

**DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE LA MIEL NATURAL
EN UN ACERO API 5L GRADO B EXPUESTO A UNA SOLUCIÓN SALINA**

**CINDY JULIANA COTE BALLESTEROS
FREDDY MAURICIO GUTIÉRREZ PÁEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

**DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE LA MIEL NATURAL
EN UN ACERO API 5L GRADO B EXPUESTO A UNA SOLUCIÓN SALINA**

**CINDY JULIANA COTE BALLESTEROS
FREDDY MAURICIO GUTIÉRREZ PÁEZ**

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar el título de Ingeniero
metalúrgico**

Director

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

*A Dios por darme la capacidad de culminar una de las metas más importantes de mi vida, a mi mamá **Nelly Ballesteros** y a mi papá **Norberto Cote** por quererme, apoyarme cada día de mi vida y ser la razón de mi esfuerzo, a mis hermanos **Mafe** y **Danny** por apoyarme y por su orgullo de hermanos, a mis compañeros, especialmente a **Diana** y **Giovanni** por estar siempre junto a mí apoyándome y a mi novio **Freddy** por su apoyo, comprensión y paciencia.*

Cindy Juliana Cote B.

DEDICATORIA

A Dios por darme la sabiduría, entendimiento y fe en todos los momentos. A mis padres, Freddy y Margarita por su total apoyo y respaldo incondicional. A mis hermanos, Pamela y Jesús. A mi novia Juliana que fue mi compañera y apoyo en este proyecto y durante toda la carrera, A mis tías, primos y demás familiares. A mis amigos en especial a Giovanni y Diana, compañeros y profesores, por brindarme todo lo que estuvo a sus alcances durante todo el camino que llevé a culminar otra etapa en mi vida.

Muchas Gracias

Freddy Mauricio Gutiérrez P.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Darío Yesid Peña Ballesteros, al profesor Custodio Vásquez Quintero, al grupo de investigaciones en corrosión (GIC), grandes formadores de investigadores, porque con su apoyo fue posible la culminación en feliz término de este trabajo de investigación.

Al laboratorio de instrumentos de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Al químico Giovanni Juzga por su apoyo y colaboración.

A la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) por su colaboración.

Al centro de Investigación en Ciencia y tecnología de Alimentos por su colaboración.

Al profesor Arturo Plata por su ayuda en el desarrollo de la microscopia confocal el laboratorio de Óptica de la Universidad Industrial de Santander.

A la ingeniera química Nerly Montañez por su colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVOS GENERALES	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. MARCO TEÓRICO.	21
2.1 INHIBIDORES	21
2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES	22
2.3 MIEL NATURAL	24
2.4 REVISIÓN DE LA BIBLIOGRAFÍA	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	28
3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS	28
3.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS	28
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B.	29
3.4.1 Análisis de Composición Química.	29
3.4.2 Análisis Metalográfico	29
3.4.3 Ensayo de dureza Rockwell.	30
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LA MIEL NATURAL	31
3.6 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.	31
3.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	32
3.8. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.9. DESARROLLO DE LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	35

3.9.1	Potencial de Corrosión.	35
3.9.2	Resistencia a la polarización lineal.	35
3.9.3	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	36
3.9.4	Curvas Tafel.	36
3.9.5	Cálculo de la Velocidad de Corrosión.	36
3.9.6	Cálculo de la eficiencia de inhibición.	37
3.9.7	Cálculo de la isoterma de Langmuir.	38
3.9.8	Relación termodinámica.	38
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
4.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS.	39
4.1.1	Resistencia a la polarización lineal (RP).	39
4.1.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	41
4.1.3	Influencia del tiempo a una misma concentración.	44
4.1.4	Análisis de impedancias por medio de circuito equivalente.	45
4.1.5	Polarización potenciodinámica (Tafel).	47
4.1.6	Preliminares con Etanol.	50
4.1.7	Análisis termodinámico de la adsorción.	50
4.1.8	Análisis estadístico de los datos experimentales	51
4.1.9	Espectroscopia RAMAN	55
4.1.10	Microscopía Electrónica De Barrido (SEM) y Espectroscopía De Energía Dispersa (EDS).	57
4.1.11	Superficie analizada por el microscopio 3D confocal.	58
4.1.12	Análisis espectroscopia de adsorción en el infrarrojo.	59
5.	CONCLUSIONES	63
6.	RECOMENDACIONES	65

7. BIBLIOGRAFÍA	66
7.1 Referencias bibliográficas	71
8. ANEXOS	72

LISTA DE TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 1: Resultados del análisis de composición química.</i>	29
<i>Tabla 2: Valores de dureza.</i>	30
<i>Tabla 3: Análisis fisicoquímico</i>	31
<i>Tabla 4: Variables utilizadas en el estudio de la eficiencia de inhibición de la miel natural en el acero API 5L grado B.</i>	32
<i>Tabla 5: Variables con sus respectivos valores.</i>	33
<i>Tabla 6: Modelo estadístico para la elaboración de las pruebas</i>	33
<i>Tabla 7: Diseño de experimentos</i>	34
<i>Tabla 8: Resistencia a la polarización lineal en Ω/Cm^2 a las diferentes condiciones de exposición.</i>	39
<i>Tabla 9: Valores R3 y CPE2 obtenidos en el circuito equivalente.</i>	46
<i>Tabla 10: Eficiencia de inhibición por corriente alterna</i>	47
<i>Tabla 11: Eficiencias de inhibición respecto a la densidad de corriente de corrosión, R_p y a la velocidad de corrosión por corriente directa.</i>	48
<i>Tabla 12: Cambio del valor de la energía libre de Gibbs para el proceso de adsorción.</i>	51
<i>Tabla 13: Análisis de varianza para la eficiencia DC</i>	54
<i>Tabla 14: Análisis de varianza para la eficiencia AC</i>	54
<i>Tabla 15: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.</i>	60
<i>Tabla 16: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.</i>	61
<i>Tabla 17: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.</i>	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1: Probeta de Acero API 5L grado B usada para ensayos electroquímicos</i>	28
<i>Figura 2: Microestructura de matriz ferrítica con granos de perlita equiaxial distribuidos en la matriz a 100X.</i>	30
<i>Figura 3: Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas</i>	31
<i>Figura 4: Espectrofotómetro infrarrojo de Fourier (marca Briker, modelo tensor 27), Laboratorio de instrumentos, Universidad Industrial de Santander.</i>	32
<i>Figura 5: Espectrofotómetro RAMAN, Laboratorio de Espectroscopia RAMAN, Universidad de Antioquía.</i>	32
<i>Figura 6: Probetas suspendidas en su respectivo electrolito</i>	35
<i>Figura 7: Imágenes de los hongos a 50x, a una concentración de 5000 ppm después de 21 días de explosión, sin renovación de la solución en pruebas preliminares.</i>	40
<i>Figura 8: % Eficiencia de inhibición por la técnica de polarización lineal en Ω/Cm^2 Vs tiempo.</i>	41
<i>Figura 9: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 0 días</i>	41
<i>Figura 10: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 14 días</i>	42
<i>Figura 11: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 28 días.</i>	43
<i>Figura 12. Diagrama Bode para 1000 ppm en el tiempo.</i>	44
<i>Figura 13. Diagrama Bode para 3000 ppm en el tiempo.</i>	44
<i>Figura 14. Diagrama Bode para 5000 ppm en el tiempo.</i>	45
<i>Figura 15: Simulación Blanco, tiempo cero.</i>	45
<i>Figura 16: Simulación 5000ppm, tiempo cero.</i>	45

<i>Figura 17: Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero API 5L grado B en Salmuera.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 18: Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero API 5L grado B en Salmuera- miel.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 19: % Eficiencia de inhibición Vs tiempo</i>	<i>48</i>
<i>Figura 20: Identificación de hongos en la solución con etanol 15% de etanol después de 14 días de inmersión a 50 x.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 21: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia DC.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 22: Gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia DC.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 23: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia AC.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 24: Gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia AC.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 25: Espectroscopia Raman al blanco a los 21 días de inmersión.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 26: Espectroscopia Raman a la probeta con una concentración de 1000 ppm de miel natural a los 21 días de inmersión.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 27: Análisis de la probeta en el blanco durante 21 días mediante a) SEM y b) EDS.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 28: Análisis de la probeta inmersa en 1000ppm durante 21 días mediante a) SEM y b) EDS.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 29: Imagen de la superficie del acero API 5LXB analizada por el microscopio confocal, sin inhibidor, después de 28 días de inmersión.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 30: Imagen de la superficie de al acero API 5LXB, analizada por el microscopio confocal a 10000 ppm de miel natural después de 28 días de inmersión</i>	<i>59</i>
<i>Figura 31: Espectro de la capa formada en la probeta suspendida en el blanco... </i>	<i>59</i>
<i>Figura 32: Espectro para la capa formada a 1000ppm de miel.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 33: Espectro para la capa formada a 5000ppm de miel</i>	<i>61</i>

LISTA DE ANEXOS

	pág.
<i>ANEXO A. RESISTENCIA A LA POLARIZACION LINEAL.....</i>	<i>73</i>
<i>ANEXO B. PARÁMETROS ELECTROQUIMICOS.....</i>	<i>75</i>
<i>ANEXO C. ISOTERMAS DE LANGMUIR.....</i>	<i>77</i>
<i>ANEXO D. ESPECTROSCOPIA RAMAN Y EDS.....</i>	<i>79</i>
<i>ANEXO E. DIAGRAMA NYQUIST PARA TODOS LOS SISTEMAS</i>	<i>80</i>
<i>ANEXO F. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN EN EL TIEMPO</i>	<i>81</i>
<i>ANEXO G. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MIEL.....</i>	<i>83</i>

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE LA MIEL NATURAL EN UN ACERO API 5L GRADO B EXPUESTO A SOLUCIONES SALINAS.

AUTORES: COTE BALLESTEROS, Cindy Juliana .
GUTIÉRREZ PÁEZ, Freddy Mauricio**.**

PALABRAS CLAVES: Acero al carbono, inhibidores, EIS, LPR, TAFEL, corrosión por cloruros.

DESCRIPCION:

En la industria de hidrocarburo, en las líneas de transporte y producción, existen diversos medios corrosivos como las altas concentraciones salinas, que generan la degradación de los aceros de bajos contenidos de carbono como el API 5L grado B. Uno de los mecanismos de control es la adición de inhibidores, el principal inconveniente es su relativo alto costo y su toxicidad. Las investigaciones van en búsqueda de inhibidores verdes que sean: más económicos, de fácil acceso o abundantes, amigables ambientalmente y con buenas propiedades de inhibición.

En este estudio se reporta la eficiencia de inhibición de corrosión de la miel natural en un acero API 5L grado B, variando la concentración del inhibidor y el tiempo en una salmuera al 3% W de NaCl. Para medir el efecto inhibitorio sobre el acero, se utilizó una celda plana convencional empleando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización (Tafel).

La película formada fue analizada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Confocal, Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo (IR) y Espectroscopia Raman, donde se confirmó la presencia del inhibidor orgánico sobre la superficie del material. Con el SEM y Confocal se evidenció la morfología del daño tipo corrosión general y localizada.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales. Grupo de Investigación en corrosión. Director: Ph.D Darío Yesid Peña B.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF NATURAL HONEY'S INHIBITION'S EFFICIENCY IN A API 5L GRADE B STEEL EXPOSED TO SALT SOLUTIONS.

AUTHORS: COTE BALLESTEROS, Cindy Juliana .
GUTIÉRREZ PÁEZ, Freddy Mauricio**.**

KEYWORDS: Carbon Steel, inhibitors, EIS, LPR, Tafel, chloride corrosion.

DESCRIPTION:

The petroleum industries, in especial, the production lines and transport, present many corrosive problems as high salt concentrations, causing the deterioration of low carbon steel like as API 5L grade B steel.

Inhibitors are a corrosion control mechanism but they have high cost and toxicity. The actual studies point to green inhibitors: cheaper, abundant, environment friendless and good anticorrosive activity.

This study shows the inhibition efficiency corrosion of natural honey on a API 5L grade B Steel, varying the inhibitor concentration and exposure time on brine solution (3%NaCl w). Electrochemical techniques as Lineal polarization resistance, Electrochemical impedance spectroscopy, and polarization curves (Tafel) were used to measure the inhibitory effect.

The layer formed on surface was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), confocal microscopy, Absorption Spectroscopy in the Infrared (IR), and Raman Spectroscopy, showing the organic inhibitor presence. SEM and confocal microscopy showed the morphology of the damage type which was generalized and localized corrosion.

Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Group of Corrosion Research. Director: Ph.D Darío Yesid Peña B.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es la mayor causa de falla de diversos componentes en la industria con grandes consecuencias como pérdidas en producción, contaminación ambiental y riesgo de vidas humanas. Por lo que la inversión económica para minimizar este problema es inmensa.

Uno de los métodos más utilizados para el control de la corrosión interna en tuberías es el uso de inhibidores, los inhibidores son una formulación de compuestos químicos que adicionados en pequeñas dosificaciones en medios agresivos, bajan las velocidades de corrosión de los componentes. Debido a que los inhibidores empleados en la industria se consideran tóxicos, hoy en día se están empleando los inhibidores verdes [1], [2], [3], ya que son seguros para el medio ambiente, entre ellos se destacan la pimienta, la miel natural, cafeína, jugos naturales entre otros.

Por lo anterior el desarrollo de inhibidores de corrosión comprende una gran área de investigación ya que su rendimiento está relacionado con las condiciones operacionales, química y pH de la solución, condiciones de flujo, propiedades del fluido y cinéticas del proceso.

En el presente trabajo de investigación, se considera relevante estudiar los efectos de las variables concentración de la miel natural y el tiempo de exposición presentes en una solución salina, "salmuera", sobre un acero API 5L grado B por medio de técnicas electroquímicas, estos son los parámetros significativos en la valoración de un inhibidor, para poder identificar el mecanismo de daño predominante sobre el acero API 5L grado B presente en las líneas de transporte de hidrocarburos, permitiendo de esta manera contribuir al control del mecanismo de daño que se presenta bajo las condiciones establecidas en esta investigación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVOS GENERALES

Determinar la eficiencia de inhibición de la miel natural sobre un acero API 5L, grado B expuesto a una solución salina, por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular la velocidad de corrosión del acero API 5L grado B expuesto a una solución salina con adición de miel natural como inhibidor, por medio de técnicas de resistencia a la polarización lineal, extrapolación de Tafel, espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Identificar la morfología del daño del acero API 5L grado B en un ambiente salino en presencia de miel natural, por medio de microscopia óptica y confocal.
- Determinar la eficiencia de inhibición de la miel natural.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 INHIBIDORES ^{[4], [5]}

Entre los métodos existentes para controlar la corrosión interna en la industria de petróleo y de gas, se encuentra que los inhibidores de corrosión es uno de los métodos más usados por su versatilidad y disponibilidad.

Los inhibidores de corrosión, son sustancias o mezcla de sustancias que agregadas en pequeñas concentraciones a un determinado ambiente, previenen o reducen la corrosión, ya que actúan sobre la superficie metálica formando películas, o entregando sus electrones al medio. Además, estas sustancias se encargan de crear condiciones favorables en el ambiente para la formación de precipitados protectores o remover constituyentes agresivos del medio.

Los inhibidores pueden actuar de una de las siguientes formas:

- Puede adherirse en una película delgada sobre la superficie del material que se encuentra sujeto a corrosión.
- Puede inducir la formación sobre la superficie del material de un producto de corrosión espeso.
- Puede cambiar el ambiente, por ejemplo inactivando alguno de los componentes agresivos.
- Puede formar una capa pasivante, tan delgada que es inapreciable a simple vista.
- Puede formar por conversión superficial una capa de productos de corrosión apreciable.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES [6], [7], [8]

Una primera clasificación de los inhibidores se realiza en función de su interacción con las reacciones de corrosión. Los cuales se dividen en:

Inhibidores Anódicos

Estos inhibidores tienden a aumentar la polarización del ánodo mediante la formación de una capa pasiva de producto de corrosión, razón por la cual se les llama pasivantes. La capa pasiva formada depende de la naturaleza del inhibidor y de las condiciones termodinámicas.

Algunos de estos inhibidores, al ser oxidantes, pueden llegar a convertirse peligrosos cuando se encuentran en concentraciones insuficientes ya que incrementan el proceso corrosivo sin llegar a formar una capa pasiva.

Inhibidores Catódicos

Estos actúan aumentando la polarización del cátodo mediante una de las siguientes formas:

- Dificultando la descarga de los iones H^+ en medio ácido, o del hidróxido en medio básico.
- Reaccionando con el oxígeno disuelto, impidiendo la formación del hidróxido necesario para la formar productos de corrosión con el metal.
- Reduciendo las reacciones catódicas por depósito de productos insolubles.

Inhibidores Mixtos

Son llamados de esta forma ya que son capaces de inhibir o dificultar las reacciones anódicas y catódicas simultáneamente, pero en diferente grado.

Una segunda clasificación se establece en función de la naturaleza química de la molécula usada como inhibidor. En este caso se dividen en:

Inhibidores Inorgánicos

Los inhibidores inorgánicos comúnmente utilizados son las sales cristalinas, por ejemplo, cromato y molibdato de sodio. Los únicos grupos activos de estos compuestos que funcionan para reducir la corrosión son los aniones.

Inhibidores Orgánicos

Este tipo de inhibidores forman una capa hidrófoba sobre la superficie del metal para prevenir su disolución. La eficiencia de este inhibidor depende de la composición química y su estructura molecular, así como su afinidad con el metal. Se clasifican en aniones y cationes orgánicos. Inhibidores como sulfonatos y fosfonatos entran en la categoría aniones. Productos químicos con los grupos activos como alifáticos y aminas aromáticas con carga positiva son cationes orgánicos. Este tipo de inhibidor orgánico está a menudo en forma de líquido o cera.

Una tercera y última clasificación que hace referencia a su mecanismo de trabajo, los cuales se clasifican en:

Inhibidores de adsorción

Los inhibidores de adsorción son aquellos inhibidores que se quimiadsorben sobre la superficie del material e impiden las reacciones electroquímicas. Esta es la forma de actuar más común de los inhibidores.

Inhibidores que actúan por formación de películas protectoras

Estos se clasifican en dos tipos, los inhibidores por precipitación entre los cuales se sitúan aquellos que, en su reacción con el metal, forman una película tridimensional sobre la superficie del metal, y los pasivantes que actúan por formación de una película pasiva sobre el metal.

2.3 MIEL NATURAL [5], [9], [10]

La miel es un fluido dulce y viscoso producido por las abejas a partir del néctar de las flores o de secreciones de partes vivas de plantas o de excreciones de insectos chupadores de plantas. Las abejas lo recogen, transforman y combinan con sustancias propias y lo almacenan en los panales donde madura.

La técnica que involucra la extracción de miel de los panales de la colmena es conocida como apicultura. Las características físicas, químicas y organolépticas de la miel vienen determinados por el tipo de néctar que recogen las abejas. Según esto, existe la miel de flores y el mielato o miel de bosque. En cuanto a la primera, se distinguen al menos dos tipos de miel: monofloral (cuando el néctar proviene de una sola especie) y la multifloral, proveniente del néctar de varias especies vegetales.

La miel de flores es transparente y se solidifica con el tiempo dependiendo de su procedencia vegetal y de la temperatura. Por debajo de 14°C se acelera el proceso de solidificación. El estudio del polen en la miel virgen –melisopalinología- permite determinar su origen floral. Un efecto secundario de la recolección del néctar y el polen para la producción de miel es la polinización, que es crucial para la reproducción de las plantas con flores.

2.4 REVISIÓN DE LA BIBLIOGRAFÍA

Los inhibidores naturales o verdes protegen el metal por una película adsorbida en la superficie. La primera aplicación como inhibidor de compuestos orgánicos se remonta 1930, en donde extractos de plantas (semillas, tallos, hojas etc.) se adicionaron en baños de dcapado para el control de la corrosión ^[11].

EI-Etre ^[12], en 1998 introdujo la miel como inhibidor para el cobre en soluciones salinas (0,5M NaCl), el autor empleó las técnicas gravimétrica y polarización

potenciodinámica, logrando una máxima eficiencia del 89,0% por pérdida en peso a 1000 ppm de miel natural, a los 4 días de inmersión, atribuyéndose a un fenómeno de adsorción, sugiriendo el ajuste a la isoterma de adsorción de Langmuir. El investigador encontró que al aumentar el tiempo de los ensayos fue propicio el crecimiento de una colonia de hongos en solución, aumentando la cinética de los procesos corrosivos, por biodegradación del inhibidor natural.

En el 2000, A.Y. El-Etre, M. Abdallah^[13] evaluaron la miel natural como inhibidor de un acero al carbono en una solución procedente de un campo petrolero con una concentración en ppm de 129200 Cl⁻, 1336 Br⁻, 522 SO₄⁻, y 82,4 HCO₃⁻. Para el desarrollo de la investigación aplicaron las técnicas gravimétricas y polarización potenciodinámica. Consiguiendo una máxima eficiencia de inhibición del 86,8% por la técnica electroquímica de curvas Tafel y 91,23% por pérdida de peso al primer día, a 400 ppm de miel natural. Los autores encontraron que al aumentar las concentraciones salinas del medio se reduce el tiempo de aparición de hongos en la solución, postulando la miel como un posible reductor de la velocidad de corrosión en las refinerías de petróleo. El modelo de adsorción propuesto fue el de Langmuir. Los investigadores referencian la dificultad de saber cuál de los componentes de la miel es el responsable de la inhibición, por lo que atribuye la adsorción a la posible formación de complejos poliméricos con los iones metálicos y a un efecto sinérgico con todos los constituyentes de la miel natural.

En el 2003, el investigador James D. Spanos, publicó una US patente relacionando la miel como inhibidor de compuestos salinos^[14], el ensayo de corrosión lo realizaron según NACE TM-01-69 PNS para dos tipos de miel alcanzando una máxima reducción de la corrosión en un 80,2% a la mayor concentración de miel en solución (100000 ppm).

Posteriormente en el 2006, en la University of Manchester Institute of Science, Yin Jin Yee ^[8], investigó la miel y extractos de hierbas como inhibidor de corrosión de aluminio, cobre, hierro y zinc en dos soluciones una a 1M de Na₂SO₄ y otra a 0,5M

de NaCl, la técnica utilizada fue la polarización potenciodinámica. La cantidad de miel de trabajo fue de 2 gr por litro de solución. El efecto de la miel natural como inhibidor según el autor fue selectivo para algunos materiales. La adición de miel para un mismo electrolito de NaCl, determinó que no tenía influencia para el aluminio, una significativa disminución de la densidad de corriente para el hierro y cobre, y de aumento de la densidad de corriente de corrosión para el Zinc.

En el 2008, los investigadores I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač y J. Vorkapić-Furač^[15], emplearon dos tipos miel (chestnut y acacia) y jugo de rábano como inhibidores de corrosión del estaño en una solución al 3% de NaCl. Los autores emplearon las técnicas de pérdida en peso y polarización potenciodinámica, logrando una máxima eficiencia de inhibición de 93% luego de 24 horas de inmersión al mezclar solución de rábano con 1000 ppm de chestnut y 90% con la misma solución pero con 1000 ppm de acacia, este último fue por el método potenciodinámico. Los autores partieron de un estudio previo el cual determinó la cantidad y tipo de flavonoides de los dos tipos de miel por medio de RP-HPLC (por sus siglas en ingles Reversed-phase chromatography), estos compuestos (minoritarios en la composición de la miel) fueron uno de los responsables de las propiedades de inhibición de la miel natural, argumentando la formación de quelatos con los iones metálicos (compuestos poliméricos) y su espontánea ubicación en la superficie. De nuevo la máxima eficiencia de inhibición aumentó al aumentar las concentraciones de la miel. El modelo de adsorción se ajustó al de la isoterma de Langmuir, los valores del cambio de la energía libre de Gibbs estuvieron cercanos, siendo el más bajo -21,18 KJ/mol para el sistema Chestnut miel más solución de rábano, indicando una adsorción física. El autor no reportó la presencia de hongos en el medio al desarrollar la técnica gravimétrica.

En el 2010, los autores R. Rosliza, W.B. Wan Nik, S. Izman, Y. Prawoto^[16], investigaron el efecto inhibidor de la miel en una aleación de Al-Mg-Si, por medio de técnicas electroquímicas en agua de mar natural, alcanzando una eficiencia de inhibición del 91,85% por medio de la técnica polarización potenciodinámica,

89,61% por la resistencia a la polarización lineal y 90,36% por impedancia electroquímica, en todas a la máxima concentración de miel en solución (1000 ppm). El modelo de adsorción convergió con los estudios previos al de Langmuir, los valores de la energía libre de Gibbs fueron todos cercanos siendo el más bajo el de -29,43 KJ/mol, indicando una adsorción de carácter física. Los autores construyeron un circuito equivalente simple (resistivos-capacitivo), en el cual aumentó R_{ct} y disminuyó C_{dl} con el aumento de la concentración del inhibidor, lo que indica formación de una película superficial.

En el presente trabajo se estudió la eficiencia de inhibición de la miel natural en un acero API 5L grado B, mediante diferentes técnicas electroquímicas (Resistencia de polarización R_p , Extrapolación de Tafel, y espectroscopia de impedancia) en una salmuera al 3% de NaCl, variando la concentración de miel y los tiempos de inmersión. Para determinar el mecanismo de corrosión se utilizaron las técnicas microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia confocal sobre las probetas después de los ensayos.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo de grado se determinó la eficiencia de inhibición de la miel natural sobre un acero API 5L grado B expuesto a una solución salina, por medio de técnicas electroquímicas utilizando la metodología que se describe a continuación:

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

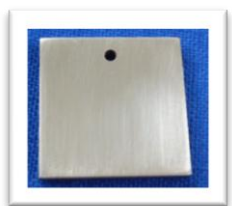
En esta primera etapa del trabajo de grado se realizó la revisión de diversas fuentes bibliográficas como libros especializados, bases de datos referentes a los temas de interés en esta investigación, artículos recientes publicados en revistas nacionales e internacionales, e intercambio de información con el grupo de investigaciones en corrosión de la UIS (GIC).

3.2 ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS

Se adquirieron los reactivos para el desarrollo de la metodología propuesta. Además se adquirió el acero API 5L grado B, para posteriormente fabricar las probetas.

3.3 ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS

Figura 1: Probeta de Acero API 5L grado B usada para ensayos electroquímicos



Fuente: los autores

Dimensiones de la probeta:

- 20mm de lado
- 3mm de espesor
- $78,5\text{mm}^2$ Área de exposición en la celda plana

Se elaboraron 30 probetas de acero API 5L grado B (figura 1), el cual es un acero al carbono y de amplio uso en la fabricación de tuberías de transporte de crudo y gas.

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B.

3.4.1 Análisis de Composición Química. En la tabla 1 se encuentra la composición química del Acero API 5L grado B y los valores especificados de acuerdo a la norma API 5L (Specification for Line Pipe) para un acero grado B, tomada de la tesis de maestría titulada “EVALUACIÓN DEL EFECTO SINERGÍSTICO ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y EL CONTENIDO DE CO₂ SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO API 5L GRADO B, MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS” [17].

Tabla 1: Resultados del análisis de composición química.

ELEMENTO %	SECCIÓN DE TUBERÍA	ESPECIFICACIÓN API 5L GRADO B
Carbono	0.253 ± 0.002	0.28 máx.
Manganeso	0.438 ± 0.001	1.20 máx.
Fosforo	0.012 ± 0.001	0.030 máx.
Azufre	0.015 ± 0.001	0.030 máx.
Silicio	0.280 ± 0.001	---
Cobre	0.101 ± 0.002	---
Níquel	0.073 ± 0.001	---
Cromo	0.060 ± 0.001	---
Niobio	0.002 ± 0.002	---
Vanadio	0.002 ± 0.001	---
Titanio	0.002 ± 0.001	0.04 máx.
Hierro	Balance	---

Fuente. Oscar Rey, [17]

3.4.2 Análisis Metalográfico. Para el análisis Metalográfico las probetas fueron preparadas según las especificaciones de la norma ASTM E 3 del 2007. Para revelar la microestructura del acero trabajado, la probeta fue atacada

químicamente con solución de Nital al 2% durante 12 segundos, según las especificaciones de la norma ASTM E 407 de 2007. En la micrografía se observó la microestructura del acero API 5L grado B, la cual consta de una matriz ferrítica con presencia de granos de perlita equiaxial distribuidos en toda la matriz, con tamaño de grano ferrítico N° 7 no homogéneo, de acuerdo con la norma ASTM E-112 de 2010.

Figura 2: Microestructura de matriz ferrítica con granos de perlita equiaxial distribuidos en la matriz a 100X.



Fuente. Los Autores.

3.4.3 Ensayo de dureza Rockwell. Se le tomó la dureza a 6 puntos en la sección transversal de la probeta con un medidor en escala Rockwell A, con una carga aplicada de 60 Kg y un indentador con punta de diamante de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E18 de 2008. En la tabla 2 se encuentran los valores de dureza obtenidos.

Tabla 2: Valores de dureza.

PUNTO	DUREZA ROCKWELL A
1	45,5
2	47
3	47,2
4	45,5
5	47,5
6	48
D _{promedio}	47±1

Fuente: Los autores

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LA MIEL NATURAL

Los resultados del análisis fisicoquímico de la miel natural se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3: Análisis fisicoquímico

PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO
Humedad	%	18,01
Ceniza	%	0,22
Acidez	Meq/1000g	3,88
Proteína	%	0,34
Azúcares totales	%	71,28
Azúcares reductores	%	69,35
Sacarosa aparente	%	1,93

Fuente: Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos

3.6 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

Figura 3: Equipos utilizados para las pruebas electroquímicas



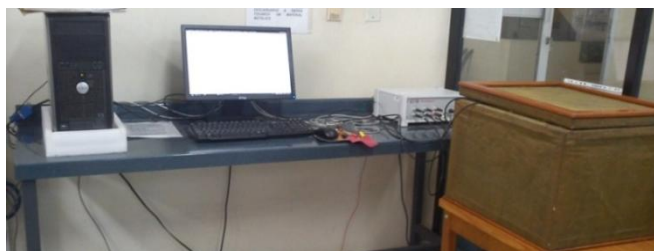
a. Bipotenciostato ACM.



b. Celda electroquímica plana



c. Jaula faraday



d. Montaje completo, Grupo de Investigación en Corrosión

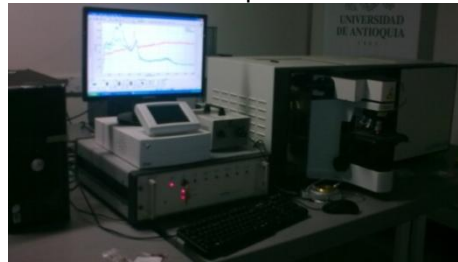
Fuente: Los Autores

Figura 4: Espectrofotómetro infrarrojo de Fourier (marca Biker, modelo tensor 27), Laboratorio de instrumentos, Universidad Industrial de Santander.



Fuente: Los Autores

Figura 5: Espectrofotómetro RAMAN, Laboratorio de Espectroscopia RAMAN, Universidad de Antioquía.



Fuente: Los Autores

3.7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con el conocimiento previo de los materiales a utilizar, tales como el NaCl, miel natural y el acero API 5L grado B, y la teoría involucrada en el mecanismo de inhibición, se realizó el respectivo montaje para determinar la eficiencia de inhibición de la miel natural sobre un acero API 5L, grado B expuesto a una solución salina.

Tabla 4: Variables utilizadas en el estudio de la eficiencia de inhibición de la miel natural en el acero API 5L grado B.

VARIABLE	NIVELES
[Miel]	Variable
Tiempo	Variable
Electrolito	Fijo

Fuente: Los Autores

Para efectuar el diseño de experimentos se tuvieron en cuenta parámetros tales como: Concentración de la miel y tiempo de inmersión a temperatura ambiente. En

la Tabla 4, se presenta un resumen de las variables que se utilizaran en esta actividad con sus respectivos niveles.

El modelo estadístico obtenido fue un multinivel 3^2 , donde el exponente es el número de variables y el radical es el número de valores que va a tomar la variable. En la tabla 5 se muestra las variables con sus respectivos valores.

Tabla 5: Variables con sus respectivos valores.

[miel] (ppm)	1000	3000	5000
Tiempo (días)	0	14	28

Fuente: Los Autores

Se consideró una (1) repetición, por lo que el total de ensayos fue 18, estableciendo (1.0) como punto máximo, (0,0) como punto medio y (-1.0) como punto mínimo, donde se analizará la concentración máxima de miel de 5000ppm y un mínimo de 1000ppm respectivamente, con una variación en días, de máximo 28 días y mínimo 0 días. En las tabla 6 y 7 se presenta el modelo estadístico y el diseño experimental.

Tabla 6: Modelo estadístico para la elaboración de las pruebas

	BLOCK	[miel] ppm	tiempo días	Eficiencia DC %	Eficiencia AC %
1	1	1,0	0,0		
2	1	0,0	0,0		
3	1	0,0	1,0		
4	1	-1,0	1,0		
5	1	1,0	1,0		
6	1	-1,0	0,0		
7	1	-1,0	-1,0		
8	1	1,0	-1,0		
9	1	0,0	-1,0		
10	2	0,0	0,0		
11	2	0,0	1,0		
12	2	0,0	-1,0		
13	2	1,0	-1,0		
14	2	1,0	0,0		
15	2	-1,0	-1,0		
16	2	1,0	1,0		
17	2	-1,0	1,0		
18	2	-1,0	0,0		

Fuente: Los autores

Tabla 7: Diseño se experimentos

Multilevel Factorial Design Attributes				
Design class: Multilevel Factorial				
File name: <Untitled>				
Base Design				
Number of experimental factors: 2				
Number of blocks: 2				
Number of responses: 2				
Number of runs: 18				
Error degrees of freedom: 11				
Randomized: Yes				
<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Levels</i>	<i>Units</i>
[miel]	-1,0	1,0	3	ppm
tiempo	-1,0	1,0	3	días
<i>Responses</i>	<i>Units</i>			
Eficiencia DC	%			
Eficiencia AC	%			

Fuente: Los autores

Se realizará un ensayo fuera del diseño experimental con su respectiva repetición, bajo las siguientes condiciones:

[miel]: 3000ppm

Tiempo: 14 días

La variante en este ensayo respecto al diseño inicial de experimentos fue que se adicionó 15% etanol en volumen al electrolito, estos datos exploratorios, servirán como referencia para futuras investigaciones.

3.8. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El procedimiento realizado antes de suspender cada cupón en su respectivo electrolito se hizo según la norma ASTM G1-90:

- Pulido de las probetas de acero API 5L grado B con papel carburo de silicio número: 80, 120, 240, 320, 400 y 600.
- Desengrasado con agua y etanol.
- Secado con aire caliente

Se prepararon 5 soluciones de un litro cada una, que luego fueron usadas como electrolitos. Cada solución estaba compuesta de la siguiente forma,

- Blanco: solución al 3%NaCl. (30,93gr NaCl/L solución)
- 1000ppm: solución al 3%NaCl + 1,0gramos Miel natural.
- 3000ppm: solución al 3%NaCl + 3,0gramos Miel natural.
- 5000ppm: solución al 3%NaCl + 5,0gramos Miel natural.
- 1000ppm: solución al 3%NaCl + 1,0gramos Miel natural + 15% Etanol vol.

Posteriormente las probetas fueron suspendidas en su respectivo electrolito y retiradas al cabo de, 14 y 28 días. (Ver figura 4.)

Figura 6: Probetas suspendidas en su respectivo electrolito



Fuente: los autores

3.9. DESARROLLO DE LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

3.9.1 Potencial de Corrosión. Antes de realizar cada prueba electroquímica, fue necesario determinar el potencial de circuito abierto, el cual no debe variar en más de 5mV. Para este estudio el tiempo de estabilización fue de 10 minutos.

3.9.2 Resistencia a la polarización lineal. A partir de este ensayo se obtiene una curva de Voltaje Vs Corriente. La pendiente de la recta tangente a el punto de la curva cuando la corriente tiende a cero es lo que se llama resistencia a la polarización lineal, entre mayor la resistencia menor es la tendencia del material a

corroerse. Para la realización de esta prueba se hizo un barrido de potencial de $\pm 20\text{mV}$ respecto al potencial de corrosión.

3.9.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Este ensayo se empleó con el fin de conocer el comportamiento eléctrico de la interfaz material electrolito. Los parámetros empleados para la medición de la impedancia fueron:

- Amplitud: 10 mV.
- Barrido de frecuencia: 30000-0,01Hz.

Para el análisis de este tipo de ensayos se ajustó un circuito equivalente con el cual es posible obtener los valores de resistencia de la solución, resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa electroquímica.

3.9.4 Curvas Tafel. Para la realización de este ensayo se llevo a cabo un barrido de potencial desde -1000mV hasta 250mv respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 1mV/seg.

3.9.5 Cálculo de la Velocidad de Corrosión. La velocidad de corrosión CR puede ser calculada por medio de la ley de Faraday, ecuación 1 [18].

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW$$

Ecuación 1. Velocidad de Corrosión

Donde CR esta dado en mm/año,
 i_{corr} : Densidad de corriente a la que ocurre a la que ocurre la disolución del material en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

K_1 : 3.27×10^{-3} , mm.g/ $\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$

ρ : Densidad en g/cm^3

EW: Peso equivalente adimensional.

CR: Velocidad de corrosión sin inhibidor

R'_{ct}: Resistencia del circuito con inhibidor

R_{ct}: Resistencia del circuito sin inhibidor

C'_{dl}: Capacitancia con inhibidor

C_{dl}: Capacitancia sin inhibidor

R'_p: Resistencia a la polarización con inhibidor

R_p: Resistencia a la polarización sin inhibidor

3.9.7 Cálculo de la isoterma de Langmuir. El cálculo de la isoterma de Langmuir se llevó a cabo mediante la aplicación de la ecuación 4 [16], [19], [20], [21]. Entre más cercano sea el corte de la regresión lineal de la isoterma experimental al punto (0,0) mejor será el ajuste al modelo de Langmuir.

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K}$$

Ecuación 4. Isotherma de Langmuir.

Donde,

K: Constante de equilibrio de adsorción C: Concentración del inhibidor
Θ: Superficie cubierta.

3.9.8 Relación termodinámica. La ecuación 5 [15], [16], [21] muestra la relación termodinámica para la energía libre de adsorción y la constante de equilibrio de adsorción.

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \left[-\frac{\Delta G}{RT} \right]$$

Ecuación 5. Relación termodinámica

Donde, 55.5mol dm⁻³ es la concentración molar de agua en solución, T es la temperatura y R es la constante de los gases.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados más relevantes y análisis obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo a las actividades propuestas en el diseño experimental. Siguiendo con el orden adoptado en la metodología primero se presentarán los resultados de la resistencia a la polarización lineal, seguido por los de impedancia electroquímica y por último las curvas Tafel. Los cálculos de la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y la velocidad de corrosión en mm/yr se realizaron bajo la norma ASTM G 3-89.

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1.1 Resistencia a la polarización lineal (RP). Las pendientes obtenidas por el método de resistencia a la polarización lineal, para todas las diferentes combinaciones de tiempo y concentración de miel natural, se observan en la tabla 8. Se identificó que la magnitud de la pendiente R_p aumentó al incrementar la concentración de miel natural, de 0 a 1000 ppm estando acorde a lo encontrado en la literatura [12], [13].

Tabla 8: Resistencia a la polarización lineal en Ω/Cm^2 a las diferentes condiciones de exposición.

Tiempo (días) \ [miel] ppm	0	1000	3000	5000
0	341,4	705,9	574,8	489,7
14	380	802,6	587,2	584,9
28	336,9	350	843,5	730,6

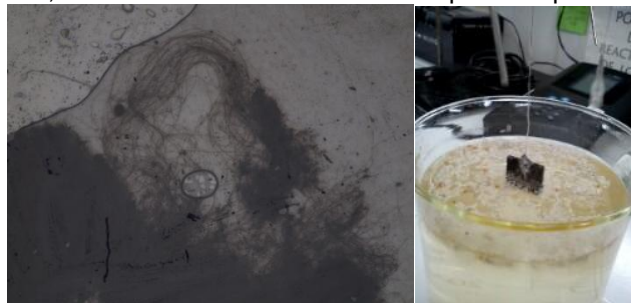
Fuente: Los autores

A concentraciones superiores a 3000 y 5000 ppm se obtuvo menores valores en magnitud de resistencia a la polarización en comparación a la de 1000 ppm, indicando una posible desorción del inhibidor, debido a interacciones de cargas entre las moléculas ya adsorbidas y las que se encuentran en el seno de la

solución. Lo anterior no se reporta en la literatura debido a que en las investigaciones los autores llegan hasta 1000 ppm de miel natural.

Después de 7 días de inmersión el inhibidor interactuó, tanto con los iones Cl^- , como con una especie de microorganismos en el medio, los cuales se evidenciaron por inspección visual al electrolito entre los 5 y 7 días de inmersión, ver figura 7. Su presencia se debe a que uno de los constituyentes principales de la miel son los carbohidratos, fuente primordial utilizada para el crecimiento celular de unos microorganismos como los hongos blancos, como lo referencia el autor A. Y. El-etre [12], [13], [22], [23], [24]. Por la morfología del crecimiento, el pH y la temperatura de trabajo, estos son clasificados en filamentosos aeróbicos [25]. Básicamente estos hongos modifican el medio por el consumo de carbohidratos o azúcares y oxígeno para producir la energía y dióxido de carbono.

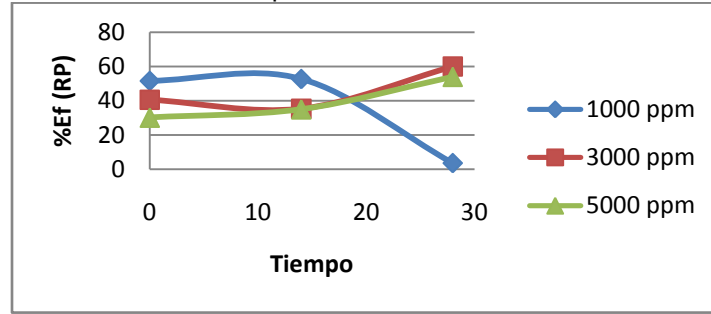
Figura 7: Imágenes de los hongos a 50x, a una concentración de 5000 ppm después de 21 días de exposición, sin renovación de la solución en pruebas preliminares.



Fuente: Los autores

A 28 días de exposición, la eficiencia de inhibición a 1000 ppm disminuyó a 3,7%, como se observa en la figura 8, a diferencia de 3000 y 5000 ppm de miel natural en las que la eficiencia aumentó a 60% y 53,9% respectivamente, indicando en el primer caso, un aumento de la corrosión por la disminución de la cobertura de inhibición con el tiempo, como lo referencia la literatura [12], [13], [23]. Esto es debido a la biodegradación del inhibidor por la presencia de los hongos, lo mismo que benefició la eficiencia a 28 días de 3000 y 5000 ppm, dado que por el consumo del inhibidor existen en el medio menos moléculas para interferir entre ellas en el proceso de adsorción y causar la desorción.

Figura 8: % Eficiencia de inhibición por la técnica de LPR en Ω/Cm^2 Vs tiempo en días.

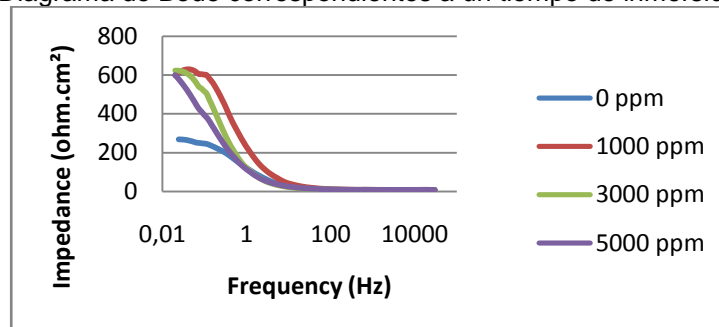


Fuente: Los autores

4.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es muy útil en la evaluación de materiales, en especial se aplicó para el acero API 5L Grado B, en un medio de salmuera con y sin inhibidor, esta técnica se convirtió en una ayuda muy importante en la determinación del mecanismo de corrosión. Los componentes de los modelos de los circuitos equivalentes se asimilan a los procesos fisicoquímicos que en nuestro caso involucra la adsorción o formación de películas. Los resultados del monitoreo experimental se observan a continuación:

➤ **0 días de exposición**

Figura 9: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 0 días



Fuente: Los autores

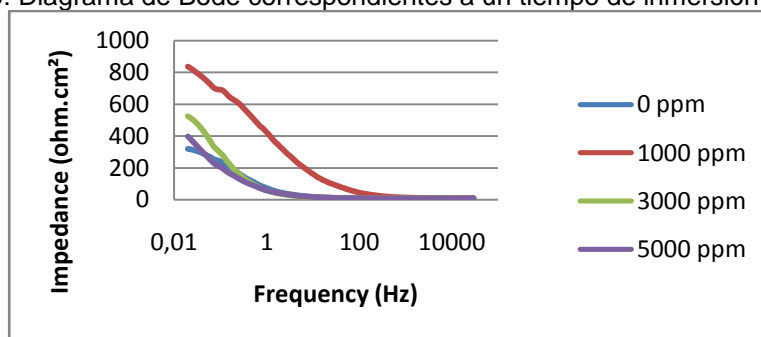
En los diagramas de Bode a los 0 días de inmersión, ver figura 9, se observa la formación de dos constantes de tiempo, por el cambio de pendiente a bajas frecuencias, en los sistemas 1000 y 3000 ppm de miel natural, con una mayor resistencia a la polarización que el de 5000 ppm. Esto está de acuerdo con los

resultados obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización, ya que, a altas concentraciones ocurrió la desorción del recubrimiento interfiriendo con la formación de la capa protectora. La menor magnitud de R_p fue la del blanco estando acorde a lo referenciado por los investigadores A.Y. El-Etre y M. Abdallah [12], [13].

➤ 14 días de exposición

En la figura 10, se observa los diagramas de Bode para todos los sistemas a los 14 días de exposición, como lo reportado por corriente directa en la R_p , la mayor resistencia a la corrosión se presentó a una concentración de miel natural de 1000 ppm, seguido por la de 3000 ppm, 5000 ppm y por último el blanco.

Figura 10: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 14 días



Fuente: Los autores

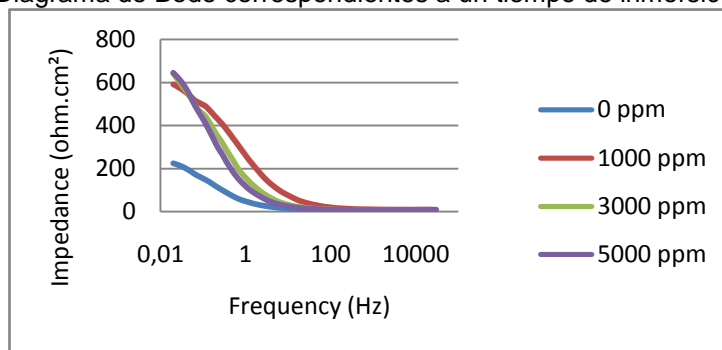
La concentración óptima para estos primeros días de inmersión se encuentra entre 1000 y 3000 ppm. Esto se debe a que existió el tiempo suficiente para la formación y ubicación en la interfaz de los complejos poliméricos. Cabe resaltar que la presencia de microorganismos en las soluciones estuvo interactuando en los sistemas después de los 7 días, afectando muy poco en la eficiencia de inhibición a los 14 días, por lo que se cambió la solución cada 7 días, controlando así la cantidad de hongos hasta los 14 días de inmersión.

➤ 28 días de exposición

A los 28 días, ver figura 11, los sistemas con mayor resistencia a la corrosión fueron 3000 ppm y 5000 ppm, esto en gran medida se debe a la biodegradación

del inhibidor, siendo consecuente con los resultados de la resistencia a la polarización, en los cuales la cobertura de inhibición aumentó con el respectivo incremento en la eficiencia de inhibición. Respecto a 1000 ppm, la densidad de corriente de corrosión fue mayor, respecto a los 14 días de inmersión.

Figura 11: Diagrama de Bode correspondientes a un tiempo de inmersión de 28 días.



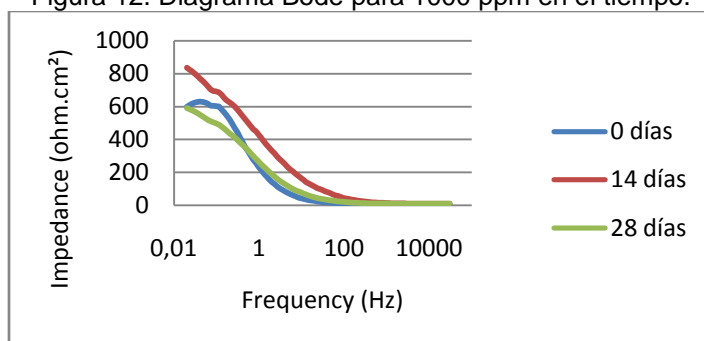
Fuente: Los autores

El fenómeno de inhibición de la miel natural del acero API 5L grado B, en medio de NaCl al 3%, se atribuye a un efecto sinérgico entre todos los constituyentes de la miel, para la formación de complejos poliméricos los cuales bloquean ciertas áreas activas en la superficie del metal, como lo referencia el autor A.Y. El-Etre y M. Abdallah [12], [13], [26], [27], [28]. Sin embargo el rol de los compuestos mayoritarios, como los azúcares (fructosa, sacarosa, maltosa, entre otros) es cuestionado, ya que promueven la propagación de microorganismos en la solución quedando algunos en suspensión y otros en la superficie del acero API 5L grado B, causando la biodegradación del inhibidor.

Respecto a los compuestos minoritarios de la miel, uno de los que toma gran importancia en el proceso de adsorción son los flavonoides (pigmentos vegetales), como lo referencia los autores Ehteram E. Noor, I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač y J. Vorkapić-Furač [15], [27], [29], [30] la cantidad y tipos de estos compuestos son aleatorios y dependen del tipo de planta donde recogen el polen las abejas [9]. Estos compuestos forman complejos poliméricos con los iones metálicos en el medio (quelatos), aumentando la cobertura del inhibidor.

4.1.3 Influencia del tiempo a una misma concentración. La influencia del tiempo en la adsorción del inhibidor fue particular para cada sistema. A bajas concentraciones (1000 ppm) la mayor cobertura fue a los 14 días, ver figura 12, debido a que el cambio en la solución a los 7 días aumentó la eficiencia de inhibición (más formación de complejos poliméricos en la superficie) ya que hubo control de los microorganismos en el medio.

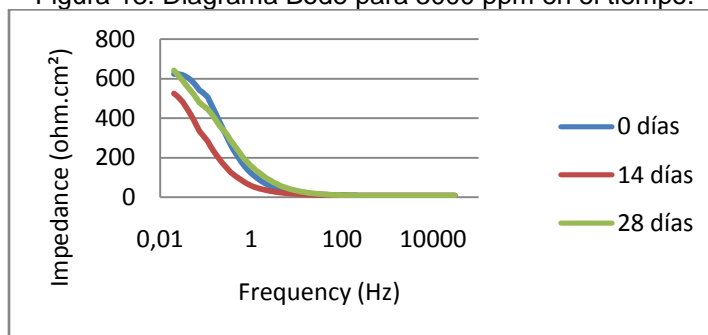
Figura 12. Diagrama Bode para 1000 ppm en el tiempo.



Fuente: Los Autores

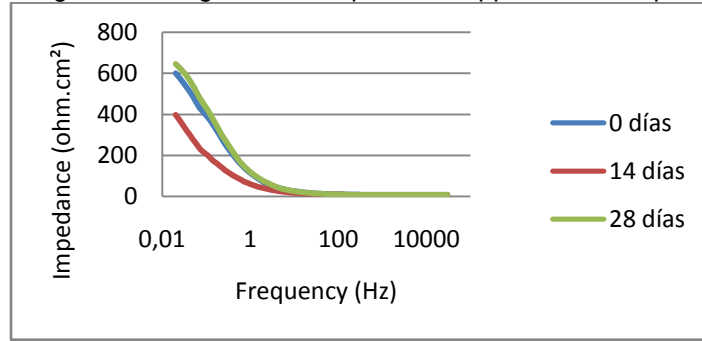
A 3000 y 5000 ppm de miel natural el mejor tiempo para la adsorción del inhibidor fue a los 28 días. A los 14 días se detectó una caída en la cobertura del inhibidor, como se observa en las figuras 13 y 14, por lo que a tiempos de exposición iguales o menores de 14 días, la mejor concentración para la protección del acero API 5L GRADO B fue de 1000 ppm, y para tiempos entre 14 y 28 días, la mejor concentración fue la de 3000 ppm. Los diagramas Nyquist y Bode (ángulo) para todos los sistemas se observan en el anexo F.

Figura 13. Diagrama Bode para 3000 ppm en el tiempo.



Fuente: Los Autores

Figura 14. Diagrama Bode para 5000 ppm en el tiempo.



Fuente: Los Autores

4.1.4 Análisis de impedancias por medio de circuito equivalente ^[31]. Para el análisis de impedancias por circuito equivalente se empleó el programa Zview versión 3.1c con el cual, se obtuvo los valores de resistencias y capacitancias en el circuito simulado. En las figuras 15 y 16 se observa el análisis, del blanco y a 5000 ppm a un tiempo de cero días, respectivamente.

Figura 15: Simulación Blanco, tiempo cero.

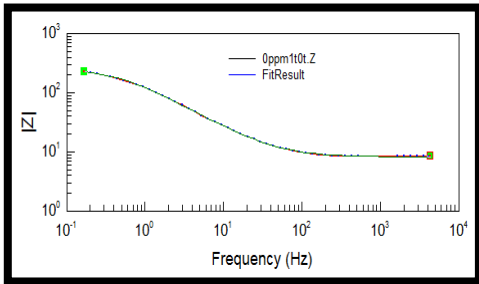
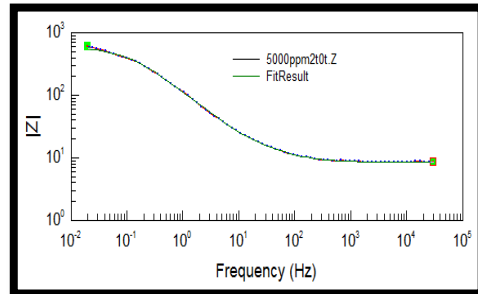


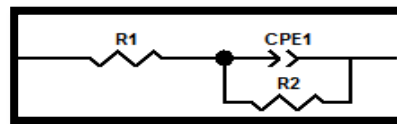
Figura 16: Simulación 5000ppm, tiempo cero.



Fuente: Los autores

Los circuitos equivalentes propuestos como modelos del comportamiento corrosivo del acero API 5L grado B en los diferentes electrolitos se presentan en las figuras 17 y 18.

Figura 17: Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero API 5L grado B en Salmuera.



Fuente: Los autores

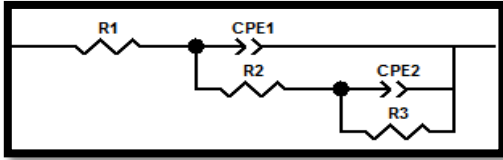


Figura 18: Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero API 5L grado B en Salmuera- miel.

Fuente: Los autores

En la Figura 17, R1 es la resistencia del electrolito, CPE1 es el elemento de fase constante y R2 es la resistencia a la transferencia de carga de la capa formada sobre la superficie del metal. En la Figura 18, R1 es la resistencia del electrolito, CPE1 es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución, R2 es la resistencia a la transferencia de carga de óxido formado sobre la superficie metálica, CPE2 es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal y R3 es la resistencia a la transferencia de carga de dicha fase. Los valores correspondientes a R3 y CPE2 se encuentran registrados en la tabla 9.

Tabla 9: Valores R3 y CPE2 obtenidos en el circuito equivalente.

Tiempo (días)	[miel] ppm	R3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2(F)	%Error
0	0	275,8	0,00156	1,0099
	1000	771,6	0,00091	1,0534
	3000	754,5	0,00047	2,1225
	5000	646,6	0,00019	2,4774
14	0	382	0,00384	1,3102
	1000	929	0,00058	1,7044
	3000	815,9	0,00183	2,636
	5000	610,4	0,00081	1,9122
28	0	284,8	0,00578	1,5601
	1000	618,8	0,00080	3,9633
	3000	617,4	0,00095	2,9069
	5000	753,7	0,00198	1,7731

Fuente: Los autores

Los porcentajes de error entre la simulación y la prueba experimental fueron cercanos al 4%, y el “chi” cuadrado se encontró cercano a 0, 0005. Los

porcentajes de eficiencia calculados a partir de diferentes parámetros de corrosión se encuentran registrados en la tabla 10.

Tabla 10: Eficiencia de inhibición por corriente alterna

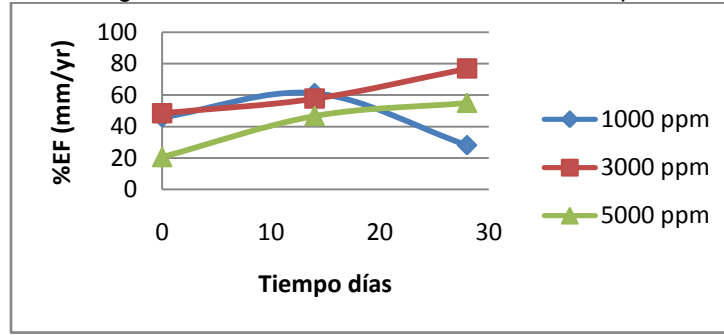
tiempo (días)	[] ppm	%EF (R3)	I _{corr} (μA/cm ²)	%EF (I _{corr})	mm/yr	%EF (mm/yr)
0	0	...	74,078	...	0,84	...
	1000	64,256	28,685	50,228	0,33	61,28
	3000	63,446	22,806	60,428	0,26	69,21
	5000	57,346	36,048	37,452	0,412	51,39
14	0	...	79,687	...	0,91	...
	1000	58,881	30,864	61,117	0,35	61,26
	3000	53,181	33,599	57,671	0,38	57,83
	5000	37,418	42,329	46,672	0,48	46,88
28	0	0	93,869	...	1,07	...
	1000	53,975	32,619	58,369	0,37	65,25
	3000	53,871	25,328	67,675	0,28	73,01
	5000	62,213	33,687	57,006	0,38	64,11

Fuente: Los autores

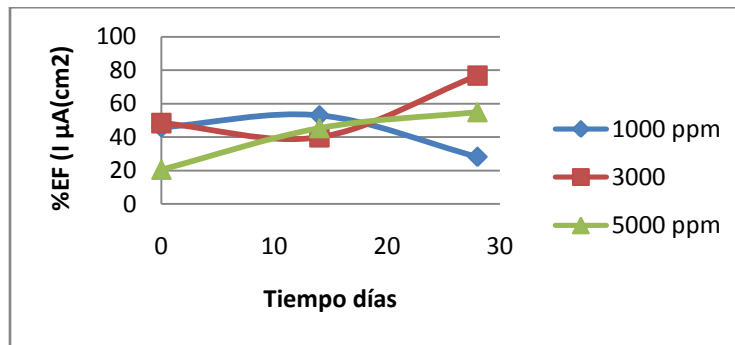
A 1000 ppm de miel natural, a bajas frecuencias, se obtuvieron valores negativos en el eje imaginario, indicando un comportamiento inductivo en la interfaz acero-película del inhibidor, lo cual está relacionado a la posible adsorción de moléculas orgánicas, iones H⁺, Cl⁻ o a un estado activo de picado dada las condiciones salinas, lo anterior es acorde a lo expuesto por el autor Ehteram A. Noor [18].

4.1.5 Polarización potenciodinámica (Tafel). Se monitoreó la variación del potencial vs la corriente de corrosión para el blanco y los diferentes sistemas de concentración inhibidor-salmuera en el tiempo, para identificar el daño producido y la influencia que tiene la adición de la miel en la corrosión del acero API 5LXB en la salmuera. En las figuras 19 a) y b), se observa las curvas de eficiencias de inhibición respecto a la densidad de corriente de corrosión y a la velocidad de corrosión en mm/yr.

Figura 19: % Eficiencia de inhibición Vs tiempo



a) Eficiencia por Velocidad de corrosión



b) Eficiencia por densidad de corriente de corrosión

Fuente: Los Autores.

Tabla 11: Eficiencias de inhibición por corriente directa.

Tiempo (días)	[] ppm	%EF (Rp)	Icorr (μA/Cm ²)	%EF (icorr)	mm/yr	%EF (mm/yr)
0	0	57,6	0,66
	1000	51,6	31,3	45,7	0,36	45,7
	3000	40,6	29,7	48,4	0,34	48,4
	5000	30,2	45,8	20,5	0,52	20,5
14	0	79,4	0,91
	1000	52,7	37,4	52,9	0,43	52,9
	3000	35,3	47,7	39,9	0,54	39,9
	5000	35	43,3	45,4	0,50	45,4
28	0	78,4	0,90
	1000	3,7	56,4	28,1	0,64	28,1
	3000	60	18,1	76,8	0,21	76,8
	5000	53,9	35,2	55,0	0,40	55,0

Fuente: Los Autores

Los valores de la eficiencia calculada por icor y por mm/yr, se observan en la tabla 11. Para el cálculo del peso equivalente del acero API 5L grado B, se usaron las fracciones másicas dadas en la tabla 1, del análisis de la composición química, y siguiendo la norma ASTM G-102.

➤ **0 días de inmersión**

En el anexo B se observa las curvas Tafel de los sistemas, con el desplazamiento hacia la izquierda respecto al blanco (0 ppm de miel natural), la menor densidad de corriente fue para el sistema con una concentración de miel natural de 3000 ppm. A la mayor concentración el resultado fue acorde a lo reportado en las dos secciones anteriores (desorción), lo cual explica la baja eficiencia de inhibición a 5000 ppm en relación a 1000 y 3000 ppm. El potencial de corrosión tendió en general a ser menor y más negativos a concentraciones inferiores y superiores a 1000 ppm respectivamente.

➤ **14 días de inmersión**

Dado el crecimiento de los hongos en suspensión después de 7 días, como se reportó por las técnicas de Resistencia a la polarización lineal e Impedancia electroquímica, el efecto en la inhibición fue mínimo encontrándose una tendencia de aumentó respecto a lo observado a los 7 días. A los primero días de exposición la concentración óptima del inhibidor estuvo en el rango de 1000 a 3000 ppm.

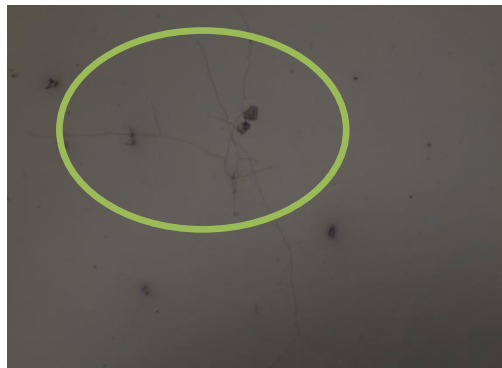
➤ **28 días de inmersión**

Al máximo tiempo de inmersión aumentó la densidad de corriente de corrosión para el sistema de 1000 ppm de miel natural respecto a lo observado a los 14 días, la eficiencia de inhibición fue de 28,1%, asociándose principalmente a la biodegradación del inhibidor. A 3000 y 5000 ppm de miel natural de nuevo se aumentó la eficiencia de inhibición a 76,8 y 55,0%, respectivamente respecto a los 14 días, esto está de acuerdo con los resultados de EIS y R_p , asociándose básicamente al aumento de la cobertura de inhibición por el consumo del exceso de inhibidor causante de la desorción. La concentración de miel natural óptima

para la inhibir la corrosión por sales del acero API 5L XB, por el método de polarización potenciodinámica fue de 3000ppm.

4.1.6 Preliminares con Etanol. Dado la presencia de hongos en solución, se implementó la adición de etanol en la solución, ya que en la literatura esta sustancia inhibe la aparición y crecimiento de los hongos [5], destruyendo su pared celular [32].

Figura 20: Identificación de hongos en la solución con etanol 15% de etanol después de 14 días de inmersión a 50 x.



Fuente: Los Autores

Siguiendo con lo propuesto en la metodología se comparó la acción del etanol al día 14 con 3000 ppm de miel natural. La R_p del sistema solo con 3000 ppm de miel fue de $575,1 \Omega/\text{cm}^2$ siendo más alta que $472 \Omega/\text{cm}^2$ obtenida con la adicción del 15% en volumen de etanol. La acción de los hongos sobre el inhibidor fue reducida mas no eliminada, dado que no se observó hongos por inspección visual pero al llevarlas al microscopio Olympus BX41 se evidenció su presencia, ver figura 20. El etanol actuó en la eliminación de hongos y en el mecanismo de inhibición del acero, dejando desprotegida la superficie e incluso aumentando el daño.

4.1.7 Análisis termodinámico de la adsorción. La adsorción involucra la disminución de la corrosión por bloqueo de los sitios activos o áreas expuestas a una solución agresiva, las moléculas o iones cubren la superficie del metal por desplazamiento de moléculas de agua en el plano interior de Helmholtz, para

protegerlo. La adsorción de estas moléculas o iones en la superficie del metal dependen de la naturaleza de carga del metal, el modo de adsorción y el tipo de electrolito en solución. El modo de adsorción de la miel natural en el acero API 5L grado B, se basó en la isoterma de Langmuir, por lo reportado en la literatura [13], [15], [16]. Por tanto, se trazaron las isotermas de adsorción experimentales correspondientes a este sistema y se hizo el ajuste por regresión lineal de las mismas a las isotermas teóricas (ver anexo c). El modelo de Langmuir se basa en que todos los sitios adsorbidos son equivalentes y el enlace de la partícula ocurre independiente si los sitios cercanos están ocupados o desocupados [16].

Tabla 12: Cambio del valor de la energía libre de Gibbs para el proceso de adsorción.

tiempo	Corte (mg/L)	Kads (dm ³ /mol)	ΔG (kJ/mol)
0	2250	69,3333	-20,2082
14	2,12	73584,9	-37,2633
28	1,381	112962	-38,3125

Fuente: Los Autores

En la tabla 12, se observa que los valores del cambio de la energía libre de Gibbs son negativos y muy cercanos entre sí, indicando que el proceso de adsorción fue espontaneo. Dado que el valor reportado en la literatura como el límite de transición entre la adsorción física y química es -40 KJ/mol [16], el mecanismo de inhibición de la miel natural fue debido a la fisisorción.

4.1.8 Análisis estadístico de los datos experimentales. Posteriormente a la recopilación de los datos de las pruebas electroquímicas realizadas según las condiciones establecidas en el diseño de experimentos, se realizó un análisis estadístico, tanto para la eficiencia de inhibición calculada por el método que emplea corriente directa, resistencia a la polarización lineal, a la que llamamos eficiencia DC, como por el que emplea corriente alterna, Espectroscopia de impedancia electroquímica, a la que llamamos eficiencia AC, con un 88% y 94% de confiabilidad respectivamente, con el fin de comprobar la veracidad de los

resultados y los efectos e influencias de las variables de estudio sobre la eficiencia de inhibición de la miel.

Este análisis estadístico se realizó con la ayuda de un programa estadístico, con el cual se obtuvieron el diagrama de Pareto, la gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia y el análisis de varianza.

Figura 21: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia DC

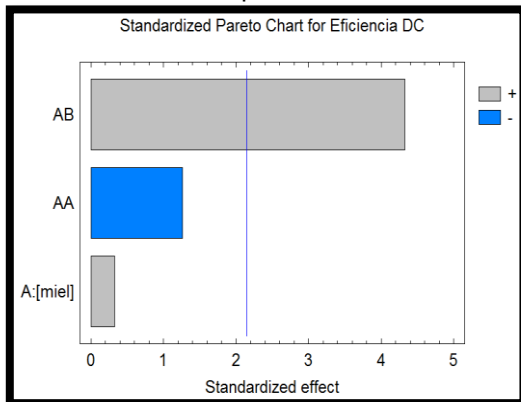
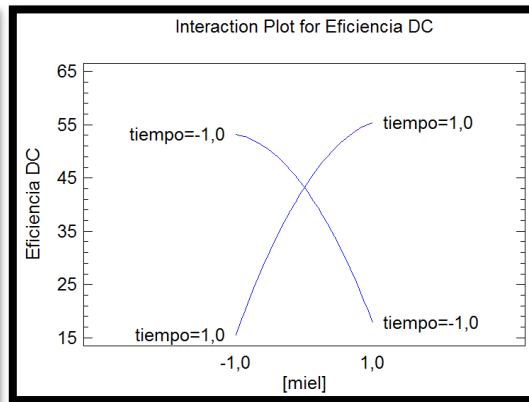


Figura 22: Gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia DC



Fuente: Los autores

Figura 23: Diagrama de Pareto para la variable de respuesta eficiencia AC

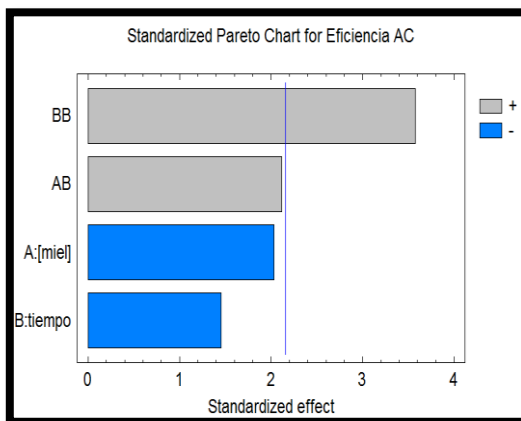
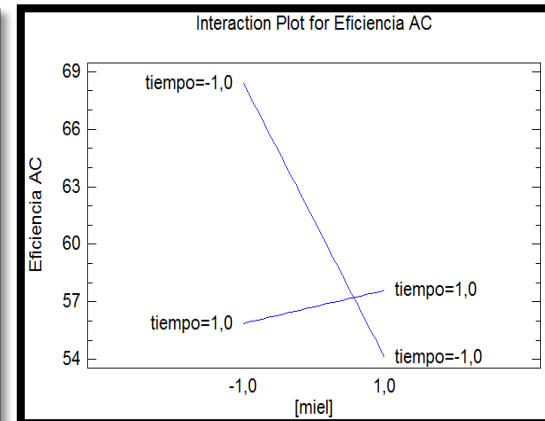


Figura 24: Gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia AC



Fuente: Los autores

Los datos se ajustaron a un modelo exponencial de segundo grado tanto para la eficiencia DC y como para la eficiencia AC. Al realizar el análisis del diagrama de

Pareto y la gráfica interacción de las variables sobre la eficiencia DC, figuras 21 y 22 respectivamente, se concluye que tanto la concentración de miel como el tiempo tienen un efecto positivo sobre la eficiencia de inhibición. Mientras al hacer el análisis para la variable de respuesta eficiencia AC, figura 23 y 24, se concluye que tanto la concentración de miel como el tiempo tienen un efecto negativo sobre la variable de respuesta.

Sin embargo, sobre la eficiencia DC solo la combinación de estas variables de estudio tiene un efecto estadísticamente significativo con un 88% de confiabilidad, es decir, que para obtener una alta eficiencia de inhibición de la miel es necesario emplear una concentración de miel baja para tiempos cortos, y una concentración de miel alta para tiempos prolongados. Por último se puede concluir que el estudio independiente de cada variable no tiene influencia significativa sobre la variable de respuesta.

Por otra parte, sobre la eficiencia AC el tiempo (BB) es el único efecto estadísticamente significativo sobre la variable respuesta con un 94% de confiabilidad, es decir, que para obtener una eficiencia de inhibición alta, la variable de estudio a considerar es el tiempo, pero si se observa detalladamente el diagrama de Pareto se encuentra que la sinergia entre las dos variables de estudio está muy cerca de cruzar la línea de significancia, lo cual indica que para obtener una alta eficiencia de inhibición de la miel es necesario emplear una concentración de miel baja para tiempos cortos y una concentración de miel alta para tiempos prolongados, lo cual se ve claramente en la gráfica interacción de las variables de estudio sobre la eficiencia AC.

En las tabla 13 y 14 se muestra el análisis de varianza obtenido para la variable de respuesta eficiencia DC y eficiencia AC respectivamente, en los cuales se concluye que para la eficiencia DC estadísticamente el efecto combinado de las dos variables de estudio es 18,69% más significativo respecto al error, mientras el valor de significancia de la concentración de miel es de 0,1%. (Ver tabla 13)

Tabla 13: Análisis de varianza para la eficiencia DC

Source	Sum of Square	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: [miel]	15,6408	1	15,6408	0,10	0,7527
AA	240,767	1	240,767	1,59	0,2281
AB	2831,28	1	2831,28	18,69	0,0007
Total error	2121,17	14	151,512		
Total (corr.)	5208,86	17			

Fuente: Los Autores

Tabla 14: Análisis de varianza para la eficiencia AC

Source	Sum of Square	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: [miel]	118,246	1	118,246	4,12	0,0634
B: tiempo	60,889	1	60,889	2,12	0,1691
AB	128,177	1	128,177	4,46	0,0545
BB	366,689	1	366,689	12,77	0,0034
Total error	373,265	13	28,7127		
Total (corr.)	1047,27	17			

Fuente: Los Autores

En el análisis de varianza para la eficiencia AC se concluye que estadísticamente el efecto del tiempo (BB) es 12,77% más significativo respecto al error, mientras que el valor de significancia la concentración de miel es de 4,12%, y el efecto combinado de las dos variables de estudio es solo 4,46%. (Ver tabla 14).

El hecho que tenga un efecto estadístico alto la relación BB en AC, puede relacionarse con una baja sensibilidad del equipo por esta técnica de corriente alterna. El efecto estadístico alto de AB por DC lo confirma la revisión bibliográfica [13]. Para lograr una buena eficiencia de inhibición estadísticamente se recomienda utilizar, a bajos tiempos de exposición una menor concentración de inhibidor y para altos tiempos de exposición una elevada concentración del inhibidor natural.

Para la eficiencia DC los datos se ajustaron al modelo polinomial de segundo orden presentado en la ecuación 6 con un coeficiente R^2 del 59,2776% y un R^2_{aj} del 50,5514%, lo cual indica que el 50,5514% del comportamiento observado en la variable de respuesta Eficiencia de inhibición se pueden explicar mediante este modelo con un 88% de confiabilidad.

$$\text{Eficiencia DC} = 43,2333 + 1,14167 * [\text{miel}] - 7,75833 * [\text{miel}]^2 + 18,8125 * [\text{miel}] * \text{tiempo}$$

Ecuación 6. Modelo polinomial de segundo grado para la Eficiencia DC

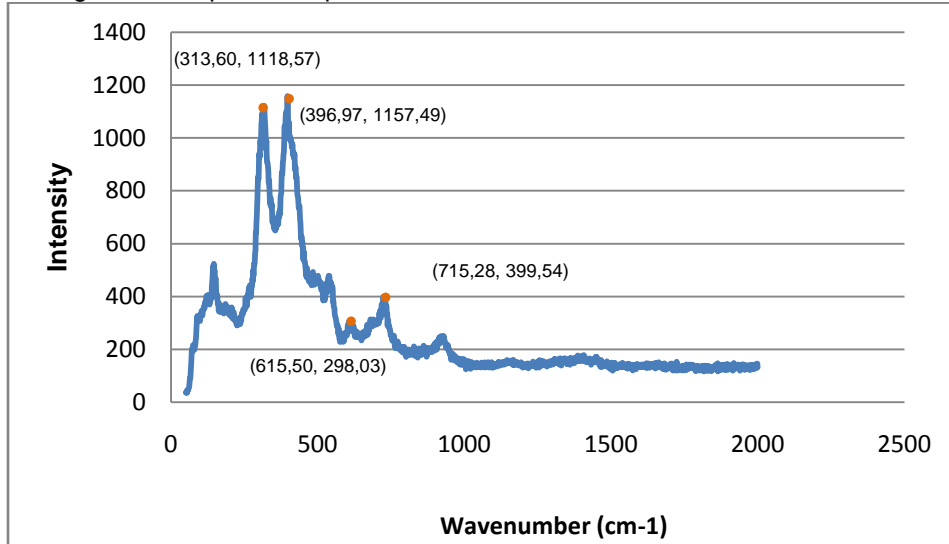
Para la Eficiencia AC los datos se ajustaron al modelo polinomial de segundo orden presentado en la ecuación 7 con un coeficiente R^2 del 64,3582% y un R^2_{aj} del 53,3914%, lo cual indica que el 53,3914% del comportamiento observado en la variable de respuesta Eficiencia de inhibición se pueden explicar mediante este modelo con un 94% de confiabilidad.

$$\text{Eficiencia AC} = 49,417 - 3,13908 * [\text{miel}] - 2,25257 * \text{tiempo} + 4,00277 * [\text{miel}] * \text{tiempo} + 9,57457 * \text{tiempo}^2$$

Ecuación 7. Modelo polinomial de segundo grado para la Eficiencia AC

4.1.9 Espectroscopia RAMAN. Los espectros Raman fueron interpretados por comparación con las bandas reportadas en varias bases de datos o en la literatura [32], [33], [34], [35], para la identificación de las especies presentes en los productos de corrosión. El espectro Raman para las el acero API 5L grado B, para el blanco a los 21 días de inmersión se observa en la figura 25. En el espectro se puede observar la banda 710 cm^{-1} , correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4), también los picos $310, 390, 614 \text{ cm}^{-1}$ característicos de la hematita (Fe_2O_3) [33].

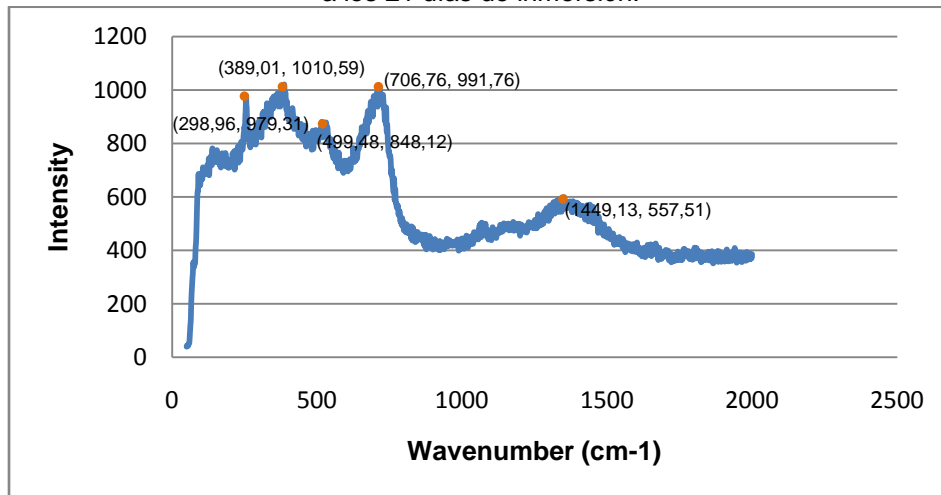
Figura 25: Espectroscopia Raman a al blanco a los 21 días de inmersión.



Fuente: Los Autores.

El espectro Raman para las el acero API 5L grado B-1000ppm de inhibidor, a los 21 días de inmersión se observa en las figura 26. La banda a 1450 cm⁻¹, se observó la presencia de compuestos orgánicos, tipos C=C, CH₂ y CN [34], [35], [36]. Además los picos característicos 710cm⁻¹ corresponde a la magnetita, y las bandas a 300, 390 y 500 cm⁻¹ representan la hematita. Ver anexo D.

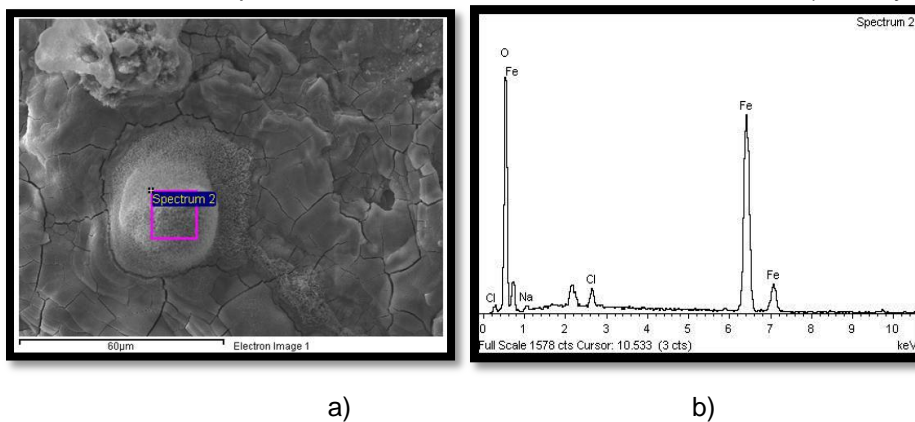
Figura 26: Espectroscopia Raman a la probeta con una concentración de 1000 ppm de miel natural a los 21 días de inmersión.



Fuente: Los Autores.

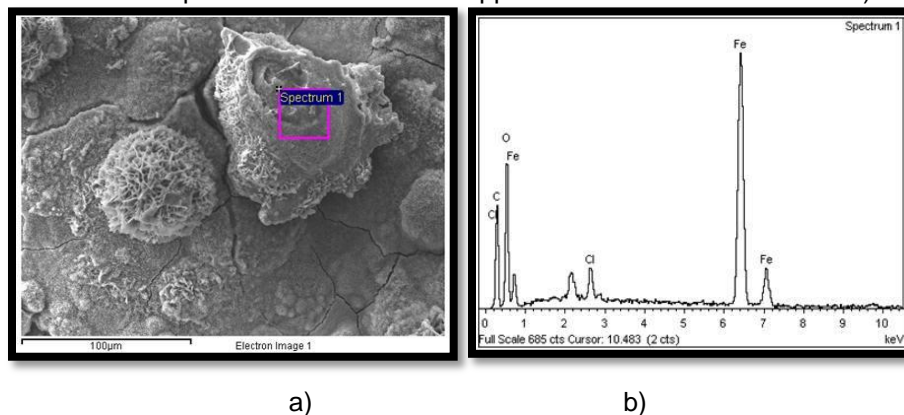
4.1.10 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS). En las figuras 27 a) y 28 a) se observa la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido para el blanco y para el sistema con 1000 ppm, respectivamente. Se evidenció mayor deterioro en la probeta sin inhibidor, donde se observó la forma de corrosión general y picado en ambos sistemas, con la presencia de productos de corrosión y capas de protección sobre la superficie del material.

Figura 27: Análisis de la probeta en el blanco durante 21 días mediante a) SEM y b) EDS.



Fuente: Los Autores.

Figura 28: Análisis de la probeta inmersa en 1000ppm durante 21 días mediante a) SEM y b) EDS.



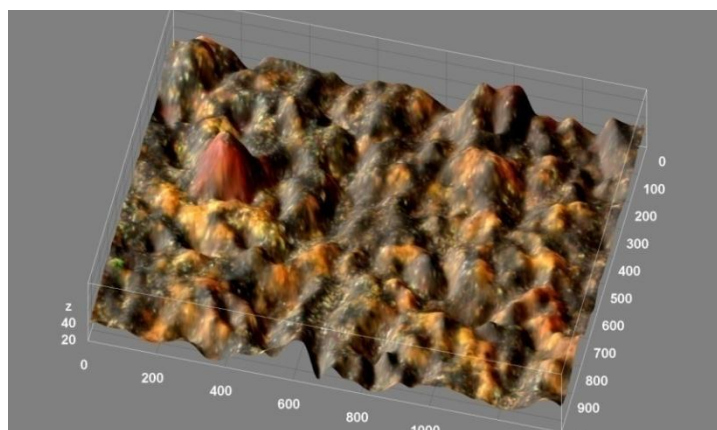
Fuente: Los Autores.

Para el blanco, el análisis elemental reveló la presencia de Fe y O como elementos mayoritarios con un porcentaje en masa de 62 y 34,93 respectivamente (ver figura 28), lo cual está de acuerdo con la teoría [8], [13].

Respecto al sistema con 1000 ppm de miel, el análisis elemental encontró la presencia de Fe, O y C, con un porcentaje en masa de 45, 23 y 29, respectivamente. El carbono presente evidenció la presencia del inhibidor orgánico, estando acorde a lo reportado por la espectroscopia Raman.

4.1.11 Superficie analizada por el microscopio 3D confocal. En la figura 29 se observa la superficie del acero API 5L grado B después de 21 días de inmersión analizada por el microscopio confocal, luego de 28 de inmersión sin inhibidor, donde la profundidad de picado fue en promedio de 23 μ m. Los productos de corrosión presentaron una tonalidades, rojizas, claras y oscuras. Se comprobó el ataque severo por los iones Cl^{-1} . En cambio, para el sistema acero-1000 ppm de inhibidor a 28 días, ver figura 30, se evidenció la protección dada por la miel, obteniendo una profundidad de picado en promedio de 22 μ m, pero con una morfología superficial menos deteriorada que el blanco.

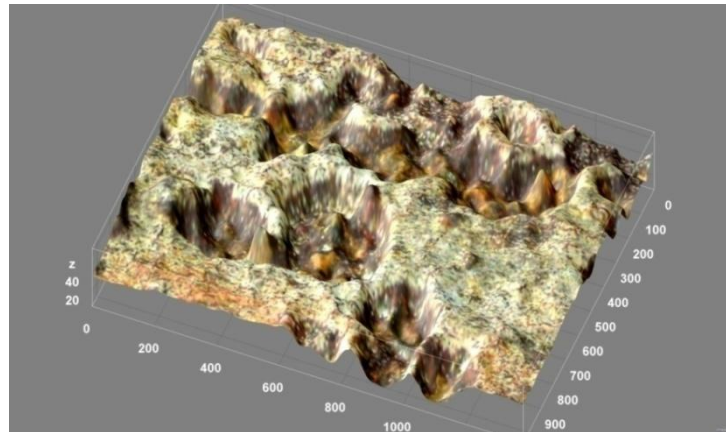
Figura 29: Imagen de la superficie del acero API 5LXB analizada por el microscopio confocal, sin inhibidor, después de 28 días de inmersión, 50X, escala de Z en μ m.



Fuente: Los Autores.

La tonalidad superficial para este sistema fue rojizo oscuros para los sitios profundos (picados), y diversos colores entre verdes claros en las zonas protegida, debido al inhibidor.

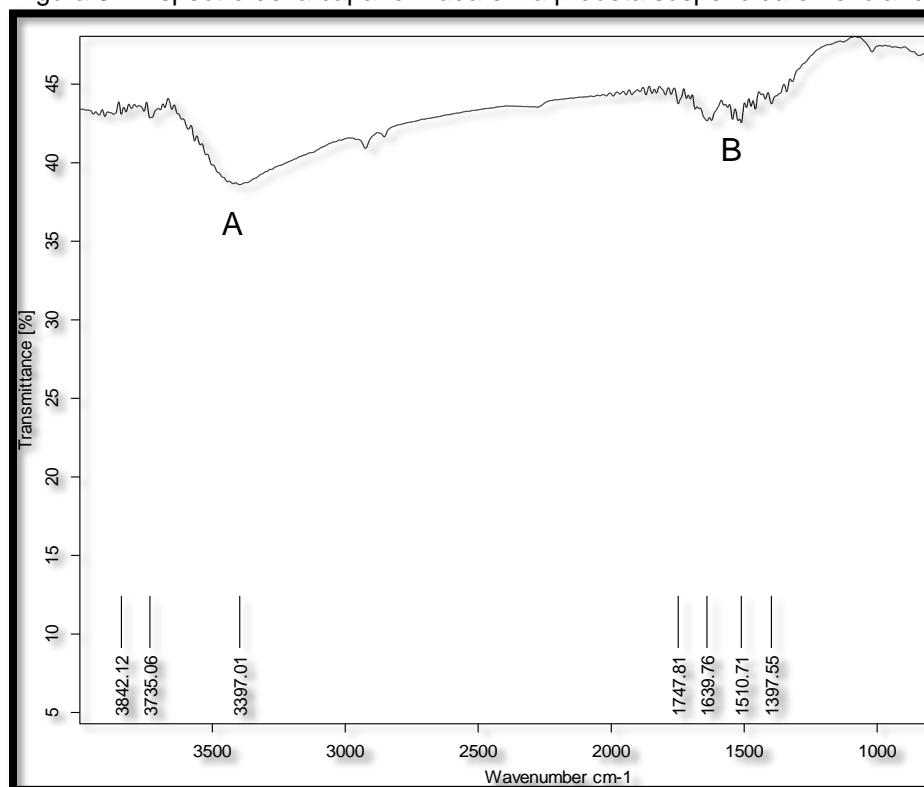
Figura 30: Imagen de la superficie de al acero API 5IXB, analizada por el microscopio confocal a 10000 ppm de miel natural después de 28 días de inmersión, 50X, escala de Z en μm .



Fuente: Los Autores.

4.1.12 Análisis espectroscopia de adsorción en el infrarrojo. Primero se realizó el análisis del espectro de la capa de corrosión formada en la superficie de la probeta suspendida en el blanco.

Figura 31: Espectro de la capa formada en la probeta suspendida en el blanco.



Fuente: Los Autores.

Este espectro mostró la presencia de átomos O,H y C, el primero está presente debido a que la probeta se encontraba suspendida en salmuera la cual tiene gran cantidad de radicales OH libres y el segundo debido a la presencia de CO₂ en la atmosfera y pequeñas concentraciones de carbono en el medio. En la figura 31 se puede observar el espectro de la capa formada [37].

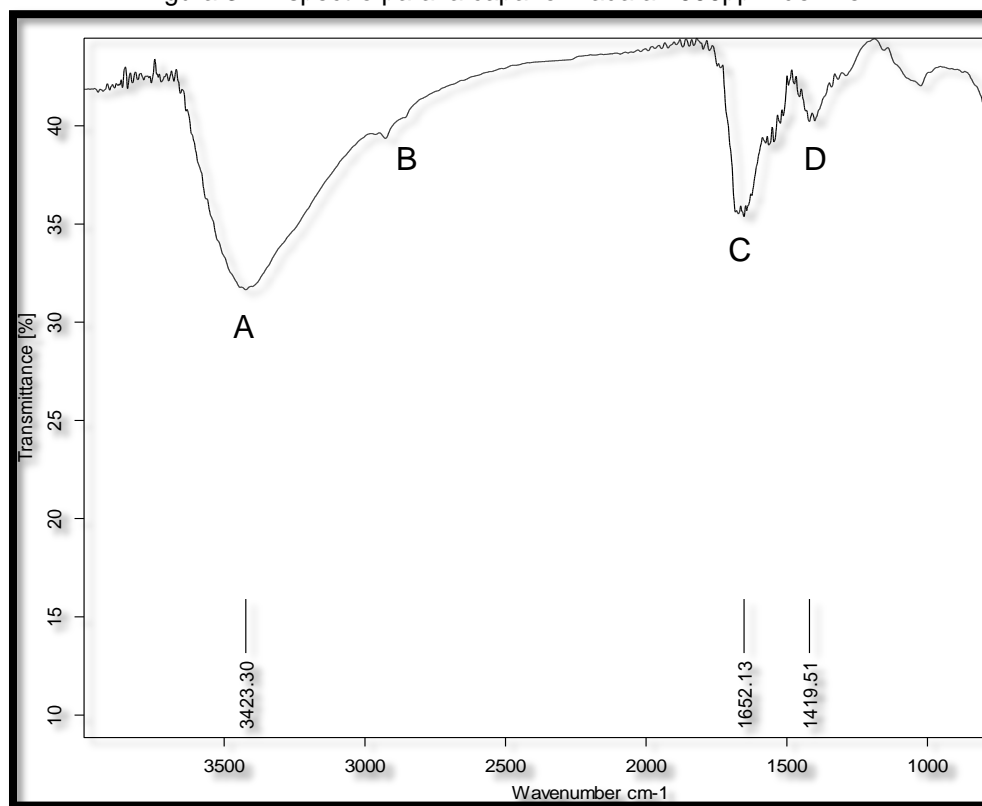
En la tabla 15 se observan las señales presentes en el espectro IR para los productos de la probeta suspendida en el blanco, con su respectivo wavenumber y tipo de enlace.

Tabla 15: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.

Señal	Wavenumber (cm ⁻¹)	Átomos
A	3397,01	O,H
B	1747,81	O,H,C

Fuente: Los Autores

Figura 32: Espectro para la capa formada a 1000ppm de miel.



Fuente: Los Autores.

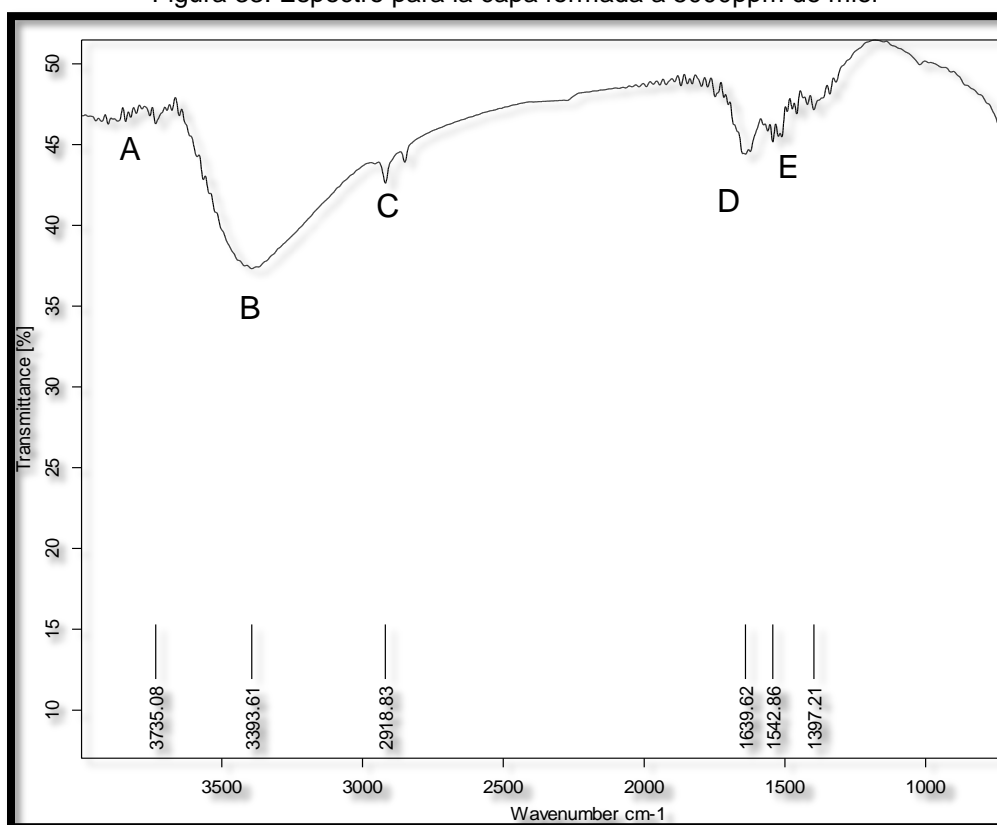
Posteriormente se realizó el espectro para la capa formada en la superficie de la probeta en el electrolito que contenía 1000ppm de miel (ver figura 32), en el cual se encontraron átomos O, H, C, N y el grupo funcional C=C. El O, H, y C se encuentran por la misma razón que en el espectro anterior, mientras que el grupo funcional C=C y el N [37] se encuentran debido a la presencia del inhibidor, el cual tiene constituyentes del tipo orgánico. En la tabla 16 se observan las señales presentes en el espectro IR para los productos de la probeta en 1000ppm, con su respectivo wavenumber y tipo de enlace.

Tabla 16: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.

Señal	Wavenumber(cm^{-1})	Átomos y Grupo Funcional
A	3423,3	O, H, N
B	2918,83	C, O, H
C	1652,13	C=C
D	1419,51	C, O, H, N

Fuente: Los Autores.

Figura 33: Espectro para la capa formada a 5000ppm de miel



Fuente: Los Autores.

Por último, se realizó el espectro correspondiente a la capa formada en la superficie del metal suspendido en el electrolito que contenía 5000ppm de miel, ver figura 33. En el cual se encontró la presencia de átomos C, H, O, N, y el grupo funcional C=C [37] a diferentes frecuencias. Los resultados obtenidos se encuentran reportados en la tabla 17.

Tabla 17: Frecuencia y enlaces determinados por el espectro IR.

Señal	Wavenumber (cm ⁻¹)	Átomos y grupo funcional
A	3735,08	O,H
B	3393,61	O, H, N
C	2918,83	C, O, H
D	1639,62	C=C
E	1397,21	C, O, H, N

Fuente: Los Autores.

En general, a 1000ppm y 5000ppm el se encuentran los mismos enlaces, como se observa en las figuras 29 y 30, y en las tablas 16 y 17. Al comparar los espectros de estas dos concentraciones de miel se observa que las señales son más fuertes en el espectro de 1000ppm, lo que indica mayor adsorción de los constituyentes de la miel en este sistema.

5. CONCLUSIONES

- ✓ El mecanismo de daño, del sistema acero API 5L grado B-salmuera-miel fue el siguiente: Todos los constituyentes de la miel tienden a formar complejos poliméricos con los iones de hierro en solución, que protegen ciertos puntos activos en la superficie, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión y generando en las zonas sin cobertura, corrosión por picado y general.
- ✓ El efecto en la inhibición de los carbohidratos (compuestos mayoritarios) es importante a tiempos de exposición menores a 7 días, tiempo en el cual no ocurre crecimiento de hongos que posibiliten disminución de la cobertura de inhibición.
- ✓ La eficiencia del inhibidor a tiempos cortos fue baja para concentraciones altas debido a la interacción electrostática de las moléculas del inhibidor que conllevan a desorción del mismo. Por su parte, la eficiencia del inhibidor a tiempos prolongados para concentraciones altas, tiende a aumentar debido a la biodegradación del inhibidor. La mejor concentración fue de 3000 ppm
- ✓ Con la técnica Espectrometría de Impedancia Electroquímica se ajustó un circuito equivalente y valores de los elementos resistivos-capacitivos que representan el comportamiento electroquímico de la doble capa del acero API 5L grado B en el medio salmuera-miel natural.
- ✓ El modelo de adsorción experimental se ajustó a la isoterma de Langmuier. Los valores del cambio de la energía libre de Gibbs calculados por el ajuste de la isoterma, fueron superiores a -40KJ/mol , los cuales indican que el mecanismo adsorción-inhibición fue un proceso espontáneo de fisisorción.

- ✓ La microscopia confocal y SEM; realizadas a las probetas con y sin inhibidor, representaron la morfología del daño para el acero API 5LXB, con profundidades de picado de 22 y 23 μm por confocal. Se evidenció el mayor deterioro por corrosión general y picado para el sistema sin inhibidor. La espectroscopia Raman e infraroja determinaron los productos de corrosión, (hematita y magnetita) y la presencia del inhibidor en la superficie del acero API 5LXB, por la presencia de carbono.
- ✓ La miel natural es un inhibidor de uso ambiental seguro y económico, el producto puede ser utilizado para reducir la corrosión de tuberías de transporte de hidrocarburos en donde existan altas concentraciones salinas, sin embargo hay que optimizarlo mediante investigación.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio similar en el cual se tenga como variable, diferentes tipos de fungicidas para el control de los microorganismos presentes en el sistema.
- Profundizar en el estudio de la influencia en la eficiencia de inhibición de corrosión de flavonoides sintéticos.
- Realizar pruebas en las cuales se tenga en cuenta las variables hidrodinámicas y la temperatura.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BETHENCOURT M., Botana F. J., Calvino J., MARCOS y Rodriguez-Chacón M. A. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*, Vol. 40, No 11, pp. 1803-1819, 1998.
- [2] BOTHI RAJA Pandian, Gopalakrishnan Sethuraman Mathur. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letters* 62 (2008) 113–116.
- [3] AHMAD QURASHI Mumtaz. Naturally occurring products as corrosion inhibitors. *Corrosion 2004* paper N°04411.
- [4] FORERO BALLESTEROS Adriana. Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO₂/H₂S-hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004.
- [5] AVENDANO JIMENEZ Leonor Patricia y Ortega Gelvez Glenda Milena. Evaluación y selección de inhibidores orgánicos de corrosión para un sistema NaCl 3%/co₂/h₂s/acero aisi 1020. UIS 2003.
- [6] GÓMEZ DE LEÓN, Félix Fesáreo y Gómez de León Hiles, Félix Cesáreo, Manual básico de corrosión para ingenieros. Editum, 2004, pág. 95-96. Tomado de, http://books.google.com.co/books?id=B6tV_j4ofmQC&pg=PA96&dq=inhibidor&hl=es&ei=8tVRTliODoScIgf6l73lBA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=2&ved=0CCwQ6AEwAQ#v=onepage&q=inhibidor&f=false
- [7] OROZCO CRUZ Ricardo, Martínez Martínez Enrique A., Galván Martínez Ricardo, Ramírez Reyes José Luís y Fernández Gómez Imelda. La ciencia y el hombre, *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana*, Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico, volumen XX, numero 2. Mayo-agosto de 2007. Tomado de, <http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol20num2/articulos/corrosion/>
- [8] YEE Yin Jin, Green Inhibitors for Corrosion Control: A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosmarinus Officinalis L.

- (Rosemary). University of Manchester Institute of Science and Technology, 2004.
- [9] CHACÍN PEÑALOZA Carolina. Estudio cualitativo del contenido de metals en muestras de miel mediante espectroscopia de plasma inducido por laser. UIS 2010.
- [10] AHMED Jasim, Prabhu S.T., Raghavan G.S.V. and Ngadi M. Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering* 79 (2007) 1207–1213.
- [11] BOTHI RAJA, Pandian and Sethuraman, Mathur Gopalakrishnan. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media- A review. *Materials Letters* 62 (2008) 113-116.
- [12] EL-ETRE A.Y., natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. copper in neutral aqueous solution, *Corrosion Science*, Vol. 40, No 11, pp. 1845-1850, 1998.
- [13] EL-ETRE A. Y Abdallah M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. *Corrosion Science* 42 (2000) 731±738
- [14] SPANOS James D., Corrosion inhibited chloride salt compositions. United States Patent. Patent No US 6616739 B1. Sep 9, 2003.
- [15] RADOJCIC, Berkovic K., Kovac S., Vorkapic-Furac J.. Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors. *Corrosion Science* 50 (2008) 1498–1504.
- [16] ROSLIZA R., Wan Nik W.B., Izman S., Prawoto Y. Anti-corrosive properties of natural honey on Al–Mg–Si alloy in seawater. *Current Applied Physics* 10 (2010) 923–929.
- [17] REY CASTELLANOS, Oscar. Evaluación del efecto sinérgico entre la concentración de cloruros y el contenido de CO₂ sobre la velocidad de corrosión del acero API 5L grado B, mediante técnicas electroquímicas. UIS 2010.

- [18] NOOR Ehteram A., Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 533–541.
- [19] REYNAUD MORALES Driana G., Martínez Gómez Lorenzo, Chacón Nava José y Martínez Villafañe Alberto. Efecto de la imidazolina láurica hidroxietil en la inhibición de la corrosión de acero API-5L-X52 en salmueras acidificadas. *Superficies y Vacío* 23(S) 4-9 (2010).
- [20] CHENG Sha, Chen Shougang, Tao Liu A, Chang Xueting and Yin Yansheng. Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Materials Letters* 61 (2007) 3276–3280.
- [21] BADIEA A.M. and Mohana K.N.. Corrosion Mechanism of Low-Carbon Steel in Industrial Water and Adsorption Thermodynamics in the Presence of Some Plant Extracts. *JMEPEG* (2009) 18:1264–1271.
- [22] NEHLS Uwe, Grunze Nina, Willmann Martin, Reich Marlis and Küster Helge. Sugar for my honey: Carbohydrate partitioning in ectomycorrhizal symbiosis. *Phytochemistry* 68 (2007) 82–91.
- [23] RAJASEKAR Aruliah, Maruthamuthu Sundaram, Palaniswamy Narayanan, Rajendran Annamalai. Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline. *Microbiological Research* 162 (2007) 355—368.
- [24] TOSI E.A., Re E., Lucer H., Bulacio L. Effect of honey high-temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallisation phenomena and fungal inhibition. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 37 (2004) 669–678.
- [25] TORRES Alexandra, Garedew Assegid, Schmolz Erik and Lamprecht Ingolf. Calorimetric investigation of the antimicrobial action and insight into the chemical properties of “angelita” honey—a product of the stingless bee *Tetragonisca angustula* from Colombia. *Thermochimica Acta* 415 (2004) 107–113.

- [26] DOWLING Stephen, Regan Fiona, Hughes Helen. The characterisation of structural and antioxidant properties of isoflavone metal chelates. *Journal of Inorganic Biochemistry* 104 (2010) 1091–1098.
- [27] GALLEANO Mónica, Verstraeten Sandra V., Oteiza Patricia I. y Fraga Cesar G. Antioxidant actions of flavonoids: Thermodynamic and kinetic analysis. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 501 (2010) 23–30.
- [28] SOCHA Robert, Juszczak Lesław, Pietrzyk Sławomir y Fortuna Teresa. Antioxidant activity and phenolic composition of herbhoneys. *Food Chemistry* 113 (2009) 568–574.
- [29] FERNANDEZA M. Tereza, Mira M. Lurdes, Florêncio M. Helena, Jennings Keith R. Iron and copper chelation by flavonoids: an electrospray mass spectrometry study. *Journal of Inorganic Biochemistry* 92 (2002) 105–111.
- [30] HAVSTEEN Bent h. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology & Therapeutics* 96 (2002) 67– 202.
- [31] ROSLIZA R., Senin H.B., Wan Nik W.B.. Electrochemical properties and corrosion inhibition of AA6061 in tropical seawater. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 185–189.
- [32] DAO Thien, Dantigny Philippe. Control of food spoilage fungi by etanol. *Food Control* (2010) 1-9.
- [33] HANESCH Monika, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.* (2009) 177, 941–948.
- [34] VANDENABEELE Peter y Moens Luc. Identification and Classification of Natural Organic Binding Media and Varnishes by Micro-Raman Spectroscopy. Ghent University Central Library Rozier 9, B9000 Ghent (Belgium).
- [35] GUAN Yifu , Benevides James M. , Thomas Jr George J. , Gao Y. G. and Wang Andrew H.-J. . Structural polymorphism and Raman conformation markers of cyclic deoxytriadenylic acid. *Oxford Journals Vol 26. Pag 3892-3800.*

- [36] WANG Liqun. Quantification of Sugar Mixtures with Near-Infrared Raman Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Journal of Chemical Education* • Vol. 86 No. 11 November 2009.
- [37] SILVERSTEIN Robert M. y Webster Francis X. *Espectrometric identification of organic compounds*, sixth Edition, (2005).

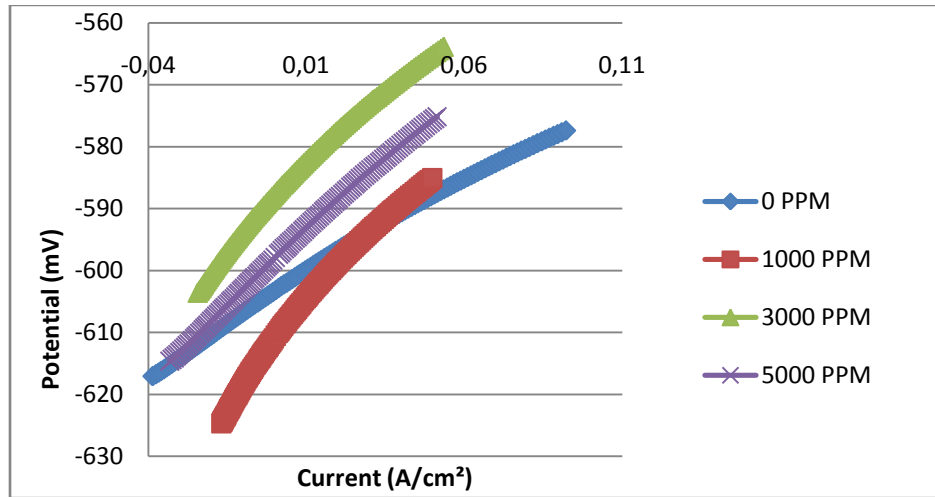
7.1 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM G59-78. Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Annual book of ASTM standard. Wear and erosion; Metal corrosión. Vol 03.02, Section 3. Philadelphia, 1991. P p. 215-218.
- ASTM G1-90. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosión test especimens. Annual book of ASTM satndard. Wear and erosion; Metal corrosión. Vol 03.02, Section 3. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. Corrosion. Volumen 13. Ninth edition. USA, 1987. P. 487-497.
- DENNY JONES. Principles and prevention of corrosion. Prentice-hall, second edition.}
- AMERICAN SOCIETY FOR METLS. Metals Handbook. Corrosion Volumen 13, Ninth edition. USA, 1987. P. 487-497

8. ANEXOS

ANEXO A. RESISTENCIA A LA POLARIZACION LINEAL

Resistencia a la polarización lineal de los sistemas a los 0 días de inmersión.



El ajuste a 0 días de los datos obtenidos para el cálculo del valor R_p , para los diferentes sistemas es el siguiente:

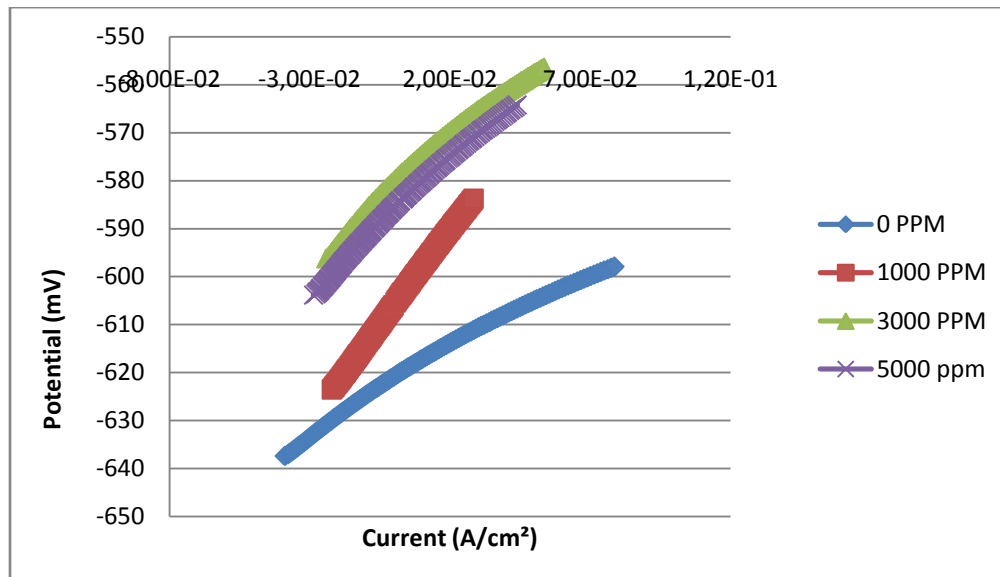
$$0\text{ppm: } y = -663,2x^2 + 341,4x - 603,2$$

$$1000\text{ ppm: } y = -3936x^2 + 705,9x - 611$$

$$3000\text{ ppm: } y = -2525x^2 + 574,8x - 587,7$$

$$5000\text{ ppm: } y = -840,5x^2 + 489,7x - 597,9$$

Resistencia a la polarización lineal de los sistemas a los 14 días de inmersión.



El ajuste a 14 días de los datos obtenidos para el cálculo del valor Rp, para los diferentes sistemas es el siguiente:

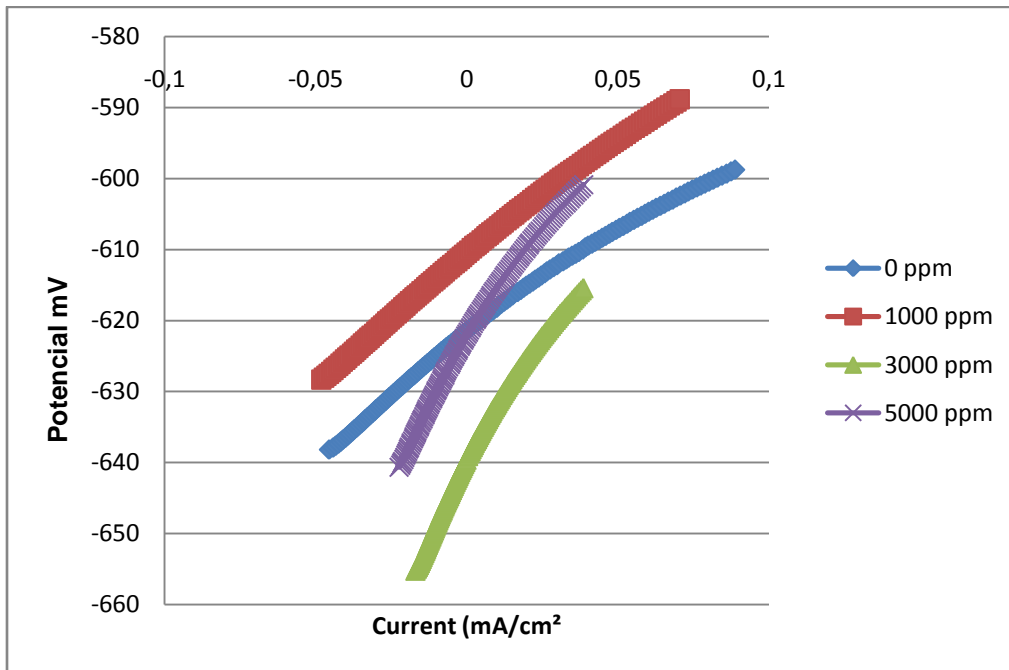
$$0\text{ppm: } y = -1161x^2 + 380x - 620.9$$

$$1000\text{ ppm: } y = -706x^2 + 802,6x - 605,7$$

$$3000\text{ ppm: } y = -2827x^2 + 587,2x - 580,1$$

$$5000\text{ ppm: } y = -2295x^2 + 584,9x - 585,6$$

Resistencia a la polarización lineal de los sistemas a los 28 días de inmersión



El ajuste a 28 días de los datos obtenidos para el cálculo del valor Rp, para los diferentes sistemas es el siguiente:

$$0\text{ppm: } y = -935,8x^2 + 336,9x - 621,5$$

$$1000\text{ ppm: } y = -609,5x^2 + 350x - 610,4$$

$$3000\text{ ppm: } y = -5862x^2 + 843,5x - 639,5$$

$$5000\text{ ppm: } y = -4919x^2 + 730,6x - 622$$

ANEXO B. PARÁMETROS ELECTROQUIMICOS

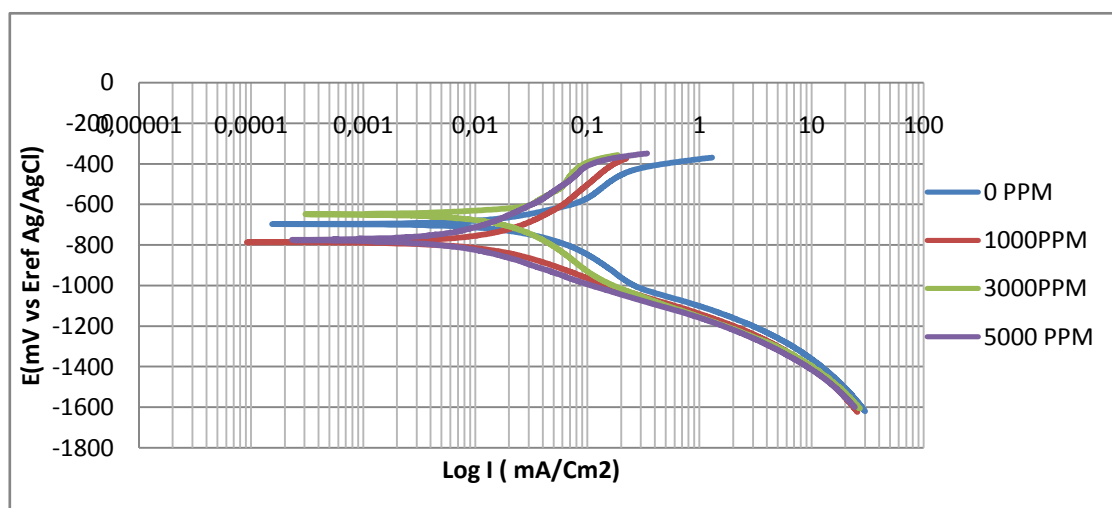
En la siguiente tabla se observa las pendientes Tafel de las curvas de polarización potenciodinámicas resultados del método grafico, a diferencia de lo reportado en la literatura, en general la tendencia fue a tomar valores más negativos respecto al blanco [5][6].

Potencial de corrosión y pendientes Tafel.

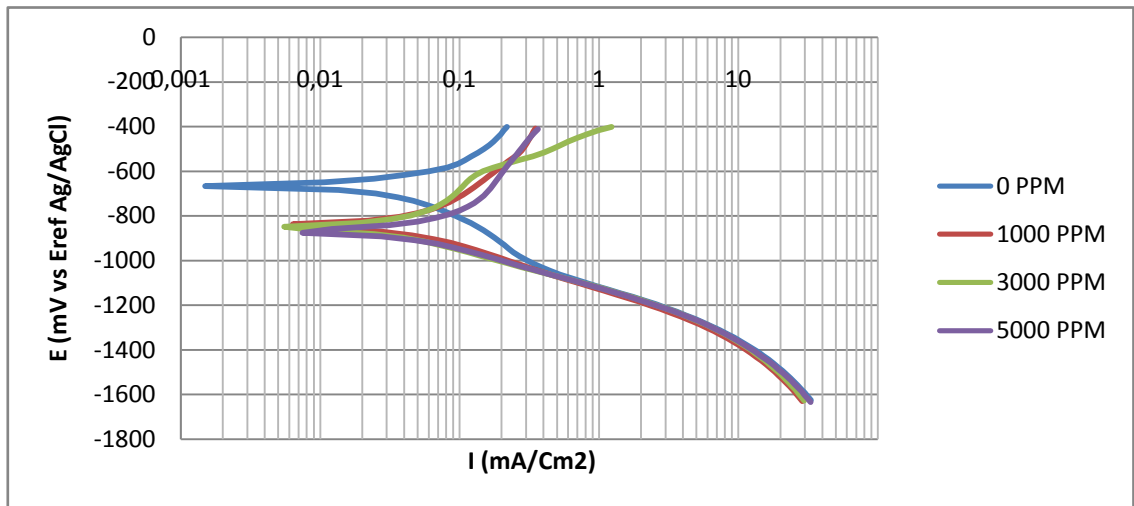
Tiempo (días)	[miel natural] ppm	E _{corr} (mV)	b _a (mV)/dec	(-)b _c (mV)/dec
0	0	-736,9	91,5	96,6
	1000	-786,4	104,9	98,9
	3000	-648,2	58	124,6
	5000	-772	113	102
14	0	-736,3	122,9	162,7
	1000	-699,2	121,1	144,8
	3000	-796,5	151,1	108,2
	5000	-787,5	157,6	95,4
28	0	-732	113,2	134,6
	1000	-712,9	118,8	126,1
	3000	-929,3	70,8	73,1
	5000	-892,8	109,6	125

CURVAS TAFEL

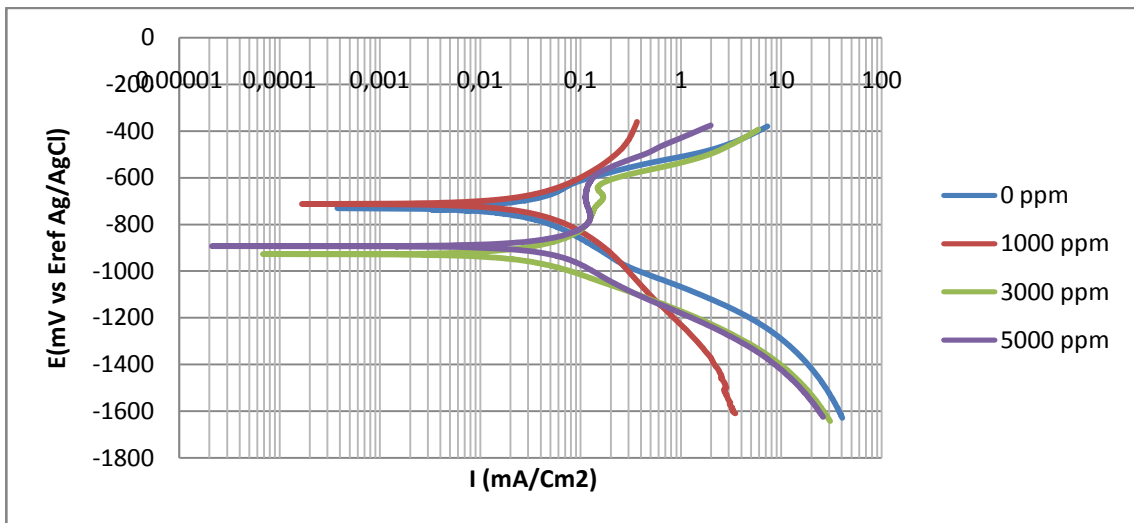
Curvas Tafel con un tiempo de inmersión de 0 días de inmersión



Curvas Tafel con un tiempo de inmersión de 14 días de inmersión

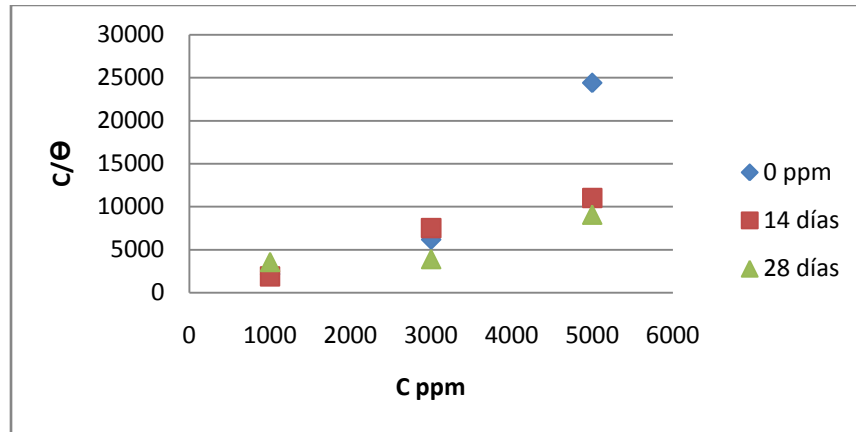


Curvas Tafel con un tiempo de inmersión de 28 días de inmersión

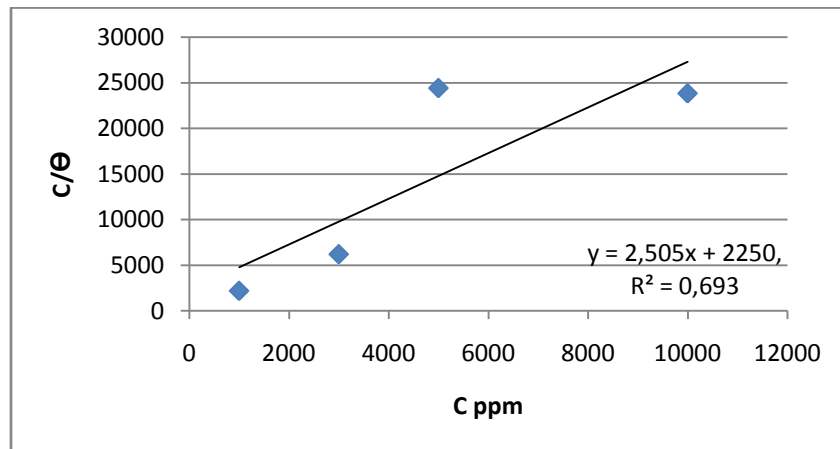


ANEXO C. ISOTERMAS DE LANGMUIR

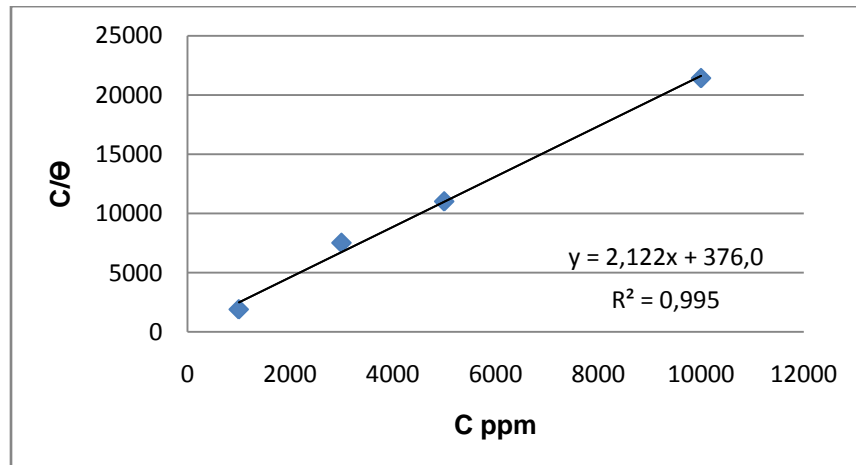
Isotermas de adsorción de Langmuir.



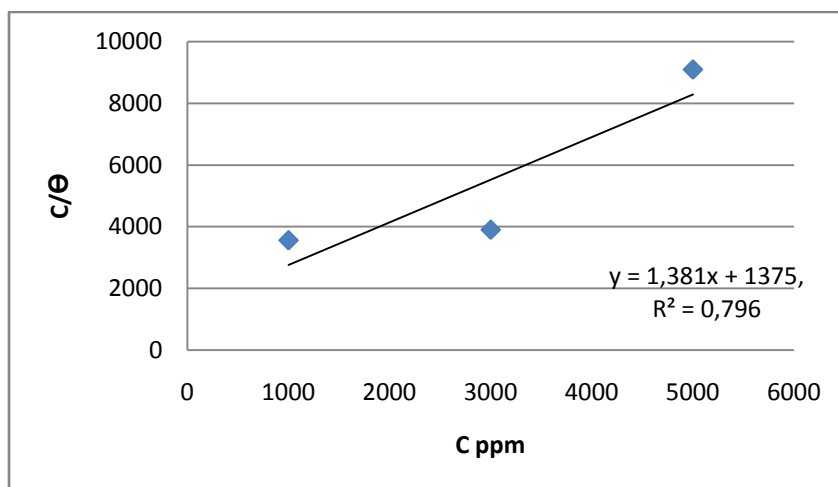
Isoterma de adsorción de Langmuir a 0 días de inmersión



Isoterma de adsorción de Langmuir a 14 días de inmersión.



Isoterma de adsorción de Langmuir a 28 días de inmersión.



Tiempo (días)	[miel natural] ppm	Θ potencio dinámica	C/Θ
0	1000	0,457496553	2185,80882
	3000	0,484060718	6197,56962
	5000	0,20496686	24394,1875
14	1000	0,528856678	1890,87146
	3000	0,399476543	7509,82769
	5000	0,454112194	11010,4949
28	1000	0,280608511	3563,68379
	3000	0,76849998	3903,70863
	5000	0,550181106	9087,91658

ANEXO D. ESPECTROSCOPIA RAMAN Y EDS

Bandas definidas para los minerales individuales

Goethite	244	299	385	480	548	681
Haematite	225	245	290	300	412	–
Lepidocrocite	250	348	379	528	650	–
Siderite	184	287	731	1090	–	–
Ferrihydrite	370	510	710	–	–	–
Magnetite	310	540	670	–	–	–
Maghemite	350	512	665	730	–	–
Wuestite	595	–	–	–	–	–

Fuente: [14]

Fuente: Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies.

Composición de elementos dado por el análisis EDS al blanco luego de 21 días de inmersión

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	107.16	1.6372	34.93	0.51	64.21
Na K	1.02	0.4103	1.33	0.26	1.70
Cl K	2.63	0.8055	1.74	0.14	1.44
Fe K	106.77	0.9192	62.00	0.53	32.64
Totals			100.00		

Composición de elementos dado por el análisis EDS a la probeta con una concentración de 1000 ppm de miel luego de 21 días de inmersión

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	25.53	0.5617	29.89	1.07	51.78
O K	29.19	0.8195	23.43	0.75	30.47
Cl K	2.03	0.8170	1.63	0.15	0.96
Fe K	59.73	0.8722	45.04	0.87	16.78
Totals			100.00		

ANEXO E. DIAGRAMA NYQUIST PARA TODOS LOS SISTEMAS

Diagrama Nyquist para 0 días de inmersión.

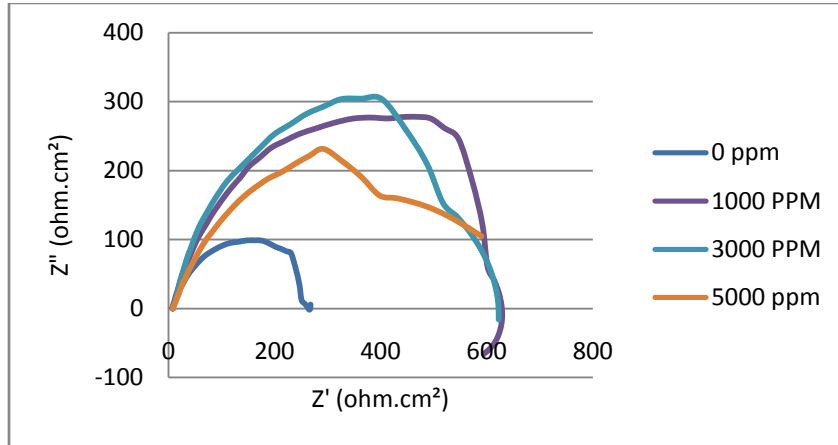


Diagrama Nyquist para 14 días de inmersión.

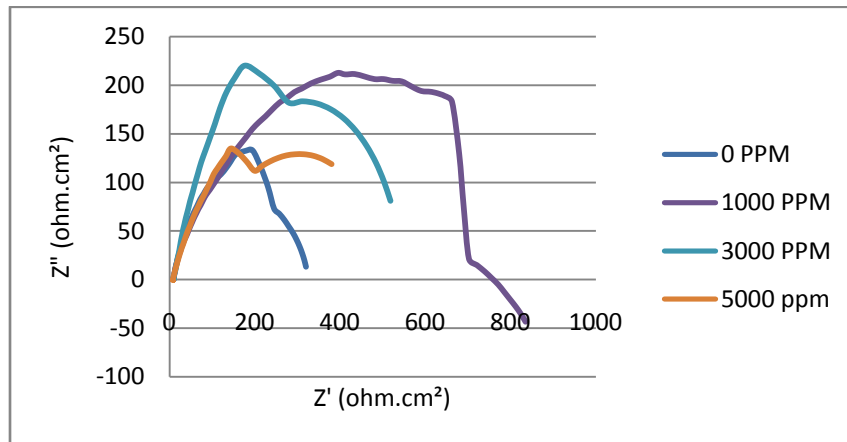
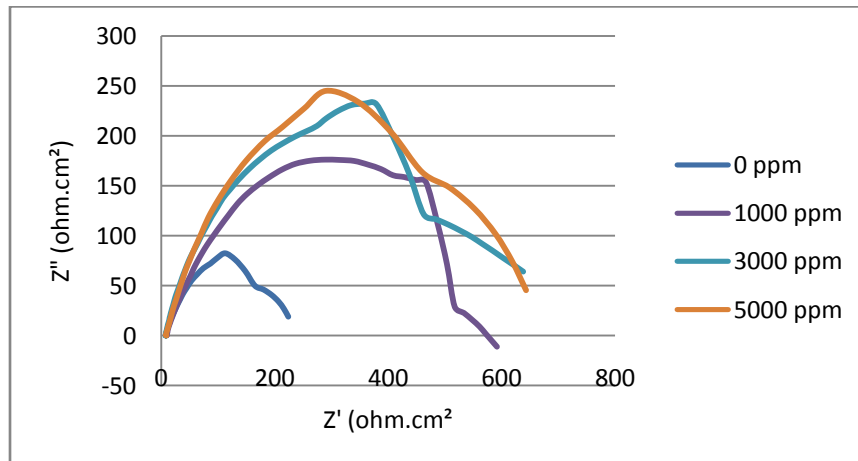
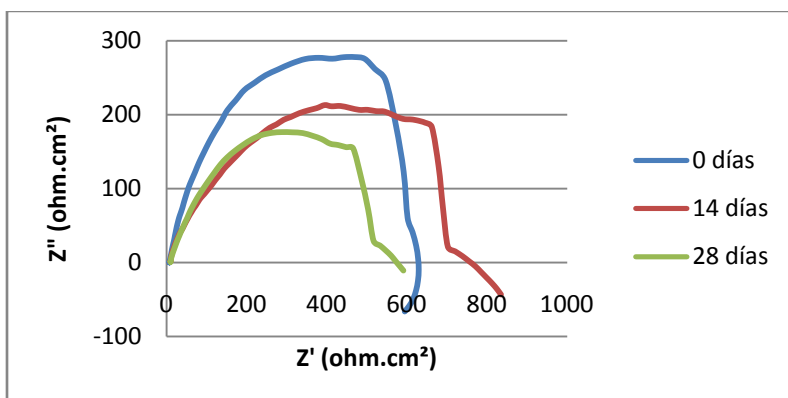


Diagrama Nyquist para 28 días de inmersión.



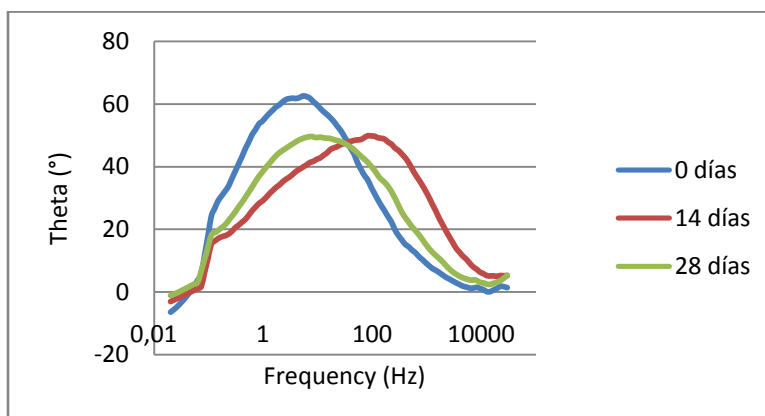
ANEXO F. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN EN EL TIEMPO

Diagrama Nyquist para 1000 ppm en el tiempo.



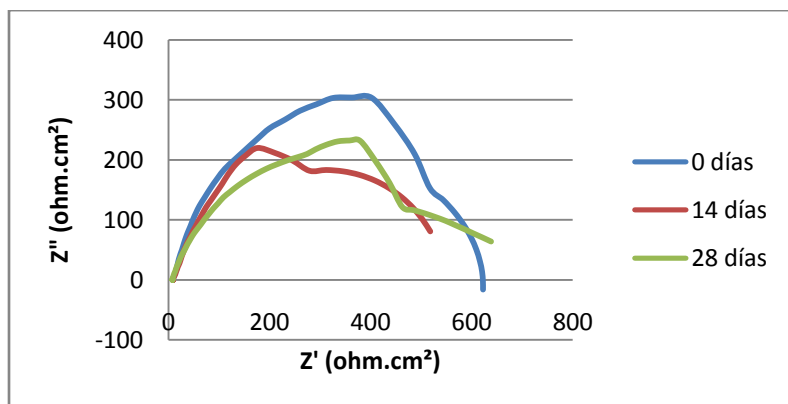
Fuente: Los Autores

Diagrama Bode (ángulo) para 1000 ppm en el tiempo



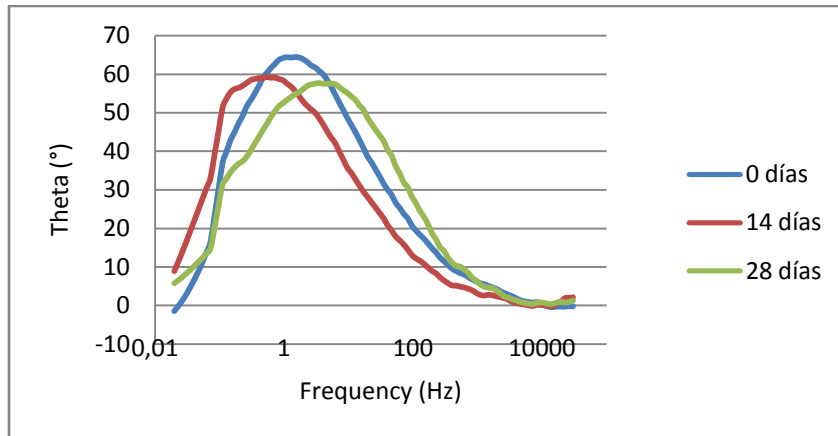
Fuente: Los Autores

Diagrama Nyquist para 3000 ppm en el tiempo.



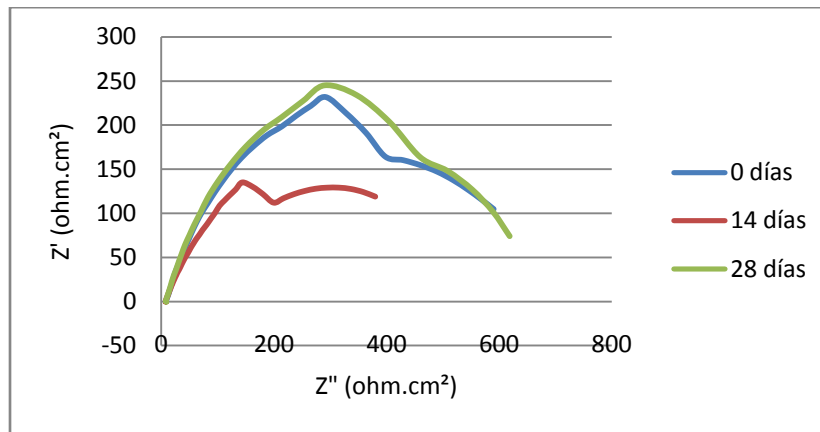
Fuente: Los Autores

Diagrama Bode (ángulo) para 3000 ppm en el tiempo.



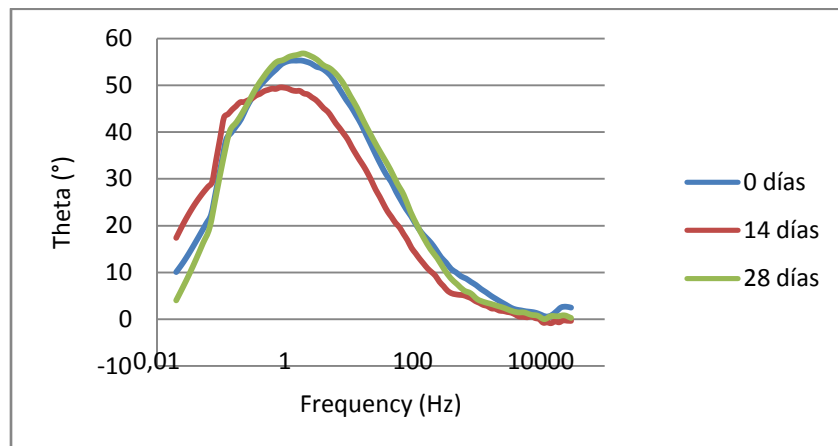
Fuente: Los Autores

Diagrama Nyquist para 5000 ppm en el tiempo.



Fuente: Los Autores

Diagrama Bode (ángulo) para 5000 ppm en el tiempo.



Fuente: Los Autores

ANEXO G. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MIEL

Bucaramanga, Enero 26 de 2011

Ingeniero
Dario Yesid Peña
Director de Laboratorio
Grupo de Investigación en Corrosión
GIC

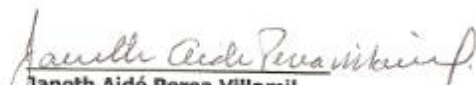
Respetado Ingeniero:

A continuación me permitió remitir los resultados de la muestra identificada como Miel GIC día 14 enviada al laboratorio para su análisis.

TABLA 1. RESULTADOS ANÁLISIS FISICOQUÍMICO

PARÁMETROS	UNIDAD	RESULTADO
Humedad	%	18.01
Ceniza	%	0.22
Acidez	meq/1000 g	3.88
Proteína	%	0.34
Azúcares totales	%	71.28
Azúcar reductores	%	69.35
Sacarosa aparente	%	1.93

REVISÓ Y AUTORIZÓ


Janeth Aidé Perea Villamil
Química, MSc, Doctora en Química
Director(a) Técnico y administrativo

NOTA: ESTE INFORME DE RESULTADOS CORRESPONDE ÚNICAMENTE A LA MUESTRA ANALIZADA, NO PUEDE SER NI PARCIAL NI TOTALMENTE REPRODUCIDO SIN LA APROBACIÓN DEL LABORATORIO

Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos
Km 2, Vía al Refugio, Sede UIS - Guatiguará, Piedecuesta, Santander
Telefax: 6 55 08 04

cicta@uis.edu.co

