

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE CORROSIÓN POR HCl EN ACERO AL  
CARBONO EN CRUDOS PESADOS MEDIANTE EL USO DE ACEITES  
ESENCIALES**

**ERIKA NATHALY BECERRA CASTRO  
ANDRES FABIÁN GUALDRÓN REYES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011**

**ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE CORROSIÓN POR HCl EN ACERO AL  
CARBONO EN CRUDOS PESADOS MEDIANTE EL USO DE ACEITES  
ESENCIALES**

**ERIKA NATHALY BECERRA CASTRO  
ANDRES FABIÁN GUALDRÓN REYES**

**Trabajo de grado presentado como requisito  
parcial para optar al título de Químico**

**Director: José Carlos Gutiérrez, Químico, Msc.  
Co-directores: Dario Yesid Peña, Ingeniero Metalúrgico, PhD.  
Haydée Quiroga Becerra, Ingeniera Metalúrgica, PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011**

## **DEDICATORIA**

*A nuestros padres por su incondicional apoyo  
“Sin ellos que difícil hubiera sido  
llegar al final de este largo camino”*

## **AGRADECIMIENTOS**

Esta memoria constituye el final de una etapa de un largo camino por recorrer, y ahora es el momento de volver la vista atrás, contemplar el camino que no se ha de volver a pisar y dar las gracias a aquellas personas que, por distintas razones, forman parte de los recuerdos que hemos guardado de nuestro tiempo en la universidad.

Deseamos expresar nuestro más sincero y profundo agradecimiento:

A el director de Trabajo de grado, el Msc. José Carlos Gutiérrez Gallego Investigador Científico del Grupo de Química Industrial y a los co-directores PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros Profesor de Investigación del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) y a la PhD. Haydée Quiroga Becerra funcionaria del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

A todo el personal del GIC que nos brindó su ayuda durante estos meses. A César Adolfo Sánchez por la recomendación de asistir al entonces semillero del Grupo de Investigación y a todas aquellas personas que durante estos años han estado o están en nuestras vidas aportando o enseñando algo positivo para seguir creciendo interiormente día tras día.

A nuestros padres, Martha Lucia Castro Villate, Giovanni Becerra Pirazan, Norma Reyes Zabala y Venancio Gualdrón Porras.

A nuestros hermanos, Yeimi Andrea Becerra Castro, Giovanni Alejandro Becerra y Daniela Michelle Gualdrón Reyes.

A Lady Carolina Rodríguez, Diego Pérez, Karen Vega, Juan Pérez, Laura Joya.

A Leidy Paola Acevedo Agudelo por ser fuente de inspiración y motivación.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	21
1. ESTADO DEL ARTE	25
1.1 NATURALEZA QUÍMICA DE LA CORROSIÓN	25
1.2 ACEITES ESENCIALES. DEFINICIÓN	27
1.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN	27
1.4 TIPO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN SEGÚN SU UTILIZACIÓN	28
1.4.1 Inhibidores de corrosión de base aceite / solvente	28
1.4.2 Inhibidores de corrosión de base agua	29
1.5 CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA	29
1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CORROSIÓN POR HCl	31
1.6.1 Resistencia a la polarización lineal	31
1.6.2 Curvas de polarización de Tafel	32
1.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	33
1.7 MEDIDAS DE PÉRDIDA DE PESO (PROCESO GRAVIMÉTRICO)	34
1.8 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE	34
1.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo- transformada de Fourier (FTIR)	34
1.8.2 Microscopía óptica	35
1.9 ESTUDIOS REALIZADOS FRENTE AL PROBLEMA DE CORROSIÓN	35
2. METODOLOGÍA	41
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES	41
2.2 PREPARACIÓN DE CUPONES METÁLICOS, SOLUCIONES DE ACEITES ESENCIALES Y ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCl)	41
2.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS	42

2.3.1	Procedimiento	42
2.3.2	Mediciones de resistencia a la polarización lineal	45
2.3.3	Mediciones de pendientes de Tafel - curvas potenciodinámicas	45
2.3.4	Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	46
2.4	MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO (PROCESO GRAVIMÉTRICO)	47
2.5	ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE	48
2.5.1	Espectroscopía de infrarrojo- transformada de Fourier (FTIR)	48
2.5.2	Microscopía óptica	49
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
3.1	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEITES ESENCIALES	50
3.2	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	52
3.2.1	Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIS)	52
3.2.2	Resistencia a la polarización lineal ( $R_{PL}$ )- Curvas de polarización de Tafel	57
3.3	MECANISMO DE CORROSIÓN DEL CUPÓN ACERO AL CARBONO EN SOLUCIÓN DE HCl	62
3.3.1	Primera etapa	63
3.3.2	Segunda etapa	63
3.4	MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO- PROCESO GRAVIMÉTRICO	65
3.5	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	66
3.6	BANDAS IR DE LOS INHIBIDORES Y CAPAS PROTECTORAS DEL ACERO AL CARBONO	68
3.6.1	Espectros infrarrojos de los aceites esenciales puros	68
3.6.2	Espectros infrarrojos de las películas inhibidoras adheridas a la superficie del cupón de acero al carbono	72
3.6.2.1	Protonación del carbonilo de la cetona	73
3.6.2.2	Ataque nucleofílico $S_N2$ al carbonilo protonado de la cetona	73
3.6.2.3	Protonación del carbonilo del aldehído	75
3.6.2.4	Ataque nucleofílico $S_N2$ al carbonilo protonado del aldehído	77
3.7	MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL ACERO AL CARBONO EN	78

SOLUCIÓN DE HCl	
3.7.1 Compuesto de coordinación obtenido a base de hidrato de cetona como quelato	79
3.7.2 Compuesto de coordinación obtenido a base de hidrato de aldehído como quelato	80
3.8 TERMOESTABILIDAD DEL INHIBIDOR	80
3.9 FOTOGRAFÍAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA	81
3.9.1 Ausencia del inhibidor	82
3.9.2 Aceite esencial de Eucalipto como inhibidor	83
3.9.3 Aceite esencial de Pronto Alivio como inhibidor	84
4. CONCLUSIONES	85
5. RECOMENDACIONES	86
6. BIBLIOGRAFÍA	87

## LISTADO DE FIGURAS

		<b>Pág.</b>
Figura 1.	Esquema de la corrosión de un metal, Zn, en solución de HCl	25
Figura 2.	Tipos de corrosión más comunes por influencia del medio, composición y estructura del metal.	26
Figura 3.	Representación de la torre de destilación atmosférica (fraccionadora).	30
Figura 4.	Curva potenciodinámica de Tafel para la oxidación del Hierro (Fe).	32
Figura 5.	Gráficas de Nyquist- espectroscopía de Impedancia electroquímica	33
Figura 6.	Forma de las probetas metálicas para la realización de las pruebas de corrosión.	42
Figura 7.	Celda electroquímica con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 25°C (condiciones estáticas).	43
Figura 8.	Celda de electroquímica- ECR con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 25°C - 1500 RPM (condiciones dinámicas).	43
Figura 9.	Celda de electroquímica con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 35°C: a) condiciones estáticas, b) condiciones dinámicas.	44
Figura 10.	Bipotenciostato ACM Instruments utilizado en las mediciones electroquímicas.	44
Figura 11.	Inmersión de los cupones metálicos, en solución de HCl 0,5 M a 110°C y velocidad de agitación de 1500 RPM (condiciones dinámicas)- pérdida de peso.	47
Figura 12.	Equipos empleados para la caracterización de la superficie de los cupones metálicos: a) Espectrofotómetro Bruker FTIR Tensor 27, b) Microscopio óptico Olympus Optik.	49
Figura 13.	Estructuras de la Carvona y el Citronelal como componentes activos de los aceites esenciales caracterizados.	52
Figura 14.	Espectro IR del aceite esencial de Pronto Alivio.	68
Figura 15.	Componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio (Lippia Alba): 15a- carvona, 15b- biciclosesquifelandreno, 15c- limoneno, 15d-piperitenona, 15e- piperitona y 15f- $\beta$ -bouboneno.	69
Figura 16.	Espectro IR del aceite esencial de Eucalipto.	70
Figura 17.	Componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto 17a-	71

	citronelal, 17b- citronelol, 17c- isopulegol, 17d- linalol, 17e- 1,8-cineol y 17f- $\beta$ -pineno	
Figura 18.	Espectro IR de la capa protectora formada por el aceite esencial de Pronto Alivio en el acero al carbono.	72
Figura 19.	Protonación del grupo carbonilo en cetonas de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.	73
Figura 20.	Ataque nucleofílico S <sub>N</sub> 2 sobre el grupo carbonilo en cetonas de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.	74
Figura 21.	Hidratación de enlaces dobles de grupos metileno terminales de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.	74
Figura 22.	Espectro IR de la capa protectora formada por el aceite esencial de Eucalipto en el acero al carbono.	75
Figura 23.	Protonación del grupo carbonilo en aldehídos de los componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto.	76
Figura 24.	Ataque nucleofílico S <sub>N</sub> 2 sobre el grupo carbonilo en aldehídos de los componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto.	77
Figura 25.	Hidratación de enlaces dobles de los dobles enlaces internos de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.	77
Figura 26.	Formación del compuesto de coordinación mediante la reacción de ion Fe <sup>3+</sup> con el hidrato de carvona.	79
Figura 27.	Formación del compuesto de coordinación mediante la reacción de ion Fe <sup>3+</sup> con el hidrato de citronelal.	80
Figura 28.	Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono antes del proceso de inmersión en solución de HCl, una resolución: a) 40x, b) 100x	81
Figura 29.	Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en ausencia de inhibidores a una resolución: a) 40x, b) 100x	82
Figura 30.	Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en presencia de 5000 ppm de aceite esencial de Eucalipto a una resolución: a) 40x, b) 100x	83
Figura 31.	Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en presencia de 5000 ppm de aceite esencial de Pronto Alivio a una resolución: a) 40x, b) 100x	84

## LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y componentes del aceite esencial de Pronto Alivio ( <i>Lippia Alba</i> ).	50
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas y componentes del aceite esencial de Eucalipto ( <i>Eucalyptus Globulus</i> ).	51
Tabla 3. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 0 RPM	53
Tabla 4. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 1500 RPM	53
Tabla 5. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 0 RPM	55
Tabla 6. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 1500 RPM	55
Tabla 7. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia del aceite de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 0 RPM	56
Tabla 8. Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia del aceite de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 1500 RPM	57
Tabla 9. Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 0 RPM	58
Tabla 10. Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 1500 RPM	58
Tabla 11. Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 0 RPM	59
Tabla 12. Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 1500 RPM	60

Tabla 13.	Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia aceite de Eucalipto y pronto alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 0 RPM	61
Tabla 14.	Parámetros de Corrosión $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia aceite de Eucalipto y pronto alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 1500 RPM	61
Tabla 15.	Mediciones de masa para el cupón de acero al carbono antes y después de la inmersión del metal en solución de HCl durante 30 minutos en presencia del aceite esencial de Pronto Alivio a 115°C y 1500 RPM.	65
Tabla 16.	Parámetros de corrosión para el acero al carbono en solución corrosiva HCl 0,5 M en presencia y ausencia de 5000 ppm del aceite esencial de Pronto Alivio para medidas de pérdida de peso a 115°C y 1500 RPM.	65
Tabla 17.	Mediciones de masa para el cupón de acero al carbono antes y después de la inmersión del metal en solución de HCl durante 30 minutos en presencia del aceite esencial de Eucalipto a 115°C y 1500 RPM.	65
Tabla 18.	Parámetros de corrosión para el acero al carbono en solución corrosiva HCl 0,5 M en presencia y ausencia de 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto para medidas de pérdida de peso a 115°C y 1500 RPM.	66
Tabla 19.	Energía de activación para la inhibición del acero al carbono para 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto y de Pronto Alivio una velocidad de agitación de 0 RPM.	67
Tabla 20	Energía de activación para la inhibición del acero al carbono para 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto y de Pronto Alivio una velocidad de agitación de 1500 RPM.	67
Tabla 21.	Bandas IR para el aceite de Pronto Alivio (Lippia Alba)	68
Tabla 22.	Bandas IR para el aceite de Eucalipto	70
Tabla 23.	Bandas IR para el aceite de Pronto Alivio- Cupón metálico	73
Tabla 24.	Bandas IR para el aceite de Eucalipto- Cupón metálico	76

## LISTADO DE GRÁFICAS

	Pág.
Tabla 1. Curvas de Nyquist para 25°C, para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Eucalipto a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM	53
Tabla 2. Curvas de Nyquist a 25° para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Pronto Alivio a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM	54
Tabla 3. Curvas de Nyquist a 35°C para el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM.	56
Tabla 4. Curvas de polarización de Tafel a 25°C para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Eucalipto a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM.	58
Tabla 5. Curvas de polarización de Tafel a 25°C para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Pronto Alivio a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM	59
Tabla 6. Curvas de polarización de Tafel a 35°C para el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM	71

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<b>ICP</b>	Instituto Colombiano del Petróleo.
<b>UIS</b>	Universidad Industrial de Santander.
<b>ppm</b>	Partes por millón.
<b>EIS</b>	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica).
<b>R<sub>PL</sub></b>	Resistencia a la Polarización Lineal.
<b>R<sub>ct</sub></b>	Resistencia a la Transferencia de Carga.
<b>CENIVAM</b>	Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales.
<b>mL</b>	Mililitro(s).
<b>mg</b>	Miligramo(s).
<b>mmpy</b>	Milímetros por año.
<b>e.g.</b>	Por ejemplo
<b>GIC</b>	Grupo de Investigaciones en Corrosión
<b>Reac.</b>	Reacción
<b>I<sub>Corr</sub></b>	Densidad de corriente de corrosión
<b>E<sub>Corr</sub></b>	Potencial de corrosión
<b>C<sub>dl</sub></b>	Double Layer Capacitance (Capacitancia de Doble Capa)
<b>RPM</b>	Revoluciones por minuto

<b>FITR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
<b><math>\mu\text{A}</math></b>	Microamperios
<b>mV</b>	Milivoltios
<b>mA</b>	Miliamperios
<b>E (%)</b>	Porcentaje de eficiencia de inhibición de corrosión
<b>KHz</b>	Kilohertzios
<b>Ec.</b>	Ecuación
<b>SCE</b>	Saturated Calomel Electrode (Electrodo de Calomel Saturado)
<b>ECR</b>	Electrodo de Cilindro Rotatorio
<b>L</b>	Litro(s)
<b>mF</b>	Milifaradio(s)
<b><math>R_s</math></b>	Resistencia a la solución
<b><math>V_{\text{Corr}}</math></b>	Velocidad de corrosión
<b>Ohm.</b>	Ohmio (s)

## RESUMEN

### TÍTULO: ESTUDIO DE LA INHIBICIÓN DE CORROSIÓN POR HCl EN ACERO AL CARBONO EN CRUDOS PESADOS MEDIANTE EL USO DE ACEITES ESENCIALES\*

Autores: Erika Nathaly Becerra Castro, Andrés Fabián Gualdrón Reyes\*\*

Palabras Clave: Aceites esenciales, Técnicas electroquímicas, Eucalipto, Lippia Alba.

Actualmente, los aceites esenciales han sido objeto de investigación para el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión fácilmente biodegradables y compatibles con el medio ambiente, ya que por medio de su composición química (principalmente compuestos con alto contenido de oxígeno y grado de insaturación), pueden recubrir una superficie metálica en estudio, obteniéndose un decrecimiento considerablemente en la velocidad a la que este material se corroe, además de la disminución en costos de inhibidores con bajo valor de eficiencia.

En el presente estudio se analizaron dos aceites esenciales, Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y Pronto Alivio (*Lippia Alba*), adquiridas del CENIVAM, ubicado dentro de las instalaciones de la UIS, Bucaramanga (Santander). En primera instancia, se realizó un estudio de los componentes tanto mayoritarios como minoritarios de los dos aceites esenciales respectivamente por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

En los espectros de Impedancia electroquímica y  $R_{PL}$  obtenidos en condiciones estáticas y dinámicas, se visualizó que los aceites tuvieron un gran desempeño como inhibidores de corrosión, con eficiencias de inhibición por encima del 40 y 80 % respectivamente, a un valor de concentración de 5000 ppm. Las curvas de polarización de Tafel mostraron que la mayor eficiencia de inhibición tuvo un valor por encima del 90%. En las pruebas de pérdida de peso se observó que las eficiencias de inhibición tuvieron valores de 71,71 y 70,16 % para el aceite esencial de pronto alivio y Eucalipto, respectivamente. Finalmente, los espectros de infrarrojo y fotografías de microscopía óptica mostraron que los aceites empleados se adhirieron a la superficie metálica de forma química, ya que se observaron picos con alto valor de intensidad en 3416,27, 693,14, y 475,71  $\text{cm}^{-1}$  para el aceite de Pronto alivio y en 3411,01, 680,90 y 466,43  $\text{cm}^{-1}$ , para el aceite de Eucalipto, y mínima formación de picado.

\* Trabajo de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director, José Carlos Gutiérrez; Co-directores, Dario Yesid Peña, Haydée Quiroga Becerra.

## ABSTRACT

### TITLE: STUDY OF CORROSION INHIBITION BY HCl EN MILD STEEL IN HEAVY CRUDES THROUGH USING ESSENCIAL OILS\*

Authors: Erika Nathaly Becerra Castro, Andrés Fabián Gualdrón Reyes\*\*

Keywords: Essential oils, electrochemical techniques, Eucalyptus, Lippia Alba

Currently, the essential oils have been object of research for the development of new corrosion inhibitors easily biodegradable and compatible with the environment, since through their chemical composition (mostly compounds with a high content of oxygen and degree of unsaturation), they can coat a metal surface in study, getting a considerably decrease in the speed that this material is corroded, in addition to the decline in costs of corrosion inhibitors with low value of efficiency.

The present study analyzed two essential oils, eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) and Pronto Alivio (*Lippia Alba*), acquired from the CENIVAM, located on the premises of the UIS, Bucaramanga (Santander). In the first instance, a study of both majority and minority constituents of two essential oils was conducted respectively by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) masses.

Electrochemical impedance and  $R_{PL}$  spectra obtained in static and dynamic conditions, envisioned that oils had a great performance as corrosion inhibitors, with efficiencies of inhibition above 40% and 80% respectively, at a value of concentration 5000 ppm. Tafel polarization curves showed greater inhibition efficiency had a value above 90%. Weight loss tests observed that the efficiencies of inhibition had values of 71, 71 and 70, 16% for Pronto Alivio and Eucalyptus essential oil, respectively. Finally, the Infrared Spectra and optical microscopy photographs showed the oils used in the tests joined metal surfaces in a chemical way (formation of coordination compounds), as have been observed peaks with high intensity in 3416,27, 693,14, and 475,71  $\text{cm}^{-1}$  for Pronto Alivio oil and 3411,01, 680.90 and 466,43  $\text{cm}^{-1}$ , for the oil of eucalyptus, and minimal training dive.

\* Colleague thesis

\*\* Industrial University of Santander, Science Faculty, School of Chemistry. Director, José Carlos Gutiérrez; Co-directors, Dario Yesid Peña, Haydée Quiroga Becerra.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se denomina corrosión al fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras. La industria de la corrosión, si por ello entendemos todos los recursos destinados a estudiarla y prevenirla, mueve anualmente miles de millones de dólares [4].

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica que cumple con las características fundamentales de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica, o celda de corrosión, se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, y de un medio conductor de iones [6,7]. El material que pierde electrones se conoce como ánodo y es el que experimenta la reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce y se le llama cátodo; el medio en el que se encuentran el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como electrolito. La oxidación, a pesar de la etimología de la palabra, no necesariamente involucra el oxígeno; la definición química es una pérdida de electrones [11,23].

Las soluciones a la problemática de la corrosión de los materiales se desarrollan en el campo de la termodinámica. El hombre solamente puede prolongar la vida útil de sus herramientas y estructuras, puede aliarse con la cinética y hacer creer que existen los aceros inoxidable, las pinturas anticorrosivas y los inhibidores de corrosión [30 33]. Para entender las dificultades implícitas y lo efímero que resulta cualquier método de protección contra la corrosión es necesario conocer primero el grado de estabilidad del material que se pretende proteger [21, 32].

Desde un punto de vista técnico, los problemas de la corrosión se pueden enfrentar utilizando materiales de gran resistencia. El oro y el cobre lo son pero su costo y su baja tenacidad los hacen inadecuados para muchas aplicaciones industriales [12, 41]. La combinación del cobre con el estaño o con el zinc, aleaciones llamadas

bronce y latón respectivamente, tienen mejor desempeño mecánico y mantienen una buena resistencia frente a la oxidación por lo que su diversificación ha sido mucho más importante. Pero es el aluminio el material más utilizado después del acero. Es liviano y de elevada resistencia a la corrosión y ha incursionado en el sector de los transportes y de la construcción, entre otros [18].

El titanio por su parte es uno de los materiales más completos: es dos veces menos denso que el hierro y su resistencia mecánica y química son excelentes. Debido a su alto costo sus aplicaciones se limitan a sectores muy especializados como la industria aeroespacial, el sector biomédico, donde se destaca en la fabricación de prótesis y en aplicaciones submarinas gracias a su altísima resistencia frente a la corrosión del agua de mar.

Ahora, el control y la prevención de la corrosión de los materiales metálicos en ambientes como las refinerías de petróleo, representa un problema fundamental y tecnológico muy importante. Esto se debe a que los ambientes de refinería contienen agentes altamente activos para la corrosión como el ácido sulfhídrico, el dióxido de carbono, el ácido clorhídrico en gran proporción, entre otros. [19, 25]. Esta diversidad de agentes ocasiona una gran complejidad del proceso de corrosión de materiales metálicos en estos ambientes. Esta complejidad explica la falta de metodologías confiables para medir la velocidad de corrosión tanto en el laboratorio (para la prueba y de diseño de inhibidores) como en campo [2].

Actualmente en las industrias petroleras, este fenómeno tiene implicaciones importantes; la degradación de los materiales, lo cual provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimientos y sobre diseños costosos.

La protección superficial de los materiales también se puede alcanzar artificialmente mediante la aplicación de recubrimientos. La deposición de capas metálicas o el uso de pinturas anticorrosivas, son métodos que prolongan la integridad de los aceros corrientes e incluso la de materiales más resistentes. Es importante destacar el enorme desarrollo en el campo de los recubrimientos orgánicos y la amplia gama de productos disponibles con propiedades y capacidades de protección muy

específicas. Los recubrimientos actúan como una barrera frente a la difusión de los agentes oxidantes, aislando el metal y evitando su acumulación sobre la superficie. Sin embargo, las pinturas se degradan, también sufren procesos de oxidación y es usual que requieran, quizás con más frecuencia que otros métodos, planes de inspección y mantenimiento [27, 29].

Por tal razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan nuevos tipos de inhibidores que puedan resistir considerables valores de temperatura y presión, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo constante por minimizar el impacto negativo de la corrosión [25].

El desarrollo de inhibidores de aceros en soluciones de ácido ha sido objeto de gran interés especialmente desde el punto de vista de su eficiencia y aplicaciones. Los inhibidores de corrosión pueden ser divididos en tres amplias categorías: inhibidores oxidantes, de precipitación y adsorción, observándose en esta última un mayor uso [5]. Los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo en su sistema conjugado han sido reportados particularmente como inhibidores de corrosión eficientes. Estos compuestos se pueden adsorber en las superficies metálicas mediante el bloqueo de los sitios activos y por lo tanto presentarse la disminución de la velocidad de corrosión y degradación del material [10].

Por tal razón, los extractos de plantas han llegado a ser importantes porque son ambientalmente aceptables, de bajo costo, fácilmente disponibles y renovables, además de su ecológica compatibilidad. Los productos de origen vegetal son de naturaleza orgánica y algunos de sus constituyentes fundamentales son las tininas, aminoácidos, alcaloides y pigmentos los cuales son conocidos por presentar acción inhibitoria. Por otra parte pueden ser extraídos por simples procedimientos a muy bajos costos.

El presente estudio hace parte de la línea de investigación sobre aditivos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), en conjunto con el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) y fue llevado a cabo para encontrar una o diversas sustancias de fácil adquisición y considerablemente compatibles con el ambiente, que puedan ser

utilizadas para la inhibición del acero al carbono en solución de ácido clorhídrico como fueron los *aceites esenciales*.

Para ello se realizó el estudio de eficiencia de inhibición por técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización lineal ( $R_{PL}$ ), curvas de polarización de Tafel e impedancia electroquímica, en ausencia y presencia de los aceites esenciales Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y Pronto Alivio (*Lippia Alba*). Posteriormente, se evaluaron pruebas de corrosión por métodos de pérdida de peso inicial y final de las muestras metálicas. Finalmente, utilizando un espectrofotómetro Infrarrojo y un microscopio óptico, se visualizó detalladamente la adsorción producida por el aceite esencial en el metal analizado previamente.

Con en el desarrollo de este estudio se pretende contribuir al fortalecimiento de la creciente industria de los inhibidores de corrosión en Colombia y abrir las puertas, de la mano con el Instituto Colombiano del Petróleo, a nuevas formas de proteger en gran proporción los metales que conforman las diferentes estructuras de la refinería y disminuir los costos generados por la pérdida de estos materiales por el fenómeno de la corrosión.

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1 NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

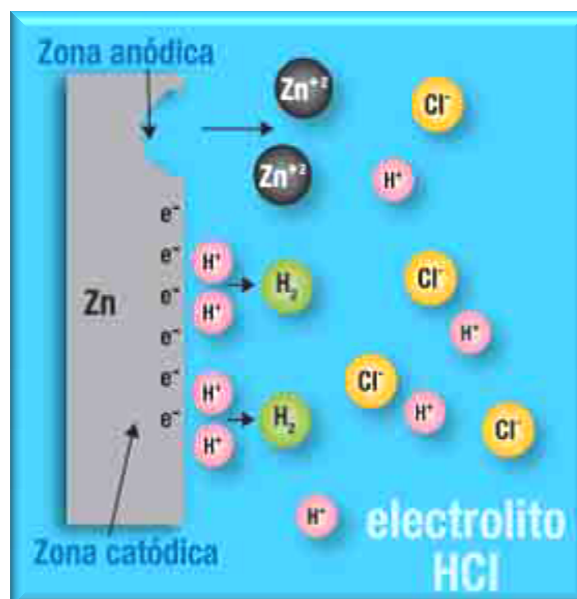
El mecanismo de la corrosión de un metal en análisis puede ilustrarse a través de un material inmerso en una solución de HCl (ácido clorhídrico). E.g. en el caso de un material con un alto contenido de Zinc, los átomos metálicos Zn ceden electrones convirtiéndose en cationes ( $Zn^{2+}$ ) mientras que los iones  $H^+$  aceptan estos electrones formando moléculas de  $H_2$  (véase **figura 1**). Las reacciones involucradas son la disolución del zinc para formar  $ZnCl_2$  y la producción de gas  $H_2$ . [31]

(Reac. 1)

(Reac. 2)

(Reac. 3)

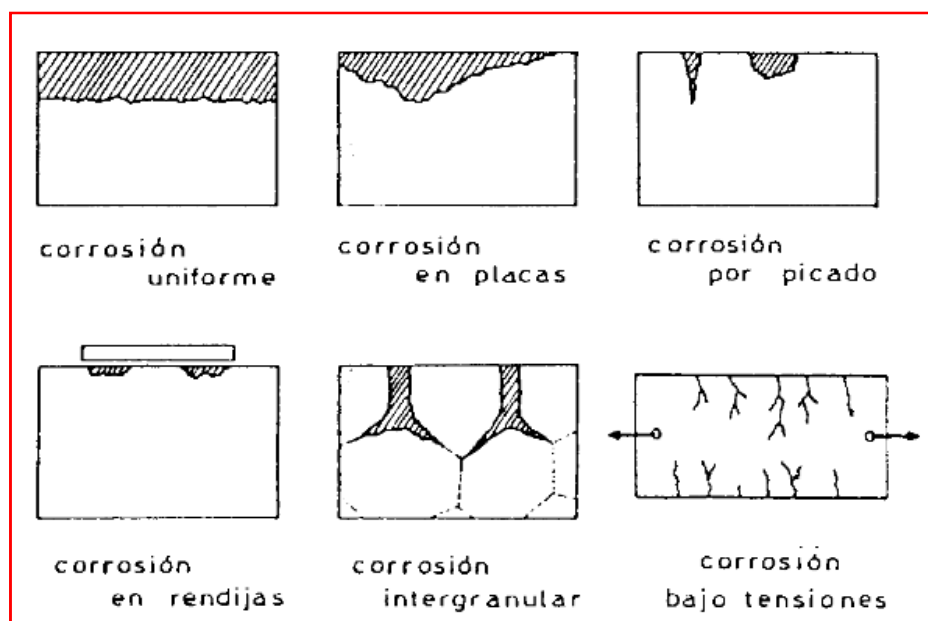
Todos los metales presentan una tendencia a perder electrones (oxidarse) cuantificada a través de su potencial de oxidación. Entre más alto sea este potencial se dice que el metal es más noble; no se oxida fácilmente.



**Figura 1.** Esquema de la corrosión de un metal, Zn, en solución de HCl

La corrosión se suele clasificar de acuerdo a la forma en que se manifiesta, es decir, a la apariencia del material corroído (véase **figura 2**). La corrosión uniforme es la más común y la que genera mayores pérdidas de material [31, 33]. Sin embargo, al ser de tipo superficial es también la más fácil de controlar y por tanto la que menos accidentes provoca. Por otro lado, la corrosión por picaduras es un fenómeno localizado que se manifiesta por anomalías que crecen rápidamente hacia el interior del material y que pueden generar daños catastróficos. Existen otros tipos de corrosión y la figura 2 esquematiza algunos de ellos. El desarrollo de un mecanismo determinado se relaciona con la naturaleza del ambiente corrosivo y con las características composicionales y microestructurales del material. Todos estos factores, incluyendo la selección de los materiales, deberán ser tenidos en cuenta al diseñar el método de protección del sistema [40].

Por ejemplo, la corrosión galvánica se presenta por el contacto entre dos metales con potenciales de oxidación diferentes. El material menos noble (con menor potencial de oxidación) tenderá a corroerse. Esto se ve muy a menudo en algunos tornillos que remachan estructuras bastante más nobles que ellos [31, 44].



**Figura 2.** Tipos de corrosión más comunes por influencia del medio, composición y estructura del metal.

Por otro lado, la corrosión intergranular está directamente relacionada con la microestructura del material. Los metales o aleaciones están formados por granos; en este tipo de corrosión se presenta un ataque localizado en las fronteras de grano y está generalmente asociado a acumulación de impurezas en dichas fronteras.

## **1.2 ACEITES ESENCIALES. DEFINICIÓN**

Los aceites esenciales son fracciones líquidas volátiles, generalmente destilables por arrastre con vapor de agua, que contienen las sustancias responsables del aroma de las plantas y que son importantes en la industria cosmética (perfumes y aromatizantes), de alimentos (condimentos y saborizantes) y farmacéutica (saborizantes) [24]. Los aceites esenciales generalmente son mezclas complejas de hasta más de 100 componentes que pueden ser:

- Compuestos alifáticos de bajo peso molecular (alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos)
- Monoterpenos
- Sesquiterpenos
- Fenilpropanos

En su gran mayoría son de olor agradable, aunque existen algunos de olor relativamente desagradable como por ejemplo los del ajo y la cebolla, los cuales contienen compuestos azufrados [3].

## **1.3 INHIBIDOR DE CORROSIÓN**

Un inhibidor de corrosión es un material que fija o cubre una superficie metálica, proporcionando una película protectora que detiene la reacción corrosiva. Frecuentemente se utilizan recubrimientos temporales para prevenir la corrosión durante el almacenamiento y el embarque y entre operaciones de maquinado. Los recubrimientos inhibidores de corrosión más efectivos, que han sido objeto de estudio, son los materiales de base aceite o solvente [4, 10]. En años recientes los productos de base agua han sido desarrollados y están siendo utilizados con gran

éxito [35, 40]. Ahora, cuando se escoge un inhibidor de corrosión se deben considerar varias características:

- Los materiales que se van a proteger
- El tiempo efectivo de protección (1 semana, 1 mes, 1 año, etc.)
- El método de aplicación (inmersión, aspersion, cepillado, etc.)
- Tipo de protección requerida (en proceso, almacenamiento o embarque)
- Tipo y espesor del recubrimiento deseado
- Condiciones de almacenaje, empaque y/o embarque Métodos de remoción (si son requeridos)
- Requerimientos ambientales, de salud y de seguridad
- Tipo de producto deseado (Base Aceite/Solvente o Base Agua)

#### **1.4 TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN SEGÚN SU UTILIZACIÓN**

##### **1.4.1 Inhibidores de Base Aceite/Solvente**

Los inhibidores de corrosión de este tipo se basan en la formación de barreras protectoras para prevenir el contacto del agua con las superficies metálicas. Estos materiales se utilizan directamente del contenedor sin la necesidad de diluirlo o prepararlos para su uso. La barrera protectora que forman, varía (semidura, suave, transparente, aceitosa, con color) con el producto específico. Los métodos de remoción para estos recubrimientos dependen del producto y puede variar desde el uso de un limpiador o desengrasante alcalino hasta el uso de un solvente [19, 28].

Los recubrimientos pueden ser aplicados mediante métodos de cepillado, inmersión y aspersion. Para piezas que necesitan una protección a largo plazo (meses hasta años) o aquellos almacenados en condiciones ambientales severas (E.g. almacenamiento al aire libre) se prefieren los inhibidores de base aceite debido a su película pesada y sus propiedades de rechazo al agua [2, 9].

### 1.4.2 Inhibidores de Corrosión de Base Agua

Los inhibidores de corrosión de base agua funcionan modificando las características de las superficies del metal para disminuir su susceptibilidad a la formación de la oxidación y la corrosión. Normalmente se venden concentrados y requieren ser diluidos con agua, haciéndolos menos costosos que la mayoría de los productos de base aceite/solvente [19, 28].

Los inhibidores de corrosión de base agua generalmente tienen características muy deseables. Las películas químicas formadas son delgadas y son transparentes cuando se secan. Los métodos de aplicación para estos recubrimientos incluyen aspersión, cepillado o inmersión [37]. Muy pocas veces se requiere remover las películas antes de las operaciones subsecuentes, pero si la remoción es necesaria, esto se hace fácilmente con limpiadores suaves de base agua.

Los inhibidores de base agua pueden prevenir efectivamente la corrosión para largos períodos de tiempo (desde semanas hasta meses) bajo condiciones razonables de almacenaje en planta y embarque protegido [17, 19]. Debido a que los productos de base agua trabajan mediante la disminución de la susceptibilidad del metal a la oxidación, y no mediante la eliminación completa del agua y el aire, éstos inhibidores frecuentemente no son tan efectivos como los recubrimientos de base aceite/solvente durante el embarque y el almacenaje al aire libre de las piezas.

## 1.5 CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

La corrosión es provocada por diferentes ácidos presentes en la fracción de crudo, principalmente por ácidos hidrácidos (E.g. HCl), que se producen en la torre de destilación, ya que provienen de las sales (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) que no pueden ser removidas en el desalador. Estas sales en la torre de destilación atmosférica (véase **figura 3**) hidrolizan por altas temperaturas formando sus respectivos ácidos (HCl) a excepción del NaCl que no logra hidrolizar ya que la temperatura de la torre fraccionadora está entre 110-370 °C (230-698°F) [24, 33]. Los ácidos formados, sólo corroen por su disociación iónica sobre el agua condensada en el tope de la torre

dañando adicionalmente las tuberías debido a la disminución del pH en el crudo destilado; el HCl no produce corrosión en el sistema de precalentamiento porque se encuentra en forma de vapor [18, 24].

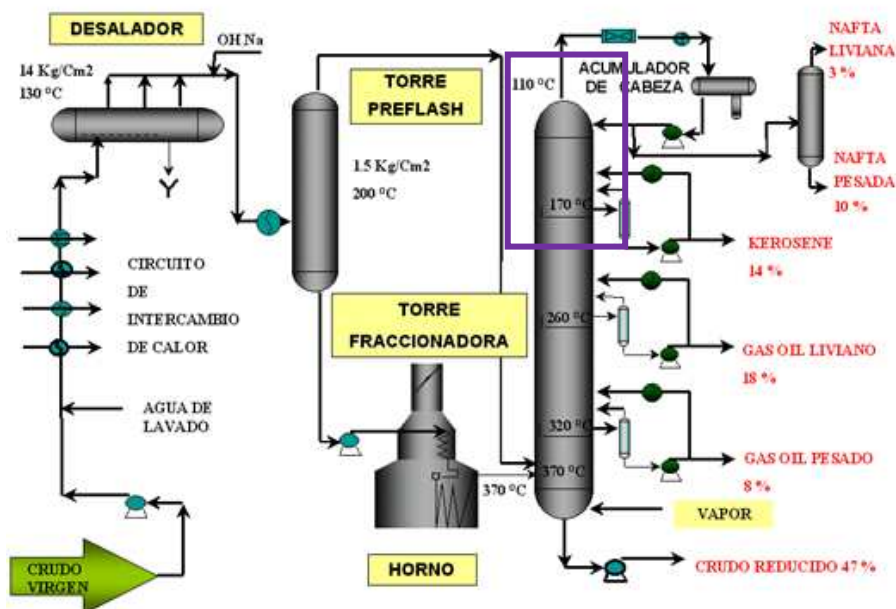
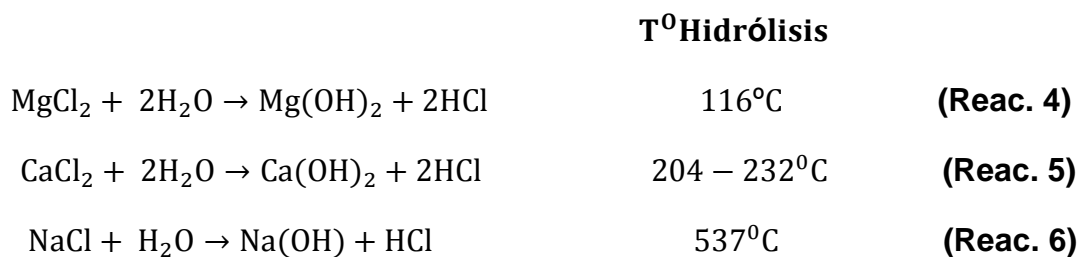


Figura 3. Representación de la torre de destilación atmosférica (fraccionadora).

En las siguientes reacciones se presentan temperaturas de hidrólisis de sales de Cloruro en la torre de destilación atmosférica:



La corrosión producida por el HCl es un problema en el proceso de refinación donde se evidencia claramente una pequeña disolución del metal en el crudo que contiene ácido clorhídrico, el cual es un proceso electroquímico. Dicha corrosión resulta más frecuente al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas; donde la zona anódica del metal sufre la corrosión por el HCl [18, 43].

## **1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LA CORROSIÓN POR HCl**

### **1.6.1 Resistencia a la polarización lineal ( $R_{PL}$ )**

Es una de las técnicas más utilizadas para evaluar la resistencia de un material, al paso de la corriente a través de su superficie de exposición. En esta técnica se realiza una polarización del material en el medio corrosivo, de  $\pm 10$  mV con respecto a un potencial de circuito abierto, y finalmente se registra valores de densidad de corriente a una determinada velocidad de barrido. La técnica de resistencia a la polarización lineal ha sido utilizada ampliamente en el estudio de corrosión y su mitigación [6, 34].

En esta técnica electroquímica, se verifica una relación lineal entre el potencial aplicado y la densidad de corriente que circula en la celda de polarización. Estos resultados son verificados a través de un amperímetro y un voltímetro integrados usualmente en un Potenciostato/Galvanostato [3, 24]. La pendiente de la recta en el potencial de corrosión,  $\Delta V/\Delta I$ , es lo que se conoce como la Resistencia a la polarización [6, 15].  $R_{PL}$  es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y normalmente las medidas se realizan en un amplio intervalo de temperatura. Se emplea en materiales sólidos, y las celdas principalmente utilizan tres electrodos [29].

Una de las ventajas más importantes en la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización para la determinación de corrosión por HCl, es su carácter no destructivo del electrodo de trabajo, ya que éste es sometido a valores de polarización mínimas.

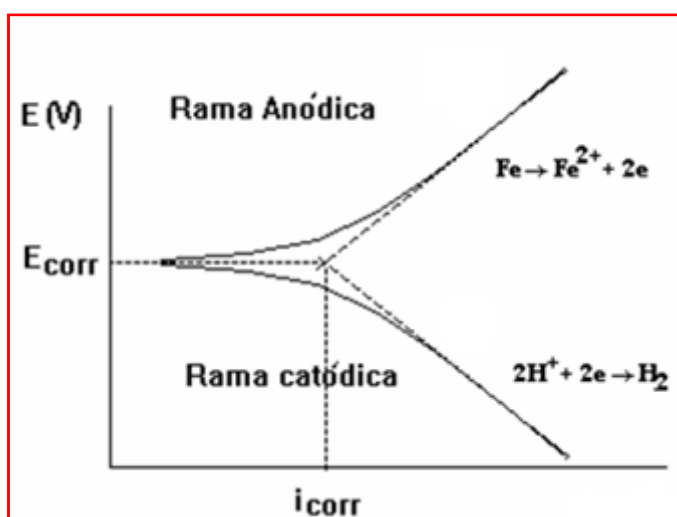
Antes de realizar la prueba de resistencia a la polarización, debe existir un tiempo de estabilización para un valor de potencial inducido al sistema electroquímico, claramente definido para velocidades de polarización entre 10-25 mV/min (0,167-0,417mV/s). En los últimos años la medida de polarización lineal ha sido usada ampliamente por investigadores [16], de modo que el valor del método sea más ampliamente observado [9].

### 1.6.2 Curvas de polarización de Tafel

Las curvas de polarización catódica y anódica independientemente o en combinación se han utilizado en varias formas para medir velocidades de corrosión, y constituyen otra de las técnicas más usadas por los investigadores.

Para estudiar el fenómeno de corrosión, el método experimental consiste en una celda en la cual se utiliza un material de interés como electrodo de trabajo y como electrolito se utilizan ácidos fuertes, débiles y soluciones salinas que simulan salmueras [6, 25]. El funcionamiento de la celda electroquímica se determina potencioestática o galvanostáticamente.

El rango de potencial usado para producir la curva en la polarización potenciodinámica es mucho más grande que para la polarización lineal. Para establecer la velocidad de corrosión, el barrido comienza desde potenciales catódicos, pasa por el potencial de corrosión y luego hasta potenciales anódicos, sin embargo para algunos propósitos especiales o cuando la reacción anódica esté afectada por factores diferentes al control por activación, la velocidad de corrosión puede estimarse solo en la zona catódica de la curva de polarización (véase **figura 4**). [16].

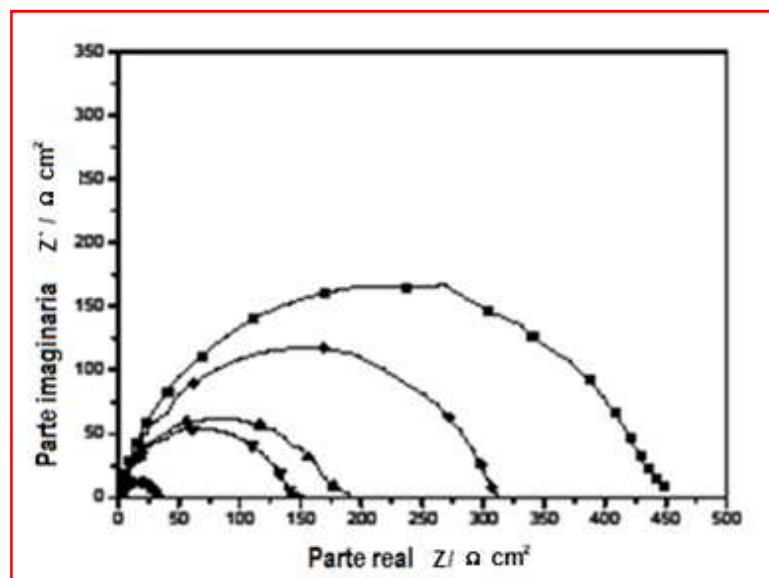


**Figura 4.** Curva potenciodinámica de Tafel para la oxidación del Hierro (Fe)

La densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), es determinada como la densidad de corriente correspondiente al punto de intersección de una extrapolación lineal de la región recta de la curva de polarización (Zona de Tafel), con el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) [44, 45].

### 1.6.3 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

En esta técnica, se aplica una pequeña señal de potencial a una superficie metálica y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, la impedancia electroquímica también se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión), determinando la respuesta correspondiente en valores de potencial [20] (véase **figura 5**). De igual forma como la medida de resistencia a la polarización, las medidas se realizan normalmente en un intervalo amplio de temperatura (aproximadamente entre 30 a 60°C), empleando muestras sólidas de metales y utilizando celdas electroquímicas de tres electrodos [28, 29].



**Figura 5.** Gráficas de Nyquist- espectroscopía de Impedancia electroquímica

En esta técnica, se calcula principalmente la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), el cual mide la resistencia de una superficie metálica a la circulación de corriente, en éste caso, un metal en proceso de corrosión; y la capacitancia de doble

capa ( $C_{dl}$ ), que mide la capacidad de acumulación de iones y/o cargas en una superficie conductora [13].

## **1.7 MEDIDAS DE PÉRDIDA DE PESO (PROCESO GRAVIMÉTRICO)**

Esta técnica se basa principalmente en la pérdida de peso de materiales sólidos sometidos a altas, bajas temperaturas o presiones, y ambientes corrosivos tanto ácido o básico, etc. [5]. Inicialmente, se pesa un blanco del material en estudio, luego se introduce, según la naturaleza de la muestra misma, en el medio corrosivo donde se va a presentar la diferencia de peso y finalmente se cuantifica el peso final de la muestra del material después de la separación del medio químico posterior a un tiempo de inmersión determinado [12, 24].

Este proceso es altamente eficaz cuando se necesitan temperaturas superiores a los 100°- 350°C, valores en los que las pruebas electroquímicas no poseen alguna confiabilidad, debido a la inestabilidad de los diferentes electrodos empleados durante un estudio respectivo.

## **1.8 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE**

### **1.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo- transformada de Fourier (FTIR)**

Por medio de esta técnica, se identifican coexistencias de diferentes especies que pueden asociarse a formación de compuestos de coordinación de los de grupos funcionales más representativos de películas protectoras que se adhieren en una superficie metálica bajo un estudio de corrosión. El tipo de complejo o compuesto de coordinación formado depende de las características los grupos funcionales y de las condiciones de temperatura y presión [8, 26].

En primera instancia, se obtienen espectros infrarrojos de los inhibidores que se van a adherir a un material en análisis (blanco) y posteriormente de las películas protectoras que se forman en la superficie del material mismo durante un tiempo de exposición, en un ambiente corrosivo específico.

Observando los valores de las diferentes bandas de longitud de onda de los espectros IR de los blancos y de las películas protectoras, se establece los grupos funcionales que reaccionaron con el material y predecir si el compuesto de coordinación se produjo durante el proceso de inhibición.

### **1.8.2 Microscopía óptica**

Es una herramienta muy importante, para el estudio de materiales, en particular, de aleaciones metálicas [14, 36]. La técnica puede utilizarse para observar muestras sin pulir, pulidas; las que deben ser preparadas adecuadamente con el objeto de revelar, mediante un ataque selectivo o proceso de coloreado, las fases o películas protectoras formadas durante un proceso de corrosión, de la estructura a estudiar.

Posteriormente, la superficie es observada en respuesta a las distintas condiciones de iluminación (campo claro, campo oscuro, resolución) y mediante la utilización de técnicas de contraste e interferencia [32, 40].

## **1.9 ESTUDIOS REALIZADOS FRENTE AL PROBLEMA DE CORROSIÓN**

Los problemas mencionados anteriormente en el proceso de refinación del crudo, han generado diversas investigaciones para determinar el efecto de las sustancias corrosivas que se producen durante la refinación del petróleo, enfocándose en los daños causados en las torres de destilación. Un ejemplo de ello, son los autores Carvalho Cleiton [3] los cuales evaluaron el efecto de la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316L por medio de un electrodo de acero inoxidable sumergido en un crudo pesado y así llevado a temperaturas de 200°C a 300°C para luego determinar la velocidad de corrosión, también se utilizó termo-gravimetría para determinar la diferencia de pesos en función de la temperatura, por escaneo de microscopía electrónica y por difracción de rayos X dispersivo, los productos producidos por la corrosión del material.

Se ha estudiado que al precalentar el crudo, una cantidad considerable de cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) y pequeñas cantidades de cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ), empiezan a hidrolizarse a una temperatura de 120°C (250°F), formando cloruro de hidrógeno en

estado vapor [14] (TG 342 NACE International). Aproximadamente, el 95% de  $MgCl_2$  y el 15% de  $CaCl_2$  se hidrolizan a  $370^\circ C$  ( $700^\circ F$ ), además de que el cloruro de sodio es estable en estos valores de temperatura (empieza a hidrolizarse a  $700^\circ C$ ). Posteriormente, se ha analizado que el vapor de HCl formado no es corrosivo a temperaturas por encima del punto de rocío del agua [24, 31]. Por esta razón, no hay ataque del ácido en el sistema de precalentamiento donde no hay agua líquida presente. Sin embargo, en el pre-flash y columnas atmosféricas, el HCl se lleva a las columnas con los hidrocarburos en donde se disuelve en el agua condensada para formar ácido clorhídrico corrosivo.

También se menciona que, por encima del punto de rocío de agua, el HCl puede también reaccionar con amoníaco ( $NH_3$ ) agregado comúnmente y con frecuencia para neutralizar el HCl, y formar cloruro de amonio sólido ( $NH_4Cl$ ). La temperatura a la que se forma el  $NH_4Cl$  depende de las presiones parciales de HCl y  $NH_3$ . La característica principal del  $NH_4Cl$  es que es higroscópico, es decir, puede absorber la humedad a pesar de que el agua no es de condensación, siendo así, altamente corrosivo para muchos materiales utilizados en refinería.

La problemática y evolución del HCl corrosivo ha sido estudiada, principalmente, en función de la descripción de daños producidos y factores críticos sobre todos los materiales de construcción usados en la refinería, como es el caso de la entidad American Petroleum Institute [15, 31], donde se presenta que el HCl acuoso es considerablemente agresivo en un amplio rango de concentraciones produciendo diferentes tipos de corrosión. El daño está asociado en mayor proporción con el punto de rocío (dew point), en el cual los vapores que contienen ácido clorhídrico y agua condensan de la corriente de sobrecarga de la torre de destilación, fraccionamiento o extracción. Posteriormente, las primeras gotas de agua que condensan en el sistema tienen mayor acidez lo cual promueve específicamente, altas velocidades de corrosión y disminución progresiva en los valores de pH. Se enuncia además, tipos especiales de materiales como el acero al carbono y aceros de baja aleación, los cuales están sujetos a una corrosión excesiva cuando son

expuestos a algún valor de concentración de HCl que produce que el pH del sistema esté por debajo de 4.5, aproximadamente.

Se han analizado formas de mitigar la corrosión por HCl, las cuales se han implementado posterior al proceso de desalado [31] (34105 NACE International). Una vez que el proceso de desalado ha sido optimizado, se maximiza la remoción de cloruros inorgánicos ( $MgCl_2$  y  $CaCl_2$ , principalmente), el proceso de detección y tratamiento de los cloruros hidrolizables es comenzado normalmente. La detección es típicamente reforzada por frecuentes mediciones de pH o cloruros realizados por los operadores de la unidad observada o por continuos analizadores de pH.

También se enuncia que, luego de realizar el anterior proceso, se efectúa una serie de neutralizaciones para disminuir aun más los cloruros en el sistema. La primera neutralización consiste en inyectar soda cáustica en el crudo desalado para reducir en gran proporción, los cloruros en la cima de la torre de destilación atmosférica.

La aplicación de inhibidores para la observación de la corrosión del acero en la industria de producción de petróleo es manipulada debido a su viabilidad de aplicación y facilidad económica, un ejemplo de la aplicación de inhibidores se observa en el artículo de Vásquez R.[39] donde realizaron pruebas de corrosión al adicionar diferentes inhibidores (imidazolina nafténica, hexametilentramina (HMTA), un inhibidor comercial base amina secundaria y un inhibidor comercial base amina terciaria) en diferentes probetas bajo cuatro condiciones: crudo puro y con salmuera, con y sin agitación encontrando como los tipos de aminas que contiene los inhibidores reduce el grado de corrosión.

Otros autores como Ojeda Elaine [33] comparan la eficiencia de un inhibidor de corrosión específico (Corromín E2) a diferentes valores de concentración utilizando el método de pérdida de peso (proceso gravimétrico), donde calcularon la eficiencia del mismo para los diferentes valores de dicho inhibidor, la velocidad de corrosión a condiciones determinadas en materiales de construcción como acero al carbono y acero al cromo, y la compararon con la utilizada actualmente en la planta de refinería "Hermanos Díaz" en Cuba. Además, en este trabajo, por medio de curvas de eficiencia del inhibidor en función de sus valores de concentración, se determinó

principalmente el valor de concentración del inhibidor que garantiza menor valor de velocidad de corrosión.

Otra forma para la determinación del grado de corrosión que puede existir durante la refinación del petróleo es mediante técnicas electroquímicas. En la actualidad, estas técnicas han sido de gran ayuda para la medición aproximada de las propiedades eléctricas de una disolución del analito cuando éste forma parte de una celda electroquímica (es decir, donde se presentan las semirreacciones de oxidación y reducción simultáneamente). Como es el caso de Sánchez Miguel, del Centro de Estudios de Corrosión de la Universidad de los Andes [42] donde utilizaron diferentes técnicas electroquímicas en conjunto con diversos ensayos fisicoquímicos y estadísticos que les permitieron valorar más fácilmente las ventajas y algunas limitaciones de los inhibidores de corrosión, los cuales fueron frecuentemente utilizados en la industria petrolera. Los métodos se fundamentaron en la resistencia eléctrica, control de pH, conteo de hierro y cromo, potencial de corrosión, resistencia a la polarización, etc.

Teniendo en cuenta técnicas electroquímicas, se han evaluado potenciales inhibidores de corrosión a partir de amidas grasas, imidazoles, ácidos grasos, en presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en ambiente corrosivo [6]. De igual forma, se ha estudiado, con las técnicas de Isotermas de adsorción y método gravimétrico de pérdida de peso, la eficiencia de inhibición de esteres de ácidos grasos (específicamente, etil-ester de ácido oleico) en función del tamaño de la longitud de la cadena hidrofóbica del ester y en número de insaturaciones (dobles enlaces) presentes en la estructura carbonada [5]. Derivados acetilados del cloruro de amonio, han sido sintetizados para observar su eficiencia inhibitoria; sus correspondientes tensiones superficiales fueron medidas en solución acuosa a diferentes concentraciones a valores de temperatura de 28, 38 y 48°C dada la habilidad de estos compuestos de formar micelas y adherirse considerablemente a la superficie del metal de acero. Por mediciones gravimétricas, fueron evaluadas las respectivas eficiencias de inhibición de cada uno de los derivados acetilados en solución de HCl al 5% [4].

Por medio de las técnicas de Polarización Galvanostática y Pérdida de Peso, se ha estudiado el comportamiento corrosivo de un acero al carbono en solución de ácido clorhídrico de concentración determinada en ausencia y presencia de amidas grasas etoxiladas. El porcentaje de eficiencia de inhibición de las aminas grasas fue analizada en función de su concentración, óxidos de etilenos unidos a la estructura de la grasa y disminución de temperatura [10]. Por otro lado, se ha analizado la eficiencia de inhibición del Dodecilsulfonato de sodio (SDS) en el control de corrosión de acero al carbono en solución acuosa que contiene ppm de cloruros en presencia y ausencia de  $Zn^{2+}$  utilizando técnicas gravimétricas como pérdida de peso y pruebas electroquímicas como resistencia a la polarización. Pruebas de impedancia electroquímicas se han usado para revelar qué clase de protección fílmica se ha formado en la superficie del metal a analizada [11].

Por medio de las técnicas de pérdida de peso, microscopio de barrido electrónico y análisis de superficie con espectroscopia de infrarrojo cercano (reflexión-adsorción), se han seleccionado compuestos con alto contenido de nitrógeno como potenciales inhibidores de corrosión de en agua de mar sintético para aluminio, cobre y acero con valores de eficiencia de inhibición considerablemente altos [15]. De igual forma, para mitigar la corrosión sobre distintos metales de construcción, principalmente el acero, se ha realizado el análisis detallado del extracto del aceite de Lavanda (cultivado en Marruecos), ya que es termoestable a valores de temperaturas entre 200-210°C, y por medio de pruebas potenciodinámicas y polarización, reduce la velocidad de corrosión del material hasta un 90% a un valor determinado de concentración [3].

Por otro lado, el aceite esencial de la planta *Rosmarinus officinalis*, la cual ha sido obtenida por hidrodestilación, fue analizado como inhibidor de corrosión del acero al carbono en solución de  $H_2SO_4$  de concentración 0,5 M. las medidas de pérdida de peso y métodos de polarización electroquímicas realizadas, detallan que el aceite esencial como potencial inhibidor se adsorbe efectivamente en la superficie del metal. La eficiencia de inhibición del aceite de *Rosmarinus officinalis*, se incrementa

con el aumento de la concentración del inhibidor, siendo termoestable a temperaturas entre 30-35°C [9].

La inhibición de corrosión del aluminio en solución de HCl de concentración 0,5 M, por extractos de plantas como el aceite de *Euphorbia hirta* y la *Dialium guineense*, fue estudiada usando medidas gravimétricas en un intervalo de temperatura entre 30 y 60°C. Los correspondientes resultados detallan que los extractos se adsorben considerablemente sobre la superficie metálica del aluminio, y aumentan la eficiencia de inhibición al incrementar la concentración de los extractos naturales específicos [8, 12].

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES**

Los aceites esenciales de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y Pronto Alivio (*Lippia Alba*), fueron caracterizados en el CENIVAM, por cromatografía de Gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) con una columna apolar DB-5 (60m), para la obtención de información acerca de la composición química de cada uno de los inhibidores, además de sus propiedades fisicoquímicas más relevantes.

### **2.2 PREPARACIÓN DE CUPONES METÁLICOS, SOLUCIONES DE ACEITES ESENCIALES Y ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCl)**

Los cupones de acero al carbono de composición: 98 % Fe y 2 % C y área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>, fueron previamente pulidos con papel de lija desde grado 120 a grado 600, lavados con agua destilada y desengrasados con etanol utilizando un equipo de ultrasonido (Ultrasonic LC 30 H) durante 10 minutos. Posteriormente, fueron secados a temperatura ambiente, para las correspondientes pruebas de corrosión. Para la realización de las pruebas electroquímicas, la solución corrosiva de HCl de concentración 0,5 M, fue preparada midiendo un volumen de 29 mL de HCl grado analítico MERCK (37%) con una probeta de 100 mL, posteriormente adicionado en un balón de fondo plano, aforando hasta 1000 mL con agua destilada.

Para la realización de las pruebas de pérdida de peso, la solución corrosiva de HCl 0,5 M fue preparada midiendo un volumen de 8,3 mL de HCl grado analítico MERCK (37%) en una probeta de 10 mL, posteriormente adicionado en un balón de fondo plano, aforando hasta 200 mL con agua destilada.

Finalmente, se preparó un rango de concentraciones de los aceites esenciales, de 1000, 4000 y 5000 ppm dosificando en primer lugar, la solución corrosiva con aceite de Eucalipto, agregando volúmenes de 0,81, 3,22 y 4,03 mL y posteriormente con aceite de Pronto Alivio agregando volúmenes de 0,77, 3,1 y 3,86 mL

respectivamente, posterior a la inmersión del acero al carbono en el ambiente corrosivo

## 2.3 MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS

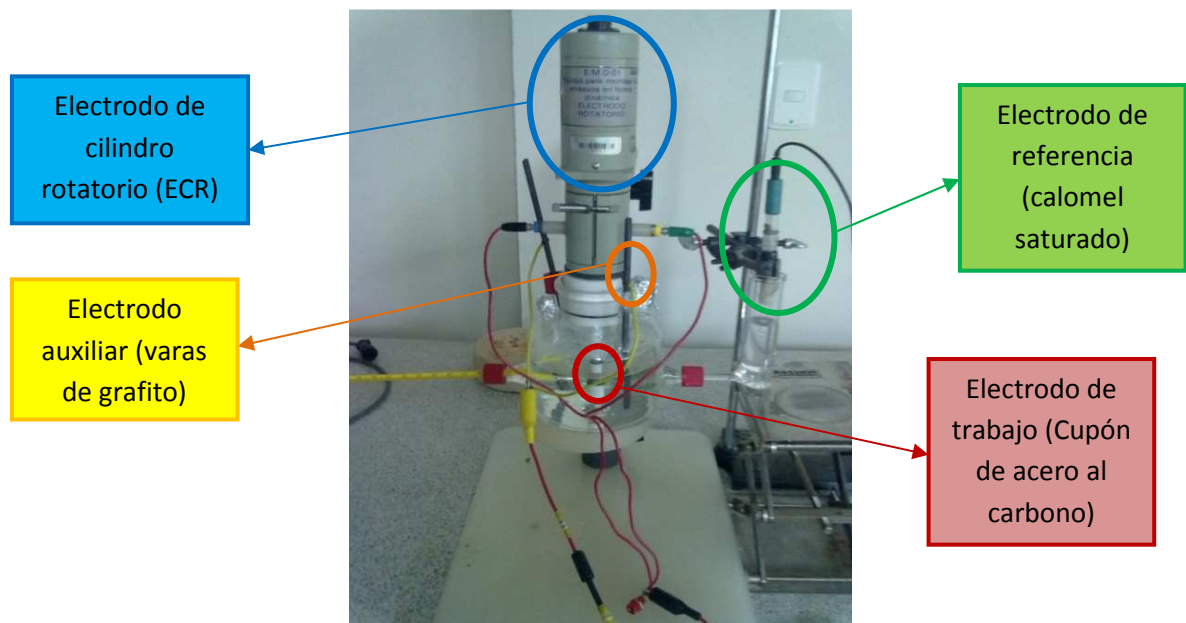
Los estudios electroquímicos fueron realizados en una celda electroquímica de 7 bocas, utilizando cupones de acero al carbono con un área de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ , como electrodos de trabajo, dos varas de grafito como electrodos auxiliares y un SCE como electrodo de referencia. Estas pruebas fueron llevadas a cabo sin agitación (condiciones estáticas), y a un valor de velocidad de rotación del cupón metálico, utilizando un ECR (condiciones dinámicas), teniendo en cuenta valores de temperatura de 25 y 35 °C.

### 2.3.1 Procedimiento

En primera instancia, los electrodos de trabajo previamente pulidos, lavados, desengrasados y secados (véase **figura 6**), se depositaron junto con los electrodos auxiliares y de referencia, en la celda electroquímica sin agitación (condiciones estáticas) y luego se agregaron 1000 mL de la solución corrosiva de HCl 0,5 M a 25°C (véase **figura 7**).



**Figura 6.** Forma de las probetas metálicas para la realización de las pruebas de corrosión



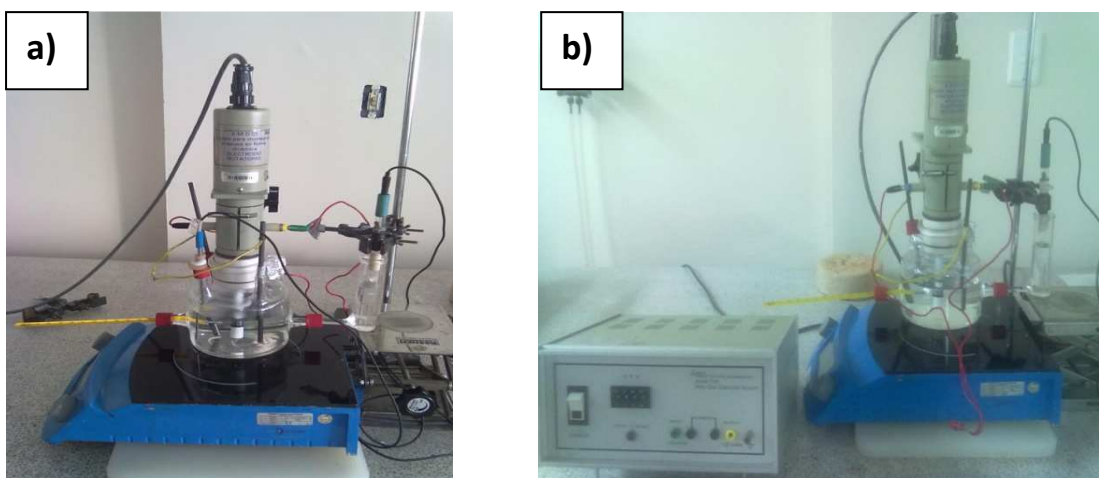
**Figura 7.** Celda electroquímica con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 25°C (condiciones estáticas).

En segunda instancia, se realizó el proceso anterior para la misma celda y electrodos ya mencionados, agregando nuevamente 1000 mL de la solución de HCl 0,5 M a 25°C y utilizando el ECR a una velocidad de giro de 1500 RPM, (véase **figura 8**).



**Figura 8.** Celda electroquímica- ECR con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 25°C - 1500 RPM (condiciones dinámicas).

Ahora, adecuando una plancha de calentamiento al sistema electroquímico, se aumentó el valor de temperatura a 35°C, realizando los dos procedimientos previamente descritos, en condiciones estáticas y dinámicas (véase **figura 9**).



**Figura 9.** Celda electroquímica con inmersión de los electrodos de trabajo, auxiliares y de referencia, en solución de HCl 0,5 M a 35°C: a) condiciones estáticas, b) condiciones dinámicas

Todas las medidas electroquímicas tanto en la celda plana como en la celda de 7 bocas, fueron llevadas a cabo utilizando un Bipotenciostato ACM Instruments modelo Gill AC BI-STAT con software ACM Instruments Inc, USA (véase **figura 10**). En las aplicaciones del bipotenciostato fue incluido el software Sequencer versión 5.50- Core Running, para corrosión, para las medidas de impedancia electroquímica (EIS), y para el ajuste de datos. Antes de las pruebas electroquímicas, se ajustó un periodo de estabilización de 30 minutos, el cual fue suficiente para alcanzar un valor estable en el potencial de corrosión aplicado ( $E_{\text{Corr}}$ ).



**Figura 10.** Bipotenciostato ACM Instruments utilizado en las mediciones electroquímicas.

### 2.3.2 Mediciones de resistencia a la polarización lineal

Los estudios de polarización lineal fueron llevados a cabo desde un potencial catódico de -20 mV hasta un potencial anódico de 20 mV con respecto al potencial de corrosión, con una velocidad de escaneo de 10 mV/min, obteniéndose valores de corrientes correspondientes, para la posterior determinación de la resistencia a la polarización lineal mediante la siguiente ecuación:

$$R_{PL} = \frac{V}{I} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

$R_p$ : Resistencia de polarización lineal (en ohmios)

V: Potencial catódico o anódico aplicado (mV)

I: Corriente obtenida por la aplicación de potenciales catódicos o anódico ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

Para los valores medidos de resistencia a la polarización lineal, la eficiencia de inhibición fue calculada utilizando la siguiente relación:

$$E (\%) = \frac{R'_{PL} - R^0_{PL}}{R'_{PL}} \times 100 \quad (\text{Ec.2})$$

Donde  $R'_{PL}$  y  $R^0_{PL}$  son las resistencias a la polarización en presencia y en ausencia del inhibidor, respectivamente.

### 2.3.3 Mediciones de pendientes de Tafel - curvas potenciodinámicas

Las curvas de Tafel fueron obtenidas a medida que se cambió automáticamente el valor en el potencial catódico y anódico, desde -250 mV hasta 250 mV a una velocidad de escaneo de 1 mV/s. Los segmentos lineales (pendientes) de las curvas anódica y catódica fueron extrapolados a un potencial de corrosión, para la determinación de las densidades de corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ).

### 2.3.4 Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones de EIS fueron llevadas a cabo en un rango de valores de frecuencia de 30 KHz hasta 0,01 Hz con un valor de amplitud de 10 mV pico por pico, utilizando corriente alterna (AC) como potencial de corrosión ( $E_{Corr}$ ). Los valores de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) fueron obtenidas de los valores de los diámetros de los semicírculos observados de las gráficas de Nyquist. La eficiencia de inhibición del inhibidor utilizado fue determinado de los valores de la resistencia a la transferencia de carga, por medio de la siguiente relación:

$$E (\%) = \frac{R'_{ct} - R^0_{ct}}{R'_{ct}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $R'_{ct}$  y  $R^0_{ct}$  son las resistencias a la transferencia de carga en presencia y ausencia del inhibidor, respectivamente.

Para determinar la Capacitancia de Doble Capa ( $C_{dl}$ ) se utiliza la siguiente relación:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\text{máx}} R'_{ct}} \quad (\text{Ec.4})$$

Donde:

$f_{\text{máx}}$ : Frecuencia máxima de resistencia la transferencia de carga (Hz)

$R'_{ct}$ : Resistencia a la transferencia de carga ( $\text{ohm.cm}^2$ ).

Todos los experimentos ya nombrados, fueron medidos después de 30 minutos de la inmersión del electrodo de trabajo en la solución de HCl 0,5 M.

Finalmente, se determinó la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición en ausencia y presencia de los aceites esenciales de Eucalipto y Pronto Alivio, en cada uno de los procedimientos establecidos, utilizando la siguiente ecuación:

$$V_{Corr} = 0,306 \frac{n\rho}{M} (I_{Corr}) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

$V_{\text{Corr}}$ : Velocidad de corrosión del material (mmpy)

$M$ : Masa atómica del material (Fe)

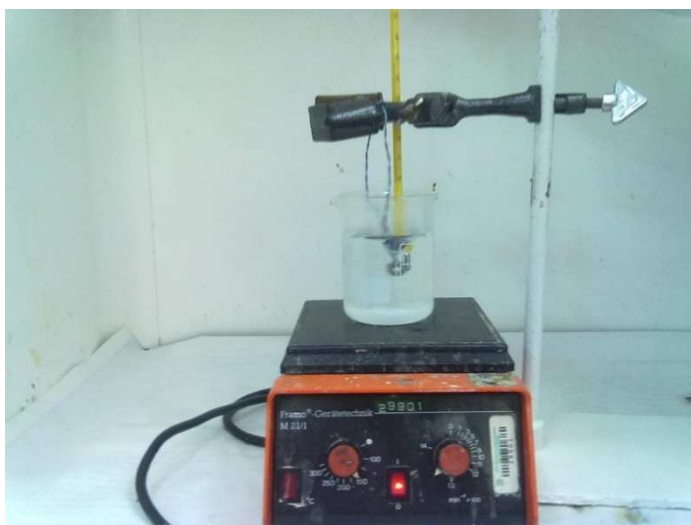
$\rho$ : Densidad del acero al carbono,  $7.87 \text{ g/cm}^3$

$n$ : Número de electrones liberados en la reacción de corrosión (4 electrones)

$I_{\text{corr}}$ : Corriente de corrosión determinada de la curva de polarización

## 2.4 MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO (PROCESO GRAVIMÉTRICO)

Las mediciones de pérdida de peso fueron realizadas a una temperatura de  $85^\circ\text{C}$  en condiciones dinámicas a una velocidad de agitación de 1500 RPM, en muestras de acero al carbono con un área de exposición de  $1\text{cm}^2$  en solución de HCl 0,5 M, en ausencia y presencia de los aceites esenciales de eucalipto y Pronto Alivio, a un valor de concentración de 5000 ppm. Cada muestra fue pesada en una balanza analítica y luego sumergida en 200 mL de la solución corrosiva. La duración de la inmersión tuvo un tiempo de 30 minutos (véase **figura 11**). Posterior a la inmersión y retiro de la solución de HCl, la superficie de los cupones metálicos fue lavada con agua destilada, limpiada con acetona y las muestras finalmente fueron pesadas nuevamente.



**Figura 11.** Inmersión de los cupones metálicos, en solución de HCl 0,5 M a  $85^\circ\text{C}$  y velocidad de agitación de 1500 RPM (condiciones dinámicas)- pérdida de peso.

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_{Corr} = 87,6 \left( \frac{m}{at\rho} \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

$V_{Corr}$ : Velocidad de corrosión del material (mmpy)

$m$ : Masa perdida del cupón metálico (g)

$\rho$ : Densidad del acero al carbono,  $7.87 \text{ g/cm}^3$

$t$ : Tiempo de inmersión del metal (h)

$a$ : Área de exposición del cupón metálico ( $\text{cm}^2$ )

Ahora, la eficiencia de inhibición fue para cada uno de los inhibidores empleados, se calculó mediante la siguiente relación:

$$E (\%) = \frac{W_o - W_i}{W_i} \times 100 \quad (\text{Ec.7})$$

Donde  $W_i$  y  $W_o$  son los valores de pérdida de peso en presencia y ausencia del inhibidor, respectivamente.

## 2.5 ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE

### 2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo- transformada de Fourier (FTIR)

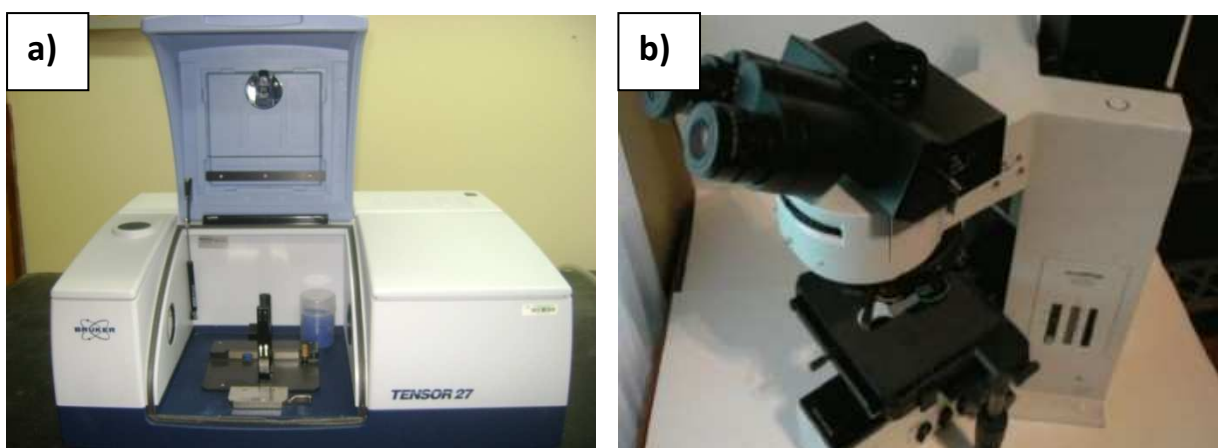
Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro Bruker FTIR Modelo Tensor 27 (véase **figura 12a**) en un rango de frecuencia de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Los cupones de acero al carbono con área de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ , fueron preparados como se mencionó anteriormente. Estos cupones metálicos fueron separados luego de un tiempo de inmersión de 30 minutos, en 1000 mL de la solución corrosiva de HCl 0,5 M, conteniendo 5000 ppm del inhibidor, en condiciones estáticas y dinámicas. Los especímenes fueron lavados con agua destilada y luego secados.

Posteriormente se removió parte de la capa protectora adherida sobre la superficie del material, formando con KBr, la pastilla correspondiente para la obtención del espectro infrarrojo del inhibidor-metal (IR para sólidos).

De igual manera, se realizó espectroscopía infrarroja a los aceites de Eucalipto y Pronto Alivio, utilizados como inhibidores, agregando 10  $\mu\text{L}$  de cada uno sobre una placa de cuarzo la cual fue llevada al espectrofotómetro, obteniéndose los espectros de infrarrojo correspondientes para cada aceite esencial, los cuales fueron utilizados como blancos.

### 2.5.2 Microscopía óptica

Las fotografías fueron obtenidas y registradas en un microscopio óptico Olympus modelo Optik (véase **figura 12b**). El área de exposición de los cupones metálicos con la película protectora formada fue observado con una resolución de imagen de 40x y 100x, después de 30 minutos de inmersión en 1000 mL de la solución corrosiva de HCl 0,5 M, conteniendo 5000 ppm del inhibidor, en condiciones estáticas y dinámicas. También se observó la superficie del material en ausencia del inhibidor y posterior al tratamiento de pulido con papel de lija grado 120 a grado 600, utilizando estas fotografías como blancos.



**Figura 12.** Equipos empleados para la caracterización de la superficie de los cupones metálicos: a) Espectrofotómetro Bruker FTIR Tensor 27, b) Microscopio óptico Olympus Optik

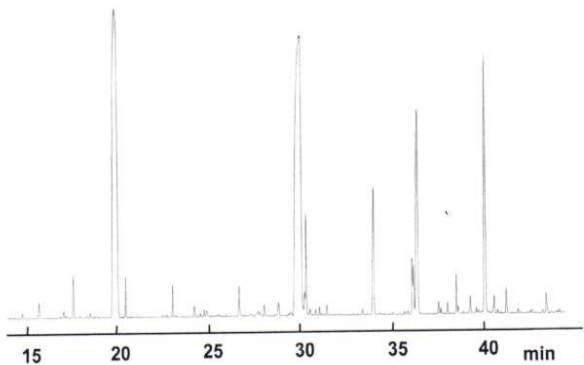
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEITES ESENCIALES

Según la caracterización realizada por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) llevada a cabo en el CENIVAM, se obtuvieron las siguientes propiedades fisicoquímicas de cada uno de los aceites esenciales, además de sus componentes mayoritarios y minoritarios reportados en valores de porcentaje:

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas y componentes del aceite esencial de Pronto Alivio (*Lippia Alba*).

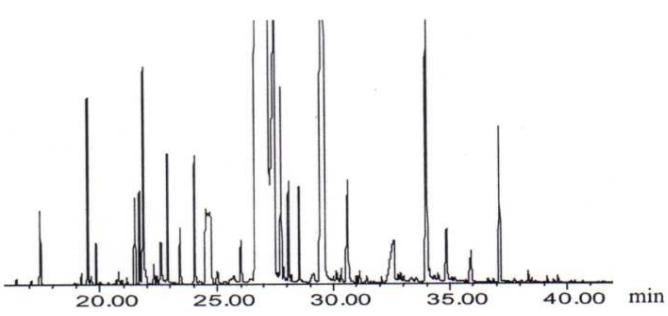
Propiedades fisicoquímicas		
Norma	Parámetro	Resultado
ISO 1242: 1999	Índice de acidez (mol/g)	0.19 ± 0.01
ISO 709: 2001	Índice de ésteres (mol/g)	8.47 ± 0.01
ISO 279: 1998	Densidad(g/mL)	0.906 ± 0.001
ISO 280: 1998	Índice de refracción ( $n_D$ )	1.4987 ± 0.0005
ISO 11021: 1999	Humedad (%)	0.86 ± 0.01
ISO/TR 11018: 1997	Flash point (°C)	29.5
ISO 1041: 1973	Punto de congelación (°C)	4
Componentes del aceite esencial		
Compuesto	Cantidad relativa (%)	
Carvona	53.0	
Biciclosesquifelandreno	16.4	
limoneno	11.1	
Piperitenona	3.6	
Piperitona	2.5	
β-Bourboneno	1.5	

Cromatograma típico del aceite esencial de pronto alivio (*Lippia alba*). Columna DB-5 (60m)

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas y componentes del aceite esencial de Eucalipto (*Eucalyptus Globulus*).

Propiedades fisicoquímicas		
Norma	Parámetro	Resultado
ISO 1242: 1999	Índice de acidez (mol/g)	3.31 ± 0.01
ISO 709: 2001	Índice de ésteres (mol/g)	29.8 ± 0.01
ISO 279: 1998	Densidad(g/mL)	0.870 ± 0.001
ISO 280: 1998	Índice de refracción (n <sub>D</sub> )	1.4037 ± 0.0005
ISO 11021: 1999	Humedad (%)	0.32 ± 0.01
ISO/TR 11018: 1997	Flash point (°C)	42
Componentes mayoritarios del aceite esencial		
Compuesto	Cantidad relativa (%)	
Citronelal	43.0	
Citronelol	13.0	
Isopulegol	10.0	
Linalol	4.4	
1,8-Cineol	4.0	
β-Pineno	3.0	

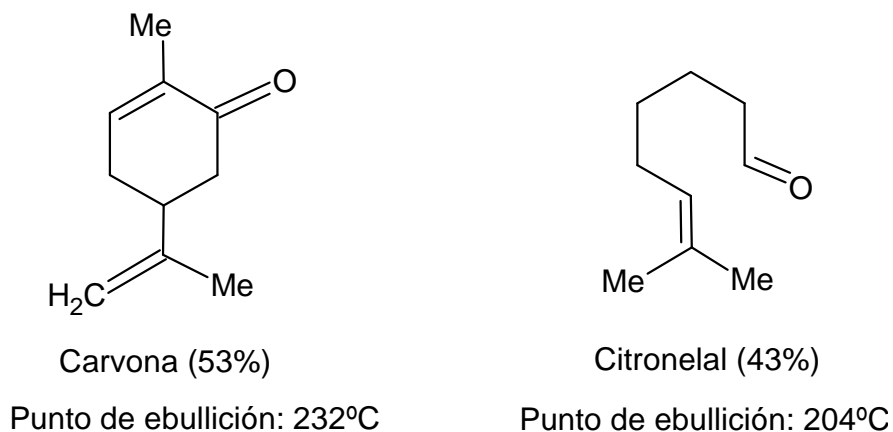
  


Cromatograma típico del aceite esencial de Eucalipto (*Eucalyptus*). Columna DB-5 (60m)

Siendo el Citronelal y la Carvona (véase **figura 13**) los componentes mayoritarios de los aceites esenciales de Eucalipto y Pronto Alivio respectivamente, se consideran como componentes activos, ya que se encuentran en mayor proporción con respecto a la composición química obtenida.

Teniendo valores de punto de ebullición superiores a los 200°C, estos compuestos hicieron que los dos aceites esenciales empleados en los estudios electroquímicos subsiguientes, fueran notablemente termoestables a temperaturas de trabajo

inferiores, característica sumamente contribuyente en el efecto contra la corrosión, que ejerció el inhibidor sobre la superficie metálica analizada.



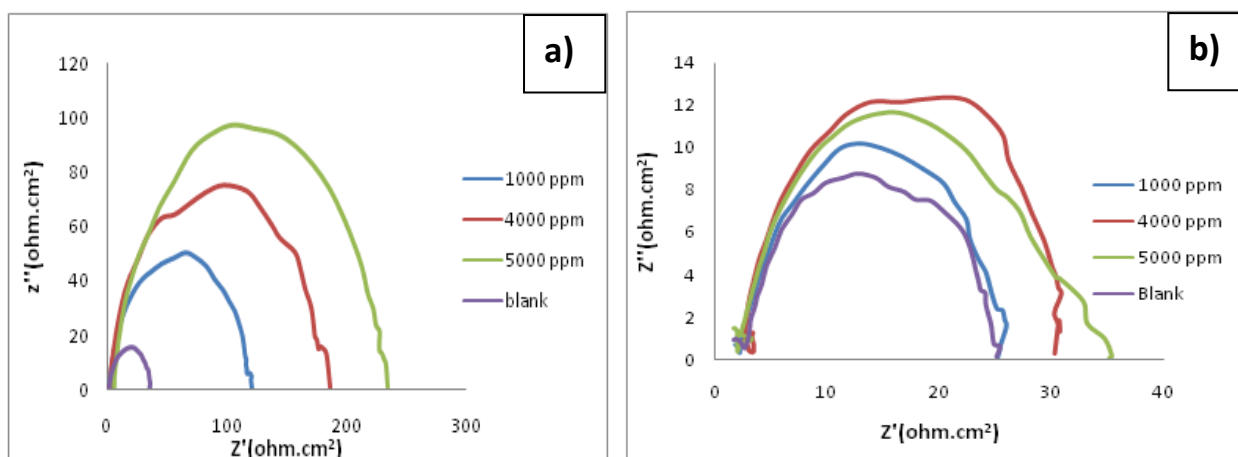
**Figura 13.** Estructuras de la Carvona y el Citronelal como componentes activos de los aceites esenciales caracterizados.

No obstante, también se consideró los componentes minoritarios ya que estos poseían temperaturas elevadas, por encima de los 150°C. En valores de porcentaje, representan el 35,1% para el aceite esencial de Pronto Alivio y el 34,4% para el aceite esencial de Eucalipto.

## 3.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

### 3.2.1 Espectroscopía Impedancia Electroquímica (EIS)

A continuación se presentan las gráficas de Nyquist, además de los parámetros de corrosión determinados por medio la técnica EIS para el aceite de eucalipto a 25°C en condiciones estáticas (0 RPM) y dinámicas (1500 RPM).



**Gráfica 1.** Curvas de Nyquist para 25°C, para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Eucalipto a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM

**Tabla 3.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 0 RPM

Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	1,426	36,062	0,2558	17,25	-
<b>1000 ppm</b>	1,728	121,572	0,1337	9,79	<b>70,34</b>
<b>4000 ppm</b>	2,108	185,833	0,1338	6,40	<b>80,59</b>
<b>5000 ppm</b>	4,329	233,974	0,1338	5,08	<b>84,59</b>

**Tabla 4.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 1500 RPM

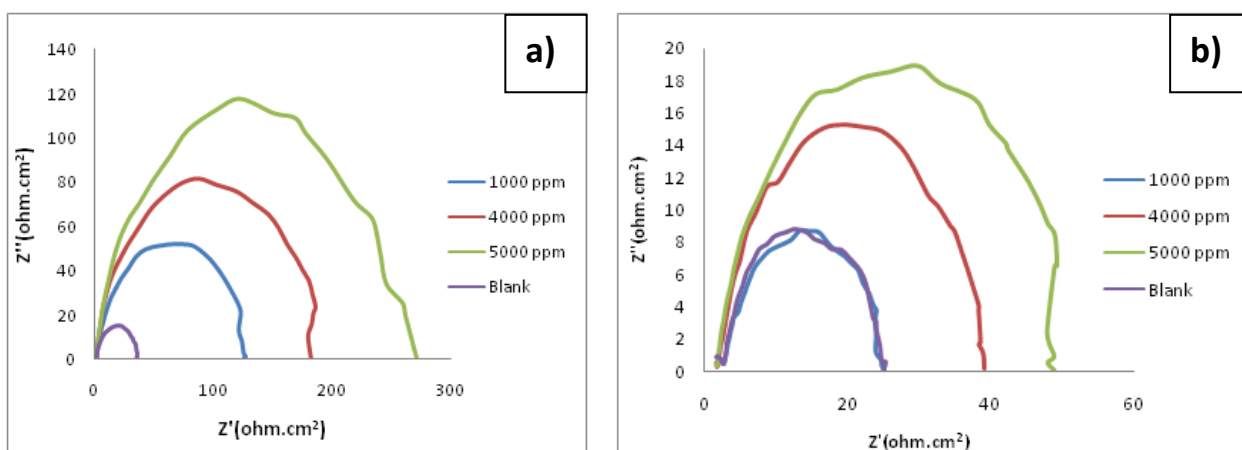
Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	1,672	25,139	0,3942	16,01	-
<b>1000 ppm</b>	1,823	25,235	0,4076	15,47	<b>0,38</b>
<b>4000 ppm</b>	3,338	30,289	0,6075	8,65	<b>17,02</b>
<b>5000 ppm</b>	1,642	35,098	0,7541	6,01	<b>28,37</b>

Según las gráficas de Nyquist obtenidas para el aceite esencial de Eucalipto (véase **gráfica 1**), se visualiza que el valor de la resistencia a la transferencia de carga aumentó considerablemente a medida que se aumentó el valor de la concentración del inhibidor obteniéndose un máximo de inhibición del 84,59% sin agitación y 28,37% con agitación en el sistema electroquímico; lo que hace correspondencia a que en la superficie metálica se formó una película protectora que evitó la circulación

de la corriente a través del material. Por medio de los valores de la capacitancia de doble capa se infiere que a medida que se aumentó la concentración del inhibidor, la acumulación de carga eléctrica, provenientes de la corriente inducida al sistema electroquímico, entre la capa protectora y el material disminuyó notablemente, logrando así que la superficie del material no tuviera características de conducción, además de obtenerse un decrecimiento en la velocidad con que el material se degradó.

Comparando las tablas 3 y 4, la velocidad de agitación en el sistema electroquímico afectó en gran proporción la eficiencia con que el inhibidor mitigó la corrosión, ya que al someterse el cupón metálico a condiciones dinámicas, las moléculas (componentes químicos) de los aceites esenciales no se adhirieron efectivamente en la superficie del material, obteniéndose valores de resistencia a la transferencia de carga menores comparados con los determinados en condiciones estáticas (sin agitación).

Ahora, se presentan los parámetros de corrosión determinados por medio la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para el aceite de Pronto Alivio (Lippia Alba) a 25°C en condiciones estáticas (0 RPM) y dinámicas (1500 RPM).



**Gráfica 2.** Curvas de Nyquist a 25°C para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Pronto Alivio a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM

**Tabla 5.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 0 RPM

Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	1,426	36,062	0,2558	17,25	-
<b>1000 ppm</b>	1,911	124,720	0,3894	3,28	<b>71,08</b>
<b>4000 ppm</b>	1,953	182,060	0,3176	2,75	<b>80,19</b>
<b>5000 ppm</b>	1,455	271,220	0,3943	1,48	<b>86,70</b>

**Tabla 6.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 1500 RPM

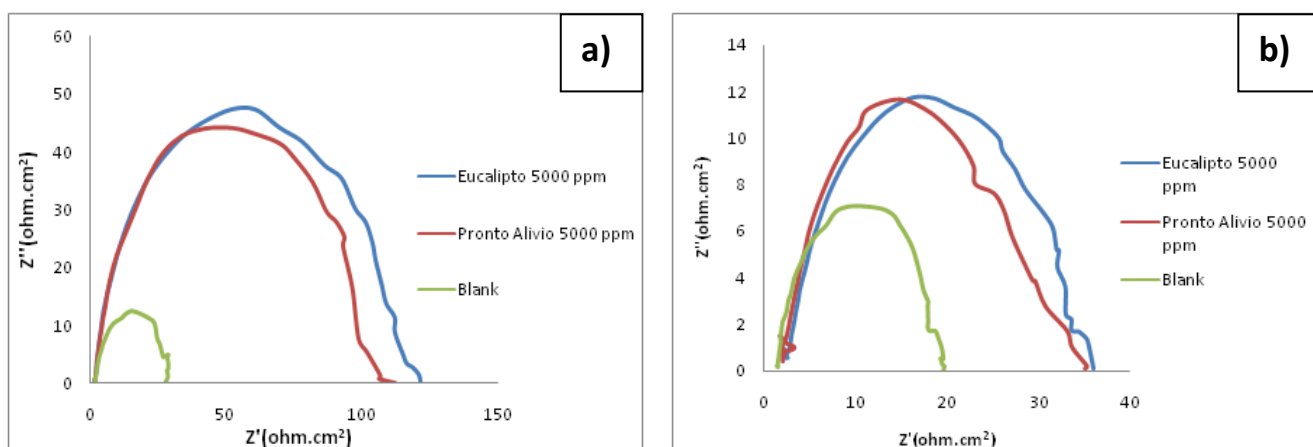
Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	1,672	25,139	0,3942	16,01	-
<b>1000 ppm</b>	2,025	25,152	0,4942	12,80	<b>1,30</b>
<b>4000 ppm</b>	1,641	39,080	0,4894	8,32	<b>35,67</b>
<b>5000 ppm</b>	1,625	48,932	0,6075	5,35	<b>48,62</b>

De las gráficas de Nyquist obtenidas para el aceite esencial de Pronto Alivio (véase **gráfica 2**), se detalla que el valor de la resistencia a la transferencia de carga aumentó de forma significativa a medida que se aumentó el valor de la concentración del inhibidor, obteniéndose un máximo de inhibición del 86,70% sin agitación y 48,62% con agitación en el sistema electroquímico; ésto correspondió a que en la superficie metálica se formó, al igual que con el aceite esencial de Eucalipto, una capa protectora que evitó la circulación de la corriente a través del material. Por otro lado, la acumulación de cargas eléctricas existentes entre el metal inhibido y la capa protectora disminuyó en gran proporción a medida que se aumentó la concentración del aceite esencial en la solución de HCl; esto es, que el metal de acero al carbono no produjo más iones férricos  $Fe^{3+}$  conductores en la superficie del material, provocando un decrecimiento en la velocidad de corrosión.

Comparando las tablas 5 y 6, la velocidad de agitación en el sistema electroquímico afectó considerablemente la eficiencia con que el inhibidor retardó la corrosión, dado por la adherencia mínima que tuvo sobre la superficie del material.

Se enuncia un valor de resistencia de la solución tanto para condiciones estáticas y dinámicas, para los dos inhibidores utilizados, ya que se tuvo en cuenta la conducción de la solución electrolítica para fines de evaluación cualitativa de los aceites esenciales como potenciales inhibidores de corrosión.

Finalmente, se muestra a continuación la comparación de los parámetros de corrosión entre el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a 35°C en condiciones estáticas y dinámicas, teniendo en cuenta el valor de concentración con mayor eficiencia de inhibición obtenida mediante los parámetros de corrosión- Impedancia electroquímica a 25°C.



**Gráfica 3.** Curvas de Nyquist a 35°C para el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM.

**Tabla 7.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia del aceite de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 0 RPM

Inhibidor	Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
-	Blanco	1,947	27,679	0,3176	18,10	-
<b>Eucalipto</b>	5000 ppm	1,838	121,72	0,2071	6,31	<b>77,26</b>
<b>Pronto Alivio</b>	5000 ppm	1,826	112,60	0,3942	3,58	<b>75,42</b>

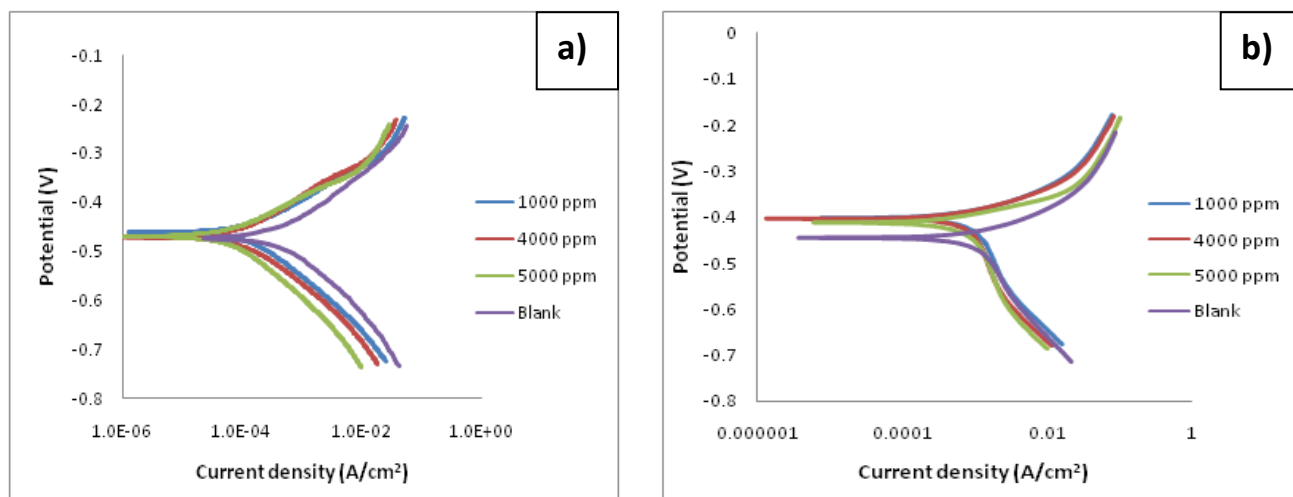
**Tabla 8.** Parámetros de Impedancia electroquímica para el acero al carbono en ausencia y presencia del aceite de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 1500 RPM

Inhibidor	Concentración del inhibidor	$R_s$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	Frecuencia máxima (Hz)	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )	E (%)
-	Blanco	1,368	19,508	0,2617	31,17	-
<b>Eucalipto</b>	5000 ppm	2,222	36,038	0,2558	17,26	<b>45,87</b>
<b>Pronto Alivio</b>	5000 ppm	1,642	35,098	0,754	6,01	<b>44,42</b>

Comparando el aceite esencial de Eucalipto con el aceite de Pronto Alivio (**véase gráfica 3**), se aprecia los valores de resistencia a la transferencia de carga los cuales son mucho mayor en condiciones estáticas que en las realizadas dinámicamente; confirmando que, aumentando la velocidad de agitación, los componentes químicos no presentan un proceso de adsorción adecuado sobre la superficie metálica, obteniéndose la mitad de la eficiencia de inhibición máxima lograda a la concentración óptima del aceite esencial empleado. Con el aceite esencial de Pronto Alivio, no se tiene, en gran proporción, acumulación de cargas a través de las zonas de la superficie metálica, considerando la aparición de la capa protectora en el material estudiado previamente; ésto se confirma con los valores de capacitancia de doble capa obtenidos en el análisis, lo cual infiere que a pesar que ambos aceites presenten un valor de eficiencia de inhibición similar para el acero al carbono, el aceite esencial de Pronto Alivio tiene una mejor adsorción a comparación del aceite esencial de Eucalipto.

### 3.2.2 Resistencia a la polarización lineal ( $R_{PL}$ )- Curvas de polarización de Tafel

Se detallan a continuación las gráficas de polarización de Tafel, y los parámetros de corrosión determinados por medio de esta técnica, además de los valores de resistencia a la polarización lineal para el aceite de eucalipto a 25°C en condiciones estáticas (0 RPM) y dinámicas (1500 RPM). Los valores de corriente determinados en unidades A/cm<sup>2</sup> en las curvas de polarización, fueron convertidas en mA/cm<sup>2</sup>, para la posterior determinación de la velocidad de corrosión.



**Gráfica 4.** Curvas de polarización de Tafel a 25°C para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Eucalipto a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM.

**Tabla 9.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 0 RPM

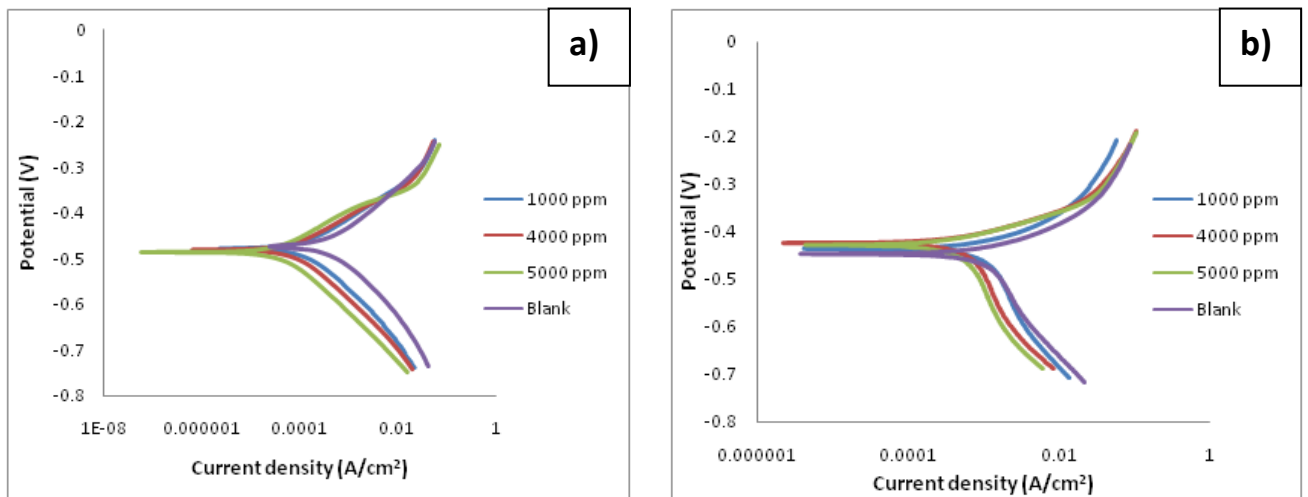
Concentración del inhibidor	Valores de Tafel				Valores de $R_{PL}$	
	$E_{Corr}$ (V)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E (%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,472	1,102	0,190	-	34,63	-
<b>1000 ppm</b>	-0,462	0,227	0,039	<b>79,47</b>	99,41	<b>65,38</b>
<b>4000 ppm</b>	-0,471	0,137	0,024	<b>87,34</b>	147,40	<b>76,51</b>
<b>5000 ppm</b>	-0,469	0,089	0,015	<b>91,11</b>	176,32	<b>80,36</b>

**Tabla 10.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Eucalipto a 25°C y 1500 RPM

Concentración del inhibidor	Valores de Tafel				Valores de $R_{PL}$	
	$E_{Corr}$ (V)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E (%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,446	3,237	0,558	-	22,62	-
<b>1000 ppm</b>	-0,400	3,043	0,524	<b>6,09</b>	24,94	<b>9,30</b>
<b>4000 ppm</b>	-0,404	2,443	0,421	<b>24,49</b>	30,71	<b>26,34</b>
<b>5000 ppm</b>	-0,411	1,986	0,342	<b>38,61</b>	33,73	<b>32,94</b>

De las gráficas de polarización de Tafel obtenidas para el aceite esencial de Eucalipto (véase **gráfica 4**), se detalla que el valor de la corriente de corrosión disminuyó de forma significativa a medida que se aumentó el valor de la concentración del inhibidor, obteniéndose un máximo de inhibición del 80,36% sin agitación y 32,94% con agitación en el sistema electroquímico; esto corresponde a

que en la superficie metálica, la corrosión fue mitigada considerablemente, obteniéndose velocidades de corrosión bajas y eficiencias de inhibición altas. También se puede inferir que los valores de la resistencia a la polarización lineal aumentaron a medida que se aumentó la concentración del inhibidor. Aquí la reacción anódica (oxidación) fue controlada por la aparición de la capa protectora formada por el inhibidor, bloqueando sitios activos donde potencialmente la solución de HCl y moléculas de agua, atacarían principalmente.



**Gráfica 5.** Curvas de polarización de Tafel a 25°C para las diferentes concentraciones del aceite esencial de Pronto Alivio a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM.

**Tabla 11.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 0 RPM

Concentración del inhibidor	Valores de Tafel			Valores de $R_{PL}$		
	$E_{Corr}$ (V)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E (%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,472	1,102	0,190	-	34,63	-
<b>1000 ppm</b>	-0,478	0,198	0,034	<b>82,10</b>	110,72	<b>68,72</b>
<b>4000 ppm</b>	-0,480	0,138	0,024	<b>87,37</b>	155,71	<b>77,76</b>
<b>5000 ppm</b>	-0,485	0,093	0,016	<b>92,58</b>	202,93	<b>82,94</b>

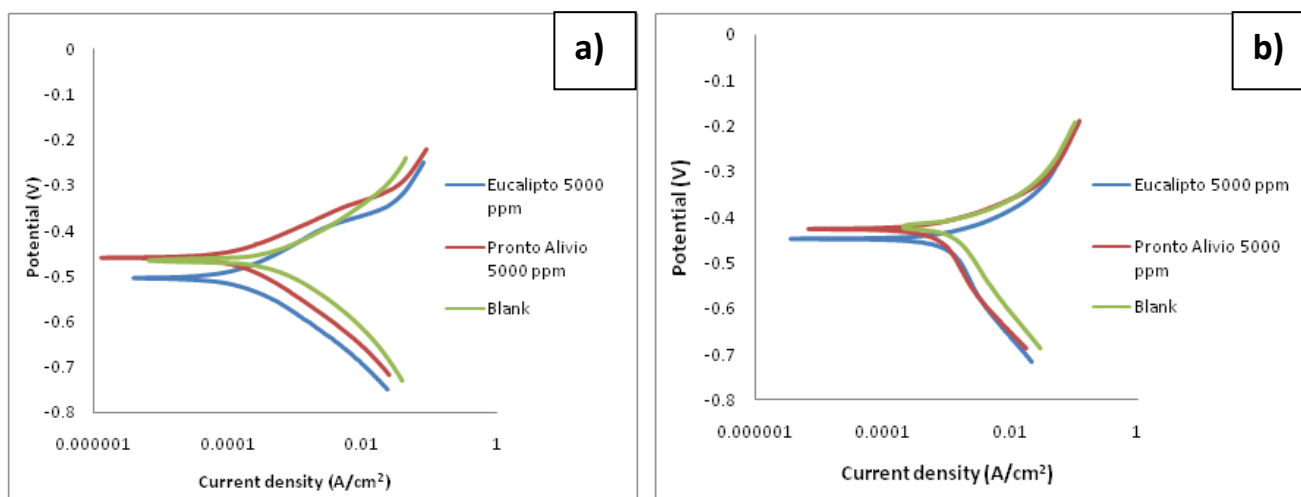
**Tabla 12.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia de los diferentes valores de concentración del aceite de Pronto Alivio a 25°C y 1500 RPM

Concentración del inhibidor	Valores de Tafel				Valores de $R_{PL}$	
	$E_{Corr}$ (V)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E (%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,446	3,237	0,558	-	22,62	-
<b>1000 ppm</b>	-0,435	3,030	0,523	<b>6,27</b>	24,94	<b>9,30</b>
<b>4000 ppm</b>	-0,424	2,404	0,414	<b>25,69</b>	33,38	<b>32,23</b>
<b>5000 ppm</b>	-0,428	1,879	0,324	<b>41,94</b>	44,61	<b>49,29</b>

De las gráficas de polarización de Tafel obtenidas para el aceite esencial de Pronto Alivio (véase **gráfica 5**), se detalla que el valor de la corriente de corrosión también disminuyó de forma significativa a medida que se aumentó el valor de la concentración del inhibidor, obteniéndose un máximo de inhibición del 92,58% sin agitación y 49,29% con agitación en el sistema electroquímico; lo que corresponde a que en la superficie metálica, la corrosión fue retardada en gran proporción, obteniéndose velocidades de corrosión bajas y eficiencias de inhibición altas. También se puede inferir que los valores de la resistencia a la polarización lineal aumentaron a medida que se aumentó la concentración del inhibidor. Aquí la reacción anódica (oxidación) nuevamente fue controlada por la capa protectora formada por el inhibidor, bloqueando los sitios activos donde la solución de HCl y moléculas de agua, degradarían el material rápidamente.

De lo anteriormente mencionado, se puede reconocer que las moléculas de cada uno de los inhibidores, disminuyeron el área de superficie de la corrosión, lo que causó la inactivación de una parte del material con respecto al fenómeno de corrosión en ausencia del inhibidor.

Finalmente, se muestra a continuación la comparación de los parámetros de corrosión entre el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a 35°C en condiciones estáticas y dinámicas, teniendo en cuenta el valor de concentración con mayor eficiencia de inhibición obtenida mediante los parámetros de corrosión- curvas de polarización de Tafel a 25°C



**Gráfica 6.** Curvas de polarización de Tafel a 35°C para el aceite esencial de Eucalipto y Pronto Alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a: a) 0 RPM, b) 1500 RPM

**Tabla 13.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia aceite de Eucalipto y pronto alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 0 RPM

Concentración del inhibidor	Valores de Tafel				Valores de $R_{PL}$	
	$E_{Corr}$ (V)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E(%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,466	1,128	0,195	-	23,32	-
<b>Eucalipto 5000 ppm</b>	-0,504	0,221	0,038	<b>80,51</b>	150,86	<b>84,54</b>
<b>Pronto Alivio 5000 ppm</b>	-0,460	0,241	0,041	<b>78,97</b>	116,84	<b>80,04</b>

**Tabla 14.** Parámetros de Corrosión  $R_{PL}$ - Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono en ausencia y presencia aceite de Eucalipto y pronto alivio a un valor de concentración de 5000 ppm a 35°C y 1500 RPM

Concentración del inhibidor	Valores de Tafel				Valores de $R_{PL}$	
	$E_{Corr}$ (mV)	$I_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{Corr}$ (mmpy)	E(%)	$R_{PL}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	E (%)
<b>Blanco</b>	-0,424	2,206	0,380	-	15,59	-
<b>Eucalipto 5000 ppm</b>	-0,446	1,124	0,194	<b>48,94</b>	34,78	<b>55,18</b>
<b>Pronto Alivio 5000 ppm</b>	-0,425	1,134	0,196	<b>48,42</b>	33,73	<b>53,78</b>

Comparando el aceite esencial de Eucalipto con el aceite de Pronto Alivio (véase **gráfica 6**), por medio de las curvas de polarización de Tafel y valores de la resistencia a la polarización lineal, se aprecia los valores de sus respectivos

parámetros de corrosión, los cuales son mucho mayores en condiciones estáticas que en las realizadas dinámicamente. Con ello se demuestra que, aumentando la velocidad de agitación, a un valor de concentración óptimo para cada inhibidor correspondiente, los componentes químicos no presentaron un proceso de adsorción adecuado sobre la superficie metálica, obteniéndose la mitad de la eficiencia de inhibición máxima lograda, en comparación con los valores de eficiencia de inhibición obtenidos en condiciones estáticas. Con el aceite esencial de Pronto Alivio, no se tiene en gran proporción, acumulación de cargas a través de las zonas de la superficie metálica, considerando la aparición de la capa protectora efectiva en el material estudiado previamente. Esto puede inferirse debido a los valores de capacitancia de doble capa tabulados anteriormente para los dos aceites esenciales empleados.

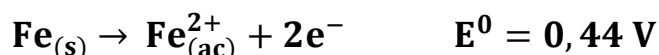
### **3.3 MECANISMO DE CORROSIÓN DEL CUPÓN ACERO AL CARBONO EN SOLUCIÓN DE HCl**

Observando las curvas de polarización de Tafel en ausencia de los inhibidores y dado que el cupón de acero al carbono posee una alta composición de hierro (Fe) en un 98%, cuando se encontraba inmerso en medio ácido como el HCl acuoso a un valor de concentración de 0,5 M, se presentó una reacción anódica o de oxidación, en el que los átomos de hierro en su estado de oxidación cero (neutro), comenzaron a ceder electrones al agente oxidante, que a su vez presentó una reacción catódica o de reducción; aquí los protones  $H^+$  del ácido utilizado (electrolito) empezaron a recibir los electrones transferidos por el hierro, produciéndose hidrógeno molecular ( $H_2$ ), además de considerar la reducción del oxígeno ya que hubo exposición del sistema electroquímico al aire del ambiente, en presencia de humedad.

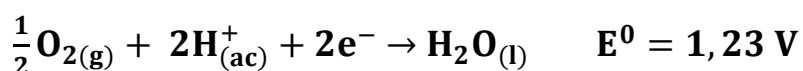
Este fenómeno puede observarse en las curvas de polarización de Tafel, donde se aprecia los diferentes valores de corriente anódica y catódica que circularon a través del metal que se oxidó periódicamente mientras, gradualmente se redujo el sistema corrosivo. A continuación se describe detalladamente el proceso de corrosión del hierro.

### 3.3.1 Primera etapa [12, 19]

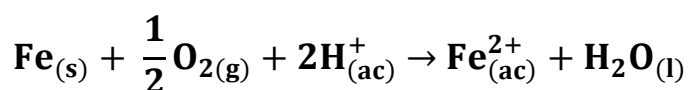
En primera instancia, se presentó una zona de la superficie del hierro, la cual funcionó como ánodo y tuvo lugar la oxidación del hierro metálico a ión hierro (II) como se muestra en la siguiente semirreacción:



En otra región contigua a la superficie del metal que funcionó como cátodo, tuvo lugar la reducción del oxígeno a agua según la siguiente semirreacción:



La reacción global se representa en la siguiente reacción:



El potencial de esta reacción se calculó haciendo uso de los potenciales de reacción tabulados como reducción, obteniéndose:

$$E_{\text{Reacción}}^0 = E_{\text{Cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \quad (\text{Ec.10})$$

Entonces:

$$E_{\text{Reacción}}^0 = 1,23 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}); \quad E_{\text{Reacción}}^0 = 1,67 \text{ V}$$

Como se observa en la reacción total, esta primera etapa ocurrió en medio ácido donde los protones  $\text{H}^{+}$  requeridos, fueron aportados por el ácido clorhídrico disuelto en el agua (HCl 0,5 M), además de que la reacción fuera espontánea

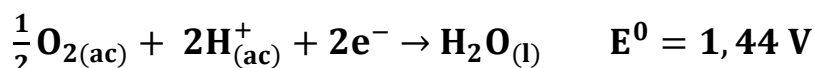
### 3.3.2 Segunda etapa [12, 25]

Dado que el tiempo de inmersión del metal acero al carbono fue prolongado (30 minutos) en la solución corrosiva HCl 0,5 M en presencia del oxígeno del aire, se

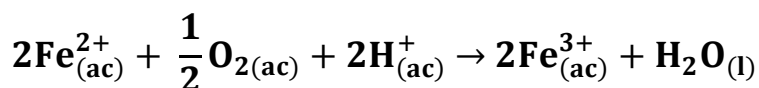
indujo a que el ión hierro (II) saliera de la superficie del metal y migrara a la gota de agua, donde posteriormente se oxidó a ion hierro (III)



Simultáneamente, el oxígeno disuelto en el agua se redujo de la misma forma como en la primera etapa:



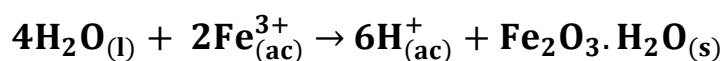
Por lo que la reacción global corresponde a:



Entonces:

$$E_{\text{Reacción}}^0 = 1,44 \text{ V} - (-0,77 \text{ V}); \quad E_{\text{Reacción}}^0 = 2,21 \text{ V}$$

Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  producidos en la anterior reacción, precipitaron como óxido de hierro (III) hidratado como consecuencia de la desprotonación de las moléculas de agua y se representa mediante la siguiente ecuación:



Se puede detallar que esta reacción se restableció los protones necesarios para que la reacción global de la primera etapa volviera a ocurrir [12, 15].

Por medio del cálculo para evaluar el potencial de la reacción total de la segunda etapa, se puede visualizar que el resultado es alto y positivo, por lo tanto este proceso fue espontáneo al igual que la reacción global de la primera etapa. Por otro lado, ya que se obtuvo en solución iones férrico  $\text{Fe}^{3+}$ , la conducción del material corroído aumentó en gran proporción, reflejándose en los valores de corriente considerablemente altas en las curvas de polarización de Tafel en ausencia del inhibidor, lo que manifestó, que los valores de la resistencia a la polarización lineal y

la resistencia a la transferencia de carga obtenidos posteriormente durante el análisis, disminuyeran en gran proporción.

### 3.4 MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO- PROCESO GRAVIMÉTRICAS

Los parámetros que describen la cinética de la reacción electroquímica como la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición fueron calculados por medio de la ecuación 6 y 7 respectivamente para los dos inhibidores utilizados a una temperatura de 85°C y una velocidad de agitación de la solución de 1500 RPM.

**Tabla 15.** Mediciones de masa para el cupón de acero al carbono antes y después de la inmersión del metal en solución de HCl durante 30 minutos en presencia del aceite esencial de Pronto Alivio a 85°C y 1500 RPM.

Nº de prueba	Masa inicial (g)	Masa final sin inhibidor (g)	Masa final con inhibidor (g)
1	5,2125	5,0863	5,1768
2	5,2120	5,0820	5,1734
3	5,2123	5,0840	5,1740

**Tabla 16.** Parámetros de corrosión para el acero al carbono en solución corrosiva HCl 0,5 M en presencia y ausencia de 5000 ppm del aceite esencial de Pronto Alivio para medidas de pérdida de peso a 85°C y 1500 RPM.

Nº de prueba	Pérdida de masa sin inhibidor (g)	Pérdida de masa con inhibidor (g)	$V_{Corr}$ sin inhibidor (mmpy)	$V_{Corr}$ con inhibidor (mmpy)	E (%)
1	0,1262	0,0357	2809,43	794,74	<b>71,71</b>
2	0,1300	0,0386	2894,03	859,30	<b>70,31</b>
3	0,1283	0,0383	2856,18	852,63	<b>70,15</b>

**Tabla 17.** Mediciones de masa para el cupón de acero al carbono antes y después de la inmersión del metal en solución de HCl durante 30 minutos en presencia del aceite esencial de Eucalipto a 85°C y 1500 RPM.

Nº de prueba	Masa inicial (g)	Masa final sin inhibidor (g)	Masa final con inhibidor (g)
1	5,2124	5,0864	5,1732
2	5,2122	5,0819	5,1715
3	5,2118	5,0838	5,1742

**Tabla 18.** Parámetros de corrosión para el acero al carbono en solución corrosiva HCl 0,5 M en presencia y ausencia de 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto para medidas de pérdida de peso a 85°C y 1500 RPM.

Nº de prueba	Pérdida de masa sin inhibidor (g)	Pérdida de masa con inhibidor (g)	V <sub>Corr</sub> sin inhibidor (mmpy)	V <sub>Corr</sub> con inhibidor (mmpy)	E (%)
<b>1</b>	0,1280	0,0392	2849,50	872,66	<b>69,38</b>
<b>2</b>	0,1303	0,0407	2900,71	906,05	<b>68,76</b>
<b>3</b>	0,1260	0,0376	2804,98	837,04	<b>70,16</b>

Con respecto a los valores obtenidos por mediciones de pérdida de peso para el cupón de acero al carbono, se visualiza que la eficiencia de inhibición no disminuyó en gran proporción, en comparación con el calculado a un valor de temperatura de 25°C, para los dos aceites esenciales utilizados, infiriéndose que la capa protectora que se presentó en la superficie metálica, poseía una termoestabilidad y adherencia considerables, proporcionando un decrecimiento representativo en la velocidad de corrosión del material.

Ahora, comparando los valores de velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición, con los calculados por medio de las pruebas electroquímicas correspondientes, se deduce que la discrepancia numérica significativa se presentó ya que en las mediciones de pérdida de peso la agitación del sistema electroquímico se realizó en la solución de HCl; aquí aunque las moléculas que constituían el aceite esencial estaban en movimiento, se adhirieron notablemente al metal, dada la concentración a la que se encontraba el inhibidor, a diferencia de las pruebas electroquímicas, donde la agitación se realizó en el cupón de acero al carbono por medio del ECR, el cual al estar en movimiento, pocas moléculas del aceite esencial tuvieron alta cobertura para adherirse significativamente al material, observándose eficiencias de inhibición apreciablemente bajas.

### 3.5 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

A continuación se detalla los valores de energía de activación para el fenómeno de corrosión teniendo en cuenta las medidas gravimétricas del cupón de acero al carbono en solución corrosiva de HCl 0,5 M a un valor de temperatura de 85°C.

Las energías de activación fueron calculadas por medio de la siguiente relación:

$$\text{Log} (V_{\text{corr}}) = -\frac{E_a}{2.303RT} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

$E_a$ : es la energía de activación de la reacción de corrosión (KJ/mol)

R: la constante de los gases: 8,314 J/mol. K

T: temperatura (K)

Por medio de la ecuación 8 se puede apreciar que la velocidad de corrosión aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura.

**Tabla 19.** Energía de activación para la inhibición del acero al carbono para 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto y de Pronto Alivio una velocidad de agitación de 0 RPM.

Inhibidor	$E_a$ (KJ/mol)
<b>Eucalipto</b>	-478,68
<b>Pronto Alivio</b>	-466,99
<b>Ausencia del inhibidor</b>	-574,41

**Tabla 20.** Energía de activación para la inhibición del acero al carbono para 5000 ppm del aceite esencial de Eucalipto y de Pronto Alivio una velocidad de agitación de 1500 RPM.

Inhibidor	$E_a$ (KJ/mol)
<b>Eucalipto</b>	-866,22
<b>Pronto Alivio</b>	-797,67
<b>Ausencia del inhibidor</b>	-949,72

De acuerdo a los valores de energía de activación de la reacción de corrosión, provocada en el sistema electroquímico en presencia del inhibidor, se aprecia un aumento notable de dicha energía lo cual evidencia el decrecimiento de la velocidad de corrosión producida en la superficie metálica del acero al carbono.

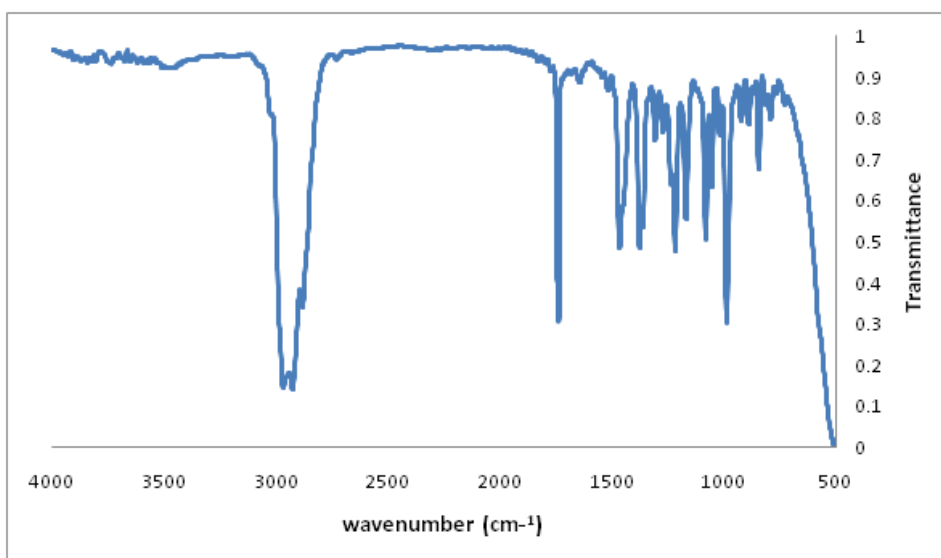
Además puede observarse que existe una disminución marcada en la energía de activación en presencia del aceite de pronto alivio que la obtenida en presencia del

aceite esencial de Eucalipto, lo que infiere que este aceite de produjo una capa protectora más efectiva a las diferentes condiciones (temperatura, velocidad de agitación) que se llevó al sistema electroquímico para la determinación de los parámetros de corrosión respectivos.

### 3.6 BANDAS IR DE LOS INHIBIDORES Y CAPAS PROTECTORAS DEL ACERO AL CARBONO

#### 3.6.1 Espectros infrarrojos de los aceites esenciales puros

En primera instancia, se presenta el espectro infrarrojo (véase **figura 14**) del aceite esencial de Pronto Alivio, y sus bandas IR más representativas tabuladas en valores de longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )



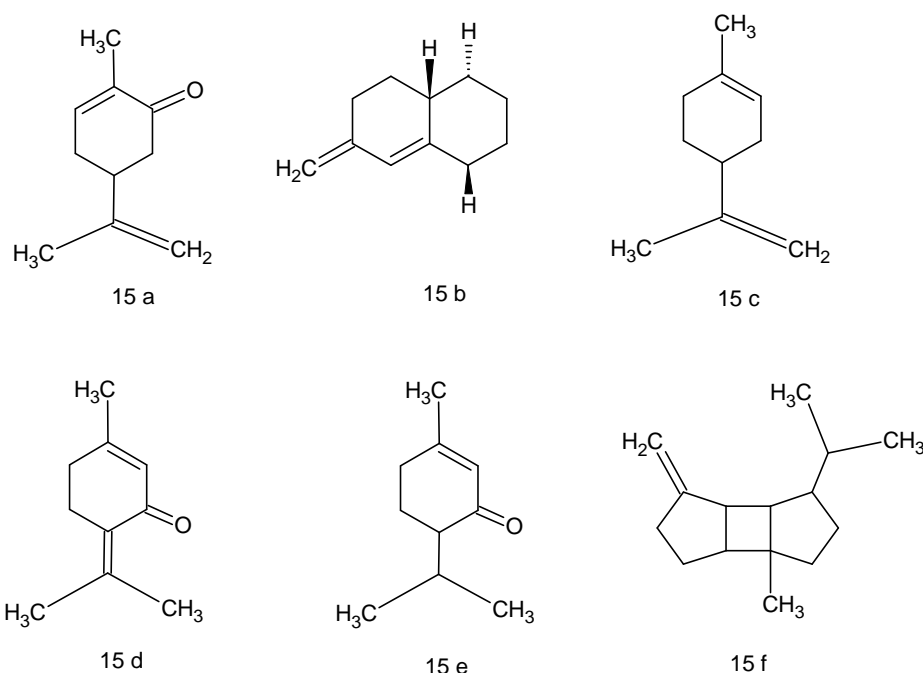
**Figura 14.** Espectro IR del aceite esencial de Pronto Alivio

**Tabla 21.** Bandas IR para el aceite de Pronto Alivio (Lippia Alba)

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración	Intensidad
2923,83	Tensión asimétrica ( $-\text{CH}_2$ )	Fuerte
1739,77	Tensión C=O (Carbonilo de cetona)	Fuerte
1464,11	Deformación asimétrica ( $-\text{CH}_2$ )	Media
1375,67	Deformación simétrica ( $-\text{CH}_3$ )	Media
1215,32	Deformación asimétrica fuera del plano ( $-\text{CH}_2$ )	Media

<b>1167,55</b>	Deformación simétrica (-CH <sub>2</sub> )	Media
<b>1080,11</b>	Deformación simétrica fuera del plano (-CH <sub>2</sub> )	Media
<b>1054,37</b>	Tensión C-O	Débil
<b>985,40</b>	Deformación (CH <sub>2</sub> = C) terminal	Fuerte

Por medio de las bandas IR de la tabla N° 21, obtenidas para el aceite esencial de pronto alivio, se observó los diferentes modos de vibración de cada uno de los grupos funcionales, confirmando ampliamente aquellos componentes químicos que habían sido determinados en la sección de caracterización. Estos componentes químicos analizados previamente son los siguientes:



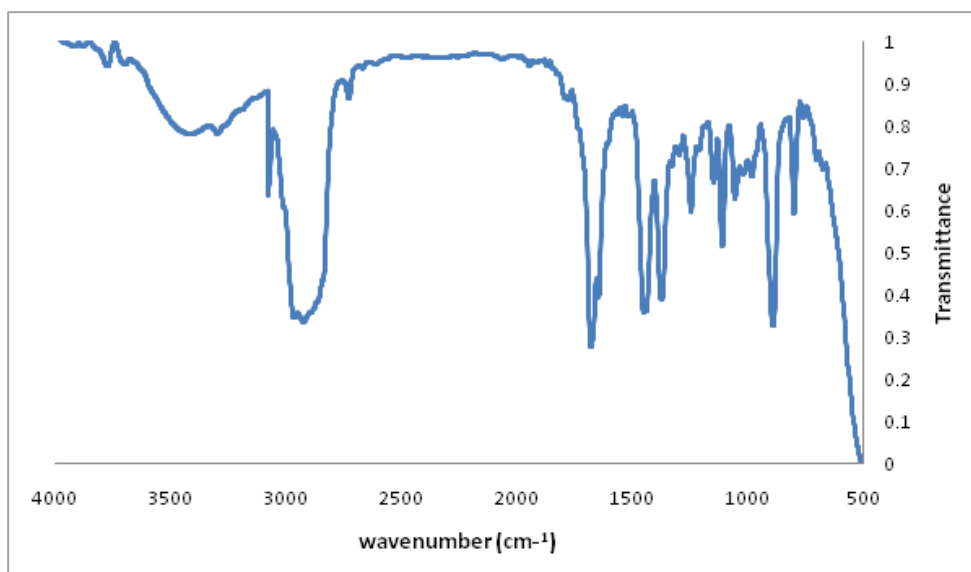
**Figura 15.** Componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio (*Lippia Alba*): 15a- carvona, 15b- biclosesquifelandreno, 15c- limoneno, 15d- piperitenona, 15e- piperitona y 15f- β-bouboneno

Por medio de su estructura molecular, se realizó más fácilmente la asignación de las bandas IR para cada uno de los componentes del aceite. Observando las longitudes de onda con valores de  $2923,83\text{ cm}^{-1}$  y  $1739,77\text{ cm}^{-1}$ , equivalentes a los modos de vibración de tensión asimétrica del metileno (-CH<sub>2</sub>) y tensión C=O de cetonas, son características notablemente del componente mayoritario, carvona, y de dos de sus

componentes minoritarios, la piperitenona y la piperitona. Estas señales son altamente intensas, esto es, tienen un valor de absorbancia considerable. De igual forma, cada banda IR se relacionó con un modo de vibración, de un grupo funcional específico.

La banda IR con valor de  $985,40\text{ cm}^{-1}$  asociada a la deformación del doble enlace  $\text{CH}_2 = \text{C}$ , es significativamente intensa ya que los componentes químicos de este aceite en su gran mayoría poseen un grupo metileno terminal formando un doble enlace con un carbono.

A continuación, se presenta el espectro infrarrojo (véase **figura 16**) del aceite esencial de Eucalipto, con sus respectivas longitudes de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) tabuladas posteriormente:



**Figura 16.** Espectro IR del aceite esencial de Eucalipto

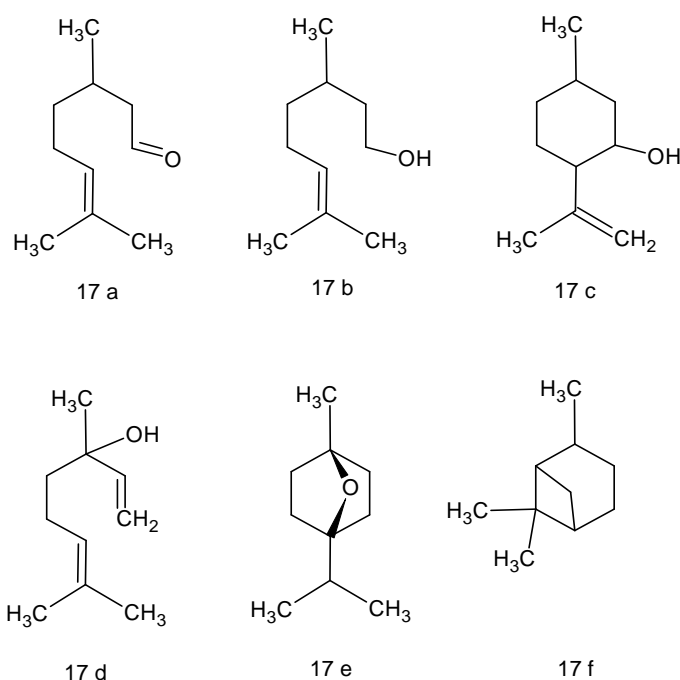
**Tabla 22.** Bandas IR para el aceite de Eucalipto

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración	Intensidad
<b>3525,15</b>	Tensión O-H	Débil
<b>2925,20</b>	Tensión asimétrica ( $-\text{CH}_2$ )	Media
<b>1679,28</b>	Tensión C=O (Carbonilo de aldehído)	Fuerte
<b>1450,73</b>	Deformación asimétrica	Media

(-CH <sub>3</sub> )		
<b>1372,68</b>	Deformación simétrica (-CH <sub>3</sub> )	Media
<b>1246,51</b>	Deformación asimétrica fuera del plano (-CH <sub>2</sub> )	Débil
<b>1110,54</b>	Deformación simétrica fuera del plano (-CH <sub>2</sub> )	Débil
<b>1055,39</b>	Tensión C-O	Débil
<b>891,02</b>	Deformación (C=C) insaturación	Media

Por medio de las bandas IR determinadas del espectro infrarrojo, se logró visualizar nuevamente las modos de vibración asociadas a estos valores de longitud de onda que, al igual que en el del aceite de Pronto Alivio, fueron relacionadas con un grupo funcional específico de cada componente químico.

Para observar de forma detallada los grupos funcionales, se muestra las diferentes estructuras moleculares de los componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto:



**Figura 17.** Componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto 17a- citronelal, 17b- citronelol, 17c- isopulegol, 17d- linalol, 17e- 1,8-cineol y 17f- β-pineno

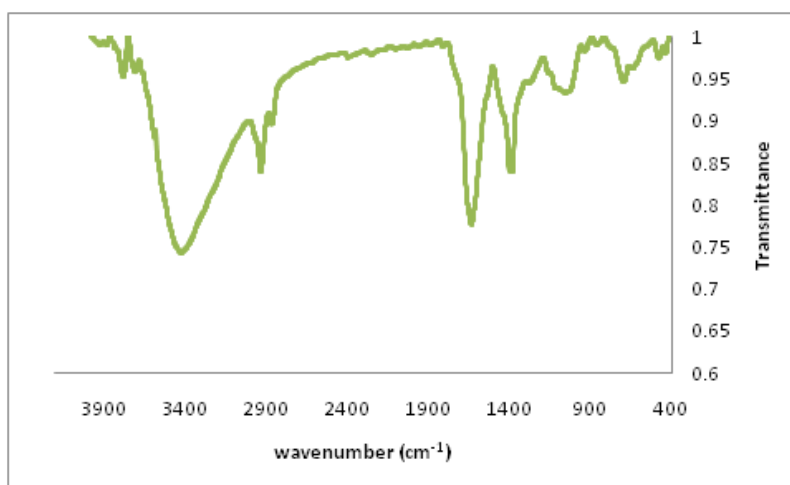
Analizando la tabla N° 22, la intensidad de la banda IR con valor de 3525,15 cm<sup>-1</sup> es considerablemente bajo, y es característica de los componentes minoritarios como lo

es el citronelol, el isopulegol y el Linalol. Las bandas IR con valores de  $2925,20\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450,73\text{ cm}^{-1}$  y  $1372,68\text{ cm}^{-1}$  son característicos de la tensión C=O de aldehídos, y las respectivas deformaciones asimétrica y simétrica de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) las cuales corresponden al componente mayoritario; el citronelal.

Cabe resaltar que en ambos espectros IR mostrados anteriormente hay señales o bandas las cuales se encuentran solapadas con otras señales fuertemente intensas, lo que no permite visualizar otros modos de vibración asociadas a los grupos funcionales que poseen los componentes químicos de cada aceite esencial, como es el caso de tensiones asimétrica o simétrica de los grupos metilo y la deformación de los enlaces dobles C=C internos estructuralmente (insaturaciones) en el aceite esencial de Pronto Alivio y las tensiones asimétrica y simétrica de los grupos metileno en el aceite esencial de Eucalipto.

### 3.6.2 Espectros infrarrojos de las películas inhibidoras adheridas a la superficie del cupón de acero al carbono

A continuación, se presenta el espectro infrarrojo de la capa protectora formada por el aceite esencial de Pronto alivio, con sus respectivas bandas IR características:



**Figura 18.** Espectro IR de la capa protectora formada por el aceite esencial de Pronto Alivio en el acero al carbono

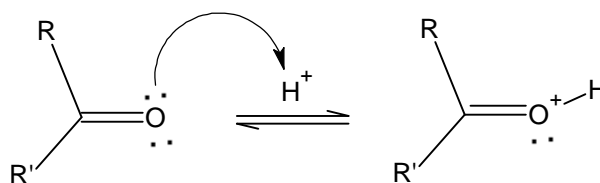
**Tabla 23.** Bandas IR para el aceite de Pronto Alivio- Cupón metálico

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración	Intensidad
3416,27	Tensión O-H	Fuerte
2925,60	Tensión asimétrica (-CH <sub>2</sub> )	Débil
1629,84	Tensión C=O (carbonilo de cetona)	Media
1385,23	Deformación asimétrica (-CH <sub>3</sub> )	Débil
1054,37	Tensión C-O	Débil
693,14	Tensión asimétrica (Fe-O-H)	Débil
475,71	Tensión Fe-O	Débil

En las bandas IR de la tabla N° 23, aparece un valor de longitud de onda en 3416,27 cm<sup>-1</sup>, debido a la tensión O-H en la capa protectora; aquí mediante este modo de vibración se puede inferir que parte de los componentes químicos que en un principio tenían un grupo carbonilo, reaccionaron con las moléculas de agua de la solución corrosiva de HCl mediante un ataque nucleofílico, formándose rápidamente un hidrato de la cetona o alcohol.

Esto se puede evidenciar mediante la siguiente reacción:

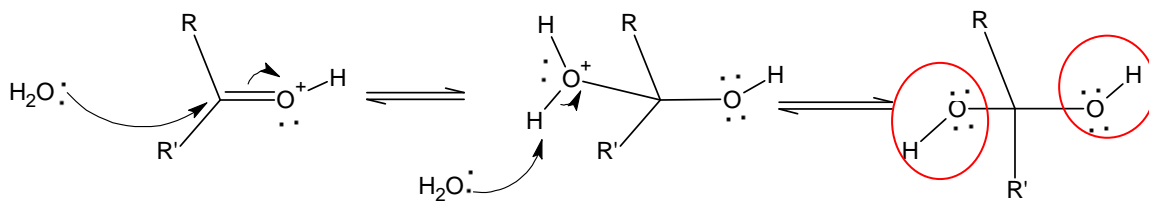
### 3.6.2.1 Protonación del carbonilo de la cetona



**Figura 19.** Protonación del grupo carbonilo en cetonas de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.

Como los componentes químicos con grupos carbonilo se encontraban en medio ácido, se protonaron fácilmente (véase **figura 19**), activando el grupo C=O para el ataque nucleofílico posterior:

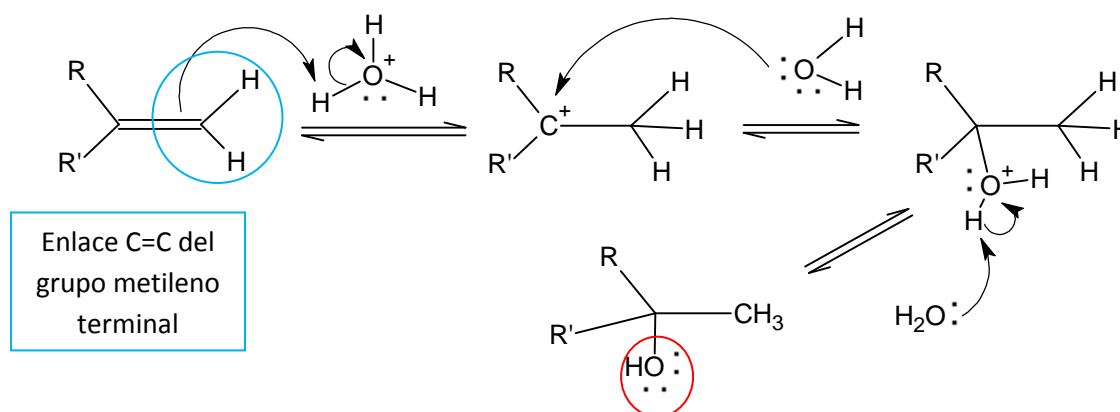
### 3.6.2.2 Ataque nucleofílico S<sub>N</sub>2



**Figura 20.** Ataque nucleofílico  $S_N2$  sobre el grupo carbonilo en cetonas de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio.

Una vez protonado el carbonilo, una molécula de agua atacó al carbonilo mismo para la rápida formación del hidrato (véase **figura 20**) y por ende, la posterior adhesión a la superficie del cupón metálico. Por ello se visualiza una banda IR considerablemente intensa para la vibración de tensión O-H. Lo anteriormente dicho puede fundamentarse aún más por medio de la banda IR con valor de  $1054,37\text{ cm}^{-1}$ , el cual asocia una vibración de tensión C-O, dada por el producto final de la reacción.

Ahora, de igual forma se puede inferir que, en medio ácido se hidrataron en gran proporción dobles enlaces carbono-carbono (C=C) de los grupos metileno terminales, de los componentes químicos del aceite esencial, formando hidratos nuevamente. Esto puede evidenciarse en la siguiente reacción nucleofílica  $S_N1$  (véase **figura 21**):



**Figura 21.** Hidratación de enlaces dobles de grupos metileno terminales de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio

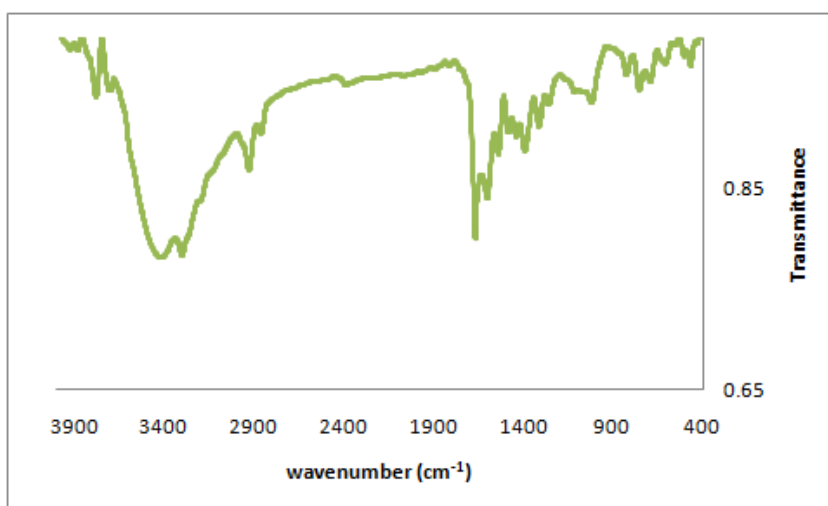
Después de que el doble enlace carbono-carbono se rompiera para obtener un átomo de hidrógeno, las moléculas de agua atacaron directamente al carbocatión

más estable producido y luego, al estabilizarse la carga a través de toda la estructura, se produjo el hidrato que finalmente se adhirió a la superficie del material. Por ello tiene explicación la desaparición de la banda IR con valor de  $985,40\text{ cm}^{-1}$  asociada a la deformación del enlace  $\text{CH}_2 = \text{C}$ , ya que el aceite esencial contenía componentes químicos con enlaces dobles de grupos metilenos terminales; estos enlaces dobles reaccionaron en su totalidad. A causa de ello, se observa la aparición y el aumento de la intensidad de la banda IR de la vibración de tensión O-H.

Por otro lado, se obtuvo una banda IR con valor de  $1629,84\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de tensión C=O, lo que manifiesta que los constituyentes del aceite con grupos carbonilos que no reaccionaron con la solución corrosiva se adhirieron directamente a la superficie metálica.

Finalmente, por medio de las bandas IR con valor de  $693,14\text{ cm}^{-1}$  y  $475,71\text{ cm}^{-1}$  se asocian vibraciones de tensión asimétrica Fe-O-H y vibración de tensión Fe-O, lo que confirma que el producto obtenido en la reacción de los componentes químicos con grupos carbonilos y enlaces dobles de grupos metileno terminales con la solución de HCl, formaron compuestos de coordinación con el hierro, donde los átomos de oxígeno (ligandos) realizaron enlaces covalentes coordinados con el hierro el cual al estar en estado de oxidación 3+ poseía una configuración octaédrica.

Ahora, se detalla el espectro infrarrojo de la capa protectora formada por el aceite esencial de Eucalipto, con sus respectivas bandas IR características:



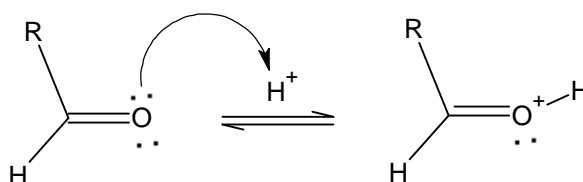
**Figura 22.** Espectro IR de la capa protectora formada por el aceite esencial de Eucalipto en el acero al carbono

**Tabla 24.** Bandas IR para el aceite de Eucalipto- Cupón metálico

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración	Intensidad
3411,01	Tensión O-H	Fuerte
2925,51	Tensión asimétrica (-CH <sub>2</sub> )	Débil
1663,90	Tensión C=O (carbonilo de aldehído)	Media
1462,98	Deformación asimétrica (-CH <sub>2</sub> )	Débil
1389,49	Deformación asimétrica (-CH <sub>3</sub> )	Débil
1055,05	Tensión C-O	Débil
680,90	Tensión asimétrica (Fe-O-H)	Débil
466,43	Tensión Fe-O	Débil

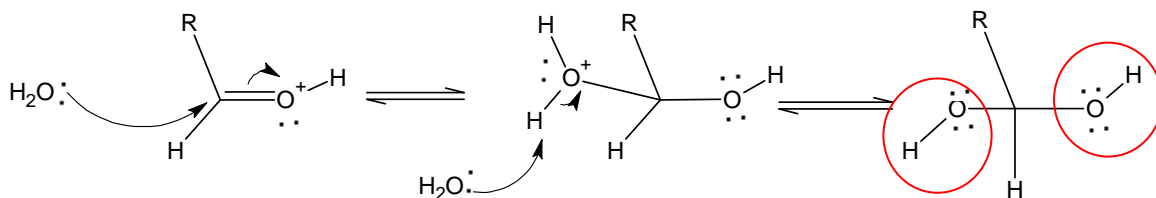
En las bandas IR de la tabla N° 24, se presenta un valor de longitud de onda de 3411,01 cm<sup>-1</sup>, debido de tensión O-H en la capa protectora; aquí mediante este modo de vibración se puede inferir que, al igual que con el aceite de Pronto Alivio, los componentes químicos que en un principio tenían un grupo carbonilo, se protonaron (véase **figura 23**) y luego reaccionaron con las moléculas de agua de la solución corrosiva de HCl mediante un ataque nucleofílico, formándose rápidamente un hidrato del aldehído o alcohol.

### 3.6.2.3 Protonación del carbonilo del aldehído



**Figura 23.** Protonación del grupo carbonilo en aldehídos de los componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto.

### 3.6.2.4 Ataque nucleofílico S<sub>N</sub>2

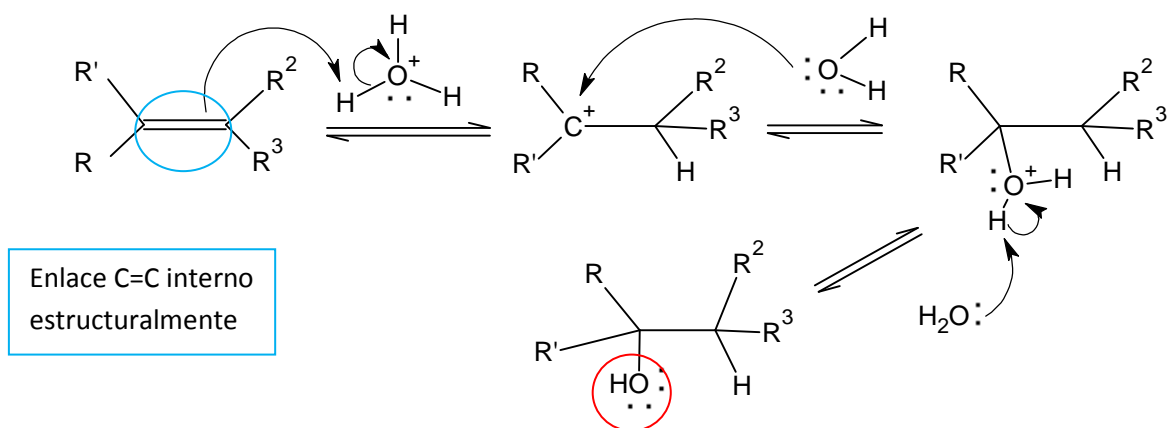


**Figura 24.** Ataque nucleofílico S<sub>N</sub>2 sobre el grupo carbonilo en aldehídos de los componentes químicos del aceite esencial de Eucalipto.

Una vez protonado el carbonilo, la molécula de agua atacó al carbonilo mismo para la rápida formación del hidrato (véase **figura 24**), y por ende, la posterior adhesión a la superficie del acero al carbono.

Por ello se visualiza una banda IR considerablemente intensa para la vibración de tensión O-H. Lo anteriormente dicho se fundamenta aún más por medio de la banda IR con valor de 1055, 05 cm<sup>-1</sup>, el cual asocia una vibración de tensión C-O, dada por el producto final de la reacción.

Ahora, observando detenidamente la estructura de los componentes químicos de aceite esencial de Eucalipto, se infiere, que en medio ácido se hidrataron en gran proporción los dobles enlaces carbono-carbono (C=C) internos estructuralmente (insaturaciones). Esto se evidencia en la siguiente reacción nucleofílica S<sub>N</sub>1 (véase **figura 25**):



**Figura 25.** Hidratación de enlaces dobles de los dobles enlaces internos de los componentes químicos del aceite esencial de Pronto Alivio

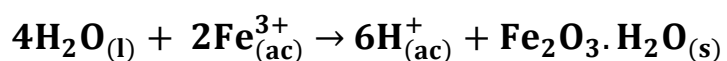
Efectuada la reacción presentada previamente, se tiene explicación a la desaparición de la banda IR con valor de  $891,02\text{ cm}^{-1}$  asociada a la deformación del enlace C = C de insaturación ya que el aceite esencial contenía en gran mayoría, insaturaciones internas en las estructuras de sus componentes químicos, los cuales reaccionaron en su totalidad. A ello se debe la aparición y el aumento de la intensidad de la banda IR de la vibración de tensión O-H.

Por otro lado, se obtuvo una banda IR con valor de  $1663,90\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de tensión C=O, lo que manifiesta que los componentes con grupos carbonilos que no reaccionaron con la solución corrosiva se adhirieron directamente a la superficie metálica.

Finalmente, por medio de las bandas IR con valor de  $680,90\text{ cm}^{-1}$  y  $466,43\text{ cm}^{-1}$  se asocian vibraciones de tensión asimétrica Fe-O-H y vibración de tensión Fe-O, lo que confirma que el producto obtenido en la reacción de los constituyentes del aceite con grupos carbonilos y enlaces dobles C=C internos con la solución de HCl, formaron compuestos de coordinación con el hierro, en configuración octaédrica, donde los ligandos son los átomos de oxígeno efectuando enlaces covalentes coordinados por medio de sus pares de electrones libres con el hierro.

### **3.7 MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL ACERO AL CARBONO EN SOLUCIÓN DE HCl**

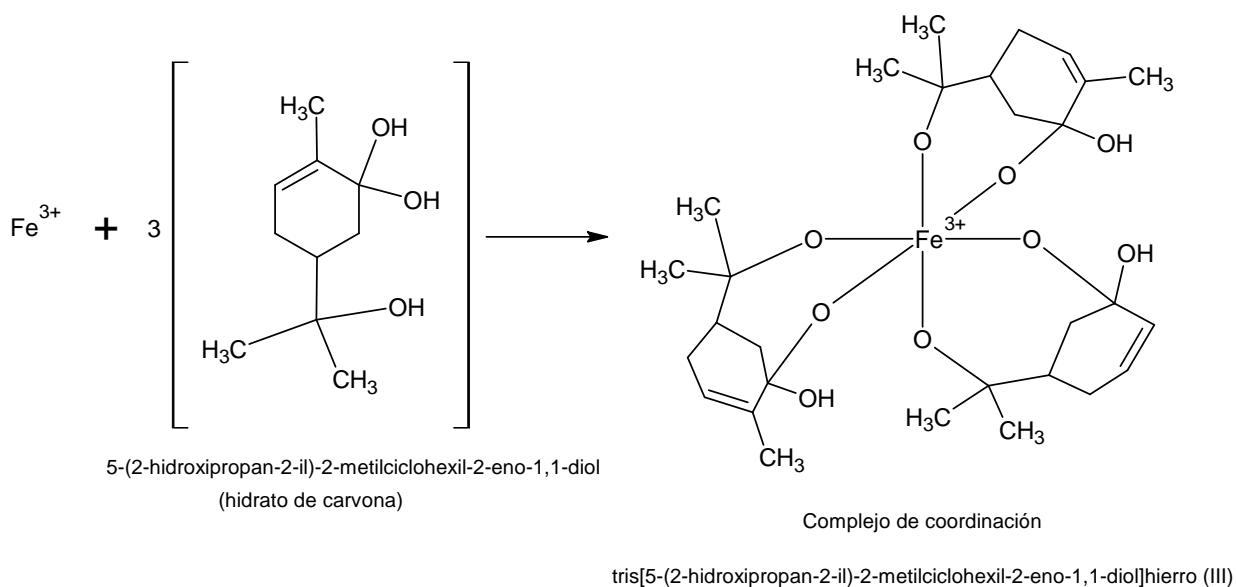
Habiendo analizado los cupones metálicos después del proceso electroquímico, realizado en presencia de los aceites esenciales empleados como inhibidores, se observó que no se produjo óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o herrumbre, lo que se infirió que el aceite esencial detuvo una etapa importante en el mecanismo de corrosión. La etapa relevante se enuncia en la siguiente reacción:



Al producirse iones Férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), se presentó el fenómeno de quimisorción con los productos obtenidos de las reacciones entre los constituyentes de cada aceite esencial con la solución de HCl, disminuyendo la cantidad de protones  $\text{H}^+$  y moléculas de agua, provistas inicialmente para la formación de la herrumbre. Por ello se formaron compuestos de coordinación entre estos productos y las moléculas de hierro, obteniéndose un complejo con una estructura octaédrica (dado el número de oxidación del metal central,  $\text{Fe}^{3+}$ ). También puede decirse que se presentó el fenómeno de fisorción entre los constituyentes de cada uno de los aceites que no reaccionaron con la solución corrosiva [12, 28].

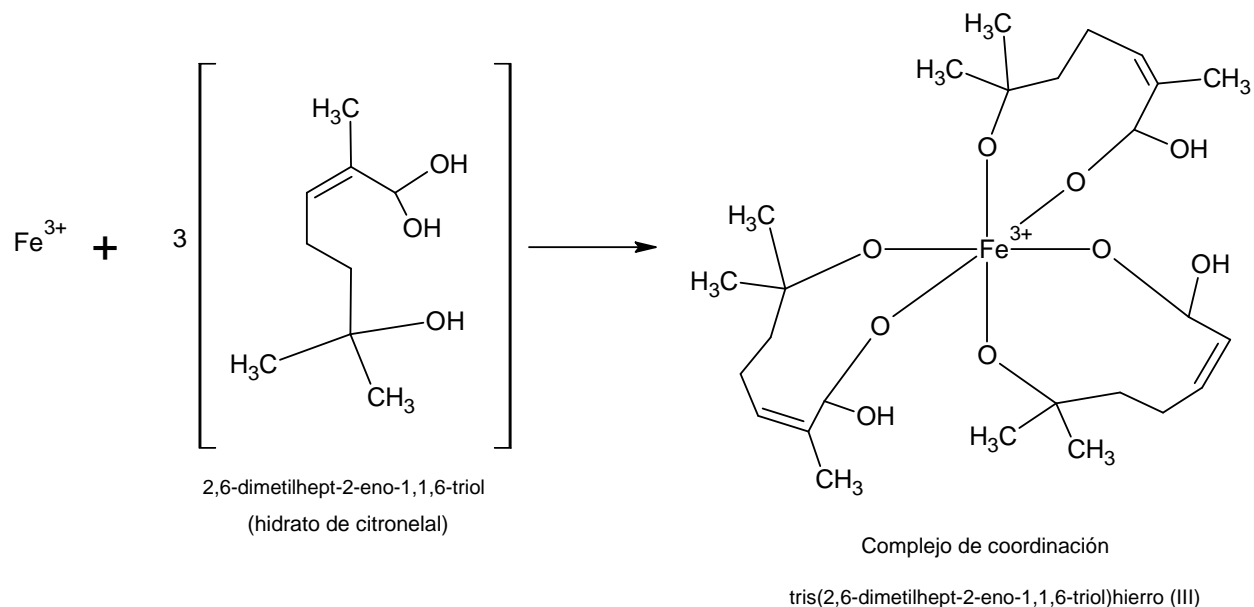
Como la carvona y el citrionelal son los componentes mayoritarios de cada uno de los inhibidores utilizados, sus respectivos hidratos de cetona y aldehído, respectivamente, reaccionaron primero con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en solución, formándose los posibles complejos de hierro que se muestran a continuación:

### 3.7.1 Compuesto de coordinación obtenido a base de hidrato de cetona como quelato:



**Figura 26.** Formación del compuesto de coordinación mediante la reacción de ion  $\text{Fe}^{3+}$  con el hidrato de carvona

### 3.7.2 Compuesto de coordinación obtenido a base de hidrato de aldehído como quelato:



**Figura 27.** Formación del compuesto de coordinación mediante la reacción de ion  $\text{Fe}^{3+}$  con el hidrato de citronelal.

Debido al tamaño de los constituyentes de cada aceite esencial estudiado, los complejos formados durante el proceso de inhibición, cubrieron amplias zonas de la superficie metálica, con lo cual se asocia a la mitigación significativa del fenómeno de la corrosión [12, 35].

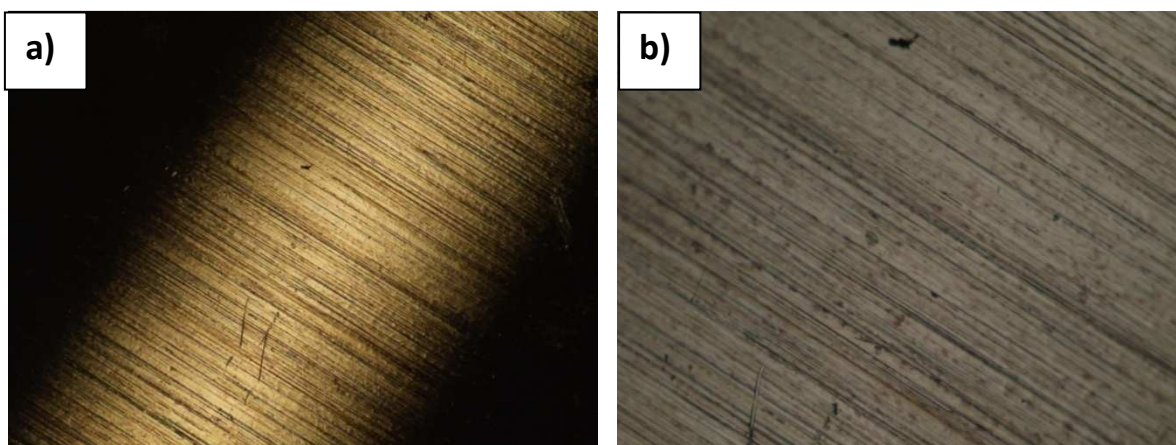
### 3.8 TERMOESTABILIDAD DEL INHIBIDOR

Se evaluó la estabilidad de la capa protectora adsorbida del inhibidor en la superficie del acero al carbono, determinando parámetros del proceso de corrosión en solución de HCl, por técnicas electroquímicas a 25°C y 35°C, y mediciones de pérdida de peso a 85°C, en ausencia y presencia de la concentración óptima de los inhibidores a un tiempo de inmersión de 30 minutos. Por medio de estos resultados se hizo evidente que la eficiencia de inhibición decreció en muy baja proporción con el incremento de la temperatura. Esto fue debido a la velocidad levemente incrementada del proceso de disolución del acero al carbono y la desorción parcial

del inhibidor de la superficie del metal con la temperatura, lo que puede visualizarse en los valores de velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición por el método de pérdida de peso; el material no se degradó rápidamente a causa de la formación de la capa protectora inhibidora a una temperatura de 85°C y una velocidad de agitación de 1500 RPM.

### 3.9 FOTOGRAFÍAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

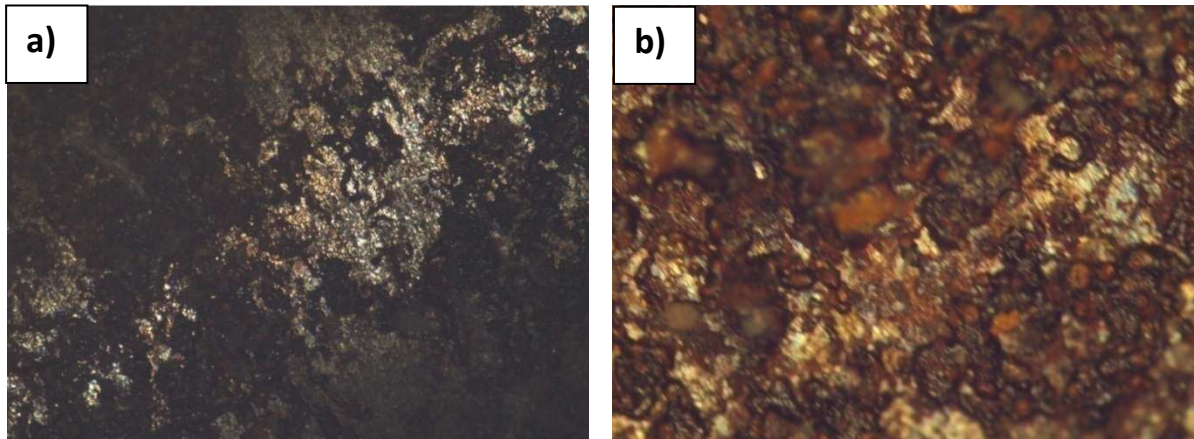
A continuación se presentan fotografías obtenidas por medio del microscopio óptico, donde se muestra la superficie de los cupones metálicos posterior al proceso de lijado grado 600, antes de ser sometidas a los procesos electroquímicos y de pérdida de peso correspondientes:



**Figura 28.** Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono antes del proceso de inmersión en solución de HCl, una resolución: a) 40x, b) 100x

Se puede observar tanto en la fotografía a) como en la fotografía b) que la superficie del material se encontraba adecuadamente lijada, sin presencia de perforaciones conocidas como corrosión por picado. Bajo este criterio, se puede decir que las probetas de acero al carbono estaban preparadas para ser sometidas a las pruebas electroquímicas y pérdida de peso posteriores.

Ahora, se presentan fotografías donde se detalla el fenómeno de corrosión provocada por la inmersión del metal acero al carbono en solución de HCl 0,5 M posterior a un tiempo de 30 minutos en ausencia y presencia de los inhibidores utilizados:

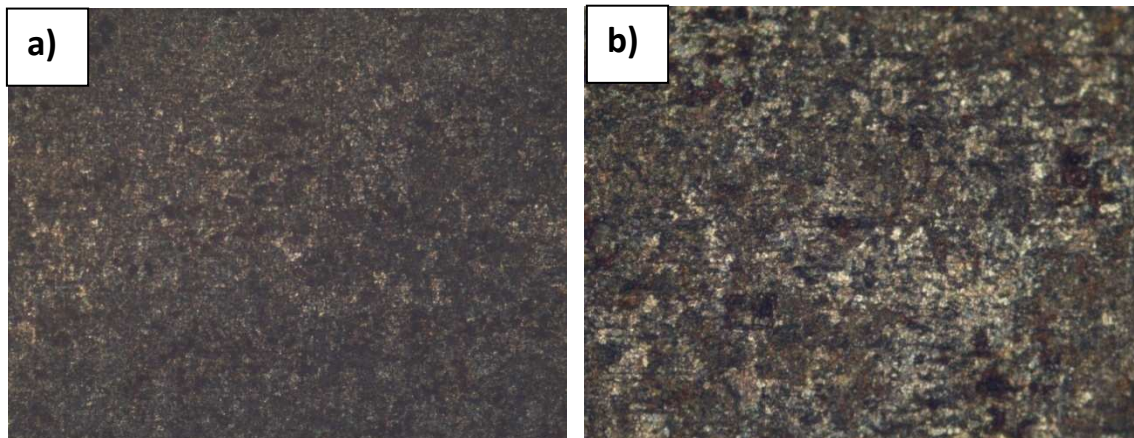


**Figura 29.** Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en ausencia de inhibidores a una resolución: a) 40x, b) 100x

### 3.9.1 Ausencia del inhibidor

En la fotografía a) donde se tiene una resolución de 40x, se puede detallar que el material fue corroído considerablemente por la solución de HCl, observándose franjas de color negro, lo cual corresponde a la profundidad con que la solución corrosiva degradó el material; caso contrario se observa en las franjas color plateado donde el electrolito no provocó algún daño. De igual forma en la fotografía b) con una resolución de 100x, se visualiza apreciablemente que en la superficie metálica se presentaron perforaciones (picado) de distintos tamaños y profundidades además de la formación de óxido Férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), conocido comúnmente como herrumbre. En general, la superficie del cupón del acero al carbono se degradó de forma severa, perdiéndose material durante el proceso corrosivo.

Se presentan a continuación fotografías obtenidas después del fenómeno de corrosión provocada por la inmersión del metal en la solución electrolítica de HCl en presencia de 5000 ppm de aceite esencial de Eucalipto en un tiempo de inmersión de 30 minutos:

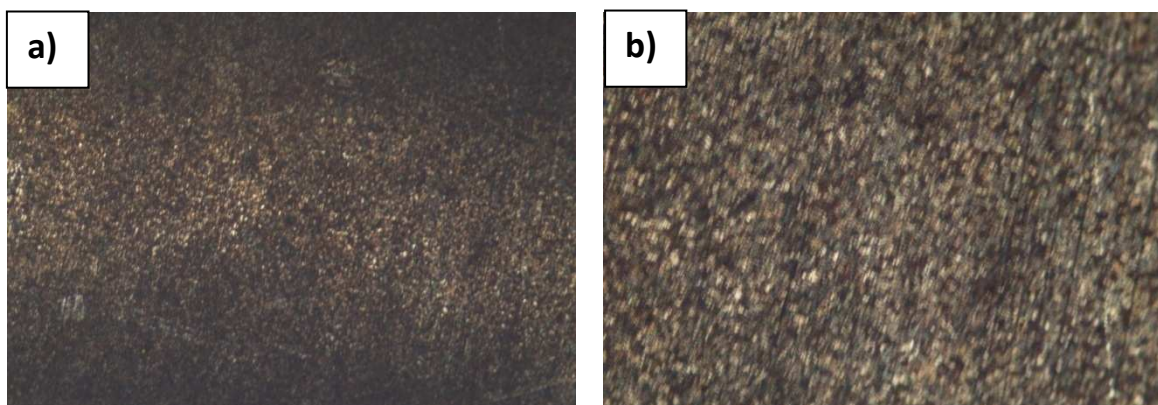


**Figura 30.** Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en presencia de 5000 ppm de aceite esencial de Eucalipto a una resolución: a) 40x, b) 100x

### 3.9.2 Aceite esencial de Eucalipto como inhibidor

Aunque se puede visualizar que la superficie del material contenía pequeñas perforaciones, la corrosión no fue tan severa como las que se muestran en las fotografías en ausencia del inhibidor; en la fotografía a) la superficie metálica se encontraba aún intacta en gran proporción sin daños considerables por picado, en la fotografía b) no se presentó formación de óxido férrico o herrumbre, de lo que se puede inferir que el aceite esencial de eucalipto realizó un proceso de inhibición efectivo. Esto puede ser confirmado claramente por la aparición de una coloración negra uniforme en el cupón metálico, indicio de la formación de una capa protectora adherida al acero al carbono.

Finalmente, se presentan fotografías obtenidas después del fenómeno de corrosión provocada por la inmersión del metal en la solución electrolítica de HCl en presencia de 5000 ppm de Pronto Alivio (Lippia Alba) tras un tiempo de inmersión de 30 minutos:



**Figura 31.** Fotografías de microscopía óptica obtenidas para el acero al carbono en presencia de 5000 ppm de aceite esencial de Pronto Alivio a una resolución: a) 40x, b) 100x

### **3.9.3 Aceite esencial de Pronto Alivio como inhibidor**

Las fotografías obtenidas en presencia del inhibidor de Pronto Alivio, muestran que la corrosión provocada por picado fue altamente controlada; en la fotografía a) la superficie del cupón metálico permaneció intacta con pequeñas perforaciones sin profundidad, en la fotografía b) no se presentó la formación de  $Fe_2O_3$ . De los detalles mencionados anteriormente, se puede decir que el aceite esencial de Pronto Alivio, al igual que el aceite esencial de Eucalipto, realizó un proceso de inhibición, formándose una capa protectora de coloración negra, adherida significativamente al material.

#### 4. CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos por medio de las mediciones de pérdida de peso y pruebas electroquímicas demuestran que el aceite esencial de Pronto Alivio, y el aceite esencial de Eucalipto, son buenos inhibidores de corrosión del acero al carbono en solución de HCl 0,5 M, obteniéndose eficiencias de inhibición superiores al 40 y 80% en condiciones dinámicas y estáticas, respectivamente
2. El incremento en el valor de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa, con el aumento de la concentración del inhibidor, indican que los aceites esenciales forman capas protectoras sobre la superficie del material, cubriendo zonas donde la solución de HCl degrada y corroe rápidamente, disminuyendo la conducción de corriente y la acumulación de carga a través de los sitios activos inhibidos.
3. La eficiente adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero al carbono es acreditada a los pares de electrones libres de los átomos de oxígeno principalmente, presentes en la capa protectora, como producto de reacción entre los componentes químicos de los aceites esenciales y la solución de HCl, formando compuestos de coordinación altamente termoestables a temperaturas entre 25 y 85°C.
4. Las fotografías de microscopía óptica muestran que en presencia del inhibidor, las superficies metálicas presentan mínimas perforaciones o corrosión por picado a comparación de las superficies metálicas expuestas a la solución de HCl en ausencia de los inhibidores, deduciendo que las capas protectoras se adhieren al material expuesto al ambiente corrosivo.
5. La adición de los aceites esenciales, incrementa la energía de activación, dificultando la reacción de corrosión del metal acero al carbono y la posterior disolución del material en la solución HCl.

## 5. RECOMENDACIONES

1. Se deben mejorar las condiciones experimentales referentes al equipo de las pruebas electroquímicas realizadas, ya que este no presenta las características adecuadas para evaluar el fenómeno de corrosión a altas temperaturas.
2. Los cupones de acero al carbono deben estar en óptimas condiciones de pulido y secado, para que no presente interferencias durante el desarrollo experimental de las pruebas electroquímicas.
3. Se considera aumentar la concentración de HCl en solución acuosa, para observar el efecto inhibitorio de los aceites esenciales en ambientes más agresivos.
4. Se considera realizar como prueba final, la técnica de curvas de polarización de Tafel ya que ésta es destructiva, polarizando considerablemente la superficie del cupón metálico, lo que puede causar interferencias en la obtención de parámetros de corrosión.
5. Cambiar la solución corrosiva de HCl, para eliminar impurezas que puedan interferir en la obtención de resultados en las diferentes pruebas electroquímicas.
6. Aumentar el tiempo de inmersión del metal acero al carbono en solución corrosiva, en presencia de los aceites esenciales empleados, para visualizar el grado de eficiencia de los inhibidores de corrosión, a diferentes tiempos de exposición.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. A.A. EL-SANABARY, B.M.BADRAN AND S.M.EL-SAWY., “*Organic Corrosion Inhibitors in Aluminium Paints*”., Polymers and Pigments Department, National Research Center, Dokki, Cairo Egypt, Journal of Applied Sciences Research, 4(10): 1149-1154. (2008).
2. BORIS M. MIKSIC, ALLA Y. FURMAN, MARGARITA A. KHARSHAN., “*Effectiveness of the corrosion inhibitors for the petroleum industry under various flow conditions*” .Corporación Cortec, de la NACE International CORROSION 2009 CONFERENCE & EXPO, pp 3-8. (2009).
3. B. ZERGA, M. SFAIRA, Z. RAIS, M. EBN TOUHAMI, M. TALEB, B. HAMMOUTI, B. IMELOUANE, A. ELBACHIRI., “*Lavander oil as an ecofriendly Inhibitor for mildsteel in 1M HCl* ”, *Laboratoire d’ Analyses Physico-chimiques et Matériaux Catalytiques pour l’ Environnement, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, B. P. 1796 Fès – Atlas – Maroc.* (2009).
4. CARVALHO SILVA, CLEITON; “*Evaluation of AISI 316L stainless steel welded plates in heavy petroleum environment*”, Material & design Vol. 30, issue 5. (2009),
5. DAMBORENEA, JUAN DE., “*Método de estudio de los inhibidores de corrosión*”. Afinidad Revista de Química Teórica y Aplicada., Editada por la Asociación de Químicos del Instituto de Sarria, Vol. 65, N° 417, pp 391-400. (1988).
6. D. YORDANOV Y P. PETKOV., “*Investigation of ethylesters of fatty acids as corrosión inhibitors*”., Gestión y Tecnologías Industriales, de la Universidad de Assen Zlatarov, Bulgaria, pp 403-407. (2008).
7. E A M GAD, Z ABDEL-HAMID, D A ISMAIL AND R A EL-ADLY., “*Corrosion inhibition by N-(alkyloxycarbonylmethyl)-N-triethanol ammonium chloride with*

- respect to the surface and thermodynamic properties*., Chem Technol Biotechnol 74: pp 345-348. (1999).
8. E. A.NOOR, *“Potential of aqueous extract of Hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions,”* Journal of Applied Electrochemistry, vol. 39, no. 9, pp. 1465–1475, (2009).
  9. E. EL OUARIACHI , J. PAOLINI , M. BOUKLAH , A. ELIDRISSI , A. BOUYANZER , B. HAMMOUTI , J-M. DESJOBERTAND J. COSTA., *“Adsorption properties of Rosmarinus officinalis oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H2SO4”.*, Laboratoire de Chimie Appliquee et Environnement, Faculte des Sciences, Universite Mohamed Premier, BP717, 60 000 Oujda, Morocco, Acta Metall. Sin.(EnglLett.) Vol. 23, No. 1 pp 13-20. (2010).
  - 10.F.MANSFELD, *“Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies,”* Corrosion Science, vol. 36, no. 5, pp. 301– 307, (1981)
  - 11.F. BENTISS, M. LAGREN´EE, B. ELMEHDI, B. MERNARI, M. TRAISNEL, ANDH. VEZIN, *“Electrochemical and quantum chemical studies of 3,5-di (n-tolyl)-4-amino-1,2,4-triazole adsorption on mild steel in acidic media,”* Corrosion, vol. 58, no. 5, pp. 399–407, (2002).
  - 12.FRESIA CHANDÍA C., SERGIO HERNÁNDEZ H., *“Corrosión del Hierro en distintos tipos de aguas: una propuesta experimental”.*, Ciencia Ahora, nº 24, año 12, julio a diciembre (2009).
  - 13.GREGORY C. FRANTZ, PAUL D. GOODWIN AND JACK STEPHENS., *“Protection of reinforcement with corrosion inhibitors, phase II”.*, Joint Highway Research Advisory Council (JHRAC), Concrete Materials Laboratory of the University of Connecticut, pp 44-50. (2000).

14. G. K. GOMMA AND M. H. WAHDAN, "Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 39, no. 2, pp. 142–148, (1994).
15. H. ASHASSI-SORKHABI, D. SEIFZADEH, AND M. G. HOSSEINI, "EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 12, pp. 3363–3370, (2008).
16. HEFNER G.T, NORTH N.A, TAN S.H., "Organic corrosion inhibitors in neutral solutions., part 1". *Corrosion Vol 53 N° 8 NACE International* pp 657-667. (1997).
17. K. O. ORUBITE AND N. C. OFORKA, "Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb," *Materials Letters*, vol. 58, no. 11, pp. 1768–1772, (2004).
18. K. TEBBJI, B. HAMMOUTI, H. OUDDA, A. RAMDANI, AND M. BENKADOUR, "The inhibitive effect of bipyrazolic derivatives on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 5, pp. 1378–1385, (2005).
19. LAACHACH, A., AOUIL, M., SRHIRI, A., "Corrosion inhibition of 70/30 cupronickel in a 3% NaCl medium by azoles". *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 89:10, pp 2011-2028. (1992).
20. L. A. NNANNA, B. N. ONWUAGBA, I. M. MEJEHA AND K. B. OKEOMA., "Inhibition effects of some plant extracts on the acid corrosion of aluminium alloy", *African Journal of Pure and Applied Chemistry* Vol. 4(1), pp. 011-016, (2010).
21. L. HERRAG, A. CHETOUANI, S. ELKADIRI, B. HAMMOUTI, A. AOUNITI., "Pyrazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Steel in Hydrochloric Acid".

Laboratoire de Chimie Appliquée & Environnement, Faculté des Sciences, Université Mohammed 1st, 60000 Oujda, Morocco, Portugalia e Electrochimica Acta 26 211-220 (2008).

22. LLANOS BERTHA., TAPIA NELSON., “*Estudio selectivo de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión de cobre, aluminio y acero en agua salina (agua de mar artificial).*” Departamento de Química, de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, pp 67-70. (2002)
23. L. R. CHAUHAN AND G. GUNASEKARAN, “*Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium,*” *Corrosion Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1143–1161, (2007).
24. LUO H., GUAN Y.C., HAN K.N., “*Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl BenceneSulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solutions*”. *Corrosion-Vol. 54, N° 8, NACE International*, pp 619-627. (1998).
25. M. A. QURAIISHI, 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,*” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 114–122, (2010).
26. M. BENABDELLAH, M. BENKADDOUR, B. HAMMOUTI, M. BENDAHHOU AND A. AOUNITI., “*Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil*”, Laboratoire de Chimie des Eaux et Corrosion, Faculté des Sciences, University Mohammed 1st, Oujda, Morocco., *Applied Surface Science Volume 252, Issue 18,15*, pp 6212-6217 (2006).
27. M. HOSSEINI, S. F. L. MERTENS, M. GHORBANI, AND M. R. ARSHADI, “*Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric*

- acid media*,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 3, pp. 800–808, 2003.
- 28.M. MAHDAVIAN AND M. M. ATTAR, “*Electrochemical behavior of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel*,” *Corrosion Science*, vol. 51, no. 2, pp. 409–414, 2009.
- 29.M. M ANTONIJEVIC AND M. B. PETROVIC., “*Copper corrosion inhibitors. A review*”. University of Belgrade, Technical Faculty Bor 19210 Bor, P. Box 50, VJ 12, Serbia, pp 2-5. (2007)
- 30.NMAI, C. K., BURY, M. A., FARZAM, H., “*Corrosion Evaluation of a Sodium Thiocyanate-Based Admixture*,” *Concrete International*, Vol. 16, pp. 22-25. (1994)
- 31.M. SCHORR AND J. YAHALOM, “*The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids*,” *Corrosion Science*, vol. 12, no. 11, pp. 867–868, (1972).
32. NACE INTERNATIONAL; *Crude Unit Distillation Column Overhead Corrosion*, Houston, USA (2008)
- 33.N. POONGOTHAI AND T. RAMACHANDEREN., “*Corrosion Inhibition of Mild Steel by Essential Oils in an HCl Environment*”, NACE International, Vol. 48, No. 9, Materials performance, pp 54-56 (2009).
34. OJEDA ARMAIGNAC, ELAINE; HING CORTÓN, ROMELIA; *Estudio de la corrosión en el circuito del tope de la torre de destilación Atmosférica de la refinería “hermanos díaz”de santiago de cuba (parte iii)*; *Tecnología química* Vol. XXIV. (2004);
- 35.ORTIZ, PABLO., CORTÉS, MARÍA TERESA., “*Corrosión*”, *Hipótesis/ Apuntes Científicos Uniandinos.*, Vol N° 4, pp 12- 18. (2004)

36. P. C. OKAFOR, M. E. IKPI, I. E. UWAH, E. E. EBENSO, U. J. EKPE, AND S. A. UMOREN, "*Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media,*" *Corrosion Science*, vol. 50, no. 8, pp. 2310–2317, (2008)
37. PEÑA, DARÍO YESID., ROCÍO, SANDRA., VÁSQUEZ, CUSTODIO., "*Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 en un ambiente multifásico de salmuera CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S*", Artículo científico Ingeniería y Desarrollo, Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigaciones en Corrosión (Colombia), pp 1-28 (2010)
38. R. A. PRABHU, A. V. SHANBHAG, AND T. V. VENKATESHA, "*Influence of tramadol [2-[(dimethylamino)methyl]-1-(3-methoxyphenyl) cyclohexanol hydrate] on corrosion inhibition of mild steel in acidic media,*" *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, no. 4, pp. 491–497, (2007).
39. R. R. ANAND, R. M. HURD, AND N. HACKERMAN, "*Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel,*" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, no. 2, pp. 138–144, (1965).
40. R. VASQUEZ ET AL; *Corrosión y protección de un acero API-X52 en crudo de petróleo*, *Afinidad journal*, Vol. 60 (504). (2003)
41. RUIZ DÍAZ, EDDY., BECERRA, ERIKA., GUALDRÓN, ANDRÉS., VILLAREAL, YORGUIN., CAÑAS, DANNY., "*Estandarización de la prueba para evaluación de potencial de HCl*". Universidad Industrial de Santander. Instituto Colombiano del Petróleo., Convenio UIS – ICP No. 006 de 2006. Semillero Grupo de Investigación en Corrosión. Piedecuesta - Santander, Noviembre., pp 7-11. (2009)

42. SALIH S. AL-JUAID., “*Mono Azo Dyes Compounds as Corrosion Inhibitors for Dissolution of Aluminium in Sodium Hydroxide Solutions*”., Chem. Dept., Faculty of Science, King Abdulaziz University, Saudi Arabia, pp 365- 367. (2007).
43. SÁNCHEZ, MIGUEL ET AL; *Aplicación de técnicas electroquímicas en la evaluación de inhibidores de corrosión usados en la industria petrolera*, Tesis doctoral, Universidad de los Andes (2004).
44. S. MURALIDHARAN, M. A. QURAIISHI, AND S. V. K. IYER, “*The effect of molecular structure on hydrogen permeation and the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions,*” *Corrosion Science*, vol. 37, no. 11, pp. 1739–1750, 1995.
45. SINGH, AMBRISH., SINGH, V. K., QURAIISHI, M. A., “*Aqueous Extract of Kalmegh (Andrographis paniculata ) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution*”., Department of Applied Chemistry, Institute of Technology, Banaras Hindu University, Varanasi 221005, India., *International Journal of Corrosion.*, pp 1- 10. (2010)
46. THOMPSON JUDY LAROSA, SCHEETZ BARRY E., SCHOCK MICHAEL R., LYTLE DARREN A., DELANEY PATRICK J., “*Inhibitors: Issues of Effectiveness and Mechanism*”., *Water Quality Technology Conference*, Denver Co, pp 9-12, (1997).
47. THUSNAVIS, G. REXIN., NARAYANAN, M. SANKARA., VINOD KUMAR, K.P., “*Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid by the seed husk extract of Jatropha curcas*”., *1Department of Chemistry, University College of Engineering, Nagercoil, Anna University Tirunelveli, Nagercoil- 629004, Tamil Nadu, India., J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2)., pp 119- 128. (2010)
48. ZAMUDIO RIVERA, LUIS., ESTRADA, A., BENAVIDES, A., ESTRADA-BUENDÍA, A., BENITEZ, J.L., “*Control de la corrosión de acero al carbón en*

- ambientes de ácido sulfhídrico por 1-(2-hidroxiethyl)-2-alkyl-imidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos*"., Programa de Ingeniería Molecular, Competencia de Química Aplicada., Instituto Mexicano del petróleo., Revista de la Sociedad Química de México., Vol N° 46., pp 1-7 (2002)
49. ZHOU, GUO-DING, FENG, YIQI, WU, YIPING, NONTOKA, T., "*Corrosion inhibitor of copper by 2-mercaptobenzothiazole and benzotriazole in low conductivity solutions*". Bull. Chem. Soc. Jpn. 6:66, pp 1813-1816. (1993)
50. ZNINI, M., BOUKLAH, M., KHARCHOUF, S., MAJIDI, L., AOUNITI, A., HAMMOUTI, A., BOUYANZER, B., "*Chemical Composition and Inhibitory Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid*"., Laboratoire des Substances Naturelles & Synthèse et Dynamique Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques, Université Moulay Ismail, Errachidia, Morocco., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6., pp 691 – 704. (2011).
51. XOMETL, OCTAVIO CRESCENCIO., ZAMUDIO RIVERA, LUIS., LÓPEZ, JOSÉ MANUEL., "*Desarrollo de inhibidores de corrosión derivados de  $\alpha$ - aminoácidos y  $\beta$ - aminoalcoholes usando simulación molecular y técnicas electroquímicas*"., Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas., TESIS DOCTORAL., México D.F., pp 1- 144. (2005)
52. ZAAFARANY.M. ABDALLAH., "*Ethoxylated fatty amide as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution*". Facultad de Ciencia, de la Universidad de Umm Al Qura, Arabia Saudi, pp 19-22. (2010).