corrosión en la industria. En el pasado, los tratamientos de corrosión más eficientes para el acero al carbono en medios ácidos se basaban en inhibidores inorgánicos tales como cromatos, nitratos y polifosfatos. Los efectos tóxicos no sólo afectaban a los organismos vivos, sino también al planeta Tierra, generando un impacto altamente tóxico en el medio ambiente y causando problemas de riesgo para la salud. Debido a la problemática antes mencionada, se realizará un estudio a extractos de plantas (conocidos como inhibidores verdes), ya que contienen sustancias como flavonoides, alcaloides, taninos, pigmentos, aminoácidos, compuestos fenólicos etc. que actúan como inhibidores de la corrosión. Además es una alternativa de sustancia completamente biodegradable y de bajo impacto ambiental.





# HIPÓTESIS

Los extractos de **Nopal** y **Agave** poseen propiedades inhibidoras de corrosión, no producen daño al medio ambiente y son económicamente rentables. Mediante la evaluación de inhibidores verdes de la corrosión se obtendrán resultados que muestren disminución en velocidad de corrosión de acero 1018 en medios ácidos.





# **OBJETIVOS**

## GENERAL.

Extraer, caracterizar y evaluar la eficiencia de inhibidores verdes en acero 1018 en medios ácidos, asimismo, determinar los mecanismos que operan en estos inhibidores.

## PARTICULARES.

Desarrollar un inhibidor de la corrosión de aceros al carbono, de origen natural, económicamente rentable y respetuoso del medio ambiente.

Obtener información de los tipos de corrosión presentes usando técnicas electroquímicas, así como el nivel de corrosión presente.

Realizar cálculos de las propiedades moleculares de los compuestos orgánicos presentes en los inhibidores obtenidos, empleando química computacional.

Encontrar la correlación entre los resultados de las propiedades moleculares y su comportamiento como inhibidor de la corrosión.





# CAPÍTULO 2 2. MATERIALES Y MÉTODOS

## 2.1. PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES. 2.1.1 Especímenes para pruebas Gravimétricas.

El acero de trabajo se adquirió en barra de 1cm de diámetro. El corte se realizó en la cortadora EXOTOM de la marca Struers (Figura 10).



Figura 10. Cortadora EXOTOM de la marca Struers.

La Figura 11 muestra la barra antes y después que fue seccionada, los especímenes se obtuvieron de 1cm de largo, garantizando así la homogeneidad y similitud en tamaño de los especímenes.



Figura 11. Acero 1018 antes y después del corte.

Finalizado el corte, se inició la preparación metalográfica de los especímenes, el desbaste se realizó en una pulidora de la marca LECO (Figura 12a), mediante lija de carburo de silicio, iniciando en 60 y finalizando a 800 tamaño de grano (Figura 12b).







. Figura 12. Pulidora LECO

Al concluir la preparación metalográfica, los especímenes se limpiaron en el equipo de ultrasonido (Figura 13), la limpieza consistió en cubrirlos completamente con metanol, tenerlos en el equipo 3 periodos de 15 minutos, retirando el metanol sucio y remplazándolo por limpio entre cada periodo.



Figura 13. Equipo de ultrasonido, marca BRANSON.

Finalmente, los especímenes fueron secados a 60°C en una mufla eléctrica Fisher Scientific (Figura 14). El secado se realizó en un tiempo de 30 minutos. Garantizando la volatilización de la solución de limpieza.



Figura 14. Fisher Scientific. Mufla eléctrica.





Después del secado, se registró el peso de cada espécimen. Se empleó una balanza OHAUS (Figura 15) con una sensibilidad de  $1 \times 10^{-4}$ g. Al tiempo de registrar el peso inicial, a la par de registro la altura promedio para cada espécimen.



Figura 15. Balanza OHAUS de la serie Adventurer-Pro.

## 2.1.2 Especímenes para pruebas Electroquímicas.

La barra de acero 1018 fue seccionada usando la cortadora EXOTOM (Figura 10), los cortes fueron similares a los especímenes para pruebas gravimétricas, de 1cm de largo, el espécimen se colocó en resina epóxica con un conductor de cobre sólido (Figura 16).



Figura 16. Electrodos de acero 1018 para pruebas Electroquímicas.

La preparación metalográfica de los electrodos de acero 1018 se realizó siguiendo el proceso descrito en los especímenes para pruebas Gravimétricas. Desbaste con lija de carburo de silicio de grado 800 (Figura 12), limpieza en equipo de ultrasonido (Figura 13), y finalmente un secado de 30 minutos en la mufla eléctrica (Figura 14).





# 2.2. OBTENCIÓN DEL INHIBIDOR.

# 2.2.1 Extracto de Nopal (*Opuntia-ficus indica*) y Extracto de Agave (*Agavoideae*).

50g de nopal y agave (por separado) se seccionaron en cubos con medidas de 1cm<sup>2</sup> aproximadamente, se mezclaron en 100mL de agua destilada y se mantuvieron un tiempo de 1h en reflujo. La mezcla final fue filtrada y posteriormente secada en un liofilizador por una noche. Se obtuvo un polvo el cual se denominó extracto de nopal y extracto de agave, respectivamente (Figura 17). Los extractos de nopal y agave se disolvieron en metanol al 5% en peso. Una vez disueltos los extractos, se aplicaron en diferentes concentraciones. Las concentraciones para los diferentes experimentos fueron desde 50, 75, 100, 150, 200, y 300 partes por millón (ppm).



Figura 17. Representación esquemática de la obtención de los extractos.

# 2.3. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ÁCIDA.

La solución ácida fue preparada usando ácido clorhídrico (HCl) grado analítico al 37% de la marca Sigma-Aldrich. El ambiente ácido en los diferentes experimentos fue de una concentración 1 molar (1M), empleando agua destilada para obtener la concentración antes mencionada. Las pruebas con el ambiente ácido se llevaron a temperaturas de 25, 40 y 60°C.





# 2.4. ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO.

El acero 1018 fue inmerso en 50ml de HCl 1M adicionando diferentes concentraciones de los inhibidores (0, 50, 75, 100, 150, 200 y 300ppm) a diferentes tiempos de exposición (Figura 18), tiempos que van desde 4.5, 6.5, 12, 24, 48 y 120 horas.



Figura 18. Representación de la adición del extracto y el acero al ambiente ácido.

Al finalizar la exposición, los especímenes fueron lavados de acuerdo a la norma ASTM G1. La pérdida de peso (en gramos), se dio como resultado al obtener el peso de los especímenes antes y después de la inmersión en los diferentes tiempos y concentraciones de inhibidor. Las pruebas se realizaron por triplicado, garantizando así la reproducibilidad en los resultados obtenidos. Las pruebas Gravimétricas se realizaron a 25, 40 y 60°C, empleando un baño María para alcanzar las diferentes temperaturas (Figura 19).



Figura 19. Equipo de baño María, empleado para pruebas Gravimétricas a diferentes temperaturas.

Los especímenes fueron retirados, dependiendo del tiempo y temperatura de exposición, se lavaron con una solución ácida, y se limpiaron con un cepillo de cuerdas suaves con la finalidad de retirar todos los productos de corrosión que se formaron en la superficie del





material. Se enjuagan con alcohol etílico, se secan con pistola de aire y finalmente se pesan, registrando así el peso después de la prueba.

Empleando la Ecuación 4 determinamos la pérdida de peso ( $\Delta W$ ).

$$\Delta W = \frac{(m_1 - m_2)}{A}$$
 Ecuación 4

donde  $m_1$  es el peso del espécimen antes de la prueba y  $m_2$  es el peso después de la prueba, A es el área del espécimen. El porcentaje de eficiencia (Ef) fue calculado con la Ecuación 5.

$$Ef(\%) = \left(\frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{\Delta W_1}\right) \cdot 100$$
 Ecuación 5

donde  $\Delta W_1$  es la pérdida de peso sin inhibidor, y  $\Delta W_2$  es la pérdida de peso con inhibidor. La velocidad de corrosión (VC) para los experimentos Gravimétricos fue calculada usando la norma ASTM G1 y la ASTM G31, empleando la Ecuación 6.

$$VC(mmpa) = \frac{87600 \cdot \Delta W}{DAt}$$
 Ecuación 6

donde mmpa son milímetros por año, D es la densidad del acero 1018 en g/cm<sup>3</sup>, A es el área del especimen en cm<sup>2</sup> y t es el tiempo de exposición en horas.

El grado de cobertura ( $\theta$ ) del extracto en la superficie fue calculado mediante la Ecuación 7.

$$\theta = \left(\frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{\Delta W_1}\right)$$
 Ecuación 7

donde  $\Delta W_1$  es la pérdida de peso sin inhibidor, y  $\Delta W_2$  es la pérdida de peso con inhibidor.





# 2.5. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO.

La exposición de los especímenes fue en una celda típica de tres electrodos con 50 ml de solución ácida. Empleando un electrodo de calomel saturado, y un electrodo de platino, de referencia y auxiliar, respectivamente (Figura 20). El electrodo de trabajo fue el acero 1018.



Figura 20. Celda típica de tres electrodos.

#### 2.5.1. Curvas de Polarización.

Las curvas de polarización (CP) para el análisis de los extractos de Nopal y Agave se realizaron con un barrido de 1mV/s en un intervalo de -500 a +500 mV con respecto a su valor de potencial de corrosión (*Ecorr*). La medición de CP fue usando un Potenciostato/Galvanostato Autolab-84861 (Figura 21) con el Software NOVA. El valor de la densidad de corriente (*Icorr*) fue obtenido usando la extrapolación de Tafel. La eficiencia del inhibidor fue determinada con la Ecuación 8.

$$Ef(\%) = \left(\frac{Icorr_1 - Icorr_2}{Icorr_1}\right) \cdot 100$$
 Ecuación 8

donde  $Icorr_1$  y  $Icorr_2$  son la densidad de corriente con y sin inhibidor respectivamente. Para un buen desarrollo experimental de esta técnica consultaron las normas ASTM G3, ASTM G59 y ASTM G102.







Figura 21. Potenciostato/Galvanostato Autolab-84861. Equipo para la medición de CP.

## 2.5.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Las mediciones de espectroscopia impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en base a la *Ecorr* usando una amplitud de 10mV y un rango de frecuencias de 100mHz-100Kz. Para el análisis de EIE fue utilizado un Solartron Impedance/Gain-Phase analizador SI 1260 con Software Figura 22.



Figura 22. Solartron Impedance/Gain-Phase analizador SI 1260.

El circuito eléctrico equivalente para el sistema se muestra en la Figura 23. La norma ASTM G106 se consultó para el desarrollo de la técnica.







Figura 23. Circuito eléctrico equivalente.

La eficiencia del inhibidor fue determinada con la Ecuación 9.

$$Ef(\%) = \left(\frac{Rtc_2 - Rtc_1}{Rtc_2}\right) \cdot 100$$
 Ecuación 9

donde  $Rtc_1$  es la resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor, y  $Rtc_2$  es la transferencia de carga con inhibidor. La resistencia a la transferencia de carga (Rtc) fue calculada en base a los semi-círculos obtenidos en los diagramas de Nyquist. Para obtener la Capacitancia de la doble capa (Cdl), se utilizó la siguiente ecuación:

$$Cdl = \frac{1}{(2\pi)(f_{\text{max}})(Rct)}$$
 Ecuación 10





# 2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS ESPECÍMENES ENSAYADOS.

#### 2.6.1. Microscopia Electrónica de Barrido.

La caracterización se inició con el análisis superficial en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM 5800LV con un analizador marca EDAX integrado en el equipo (Figura 24).



Figura 24. Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM 5800LV.

#### 2.6.2. Microscopia de Fuerza Atómica.

Se trabajó en Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) con el objetivo de dar soporte a las imágenes obtenidas en MEB. El Microscopio empleado es de la casa SPM modelo MultiMode IVa, Veeco Instruments, Inc (Figura 25). Con Cabezal MultiMode SPM (Tapping, Contacto y no Contacto). Escáner AS-12NM Rango lateral (X-Y) 10 µm x 10 µm Rango vertical (Z) 2.5µm. El programa para obtener las imágenes es NanoScope versión IVa.



Figura 25. Microscopio SPM modelo MultiMode IVa, Veeco Instruments, Inc.





#### 2.6.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier.

El análisis de los especímenes mediante la Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) fue realizado con un rango de frecuencias de 4000 a 700cm<sup>-1</sup>. Los especímenes con mejores eficiencias fueron evaluados mediante esta técnica. El procedimiento con el cual se generó el espécimen fue mediante la volatilización del solvente. Se retiraron 10ml de solución al inicio y fin de la prueba de pérdida de peso, se colocaron esos 10ml en un vidrio de reloj y se colocaron en un espacio libre de contaminantes. 30 días después y una vez volatilizado el solvente, se raspo con cuidado la superficie usando un cutter. Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer model Spectroscopy (Figura 26).



Figura 26. Perkin Elmer model Spectroscopy.

# 2.7. QUÍMICA COMPUTACIONAL.

Haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), se realizó un estudio químico–cuántico para determinar aquellas propiedades moleculares que presentan mayor influencia en la eficiencia de inhibición de corrosión, buscando la relación existente entre éstas y el desempeño de las moléculas como inhibidor.

#### 2.7.1. Estación de Trabajo.

El desarrollo teórico se realizó en una estación de trabajo (Figura 27) de la marca DELL, modelo DELL PRECISION, el Procesador Intel (R) Core (TM)2 Extreme inside CPU Q9300 @ 253GHz. Cuenta con 232GB de Disco Duro y una memoria RAM de 4.00GB y un sistema operativo de 64 bits.







Figura 27. Estación de Trabajo marca DELL, modelo DELL PRECISION.

# 2.7.2. Software de Trabajo.

#### 2.7.2.1. Gaussian.

El cálculo de las propiedades moleculares fue realizado en el programa Gaussian 09 (Figura 28). Las propiedades de interés fueron calculadas en solución, ya que en los fenómenos de corrosión electroquímica la interacción con un electrolito es una de las condiciones importantes, por lo que es necesario incluir en los cálculos computacionales la presencia de un solvente.



Figura 28. Gaussian 09.

Los cálculos cuánticos del presente trabajo se realizaron empleando un funcional híbrido B3LYP, y un conjunto base 3-21G(d).

# 2.7.2.2. Gauss View.

La representación gráfica de las moléculas de entrada fue posible gracias a la interfase gráfica Gauss View 5.0. (Figura 29). Este programa proporciona una gran variedad de técnicas gráficas de apoyo.







Figura 29. Programa Gauss View.

Cuenta con diferentes librerías que contienen grupos funcionales, aminoácidos, sistemas de anillos, etc. Figura 30.



Figura 30. Ejemplo de Librerías en el programa Gauss View.

El programa es muy accesible, se facilita la construcción de la molécula mediante herramientas que ayudan a rotar, acercar, seleccionar enlaces, tipos de enlaces y algo importante es que permite examinar los resultados de los diferentes cálculos realizados.

# 2.7.3. Propiedades Moleculares Calculadas.

## 2.7.3.1. El Potencial Químico Electrónico.

Esta dado por la primera derivada de la energía con respecto al número de electrones, equivalente a la mitad de la suma del potencial de ionización (I) y de la afinidad electrónica (*A*) [56].



Ecuación 11

$$\mu = -\left(\frac{I+A}{2}\right)$$

El potencial químico electrónico, también identificado con el negativo de la electronegatividad, ofrece una forma de calcular valores de electronegatividad para átomos, grupos funcionales, clusters y moléculas [57].

$$\mu = -X$$
 Ecuación 12

#### 2.7.3.2. Electronegatividad.

Se define como la capacidad de un átomo para atraer los electrones en un encale químico.

Mulliken define igual la electronegatividad, pero con signo contrario como medio de la suma del potencial de ionización y la afinidad electrónica [58].

$$X = \left(\frac{I+A}{2}\right)$$
Ecuación 13  
$$X = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}$$
Ecuación 14

#### 2.7.3.3. Índice de electrofilicidad.

Introducido por Parr y col. [59] el índice de electrofilicidad, contiene información acerca de las reacciones electrofílicas, nucleofílicas y por radicales.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$
 Ecuación 15

#### 2.7.3.4. Dureza Química.

Corresponde a la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones [60].

$$\eta = \left(\frac{I-A}{2}\right)$$
 Ecuación 16

#### En términos de HOMO y LUMO la dureza está dada por: [59]

$$\eta = -\frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$
 Ecuación 17





#### 2.7.3.5. Momento Dipolar.

Se define como el valor de la carga multiplicado por la distancia de separación entre las cargas. Es la primera derivada con respecto a un campo eléctrico aplicado, y depende de la carga y la geometría de la molécula. El momento dipolar es otra manera de obtener información sobre la distribución electrónica en una molécula y es una de las propiedades más utilizadas tradicionalmente para discutir y racionalizar la estructura y reactividad de muchos sistemas químicos [52].

#### 2.7.3.6. GAP de Energía.

El gap de energía en un sistema molecular se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Dentro de la banda de valencia, encontramos al último orbital ocupado (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) y en la banda de conducción, que está formada por niveles de energía que no están llenos y hacia donde pueden ser excitados los electrones para convertirse en electrones conductores, se encuentra el primer orbital virtual (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), por eso el gap de energía es conocido como intervalo HOMO-LUMO.

#### 2.7.3.7. Fracción de Electrones Transferidos.

Al unir dos especies con electronegatividades diferentes, se presenta un fenómeno de flujo electrónico ( $\Delta N$ ) desde el sistema con más baja electronegatividad hacia aquel con un valor más grande, hasta igualar los potenciales químicos.

$$C + D \leftrightarrow CD^* \rightarrow Productos$$
 Ecuación 18

Siendo CD\* un estado de transición. En esta reacción se dará un fenómeno inicial de transferencia de electrones desde D a C, y mediante la igualación de electronegatividades o de potenciales  $\mu_C = \mu_D$ , se tienes:

$$\Delta N = \left(\frac{X_C - X_D}{2(\eta_C + \eta_D)}\right)$$
 Ecuación 19

Este proceso es conducido por la diferencia en electronegatividades, y la suma de los parámetros de dureza química ( $\eta$ ), actúa como una resistencia. La ecuación ( $\Delta$ N) es una forma química de la ley de Ohm. Esta demuestra que los electrones fluirán desde el sistema de baja electronegatividad hacia aquel de alta electronegatividad.





## 2.7.3.8. Índices de Fukui.

Mediante expresiones matemáticas, definen la sensibilidad que tiene un sistema molecular a experimentar cambios en su densidad electrónica, en diferentes puntos de su estructura. En una reacción química, un cambio en el número de electrones involucra la remoción o adición de por lo menos un electrón en los orbitales de valencia o frontera. De tal manera que mediante los índices de Fukui, es posible determinar sitios reactivos de una molécula basándose en los cambios de densidad electrónica experimentados por la misma, durante el curso de una reacción. A partir del análisis de Fukui se pueden establecer tres tipos de funciones importantes, que no solo determinan los sitios activos, sino también identifican la naturaleza de la reacción, es decir, si es del tipo nucleofílica, electrofílica y/o radical [55]. Las ecuaciones que definen las mencionadas funciones son las siguientes:

 $f_{k}^{+} = q_{k}(N+1) - q_{k}(N) \text{ (ataque nucleofílico)}$   $f_{k}^{-} = q_{k}(N) - q_{k}(N-1) \text{ (ataque electrofílico)}$  $f_{k}^{0} = \frac{q_{k}(N+1) - q_{k}(N-1)}{2} \text{ (ataque radical)}$ 

Dónde:

k = unátomo k-ésimo de una molécula.

 $q_k$  = población electrónica del k-ésimo átomo.

N = número de electrones.

Para analizar la reactividad de una molécula bajo el esquema de funciones de Fukui, es necesario realizar un análisis de la partición o distribución de la población de cargas dentro de la estructura molecular de interés [50]. Actualmente se cuenta con cuatro esquemas de análisis alternativos:

- Análisis poblacional de Mulliquen. Este análisis es rápido, sencillo, económico y de gran utilidad para moléculas no polares y pequeñas.
- Análisis poblacional Natural. Utiliza directamente los orbitales naturales que representan las eigenfunciones de la matriz de densidad.
- Análisis poblacional de Potencial Electrostático. Evalúa la variación del potencial electrostático en una serie de puntos, usualmente la superficie de Van del Waals alrededor de la molécula.
- Análisis poblacional de Hirshfeld. Mediante este esquema, se lleva a cabo una fina disección molecular para obtener fragmentos atómicos bien definidos.





#### 2.7.4. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El HPLC es un tipo de cromatografía en columna, utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica [61]. Frecuentemente es empleada para separar los componentes de una mezcla, basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. El compuesto pasa por la columna a través de la fase estacionaria (cilíndro pequeño con características químicas en la superficie) mediante el bombeo del líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra analizada es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente, dependiendo de las interacciones químicas o físicas con las fase estacionaria a medida que se adelantan por la columna [62].

La caracterización de los extractos de Nopal y Agave por el método de HPLC se realizó en un equipo Thermo Scientific ProFlow de la serie 3000 modelo RSLCnano (Figura 31). Empleando una columna Acclaim TM 120 de 5µm (Figura 31). Asimismo, tres fases móviles, Aguacetonitrilo, Metanol y Agua.



Figura 31. HPLC Thermo Scientific ProFlow de la serie 3000 modelo RSLCnano con la fase estacionaria Acclaim TM 120.





#### 2.7.5. Moléculas Inhibidoras.

Las moléculas previamente seleccionadas para el análisis teórico en los diversos extractos se describen a continuación.

#### 2.7.5.1. Extracto de Nopal: Pectina y Ácido Ascórbico.

La pectina (Figura 32) es estructural y funcionalmente el más complejo polisacárido de la pared celular. El contenido de pectinas en diferentes variedades de especie del género *Opuntia* ha sido estudiado ampliamente. Se estima que el nopal contiene pectina como el componente mayoritario de sus carbohidratos [37].



Figura 32. Estructura molecular de la Pectina.

La pectina participa en el crecimiento, morfología, desarrollo y defensa de la planta, además es un gelificante y estabilizador de diversos alimentos y presenta efectos positivos para la salud humana. El contenido de pectinas y ácido ascórbico (Figura 33) en altas concentraciones son analizadas en la industria farmacéutica, cosmética y alimenticia [62].



Figura 33. Estructura molecular del Ácido Ascórbico.

#### 2.7.5.2. Extracto de Agave: Fructano y la Inulina.

En el agave, se encuentran grandes cantidades de fructanos [63] como materia de reserva del crecimiento de la planta. Los fructanos (Figura 34) y la inulina (Figura 35) son los principales componentes de ella. En publicaciones referentes al agave, se reportan grandes contenidos de fructanos en sus raíces. El contenido de estos azúcares en el Agave, determina parámetros tales como sabor, olor y consistencia del tequila. Sin embargo, a pesar de su importancia, no existen trabajos sistemáticos reportados a la fecha sobre el





desarrollo de una metodología científica de determinación de contenido de azúcares (fructanos principalmente) en el agave. [64]



Figura 34. Estructura molecular de Fructano.

La inulina se acumula en raíces, tubérculos o bulbos de numerosas plantas entre las familias Alliceae, Liliaceae y Compositae, así también como en otras angiospermas como el tulipán, la cebolla, el espárrago, al achicoria, la alcachofa y en todas las especies de agave. [65]



Figura 35. Estructura molecular de Inulina.

Es sabido que la síntesis de inulinas se lleva a cabo en las hojas pero se transporta hacia los tallos de las plantas, en donde se acumula y de ahí es suministrado de acuerdo a las demandas energéticas de la planta. [66]





# CAPÍTULO 3 3. RESULTADOS OBTENIDO Y DISCUSIÓN.

# 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO 1018.

3.1.1. Análisis por chispa.

Con la finalidad de identificar el tipo de acero, el primer paso en la caracterización del acero fue un análisis por chispa, realizado en la empresa Fudocosa y obteniendo resultados que se muestran en la Tabla 2.

		Elementos Identificados									
Técnica	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	
Análisis por Chispa	0.17	0.72	0.14	0.40	0.047	0.016	0.12	0.044	0.015	0.006	
ASTM A 29M 99	0.15 - 0.20	0.60 - 0.90	0.13	0.40 max	0.050 max						

Tabla 2. Caracterización del Acero, análisis químico y análisis por chispa.

Uno de los elementos principales en el acero es el carbono (C), cuyo análisis genera un resultado coherente (en base a la Tabla 2), y que al ser comparable con la norma ASTM A-29M-99 y ASTM A108 que rige los contenidos elementales para la barra de acero concuerda con el acero 1018.

#### 3.1.2. Análisis Micro-estructural.

Otra manera para entender y cotejar los resultados obtenidos mediante análisis de chispa y análisis químico es la caracterización micro-estructural. Se realizó el análisis metalográfico del acero obteniendo la metalografía mostrada en la Figura 36.

La Figura 36 muestra las fases típicas de un acero hipo-eutectoide, acero que tiene un contenido menor a 0.77% de Carbono [66]. Las fases presentes son la Ferrita (Hierro  $\alpha$ ) en la zona clara, y Perlita (Mezcla de Ferrita y Carburo de Hierro) en las zonas oscuras [67].







Figura 36. Micro-estructura del Acero 1018. Imagen a 500x de aumento.

Este acero de bajo-medio carbono tiene buena soldabilidad, y ligeramente mejor maquinabilidad que los aceros con grados menores de carbono. Debido a su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado para componentes de maquinaria. Se utiliza en operaciones de deformación plástica como remachado y extrusión. Se utiliza también en componentes de maquinaria debido a su facilidad para conformarlo y soldarlo. Piezas típicas son los pines, cuñas, remaches, rodillos, piñones, pasadores, tornillos y aplicaciones de láminas (AISI 1018).

Al verificar que el acero adquirido es una barra de acero 1018, se continuó con la fabricación de los especímenes y la experimentación.





# 3.2 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO.

El comportamiento del *Opuntia ficus-indica* en diferentes concentraciones y tiempos de exposición en un ambiente ácido a diferentes temperaturas y en presencia de un acero 1018 se describe a continuación:

#### 3.2.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus indica).

El desempeño del extracto de Nopal a diferentes concentraciones (50, 75, 100, 150, 200 y 300ppm) y a temperatura ambiente (25°C) se describe en la Figura 37, las distintas eficiencias fueron calculadas empleando la Ecuación 3. La máxima eficiencia fue obtenida en un tiempo de exposición de 4.5 horas y adicionando 75ppm del extracto de Nopal, el valor de la eficiencia máxima es de 90%.



Figura 37. Eficiencia del extracto de Nopal en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 25°C.

Las mayores eficiencias se obtuvieron al adicionar 75ppm del extracto de Nopal. Diversos trabajos, reportan que el aumento en la concentración del inhibidor mejora la eficiencia [60,61], sin embargo, es importante resaltar, que los inhibidores tienen un mecanismo de acción del tipo Gaussiano, es decir, la adición de mayores concentraciones llega a un punto máximo de inhibición, mayores concentraciones disminuyen el desempeño [19].

La menor eficiencia (-5.3%) se obtuvo al sumergir los especímenes un tiempo de 120 horas.





La Tabla 3, contiene los valores numéricos de la prueba gravimétrica realizada al acero 1018 en HCl 1M, y con presencia de diferentes concentraciones del extracto de Nopal. En la tabla antes mencionada se observa que las eficiencias obtenidas a 75ppm en los diversos tiempos rondan entre 80 y 90%.

Tabla 3. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 25°C adicionando extracto de Nopal.

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)											
del Inhibidor	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado						
(ppm)	en	en	en	en	en	en						
( <b>FF</b> )	4.5 Horas	6.5 Horas	12 Horas	24 Horas	48 Horas	120 Horas						
50	37	25	54	52	35	15						
75	90	71	86	84	84	42						
100	62	36	79	76	77	37						
150	57	24	76	52	76	17						
200	55	27	62	38	72	-4.0						
300	59	18	61	53	77	-5.3						

Los resultados de la prueba gravimétrica a 40°C se muestran en la Figura 38 y en la Tabla 4. La eficiencia del extracto de nopal aumenta al adicionar mayores concentraciones de inhibidor. Resultados en artículos muestran un decremento en la eficiencia al aumentar la temperatura de exposición del inhibidor [24], sin embargo, el efecto del extracto del nopal genera un aumento en la eficiencia al incrementar la temperatura a 40°C, efecto similar generado en el trabajo publicado por E. Rodríguez-Clemente y col. [71], este es un fenómeno que se desea, sin embargo, al trabajar con inhibidores, la mayoría presentan decrementos en eficiencia al aumentar la temperatura.







La mayor eficiencia que se obtuvo fue de 91% al adicionar 300ppm en un tiempo de 12 horas de inmersión. La eficiencia del extracto aumenta al adicionar mayores concentraciones, no obstante, se genera un tiempo de acción efectivo máximo de 12 horas para el inhibidor. Los resultados con menor trascendencia (Tabla 4) se obtuvieron en pruebas con un tiempo de duración de 120 horas, donde se puede observar valores negativos.

Tabla 4. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 40°C adicionando extracto de Nopal.

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)											
del Inhibidor	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado						
(ppm)	en	en	en	en	en	en						
	4.5 Horas	6.5 Horas	12 Horas	24 Horas	48 Horas	120 Horas						
50	52	43	54	58	38	3.3						
75	68	47	70	65	44	-3.9						
100	72	57	74	73	56	1.2						
150	72	68	77	81	67	-2.1						
200	79	74	84	85	72	1.2						
300	85	77	91	87	78	9.3						

El rango de temperaturas de trabajo de inhibidores en limpiezas ácidas varía desde los 20 hasta los 80°C. Para generar un abanico de resultados dentro de las temperaturas de operación de los inhibidores, se probó el extracto de nopal a 60°C. En la Figura 39 se representan gráficamente los resultados obtenidos, donde es importante resaltar que la mayor eficiencia obtenida fue de 92% en un tiempo de inmersión de 12 horas y con la adición de 300ppm.

El inconveniente en este experimento es el tiempo de acción, en la Tabla 5 se observa que después de las 12 horas de máxima eficiencia, los valores decrecen considerablemente. Generando valores negativos en tiempos de 24 y 48 horas de inmersión. Asimismo, en un tiempo de inmersión de 120 horas las eficiencias son muy bajas.

La acción del extracto de nopal a 60°C concuerda con el fenómeno presentado a temperaturas menores (25 y 40°C), mayores concentraciones de extracto mejoran la eficiencia del inhibidor.







Concentracion del Inhibidor (ppm)

Figura 39. Eficiencia del extracto de Nopal en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 60°C.

Tabla 5.	Valores	numéricos	de l	las	eficiencias	obtenidas	a	60°C	adicionando	extracto	de
Nopal.											

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)											
del Inhibidor	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado						
(ppm)	en 4 5 Horas	en 6 5 Horas	en 12 Horas	en 24 Horas	en 48 Horas	en 120 Horas						
50	23	17	21	10	-5.5	5.2						
75	45	34	40	4.6	-7.2	2.4						
100	48	47	46	8.2	-3.3	1.1						
150	69	66	67	-4.4	-4.5	4.0						
200	73	77	75	-8.0	4.4	13						
300	85	85	92	-5.7	-1.1	1.4						

El comportamiento del *Agavoideae* en diferentes concentraciones y tiempos de exposición en un ambiente ácido a diferentes temperaturas y en presencia de un acero 1018 se describe a continuación:





#### 3.2.2. Extracto de Agave (Agavoideae).

El análisis del extracto de Agave se realizó en las mismas condiciones que el extracto de Nopal, con la finalidad de tener dos diferentes inhibidores en las mismas condiciones de operación.

Los resultados que se muestran en la Figura 40 son a temperatura ambiente, en donde la eficiencia aumenta al aumentar la adición de extracto, la mayor eficiencia se generó al adicionar 300ppm con un tiempo máximo de operación de 24 horas. El valor máximo de eficiencia obtenido fue de 72%.



Figura 40. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 25°C.

La Tabla 6 resume los valores numéricos que se obtuvieron, donde es visible el efecto que se tiene al aumenta la concentración hasta las 300ppm.

Tabla 6.	Valores	numéricos	de	las	eficiencias	obtenidas	a	25°C	adicionando	extracto	) de
Agave.											

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)											
del Inhibidor (ppm)	Evaluado en 4.5 Horas	Evaluado en 6.5 Horas	Evaluado en 12 Horas	Evaluado en 24 Horas	Evaluado en 48 Horas	Evaluado en 120 Horas						
50	18	21	21	26	26	37						
75	20	31	22	37	32	50						
100	24	46	23	49	37	52						
150	28	53	29	56	42	57						
200	40	56	46	67	51	58						
300	60	71	57	72	61	61						





Los experimentos del extracto de Agave a una temperatura de 40°C generaron resultados que se observan en la Figura 41 y en la Tabla 7. El efecto del inhibidor aumenta al incrementar la concentración de inhibidor en la solución. La mayor eficiencia fue de 70% con un tiempo máximo de acción de 12 horas.



Figura 41. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 40°C.

Los valores numéricos se enlistan en la Tabla 7, en los diferentes tiempos de evaluación, la mayor eficiencia se obtuvo adicionando 300ppm, sin embargo, en tiempos de 120 horas el decremento es considerable.

Tabla	ι7.	Valores	numéricos	de l	las	eficiencias	obtenidas	a	40°C	adicionando	extracto	o de
Agav	e.											

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)											
del Inhibidor	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado						
(ppm)	4.5 Horas	6.5 Horas	12 Horas	24 Horas	48 Horas	120 Horas						
50	10	22	37	30	24	4.2						
75	35	23	43	32	27	4.5						
100	36	24	48	42	34	2.6						
150	45	35	50	43	37	1.4						
200	47	44	60	57	39	2.5						
300	62	53	70	69	49	11						




A 60°C la máxima eficiencia fue de 54% con un tiempo máximo de acción de 4.5 horas. En los tiempos de inmersión restantes, la eficiencia disminuye, generando valores negativos a 120 horas de inmersión,



Concentracion del Inhibidor (ppm)

Figura 42. Eficiencia del extracto de Agave en HCl 1M. Prueba gravimétrica a 60°C.

Tabla 8. Valores numéricos de las eficiencias obtenidas a 60°C adicionando extracto de Agave.

Concentración	Porcentaje de eficiencia (%)							
del Inhibidor (ppm)	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado	Evaluado		
	en	en	en	en	en	en		
	4.5 Horas	6.5 Horas	12 Horas	24 Horas	48 Horas	120 Horas		
50	4.3	11	16	0.1	2.9	-19		
75	5.8	15	22	0.4	1.3	-21		
100	33	21	25	1.1	2.0	-19		
150	41	30	35	-0.9	1.0	-25		
200	50	32	38	1.8	7.1	-19		
300	54	48	47	2.0	3.7	-22		

Para el extracto de Agave, el incremento de la eficiencia es proporcional a la concentración del inhibidor, sin embargo, la eficiencia disminuye al incrementar la temperatura de exposición [72].





# 3.3 ANÁLISIS MICROSCÓPICO.

Los resultados obtenidos en las pruebas gravimétricas con los extractos de Nopal y Agave, aportan resultados importantes en base a la eficiencia, y al tiempo de acción. Dichos resultados son de gran importancia en la caracterización microscópica de los inhibidores y su efecto.

# 3.3.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus indica).

#### 3.3.1.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

La Figura 43 representa el espécimen que obtuvo la mayor eficiencia (eficiencia obtenida de 90%) al adicionar el extracto de Nopal en una concentración de 75ppm a una temperatura de 25°C en una solución de HCl 1M. La Figura 43A representa el acero desbastado hasta la lija grado 800. Las Figura 43B y Figura 43C representan al acero inmerso en una solución ácida en ausencia y presencia de extracto respectivamente. Es notable el crecimiento de la capa formada al reaccionar de manera natural el metal y la solución ácida en la Figura 43B, sin embargo, al adicionar 75ppm del extracto de Nopal la morfología que se observa en la Figura 43C es más controlada. Dichas morfologías mantienen una similitud a las obtenidas por N.A. Odewunmi y *col.* [73], sin embargo la adición de extracto de sandía que el autor maneja es en g/L, es decir, concentraciones mucho más elevadas a las adicionadas de extracto de Nopal a 25°C. Lo que indica que el extracto de Nopal posee buenas características de inhibición con las condiciones antes señaladas.



Figura 43. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 25°C.





Al incrementar la temperatura a 40°C, la eficiencia obtiene un valor de 91% (Figura 38), asimismo, el efecto del extracto de Nopal es más notorio. La Figura 44B representa el espécimen en ausencia de inhibidor, como resultado, el crecimiento de la capa es mayor que el observado en la Figura 44C, donde la adición de 300ppm logra contrarrestar la reacción entre el acero y la solución ácida, generando así una capa adsorbida muy homogénea.



Figura 44. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 40°C.

La eficiencia más alta a 60°C fue de 92% (Tabla 5), la reacción que se provoca en ausencia de extracto (Figura 45B) entre el acero y el HCl 1M da como resultado una capa con un crecimiento de mayor presencia que en la adición de inhibidor (Figura 45C). El control que genera la adición del extracto de Nopal (300ppm) es sorprendente, ya que en el trabajo realizado por Saviour-Umoren y *col*. sobre extracto de manzana en HCl 0.5M [74] a 40°C obtienen una eficiencia de 80% y 85% a 60°C, sin embargo la adición que ellos trabajan es de 5g/L. Una diferencia de concentraciones considerable.



Figura 45. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 60°C.





Para generar imágenes complementarias a las obtenidas por microscopia electrónica de barrido para el extracto de Nopal (sección 3.3.1.1), se procedió a caracterizar las mejores eficiencias mediante microscopia de fuerza atómica.

# 3.3.1.2. Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).

Al comparar la Figura 43 con los resultados obtenidos empleando MFA (Figura 46), los resultados concuerdan a la perfección, la Figura 46A representa el acero desbastado a lija grado 800, la Figura 46B es del acero en solución ácida (mayor crecimiento superficial), y la Figura 46C es del acero en solución ácida con presencia de extracto de Nopal (menor crecimiento superficial). Los resultados de MFA generan valores de rugosidad, el acero desbastado a lija grado 800 tiene un valor de 114nm, en ausencia de extracto de Nopal se tiene un valor de 120nm, y en presencia de extracto se genera un menor crecimiento, cuyo valor es de 108nm.



Figura 46. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 25°C.

Al aumentar la temperatura a 40°C, el crecimiento superficial del acero expuesto en la solución ácida es notable, la Figura 47B tiene un valor de rugosidad de 144nm, el valor de la eficiencia adicionando 300ppm es de 91% (Figura 38), el valor de la rugosidad para dicho espécimen es de 106nm (Figura 47).







Figura 47. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 40°C.

A 60°C la mejor eficiencia alcanzada fue de 92% (Figura 39), generando una valor de rugosidad de 104nm para dicho espécimen. La adición de 300ppm de extracto de Nopal se representa en la Figura 48C. Un valor de rugosidad de 147nm se observa en la Figura 48B.



Figura 48. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Nopal a 60°C.

Los análisis de inhibidores por MFA no son muy usuales, debido a que MEB genera resultados significativos y complacientes para el estudio de la morfología, sin embargo, E. Kowsari [75] obtuvo valores de rugosidad de 123nm en ausencia de extracto y valores de 107nm en presencia de inhibidor. Valores comparables a los obtenidos con el extracto de Nopal.





#### 3.3.2. Extracto de Agave (Agavoideae).

## 3.3.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

La Figura 49 representa la comparación de los diferentes escenarios presentes en el experimento gravimétrico con mayor eficiencia (72%) a una temperatura de 25°C. En la Figura 49B, el crecimiento de la capa formada es mayor, asimismo, la porosidad es mayor que la observada en la Figura 49C. La homogeneidad de la capa adsorbida en la superficie del acero en la Figura 49C con la presencia de 300ppm de extracto de Agave es beneficiosa. En comparación con el trabajo publicado por E. Kowsari y *col.* [75] donde adiciona productos a base de Imidazolinas, el crecimiento de la capa es menor, no obstante adiciona 100mg/L de extracto.



Figura 49. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 25°C.

El incremento de temperatura a 40°C genera una disminución en la eficiencia (Tabla 7), el crecimiento en la porosidad de la capa adsorbida en la superficie del acero es mayor en ausencia del inhibidor (Figura 50B), sin embargo, la eficiencia de 70% genera una morfología con presencia de porosidad al adicionar 300ppm de extracto de Agave (Figura 50C).







Figura 50. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 40°C.

A temperatura de  $60^{\circ}$ C la eficiencia continua disminuyendo (Figura 42), la mayor eficiencia obtenida fue de 54%, en la Figura 51B (en ausencia de inhibidor) se observa una morfología de crecimiento más pronunciado, a comparación de la Figura 51C (con presencia de inhibidor), en ambas figuras, se observa porosidad y crecimiento descontrolado. Comportamientos similares abundan en el estudio de los inhibidores a temperaturas mayores de 25°C. Es conocido que al aumentar la temperatura, la eficiencia disminuye, analogía reflejada en la morfología presente al adicionar extracto de Agave a mayores temperaturas (40 y  $60^{\circ}$ C).



Figura 51. Imágenes de MEB. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 60°C.





# 3.3.2.2. Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).

El análisis mediante MFA para el extracto de Agave a 25°C (Figura 52) con una eficiencia de 72% (Tabla 6) presenta un valor de rugosidad de 114nm para el acero sin ningún tipo de exposición, simplemente desbastado hasta grado 800 (Figura 52A). La inmersión del acero con la solución ácida en ausencia de extracto (Figura 52B) el crecimiento de la capa adsorbida en la superficie representa 121nm de rugosidad, la adición de extracto de Agave redujo la rugosidad en la superficie de reacción, valores de 112nm son medidos en dicha superficie.



Figura 52. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 25°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 25°C.

El incremento de temperatura (40°C) generó una disminución en la eficiencia (fenómeno descrito en la sección 3.2.2.) a un valor de 70% en la concentración de 300ppm de extracto de agave, la Figura 53B, representa la reacción entre la solución ácida y el acero de trabajo, el valor de rugosidad para dicha superficie fue de 143nm, valor comparable y concordable con el valor obtenido al realizar el análisis del extracto de Nopal en las mismas condiciones (144nm), como se muestra en la Figura 47B. Al adicionar el extracto de agave, el valor de rugosidad disminuye, el valor fue de 116nm (Figura 53C).







Figura 53. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 40°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 40°C.

El estudio microscópico concluyó con el análisis de la mejor eficiencia a 60°C. La Figura 54B muestra el crecimiento generado en la reacción del acero con el HCl 1M en ausencia de inhibidor, el valor de rugosidad obtenido fue de 148nm, se obtuvieron valores menores en presencia de extracto de Agave (124nm), la Figura 54C representa una capa adsorbida con un crecimiento moderado, a diferencia de la nula adición de extracto.



Figura 54. Imágenes de MFA. (A) Espécimen de acero desbastado. (B) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M a 60°C. (C) Espécimen de acero inmerso en HCl 1M con extracto de Agave a 60°C.





# 3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

# 3.4.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus Indica).

## 3.4.1.1. Curvas de Polarización (CP).

Las curvas de polarización para el acero 1018 inmerso en una solución de HCl 1M con distintas concentraciones de extracto de Nopal (0, 50, 75, 100, 150, 200 y 300ppm) a 25°C se observan en la Figura 55. La curva del acero en ausencia de extracto de Nopal muestra valores de potencial de -280mV, y una densidad de corriente de 2E-4 A/cm<sup>2</sup>. Se observa un comportamiento activo a diferencia de las curvas donde la adición del extracto favorece la reducción de la densidad de corriente (Tabla 9). La curva que representa la nula adición de inhibidor (blanco), es la base para identificar el tipo de mecanismo de trabajo el extracto de Nopal, además, da valores iniciales de la velocidad de corrosión presente y así comparar la presencia del extracto de Nopal.



Figura 55. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 25°C.

Las eficiencias fueron calculadas empleando la Ecuación 8, la máxima eficiencia se obtuvo adicionando 75ppm, alcanzando un valor de 91%, resultados que concuerdan a los valores obtenidos por el análisis gravimétrico. La Tabla 9 representa los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidas en los diferentes experimentos. Las variaciones en el





potencial (Ecorr) son típicas de inhibidores de tipo orgánicos [16]. Los valores de la densidad de corriente (Icorr) se reducen considerablemente al adicionar 75ppm de extracto, y aumenta a mayores concentraciones. La mayor densidad de corriente se obtuvo a 300ppm, dando una velocidad de corrosión (Velcorr) de 0.59779mm/año, asimismo, representa una velocidad considerablemente menor que el acero expuesto en ausencia de extracto (2.4134mm/año).

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C.

Concentración (ppm)	βa (V/dec)	βc (V/dec)	Ecorr, (mV Vs SCE)	Icorr (A/cm²)	Velcorr (mm/año)	Eficiencia (%)
000	0.064926	0.090826	-238	0.0002077	2.4134	
050	0.122878	0.046586	-257	1.9356E-05	0.22491	90
075	0.084406	0.152522	-303	1.8258E-05	0.21216	91
100	0.075675	0.123373	-275	3.7522E-05	0.43601	82
150	0.044807	0.088169	-255	4.0119E-05	0.46619	81
200	0.122935	0.047867	-222	4.3884E-05	0.50992	79
300	0.085946	0.162444	-217	5.1445E-05	0.59779	75

Los experimentos de CP en presencia de HCl 1M a 40°C en ausencia y presencia de extracto de Nopal son ilustrados en la Figura 56, las variaciones en las pendientes de las ramas tanto anódica como catódica representan un mecanismo de operación de tipo mixto [35]. El Ecorr para el blanco tienen un valor de -332mV, se generó un aumento (a comparación del blanco a 25°C) debido al incremento de temperatura (hasta los 40°C). Los valores de Icorr disminuyen al adicionar mayores concentraciones de extracto de Nopal, resultado de la adsorción del extracto en la superficie del acero 1018 [30]. La menor velocidad de corrosión registrada fue al adicionar 300ppm del extracto de nopal, generando una eficiencia de 97% (ver Tabla 10). Al analizar los resultados en las diferentes concentraciones, se observa nuevamente la variación en los Ecorr, fenómeno similar obtenido en 25°C.







Figura 56. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 40°C.

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acere	)
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.	

Concentración (ppm)	βa (V/dec)	βc (V/dec)	Ecorr (mV Vs SCE)	Icorr (A/cm²)	Velcorr (mm/año)	Eficiencia (%)
000	0.094302	0.075496	-332	0.00022423	2.6055	
050	0.102270	0.048715	-345	7.0567E-05	0.81998	69
075	0.034715	0.063781	-302	3.1007E-05	0.36029	86
100	0.106687	0.090766	-383	2.4502E-05	0.28471	89
150	0.066782	0.078306	-386	1.5964E-05	0.18546	92
200	0.069395	0.12349	-379	1.5584E-05	0.18108	93
300	0.036185	0.051838	-373	7.2976E-06	0.08479	97

Al evaluarse el acero 1018 en HCl 1M con incremento de temperatura a 60°C, se obtuvieron resultados gráficos que se presentan en la Figura 57, las variaciones en Ecorr que se exhiben a 25 y 40°C son observadas a 60°C. Las pendientes en las ramas anódicas y catódicas presentan variaciones, el tipo de fenómeno presentado en temperaturas anteriores, por lo que se designa, que el extracto de Nopal tiene un mecanismo de trabajo de tipo mixto. La eficiencia se ve afectada por la concentración del extracto de Nopal, a mayores concentraciones la eficiencia aumenta (Tabla 11).







Figura 57. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 60°C.

El incremento en la concentración de extracto de Nopal a temperatura de 60°C reduce la Icorr, además, reduce la velocidad de corrosión hasta un valor de 0.4795mm/año (ver efecto en Tabla 11). Una eficiencia de 99% se obtuvo al adicionar 300ppm de extracto, eficiencia más alta en experimentos con parámetros descritos antes.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acerc
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.

Concentración (ppm)	βa (V/dec)	βc (V/dec)	Ecorr, (mV Vs SCE)	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Velcorr (mm/año)	Eficiencia (%)
000	0.37557	0.36803	-335	0.0050078	58.194	
050	0.28928	0.44131	-313	0.0040058	46.547	20
075	0.11158	0.06993	-329	0.0002504	2.9097	95
100	0.12765	0.05343	-370	0.0002074	2.4104	96
150	0.12523	0.11455	-330	0.0001707	1.9836	97
200	0.08674	0.04573	-363	6.6708E-05	0.7751	98
300	0.05853	0.03505	-327	4.1273E-05	0.4795	99





# 3.4.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Los diagramas de Nyquist para el acero 1018 con diferentes concentraciones de extracto de Nopal en HCl 1M a 25°C se observan en la Figura 58. Los semicírculos presentes (sobre el eje real Z') indican un proceso controlado por transferencia de carga [76], el cual no se ve modificado por la adición del extracto de Nopal. El diámetro del semicírculo aumenta al adicionar 50 y 75ppm. Alcanzando el valor más alto a 75ppm, con una eficiencia de 95%. Sin embargo, al aumentar las concentraciones de extracto de Nopal la eficiencia decrece (Tabla 12). Resultados similares se obtuvieron en el análisis gravimétrico (Figura 37) y curvas de polarización (Figura 55).



Figura 58. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 25°C.

El valor más bajo de la resistencia a la transferencia de carga (Rct) se obtiene en el material desinhibido, los valores más altos se dan en 50 y 75ppm, sin embargo los valores disminuyen con el aumento de la concentración en 100, 150, 200 y 300ppm del extracto de Nopal. Esto podría ser debido al hecho de que algunos productos de corrosión se disuelven en la solución, aumentando su Rct y disminuyendo su conductividad [77]. El valor más alto de la capacitancia de doble capa (Cdl) se obtuvo en el blanco (sin adición de extracto de Nopal), los cálculos de Cdl se obtuvieron mediante la Ecuación 10, el menor valor se obtuvo al adicionar 75ppm (Tabla 12), esto debido a la adsorción del extracto de Nopal en





la superficie del acero 1018, inhibiendo la reacción de disolución del metal [78]. Los resultados de eficiencia fueron calculados empleando la Ecuación 9.

Tabla	12.	Parámetros	electroquímic	cos obtenido	os mediante	Espectroscopia	de Imp	pedancia
Electro	oquí	ímica del aco	ero 1018 inme	erso en una s	olución HC	l 1M a 25°C.		

Temperatura	Concentración	Rct	Cdl	Eficiencia
(°C)	(ppm)	$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\mu F \text{ cm}^2)$	(%)
	000	15.10	988.54	
	050	345.94	460.12	94
	075	351.22	453.17	95
25	100	259.84	612.61	93
	150	231.23	688.39	92
	200	206.77	769.98	91
	300	181.16	878.82	90

Cuando la temperatura incrementa a 40°C (Figura 59), los diagramas de Nyquist muestran semicírculos deprimidos sobre el eje imaginario ( $Z^{\prime}$ ), lo que indica un proceso de control de cargas [19], los semicírculos formados tienden a tocar el eje real ( $Z^{\prime}$ ). El diámetro de los semicírculos incrementa proporcional a la concentración del extracto de Nopal, sin embargo, los diámetros obtenidos son menores que a 25°C (Figura 58).



Figura 59. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 40°C.





La eficiencia más alta fue obtenida adicionando 300ppm, generando un valor de 96% (Tabla 13). La Rct aumenta al adicionar mayores concentraciones de extracto de Nopal, fenómeno debido a que los productos de corrosión se disuelven en la solución y aumentan la resistencia [79]. La capacitancia de la doble capa disminuye al incrementar la concentración de extracto en la solución [80], fenómeno semejante en el análisis a 25°C. La eficiencia del extracto de Nopal incrementa al aumentar las concentraciones de este en la solución. El efecto de la temperatura concuerda con estudios anteriores, el incremento de 25°C a 40°C generó un aumento en la eficiencia del extracto de Nopal.

Tabla 13. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	$\begin{array}{c} \text{Rct} \\ (\Omega \text{ cm}^2) \end{array}$	Cdl (µF cm- <sup>2</sup> )	Eficiencia (%)
	000	10.75	1480.51	
	050	106.63	1257.15	90
	075	155.45	1024.16	92
40	100	179.78	885.67	93
	150	182.11	873.99	94
	200	185.09	860.30	94
	300	239.02	665.92	96

Un comportamiento similar a los antes descritos fue obtenido a  $60^{\circ}$ C (Figura 60), donde se puede observar que los diagramas de Nyquist presentan un semicírculo deprimido en el eje imaginario (Z´´), asimismo, crecimiento en el diámetro proporcional al incremento de la concentración de extracto de Nopal en la solución. Un fenómeno de transferencia de carga es observado, y no es modificado por la adición del extracto[81]. En la Figura 60, los valores obtenidos para el acero 1018 en ausencia de extracto de Nopal son mostrados en una gráfica aislada, debido a la baja resistencia del material en la solución.







Figura 60. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 60°C.

La eficiencia del extracto de Nopal incrementa al aumentar la concentración en la solución ácida, el máximo valor obtenido fue de 97% (Tabla 14). Fenómenos similares de aumento en la Rct y disminución en la Cdl con el incremento de la concentración son mostrados en 60°C.

Temperatura	Concentración	Rct	Cdl	Eficiencia
(°C)	(ppm)	$(\Omega \text{ cm}^2)$	(µF cm <sup>-2</sup> )	(%)
	000	04.45	3592.66	
	050	59.63	2670.38	92
	075	62.39	2554.65	93
60	100	83.62	1903.77	94
	150	90.45	1760.56	95
	200	100.84	1469.57	96
	300	120.17	1315.33	97

Tabla 14. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.

El incremento en la temperatura incrementa la eficiencia del extracto de Nopal, generando el mayor a 60°C con una adición de 300ppm en la solución de HCl 1M. La eficiencia es proporcional a la temperatura.





#### 3.4.2. Extracto de Agave (Agavoideae).

# 3.4.2.1 Curvas de Polarización (CP).

Las CP para el acero 1018 inmerso en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de extracto de Agave en HCl 1M a 25°C se presentan en la Figura 61. La densidad de corriente (Icorr), el potencial de corrosión (Ecorr) y las pendientes anódica y catódica (Ba y Bc, respectivamente) fueron obtenidas mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel [82]. Las variaciones en el Ecorr (Figura 61) son un fenómeno presente en el uso de algunos extractos orgánicos [19], variaciones atribuidas a la diversidad de moléculas presentes. Dicha variación fue similar en el análisis del extracto de Nopal a diferentes temperaturas (ver sección 3.4.1.1.). Las pendientes anódicas y catódicas muestran variación al adicionar diferentes concentraciones, consecuencia de un mecanismo de tipo mixto [72].



Figura 61. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 25°C.

El porcentaje de eficiencia fue calculada empleando la Ecuación 6. La adición de mayores concentraciones de extracto de Agave aumenta el porcentaje de eficiencia (Tabla 15). La eficiencia más alta se obtuvo adicionando 300ppm de inhibidor, el valor obtenido fue de 82%. El incremento en la eficiencia es proporcional a la concentración presente de inhibidor [72,73].





La velocidad de corrosión disminuye al incrementar la concentración de extracto de Agave, el menor valor obtenido fue de 1.231mm/año (ver Tabla 15). La densidad de corriente con valores más altos se registraron adicionando pequeñas concentraciones, al incrementar las cantidades de inhibidor en la solución, la reducción de la Icorr es considerable [85].

Tabla 15. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización de	el acero
1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C.	

Concentración	Ba (V/Dec)	Bc (V/Dec)	Ecorr	$\frac{\text{Icorr}}{(\text{u} \Lambda/\text{am}^2)}$	Velcorr	Eficiencia
(ppm)	(V/Dec)	(V/Dec)	(III V VS SCE)	(µA/cm)	(IIIII/year)	(70)
000	171.4	46.4	-384	601.5	6.984	
050	213.9	58.2	-402	448.2	5.203	26
075	153.7	62.9	-409	242.6	2.812	60
100	149.8	61.8	-414	197.4	2.297	67
150	139.2	52.5	-450	148.9	1.736	75
200	133.1	54.2	-415	132.7	1.549	78
300	106.3	81.1	-414	106.1	1.231	82

Generalmente la corrosión metálica en medio ácido está acompañada de la evolución de hidrógeno y al aumenta la temperatura frecuentemente se acelera el proceso de corrosión, resultando en una más rápida disolución del metal. El valor de la eficiencia refleja la habilidad de adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie metálica, una alta eficiencia de inhibición resulta de una alta capacidad de adsorción. Un decremento en la eficiencia de inhibición y un incremento en la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura puede ser atribuido al incremento en la desorción de las moléculas de inhibidor de las moléculas de inhibidor de la superficie metálica [86].

La Figura 62 exhibe los resultados obtenidos al acero 1018 en HCl 1M a 40°C empleando la técnica de CP. La nula adición de extracto de Agave representa los valores máximos en Icorr y velocidad de corrosión (VelCorr), sin embargo la adición de inhibidor reduce los valores en ambos parámetros (ver Tabla 16). Los valores de Ecorr presentan variación en sus mediciones, pese a la adición de mayores concentraciones de inhibidor. Los parámetros electroquímicos fueron calculados mediante la extrapolación de Tafel en la pendiente anódica (Ba) y catódica (Bc).







Figura 62. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 40°C.

En la Tabla 16 se enlistan los resultados obtenidos, es evidente que el porcentaje de eficiencia aumenta proporcionalmente a la concentración, la máxima eficiencia se alcanza adicionando 300ppm de extracto, resultando en un valor de 81%. La variación en las pendientes anódica y catódica deduce un mecanismo de tipo mixto, ilustrado gráficamente en la Figura 62, y se corrobora con los valores enlistados en la Tabla 16.

Concentración (ppm)	Ba (V/Dec)	Bc (V/Dec)	Ecorr (mV vs SCE)	Icorr (μA/cm <sup>2</sup> )	VelCorr (mm/year)	Eficiencia (%)
000	193.810	36.7140	-388	3222.3	37.443	
050	162.350	82.557	-408	2688.9	31.244	17
075	191.470	40.9630	-375	2557.0	29.709	20
100	163.960	40.1500	-394	1133.3	13.169	65
150	330.850	60.5850	-376	1110.6	12.905	66
200	241.720	58.7720	-422	808.1	9.390	75
300	327.670	55.3840	-389	610.3	5.235	81

Tabla 16. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.





A temperatura de 60°C se obtuvieron gráficos empleando CP, los resultados se exhiben en la Figura 63, los parámetros electroquímicos (Ecorr y Icorr) fueron calculados en las ramas anódicas y catódicas mediante la extrapolación de Tafel. Las variaciones en los valores obtenidos en las pendientes representan un mecanismo de operación del tipo mixto. La Tabla 17 muestra las variaciones descritas. Considerables decrementos en la Icorr y la VelCorr resultan al adicionar mayores concentraciones de Extracto de Agave.



Figura 63. Curvas de Polarización. Efecto del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 60°C.

El porcentaje de eficiencia incrementa al adicionar mayores concentraciones de inhibidor [87]. Fenómeno que se presenta en las tres temperaturas de exposición (25, 40 y 60°C), esto debido a la adsorción de moléculas en la superficie del acero 1018, generando mayores espesores en la capa entre metal/interfase de la solución. El valor más alto de eficiencia a 60°C fue de 75%, logrado al adicionar 300ppm de Extracto de Agave.





Concentración	Ba (V/Dar)	Bc (V/Dara)	Ecorr		VelCorr	Eficiencia
(ppm)	(V/Dec)	(V/Dec)	(III V VS SCE)	(µА/ст )	(mm/year)	(70)
000	155.620	60.1740	-425	4456.7	51.786	
050	290.180	55.3400	-427	3834.1	44.552	14
075	77.3790	51.3460	-426	3219.0	37.404	28
100	191.830	87.2550	-438	2063.4	23.973	54
200	201.630	95.929	-439	1530.1	17.784	66
300	165.390	121.810	-389	1122.7	11.695	75

Tabla 17. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Curvas de Polarización del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.

#### 3.4.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Los resultados obtenidos en EIE en presencia y ausencia de extracto de Agave se muestran en la Figura 64, el diámetro de los semicírculos (hacía el eje real Z<sup> $\gamma$ </sup>) representan un proceso de transferencia de carga [80], además, se observan semicírculos deprimidos en el eje imaginario (Z<sup> $\gamma$ </sup>). Los semicírculos se relacionan con la resistencia a la transferencia de carga (Rct), cuyo valor es inversamente proporcional (de acuerdo a la ley de Ohm [2]) al valor de la densidad de corriente (Icorr). El fenómeno antes descrito se simula entre la resistencia a la transferencia de carga (Rct) y la capacitancia de la doble capa (Cdl). Los valores para Rct y Cdl se enlistan en la Tabla 18.



Figura 64. Diagramas de Nyquist del Extracto de Agave en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 25°C.





Los valores de Rct incrementan en presencia de mayores concentraciones de inhibidor [76], fenómeno contrario ocurre en el cálculo de la Cdl (obtenidos empleando la Ecuación 10) [88], lo cual indica la formación de una capa protectora en la superficie del acero 1018. El porcentaje de eficiencia (calculados empleando la Ecuación 9) incrementa al adicionar mayores concentraciones de inhibidor. La mayor eficiencia registrada fue de 96%, y se obtuvo al adicionar 300ppm del extracto de Agave en la solución HCl 1M.

Tabla 18. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 25°C.

Temperatura	Concentración	Rct	Cdl	Eficiencia
(°C)	(ppm)	$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\mu F \text{ cm}^{-2})$	(%)
		15.0	1061.0	
	50	150.2	105.9	90
	75	152.4	104.4	90
25	100	183.7	86.6	92
	150	218.4	72.9	93
	200	225.8	70.5	94
	300	333.7	47.7	96

Aumentando la temperatura a 40°C los semicírculos formados en el diagrama de Nyquist (Figura 65) presentan depresión hacia el eje imaginario (Z''), fenómeno similar en análisis anteriores. Además, se puede apreciar el proceso de transferencia hacía eje real (Z'). Los valores de Rct incrementa al adicionar mayores concentraciones del extracto de Agave en la solución ácida, inversamente proporcional, la Cdl disminuye al incrementar la presencia de inhibidor. La máxima eficiencia (con valor de 94%) se obtuvo al adicionar 300ppm, el incremento de la temperatura disminuye el porcentaje de eficiencia.







Figura 65. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 40°C.

La Tabla 19 enlista los parámetros derivados de los diagramas de Nyquist (Figura 65).

e	cuoquímica del acero 1018 inimerso en una solución HCI IM a 40°C.									
	Temperatura	Concentración	Rct	Cdl	Eficiencia					
	(°C)	(ppm)	$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\mu F \text{ cm}^{-2})$	(%)					
			9.5	1675.3						
	40	50	97.2	163.7	90					
		75	100.1	158.9	91					
		100	115.3	138.0	92					
		150	117.2	135.8	92					
		200	132.4	120.2	93					
		300	176.2	90.3	94					

Tabla 19. Parámetros electroquímicos obtenidos mediante Espectroscopia Impedancia Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 40°C.

Los diagramas de Nyquist para el acero 1018 en HCl 1M (a 60°C) en ausencia y presencia de extracto de Agave se presentan en la Figura 65. En los gráficos, se observa un aumento en el diámetro del semicírculo debido a mayores concentraciones del extracto de Agave, dicho fenómeno es atribuido a la formación de una capa protectora en la superficie del acero [23]. El porcentaje de eficiencia fue calculado con los valores de resistencia a la transferencia se carga (Rct), empleando la Ecuación 9, los valores de Rct incrementan con el incremento de la concentración de inhibidor, aumentando así la protección de la superficie del acero. Para el sistema de corrosión, la formación de la doble capa entre





metal/interfase de la solución puede ser representada por el circuito equivalente mostrado en la Figura 23. Los valores de la capacitancia de la doble capa decrecen con el incremento de la concentración del inhibidor, esto debido al incremento en el espesor de la capa protectora a altas concentraciones [83].



Figura 66. Diagramas de Nyquist del Extracto de Nopal en acero 1018 inmerso en HCl 1M a 60°C.

Los parámetros electroquímicos medidos mediante EIE se presentan en la Tabla 20, se observa que el incremento en la concentración de extracto de Agave en la solución ácida incrementa el porcentaje de eficiencia, la eficiencia más alta obtenida fue de 92%. La eficiencia del extracto de Agave disminuye con el incremento de la temperatura, la mayor eficiencia con valor de 96% se obtuvo a 25°C y 300ppm.

Tabla	20.	Parámetros	electroquímicos	obtenidos	mediante	Espectroscopia	Impedancia
Electroquímica del acero 1018 inmerso en una solución HCl 1M a 60°C.							

Temperatura (°C)	Concentración (ppm)	Rct $(\Omega \text{ cm}^2)$	Cdl (µF cm <sup>-2</sup> )	Eficiencia (%)	
		4.4	3617.2		
	50	22.6	704.2	81	
	75	31.5	505.3	86	
60	100	42.4	375.4	89	
	150	45.1	352.9	90	
	200	54.6	291.5	91	
	300	60.2	264.4	92	





# 3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-FT).

Los valores más altos en eficiencias fueron caracterizados mediante infrarrojo (IR-TF), los especímenes de trabajo (para el extracto de Nopal y el extracto de Agave) se seleccionaron conforme a los mejores resultados en pruebas gravimétricas.

# 3.5.1. Extracto de Nopal (Opuntia-ficus Indica).

A 25°C la adición de 75ppm de extracto de Nopal en HCl 1M, deriva en un valor de 90% de eficiencia. Los resultados de los análisis de infrarrojo (IR-TF) se presentan gráficamente en la Figura 67. Se exhiben espectros de las capas protectoras adsorbidas y formadas sobre la superficie del metal al inicio y fin de los experimentos. Al inicio, se forman enlaces pertenecientes a un estiramiento de N-H en la zona de 3118cm<sup>-1</sup>, sin embargo es desplazado hasta 3368cm<sup>-1</sup> en el espectro del extracto de Nopal al final del experimento. Además, se observa una banda ancha aproximadamente en 3018cm<sup>-1</sup> (al inicio del experimento) asignada a la presencia de un enlace de Hidrogeno intermolecular, que pertenece al grupo O-H y que se desplaza hasta 3189 cm<sup>-1</sup> (al final del experimento). El grupo carbonilo (C=O) se encontró en el pico 1720cm<sup>-1</sup> (inicio), desplazado hasta 1610cm<sup>-1</sup> en el espectro del extracto de Nopal al fin de la prueba, este grupo resulta debido a la interacción entre el grupo funcional y el acero 1018. El pico 1627cm<sup>-1</sup> (inicio) es identificado como una flexión de N-H y se encontró que varía a 1588cm<sup>-1</sup> en el espectro del extracto de Nopal al finalizar la prueba. El pico a 1394cm<sup>-1</sup> es semejante en la misma longitud de onda para los experimentos al inicio y fin, corresponde al enlace C-H. El grupo de amina terciaria (C-N) y las vibraciones C-O convergen en los picos 1222cm<sup>-1</sup> y 1074cm<sup>-1</sup> respectivamente. Las pruebas de inicio y fin presentan semejanza en los picos descritos. En la Tabla 21 se resumen los resultados.







Figura 67. Picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 75ppm de Extracto de Nopal a 25°C.

Tabla 21.	Identificación	de los picos	s característicos	mediante	IR-TF.	Acero	1018	en F	ICl
1M en pro	esencia de 75pp	om de Extrac	to de Nopal a 25	5°C.					

Extracto	de Nopal INICIO	Extracto de	Extracto de Nopal FINAL			
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación			
3118	Estiramiento N-H	3368	Estiramiento N-H			
3018	Estiramiento O-H	3189	Estiramiento O-H			
1720	Estiramiento C=O	1610	Estiramiento C=O			
1627	Flexión N-H	1588	Flexión N-H			
1394	Flexión C-H	1394	Flexión C-H			
1222	Estiramiento C-N	1222	Estiramiento C-N			
1074	Estiramiento C-O	1074	Estiramiento C-O			





Los espectros de IR-FT de la capa protectora adsorbida sobre la superficie del metal al inicio y final de inmersión durante 12 horas a 40°C en HCl 1M adicionando 300ppm de extracto de Nopal, se muestra en la Figura 68. Se observa un estiramiento característico al enlace O-H en la zona de 3230cm<sup>-1</sup> en el experimento de inicio, desplazándose hasta 3170cm<sup>-1</sup> en el espectro del extracto de Nopal final. El grupo carbonilo (C=O) se encontró en el pico 1718cm<sup>-1</sup> y solo aparece en el espectro del extracto de Nopal al inicio de la prueba, este grupo resulta debido a la interacción entre el grupo funcional y el metal. Los experimentos al inicio y final convergen en el pico ubicado en 1616cm<sup>-1</sup>, es identificado como una flexión de N-H. El espectro del extracto de Nopal al inicio del experimento presenta un pico a 1505cm<sup>-1</sup> corresponde al anillo aromático (C=C). En 1402cm<sup>-1</sup> se produce un pico con estiramiento o torsión del grupo carboxilo (C-C), el espectro al final de la prueba también tiene el mismo grupo presente, sin embargo, se traslada hacia 1428cm<sup>-1</sup>. El grupo de amina terciaria (C-N) se encontró en el pico 1215cm<sup>-1</sup> al inicio de la prueba, y sufre un desplazamiento hasta 1223cm<sup>-1</sup> en el espectro del extracto de Nopal final. Un pico característico de estiramiento del enlace C-O a 1074cm<sup>-1</sup> se presenta para los dos espectros analizados. El resumen de los picos se muestra en la Tabla 22.



Figura 68. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Nopal a 40°C.





Extracto	de Nopal INICIO	Extracto de Nopal FINAL			
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación		
3230	Estiramiento O-H	3170	Estiramiento O-H		
1718	Estiramiento C=O				
1616	Flexión N-H	1616	Flexión N-H		
1505	Anillo aromático C=C				
1402	Estiramiento C-C	1428	Estiramiento C-C		
1215	Estiramiento C-N	1223	Estiramiento C-N		
1074	Estiramiento C-O	1074	Estiramiento C-O		

Tabla 22. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Nopal a 40°C.

Las pruebas gravimétricas en HCl 1M a 60°C y 300ppm de extracto de Nopal alcanzaron el mayor valor de eficiencia (92%). El tiempo de inmersión fue de 12 horas. Comparando las tres temperaturas de los experimentos, a 60°C se obtuvo la mayor eficiencia, por lo cual, en la Figura 69, se compara el espectro del extracto de Nopal puro (sin modificación), y los espectros obtenidos al inicio y final de la prueba. Los tres espectros analizados mediante IR-TF presentan un estiramiento característico al enlace N-H en la frecuencia de 3139cm<sup>-1</sup>. El grupo carbonilo (C=O) y el enlace N=O se encontraron en el pico a 1590cm<sup>-1</sup>, pico que converge en los tres espectros. Igualdad de picos se presentan para los espectros en 1406cm<sup>-1</sup>, correspondiendo a un estiramiento o torsión del grupo carboxilo (C-C). El espectro de Nopal puro presenta un pico en 1233cm<sup>-1</sup> correspondiente a un estiramiento de C-N. Finalmente, la adsorción en los espectros del extracto de Nopal puro, y al inicio de la prueba presenta un pico a 1050cm<sup>-1</sup> característico del enlace C-O. Un resumen de los datos obtenidos en IR-TF se presenta en la Tabla 23.







Figura 69. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Nopal a 60°C.

Tabla 2	23. Identificación	n de los pico	s característic	cos mediante	IR-TF.	Acero	1018	en HCl
1M en	presencia de 300	ppm de Extra	acto de Nopal	a 60°C.				

Extra	cto Puro	Extracto de Nopal INICIO		Extracto de Nopal FINAL		
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )		Asignación	
3139	Estiramiento N-H	3139	Estiramiento N-H	3139	Estiramiento N-H	
1590	Estiramiento C=O, N=O	1590	Estiramiento C=O, N=O	1590	Estiramiento C=O, N=O	
1406	Flexión C-C	1406	Flexión C-C	1406	Flexión C-C	
1233	Estiramiento C-N					
1050	Flexión C-O	1050	Flexión C-O			





# 3.5.2. Extracto de Agave (Agavoideae).

Los resultados gravimétricos del acero 1018 inmerso en HCl 1M a 25°C, adicionando 300ppm de extracto de Agave resulta en un porcentaje de eficiencia de 72%, siendo este, el valor máximo obtenido en las diferentes temperaturas de los experimentos (25, 40 y 60°C). La Figura 70 muestra tres espectros, uno de ellos es del extracto puro, los otros representan los enlaces formados en la capa adsorbida a la superficie del acero 1018, al inicio y final del experimento con un tiempo de 24 horas de inmersión. El análisis de los diferentes espectros reveló picos similares, sin embargo, las intensidades presentan disminución o aumento con la adición del extracto de Agave. Picos fuertes y amplios en 3000/3300cm<sup>-1</sup> se atribuyen a vibración de estiramiento N-H para el extracto puro, y el inicio de la prueba. Un pico en 2900cm<sup>-1</sup> para el extracto puro y antes de la prueba correspondiente al enlace C-H fue observado. Las bandas de adsorciones a 1590/1600/1616cm<sup>-1</sup> se observaron debido a vibraciones provocadas por enlaces C=O o N=O, C=N y C=C, respectivamente. Además, se observa una banda a 1420cm<sup>-1</sup> para el extracto puro, y para el análisis al fin del experimento, pico característico a la vibración de flexión del enlace C-C. A 1400cm<sup>-1</sup> se atribuye la vibración de flexión del enlace C-N, este pico, únicamente está presente al inicio del experimento. Picos a 1000cm<sup>-1</sup> convergen en los tres espectros, asignado al enlace C-N. Picos entre los valores 700/800cm<sup>-1</sup> corresponden a vibración de flexión de N-H, y se presentan en los tres espectros. Por lo tanto, los resultados mostraron que el extracto de Agave contiene moléculas orgánicas que son ricos en átomos de oxígeno y nitrógeno, así como anillos aromáticos, que cumplan con los requisitos fundamentales de buen inhibidor. Un resumen de estos resultados se da en la Tabla 24.







Figura 70. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 25°C.

Tabla 24.	Identificación	de los picos	característicos	mediante	IR-TF.	Acero	1018	en H	ICl
1M en pres	sencia de 300p	pm de Extra	cto de Agave a l	25°C.					

Extracto Puro		Extracto de Nopal INICIO		Extracto de Nopal FINAL		
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	
3300	Estiramiento N-H	3300	Estiramiento N-H			
		3200	Estiramiento N-H	3200	Estiramiento N-H	
		3000	Estiramiento N-H			
2900	Estiramiento C-H	2900	Estiramiento C-H	1667	Estiramiento C=O	
1590	Estiramiento C=O, N=O	1616	Estiramiento C=C	1600	Estiramiento C=N	
1420	Flexión C-C	1400	Flexión C-N	1420	Flexión C-C	
1000	Flexión C-N	1000	Flexión C-N	1000	Flexión C-N	
800	Flexión N-H	700	Flexión N-H	780	Flexión N-H	





Los experimentos realizados a una temperatura de 40°C, en las pruebas gravimétricas, dieron como resultado el valor más alto de eficiencia al adicionar 300ppm de extracto de Agave. Los espectros de IR-TF de la capa protectora adsorbida al inicio y final se muestran en la Figura 71. Se observa un estiramiento correspondiente al enlace O-H en la zona de 3150cm<sup>-1</sup> al inicio de la prueba, sin embargo, al final de la prueba, se desplaza hasta 3250cm<sup>-1</sup>. Además, al inicio del experimento se observa una banda ancha aproximadamente al grupo N-H. El pico en 1620cm<sup>-1</sup> es identificado como una flexión de N-H, este pico se encuentra presente al inicio y al final de la prueba. A 1400cm<sup>-1</sup> se exhibe un pico característico de una flexión C-C, presente en el inicio y final del experimento. La adsorción a 1050cm<sup>-1</sup> muestra el estiramiento del enlace C-N, pico observado al inicio y fin, sin embargo, la intensidad de ellos difiere. Finalmente en el pico ubicado a 800cm<sup>-1</sup> se presenta una flexión de N-H para los dos espectros. Un resumen de las asignaciones e identificación de los picos se muestra en la Tabla 25.



Figura 71. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 40°C.





Extracto de Nopal INICIO		Extracto de Nopal FINAL		
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Asignación Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )		
3150	Estiramiento O-H	3250	Estiramiento O-H	
3000	Estiramiento N-H			
1620	Flexión N-H	1620	Flexión N-H	
1400	Flexión C-C	1400	Flexión C-C	
1050	FlexiónC-N	1050	Flexión C-N	
800	FlexiónN-H	800	Flexión N-H	

Tabla 25. Identificación de los picos característicos mediante IR-TF. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 40°C.

Finalmente, la última temperatura de evaluación en las pruebas gravimétricas fue a 60°C. La mayor eficiencia obtenida fue al adicionar 300ppm de extracto de Agave. Los espectros de IR-TF de la capa adsorbida en la superficie del acero 1018 inmerso durante 4.5 horas en HCl 1M se exhiben en la Figura 72, donde se observa un estiramiento al inicio y final de la prueba, correspondiente al enlace O-H en la zona de 3160cm<sup>-1</sup>. Además, se observa una banda en 3000cm<sup>-1</sup> asignada al grupo N-H, presente en el espectro de Agave al inicio de la prueba. El pico 1600cm<sup>-1</sup> es identificado como una flexión del enlace N-H, se observa que el pico aparece al inicio y fin. Una flexión C-C al inicio de la prueba, se indexa un estiramiento característico del enlace C-N. En 800cm<sup>-1</sup> se observa una flexión del enlace N-H presente en los dos espectros. La Tabla 26 enlista un resumen de los valores obtenidos.







Figura 72. Picos característicos mediante IR-FT. Acero 1018 en HCl 1M en presencia de 300ppm de Extracto de Agave a 60°C.

Tabla 26. Identifica	ción de los	picos c	aracterísticos	mediante	FT-IR.	Acero	1018	en l	HCl
1M en presencia de 3	300ppm de Ĥ	Extracto	o de Agave a 6	50°С.					

Extracto	de Nopal INICIO	Extracto de Nopal FINAL			
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación		
3160	Estiramiento O-H	3160	Estiramiento O-H		
3000	Estiramiento N-H				
1600	Flexión N-H	1600	Flexión N-H		
1400	Estiramiento carboxilo				
1050	Flexión C-N				
800	Flexión N-H	800	Flexión N-H		





# 3.6 ANÁLISIS TERMODINÁMICO.

## 3.6.1. Isotermas de Adsorción. Extracto de Nopal (Opuntia ficus-indica).

El comportamiento a la adsorción en la superficie del acero 1018, del extracto de Nopal en la solución de HCl 1M, en diferentes temperaturas fue realizado empleando diferentes modelos de isotermas, como Lagmuir, Freundlich, Flory-Huggins, Frumkin y Temkin, sin embargo, la que mejor ajuste presenta fue la obtenida por el modelo de isoterma de Langmuir. La adsorción de Langmuir puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{Cinh}{\theta} = \frac{1}{Kads} + Cinh$$
 Ecuación 20

Donde *Cinh* es la concentración del inhibidor,  $\theta$  es la cobertura en la superficie, y *Kads* es la constante de adsorción. La cobertura de superficie ( $\theta$ ) del inhibidor sobre la superficie del acero 1018 es expresada por la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{Eficiencia(\%)}{100}$$
 Ecuación 21

El mecanismo de inhibición de la corrosión puede ser explicado sobre la base del comportamiento de la adsorción, además, información de interés sobre la interacción entre el inhibidor y la superficie del metal, puede ser proporcionada por la isoterma de adsorción.

Los parámetros de adsorción, como el coeficiente de regresión ( $\mathbb{R}^2$ ), constante de adsorción (*Kads*), energía libre ( $\Delta G$ ) y los valores de la pendiente, fueron obtenidos mediante regresión linear entre *Cinh*/ $\theta$  (eje-y) y Cinh ( $^{g}/_{L}$ ) (eje-x). La Figura 73 muestra las diferentes isotermas de Langmuir calculadas al adicionar concentraciones variables de extracto de Nopal, la información de eficiencias fue utilizada de resultados obtenidos del método de curvas de polarización (CP). Asimismo, otro de los parámetros termodinámicos importantes de adsorción es la energía libre de adsorción ( $\Delta G$ ). La constante de adsorción (*Kads*) es relacionada con la energía libre estándar de adsorción;  $\Delta G$  es calculada con la siguiente ecuación:

 $\Delta G = -RT \ln(55.5Kads)$ 

Ecuación 22




Donde 55.5 es la concentración del agua de la solución en  $^{mol}/_L$ , *R* es la contante de los gases ideales y *T* es la temperatura absoluta. La Tabla 27 muestra los valores calculados en la isoterma de Langmuir. En la conversión de unidades (ppm a  $^{g}/_L$ ), se realizaron cálculos asumiendo que el extracto de Nopal esta disuelto en agua. Los valores resultan de multiplicar concentraciones en ppm por 0.001.

### Por ejemplo: 75ppm $\cdot$ (0.001) = 0.075 $^{g}/_{L}$

Las unidades del  $\Delta G$  son <sup>KJ</sup>/<sub>mol</sub> debido a la contante de los gases R=8.3144 <sup>KJ</sup>/<sub>Kmol</sub>. Los valores negativos de  $\Delta G$  indican la estabilidad de la capa de adsorción sobre la superficie del acero 1018 y el proceso espontaneo de adsorción. Generalmente, las magnitudes de  $\Delta G$  que están alrededor de -20 <sup>kJ</sup>/<sub>mol</sub> o menores, son generadas por la interacción electroestática que existen entre el inhibidor y la carga de la superficie del metal (fisisorsión) [89].



Figura 73. Isotermas de adsorción (Langmuir) del extracto de Nopal en la superficie del acero 1018. Resultados en base a los datos obtenidos mediante CP adicionando diferentes concentraciones.

Tabla 27. Parámetros termodinámicos del acero 1018 inmerso en HCl 1M en presencia de extracto de Nopal a diferentes temperaturas.

Método	Isotermas	Temperatura (°C)	Pendiente	$R^2$	$K_{ads}$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )
		25	1.380	0.9986	55.50	-19.90
СР	Langmuir	40	0.014	0.9994	71.43	-21.56
		60	0.004	0.9997	250	-26.40





#### 3.6.2. Isotermas de Adsorción. Extracto de Agave.

El comportamiento a la adsorción en la superficie del acero 1018, adicionado extracto de Agave en concentraciones variables en la solución de HCl 1M en diferentes temperaturas (25, 40 y 60°C) fue realizado empleando diferentes modelos de isotermas, como Lagmuir, Freundlich, Flory-Huggins, Frumkin y Temkin, sin embargo, la que mejor ajuste presenta fue la obtenida por el modelo de isoterma de Langmuir.

La Figura 74 muestra las diferentes isotermas de Langmuir calculadas al adicionar concentraciones variables de extracto de Agave, la información de eficiencias fue utilizada de resultados obtenidos del método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).



Figura 74. Isotermas de adsorción (Langmuir) del extracto de Agave en la superficie del acero 1018. Resultados en base a los datos obtenidos mediante EIE adicionando diferentes concentraciones.

Los parámetros de adsorción, como coeficiente de regresión ( $\mathbb{R}^2$ ), constante de adsorción (*Kads*), energía libre ( $\Delta G$ ) y los valores de la pendiente fueron obtenidos mediante regresión linear entre *Cinh*/ $\theta$  (eje-y) y *Cinh* (g/L) (eje-x).





La Tabla 28 muestra los valores calculados en la isoterma de Langmuir. Los valores negativos de  $\Delta G$  indican la estabilidad de la capa de adsorción sobre la superficie del acero 1018 y el proceso espontaneo de adsorción. Magnitudes de  $\Delta G$  encontradas alrededor de  $-20^{kJ}/_{mol}$  o menores, se atribuyen a la atracción electroestática que existen entre el inhibidor y la carga de la superficie del metal (fisisorción) [24].

Tabla 28. Parámetros termodinámi	cos del acero	1018	inmerso	en 1	HCl	1 <b>M</b>	en	presencia	a de
extracto de Agave a diferentes temp	peraturas.								

Método	Isoterma	Temperatura (°C)	Pendiente	$R^2$	K <sub>ads</sub> (KJ <sup>·</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta G_{ads}}{(KJ^{-}mol^{-1})}$
EIE		25	1.02634	0.99974	182.149	-22.847
	Langmuir	40	1.05705	0.99987	350.877	-25.703
		60	1.05937	0.99987	133.155	-24.663





#### 3.6.3. Análisis de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Los espectros obtenidos por HPLC para el extracto de Nopal se observan en la Figura 75. Se observan tres diferentes espectros, correspondientes a las diversas fases móviles empleadas para la separación de los principales compuestos. El tiempo de análisis fue por 50 minutos, sin embargo se observan picos característicos en 2, 4, 6, 10 y 18 minutos. El paso siguiente en la identificación de las moléculas presente en esos picos característicos, sería, colectar algunas gotas en esos tiempos, y llevarlas a un analizador de masas, identificando y determinando así la estructura de dichas moléculas. Sin embargo nos fue imposible realizar el análisis antes mencionado, por ello, se decidió, complementar los resultados de HPLC con revisión bibliográfica, encontrando alta correlación a moléculas de pectina [90] y ácido ascórbico [91] en los picos antes señalados.



Figura 75. HPLC para el extracto de Nopal empleando tres fases móviles diferentes.

Por ello, el análisis teórico del extracto de Nopal se realizó en moléculas de pectina y ácido ascórbico.





Asimismo, la interpretación de los espectros característicos del extracto de Agave (Figura 76) muestran picos en 3, 5 y 19 minutos de análisis. Las fases móviles empleadas fueron las mimas que en el extracto de Nopal. Infiriendo en la revisión bibliográfica, se trabajaron las moléculas de fructano[42] e inulina [64] en los análisis teóricos.



Figura 76. HPLC para el extracto de Agave empleando tres fases móviles diferentes.





# 3.7 QUÍMICA COMPUTACIONAL.

## 3.7.1. Construcción de Moléculas.

Las moléculas construidas al inicio de los estudios teóricos se describen en la Figura 77.

# Extracto de Nopal



Molécula de Fructano

Figura 77. Moléculas de Inicio. Extracto de Nopal y Extracto de Agave.





#### 3.7.2. Cálculos de Química Computacional.

La obtención de cálculos mediante química computacional pueden complementar las investigaciones experimentales, en algunas áreas pueden predecir con gran precisión propiedades desconocidas experimentalmente. Debido a esto, el uso de la química computacional (particularmente la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)) ha incrementado su uso, especialmente en aplicaciones relacionadas a compuestos orgánicos y bio-orgánicos [92]. En la presente investigación, el cálculo de química cuántica usando DFT fue empleado para explicar los resultados experimentales obtenidos en este estudio, y para dar una mayor comprensión del mecanismo de inhibición del extracto de Nopal, y del extracto de Agave en la superficie del acero 1018.

La optimización de las moléculas para el extracto de Nopal (pectina y ácido ascórbico) y para el extracto de Agave (fructano e inulina), la densidad en la distribución del HOMO, la densidad en la distribución del LUMO, el GAP de energía, las cargas de Hirshfeld, afinidad electrónica, potencial de ionización, dureza, electronegatividad, electrofilicidad, y la fracción de electrones transferidos, se determinaron usando el modelo continuo de solvatación IEFCPCM, empleando como solvente agua con una constante dieléctrica  $\epsilon$ =78.39 (incluida en el programa). El funcional utilizado fue B3LYP con el conjunto base 6-31G(d). Asimismo, se realizó el cálculo de frecuencias que permitió visualizar las vibraciones características de las moléculas en el medio acuoso.

La Figura 78, representa las moléculas optimizadas para el extracto de Nopal y el extracto de Agave. La optimización se utiliza para localizar la conformación más estable de un modelo molecular. En un proceso de optimización de geometría generalmente se buscan puntos estacionarios de mínima energía. Esto se debe realizar antes de hacer cualquier análisis o cálculo adicional de la molécula [74].



Figura 78. Moléculas optimizadas con el funcional B3LYP y el conjunto base 6-31(d) con IEFCPCM con agua como solvente.

E-HOMO es un parámetro asociado a la habilidad de la molécula a ser donadora de electrones. Altos valores de E-HOMO indican una tendencia favorable de la molécula a donar electrones y así apropiarse de una molécula aceptora [88]. E-LUMO indica la habilidad de la molécula a aceptar electrones. Valores bajos de E-LUMO indican una alta probabilidad de tener moléculas aceptoras de electrones [93]. Para relacionar lo antes descrito a los fenómenos de inhibición, las propiedades de que un inhibidor obtenga altas eficiencias dependen de valores altos en E-HOMO y valores bajos en E-LUMO.





La Tabla 29, describe las propiedades calculadas para el extracto de Nopal, en ella, se observan valores más altos en E-HOMO que para valores E-LUMO, lo cual describe la alta capacidad donadora de electrones en las moléculas de pectina y ácido ascórbico, fenómeno que respalda los buenos resultados en eficiencias obtenidos por metodologías experimentales descritas en secciones anteriores. Asimismo, el GAP de energía también se involucra en los resultados de eficiencias, si el GAP de energía disminuye, la reactividad de la molécula aumenta, por consiguiente, incrementan las propiedades de inhibición de la molécula. Otro parámetro importante es el peso molecular, mientras mayor peso tenga la molécula, mayor eficiencia presente, debido a la alta cantidad de átomos que favorecen la buena adsorción y protección de la superficie metálica. La Figura 78, exhibe la mayor densidad atómica en la pectina, por lo cual, se espera obtener valores altos relacionados a la inhibición. La dureza, es una propiedad empleada para medir la estabilidad de la molécula, valores bajos representan altas probabilidades de que las eficiencias se incrementen. La pectina, en correlación a los resultados antes descritos, presenta valores bajos de dureza, a diferencia del ácido ascórbico. La electrofilicidad representa la habilidad de la molécula a aceptar electrones, en la Tabla 29 se observa que la pectina tiene valores bajos, a comparación del ácido ascórbico, por lo tanto, se tienen mejores característica de inhibición en el análisis de la pectina. Valores altos en el momento dipolar representa altas probabilidades de incrementar los valores de eficiencia, la pectina obtuvo valores más significativos (21.46Debye) a diferencia del ácido ascórbico (8.90Debye). La eficiencia de los extractos incrementa al aumentar la habilidad de donar electrones a la superficie del metal, los valores de electrones transferidos en las moléculas del extracto de Nopal, el número de electrones transferidos mostrado en la Tabla 29 para las moléculas estudiadas, tiene valores negativos y pequeños, estos resultados generan una buena eficiencia de las moléculas, valores por debajo de 3.6 [94] representan un incremento en la eficiencia de inhibición, esto es debido a que se incrementa la capacidad para donar electrones hacia la superficie metálica. En valores más altos de electrones transferidos, mayor será la eficiencia de la molécula.





Tabla 29. Parámetros de química computacional para el extracto de Nopal obtenidos usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa.

Extracto de Nopal					
Broniadadas	Moléculas calculadas				
ropieuaues	Pectina	Ácido Ascórbico			
E-HOMO (eV)	-0.17055	-0.23381			
E-LUMO (eV)	-0.14206	-0.03330			
GAP (eV)	0.77526	5.43620			
Afinidad Electrónica (A)	3.92	0.80			
Potencial de Ionización (I)	4.59	6.52			
Dureza (η)	0.36	2.86			
Momento Dipolar (Debye)	21.46	8.90			
Electronegatividad (X)	4.26	3.66			
Electrofilicidad (ω)	2.02	27.34			
Fracción de Electrones Transferido ( $\Delta N$ )	-0.56	-0.48			

La Tabla 30, describe las propiedades calculadas para el extracto de Agave, se observan valores más altos en E-HOMO que para valores E-LUMO (en las moléculas de fructano y en la molécula de inulina) lo que describe una alta capacidad donadora de electrones, fenómeno que respalda los resultados de eficiencias obtenidos por metodologías experimentales descritas en secciones anteriores. Respecto al GAP de energía, si este disminuye, la reactividad de la molécula aumenta, por consiguiente, incrementan las propiedades de inhibición de la molécula, sin embargo, valores más altos son determinados en las moléculas del extracto de Agave, lo que demuestra valores menores de eficiencia obtenidos mediante metodologías experimentales. Otro parámetro importante es el peso molecular, mientras mayor peso tenga la molécula, mayor eficiencia presente, debido a la alta cantidad de átomos que favorecen la buena adsorción y protección de la superficie metálica. La Figura 78, exhibe la mayor densidad atómica en la inulina, por lo cual, se espera obtener valores altos relacionados a la inhibición. La inulina, presenta valores más bajos de dureza a diferencia del fructano, pero, estos valores obtenidos son más positivos que los obtenidos en el extracto de Nopal, lo cual indica una menor eficiencia en las moléculas del Agave. Valores altos en el momento dipolar representa altas probabilidades de incrementar los valores de eficiencia, el fructano obtuvo valores de 5.69Debye a diferencia de la inulina, donde el valor obtenido fue de 6.52Debye. El parámetro de





electrofilicidad representa valores bajos en la molécula de inulina, por lo tanto, se tienen mejores característica de inhibición. La eficiencia de los extractos incrementa al aumentar la habilidad de donar electrones a la superficie del metal, los valores de electrones transferidos en las moléculas del extracto de Agave, el número de electrones transferidos mostrado para las moléculas estudiadas, tiene valores negativos y pequeños, estos resultados generan una buena eficiencia de las moléculas, valores por debajo de 3.6 [93] representan un incremento en la eficiencia de inhibición, esto es debido a que se incrementa la capacidad para donar electrones hacia la superficie metálica. Recordando, las valores de electrones transferidos sugieren valores más negativos, representando así una correlación a eficiencias altas.

Tabla 30. Parámetros de química computacional para el extracto de Agave obtenidos usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa.

Extracto de Agave					
Dropindadag	Moléculas calculadas				
Propiedades	Fructano	Inulina			
E-HOMO (eV)	-0.25172	-0.19654			
E-LUMO (eV)	0.04815	-0.04358			
GAP (eV)	8.15994	4.16229			
Afinidad Electrónica (A)	-1.15	1.2			
Potencial de Ionización (I)	6.81	5.45			
Dureza (η)	3.98	2.11			
Momento Dipolar (Debye)	5.69	6.52			
Electronegatividad (X)	2.83	3.33			
Electrofilicidad (ω)	2.01	1.63			
Fracción de Electrones Transferido ( $\Delta N$ )	-0.57	-0.66			

La Figura 79 representa las distribuciones de E-HOMO y E-LUMO en la pectina (molécula que pertenece al extracto de Nopal). Donde se observa que la mayor concentración de E-HOMO es en el anillo central de la molécula, a diferencia del mapeo E-LUMO, donde la concentración se distribuye hacia la cadena. La Figura 80, representa los mapeos al ácido ascórbico, los resultados de E-HOMO y E-LUMO reflejan áreas similares al donar y aceptar electrones.







E-LUMO



Figura 79. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO (the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) del extracto de Nopal: Pectina.





#### E- HOMO



Figura 80. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO (the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) del extracto de Nopal: Ácido Ascórbico.

En la Figura 81 se representa las distribuciones de energía HOMO y LUMO de la molécula de fructano, perteneciente al extracto de Agave. Se exhiben diferencias considerables en la parte donante y aceptora de la molécula, existe una mayor distribución en E-HOMO. En la Figura 82, el efecto donante se encuentra en el anillo central, a diferencia del mapeo E-LUMO, donde el mayo mapeo se reflejó en el anillo lateral.





E-HOMO





Figura 81. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO (the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) del extracto de Agave: Fructano.





E-HOMO



Figura 82. Mapeos de orbitales usando DFT con B3LYP/6-31(d) en fase acuosa. E-HOMO (the highest occupied molecular orbital) y E-LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) del extracto de Agave: Inulina.





## 3.7.2.1. Índices de Fukui.

Para obtener los resultados de los índices de Fukui, se realizó un análisis poblacional de cargas de Hirshfeld, obteniendo así, los sitios susceptibles al ataque nucleofílico en las moléculas estudiadas, para el extracto de Nopal (pectina y ácido ascórbico) y el extracto de Agave (fructano e inulina). La Figura 83, indica el ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 44 de la molécula de pectina. Al vincular la Figura 79 con el ataque electrofílico, se corrobora el mapeo de orbitales E-HOMO antes discutido.



Figura 83. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 44. Molécula de pectina, extracto de Nopal.

Asimismo, el ataque electrofílico para la molécula de ácido ascórbico, se da en el átomo de oxígeno 7 (ver Figura 84), afín a este valor, la Figura 80, representa el mapeo de orbitales, donde se ratifica la posible unión en el átomo antes mencionado.



Figura 84. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 44. Molécula de ácido ascórbico, extracto de Nopal.





En las moléculas presentes del extracto de Agave, los índices de Fukui se representan en la Figura 85 y la Figura 86. En la molécula de fructano (Figura 85), el ataque electrofílico se representa en el átomo de oxígeno 33. El mapeo de orbitales E-HOMO (Figura 81), ilustra donde se dará la posible adsorción del átomo (oxígeno 33) en la superficie del metal.



Figura 85. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno 33. Molécula de fructano, extracto de Agave.

En la molécula de inulina, el átomo de nitrógeno 9 representa el ataque electrofílico (Figura 86). La Figura 82, representa el mapeo de orbitales E-HOMO para la molécula de inulina, los resultados reafirman lo descrito en los índices de Fukui.







Figura 86. Índices de Fukui. Ataque electrofílico en el átomo de nitrógeno 9. Molécula de inulina, extracto de Agave.

En las moléculas pectina, ácido ascórbico y fructano, los índices de Fukui, representan el ataque electrofílico en átomos de oxígeno, infiriendo en la posible formación de grupos hidóxidos en la superficie del acero 1018. En cambio, la molécula de inulina, posiblemente formaría grupos amina.





## CONCLUSIONES.

- Se infiere que los Extractos de Nopal (*Opuntia ficus-indica*) y Agave (*Agavoideae*) actúan como inhibidores de la corrosión de acero 1018 en una solución de HCl 1M.
- La eficiencia del extracto de Nopal incrementa al aumentar la concentración, excepto a 25°C, donde la eficiencia más alta se obtuvo al adicionar 75ppm.
- La eficiencia del extracto de Nopal incrementa al aumentar la temperatura.
- La eficiencia del extracto de Agave incrementa al aumentar la concentración, las máximas eficiencias se obtuvieron al adicionar 300ppm en las diferentes temperaturas de experimentación (25, 40 y 60°C).
- La eficiencia en el extracto de Agave decrece con el aumento de temperatura.
- El máximo tiempo de operación del extracto de Nopal se obtuvo a 4.5 horas de inmersión a 25°C, y de 12 horas a temperaturas de 40 y 60°C. Para el extracto de Agave, los tiempos máximos de operación son 24 horas de inmersión a 25°C, 12 horas a 40°C y 4.5 horas a 60°C.
- En base a los resultados en curvas de polarización, se observan modificaciones en las pendientes anódica y catódica de ambos inhibidores (Nopal y Agave), generando un mecanismo de inhibición del tipo mixto.
- Para el extracto de Nopal y el extracto de Agave la formación de los semicírculos en los análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist), se atribuyen al fenómeno de transferencia de cargas. Dichos resultados se corroboran con el análisis en química computacional, donde la fracción de electrones transferidos tiene valores menores a 3.
- El aumento en los valores Rct y la disminución de los valores Cdl confirmar la formación de una capa protectora sobre la superficie de acero 1018 al adicionar los extractos de Nopal y Agave.
- El efecto inhibidor de corrosión mostrado por el extracto de Agave y el extracto de Nopal puede correlacionarse a la presencia de compuestos orgánicos en su estructura química. Esto debido a resultados obtenidos mediante la técnica de IR-TF.





- Mediante los resultados obtenidos en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), y la revisión de literatura, se determinó, que el efecto inhibidor del extracto de Nopal se debe a moléculas de pectina y ácido ascórbico. Para el extracto de Agave, las moléculas de Fructano y de Inulina generan el mismo efecto.
- El extracto de Nopal y el extracto de Agave, ajustan el cambio en la energía libre a valores negativos, alrededor de -20kJ/mol, lo que indica, que el proceso de adsorción es espontánea, efectuándose una adsorción física (fisisorción) en la superficie del acero 1018.
- Los valores obtenidos con el análisis teórico mediante química computacional, de moléculas pectina y ácido ascórbico para el extracto de Nopal, y fructano e inulina para el extracto de Agave, corroboran el fenómeno de inhibición, resaltando:
  - Valores más negativos en E-HOMO, representan moléculas donadoras de electrones.
  - Valores bajos en dureza, representan altas probabilidades de que las eficiencias se incrementen.
  - Valores bajos de electrofilicidad, representa, que las moléculas estudiadas, no presentan buenas propiedades como aceptoras de electrones.
- Se determinaron los sitios reactivos de las moléculas de pectina, ácido ascórbico (para el extracto de Nopal) fructano, e inulina (para el extracto de Agave) empleando los índices de Fukui. Resultando el ataque electrofílico para la pectina en el oxígeno 44, para el ácido ascórbico el oxígeno 7, en el fructano el oxígeno 33, y en la inulina el nitrógeno 9.
- Los resultados obtenidos en química computacional, en el extracto de Nopal, revelan que existe mayor probabilidad de inhibición con la molécula de pectina. Asimismo, para el extracto de Agave, la molécula de inulina tiene mayor probabilidad de inhibición.





# **RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.**

- Aplicar un método de obtención de extractos diferente, evaluar en condiciones similares y comparar.
- Evaluar los diferentes extractos adicionando mayores concentraciones en la solución ácida.
- Modificar la concentración de la solución ácida.
- Incrementar la temperatura en la solución ácida.
- Realizar experimentos con ambientes de flujo (cilindro rotatorio, wheel test).
- Complementar los análisis de IR-TF empleando UV-visible, Raman y Resonancia Magnética Nuclear. Con la finalidad de obtener mejor información acerca de compuestos presentes.
- Identificar moléculas presentes en el extracto empleando técnicas de HPLC-MS.
- Identificar la molécula que genera la mayor propiedad de inhibición para los extractos de Nopal y Agave, simularla empleando química computacional.
- Realizar estudios de dinámica computacional.





## **REFERENCIAS.**

- [1] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 2006.
- [2] V. S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. England, 1998.
- [3] H. Silman, *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, vol. 7. 1972.
- [4] A. S. H., Introducción a la Metalurgia Física, Segunda. Edo. de México, 1988.
- [5] H. J. Smith, William F., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Cuarta. Florida, 2006.
- [6] Champion F.A., *Ensayos de Corrosión*, Primera Ed. Bilbao, España, 1976.
- [7] F. M. G., *Corrosion Engineering*, Tercera. 1986.
- [8] G. T. Citlalli, *Curso, Mecanismos de la Corrosión*. Chihuahua, Chihuahua, 2011.
- [9] N. nternational, "Corrosion costs and preventive strategies in the United States," Summ. Shute. Inst., pp. 1–12, 2005.
- [10] N. International, "Pipelines & Underground Systems," 2005.
- [11] N. International, "Corrosion in the Maritime Industry," 2005.
- [12] N. International, "Corrosion in the oil and gas Industry," 2005.
- [13] N. International, "Corrosion Resources for the Chemical Inhibitor Industry," 2005.
- [14] H. W. R. R.; H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, Cuarta Edi. Canada, 2008.
- [15] A. Martínez-Villafañe, Curso Básico de Corrosión. Chihuahua, Chih., 2010.
- [16] J. M. Malo, Inhibidores de la Corrosión, Instituto . México, 1990.
- [17] M. Florian, *Corrosion Mechanisms*. Los Angeles, California, 1987.
- [18] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, and P. Sutthivaiyakit, "Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 30–36, 2010.
- [19] V. S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice. Canada, 2011.
- [20] B. Alter, Corrosión y Protección. España, 2003.
- [21] H. N, *Corrosion*. Florida, 1962.





- [22] H. Wang, *Electrochemical investigation of "green" film-forming corrosion inhibitors*. Stockholm, Sweden, 2011.
- [23] C. Kamal and M. G. Sethuraman, "Spirulina platensis A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 155–161, 2012.
- [24] A. Y. El-Etre, "Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves," J. Colloid Interface Sci., vol. 314, pp. 578–583, 2007.
- [25] a. Y. El-Etre, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 11, pp. 1845–1850, 1998.
- [26] A. Ostovari, S. M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, and S. J. Hashemi, "Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α-d-Glucose and Tannic acid)," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 1935–1949, 2009.
- [27] O. K. Abiola, J. O. E. Otaigbe, and O. J. Kio, "Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1879–1881, 2009.
- [28] O. Access, "Corrosion Inhibition Of Mild Steel In 0 . 5 M H 2 so 4 By 1- (2-," vol. 6, no. 09, pp. 17–22, 2013.
- [29] T. H. Ibrahim, Y. Chehade, and M. A. Zour, "Corrosion inhibition of mild steel using potato peel extract in 2M HCL solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 6542–6556, 2011.
- [30] T. H. Ibrahim and M. A. Zour, "Corrosion inhibition of mild steel using fig leaves extract in hydrochloric acid solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 6442–6455, 2011.
- [31] M. Gopiraman, P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, I. S. Kim, and N. Sulochana, "An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 15–26, 2012.
- [32] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, and A. K. Singh, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric





acid solutions by the extract of Murraya koenigii leaves," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 1, pp. 114–122, 2010.

- [33] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, and M. Saadawy, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 2765–2779, 2006.
- [34] L. Pirvu, D. Barbulescu, C. Nichita, S. Nita, and S. C. Mihul, "Obtaining and chemical characterization of some vegetal extracts with corrosion-scaling inhibition properties. Part II. Juglandis folium and Agrimoniae herba extracts," *Rom. Biotechnol. Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 5937–5943, 2011.
- [35] a. M. Abdel-Gaber, B. a. Abd-El-Nabey, and M. Saadawy, "The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 1038–1042, 2009.
- [36] H. Bravo, Las cactáceas de México, Tercera Ed. Ciudad de México, 1991.
- [37] E. Velázquez, *El Nopal y su historia*. México D.F., 1998.
- [38] R. Kiesling, "Origen, domesticación y distribución de Opuntia ficus-indica," J. Prof. Assoc. Cactus ..., vol. 22, no. 1642, pp. 4747–4748, 1998.
- [39] C. Sáenz, E. Sepúlveda, and B. Matsuhiro, "Opuntia spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives," J. Arid Environ., vol. 57, no. 3, pp. 275– 290, 2004.
- [40] D. Ruvalcaba-Ruiz and B. Rodríguez-Garay, "Aberrant meiotic behavior in Agave tequilana Weber var. azul.," *BMC Plant Biol.*, vol. 2, p. 10, 2002.
- [41] G. Sánchez, Los Agaves de México. México D.F., 1993.
- [42] A. R. G., *Tesis. Caracterización morfológica y química de cuatro especies de agave.* Edo. de México, 2001.
- [43] B.-H. y Sánches-Mejorada, Claves para identificación de las cactáceas de México. México, 1989.
- [44] G. M.D., Antibacterial activity of Agave intermixta and Cissu sicyoides. 1999.
- [45] O. A. Mrad, *Tesis. Algunos aspectos de los géneros Agave y fourcrea como causantes de enfermedades ocupacionales.* Colombia, 2002.
- [46] A. J. B. Juan, *Química Teórica y Computacional*. Valencia, España, 2000.
- [47] C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Segunda. Minnesota, 2004.





- [48] N. R. Flores Holguín, *Curso, Introducción a la Química Computacional.* Chihuahua, Chih., 2012.
- [49] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*. Alemania, 2005.
- [50] D. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems. 2001.
- [51] L. M. Rodríguez-Valdez, "Caracterización Molecular Computacional de Inhibidores Orgánicos de Corrosión," Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
- [52] N. R. Flores Holguín, "Simulación Computacional de Antiparasitarios Basados en el Anillo Tiadiazólico," Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
- [53] M. Received, K. Equation, D. Approximations, A. D. Functional, E. Exchange, B.
  E. Calculations, M. Structures, C. Analvsis, T. Structures, M. Force, I. Potentlals, and T. Hartree-fock-slater, "Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics," 1990.
- [54] H. P.; K. W, "Physical Review B," p. 864, 1964.
- [55] F. J. F. Eleen, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2006.
- [56] L. H. Mendoza-Huizar and C. H. Rios-Reyes, "Chemical reactivity of Atrazine employing the Fukui function," J. Mex. Chem. Soc., vol. 55, no. 3, pp. 142–147, 2011.
- [57] J. Gázquez, "Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 52, no. 1, pp. 3–10, 2008.
- [58] P. Iczkowski and L. Margrave, "JOURNAL O F T H E," vol. 264, no. 4, 1961.
- [59] R. G. Parr, L. V. Szentpály, and S. Liu, "Electrophilicity index," J. Am. Chem. Soc., vol. 121, no. 10, pp. 1922–1924, 1999.
- [60] J. F. Janak, "Proof that [?]E/[?]n\_{i}," vol. 18, no. 2, pp. 7165–7168, 1978.
- [61] X.-K. Zhong, X. Jin, F.-Y. Lai, Q.-S. Lin, and J.-G. Jiang, "Chemical analysis and antioxidant activities in vitro of polysaccharide extracted from Opuntia ficus indica Mill. cultivated in China," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 3, pp. 722–727, 2010.
- [62] T. E. Moussa-Ayoub, S. K. El-Samahy, L. W. Kroh, and S. Rohn, "Identification and quantification of flavonol aglycons in cactus pear (Opuntia ficus indica) fruit





using a commercial pectinase and cellulase preparation," *Food Chem.*, vol. 124, no. 3, pp. 1177–1184, 2011.

- [63] S. Baumgartner, T. G. Dax, W. Praznik, and H. Falk, "Characterisation of the highmolecular weight fructan isolated from garlic (Allium sati 6 um L .)," vol. 328, pp. 177–183, 2000.
- [64] M. G. Lopez, N. A. Mancilla-Margalli, and G. Mendoza-Diaz, "Molecular Structures of Fructans from Agave tequilana Weber var. azul," J. Agric. Food Chem., vol. 51, no. 27, pp. 7835–7840, 2003.
- [65] S. F. y R. C, *Fisiología Vegetal*, 4ta Ed. México, 1994.
- [66] S. M. C. Vilhena, F. L. A. Câmara, I. M. T. Piza, and G. P. P. Lima, "CONTENIDO DE FRUCTANOS EN RAÍCES TUBEROSAS DE YACÓN (*Polymnia sonchifolia*) CONTENT OF FRUTANS IN TUBEROUS ROOTS OF YACON (*Polymnia sonchifolia*) CONTIDO DE FRUCTANOS EN RAÍCES TUBEROSAS DE YACÓN (*Polymnia sonchifolia*)," *Cienc. y Tecnol. Aliment.*, vol. 4, no. 1, pp. 35–40, 2003.
- [67] D. R. A. and P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4ta Ed. Missouri and Pittsburgh, 2004.
- [68] S. J. F, Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros, 4ta Ed. Madrid, 2005.
- [69] I. Naqvi, A. R. Saleemi, and S. Naveed, "Cefixime : A drug as Efficient Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media . Electrochemical and Thermodynamic Studies .," vol. 6, pp. 146–161, 2011.
- [70] A. S. Fouda and K. M. Elattar, "Curcumin Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for α-Brass in Nitric Acid Solution," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, no. 11, pp. 2354–2362, 2012.
- [71] D.-P. Rodriguez-Clemente, Gonzalez-Rodriguez, Valladarez, "Corrosion Inhibition Of Mild Steel In 0. 5 M H 2 so 4 By 1- (2-," vol. 6, no. 09, pp. 17–22, 2011.
- [72] S. Banerjee, V. Srivastava, and M. M. Singh, "Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium," *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 35–41, 2012.





- [73] N. a. Odewunmi, S. a. Umoren, and Z. M. Gasem, "Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, no. 2015, pp. 239–247, 2014.
- [74] S. Umoren, I. B. Obot, Z. Gasem, and N. A. Odewunmi, "Experimental and Theoretical Studies of Red Apple Fruit Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 6, pp. 789–802, 2015.
- [75] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, and M. Javanbakht, "Taskspecific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 478–486, 2014.
- [76] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, and B. Hammouti, "Essential oil of Salvia aucheri mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H2SO4," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 467–474, 2012.
- [77] V. V. Torres, R. S. Amado, C. F. de Sá, T. L. Fernandez, C. a D. S. Riehl, A. G. Torres, and E. D'Elia, "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 7, pp. 2385–2392, 2011.
- [78] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, and F. Bentiss, "Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium," *Corros. Sci.*, vol. 47, pp. 485–505, 2005.
- [79] R. Garcia, B. Valdez, M. Schorr, and A. Eliezer, "Green Corrosion Inhibitors for Water Systems," *Corros. 2013*, no. 2814, pp. 1–4, 2013.
- [80] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, and R. Prakash, "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 107–117, 2015.
- [81] E. Ghali, V. S. Sastri, and M. Elboujdaini, *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions (Google eBook).* 2007.
- [82] J. Genesca, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Prim Edi. Ciudad de México, 2002.





- [83] M. Sangeetha, S. Rajendran, T. S. Muthumegala, and a. Krishnaveni, "Green corrosion inhibitors-An Overview," *Zast. Mater.*, vol. 52, p. 3, 2011.
- [84] D. Prabhu and P. Rao, "Coriandrum sativum L.—A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0M phosphoric acid solution," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 676–683, 2013.
- [85] L. R. Chauhan and G. Gunasekaran, "Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 1143–1161, 2007.
- [86] M. A. Velázquez-González, J. G. Gonzalez-Rodriguez, M. G. Valladares-Cisneros, and I. A. Hermoso-Diaz, "Use of Rosmarinus officinalis as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium," Am. J. ..., vol. 2014, no. January, pp. 55–64, 2014.
- [87] M. Z. a Rafiquee, S. Khan, N. Saxena, and M. a. Quraishi, "Investigation of some oleochemicals as green inhibitors on mild steel corrosion in sulfuric acid," J. Appl. Electrochem., vol. 39, no. 8, pp. 1409–1417, 2009.
- [88] I. B. Obot, S. A. Umoren, and E. E. Ebenso, "Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship Between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. October, pp. 5649–5675, 2011.
- [89] J. Bhawsar, P. K. Jain, and P. Jain, "Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium," *Alexandria Eng. J.*, pp. 4–10, 2015.
- [90] M. De Leo, M. B. De Abreu, a. M. Pawlowska, P. L. Cioni, and a. Braca, "Profiling the chemical content of Opuntia ficus-indica flowers by HPLC-PDA-ESI-MS and GC/EIMS analyses," *Phytochem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 48–52, 2010.
- [91] L. Santos-Zea, J. a. Gutiérrez-Uribe, and S. O. Serna-Saldivar, "Comparative analyses of total phenols, antioxidant activity, and flavonol glycoside profile of cladode flours from different varieties of opuntia spp," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 13, pp. 7054–7061, 2011.
- [92] G. Gece, "The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 2981–2992, 2008.





- [93] I. B. Obot and Z. M. Gasem, "Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 83, no. JUNE 2014, pp. 359–366, 2014.
- [94] E. E. Ebenso and I. B. Obot, "Inhibitive Properties, Thermodynamic Characterization and Quantum Chemical Studies of Secnidazole on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium," vol. 5, no. 2010, pp. 2012–2035, 2012.